

# Monte-Carlo-Simulation einer Überstruktur auf Lipidmembranen

Diplomarbeit

vorgelegt  
von Rüdiger Goetz

Freie Universität Berlin  
Fachbereich Physik

Oktober 1993

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>iv</b>
<b>1 Überstrukturen auf fluiden Membranen</b>	<b>3</b>
1.1 Fluide Membranen . . . . .	3
1.1.1 Lösungsverhalten in Wasser und Membranbildung . . . . .	3
1.1.2 Allgemeine Eigenschaften fluiden Membranen . . . . .	5
1.2 Hinweise auf eine Überstruktur . . . . .	6
1.2.1 Membranen mit Sattelkrümmung . . . . .	6
1.2.2 Haftung von Membranen . . . . .	6
1.2.3 Untersuchungen der Biegesteifigkeit . . . . .	8
1.2.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen . . . . .	9
1.2.5 Zusammenfassung . . . . .	11
<b>2 Zur Elastizitätstheorie fluiden Membranen</b>	<b>13</b>
2.1 Allgemeine Elastizitätstheorie . . . . .	13
2.1.1 Der Verzerrungstensor . . . . .	13
2.1.2 Der Spannungstensor . . . . .	15
2.1.3 Dehnung, Kompression und Scherung bei isotropen Körpern . . . . .	16
2.1.4 Die Krümmungselastizität einer isotropen dünnen Platte . . . . .	18
2.2 Fluide Membranen . . . . .	20

2.2.1	Krümmung, Dehnung und Scherung bei fluiden Membranen . . . . .	20
2.2.2	Die klassische Biegeenergie . . . . .	21
2.2.3	Mikroskopische Bestimmung der Biegemoduln . . . . .	23
2.2.4	Die Entwicklung der Biegeenergie zu höheren Ordnungen . . . . .	25
2.3	Der Modul $\bar{\kappa}$ . . . . .	25
2.3.1	Die Elementarzelle einer sattelförmigen Überstruktur . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Minimierungsalgorithmen</b>	<b>31</b>
3.1	Deterministische und Monte-Carlo-Algorithmen . . . . .	31
3.2	Deterministische Algorithmen . . . . .	34
3.3	Monte-Carlo-Algorithmen . . . . .	34
3.3.1	Markovprozesse . . . . .	34
3.3.2	Der Metropolis-Algorithmus . . . . .	36
3.3.3	”Simulated Annealing” . . . . .	39
3.3.4	Die Autokorrelationszeit . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Die numerische Realisierung</b>	<b>41</b>
4.1	Realisierung des physikalischen Modells auf dem Computer . . . . .	41
4.2	Die verwendeten Algorithmen . . . . .	42
4.2.1	Metropolisalgorithmus und ”Simulated Annealing” . . . . .	42
4.3	Die Berechnung der Energie . . . . .	45
4.3.1	Berechnung der Ableitungen . . . . .	45
4.3.2	Berechnung der Fläche . . . . .	47
4.3.3	Berechnung der Gradienten der Krümmungen . . . . .	47
4.3.4	Berechnung der Energieänderung . . . . .	48
4.4	Technische Details . . . . .	48
4.4.1	Zur graphischen Darstellung . . . . .	48

<b>5</b>	<b>Die Erweiterung des Energiedichtefunktional</b>	<b>51</b>
5.1	Ergebnisse mit dem erweiterten Energiefunktional . . . . .	51
5.2	Die Erweiterung durch Gradiententerme . . . . .	57
<b>6</b>	<b>Sattelstrukturen negativer Energie</b>	<b>61</b>
6.1	Die 8-Sattelstruktur . . . . .	61
6.1.1	Erste Sattelstruktur mit negativer Energie . . . . .	61
6.2	Die 2-Sattel-Struktur . . . . .	64
6.3	Die optimale Systemlänge . . . . .	68
6.3.1	Numerische Bestimmung der Periode . . . . .	68
6.3.2	Analytische Bestimmung von $L_{opt}$ . . . . .	70
6.4	Die Messung der Energiebarriere . . . . .	73
6.5	Der Einfluß der lateralen Spannung . . . . .	75
6.6	Kontrollmessungen . . . . .	75
6.6.1	Die Simulation des Energieverlaufes . . . . .	75
6.6.2	Untersuchung des Einflusses der Stützstellendichte . . . . .	76
6.6.3	Abschätzung der Thermalisierungszeit . . . . .	78
6.6.4	Ergebnisse bei langen Rechenzeiten . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>81</b>
7.1	Die Qualität der Simulation . . . . .	81
7.2	Das Energiefunktional . . . . .	82
7.3	Die Sattelstruktur . . . . .	82
7.4	Diskussion der quantitativen Ergebnisse . . . . .	83
7.5	Vergleich mit den bekannten Befunden . . . . .	84
7.6	Ausblick . . . . .	85
7.7	Fazit . . . . .	86

<b>A Zur Differentialgeometrie</b>	<b>91</b>
A.1 Krümmung einer Kurve . . . . .	91
A.2 Krümmung einer Fläche . . . . .	92
A.3 Satz von Gauß-Bonnet . . . . .	94

# Einleitung

Die Biophysik und speziell die Membranphysik sind ein relativ junges Teilgebiet der Physik. In der Biophysik werden die physikalischen Eigenschaften biologischer Systeme oder von Modellsystemen untersucht. Ein Untersuchungsgegenstand der Biophysik sind die Zellmembranen. Dabei interessiert man sich nicht nur für die ganze Membran, sondern auch für ihre Bestandteile, wie z.B. Lipiddoppelschichten. Es wird angenommen, daß sich eine Reihe von biologischen Phänomenen auf die physikalischen Eigenschaften der Zellmembran und speziell der Doppelschicht zurückführen lassen (so zum Beispiel die Knospenbildung [1] oder die Form der roten Blutkörperchen [2]). Die Lipiddoppelschichten werden deshalb auch biologische Modellmembranen genannt. Sie bilden in Wasser<sup>1</sup> eine Reihe verschiedener Phasen aus, die sich zum Teil in ihrem Aggregatzustand, aber auch in ihrer äußeren Form unterscheiden. Unter anderem bilden sie geschlossene, kugelige oder schlauchförmige Formen. Diese werden dann *Vesikel* genannt. Ihr Durchmesser beträgt je nach Präparation 50 nm bis 50 µm.

Ein wichtiges Konzept in der Theorie der Lipiddoppelschichten ist die Elastizitätstheorie und speziell die Biegeelastizität. Mit ihrer Hilfe läßt sich sowohl die makroskopische Form einer Vesikel als auch die mikroskopische Struktur ihrer Oberfläche bestimmen. Dies kann unter anderem durch die Minimierung der Biegeenergie oder durch die Lösung eines Differentialgleichungssystems (der sog. Formgleichungen) geschehen.

Verschiedene Experimente und theoretische Untersuchungen der letzten Zeit legen die Vermutung nahe, daß sich auf den bisher als glatt angenommenen Oberflächen eine Überstruktur befindet. Diese Arbeit beschäftigt sich damit, ein theoretisches Modell für solche Überstrukturen zu prüfen und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

Stabile Überstrukturen müssen energetisch günstiger als ebene Membranen sein. Deshalb sollte ihre Form sich durch die Minimierung der Energie finden lassen. Das Energiefunktional wurde dabei durch Erweiterung der klassischen Elastizitätstheorie mit Termen höherer Ordnung gewonnen. Diese Untersuchungen wurden numerisch (Monte-Carlo-Simulation) durchgeführt. Hierzu wurde mit einem geeigneten Algorithmus ein Computerprogramm entwickelt. Dieses wurde anhand der ersten Ergebnisse weiter modifiziert. Durch Variation der Parameter des physikalischen Systems wurde eine sattelförmige Überstruktur gefunden und an die Randbedingungen angepaßt.

---

<sup>1</sup>Das Wasser enthält mitunter Zusätze wie Puffer, Salze etc., aber auch Alkohol o.ä..

## **Der Aufbau dieser Arbeit**

Im ersten Teil der Arbeit werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse, die die Idee einer Überstruktur auf fluiden Membranen motivieren, kurz dargestellt.

Der mittlere Teil beschäftigt sich mit der Methode, die in dieser Arbeit angewendet wurde. Nach einer kurzen Einführung in die für das Problem fluiden Membranen relevanten Kapitel der allgemeinen Elastizitätstheorie werden die so gewonnenen Erkenntnisse auf fluide Membranen angewandt und in Hinblick auf eine Überstruktur weiterentwickelt. Die dazu benötigten differentialgeometrischen Grundlagen werden im Anhang erläutert. Im dann folgenden numerischen Teil wird der hier benutzte Algorithmus vorgestellt und im Vergleich zu anderen Algorithmen diskutiert. Abschließend wird dieser Algorithmus auf das Problem der Membranformen angewendet. Dabei werden wichtige technische Details der Realisierung auf dem Computer erläutert.

Im letzten Abschnitt der Arbeit werden die mit dem zuvor entwickelten Programm gewonnenen Ergebnisse vorgestellt. Die ersten Resultate machten eine Erweiterung des anfangs verwendeten Biegeenergiefunktional nötig. Mit diesem neuen Funktional konnte dann eine sattelförmige Überstruktur gefunden werden. Abschließend wurden noch einige erste Untersuchungen an dieser Struktur vorgenommen.

# Kapitel 1

## Überstrukturen auf fluiden Membranen

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Form der Oberfläche aus fluiden Membranen gebildeter Objekten. Verschiedene Experimente legen die Existenz einer Überstruktur im sublichtmikroskopischen Bereich nahe. Im folgenden werden diese dargestellt. Zuvor wird jedoch ein Abriß über die bekannten Eigenschaften fluider Membranen gegeben.

### 1.1 Fluide Membranen

#### 1.1.1 Lösungsverhalten in Wasser und Membranbildung

Das Lösungsverhalten verschiedener Stoffe in Wasser soll anhand eines einfachen Modells kurz erläutert werden. Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung bildet das flüssige Wasser ein tetragonales Netz aus [3][4]. Kleine Moleküle können in die Lücken dieses Netzes eingelagert werden. Große Moleküle dagegen stören das "Wasser-Netz". Sie erzwingen eine Anordnung der Wassermoleküle um sie herum. Dadurch erhöht sich lokal die Ordnung des Systems und die Entropie sinkt.

Polare oder ionische Stoffe können diese entropischen Energiekosten ausgleichen, indem sie an den Wasserstoffbrückenbindungen teilhaben. Damit werden sie Teil des Netzes. Dadurch sind dann auch die entropischen Energiekosten geringer. Solche Stoffe werden *hydrophil*<sup>1</sup> genannt.

---

<sup>1</sup>Zu den hydrophilen Stoffen gehören natürlich auch noch Stoffe mit kleinen Molekülen. Daneben gibt es andere Mechanismen als die hier dargestellten, die eine gute Löslichkeit bewirken können (z.B. die chemische Reaktion mit Wasser). Auch so gelöste Stoffe werden hydrophil genannt. Diese Mechanismen sind hier aber nicht von Interesse.



### 1.1.2 Allgemeine Eigenschaften fluider Membranen

Kalorimetrische Messungen an Lipidmembranen zeigen verschiedene Phasen. Diese können sich in ihrer geometrischen Struktur oder in ihrem Aggregatzustand unterscheiden. In einigen dieser Phasen zeigen die Lipidmoleküle für Flüssigkeiten typische Beweglichkeiten. Wir interessieren uns hier für die Membranphase. Solche Membranen sind also zweidimensionale Flüssigkeiten und werden daher auch als fluide Membranen bezeichnet. Betrachten wir nun den inneren Aufbau einer Membran<sup>2</sup>.

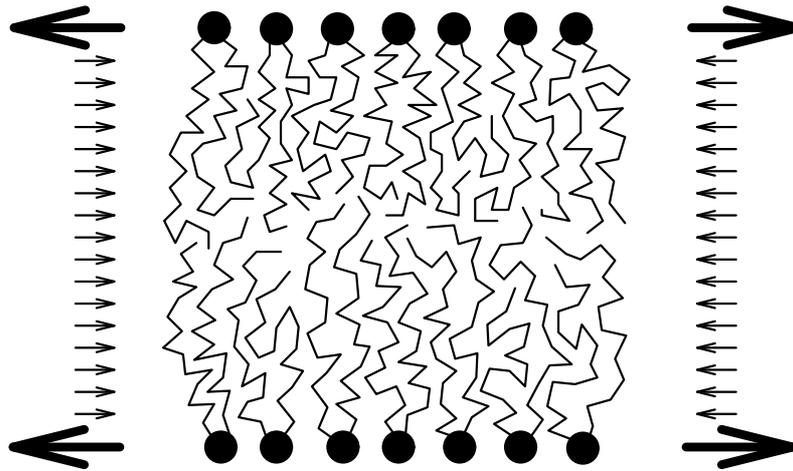


Abbildung 1.2: Schnitt durch eine Lipiddoppelschicht. Durch Pfeile beschreiben die inneren Spannungen der Membran.

Wie in Abbildung 1.2 zu sehen ist, sind die inneren Spannungen längs des Membranquerschnittes nicht konstant, sondern bilden ein nichttriviales Spannungsprofil. Dieses besteht im wesentlichen aus zwei Beiträgen: Zum einen der entropischen Abstoßung der Kohlenwasserstoffketten und zum anderen der durch den Hydrophobeffekt verursachten Oberflächenspannung. Zu diesen inneren Spannungen<sup>3</sup> kommt noch die sogenannte laterale Spannung<sup>4</sup> hinzu. Sie tritt beispielsweise auf, wenn in dem eingeschlossenen Volumen Überdruck herrscht. Die Membran wird dadurch gedehnt.

Die Form großer Vesikeln läßt sich gut mit Lichtmikroskopen untersuchen. Die damit gewonnenen Aussagen sind jedoch durch die Auflösung von maximal 500 nm begrenzt. In letzter Zeit kamen Formuntersuchungen mit Röntgen- und Elektronenmikroskopen hinzu. Dadurch wird die Auflösung auf einige Nanometer verbessert. Allerdings sind diese Methoden nicht vollkommen frei von Artefakten.

<sup>2</sup>Im weitern ist mit Membran immer eine Doppelschicht aus Lipiden oder ähnlichen Stoffen gemeint.

<sup>3</sup>Die inneren Spannungen werden in  $N m^{-2}$  gemessen.

<sup>4</sup>Diese wird in  $N m^{-1}$  gemessen.

## 1.2 Hinweise auf eine Überstruktur auf fluiden Membranen

In den letzten Jahren gab es mehrere Hinweise auf eine Überstruktur und lokalisierte Defekte auf Lipidmembranen. Die Struktur dieser Defekte war jedoch mit dem Lichtmikroskop nicht aufzulösen.

### 1.2.1 Membranen mit Sattelkrümmung

Eine genauere Untersuchung des Moduls der Gaußschen Krümmung bei Sattelkrümmung<sup>5</sup> zeigt, daß der Modul der quadratischen Gaußschen Krümmung negativ ist [6](siehe dazu auch 2.3 ff.). Damit kann bei Entwicklung der Biegeenergie zu höheren Ordnungen in der Krümmung bei sattelförmig gekrümmten Membranen Energie gewonnen werden. Das bedeutet, daß die Oberfläche der Membran nicht eben ist, sondern mit einer sattelförmigen Überstruktur überzogen sein kann. Die Eigenschaften dieser Überstruktur (siehe dazu 2.3.1 und vor allem [6]) ermöglichen durch geeignete Anordnung von Sätteln die Bildung komplexerer Strukturen auf den Membranen. Die Membranoberfläche wird dadurch rau. Durch diese Rauigkeit und insbesondere durch die darin absorbierte Fläche und den durch sie erzielten Energiegewinn lassen sich einige bisher ungeklärte Beobachtungen erklären. Die Bildung dieser komplexen Struktur könnte bis zur Bildung von Mustern auf der Membranoberfläche führen.

### 1.2.2 Haftung von Membranen

Ein wichtiger Hinweis auf Überstrukturen ergibt sich aus der Theorie der Haftung von Membranen [7]: Unter bestimmten Bedingungen haften elektrisch neutrale Membranen aneinander. Im Experiment lassen sich zwei Arten der Haftung unterscheiden:

- Die spontane Haftung
- Die induzierte Haftung.

Die spontane Haftung tritt nur äußerst selten auf. Dabei haften ungespannte Membranen ohne Änderung der Randbedingungen aneinander. Bei der induzierten Haftung dagegen ist zur Haftung laterale Spannung auf den Membranen notwendig. Die Membranen verlassen dabei die Haftzone unter einem spannungsunabhängigen Kontaktwinkel. Bei spontaner Haftung gibt es keinen festen Kontaktwinkel.

---

<sup>5</sup>Bei Sattelkrümmung ist die Krümmung der Membran - in den beiden Richtungen mit maximaler Krümmung - entgegengesetzt orientiert.

Bei der Haftung elektisch neutraler Membranen spielen im wesentlichen zwei Wechselwirkungen eine Rolle:

- Die anziehende Van-der-Waals-Wechselwirkung
- Die abstoßende sterische Wechselwirkung.

Mit sterischer Wechselwirkung bezeichnet man die mechanische Abstoßung zweier Membranen voneinander. Da fluide Membranen fluktuieren, wird die thermische Welligkeit die sterische Wechselwirkung bestimmen. Sie wird daher auch Fluktuations- oder Undulationswechselwirkung genannt.

Beide Wechselwirkungen hängen bei kleinem Membranabstand quadratisch von diesem ab. Wenn die Van-der-Waals-Wechselwirkung stärker als die sterische Abstoßung ist, erhält man - unter Vernachlässigung anderer hier nicht diskutierter Wechselwirkungen - spontane Haftung der Membranen, d.h. der Abstand der Membranen wird verschwinden. Im anderen Fall werden die Membranen sich so weit wie möglich voneinander entfernen<sup>6</sup>. Die Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkung wird durch die Hamackerkonstante  $H$  bestimmt. Ist diese Konstante größer als ein kritischer Wert  $H_c$ , so kommt es zur *spontanen Haftung* der Membranen.

Zur Untersuchung der induzierten Haftung betrachten wir die durch die beiden Wechselwirkungen erzeugten Drücke. Zur Bestimmung des Undulationsdruckes wird eine Näherung verwendet, bei der die Membran in unabhängige Stücke zerlegt wird. Der Undulationsdruck ist dann antiproportional zur Größe  $S$  dieser Stücke. Da diese Größe von der lateralen Spannung  $\sigma$  abhängt, muß der Undulationsdruck durch einen Faktor  $\frac{S(0)}{S(\sigma)}$  korrigiert werden. Die Untersuchung dieses Faktors zeigt, daß es einen Gleichgewichtsabstand  $\bar{z}$  zwischen den Membranen gibt. In erster Näherung ist das Quadrat dieses Abstandes antiproportional zur lateralen Spannung  $\sigma$ . Weiterhin erhält man aus der Betrachtung der Energie der freien und der haftenden Membran eine Proportionalität zwischen der Adhäsionsenergie  $g_a$  und der lateralen Spannung. Damit hat man die beobachteten Skalengesetze erhalten:

$$\begin{aligned}\bar{z}^{-2} &\sim \sigma \\ g_a &\sim \sigma\end{aligned}$$

Die Werte von  $\bar{z}$  und insbesondere  $g_a$ , die sich dabei ergeben, stimmen jedoch nicht mit den experimentellen Daten überein [8]. Die Adhäsionsenergie kann man aus der Energie der freien Membran nach oben abschätzen. Damit erhält man einen Wert, der um einen Faktor 100 niedriger als der experimentelle Wert liegt.

Die Energie der freien Membran erhält man aus der Dehnungsenergie der gespannten Membran und der relativen Flächenänderung durch die Fluktuationen. Eine Überstruktur könnte einen Beitrag zur relativen Flächenänderung leisten und so die Diskrepanz mindern.

---

<sup>6</sup>Da die laterale Spannung praktisch nie verschwindet, wird es jedoch immer eine gewisse induzierte Haftung geben. Der mittlere Abstand kann dabei aber sehr groß werden.

### 1.2.3 Untersuchungen der Biegesteifigkeit

Bei der Untersuchung der Biegesteifigkeit  $\kappa_c$  an schlauchförmigen Vesikeln zeigten einige Schläuche ein auffälliges Verhalten [9]. Im Gegensatz zum Normalfall, bei dem die Biegefluktuationen der Schläuche über die ganze Länge ausgebildet waren, gab es bei einigen Schläuchen einen festen Knick, der sie in zwei Hälften zerteilte. Dieser Defekt erwies sich in Lage und Winkel des Knickes über längere Zeit als stabil.

Neben der eben erwähnten Methode zur Bestimmung der Biegesteifigkeit werden vor allem zwei Methoden angewandt: Die Fluktuationsanalyse und die Bestimmung aus der Deformation (z.B. durch ein elektrisches Feld) von Vesikeln. Die dabei gewonnenen Meßwerte streuen bei verschiedenen Vesikeln in einem überraschend großen Bereich, obwohl die Meßwerte bei einer einzigen Vesikel einen geringeren Fehler aufweisen. Noch größer ist aber die Diskrepanz der Meßwerte zwischen den verschiedenen Meßmethoden. Die Werte streuen in einem Bereich von ca.  $0.2 \cdot 10^{-19} J$  bis  $2 \cdot 10^{-19} J$ . Dies ist mit den bisherigen Modellen nicht aus der Unterschiedlichkeit der Meßmethoden zu erklären. Man kann daraus schließen, daß diese Theorie noch unvollständig ist. Eine Erweiterung der Theorie um sattelförmige Überstrukturen könnte diese Diskrepanz erklären.

Im folgenden soll dies durch den Vergleich der Fluktuationsanalyse [10] und der Deformation im elektrischen Feld [11] begründet werden. Bei Messungen an denselben Vesikeln differierten die durch diese Methoden gewonnenen Biegesteifigkeiten um mindestens einen Faktor zwei [12].

Bei der Fluktuationsanalyse werden aus der Form einer Vesikel die Amplituden der einzelnen Fluktuationsmoden abgeleitet. Die Amplitude  $u_{\vec{q}}$  hängt dabei von der Fläche  $A$  der Membran ab:

$$\langle |u_{\vec{q}}|^2 \rangle = \frac{kT}{\kappa_c A q^4}$$

Aus den gemessenen Fluktuationsamplituden kann man dann auf die Biegesteifigkeit schließen.

Bei der Messung im elektrischen Feld werden die Vesikeln gedehnt, bis die elektrischen und die elastischen Kräfte im Gleichgewicht sind. Dabei vergrößert sich die projizierte Fläche. Üblicherweise geht man davon aus, daß die zusätzliche Fläche vor der Deformation in den Fluktuationen gespeichert war. Die durch das elektrische Feld induzierten lateralen Spannungen ziehen diese glatt. Aus der relativen Flächenzunahme<sup>7</sup>  $\delta A$  kann man auf die Größe der Kräfte und somit auf die Biegesteifigkeit schließen:

$$\delta A = \frac{kT}{8\pi\kappa_c} \ln \frac{\sigma_h}{\sigma_0}$$

<sup>7</sup>Die Anfangs- und Endspannung ( $\sigma_0$  und  $\sigma_h$ ) sind bekannt.

Bei der Bestimmung der Biegesteifigkeit ist der Einfluß einer Überstruktur oder Rauigkeit auf der Membran bisher noch nicht berücksichtigt worden. Da der Einfluß der Überstruktur bei den beiden Meßmethoden verschieden groß sein wird, könnte sich die Diskrepanz in den Meßwerten durch eine entsprechend erweiterte Theorie verringern lassen.

Einen weiteren Hinweis lieferte das exotische Verhalten einiger Vesikel im elektrischen Feld bei diesen Untersuchungen [11]. Diese Vesikeln ließen sich so stark dehnen, daß der Flächenzuwachs weit größer war als die in den Fluktuationen gespeicherte Fläche. Die Spannung, die nach der einfachen Elastizitätstheorie nötig ist, um diesen Flächenzuwachs durch Dehnung zu erhalten, liegt deutlich über der Zerreißspannung[13]. Eine Überstruktur und die darin absorbierte Fläche könnten diese starke Dehnung erklären.

#### 1.2.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Weitere Hinweise ergaben sich aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie / Cyro-TEM) [14] [15]. Für diese Untersuchungen mußte die Vesikelsuspension eingefroren werden. Da Eiskristalle die Struktur der Membranen zerstören würden, wurden die Proben schockgefroren (innerhalb von 3ms von etwa Zimmertemperatur auf ca. 70K). Dabei bildete das Wasser keine kristalline Phase, sondern eine amorphe. Höchstwahrscheinlich gilt dasselbe auch für das Lipidmaterial der Membranen.

Die thermische Kontraktion der verwendeten Lipide (EYPC bzw. DMPC) ist relativ groß ( $2.4 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  bzw.  $4.2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ ). Bei der Abkühlung ist also ein Verlust an Membranoberfläche zu erwarten bzw. eine entsprechende Dehnung der Membran<sup>8</sup>. Gleichzeitig verringert sich jedoch die Dichte des Wassers, so daß sich das in der Vesikel eingeschlossene Volumen ausdehnt. Es ist also mehr Fläche nötig, um das Wasservolumen einzuschließen. Zusammengenommen ist die Fläche dieser Vesikel mindestens 14% bis 28% größer als die einer gefrorenen Vesikel mit entsprechend der thermischen Kontraktion verringertem Volumen. Die von den Fluktuationen absorbierte Fläche ist jedoch kleiner als diese Flächenzunahme. Daher wird die Membran gedehnt. Nach der Elastizitätstheorie sind jedoch die dazu nötigen Spannungen ( $\sigma \approx (16 \dots 32) mN m^{-1}$ ) erheblich größer als die Zerreißspannung ( $\sigma \approx (2 \dots 3) mN m^{-1}$ [13]). Die zusätzliche Fläche einer Überstruktur könnte erklären, warum die Membranen beim Abkühlen in der Regel nicht zerreißen.

---

<sup>8</sup>Das eingeschlossene Wasservolumen ist inkompressibel.

Die mit diesem Aufbau beobachteten Vesikeln waren alle gespannt, aber nur selten gerissen. Um Vesikeln zu bekommen, die nicht gespannt sind, wurde die Präparation so geändert, daß mit einem hohen Anteil an Vesikeln mit einem hohen Flächenüberschuß zu rechnen ist. Dabei zeigten sich einige nahezu sphärische Vesikeln mit einer granulären Überstruktur auf der Vesikeloberfläche (siehe Abbildung 1.3).

Durch eine weitere Änderung der Präparationstechnik (zusätzliches Tempern der Suspension bei niedrigen Temperaturen) gelang es, Vesikeln mit einem wahrscheinlich noch größeren Flächenüberschuß herzustellen. Viele der so präparierten Vesikeln zeigten Formen, die weit von einer Sphäre entfernt waren. Sie hatten häufig scharfe Winkel oder Kanten (siehe Abbildung 1.4). Die Schärfe der Winkel und Kanten ist möglicherweise erst durch die Projektion entstanden.

Abbildung 1.3: Vesikel mit granulärer Überstruktur (Abbildung [15] entnommen)

Auch in anderen ähnlichen Systemen sind sattelartige Überstrukturen gefunden worden. So sind zum Beispiel bei Untersuchungen mittels Gefrierbruch an Lipidmischungen, Bakterienmembranen [16] und an Mischungen aus Lipiden und Proteinen [17] granuläre bzw. eierkartonartige Strukturen entdeckt worden.

Abbildung 1.4: Vesikel mit "herzförmiger" bzw. "eckiger" Form (Abbildung [15] entnommen)

### 1.2.5 Zusammenfassung

Es gibt also einige bisher nicht verstandene Beobachtungen. Einige davon lassen sich wahrscheinlich durch eine sattelförmige Überstruktur auf der Membran erklären. Bei den meisten sind jedoch komplexere Strukturen, die z.B. mehr Fläche absorbieren, notwendig. Dies gilt insbesondere für die in der Cyro-TEM beobachteten "eckigen" Vesikeln. Diese Ecken lassen sich nicht durch eine regelmäßige Überstruktur erklären. Solche komplexeren und rauhen Strukturen könnten aus einer geeigneten Anordnung von Sattelstrukturen bestehen [6]. Die Sattelstruktur ist somit ein Grundelement einer komplexeren Struktur.

Bei einigen der dargestellten Beobachtungen ist die Flächenzunahme bei Dehnung durch laterale Spannung größer als zu erwarten, bzw. die nach der klassischen Elastizitätstheorie zu solch einer Flächenzunahme benötigten Spannungen liegen über der Zerreißspannung der Membran. Eine Überstruktur auf der Membran oder Rauigkeit der Membran, die dies erklären soll, muß sich daher gegenüber lateraler Spannung ähnlich wie Fluktuationen verhalten. Insbesondere muß sie sich durch laterale Spannung glattziehen lassen.



# Kapitel 2

## Zur Elastizitätstheorie fluider Membranen

In diesem Kapitel wollen wir einen Ausdruck für die Energie einer fluiden Membran gewinnen. Dabei interessieren uns die Beiträge, die aus den elastischen Eigenschaften folgen.

Im ersten Teil des Kapitels wird eine Einführung in die allgemeine Elastizitätstheorie gegeben. Dabei beschränken wir uns auf den Teil, der für die Elastizitätstheorie von Membranen von Interesse ist. Im zweiten Teil wird dann der spezielle Fall der fluiden Membranen behandelt. Es wird sich dabei zeigen, daß die Krümmung die Deformation ist, die den größten Beitrag zur elastischen Energie leistet. Zur Beschreibung der Krümmung werden differentialgeometrische Zusammenhänge benötigt. Im Anhang A findet sich eine kurz Einleitung in die benötigten Kapitel der Differentialgeometrie.

### 2.1 Allgemeine Elastizitätstheorie

#### 2.1.1 Der Verzerrungstensor

Keht ein Körper, nachdem er durch äußere Kräfte deformiert wurde, wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück, so nennt man dieses Verhalten *elastisch*. Die Elastizitätstheorie beschreibt dieses Verhalten.

Durch Deformation eines Körpers wird die Lage seiner Massepunkte von  $\vec{x}$  nach  $\vec{x}'$  geändert. Diese Änderung läßt sich durch den Verschiebungsvektor  $\vec{u}$  ausdrücken:

$$\vec{x}' = \vec{x} - \vec{u}$$

Diese Verschiebung hat eine Änderung der Abstände zwischen zwei Punkten zur Folge. Der infinitesimale Abstand ist im undeformierten Zustand durch

$$dl^2 = \sum dx_i^2$$

gegeben.<sup>1</sup> Im deformierten Zustand wird daraus:

$$dl'^2 = \sum (dx_i + du_i)^2 = dl^2 + 2 \sum du_i dx_i + \sum du_i^2$$

Um die Änderung  $dl'$  als Funktion der Differentiale  $dx_i$  zu ausdrücken, setzen wir für  $du_i$  sein totales Differential

$$du_i = \sum_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k$$

ein. Bei teilweisem Wechsel der Indizes erhält man dann:

$$dl'^2 = dl^2 + \sum_{i,k} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} dx_i dx_k + \sum_l \left( \sum_i \frac{\partial u_l}{\partial x_k} dx_k \right) \left( \sum_k \frac{\partial u_l}{\partial x_i} dx_i \right) \quad (2.1)$$

$$= dl^2 + \sum_{i,k} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \sum_l \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k \quad (2.2)$$

$$=: dl^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,k} u_{ik} dx_i dx_k \quad (2.3)$$

Der dabei definierte Tensor  $u_{ik}$  heißt *Verzerrungstensor*. Für kleine Deformationen vereinfacht er sich zu:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (2.4)$$

Er ist offenbar symmetrisch. Demzufolge ist er an jedem Punkt diagonalisierbar. Für  $dl'$  erhält man dann

$$dl'^2 = (1 + 2u_{11})dx_1^2 + (1 + 2u_{22})dx_2^2 + (1 + 2u_{33})dx_3^2$$

Wie man sieht, zerfällt der Ausdruck in je einen Term für jede Einheitsrichtung, also  $dx'_i = \sqrt{1 + u_{ii}} dx_i$ . Damit erhält man für das Flächenelement in der  $e_i e_j$ -Ebene

$$\begin{aligned} |dx_i \times dx_j| &= \sqrt{1 + 2(u_{ii} + u_{jj}) + 4u_{ii}u_{jj}} \, dA \\ &\approx (1 + (u_{ii} + u_{jj}) + 2u_{ii}u_{jj}) \, dA \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$(2.6)$$

Die relativen Änderungen<sup>2</sup>  $\delta A = \frac{(A-A_0)}{A_0}$  werden dann zu :

$$\begin{aligned} \delta A &\approx (u_{ii} + u_{jj}) + 2u_{ii}u_{jj} \\ &\approx (u_{ii} + u_{jj}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Analog ergibt sich für das Volumenelement:

$$\begin{aligned} dV &= \sqrt{(1 + 2u_{11})(1 + 2u_{22})(1 + 2u_{33})} \, dV, \\ &\approx (1 + u_{11} + u_{22} + u_{33}) \, dV \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \delta V &\approx u_{11} + u_{22} + u_{33} \\ &= \text{spur}(u_{ik}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Näherungsweise kann das Volumen (im zweidimensionalen Fall der Flächeninhalt) durch die Spur des Verzerrungstensors beschrieben werden. Da die Spur eines Tensors unter Koordinatentransformationen invariant ist, gilt diese Formel auch, wenn  $u_{ik}$  nicht diagonalisiert wurde.

<sup>1</sup>Im folgenden werden die Vektoren komponentenweise dargestellt.

<sup>2</sup>Mit dem Index 0 sind hier die undeformierten Zustände bezeichnet.

### 2.1.2 Der Spannungstensor

Im undeformierten Zustand befindet sich ein elastischer Körper im Gleichgewicht. Alle inneren Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen des Körpers kompensieren sich. Betrachten wir nun einen deformierten Körper. Dieser befindet sich nicht mehr im Gleichgewicht. Daher treten in ihm Rückstellkräfte auf, die auf den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen beruhen. Das bedeutet, daß diese Kräfte lokal sind (Nahwirkungskräfte), also nur eine sehr begrenzte Reichweite (hier nur bis zum nächsten Molekül) haben. In einer makroskopischen Theorie treten an die Stelle der Moleküle die Raumelemente des Körpers. Wegen der Lokalität der inneren Kräfte wirken diese nur über die Oberfläche der Raumelemente auf ihre unmittelbaren Nachbarn.

Betrachten wir nun die Summe aller inneren Kräfte eines beliebigen Teilvolumens  $\tilde{V}$  eines Körpers:

$$\int_{\tilde{V}} f_i dV \quad \text{Dabei ist } f_i \text{ die Dichte der inneren Kräfte.}$$

Im Gleichgewicht müssen sich Wirkung und Gegenwirkung kompensieren. Deshalb heben sich die inneren Kräfte an allen inneren Grenzflächen zwischen den Raumelementen eines Teilvolumens auf. Als resultierende Kraft bleibt nur die Summe über die Kräfte eines jeden Oberflächenelementes bzw. das Integral über die Oberfläche.

Das Volumenintegral über eine skalare Funktion läßt sich auf ein Oberflächenintegral reduzieren, wenn die skalare Funktion als Divergenz darstellbar ist. Man kann also für jede Komponente der Kraftdichte  $f_i$  schreiben:

$$f_i = \partial_k \sigma_{ik}$$

Damit erhält man mit dem Gaußschen Satz für die Summe der inneren Kräfte:

$$\int_V f_i dV = \int_V \partial_k \sigma_{ik} dV = \oint_{\partial V} \sigma_{ik} dA_k$$

Der neue Tensor  $\sigma_{ik}$  heißt Spannungstensor. Das Integral  $\int \sigma_{ik} dA_k$  beschreibt die  $i$ -Komponente der auf das Flächenelement  $dA_k$  wirkenden Kraft.

Damit ein deformierter Zustand stabil bleibt, müssen die inneren Kräfte durch äußere Kräfte  $p_i$  kompensiert werden.

$$p_i = \sum \sigma_{ik} n_k$$

Ein Zustand, der nur durch äußere Kräfte stabilisiert wird, kostet Energie. Sie ergibt sich aus der Arbeit, die gegen die dabei auftretenden inneren Kräfte geleistet werden muß. Für kleine Deformationen erhält man mit (2.4):

$$\int \delta W dV = \int f_i \delta u_i dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \delta u_i dV$$

Durch partielle Integration erhält man unter Verwendung der Symmetrie von  $\sigma_{ik}$ :

$$\begin{aligned} \int \delta W \quad dV &= \int \sigma_{ik} \delta \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) dV \\ &= \int \sigma_{ik} \delta u_{ik} dV \\ \Rightarrow \delta W &= \sigma_{ik} \delta u_{ik} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Daraus wollen wir nun einen ersten Ausdruck für die freie Energie und ihren Zusammenhang mit dem Spannungstensor gewinnen. Aus der Thermodynamik erhält man mit (2.10) für die Dichte der inneren Energie<sup>3</sup>:

$$dU = TdS - dW = TdS + \sigma_{ik} du_{ik}$$

Für die freie Energie bekommt man dann aus  $F = U - TS$ :

$$dF = -SdT + \sigma_{ik} du_{ik}$$

Bei konstanter Temperatur liefert dies dann einen Zusammenhang zwischen der freier Energie und dem Spannungstensor :

$$\sigma_{ik} = \left( \frac{\partial F}{\partial u_{ik}} \right)_T \quad (2.11)$$

### 2.1.3 Dehnung, Kompression und Scherung bei isotropen Körpern

#### Das Hookesche Gesetz

Wir wollen nun die freie Energie als Entwicklung nach Skalaren des Verzerrungstensor um den undeformierten Zustand ausdrücken. Da die freie Energie eine skalare Größe ist, benötigen wir aus dem Verzerrungstensor gebildete Skalare. Dazu wird der Verzerrungstensor so zerlegt, daß die einzelnen Terme unterschiedliche Arten von Deformationen beschreiben.

$$u_{ik} = \left( u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum u_{ll} \right) + \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum u_{ll} \quad (2.12)$$

Wenn der erste Term bei einer Deformation verschwindet, tragen nur die Komponenten von  $u_{ik}$  zum Verzerrungstensor bei, die eine Volumenänderung (siehe Gleichung (2.9)) beschreiben. Es handelt sich offenbar um eine *Kompression*. Im ersten Term ist die Volumenänderung vom Verzerrungstensor in der oben eingeführten Form abgezogen. Er beschreibt eine Deformation ohne Volumenänderung wie z.B. eine Scherung oder Torsion.

Wir entwickeln nun die freien Energie bis zur zweiten Ordnung<sup>4</sup>. Dazu benötigen wir unabhängige, aus dem Verzerrungstensor gebildete Skalare zweiter Ordnung. Als diese

<sup>3</sup>In diesem Kapitel sind im weiteren die Energien als Volumenenergiedichten zu begreifen.

<sup>4</sup>Bei einer Entwicklung um den undeformierten Zustand (d.h.  $\sigma_{ik} = 0$ ) verschwinden wegen (2.11) die linearen Terme.

Skalare wählen wir die Summe über die Quadrate des ersten und zweiten Terms von Gleichung (2.12):

$$F = \mu \sum_{ik} (u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_l u_{ll})^2 + \frac{K}{2} \left( \sum_l u_{ll} \right)^2 \quad (2.13)$$

Die Größen  $\mu$  und  $K$  heißen Torsionsmodul und Kompressionsmodul. Durch spezielle Wahl von  $u_{ik}$  kann man zeigen, daß die Moduln  $\mu$  und  $K$  beide positiv sein müssen (siehe dazu z.B. [18]).

Wir bilden nun das Differential der freien Energie aus Gleichung (2.13):

$$\begin{aligned} dF &= K \sum_l u_{ll} \sum_l du_{ll} + 2\mu \sum_{ik} (u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_l u_{ll}) d(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_l u_{ll}) \\ &= K \sum_l u_{ll} \sum_l du_{ll} + 2\mu \sum_{ik} (u_{ik} \delta_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_l u_{ll}) d(-\frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_l u_{ll}) \\ &\quad + 2\mu \sum_{ik} (u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_l u_{ll}) du_{ik} \\ &= K \sum_l u_{ll} \sum_l du_{ll} + 2\mu \sum_{ik} (u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_l u_{ll}) du_{ik} \\ &= \sum_{ik} (K \delta_{ik} \sum_l u_{ll} + 2\mu (u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_l u_{ll})) du_{ik} \end{aligned}$$

Mit Gleichung (2.11) erhält man daraus:

$$\sigma_{ik} = K \delta_{ik} \sum_l u_{ll} + 2\mu (u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_l u_{ll}) \quad (2.14)$$

Wir haben nun einen Zusammenhang zwischen Spannungs- und Verzerrungstensor. Der Spannungstensor ist also eine lineare Funktion des Verzerrungstensors (und umgekehrt; siehe[18]). Dieser Zusammenhang ist das *Hookesche Gesetz*.

### Bestimmung des Kompressionsmoduls

Um die weiteren Überlegungen zu vereinfachen, werden wir die erhaltenen Formeln umschreiben. Betrachten wir dazu die Summe der Diagonalelemente von  $\sigma_{ik}$ :

$$\sum u_{ii} = \frac{1}{3K} \sum \sigma_{ii}$$

Die relative Volumenänderung hängt also nur von den Diagonalkomponenten des Spannungstensors ab. Für eine homogene Kompression hat der Spannungstensor die Form  $\sigma_{ik} = p \delta_{ik}$ . Damit erhalten wir für den Verzerrungstensor:

$$\sum u_{ii} = \frac{p}{K}$$

Für kleine Deformationen kann man  $\frac{u_{ii}}{p}$  durch  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$  ersetzen und erhält so :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \quad \Leftrightarrow \quad K = V \frac{\partial p}{\partial V} \quad (2.15)$$

### Dehnung im zweidimensionalen Fall

Analog zur dreidimensionalen Kompression (Gleichung (2.13)) erhält man für die Dehnung eines zweidimensionalen Körpers:

$$F_D = \frac{\lambda}{2} \left( \sum_l u_{ll} \right)^2$$

Der neue Koeffizient  $\lambda$  entspricht dem Koeffizienten  $K$ . Mit Gleichung (2.7) erhält man:

$$F_D = \frac{1}{2} \lambda (\delta A)^2 \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow \sigma := \frac{\partial F_D}{\partial \delta A} = \lambda \delta A \quad (2.17)$$

$$\Rightarrow F_D = \sigma \delta A \quad (2.18)$$

Die dabei neu definierte skalare Größe  $\sigma$  heißt laterale Spannung. Sie wirkt in der Membranebene.

Bei *homogenen Deformationen*, bei denen der Verzerrungstensor im ganzen Körper konstant ist, können statt der Moduln  $\mu$  und  $K$ , die Moduln  $E$  (Elastizitätsmodul oder Youngsche Zahl) und  $\nu$  (Querkontraktionskoeffizient oder Poissonsche Zahl; siehe auch [18]) verwendet werden. Damit vereinfachen sich einige Rechnungen. In Abschnitt 2.1.4 werden wir die folgenden Formeln verwenden.

$$E = \frac{9K\mu}{3K+\mu} \quad \text{und} \quad \nu = \frac{1}{2} \frac{3K-2\mu}{3K+\mu}$$

bzw.

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad \text{und} \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

Aus den Gleichungen (2.13) und (2.14) wird dann:

$$F = \frac{E}{2(1+\nu)} \left( u_{ik}^2 + \frac{\nu}{1-2\nu} \sum_l u_{ll}^2 \right) \quad (2.19)$$

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{1+\nu} \left( u_{ik} + \frac{\nu}{1-2\nu} \delta_{ik} \sum_l u_{ll} \right) \quad (2.20)$$

#### 2.1.4 Die Krümmungselastizität einer isotropen dünnen Platte

Neben Kompression, Dehnung und Scherung kann man einen Körper auch noch durch Biegung deformieren. Dies ist besonders bei dünnen Platten u.ä. von Interesse

Betrachten wir nun eine dünne Platte, deren Dicke  $2h$  wesentlich kleiner als ihre Ausdehnung in ihrer Ebene ist. Wenn eine solche Platte gebogen wird, wird ihre Außenseite gedehnt und ihre Innenseite komprimiert. Dazwischen gibt es eine Fläche, deren Flächeninhalt erhalten bleibt. Sie heißt *neutrale Fläche*.

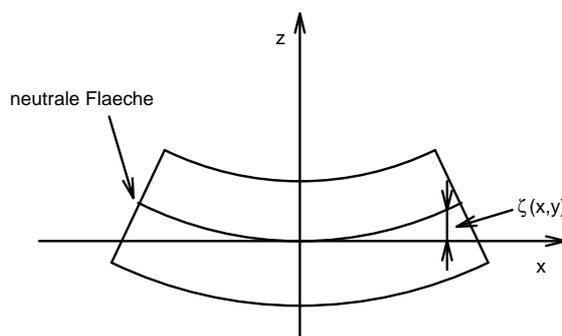


Abbildung 2.1: Die gebogene Platte

Sei der Koordinatenursprung in einen beliebigen Punkt der neutralen Fläche gelegt. Dann hat der Verschiebungsvektor bei kleinen Biegungen für die neutrale Fläche nur eine  $z$ -Komponente  $\zeta(x, y)$ . Da die Platte dünn ist, sind zum Verbiegen an der Oberfläche nur kleine Kräfte nötig. Verglichen mit den inneren Spannungen, die dabei durch Kompression und Dehnung auftreten, können sie vernachlässigt werden. Es kann also  $\sigma_{ik}n_k \approx 0$  angenommen werden. Die Normale liegt im wesentlichen in  $z$ -Richtung. Das ergibt für den Spannungstensor:

$$\sigma_{xz} = 0 \quad \sigma_{yz} = 0 \quad \sigma_{zz} = 0$$

Außerdem werden diese Komponenten des Spannungstensors wegen der geringen Dicke der Platte auch im Inneren nahezu verschwinden und können deshalb vernachlässigt werden. Mit Gleichung (2.20) ergibt sich

$$\sigma_{xz} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{E}{1 + \nu} u_{xz} = 0$$

Mit Gleichung(2.4) gilt:

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} = -\frac{\partial u_z}{\partial x} = -\frac{\partial \zeta}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad u_x = -z \frac{\partial \zeta}{\partial x} + C$$

Die Integrationskonstante  $C$  ist Null, da bei  $z = 0$  die Verschiebung in  $x$ -Richtung verschwinden soll. Analog erhält man für  $u_y$ :

$$u_y = -z \frac{\partial \zeta}{\partial y}$$

Aus  $\sigma_{zz} = 0$  ergibt sich mit Gleichung(2.20)

$$u_{zz} = -\frac{\nu}{1 - \nu} (u_{xx} + u_{yy})$$

Damit kann nun der Verzerrungstensor durch  $z$  und  $\zeta$  ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} u_{xx} &= -z \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} & u_{xy} &= -z \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} & u_{xz} &= 0 \\ u_{yx} &= -z \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} & u_{yy} &= -z \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} & u_{yz} &= 0 \\ u_{zx} &= 0 & u_{zy} &= 0 & u_{zz} &= \frac{z\nu}{1-\nu} \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Setzt man dies in Gleichung (2.19) ein, so erhält man für die freie Energie:

$$F = z^2 \frac{E}{1 + \nu} \left\{ \frac{1}{2(1 - \nu)} \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right)^2 + \left[ \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right] \right\}$$

Vergleicht man die Ableitungsterme mit den Gleichungen für die Krümmungen in ebener Näherung (siehe Gleichung(A.5)), so kann man die freie Energie als Funktion der Krümmungen ausdrücken. Nach Integration über  $z$  erhält man für die Energieflächen-dichte  $g$ :

$$g = \frac{E h^3}{3(1 - \nu^2)} H^2 + \frac{2E h^3}{3(1 + \nu)} K \quad (2.22)$$

Damit ist der in dieser Arbeit relevante Teil der allgemeinen Elastizitätstheorie dargestellt. Im weiteren werden wir die gewonnenen Formeln (insbesondere die über Kompression, Dehnung und Biegung) auf fluide Membranen anwenden. Dabei wird zu berücksichtigen sein, daß die fluiden Membranen nur in ihrer Tangentialebene, aber nicht mehr in Normalenrichtung isotrop sind.

## 2.2 Fluide Membranen

Wie in Abschnit 2.1 gesehen, gibt es drei grundlegende Arten, einen isotropen Körper zu deformieren :

- 1) Scherung
- 2) Kompression und Dehnung
- 3) Krümmung oder Biegung

### 2.2.1 Krümmung, Dehnung und Scherung bei fluiden Membranen

Da die Membranen in ihrer Ebene fluide sind, treten nur formal auf<sup>5</sup>. Sie tragen also nicht zur Energie der Deformation bei.

Bei im wesentlichen zweidimensionalen Körpern wie Membranen kann man bei der Kompression drei Arten unterscheiden (siehe auch [5]).

- Volumenkompression

Der Modul der Volumenkompression ist nach Gleichung(2.15) durch

$$K_B = V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

---

<sup>5</sup>Scherungen sind in Membranen nicht reversibel und somit gewissermaßen hoch inelastisch.

gegeben. Der Wert des Moduls  $K_B$  liegt üblicherweise für fluide Membranen bei einigen  $10^9 \text{ Nm}^{-2}$ . Dieser Wert entspricht dem von inkompressiblen Flüssigkeiten. Das bedeutet, daß bei fluiden Membranen das Volumen bei Deformation erhalten bleibt. Damit sind Flächendehnung und Dehnung längs der Normalen nicht mehr unabhängig voneinander.

- Flächenstauchung und -dehnung

Der Modul ist hier erheblich kleiner ( $K_A \approx 0.1 \text{ Nm}^{-1}$ ), so daß die Flächenkompression durchaus zu den Deformationen beiträgt. Dieser Beitrag ist allerdings nicht sehr groß (vor allem, weil die Membranen schon bei geringen Flächenzuwächsen<sup>6</sup> reißen). Der Modul  $K_A$  ist analog zu oben definiert als:

$$K_A = A \left( \frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_T$$

Dabei bezeichnet  $\sigma$  die laterale Spannung in der Membran.

- "Dickekompensation"

Da die Membranfläche kompressibel ist, das Volumen aber nicht, muß sich bei Flächenänderung die Dicke  $h$  der Membran entsprechend ändern. Als Modul erhält man :

$$K_t = h \left( \frac{\partial p_n}{\partial h} \right)_{T,V}$$

Mit  $h$  ist hier die Membrandicke<sup>7</sup> und mit  $p_n$  der Normaldruck zur Oberfläche bezeichnet. Typische Werte sind  $K_t \approx 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ .

## 2.2.2 Die klassische Biegeenergie

Wir betrachten die Biegeenergie als Entwicklung in der Krümmung. Für einen ersten Ansatz zur Bestimmung der Biegeenergiedichte  $g$  sei die Membran als in ihrer Ebene homogen und isotrop angenommen. Daher ist keine Seite (oben oder unten) der Membran gegenüber der anderen ausgezeichnet. Lineare Terme werden daher aus Symmetriegründen nicht benötigt. Solche Membranen sind also im Grundzustand eben (beziehungsweise kugelförmig im Fall geschlossener Formen). In quadratischer Ordnung gibt es zwei unabhängige Invarianten der Krümmung: Das Quadrat der mittleren Krümmung  $H^2$  und die Gaußsche Krümmung. Mit diesen Invarianten erhalten wir eine zu (2.22) analoge Gleichung für die Biegeenergie. Im Gegensatz zu Gleichung (2.22) sind hier aber die Koeffizienten der beiden Terme unabhängig voneinander<sup>8</sup>.

$$\begin{aligned} g &= 2\kappa_c H^2 + \bar{\kappa} K \\ &= \frac{1}{2} \kappa_c (c_1 + c_2)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \end{aligned}$$

---

<sup>6</sup> $\delta A \approx 10\%$

<sup>7</sup> $d \approx 4 \text{ nm}$

<sup>8</sup>In Gleichung (2.22) wurde eine homogene und isotrope Platte vorausgesetzt. Eine Membran erfüllt dies nur in ihrer Ebene, aber nicht in Normalenrichtung.

Neben den ebenen, homogenen Membranen existieren auch solche, deren Grundzustand nicht eben ist. Diese Eigenschaft läßt sich durch einen linearen Term in die Theorie einbauen.

$$\begin{aligned} g &= 2\kappa_c c_0 H + 2\kappa_c H^2 + \bar{\kappa} K \\ \Leftrightarrow g &= \frac{1}{2}\kappa_c (c_1 + c_2 - c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \end{aligned} \quad (2.23)$$

In dieser Form wurde die Biegeenergie von W.Helfrich [19] eingeführt. Der neue Parameter  $c_0$  wird als *spontane Krümmung* bezeichnet. Ist diese von Null verschieden ist, so wird sich die mittlere Krümmung der Membran im Grundzustand auf den Wert  $\frac{c_0}{2}$  einstellen. Ist die Membran über der Ebene oder einer anders gekrümmten Geometrie eingespannt, so führt  $c_0$  zur Knospenbildung und zum Knospenbildung[1].

Da die Kompression nur wenig, die Scherung nichts zur elastischen Energie beiträgt, bringt die Biegeenergie den Hauptbeitrag zur elastischen Energie.

### Erweiterung durch Dehnungsterme

Der Flächeninhalt nichtebener Strukturen ist größer als der ebener Strukturen (jeweils bezogen auf die projizierte Fläche<sup>9</sup>). Deshalb muß die Membran sich dehnen (siehe 2.1.3 und Gleichung (2.18) ). Man erhält also für die Energiedichte der Membran:

$$\int g dA = \int (2\kappa_c c_0 H + 2\kappa_c H^2 + \bar{\kappa} K) dA + \sigma \delta A \quad (2.24)$$

### Skaleninvarianz

Zum Abschluß dieses Abschnittes soll noch die Änderung der Biegeenergie bei Änderung der Systemgröße untersucht werden. Dazu bilden wir  $\vec{\tilde{x}}$ :

$$\vec{\tilde{x}} = \alpha \vec{x}$$

Da  $c = 1/R$  ist, gilt:

$$\tilde{c} = \frac{c}{\alpha} \quad \tilde{H} = \frac{H}{\alpha} \quad \tilde{K} = \frac{K}{\alpha^2}$$

Ferner gilt:

$$d\tilde{A} = \alpha^2 dA \quad \delta\tilde{A} = \delta A$$

Damit erhalten wir für die Biegeenergie ohne spontane Krümmung:

$$\int \tilde{g} d\tilde{A} = \int \left( \frac{2\kappa_c H^2}{\alpha^2} + \frac{\bar{\kappa} K}{\alpha^2} \right) \alpha^2 dA = \int g dA \quad (2.25)$$

Wie man sieht, ändert sich die Energie bei Skalenänderung nicht. Die klassische Biegeenergie ist also *skaleninvariant*. Das heißt, alle makroskopisch beobachteten Strukturen sollten sich - entsprechend skalentransformiert - im mikroskopischen Bereich wiederfinden.

<sup>9</sup>Die Ebene wird hier als der undeformierte Zustand angesehen.

### 2.2.3 Mikroskopische Bestimmung der Biegemoduln

Eine fluide Membran ist in ihrer Ebene isotrop. Deshalb gilt für Elemente des Spannungstensors:

$$\sigma_{11} = \sigma_{22}$$

In einer fluiden Membran verteilen sich die inneren Spannungen in der Membranebene gleichmäßig und hängen daher nur von der  $z$ -Koordinate ab.

Bei der Biegung der Membran ändert sich für alle "Schichten" der Flächeninhalt. Die außenliegenden "Schichten" werden gedehnt, die innenliegenden komprimiert. Diese Flächenänderung hängt auch wieder nur von der  $z$ -Koordinate ab.

Sei  $\vec{x}$  der Ortsvektor der neutralen Fläche der Membran und  $\tilde{\vec{x}} = \vec{x} + z\vec{n}$  der Ortsvektor einer Parallellfläche im Abstand  $z$  dazu. Dann erhält man für die Ableitungen nach den Parametern  $u_1$  und  $u_2$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\vec{x}}}{\partial u_1} = \tilde{\vec{x}}_{u_1} &= \vec{x}_{u_1} + z\vec{n}_{u_1} \\ \tilde{\vec{x}}_{u_2} &= \vec{x}_{u_2} + z\vec{n}_{u_2} \end{aligned}$$

Da die Normaleneinheitsvektoren  $\vec{n}$  auf zwei Parallellflächen identisch sind, gilt:

$$\vec{x}_{u_1} \times \vec{x}_{u_2} = |\vec{x}_{u_1} \times \vec{x}_{u_2}| \vec{n} = \gamma \vec{n} \quad \text{und} \quad \tilde{\vec{x}}_{u_1} \times \tilde{\vec{x}}_{u_2} = |\tilde{\vec{x}}_{u_1} \times \tilde{\vec{x}}_{u_2}| \vec{n} = \tilde{\gamma} \vec{n}$$

Damit erhält man für  $\tilde{\vec{x}}_{u_1} \times \tilde{\vec{x}}_{u_2}$ :

$$\tilde{\vec{x}}_{u_1} \times \tilde{\vec{x}}_{u_2} = \vec{x}_{u_1} \times \vec{x}_{u_2} + z(\vec{x}_{u_1} \times \vec{n}_{u_2} + \vec{n}_{u_1} \times \vec{x}_{u_2}) + z^2(\vec{x}_{n^1} \times \vec{x}_{n^2})$$

Mit den Weingartengleichungen (siehe z.B. [31])  $\vec{n}_{u_i} = \sum_j -b_i^j \vec{x}_{u_j}$  und dem Tensor

$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$  erhält man dann:

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma} \vec{n} &= \gamma \vec{n} - z \left( \sum_k b_2^k \vec{x}_{u_1} \times \vec{x}_{u_k} + \sum_k b_1^k \vec{x}_{u_k} \times \vec{x}_{u_2} \right) + z^2 \left( \sum_{k,l} b_1^k b_2^l \vec{x}_{u_k} \times \vec{x}_{u_l} \right) \\ \tilde{\gamma} \vec{n} &= \gamma \vec{n} - z \left( \sum_k b_2^k \gamma e_{1k} \vec{n} + \sum_k b_1^k \gamma e_{2k} \vec{n} \right) + z^2 \left( \sum_{k,l} b_1^k b_2^l \gamma e_{kl} \vec{n} \right) \\ \tilde{\gamma} \vec{n} &= \gamma (1 - z \operatorname{spur}(b_i^j) + z^2 \det(b_i^j)) \vec{n} \\ \Rightarrow \tilde{\gamma} &= \gamma (1 - z \operatorname{spur}(b_i^j) + z^2 \det(b_i^j)) \end{aligned}$$

Damit haben wir mit (A.3) für die relative Flächenänderung:

$$\delta A = \frac{\tilde{\gamma} - \gamma}{\gamma} = -2zH + z^2 K \quad (2.26)$$

Nun muß die neutrale Fläche nicht mehr unbedingt bei  $z = 0$  liegen. Deshalb sei ihre  $z$ -Koordinate mit  $z_0$  bezeichnet. Entsprechend korrigiert, erhalten wir dann für  $\delta A$ :

$$\delta A(z) = 2(z - z_0)H + (z - z_0)^2 K \quad (2.27)$$

Gesucht sind die Moduln der Krümmung der Biegeenergie. Dazu betrachten wir die Volumendichte der Biegeenergie  $g_{Vol}$  als Entwicklung in  $\delta A$  um die ebene Membran bis zur 2. Ordnung [20]:

$$g_{Vol} = \left. \frac{\partial g_{Vol}}{\partial \delta A} \right|_{\delta A=0} \delta A + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 g_{Vol}}{(\partial \delta A)^2} \right|_{\delta A=0} (\delta A)^2$$

Analog zu Gleichung (2.11) erhält man :

$$\frac{\partial g_{Vol}}{\partial \delta A} = s(z, \delta A) \quad \text{bzw.} \quad \left. \frac{\partial g_{Vol}}{\partial \delta A} \right|_{\delta A=0} = s(z)$$

Faßt man die letzten beiden Gleichungen zusammen, so bekommt man:

$$\begin{aligned} g_{Vol} &= s(z) \delta A + \frac{1}{2} \frac{\partial s(z)}{\partial \delta A} (z) (\delta A)^2 \\ &= \left( s(z) + \frac{1}{2} \frac{\partial s(z)}{\partial \delta A} \delta A \right) \delta A \end{aligned}$$

Aus Gleichung (2.27) erhält man:

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad & \frac{\partial \delta A}{\partial H} H = 2(z - z_0) H \\ \text{und} \quad & \frac{\partial \delta A}{\partial K} K = (z - z_0)^2 K \\ \text{folgt dann:} \quad & \frac{\partial s(z, H, K)}{\partial \delta A} \delta A = \frac{\partial s(z, H, K)}{\partial \delta A} \left( \frac{\partial \delta A}{\partial H} H + \frac{\partial \delta A}{\partial K} K \right) \\ & = \frac{\partial s(z, H, K)}{\partial H} H + \frac{\partial s(z, H, K)}{\partial K} K \end{aligned}$$

Wir interessieren uns nur für die Moduln der Krümmungsterme bis zur zweiten Ordnung. Daher erhält man für die Flächendichte der Biegeenergie  $g$ :

$$\begin{aligned} g &= \int s(z) \delta A dz + \int \left( \frac{\partial s(z)}{\partial H} H + \frac{\partial s(z)}{\partial K} K \right) \delta A dz \\ &= \int 2s(z)(z - z_0) H dz + \int s(z)(z - z_0)^2 K dz + \int \frac{\partial s(z)}{\partial H} (z - z_0) H^2 dz + O(c^3) \end{aligned}$$

Durch Vergleich mit der Biegeenergie (Gleichung (2.23)) erhält man für die Moduln:

$$\kappa_c c_0 = \int s(z)(z - z_0) dz \quad (2.28)$$

$$\kappa_c = \int \frac{\partial s(z)}{\partial H} (z - z_0) dz \quad (2.29)$$

$$\bar{\kappa} = \int s(z)(z - z_0)^2 dz \quad (2.30)$$

### 2.2.4 Die Entwicklung der Biegeenergie zu höheren Ordnungen

Bei der Entwicklung von (2.23) wurden nähernde Annahmen gemacht. Man kann deshalb die Biegeenergie als Entwicklung in der Krümmung betrachten und diese über das quadratische Glied hinausführen. Die Zahl der Terme wächst jedoch mit der Ordnung stark an [21]. Einige Terme lassen sich dann nicht mehr durch die Krümmungen  $H$  und  $K$ , sondern nur noch durch den Krümmungstensor  $b$  ausdrücken<sup>10</sup>.

$$\begin{aligned}
 g = & 2\kappa_c c_0 H + 2\kappa_c H^2 + \bar{\kappa} K + \lambda_1 H^3 + \lambda_2 KH + \lambda_3 \Delta H + \\
 & \mu_1 H^4 + \mu_2 KH^2 + \mu_2 K^3 + \mu_4 (\nabla^n b^{ij})(\nabla_n b_{ij}) + \mu_5 (\nabla H)^2 + \\
 & \mu_6 \Delta H^2 + \mu_7 \Delta K + \mu_8 \varepsilon^{ik} b_k^j \nabla_i \nabla_j b_n^n
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

Die Terme höherer Ordnung brechen jedoch die Skaleninvarianz der Biegeenergie. Es ist nun zu untersuchen, ob dadurch auch ohne spontane Krümmung andere Formen als die Ebene Grundzustand der Membran sind. Wenn neue, stabile Strukturen existieren, müssen sie negative Energie haben, da bei der Ebene sowohl die mittlere und die Gaußsche Krümmung als auch ihre Ableitungen und somit auch die Biegeenergie verschwinden. Solche Strukturen sind im Lichtmikroskop bisher nicht beobachtet worden. Daher muß die Größe dieser Strukturen unterhalb der Auflösung von Lichtmikroskopen liegen.

## 2.3 Der Modul $\bar{\kappa}$

Bei Sattelkrümmung hat die Gaußsche Krümmung  $K$  einen nicht zu vernachlässigenden Wert. Im Gegensatz dazu verschwindet die mittlere Krümmung  $H$  dort. Da neue Strukturen auf einer ebenen Membran zwangsläufig Sattelpunkte enthalten müssen, liegt es nahe, den Effekt der Sattelkrümmung auf die Biegeenergie genauer zu untersuchen.

---

<sup>10</sup>An dieser Stelle ist die Schreibweise in ko- und kontravarianten Tensoren nicht zu vermeiden.

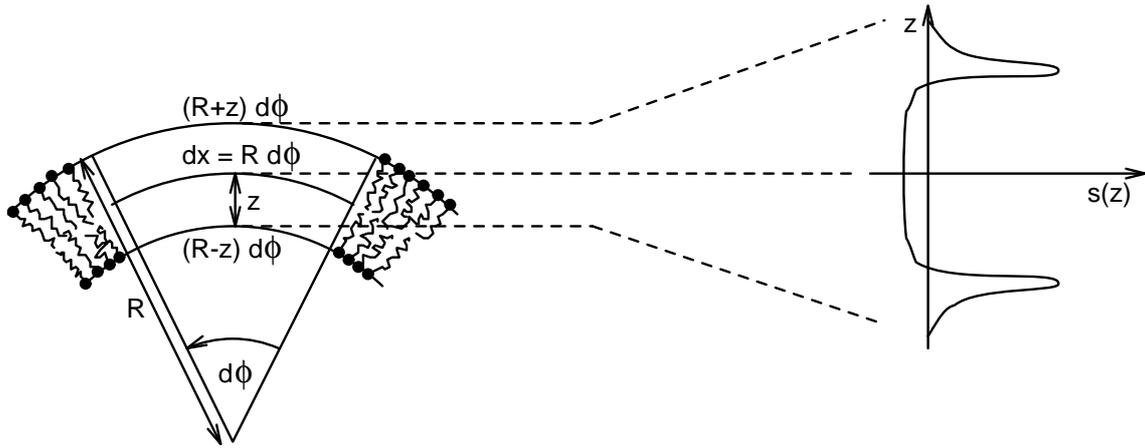


Abbildung 2.2: Seitenriß einer gekrümmten Membran und Spannungprofil [6]

Betrachten wir einen Punkt mit  $K = -c^2$  und  $H = 0$ . Die Umgebung des Punktes wird im ebenen Zustand als Quadrat der Kantenlänge  $dx$  angenommen. Durch die Sattelkrümmung wird das Quadrat der Fläche bei  $z$  näherungsweise zu einem Rechteck mit den Kantenlängen  $(R - z)d\phi$  und  $(R + z)d\phi$  deformiert. Das bedeutet natürlich einen Verlust an Fläche. Da eine fluide Membran nicht volumenkompressibel ist, muß dieser Flächenverlust durch eine Verdickung der Membran ausgeglichen werden. Dadurch verschieben sich alle "Schichten" in der Membran von  $z$  nach  $\tilde{z}$ . Mit  $c = 1/R$  erhält man dann:

$$d\tilde{A} = (R^2 - \tilde{z}^2)d\phi^2 = (1 + K\tilde{z}^2)dx^2$$

Daraus ergibt sich wegen  $dV = d\tilde{V}$  die Verdickung der Membran:

$$z = \left(1 + \frac{K}{3}\tilde{z}^2\right)\tilde{z} \quad (2.32)$$

Wir werden uns bei den folgenden Rechnungen auf maximal quadratische Ordnung in  $K$  beschränken. Für die nächste Gleichung reicht daher die lineare Ordnung aus. Man erhält so für  $\tilde{z}$ :

$$\begin{aligned} \tilde{z} &= \left(1 - \frac{K}{3}z^2\right)z \\ \tilde{z}^2 &= \left(1 - \frac{2}{3}Kz^2\right)z^2 \end{aligned} \quad (2.33)$$

Wir wollen nun untersuchen, welche Auswirkungen dies auf die Berechnung des Moduls  $\bar{\kappa}$  (siehe Gleichung (2.30)) hat:

Man kann annehmen, daß das Spannungsprofil  $s(z, K)$  durch die Verdickung der Membran näherungsweise nur gestreckt wird. Es gilt also:

$$s(z, K)dz = s(\tilde{z}, K)d\tilde{z}$$

Wir entwickeln nun das Spannungsprofil nach der Gaußschen Krümmung um den ebenen Zustand ( $K = 0$ ):

$$s(z, K)dz = s(z) + \frac{\partial s(z, K)}{\partial K}K \quad \text{mit } s(z) = s(z, 0)$$

Daraus ergibt sich dann für die Biegeenergie (bei  $H = 0$ ):

$$g = \bar{\kappa}K = \int s(z)\tilde{z}^2 K dz + \int \frac{\partial s(z, K)}{\partial K} K^2 z^2 dz \quad (2.34)$$

Diese Gleichung ergibt ein Funktional in  $K$  und  $K^2$ :

$$g = \bar{\kappa}K + \bar{\kappa}_1 K^2 + \bar{\kappa}_2 K^2$$

Betrachten wir nun zunächst den ersten Term. Das Spannungsprofil (siehe Abbildung 2.2) wird als  $\delta$ -Funktion an der Oberfläche bei  $\tilde{h}$  und einem konstanten Wert ( $-\gamma/h$ ) im Inneren der Membran angesetzt.

$$\int_{-h}^h \left(-\frac{\gamma}{h}\right)\tilde{z}^2 K dz + 2\gamma\tilde{h}^2 K$$

Zusammen mit Gleichung (2.33) erhält man dann einen Term in  $K^2$ . Der Faktor davor ist Teil des Moduls dieses Terms:

$$\frac{4}{3}\gamma h^2 K - \frac{16}{15}\gamma h^4 K^2 = \bar{\kappa}K + \bar{\kappa}_1 K^2$$

Für die Ableitung im zweiten Term kann man nach [6] und [22] folgendes ansetzen:

$$\frac{\partial s(z, 0)}{\partial K} = \frac{2\gamma}{h} z^2$$

Damit ergibt sich im zweiten Term ein  $\bar{\kappa}_2$ :

$$\bar{\kappa}_2 = \frac{2}{5}\gamma h^4$$

Damit hat man eine Abschätzung für den Modul  $\kappa_2$  bzw.  $\bar{\kappa}$ :

$$\bar{\kappa} = -\frac{16}{15}\gamma h^4 + \frac{2}{5}\gamma h^4 = \frac{2}{3}\gamma h^4$$

Für typische Werte von  $\gamma$  und  $h$  ( $\gamma = 50 \text{ mN m}^{-1}$  und  $h = 2 \text{ nm}$ ) erhält man

$$\bar{\kappa} \approx -5 \cdot 10^{-37} \text{ Jm}^{-2} \quad (2.35)$$

Durch den negativen Wert des Moduls  $\kappa_2$  sind Überstrukturen mit negativer Energie möglich. Damit ist eine notwendige Voraussetzung für die Existenz stabiler Überstrukturen auf fluiden Membranen gegeben. Es ist zu erwarten, daß die Sattelbildung ausgeprägt sein wird, da hier Energie gewonnen werden kann.

### 2.3.1 Die Elementarzelle einer sattelförmigen Überstruktur

Zum Abschluß dieses Kapitel sollen einige Überlegungen zum Aussehen einer sattelförmigen Überstruktur (dem sog. "Eierkarton") dargestellt werden. Dazu betrachten wir eine Membran über der Ebene mit periodischen Randbedingungen. Dann ergibt sich eine einfache Elementarzelle mit zwei Sätteln (Abbildung 2.3).

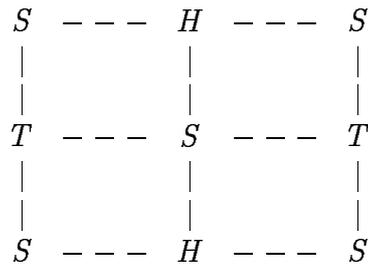


Abbildung 2.3: Die Elementarzelle einer Sattelstruktur aus Sätteln ( $S$ ) und Extrema (Hochs ( $H$ ) und Tiefs ( $T$ ))

Wir wollen nun die Struktur anhand energetischen Überlegungen diskutieren. Wegen des negativen Moduls  $\bar{\kappa}$  werden die Sättel einen negativen Beitrag zur Biegeenergie leisten. Von den Extrema ist dies nicht zu erwarten, da hier der  $H^2$ -Term dominieren wird. Betrachten wir zunächst eine einzelne in der Ebene eingebettete Sattelstruktur ohne die periodischen Randbedingungen. Dann sind die äußeren Sättel in Abbildung 2.3 wahrscheinlich nicht als "echte" Sättel ausgeprägt, sondern gehen in der die Struktur umgebenden Ebene auf. In diesem Fall muß aber der zentrale Sattel die Energie aller vier Extrema kompensieren. Es ist energetisch günstiger, wenn zwei Sättel sich ein Extremum teilen. Die Sattelstruktur wird sich also kooperativ verhalten. Im Idealfall wird auf einen Sattel genau ein Extremum kommen. Dies legt eine periodische Struktur nahe. Eine solche wurde auch in dieser Arbeit bei der Simulation vorausgesetzt.

Wenden wir uns nun der genauen Struktur der Sattelstruktur zu. Ihre Extrema haben sowohl eine positive Gaußsche als auch eine positive mittlere Krümmung. Sie werden also einen positiven Beitrag zur Energie der Struktur leisten. Da der Modul des  $K^2$ -Terms kleiner als der des  $H^2$ -Terms ist, wird letzterer wahrscheinlich dominieren. Die Energie wird daher wegen der Skaleninvarianz dieses Terms kaum von der Größe der Extrema abhängen.

Die Sättel senken nun die Energie der Struktur ab. Hier trägt nur der  $K^2$ -Term zur Energie bei, da  $H$  nahezu verschwindet. Ist dieser Beitrag stärker als der der Extrema, so haben wir eine Struktur mit negativer Energie. Der Beitrag des  $K^2$ -Terms ist um so stärker, je größer die Krümmungen, je "schärfer" also die Sättel dort sind. Es ist demnach eine Struktur mit scharfen Sätteln und breiten Extrema zu erwarten.

Zu erwarten sind Sattelstrukturen von der in Abbildung 2.3 gegebenen Form. Sie werden sich aber vorzugsweise in einem periodischen Gitter anordnen. Die Existenz

dieser Struktur ist wegen des erweiterten Energiefunktionals

$$g = 2\kappa_c c_0 H + 2\kappa_c H^2 + \bar{\kappa} K + \bar{\kappa} K^2 \quad (2.36)$$

und wegen des negativen Moduls  $\bar{\kappa}$  wahrscheinlich.



# Kapitel 3

## Minimierungsalgorithmen

Ziel dieser Untersuchungen war es, neue Membranformen durch numerische Minimierung der Biegeenergie zu finden. In diesem Kapitel soll nun ein grober Überblick über die möglichen Verfahren gegeben und die Grundlagen zu den benutzten Algorithmen erläutert werden.

### 3.1 Deterministische und Monte-Carlo-Algorithmen im Vergleich

Es gibt zwei Typen von numerischen Verfahren zur Lösung eines Problems:

- deterministische Verfahren

Bei einem deterministischen Verfahren ist das Ergebnis eines jeden Rechenschrittes eindeutig aus seinen Anfangswerten bestimmt. Es werden entweder analytische Formeln bzw. Näherungen oder eindeutige Strategien benutzt, um das Problem zu lösen. Der Fehler dieser Verfahren läßt sich analytisch abschätzen.

- Monte-Carlo-Verfahren

Bei diesen Verfahren werden stochastische Methoden verwendet. Deshalb ist das Ergebnis eines Rechenschrittes nicht eindeutig aus seinen Anfangswerten bestimmt. Der Fehlerbegriff ist daher zum Teil der Wahrscheinlichkeitstheorie entnommen. Durch die Benutzung von Monte-Carlo-Verfahren gewinnt man meistens im Vergleich zu deterministischen Verfahren an Genauigkeit und/oder an Geschwindigkeit bei der Lösung des Problems.

### Vergleich der Fehlerabschätzung

Der Fehler eines Verfahrens hängt natürlich nicht nur von der Art des Verfahrens ab, sondern auch von der Klasse<sup>1</sup> der Verfahren  $\mathbf{Q}$  und der Klasse  $F$  der Funktionen, auf der das Problem gelöst werden soll. Am Beispiel der Integration soll kurz der unterschiedliche Ansatz beider Typen erläutert werden:

Deterministische Integrationsalgorithmen sind beispielsweise die Rechteck- oder die Trapezregel:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{i=1}^N f(x_i)\Delta x \quad (\text{Rechteckregel})$$

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{i=1}^N \frac{f(x_{i-1})+f(x_i)}{2}\Delta x \quad (\text{Trapezregel})$$

$$\text{mit} \quad \Delta x = \frac{b-a}{N}$$

$$x_i = a + i\Delta x$$

$$N = \text{Zahl der Stützstellen}$$

Der Fehler  $e^{det}$  eines solchen deterministischen Verfahrens  $Q$  ist für eine gegebene Funktion  $f$  wie folgt definiert:

$$e^{det}(f, Q, f) = |ff - Q(f)|$$

Das erste Argument des Fehlers in dieser Gleichung gibt das Problem an, das numerisch gelöst und dessen Fehler bestimmt werden soll. Hier betrachten wir die Integration einer Funktion. Dies wird durch das Integrationssymbol bezeichnet. Diesen Fehler kann man nun analytisch abschätzen.

Der Fehler eines Integrationsverfahrens  $Q$  für eine Funktionenklasse  $F$  ist das Supremum aller Fehler, die bei Anwendung dieses Verfahrens auf eine Funktion dieser Klasse auftreten<sup>2</sup>.

$$e^{det}(f, Q, F) = \sup_{f \in F} |ff - Q(f)|$$

Daraus kann man den Fehler des optimalen, deterministischen Integrationsalgorithmus mit  $N$  Stützstellen auf der Funktionenklasse  $F$  bestimmen. Da man sich für den Fehler des optimalen Verfahrens interessiert, nimmt man das Infimum der Menge der Fehler aller Verfahren

$$e_N^{det}(f, F) = \inf_{Q \in \mathbf{Q}_N} \sup_{f \in F} |ff - Q(f)|$$

Die Klasse  $\mathbf{Q}_N$  bezeichnet dabei die Klasse aller deterministischen Integrationsverfahren, die  $N$  Stützstellen verwenden.

---

<sup>1</sup>Innerhalb der beiden Algorithmustypen kann man noch verschiedene Klassen von Verfahren unterscheiden.

<sup>2</sup>Man nimmt also den ungünstigsten Fall für den Fehler des Verfahrens.

Unter einem *Monte-Carlo-Verfahren* versteht man die Anwendung eines Wahrscheinlichkeitsmaßes  $P$  auf dem Raum der zur Lösung eines Problems möglichen deterministischen Verfahren. Die verschiedenen Monte-Carlo-Algorithmen unterscheiden sich durch die Wahl dieses Wahrscheinlichkeitsmaßes. Jedem der (im allgemeinen überabzählbar vielen) Verfahren wird eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet. Diese Verfahren sind dabei nicht grundsätzlich verschieden. Am Beispiel der Integration soll dies verdeutlicht werden: Jede Summe über die Funktionswerte an  $N$  zufällig gewählten Stützstellen mit geeignete oder zufällig gewählten Gewichten  $\alpha_i$  stellt ein eigenes Verfahren dar.

$$Q(f) = \sum_{i=1}^N \alpha_i f(x_i) \quad x_i \in [a, b] \text{ zufällig gewählt}$$

Aus der Menge dieser Verfahren wird nun ein Verfahren  $Q$  mit der Wahrscheinlichkeit  $P(Q)$  gezogen. Der Fehler der Integration einer Funktion  $f$  für ein Wahrscheinlichkeitsmaß  $P$  (also ein Monte-Carlo-Verfahren) ergibt sich zu:

$$e^{mc}(f, P, f) = \sqrt{\int |ff - Q(f)|^2 dP(Q)}$$

Der Fehler der optimalen Monte-Carlo-Integration mit  $N$  Stützstellen beträgt dann:

$$e_N^{mc}(f, F) = \inf_P \sup_{f \in F} \{e(f, P, f)\}$$

Zu jedem deterministischen Integrationsverfahren kann man ein analoges Monte-Carlo-Verfahren entwickeln[23]. Dies geschieht geeignete Einschränkung der Auswahl der Gewichte und der Stützstellen. Dadurch erreicht man, das der Fehler des Monte-Carlo-Verfahrens mindestens so klein wie der des deterministischen Verfahrens ist. Wegen des stoachstischen Charakters der Monte-Carlo-Verfahren verringert sich der Fehler sogar noch um einen Faktor  $\sqrt{N}$ . Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Monte-Carlo-Integrationen wegen ihres stoachstischen Charakters auch Beiträge zum Integral mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erfassen, die bei deterministischen Verfahren neben den Stützstellen liegen. Für die Fehlerabschätzung ist aber gerade diese Situation relevant.

Natürlich gibt es in beiden Klassen Minimierungsalgorithmen. Soll jedoch ein globales Minimum gefunden werden, so läßt sich zeigen, daß dazu in einem  $n$ -elementigen Raum  $n$  Rechnungen nötig sind [23].

## 3.2 Deterministische Algorithmen

In einem Computermodell wird jeder Konfigurationsraum wegen der endlichen Genauigkeit des Computers auf ein Gitter abgebildet. Um nun ganz sicher sein zu können, daß das globale Minimum gefunden wird, könnte man den Funktionswert an jedem Punkt des Konfigurationsraumes berechnen. Der Punkt des Konfigurationsraumes, der den kleinsten Wert hat, ist dann (auf dem Gitter) das globale Minimum. Offenbar sind die dazu nötigen Rechnungen aber nicht in einer vertretbaren Zeit durchzuführen<sup>3</sup>.

Um die notwendige Rechenzeit der Rechenkapazität der Computer anzupassen, könnte man den folgenden Absteigealgorithmus verwenden:

Man wählt einen beliebigen Startpunkt im Konfigurationsraum (Anfangskonfiguration) und vergleicht dessen Funktionswert mit dem seiner Nachbarn. Als neue Konfiguration wählt man die mit dem kleineren Funktionswert. Dies wird solange (mit ggf. sich verfeinerndem Gitter) wiederholt, bis keine Optimierung der Funktion mehr möglich ist. Die so gefundene Konfiguration ist also offenbar ein lokales Minimum. Es ist aber keine Aussage darüber möglich, ob es sich dabei auch um ein globales Minimum handelt.

Falls die Funktion lokal definiert ist<sup>4</sup>, kann man dies ausnutzen, indem nur solche Nachbarn betrachtet werden, die sich in genau einer Variablen der Funktion unterscheiden. Dadurch läßt sich nochmals Rechenzeit sparen. Im Ergebnis führt das zu einem Algorithmus, der dem Metropolis-Algorithmus (siehe 3.3.2) sehr ähnlich ist.

## 3.3 Monte-Carlo-Algorithmen

Das Auffinden des Minimus einer Funktion ist nur eine spezielle Anwendung der hier diskutierten Monte-Carlo-Algorithmen. Alle Problem, die sich durch Simulation eines statistischen Systems lösen lassen, können mit diesen oder verwandten Algorithmen bearbeitet werden. Grundlage dafür ist die Theorie der Markovprozesse.

### 3.3.1 Markovprozesse

Betrachtet wird ein System, das Zustände  $x, y, \dots$  aus einem Konfigurationsraum  $\mathbf{X}$  annehmen kann. Jeder dieser Zustände ist mit der Wahrscheinlichkeit  $p(x, t)$  realisiert. Befindet sich das System in einem Zustand  $x$ , so hat es die Wahrscheinlichkeit  $P_{xy}(t)$ , in einen Zustand beliebigen  $y$  überzugehen. Im allgemeinen Fall wird  $\mathbf{X}$  überabzählbar viele Elemente besitzen und die Übergangswahrscheinlichkeit durch einen Operator

---

<sup>3</sup>In dieser Diplomarbeit hätten pro Parametersatz über  $(2^{64})^{256} \approx 10^{5500}$  Konfigurationen durchgerechnet werden müssen!!!

<sup>4</sup>Der Funktionswert an einer Stelle hängt nur von einer kleinen Umgebung um diese Stelle ab. Es gibt also keine Fernwirkung.

$\mathbf{P}(t)$  gegeben sein. Dieser Operator überführt die Verteilung  $p(x, t)$  in die Verteilung  $p(x, t + \Delta t) = \mathbf{P}(t)p(x, t)$ . Damit definiert  $\mathbf{P}$  einen *Markovprozeß*. Gemäß der durch  $\mathbf{P}$  induzierten Übergangswahrscheinlichkeit kann zu jedem Zustand  $\xi_i \in \mathbf{X}$  ein Nachfolgestand  $\xi_{i+1} \in \mathbf{X}$  ausgewählt werden. Die Folge der  $\xi_i \in \mathbf{X}$  wird *Markovkette* genannt.

Im Computermodell ist der Konfigurationsraum  $\mathbf{X}$  wegen der begrenzten Genauigkeit eines Computers endlich. Deshalb bilden die Übergangswahrscheinlichkeiten eine Matrix  $\mathbf{P} = (P_{xy})$ .

Es gelten folgende Normierungsbedingungen:

$$\sum_{x \in \mathbf{X}} p(x) = 1 \quad (\text{Das System muß in irgendeinem Zustand aus } \mathbf{X} \text{ sein.}) \quad (3.1)$$

$$\sum_{y \in \mathbf{X}} P_{xy} = 1 \quad (\text{Schließlich muß das System irgendwohin gehen.}) \quad (3.2)$$

Im allgemeinen ist die Matrix  $\mathbf{P}(t)$  zeitabhängig. Wenn das nicht zutrifft, spricht man von einem *stationärem Markovprozeß*<sup>5</sup>. Im weiteren wollen wir uns auf diesen beschränken. Eine detaillierte Darstellung von Markovprozessen (insbesondere auch von zeitabhängigen) findet sich in [24].

### Eigenschaften von Markovprozessen

- Aus der Zeitunabhängigkeit ergibt sich sofort auch die zeitliche Translationsinvarianz von Erwartungswerten (Beschreibung siehe 3.3.4). Ein Erwartungswert ist also vom Zeitpunkt, zu dem seine Messung begonnen wird, unabhängig.
- Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Elementen des Konfigurationsraumes ist unabhängig von der Zahl der Schritte, die in der Markovkette dafür gebraucht wurden[24]. Es gilt also

$$\begin{aligned} P_{xy} &= \sum_{z \in \mathbf{X}} P_{xz} P_{zy} \\ \Rightarrow P_{xy} &= \sum_{z_1 \in \mathbf{X}} \dots \sum_{z_k \in \mathbf{X}} P_{xz_1} P_{z_1 z_2} \dots P_{z_k x} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt also nur von der Ausgangs- und der Endkonfiguration ab.

- Die durch  $\mathbf{P}$  vermittelte Abbildung ist bzgl. einer geeigneten Metrik  $d$  kontrahierend[24]:

$$d(\mathbf{P}p_1, \mathbf{P}p_2) \leq \alpha d(p_1, p_2)$$

- mit
- $0 < \alpha < 1$ ,
  - $p_1, p_2$  beliebige Verteilungen über  $\mathbf{X}$
- und
- $d(p_1, p_2) = \sum_{x \in \mathbf{X}} |p_1(x) - p_2(x)|$

<sup>5</sup>Die  $\xi_i$  bilden weiterhin eine Folge über der Zeit. Nur die Übergangswahrscheinlichkeiten ändern sich nicht.

Damit ist die Folge  $\tilde{p}_k = \mathbf{P}^k \tilde{p}_0$  für eine beliebige Anfangsverteilung  $\tilde{p}_0$  eine Cauchy-Folge. Besitzt nun  $\mathbf{P}$  eine Invariante  $p_{inv}$  (hat also die Abbildung einen Fixpunkt), so konvergiert die Folge  $\tilde{p}_k$  gegen  $p_{inv}$ :

$$\begin{aligned} d(\tilde{p}_{k+1}, p_{inv}) &= d(\mathbf{P}\tilde{p}_k, \mathbf{P}p_{inv}) < \alpha d(p_k, p_{inv}) \\ &< \alpha^{k+1} d(p_0, p_{inv}) \\ &< 2\alpha^{k+1} \end{aligned}$$

### 3.3.2 Der Metropolis-Algorithmus

Der hier verwendete und im folgenden diskutierte Metropolisalgorithmus wurde von Physikern entwickelt. Deshalb sind viele Begriffe an die Physik angelehnt. Metropolisalgorithmen sind Markovprozesse, die Verteilungen  $p(x)$  auf einem Konfigurationsraum  $\mathbf{X}$  simulieren. Im engeren Sinne wird mit Metropolisalgorithmus ein Algorithmus aus dieser Klasse mit spezieller Matrix  $\mathbf{P}$  bezeichnet.

Damit ein stationärer Markovprozess eine gegebene Verteilung  $p(x)$  simuliert, muß die Matrix  $\mathbf{P}$  einige zusätzliche Bedingungen erfüllen:

- "detailed balance"

Da wir wieder auf einem Gitter arbeiten, ist  $p(x)$  als Vektor darstellbar. Damit die Verteilung  $p(x)$  simuliert werden kann, sollte sie eine Invariante der Matrix  $\mathbf{P}$  sein:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}p &= p \\ \Rightarrow p(x_k) &= \sum_{x_i \in \mathbf{X}} p(x_i) \mathbf{P}_{ik} \\ &= p(x_k) \sum_{x_i \in \mathbf{X}} \frac{p(x_i)}{p(x_k)} \mathbf{P}_{ik} \\ \Rightarrow \sum_{x_i \in \mathbf{X}} \frac{p(x_i)}{p(x_k)} \mathbf{P}_{ik} &= 1 \end{aligned}$$

Dies läßt sich erfüllen, wenn man folgende Bedingung an die Elemente von  $\mathbf{P}$  stellt:

$$\frac{\mathbf{P}_{ik}}{\mathbf{P}_{ki}} = \frac{p(x_k)}{p(x_i)} \quad (3.4)$$

Dadurch wird die Summe auf die Zeilensumme (siehe Gleichung 3.2) zurückgeführt. Diese Bedingung wird "detailed balance" genannt[25].

Der Metropolis-Algorithmus verwendet nun folgende Matrix  $\mathbf{P}$  :

$$P_{xy} = \begin{cases} Q_{xy} \times 1 & p_x \leq p_y \wedge x \neq y \\ Q_{xy} \times \frac{p_y}{p_x} & p_x > p_y \wedge x \neq y \\ 1 - \sum_{\substack{y \in \mathbf{X} \\ y \neq x}} P_{xy} & x = y \end{cases} \quad (3.5)$$

Die Matrix  $\mathbf{Q}$  enthält die Auswahlwahrscheinlichkeit für den Zustand  $y$  vom Zustand  $x$  aus. Naheliegenderweise sollte diese nur von  $x$  und  $y$ , jedoch nicht von der Richtung abhängen. Somit ist also  $\mathbf{Q}$  symmetrisch. Dadurch kürzt sich  $\mathbf{Q}$  aus der Gleichung (3.4) heraus. Der Rest von  $\mathbf{P}$  erfüllt aber die "detailed balance". Im Übergangselement  $P_{xx}$  werden alle verworfenen Übergänge  $x \rightarrow y$  und der direkte "Übergang" (wenn gemäß  $\mathbf{Q}$   $x \rightarrow x$  ausgewählt wird) zusammengefaßt. Dadurch ist die Normierung der Zeilensumme (3.2) gewährleistet.

Neben dem Metropolis-Algorithmus gibt es noch weitere Verfahren (d.h. Matrizen  $\mathbf{P}$ ), die die "detailed balance" erfüllen, z.B. das Wärmebadverfahren[25], der Clusteralgorithmus nach Wolff[26] etc.

- Ergodizität

In der Theorie der Markovprozesse kann jede Konfiguration  $y$  aus der Konfiguration  $x$  in einem Schritt mit nicht verschwindender Wahrscheinlichkeit erreicht werden. Im Computermodell ist dies nicht unbedingt realisierbar<sup>6</sup>. Wegen Gleichung (3.3) genügt es, wenn eine beliebige Konfiguration  $y$  in  $n_y$  Schritten mit nicht verschwindender Wahrscheinlichkeit aus jeder anderen Konfiguration aus  $\mathbf{X}$  erreichbar ist und die Menge  $\{n_y | z \in \mathbf{X}\}$  ein Supremum besitzen. Da im Computermodell der Konfigurationsraum endlich ist, existiert dieses Supremum. Es reicht also, daß jede Konfiguration in endlich vielen Schritten mit nicht verschwindender Wahrscheinlichkeit erreichbar ist. Diese Bedingung führt dazu, daß das System *ergodisch* ist[25].

Algorithmen, die alle drei Bedingungen

- normierte Zeilensummen
- detailed balance
- Ergodizität

erfüllen, simulieren ihre "erzeugende" Verteilung  $p(x)$ .

Durch den Konfigurationsraum  $\mathbf{X}$ , den Operator bzw. die Matrix  $\mathbf{P}$  und die Verteilung  $p(x)$  wird ein zu simulierendes System definiert. Dieses System kann z.B. das Computermodell eines physikalischen Systems sein. Durch den Metropolisalgorithmus wird dieses System in seinen stochastischen Aspekten simuliert.

### Vergleich mit deterministischen Algorithmen

In ihrer Umsetzung sind diese Algorithmen dem oben beschriebenen Absteigealgorithmus (siehe 3.2) ähnlich. Auch hier werden Nachbarkonfigurationen miteinander

---

<sup>6</sup>Der Konfigurationsraum kann so groß werden, daß nicht alle Elemente von jedem anderen erreichbar sind. Darüber hinaus kann es zur Optimierung der Rechengeschwindigkeit sinnvoll sein, die "direkte Reichweite" zusätzlich einzuschränken.

verglichen. Es sind jedoch immer genau zwei, nämlich die alte und eine *zufällig* gewählte Nachbarkonfiguration. Vor allem ist jedoch die Übergangsbedingung anders: Auch wenn die neue Konfiguration einen höheren Funktionswert hat, wird sie noch mit der Wahrscheinlichkeit  $P_{alt,neu}$  angenommen. Dadurch finden diese Algorithmen im Gegensatz zum Absteigealgorithmus jedoch nach einiger Zeit aus jedem Minimum wieder heraus. Sie erreichen somit jedes Minimum. Allerdings wird im allgemeinen die "Endkonfiguration" keine Konfiguration mit minimalem Funktionswert sein.

Auch hier kann man wieder die Lokalität der Funktion ausnutzen. Wenn zum Beispiel  $f = f(g(x, y))$  und  $f$  in  $(x, y)$  lokal ist, kann man für jeden Gitterpunkt  $(x, y)$  eine Nachbarkonfiguration bilden und den entsprechenden Übergang ausführen. Dies wiederholt man für jeden Gitterpunkt  $(x, y)$ . Ein solcher "Felddurchlauf" wird *sweep* genannt und als Zeiteinheit benutzt.

### Metropolis als Minimierungsalgorithmus

Verwenden wir nun die Boltzmannverteilung<sup>7</sup>:

$$p = e^{-\frac{f}{T}} \quad (3.6)$$

Bei dieser Verteilung sind Zustände mit kleinerem Funktionswert wahrscheinlicher als mit größerem. Das bedeutet, daß der Algorithmus, falls die Zustandsdichte dort nicht zu klein ist<sup>8</sup>, meist Konfigurationen in der Nähe des globalen Minimums auswählt. Bei einem globalen Minimum wird also die Verweilzeit am größten sein. Diese Eigenschaft kann zur Bestimmung des Minimums verwendet werden. Diese Verweilzeiten hängen jedoch von dem Steuerparameter  $T$  (im allgemeinen der Temperatur bzw. der thermischen Energie  $kT$ ) ab. Je größer dieser ist, desto kürzer werden die Verweilzeiten in einem Minimum.

Bei den bisherigen Überlegungen wurde vorausgesetzt, daß das System im Gleichgewicht ist. Der Begriff des Gleichgewichtes ist dabei an den der statistischen Physik angelehnt. Im Gleichgewicht bewegen sich die Werte aller Observablen des Systems (vor allem der Funktionswert) in der Nähe ihres "thermischen" Erwartungswertes.

Bei großem Steuerparameter wird die Verweilzeit in einem Minimum verhältnismäßig klein sein. Bei lokalen Minima ist dies auch erwünscht. Beim globalen Minimum sollte die Verweilzeit möglichst groß sein, was durch einen kleinen Wert des Steuerparameters erreicht werden kann. Die geschickte Wahl dieses Parameters ist entscheidend für das Auffinden der Minima. Durch die in Abschnitt 3.3.3 Erweiterung kann man aber dieses Problem umgehen. Der Algorithmus, den man dann erhält, heißt *Simulated Annealing*.

---

<sup>7</sup>Im physikalischen Zusammenhang ist natürlich die Funktion  $f$  die Energie des Zustandes und der Steuerparameter  $T$  die thermische Energie  $kT$ .

<sup>8</sup>Wenn die Zustandsdichte in einem Minimum klein ist, wird der Algorithmus häufig versuchen diesem zu entkommen. Dadurch wird die Verweilzeit in diesem Minimum gemessen an seiner Tiefe relativ klein sein. Außerdem wird der Algorithmus relativ lange brauchen, es zu finden.

### 3.3.3 "Simulated Annealing"

"*Simulated Annealing*" ist eine Aneinanderreihung mehrerer Metropolisläufe mit fallenden Werten des Steuerparameters  $T$ . Die Endkonfiguration eines Laufes ist dabei die Startkonfiguration des nächsten. Begonnen wird bei großen Werten des Steuerparameters. Hier ist das System noch nicht sehr stark lokalisiert. Dennoch ist die Verweildauer am globalen Minimum verglichen mit anderen Bereichen des Konfigurationsraumes auch jetzt am größten. Durch Absenken des Steuerparameters wird diese kontinuierlich erhöht, bis bei sehr kleinem  $T$  die Wahrscheinlichkeit, das Minimum zu verlassen, verschwindend gering ist.

Da ein Minimum gesucht ist, kann man, wenn man eine Konfiguration in der Nähe des gesuchten Minimums kennt oder ahnt, diese als Startkonfiguration wählen und mit einer niedrigeren Temperatur beginnen. Wenn diese Wahl geschickt war, wird der Algorithmus mit großer Wahrscheinlichkeit direkt in das Minimum hineinlaufen. Dadurch läßt sich einiges an Rechenzeit einsparen.

Die Bestimmung des Minimums beim "Simulated Annealing -Algorithmus" erfolgt erst dann genau, wenn die Temperatur  $kT = 0$  erreicht ist. Vorher sind im System immer noch Fluktuationen vorhanden. Diese können sich verschieden stark bemerkbar machen. In Kapitel 6 zeigt sich, daß die Fluktuationen auf der Oberfläche zwar nicht mehr wahrnehmbar sind (ihre Amplitude ist deutlich kleiner als die der Struktur), in der Energie aber noch ein deutlicher Abfall zu bemerken ist. Er ist proportional zur Änderung der thermischen Energie.

### 3.3.4 Die Autokorrelationszeit

Die Startkonfiguration wird in der Regel keine Gleichgewichtskonfiguration sein, d.h., die Werte der Observablen werden noch deutlich von ihren "thermischen" Erwartungswerten abweichen. Der Algorithmus wird einige Zeit benötigen, um das Gleichgewicht einzustellen. Erst dann sind Aussagen über Minima etc. möglich. Diese Thermalisierungszeit  $\tau$  ist jedoch nicht für alle Observablen die gleiche.

Um diese Zeit zu ermitteln, betrachten wir zunächst die Korrelation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Konfigurationen. Diese werden noch stark miteinander korreliert sein (Bei der Membran zum Beispiel wird sich die Auslenkung an vielen Punkten nicht geändert haben.). Sind zwei Zustände im Abstand<sup>9</sup>  $k$  unkorreliert, so gilt für eine beliebige Observable  $O$ :

$$\begin{aligned} \langle O_i O_{i+k} \rangle &= \langle O_i \rangle \langle O_{i+k} \rangle \\ &= \langle O_i \rangle^2 \end{aligned}$$

Die zweite Gleichung wird mit Hilfe der zeitlichen Translationsinvarianz gewonnen. Damit erhält man für unkorrelierte Zustände:

$$\Rightarrow \langle O_i O_{i+k} \rangle - \langle O_i \rangle^2 = 0 \quad (3.7)$$

<sup>9</sup>Die Indizes bezeichnen das Element der Markovkette und repräsentieren so die Zeit.

Sind die beiden Zustände jedoch korreliert, gilt (3.7) nicht mehr. Im Extremfall vollständiger Korrelation ( $k = 0$ ) wird aus (3.7) die Varianz:

$$\sigma^2 = \langle O_i^2 \rangle - \langle O_i \rangle^2 \neq 0$$

Normiert man die Gleichung (3.7), so erhält man die Autokorrelationsfunktion  $A(k)$ . Für völlig korrelierte Zustände hat sie den Wert 1, für völlig unkorrelierte den Wert 0. Alle anderen Fälle ordnen sich dazwischen ein. Sie mißt also die normierte Stärke der Korrelation.

$$A(k) = \frac{\langle O_i O_{i+k} \rangle - \langle O_i \rangle^2}{\langle O_i^2 \rangle - \langle O_i \rangle^2} \quad (3.8)$$

Für hinreichend große  $k$  fällt  $A(k)$  exponentiell mit einer charakteristischen Zeit  $\tau_0$  (Autokorrelationszeit) ab [27]:

$$A(k) \sim e^{-\frac{k}{\tau_0}}$$

Da wir eine Computersimulation betrachten, müssen wir die thermischen Erwartungswerte durch entsprechende Schätzungen - die sogenannten Monte-Carlo-Erwartungswerte - ersetzen. Diese sind der Mittelwert über  $N$  Werte von  $O$ . Da aber aufeinanderfolgende Werte miteinander korreliert sind, wird der Mittelwert über Werte von  $O$  im Abstand  $M$  zueinander gebildet. Dabei muß  $M$  größer als die Autokorrelationszeit sein.

$$\langle O_i \rangle = \sum_{j=0}^{NM} O_{jM+i}$$

Bei der Messung von  $A(k)$  ist die Autokorrelationszeit  $\tau_0$  aber noch unbekannt. Deshalb führt man die Messung für verschiedene und große  $M$  aus. Wenn  $A(k)$  von  $M$  unabhängig wird, hat man die richtige Größenordnung erreicht.

Aus der Autokorrelationszeit kann man nun auf die Thermalisierungszeit schließen. Als Faustregel gilt[27]:

$$\tau = \beta \tau_0 \quad 1 < \beta < 3$$

Die Länge eines Metropolislaufes  $\tau_M$  sollte etwa  $\tau$  sein.

# Kapitel 4

## Die numerische Realisierung

In diesem Kapitel sollen die differentialgeometrischen, elastizitätstheoretischen und numerischen Ergebnisse zusammengefaßt werden. Dabei werden noch einige numerische Detailfragen geklärt, die sich aus der speziellen Situation ergeben haben.

### 4.1 Realisierung des physikalischen Modells auf dem Computer

Die Membran wurde als Funktion  $z(u, v)$  auf einem quadratischen  $N \times N$  Gitter beschrieben. Die Membranoberfläche wird dabei durch  $\vec{x}(u, v) = \begin{pmatrix} x(u) \\ y(v) \\ z(u, v) \end{pmatrix}$  parametrisiert. Durch  $x(u) = \frac{L}{N}u$  und  $y(v) = \frac{L}{N}v$  wird das Gitter in die Parametrisierung eingeführt, wobei  $L$  die physikalische Kantenlänge des Systems ist. Die Parameter  $u, v \in [0, \dots, N - 1]$  geben den Gitterplatz an. Damit entspricht die Darstellung der Membran einer Monge-Darstellung (A.2) auf einem Gitter. Die Größe des Gitters wurde auf  $N = 16$  festgelegt. Diese Größe ist ein Kompromiß, der eine ausreichende Genauigkeit bei akzeptablen Rechenzeiten ermöglichen soll.

Die zu minimierende Funktion ist die um Dehnung erweiterte Biegeenergie, in der in Kapitel 2 aus der Elastizitätstheorie gewonnenen und später in Kapitel 5 erweiterten Form. Das Integral geht dabei in die Summe über alle Gitterpunkte über. Das Integrationsmaß  $dA$  wird durch die Fläche  $\Delta A$  am Gitterpunkt ersetzt.

$$E = E(z(u, v)) = \sum g(z(u, v))\Delta A(z(u, v)) = \sum g(u, v)\Delta A(u, v)$$

Da keine Kräfte zwischen den Molekülen berücksichtigt wurden, also eine kontinuierliche Theorie zugrunde liegt, kann der Gitterabstand beliebig fein, auch feiner als der

Molekülabstand<sup>1</sup>, gewählt werden. Damit kann die Kantenlänge des Systems frei als Parameter eingestellt werden.

Um Rechenzeit zu sparen, wurden für jeden Gitterpunkt alle Ableitungen, alle Krümmungen, die Metrik und die lokale Energie in einem Datenfeld gespeichert. Neben diesem Hauptdatenfeld wurde ein zweites, kleineres Datenfeld zur Speicherung der jeweiligen lokalen Daten verwendet. Nach jeder Änderung der Auslenkung eines Aufpunktes wurde der komplette Datensatz für diesen Punkt und seine Nachbarpunkte in das kleinere Datenfeld kopiert. Dabei wurden Nachbarpunkte, deren Indizes außerhalb des Feldes lagen (z.B.  $u = N$  oder  $u = N + 1$ ), wegen der periodischen Randbedingungen von der anderen Seite des Hauptdatenfeld ( $u = 0$  statt  $u = N$ ) entnommen. Der geänderte Punkt lag immer in der Mitte des Datenfeldes. Dadurch vereinfachte sich die Berechnung der lokalen Energieänderung, da die Indizes der an der Berechnung beteiligten Punkte, nicht erst aufwendig bestimmt werden mußten. Da im Metropolisalgorithmus nicht jede Änderung Bestand hat, stehen so ggfs. die alten Daten weiterhin zur Verfügung.

## 4.2 Die verwendeten Algorithmen

Der hauptsächlich eingesetzte Algorithmus war "Simulated Annealing". Zur Messung der Energiebarriere und bei der Betrachtung einer Membran unter Spannung wurde aber auch der reine Metropolisalgorithmus eingesetzt. Bei der Überprüfung der analytischen Ergebnisse in 6.3.2 wurde auf den deterministischen Absteigealgorithmus (siehe 3.2) zurückgegriffen.

### 4.2.1 Metropolisalgorithmus und "Simulated Annealing"

Um die Lokalität der Biegeenergie auszunutzen, wurde immer nur an einem Gitterpunkt die Auslenkung verändert. An Hand der daraus resultierenden Energieänderung wurde dann gemäß der Übergangsmatrix (3.5) entschieden, ob die Änderung verworfen oder übernommen wird. Als Steuerparameter wurde dabei die thermische Energie  $kT$  verwendet. Dies wurde für jeden Gitterpunkt wiederholt. Ein solcher Durchgang durch das ganze Gitter heißt sweep. Der ganze Prozeß wurde für eine gewisse Zeit (Metropolislaufänge) wiederholt. Die Metropolislaufänge wurde dabei so eingestellt, daß die Membran sich am Ende mit hoher Wahrscheinlichkeit im Gleichgewicht befand (siehe dazu auch 3.3.4 und 6.6.3).

Beim "Simulated Annealing"-Algorithmus (siehe Struktogramm in Abbildung 4.1) werden mehrere Durchläufe des Metropolisalgorithmus mit fallender thermischer Energie  $kT$  hintereinander ausgeführt. Die Endkonfiguration eines Laufes dient dabei als Anfangskonfiguration des nächsten. Die Zahl dieser Läufe wurde so gewählt, daß die

---

<sup>1</sup>Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, daß dies sogar notwendig ist.

verbleibenden thermischen Fluktuationen das Ergebnis nur noch unwesentlich beeinflussen.

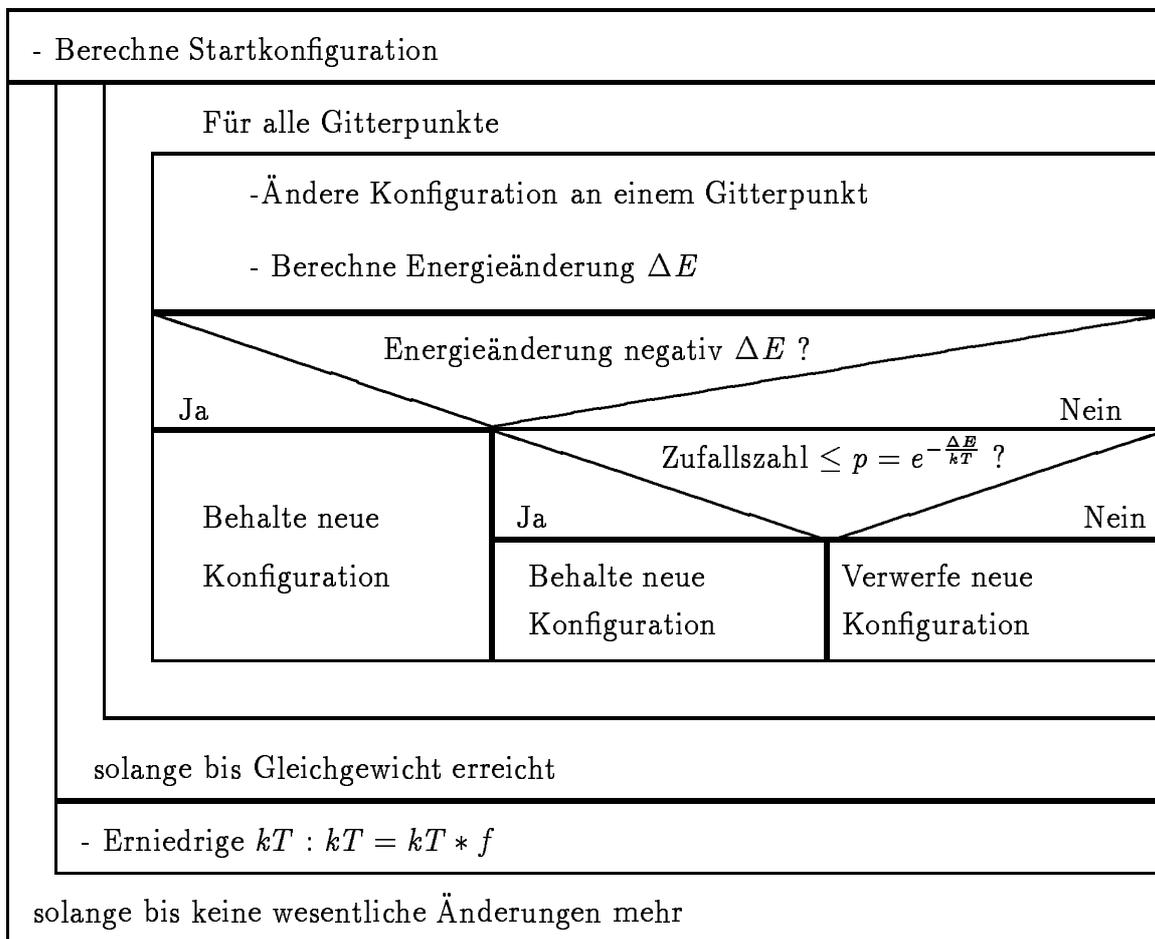


Abbildung 4.1: Struktogramm des Simulated – Annealing – Algorithmus

### Die Übergangsmatrix des zugrundeliegenden Markovprozesses

Es wurde die Übergangsmatrix des Metropolisalgorithmus (3.5) mit der Boltzmannverteilung verwendet. Die Auswahlwahrscheinlichkeit  $Q$  wurde dabei wie folgt angesetzt:

Da, um die Lokalität der Energie auszunutzen, die Auslenkung immer nur an einem Gitterpunkt geändert wurde, bekommt man für jeden Gitterpunkt eine andere Auswahlmatrix  $Q$ . Für den Ablauf des Algorithmusses ist dies unerheblich, da dadurch weder die Ergodizität noch die "detailed balance" gestört werden. Darüber hinaus wurden nur Änderungen der Auslenkung von  $-\Delta z$  bis  $+\Delta z$  zugelassen. Damit ist die Auswahlwahrscheinlichkeit für alle Konfigurationen Null, deren Unterschied zur Ausgangskonfiguration größer als die Änderung der Auslenkung um maximal  $\Delta z$  an dem einen Gitterpunkt ist. Auf den verbleibenden Konfigurationen wurde die Gleichverteilung gewählt, d.h., die Änderung der Auslenkung ist gleichverteilt auf dem Intervall  $[-\Delta z, \dots, \Delta z]$ . Die Beschränkung der Änderung der Auslenkung verhindert, daß

Konfigurationen mit großen lokalen - also physikalisch sinnlosen - Auslenkungen direkt erreicht werden können. Dadurch wird aber Rechengeschwindigkeit gewonnen. Solche Konfigurationen sind aber dennoch in endlich vielen Schritten mit nicht verschwindender Wahrscheinlichkeit erreichbar. Die Ergodizität ist also nicht verletzt.

### Rechengeschwindigkeit und Akzeptanzrate

Der Wert von  $\Delta z$  hat einen großen Einfluß auf die Akzeptanzrate. Anfangs war er mit der halben Kantenlänge der Membran (ca.  $4nm$ ) zu groß gewählt. Durch sehr kleine  $\Delta z_{max}$  werden dagegen auch physikalisch sinnvolle Auslenkungen unterdrückt. Das System entwickelt sich dann aber gleichmäßiger, so daß die größeren Auslenkungen trotzdem zustande kommen können.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß bei festem  $\Delta z$  die Thermalisierungszeit bei fallender Temperatur zunimmt und die Akzeptanzrate abnimmt. Bei konstanter Akzeptanzrate bleibt aber auch die Thermalisierungszeit konstant. Es zeigte sich, daß die Akzeptanzrate konstant gehalten werden kann, wenn für  $\Delta z_{max}$  gilt:

$$\Delta z_{max} = 1nm \times 2^{\log_{10}(\frac{kT}{kT_{nano}})} \quad (4.1)$$

Bei der Temperatur  $kT_{nano}$  nimmt  $\Delta z_{max}$  den Wert  $1nm$  an. Durch diesen Ansatz wird erreicht, daß die Metropolisauflänge  $\tau_M$  im wesentlichen von der Temperatur unabhängig ist. Im Gegensatz dazu findet sich in der Literatur häufig die Regel, daß  $\tau_M$  mit fallender Temperatur vergrößert werden muß. So findet sich in [28], daß bei jeder Temperaturänderung um einen Faktor die Metropolisauflänge um einen anderen geeigneten Faktor zu erhöhen sei. Nach [29] sollte folgender Zusammenhang zwischen aktueller Temperatur  $T$  und der Gesamtlaufzeit  $t$  bestehen:

$$T \geq \frac{const.}{\ln t} \quad \Leftrightarrow \quad t \geq e^{\frac{const.}{T}}$$

Beide Vorschläge tragen der Tatsache Rechnung, daß mit fallender Temperatur in der Regel die Akzeptanzrate zurückgeht. Diese Abnahme wird dann durch längere Laufzeiten kompensiert. Dabei sind dann aber die einzelnen Metropolisläufe nicht mehr optimal eingestellt. Der Ansatz (4.1) sorgt dafür, daß jeder Metropolislauf weiterhin mit optimaler Geschwindigkeit das System simuliert. Dadurch wird Rechenzeit eingespart. Eine solche Anpassung (4.1) ist aber nicht in allen Simulationen (z.B. beim Isingmodell) möglich, da ein kontinuierlicher Konfigurationsraum notwendig ist.

Während der Berechnungen<sup>2</sup> wurde die Akzeptanzrate kontinuierlich gemessen. Um stets eine gute Simulation zu gewährleisten wurde darauf geachtet, daß die Akzeptanzrate immer zwischen 30% und 60% lag. War dies nicht der Fall, wurde die Referenztemperatur  $kT_{nano}$  entsprechend korrigiert.

<sup>2</sup>Von den Berechnungen zu Kapitel 6 an.

## Die Anfangssituation

Als Startkonfiguration kamen verschiedene Konfigurationen zum Einsatz. Bei den ersten Untersuchungen wurden Ebene, "Pseudosättel" (siehe 5.1), Zufallssituationen und ein sogenannter modifizierter Cosinus (siehe Gleichung (6.1) und Abbildung 6.1) verwendet. Später, als bereits 2-Sattel-Strukturen (siehe 6.2 und Abbildungen 6.4 bis 6.7) gefunden worden waren, wurden die Ergebnisse vorheriger Rechnungen als Anfangssituation verwendet.

## Messung der Energie, Fläche und Amplitude

Energie und Fläche wurden während des Programmlaufs ständig neu berechnet, da von ihren Werten der weitere Programmablauf abhing. Sie wurden dabei ständig protokolliert. Die Amplitude  $a$  war in diesem Program als

$$a = \max_{\text{alle Gitterpunkte } (u,v)} |z(u, v)|$$

definiert. Sie wurde alle 1000 sweeps gemessen. Gegebenenfalls konnte diese auch kontinuierlich geschehen. Die Werte der Amplitude wurden dann protokolliert.

## 4.3 Die Berechnung der Energie

### 4.3.1 Berechnung der Ableitungen

Bei numerischen Berechnungen treten die Differenzenquotienten an die Stelle der Differentialquotienten. Aus der Taylorreihe einer Funktion  $f(x, y)$  um den Punkt  $(0, 0)$  kann man verschiedene Differenzenquotienten herleiten, indem man die Werte der Reihe bei  $f(nh, mh)$  ( $h =$  Gitterabstand) mit geeigneten Koeffizienten kombiniert. Man

erhält :

für die erste Ableitung :

$$1.1) \quad z_u(u, v) = \frac{z(u+h, v) - z(u-h, v)}{2h} \quad \text{2-Punkt-Formel}$$

$$1.2) \quad z_u(u, v) = \frac{-z(u+2h, v) + 8z(u+h, v) - 8z(u-h, v) + z(u-2h, v)}{12h} \quad \text{4-Punkt-Formel}$$

für die "rechtsseitige" erste Ableitung :

$$2.1) \quad z_{u+}(u, v) = \frac{z(u+h, v) - z(u, v)}{h} \quad \text{2-Punkt-Formel}$$

$$2.2) \quad z_{u+}(u, v) = \frac{-z(u+2h, v) + 4z(u+h, v) - 3z(u, v)}{2h} \quad \text{3-Punkt-Formel}$$

für die zweite Ableitung :

$$3.1) \quad z_{uu}(u, v) = \frac{z(u+h, v) - 2z(u, v) + z(u-h, v)}{h^2} \quad \text{"enge" 3-Punkt-Formel}$$

$$3.2) \quad z_{uu}(u, v) = \frac{z(u+2h, v) - 2z(u, v) + z(u-2h, v)}{4h^2} \quad \text{3-Punkt-Formel}$$

$$3.3) \quad z_{uu}(u, v) = \frac{-z(u+2h, v) + 16z(u+h, v) + z(u, v) + 16z(u-h, v) - z(u-2h, v)}{12h^2} \quad \text{5-Punkt-Formel}$$

für die gemischte zweite Ableitung :

$$4.1) \quad z_{uv}(u, v) = \frac{z(u+h, v+h)z(u-h, v+h)z(u+h, v-h)z(u-h, v-h)}{4h^2} \quad \text{4-Punkt-Formel}$$

Die linksseitigen Ableitungen  $z_{u-}$  werden analog gebildet.

Die verschiedenen Formeln für eine Ableitung unterscheiden sich in zweierlei Hinsicht:

- Je mehr Punkte verwendet werden, desto genauer stimmt der Differenzenquotient mit der Ableitung überein.
- Je mehr Punkte verwendet werden, desto höhere Forderungen werden an die Glattheit der Funktion gestellt.

Innerhalb der Simulation kann keinerlei Glattheit der Oberfläche vorausgesetzt werden. Bei Differenzenquotienten, die hohe Anforderungen an die Glattheit der zu differenzierenden Funktion stellen, kann die Abweichung vom Wert der Ableitung bei weniger glatten Funktionen groß werden. Solche Funktionen sind aber auch Elemente des Konfigurationsraumes. Sie sollten aber wegen ihrer hohen Energie vom Algorithmus in der Regel verworfen werden. Bei einigen dieser wenig glatten Funktionen lieferten die Differenzenquotienten mit höheren Anforderungen an die Glattheit zu kleine Werte, so daß für die Energie ebenfalls ein zu kleiner Wert berechnet wurde. Daher wurden nur die jeweils ersten Differenzenquotienten (Zeilen 1.1), 2.1), 3.1) und 4.1) ) verwendet. Ein wesentlicher Verlust an Genauigkeit war nicht festzustellen.

Mit diesen Differenzenquotienten wurden dann mittels der im Anhang A angegebenen Formeln die Krümmungen berechnet.

### 4.3.2 Berechnung der Fläche

Die Fläche  $\Delta A$  der Membran an einem Gitterpunkt wird aus der Metrik  $\gamma$  und der projizierten Fläche  $\Delta A_{proj.}$  an diesem Gitterpunkt berechnet:

$$\Delta A = \gamma \Delta A_{proj.} \quad (4.2)$$

$$\text{mit } \gamma = \sqrt{1 + z_u^2 + z_v^2} \quad (4.3)$$

Bei symmetrischen, scharfen Extrema verschwinden jedoch die Ableitungen  $x_u$  und  $x_v$ . Daher wird die Metrik  $\gamma \approx 1$  und damit  $\Delta A \approx \Delta A_{proj.}$ . Die Fläche der Membran in der Umgebung dieses Extremums ist jedoch größer als die entsprechende projizierte Fläche. Dieser Flächenzuwachs wird so vollkommen vernachlässigt. Deshalb wurde für die Metrik eine modifizierte Formel mit rechts- und linksseitigen Ableitungen verwendet:

$$\gamma = \sqrt{1 + \frac{z_{u+}^2 + z_{u-}^2}{2} + \frac{z_{v+}^2 + z_{v-}^2}{2}}$$

Diese Modifikation stellt die Fläche eines scharfen Extremums genauer dar, da der Flächenzuwachs in den Flanken durch die seitlichen Ableitungen wesentlich genauer bestimmt werden kann. Bei verhältnismäßig ebenen Oberflächen verursacht diese Formel jedoch einen kleinen Fehler.

Für die Berechnung von  $H$  und  $K$  wurde weiter die ursprüngliche Formel verwendet.

### 4.3.3 Berechnung der Gradienten der Krümmungen

Bei der Berechnung der Gradiententerme<sup>3</sup> der Krümmungen traten ähnliche Probleme auf wie bei der Flächenberechnung. Bei Situationen mit scharfen Extrema in den Krümmungen würden die Gradiententerme bei Verwendung der üblichen 2-Punkt-Formel sehr klein werden (Der Wert der linken und rechten Nachbarpunkte wird etwa gleich). Dies läßt sich jedoch mit Hilfe der Seitenableitungen vermeiden:

$$(\nabla K)^2 = \frac{K_{u+}^2 + K_{u-}^2}{2} + \frac{K_{v+}^2 + K_{v-}^2}{2} \quad (\text{analog für } H)$$

Da nun  $K_{u+}(u, v) = K_{u-}(u + 1, v)$  ist, wurde, um Rechenzeit zu sparen, folgende Vereinfachung vorgenommen :

$$(\nabla K)^2 = K_{u+}^2 + K_{v+}^2 \quad (\text{analog für } H)$$

Wenn die Metrik  $\gamma(u, v)$  konstant ist für alle  $u, v$ , dann bedeutet diese Änderung keinen Fehler. Entsprechend sollte der Fehler bei glatten Oberflächen (und sich damit langsam ändernder Metrik  $\gamma$ ) klein sein. Bei rauheren Oberflächen, bei denen sich  $\gamma$  entsprechend schneller ändert, wird dieser Fehler größer. Dort sind aber die Werte von  $\nabla H$  und  $\nabla K$  an sich schon groß. Damit ist die Energie dort groß. Der Metropolisalgorithmus wird daher solche Strukturen vermeiden. Die Simulation wird deshalb durch diesen Fehler nicht beeinträchtigt.

<sup>3</sup>Im Laufe der Untersuchungen in Kapitel 5 wurde es nötig, das Energiefunktional zu erweitern.

### 4.3.4 Berechnung der Energieänderung

Bei der Berechnung der Energieänderung wurden nur die Werte der Ableitungen, Krümmungen usw. neu berechnet, die sich durch die Änderung der Auslenkung mitgeändert hatten. Für alle Punkte, an denen sich etwas geändert hatte, wurde dann die neue lokale Energie  $g$  und die Energiedifferenz berechnet.

$$g = \kappa_0 H^2 + \kappa_1 (\nabla H)^2 + \kappa_2 K^2 + \kappa_3 (\nabla K)^2 + \kappa_4 K^4$$

Die Moduln aus (2.36) wurden im Programm zu  $\kappa_0 = 2 \kappa_c$  und  $\kappa_2 = \bar{\kappa}$  umbenannt. Die drei anderen Terme ergaben sich während der Untersuchungen (siehe 5).

## 4.4 Technische Details

Die Geschwindigkeit der Simulation läßt sich durch einige Parameter charakterisieren. Folgende Werte erwiesen sich als sinnvoll:

$$\begin{aligned} \text{Akzeptanzrate} &= 30 - 60\% \\ \text{Metropolislaufänge} &= 10.000 - 30.000 \quad \text{teilweise bis zu } 100.000 \\ &\quad \text{(reine Metropolisläufe)} \\ \text{Temperaturfaktor} &= 0.75 \dots 0.9 \\ \text{Temperaturbereich: } kT &= 10^{-21} \text{ bis } 10^{-23} \quad J \end{aligned}$$

Anfangs waren diese Werte ungünstiger gewählt. Bei den ersten Simulationen lag die Akzeptanzrate bei etwa  $(1 \dots 5) \cdot 10^{-3}$  und die sweeps/Temperatur bei nur 1.000 bis 4.000. Die Ergebnisse in 5.1 wurden mit solchen Werten gewonnen. Bei den Ergebnissen aus 5.2 lag die Akzeptanzrate noch bei 1% bis 10 %.

Die Laufgeschwindigkeit des Programmes betrug 5.000 sweeps/Stunde auf einer DECstation 5000/125 und 40.000 sweeps/Stunde auf einer DECstation AXP 3000/400.

### 4.4.1 Zur graphischen Darstellung

Damit interessante Strukturen am Rand der berechneten Membran nicht übersehen werden können, wurde die berechnete Membran viermal aneinandergesetzt (mit zusätzlichem Rand) ausgegeben.

Die Skalierung der z-Achse wurde so eingestellt, daß im Seitenriß die Bemaßung aller Achsen den gleichen Maßstab haben<sup>4</sup>. Die abgedruckten Graphiken sind natürlich zusätzlich perspektivisch verzerrt.

<sup>4</sup>Sofern keine Überhöhung oder Stauchung in den Graphiken angegeben ist.

In der linken und rechten oberen Ecke befinden sich die Werte der jeweils interessanten Größen. Die angegebenen Größen sind im einzelnen:

$g$	: Die lokale Energiedichte
$k_0, \dots, k_4$	: Die Moduln $\kappa_0$ bis $\kappa_4$
$\sigma$	: Die laterale Spannung
$E$	: Die Gesamtenergie der Membran
$EH^2$	: Beitrag zur Gesamtenergie durch $\kappa_0 H^2$
$EdH$	: Beitrag zur Gesamtenergie durch $\kappa_1 (\nabla H)^2$
$EK^2$	: Beitrag zur Gesamtenergie durch $\kappa_2 K^2$
$EdK$	: Beitrag zur Gesamtenergie durch $\kappa_3 (\nabla K)^2$
$EK^4$	: Beitrag zur Gesamtenergie durch $\kappa_4 K^4$
$E_A$	: Beitrag zur Gesamtenergie durch $\sigma(A_{real} - A_{proj})$
$A$	: reale Fläche (absolut und auf $A_{proj}$ bezogen)
$kT$	: aktuelle thermische Energie
$amp$	: maximale Auslenkung der Membran
$dzmx$	: maximaler Höhenunterschied benachbarter Stützstellen
$t$	: Zeit in sweeps
$acc$	: Akzeptanzrate

Die in den Grafiken angegebenen Energiewerte enthalten mit Ausnahme der Werte bei der Bestimmung der optimalen Periode die Energie der Fluktuationen.



# Kapitel 5

## Die Erweiterung des Energiedichtefunktional

Es zeigte sich, daß das in Kapitel 2 aufgestellte Energiefunktional (2.36) zur Bildung von stabilen und physikalisch sinnvollen Strukturen nicht ausreichte. Es war daher notwendig, das Energiefunktional zu erweitern.

### 5.1 Ergebnisse mit dem erweiterten Energiefunktional

In dem hier verwendeten Modell (Monge-Darstellung über quadratischem Gitter mit periodischen Randbedingungen) können zwei Terme aus Gleichung (2.36) vernachlässigt werden:

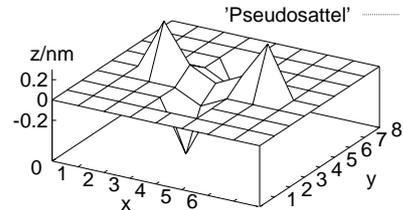
- Im thermodynamischen Gleichgewicht ist keine Seite der Membran gegenüber der anderen ausgezeichnet. Die Symmetrie zwischen beiden Seiten ist nicht gebrochen. Daher verschwindet die spontane Krümmung und damit auch der lineare Term der Biegeenergie. Darüber hinaus ist in diesem Computermodell die Membran als Funktion der Basisfläche gegeben. Es können also keine Knospen o.ä. dargestellt werden. Dies ist aber für mit spontaner Krümmung nicht auszuschließen
- Wegen des Satzes von Gauß-Bonnet verschwindet der lineare Term in der Gaußschen Krümmung  $K$  im Integral über ein Flächenstück mit rechteckiger Grundfläche und periodischen Randbedingungen (siehe Gleichung A.6 ff.).

Wir haben also als Energiedichtefunktional:

$$g = \kappa_0 H^2 + \kappa_2 K^2 + \sigma \delta A \tag{5.1}$$

Für  $\kappa_0$  ( $= 2\kappa_c$ ) wurde ein mittlerer experimentell gemessener Wert verwendet ( $\kappa_0 = 1 \cdot 10^{-19} J$  bzw.  $\kappa_0 = 2 \cdot 10^{-19} J$ ). Der Wert von  $\kappa_2$  wurde während dieser Untersuchungen systematisch zwischen  $10^{-41} Jm^2$  und  $10^{-37} Jm^2$  variiert.

Die Ausgangssituation war in beiden Fällen die Ebene mit einer kleinen Pseudosattelstruktur (siehe nebenstehende Abbildung). Durch diese Struktur sollte ein "Kristallisationspunkt" für die Sattelbildung vorgegeben werden. Es erwies sich aber, daß diese Strukturen keinen Vorteil bringen.



Die Simulation mit diesem Energiefunktional (5.1) ergab bei festem  $\kappa_0$  zwei unterschiedliche Klassen von Strukturen:

- eine "sattelartige" Struktur (Abbildung 5.1)  
 Diese Struktur entspricht schon weitgehend der in Abschnitt 2.3.1 postulierten Struktur (Abbildung 2.3). Die Struktur ist aber in sich verzerrt. Insbesondere sind die Sättel asymmetrisch. Diese Strukturen traten nur für (betragsmäßig) kleinere Werte von  $\kappa_2$  auf ( $|\kappa_2| \leq 9 \cdot 10^{-41} Jm^2$ ).

g = 0.595 mJ/m<sup>2</sup>  
 k0 = 1.0 e-19 J  
 k2 = -5.0 e-41 Jm<sup>2</sup>  
 sigma = 0.1 J/m<sup>2</sup>  
 A = 65.51 nm<sup>2</sup>  
 = 102.36 %  
 kT = 1.33e-23 J  
 t = 80.000 sw

$$g = k_0 H^2 + k_2 K^2$$

E = 189.10 e-21J !!  
 EH2 = 34.00 e-21J  
 EK2 = 0.0002e-21J  
 E\_A = 155.10 e-21J

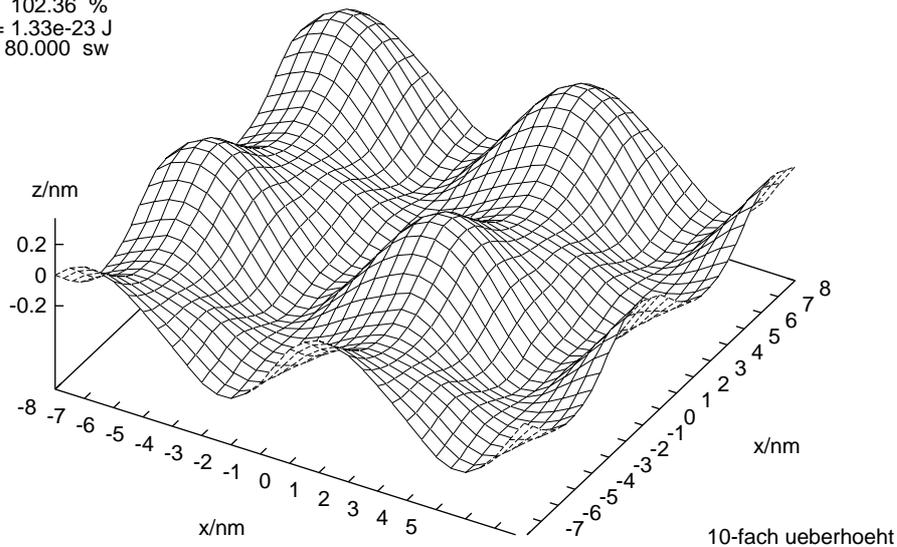


Abbildung 5.1: Die "sattelartige" Struktur

- eine "ungeordnete" Struktur (Abbildung 5.2).

Sie trat für  $|\kappa_2| \geq 1 \cdot 10^{-40} \text{ Jm}^2$  auf. Diese Strukturen waren in keinem Lauf auch nur annähernd konvergiert. Die Energie, Fläche und Amplitude dieser Strukturen hatten noch keinen Gleichgewichtswert erreicht. Typisch für diese Strukturen ist die große Zahl von sehr hohen Spitzen von einigen  $10 \mu\text{m}$  Höhe<sup>1</sup>. Da der Höhenunterschied zwischen zwei Stützstellen<sup>2</sup> sehr viel größer als die Doppelschichtdicke ist, kann diese Struktur keine reale Membran beschreiben. In einer realen Membran wären zuvor - hier nicht berücksichtigte - Gegenkräfte aufgetreten.

An den Spitzen werden die Krümmungen sehr groß. Dadurch dominiert im Energiedichtefunktional

$$g = \kappa_0 H^2 + \kappa_2 K^2 \approx \kappa_0 c^2 - |\kappa_2| c^4$$

der quartische Term. Je höher die Spitzen werden, desto größer wird dort die Krümmung und desto größer wird der Betrag der Energie.

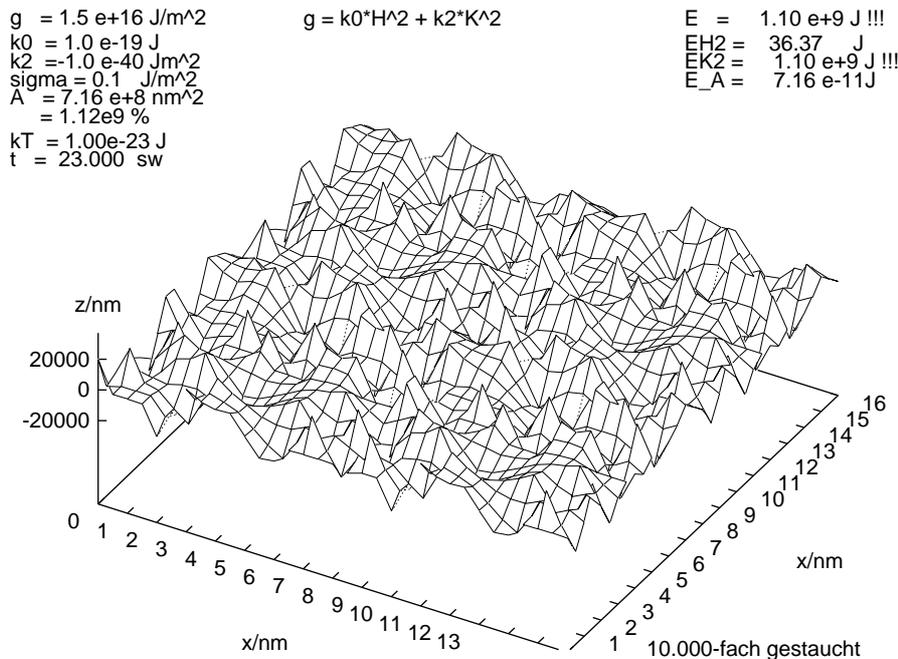


Abbildung 5.2: Die "ungeordnete" Struktur

Da beide Strukturen für einige 10.000 sweeps bei sinkender Temperatur erhalten blieben, sind beide Strukturen zumindest lokale Minima. Da nur für bestimmte Werte von  $\kappa_2$  ein Übergang in die "ungeordnete" Struktur stattfand, liegt eine Energiebarriere zwischen beiden Minima. Deren Höhe nimmt mit wachsendem  $|\kappa_2|$  ab (siehe Abbildung 5.3. Die "Formachse" soll dabei den hochdimensionalen Konfigurationsraum auf einer Achse zusammenfassen.). Ab  $|\kappa_2| \geq 10^{-40} \text{ Jm}^2$  ist sie dann so niedrig, daß innerhalb der vorgegebenen Metropolisauflänge der Übergang stattfindet.

<sup>1</sup>Diese Höhe war nach dem Ende eines Programmlaufes erreicht. Die Höhe dieser Spitze ist aber sehr wahrscheinlich nicht begrenzt.

<sup>2</sup>Der Stützstellenabstand ist hier kleiner als der Molekülabstand eines typischen Lipids.

Beide Minima existieren vermutlich auf dem ganzen untersuchten  $\kappa_2$ -Bereich. Um dies zu überprüfen, wurde ein Programmlauf mit der "ungeordneten" Struktur als Ausgangskonfiguration und einem für die "sattelartige" Struktur typischen Wert von  $\kappa_2$  ( $-7 \cdot 10^{-41} \text{ Jm}^2$ ) gestartet. Innerhalb weniger sweeps (3000 sweeps) wuchsen die Spitzen weiter (siehe Abbildung 5.4). Die Energie sank dabei etwa um einen Faktor 8 ab (siehe Abbildung 5.3 links).

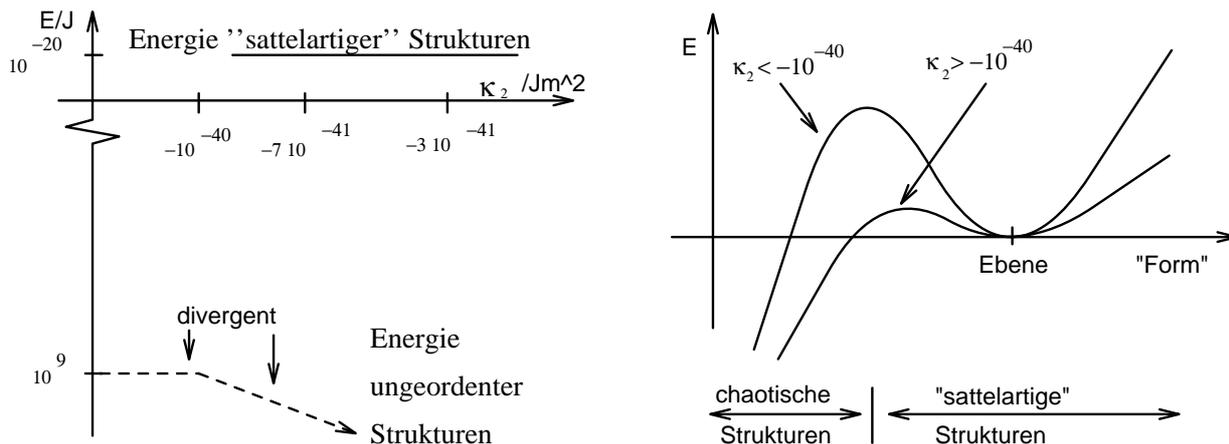


Abbildung 5.3: Gemessener Energieverlauf und angenommene Formabhängigkeit. Die "Form"-Achse soll den hochdimensionalen Konfigurationsraum auf einer Achse zusammenfassen.

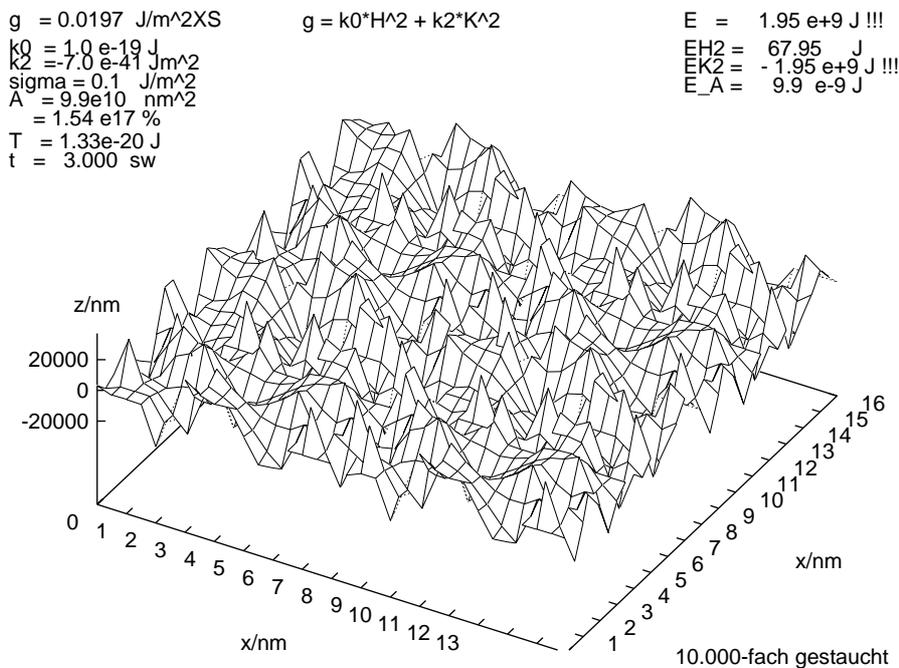


Abbildung 5.4: Die "ungeordnete" Struktur mit für "sattelartige" Strukturen typischem  $\kappa_2 = -7 \cdot 10^{-41} \text{ Jm}^2$  und 3000 sweeps nach Start aus der "ungeordneten" Anfangskonfiguration.

Es zeigt sich also, daß die "ungeordnete" Struktur für alle untersuchten Werte von  $\kappa_2$  günstiger ist. Eine reale Membran würde sich aber nicht in diese Struktur entwickeln, da vorher Gegenkräfte auftreten, die so hohe Auslenkungen und Krümmungen verhindern. Da das verwendete Energiefunktional nur einen Ausschnitt aus der vollen Entwicklung (siehe 2.31) darstellt, können wir einen geeigneten Term hinzufügen, durch den diese Gegenkräfte dargestellt werden. Durch den Term

$$\kappa_4 K^4$$

läßt sich ein Cutoff in der Gaußschen Krümmung bei großen Krümmungen erreichen. Dieser Term kostet bei großem  $|K|$  viel, bei kleinem aber kaum Energie. Durch ihn können also die Gegenkräfte ausgedrückt werden. Die Einheit des neuen Moduls ist  $[\kappa_4] = Jm^6$ . In der Literatur ist mir keine Messung oder Abschätzung dieser Moduls bekannt. Es ist nun naheliegend dieses Modul aus dem Modul  $\kappa_2$  grob abzuschätzen, da beide Moduln von Potenzen der Gaußschen Krümmung sind. Die Dimension wird durch eine charakteristische Länge des Systems ( der Monoschichtdicke  $h \approx 2nm$ ) korrigiert. Man erhält:

$$\kappa_4 \approx \kappa_2 h^4 \approx 1 \cdot 10^{-71} Jm^6 \quad (5.2)$$

Da wir - wie schon in Kapitel 1 erwähnt - erwarten, daß sich die Überstruktur gegenüber der lateralen Spannung ähnlich wie Fluktuationen verhält, wird sie bei verschwindender lateraler Spannung am ausgeprägtesten sein. Wir werden uns daher im folgenden zunächst auf diesen Fall konzentrieren. Damit erhalten wir als neues Energiefunktional:

$$g = \kappa_0 H^2 + \kappa_2 K^2 + \kappa_4 K^4 \quad (5.3)$$

### Diskussion der Simulationsparameter

Bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnissen lagen die Akzeptanzrate und die Metropolislaufänge sehr niedrig ( $acc \approx (0.1 \dots 0.5)\%$  und  $1000 \leq \tau_M \leq 4000$ ). Es wurde aber ein größerer Temperaturbereich ( von ca.  $kT = 10^{-19} J$  bis  $kT = 10^{-23} J$  in 32 Temperaturschritten) durchlaufen als bei späteren Rechnungen.

Wegen dieser ungünstigen Wahl der Simulationsparameter findet der Übergang in die "ungeordnete" Struktur nicht schon bei betragsmäßig noch kleineren Werten von  $\kappa_2$  statt. Bei erhöhter Akzeptanzrate sinken die Übergangszeiten. Dadurch würde schon bei kleineren Werten von  $|\kappa_2|$  der Übergang stattfinden. Denselben Effekt haben vergrößerte Metropolislaufängen.

### Erste Ergebnisse mit $K^4$

Bei den ersten Läufen mit dem erweiterten Energiefunktional (5.3) ergaben sich Strukturen, die denen in Abbildung 5.1 sehr ähnlich waren. Die "ungeordneten" Strukturen traten nicht mehr auf. Zur Kontrolle wurde ein Lauf mit der klassischen Biegeenergie

Temperatur $kT$	Amplitude $u$
$10^{-20} J$	$(.52 \pm .13) nm$
$10^{-21} J$	$(.115 \pm .025) nm$
$10^{-22} J$	$(.037 \pm .006) nm$
$10^{-23} J$	$(.0106 \pm .0019) nm$
$10^{-24} J$	$(.0030 \pm .0006) nm$

Tabelle 5.1: Die Temperaturabhängigkeit der Fluktuationsamplitude

$g = \kappa_0 H^2$  durchgeführt. Für dieses Energiefunktional ist der Grundzustand bekannt. Es ist die Ebene. Man erwartet daher, daß das Programm diese findet. Es ergab sich jedoch wieder eine zu Abbildung 5.1 ähnliche Struktur. Bei dieser Struktur kann es sich daher nur um Fluktuationen über der Ebene handeln. Um zu überprüfen, ob auch die anderen "sattelartigen" Strukturen Fluktuationen über der Ebene sind, wurden die beiden Programmläufe (mit  $g = H^2$  und mit (5.3)) mit erhöhter Akzeptanzrate (ca (2...10)%) und erhöhten Metropolisauflängen (von einigen 10.000 sweeps) wiederholt. Es ergaben sich in beiden Fällen wiederum ähnliche Strukturen, deren Amplitude jedoch deutlich kleiner war. Bei den ersten Rechnungen waren die Strukturen also noch nicht konvergiert.

Als Referenz zu diesen Rechnungen wurde die Amplitude der Fluktuationen ermittelt. Dazu wurden reine Metropolisläufe mit sehr langen Lauflängen bei fester Temperatur durchgeführt (Ergebnisse siehe Tabelle 5.1). Dabei zeigte sich folgender Zusammenhang zwischen Amplitude und Temperatur:

$$u \sim \sqrt{kT}$$

Der Vergleich der Amplituden der untersuchten Strukturen mit denen der Fluktuationen zeigt, daß insbesondere bei den ersten Rechnungen die Amplituden für diese Strukturen deutlich größer waren. Da diese Rechnungen noch nicht mit konstanter Akzeptanzrate durchgeführt wurden, nahmen die Relaxationszeiten mit sinkender Temperatur zu. Bei kleinen Temperaturen lagen sie dann deutlich über der Metropolisauflänge. Es waren daher keine wesentlichen Änderungen des Systems mehr festzustellen. Die Strukturen wurden gewissermaßen nahezu eingefroren. Dieser Effekt war natürlich bei den kleinen Akzeptanzraten und Metropolisauflängen der ersten Rechnungen besonders ausgeprägt. Da langwellige Moden längere Relaxationszeiten haben, werden sie in einer "eingefrorenen" Struktur dominieren. Die Struktur eines einzelnen Fluktuationsmode - also einer Cosinusfunktion über der Ebene - ist der gesuchten Sattelstruktur sehr ähnlich. Aus diesem Grund sehen die "sattelartigen" Strukturen der Sattelstruktur ähnlich. Wegen ihres Verhaltens bei langen Metropolisauflängen und ihrer positiven Energie sind sie jedoch als "eingefrorene" Fluktuationen über der Ebene zu identifizieren.

## 5.2 Die Erweiterung durch Gradiententerme

Um zu untersuchen, wie weit sich die Energie durch Vergrößern von  $|\kappa_2|$  absenken läßt, und wie die Strukturen, die sich dabei bilden, aussehen, wurde der Wert von  $|\kappa_2|$  zwischen  $\kappa_2 = -1 \cdot 10^{-36} \text{ Jm}^2$  und  $\kappa_2 = -4 \cdot 10^{-36} \text{ Jm}^2$  variiert. Dabei ergaben sich Strukturen negativer Energie. Da die nun verwendeten Werte von  $\kappa_2$  sich erheblich von dem abgeschätzten Wert  $-0.5 \cdot 10^{-36} \text{ Jm}^2$  unterschieden, wurde versucht den Wert von  $\kappa_2$  so zu wählen, das er möglichst dicht an der Abschätzung lag, aber die Energie der Struktur negativ blieb. Dabei wurde der Stützstellenabstand auf einen mittleren Molekülabstand eingestellt. Während dieser Untersuchungen wurden die Metropolislaufflänge und die Akzeptanzrate bis zu den in Abschnitt 4.4 genannten Werten optimiert.

Für  $\kappa_2 = -1.1 \cdot 10^{-36} \text{ Jm}^2$  ergab sich eine Struktur (siehe Abbildung 5.5), bei der die Auslenkungen an den Gitterpunkten - abgesehen von Fluktuationen mit sehr kleiner Amplitude - nur drei verschiedene Werte annehmen:  $\pm 0.15 \text{ nm}$  (H bzw. T) und  $0 \text{ nm}$  (0). Diese drei Werte sind in einem regelmäßigen Muster angeordnet:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{H} & - & 0 & - & \text{H} & - & \\
 | & & | & & | & & \\
 0 & - & \text{T} & - & 0 & - & \\
 | & & | & & | & & \\
 \text{H} & - & 0 & - & \text{H} & - & \\
 | & & | & & | & & 
 \end{array}$$

Die Kanten in Abbildung 5.5 ergeben sich durch die lineare Interpolation zwischen den Stützstellen. Die reale Membran wird jedoch eine glattere Struktur haben. Unter dieser Annahme befindet sich bei dieser Struktur an jedem "0-Punkt" ein Sattel. Man hat also auf je zwei Stützstellen genau einen Sattel; im ganzen auf einem  $16 \times 16$ -Gitter also 128 Sättel.

In einer Sattelstruktur gibt es zwei Punkte maximaler Krümmung. Dies sind die Extrema und die Sattelpunkte. Sind die Krümmungen an allen diesen Punkten - wie in Abbildung 5.5 - identisch, so erhält man für die Biegeenergie dort:

$$\begin{array}{l}
 g = \kappa_0 c^2 - |\kappa_2| c^4 + \kappa_4 c^8 \quad \text{an den Extrema} \\
 g = \quad \quad \quad |\kappa_2| c^4 + \kappa_4 c^8 \quad \text{]quadan den Sätteln}
 \end{array}$$

Diese Gleichungen haben bei geeignetem Koeffizienten ein Minimum mit  $c^2 > 0$ . Da die Energie der Ebene Null ist, wird dieses Minimum negative Energie haben.

Es ist nun möglich die Sattelstruktur genau so auf ein Gitter zu legen, daß nur die Extrema und Sattelpunkte auf dem Gitter liegen. In diesem Fall erhalten wir für die Ebergie einer so gebildeten Elementarzelle:

$$E = (2 \cdot \kappa_0 c^2 - 4 \cdot |\kappa_2| c^4 + 4 \cdot \kappa_4 c^8) \Delta A$$

Bei geeigneten Koeffizienten hat diese Gleichung ein Minimum für  $c^2 > 0$ ./ Daher wird der Sattelabstand in dieser Struktur nur noch durch den Stützstellenabstand bestimmt. Berücksichtigt man die Energie der Struktur zwischen den Stützstellen, so verschwindet die negative Energie. Es handelt sich also bei der 128-Sattel-Struktur um einen Gitter-Artefakt.

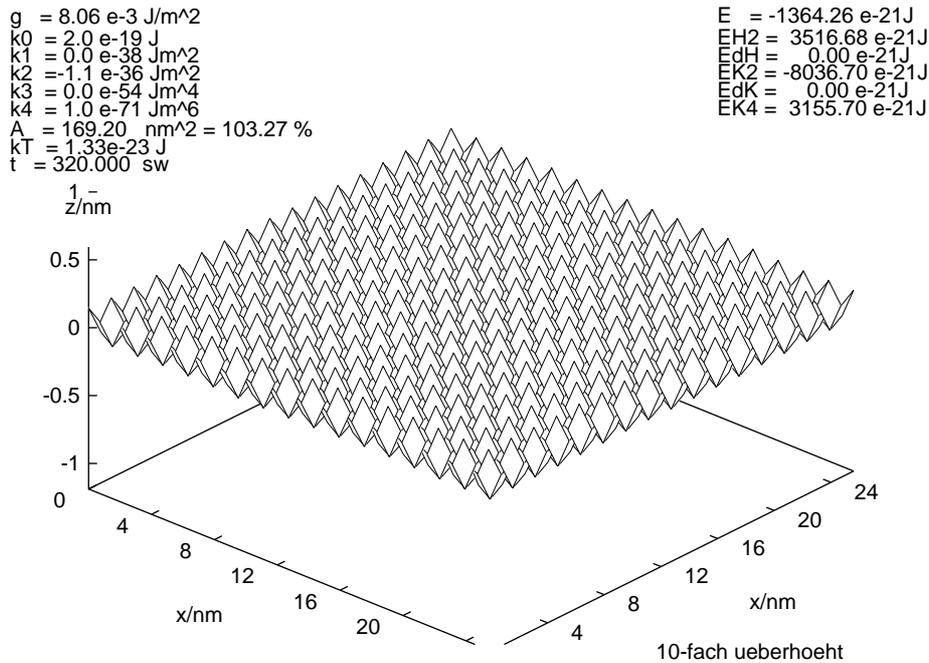


Abbildung 5.5: Die "128-Sattel"

Betrachten wir nun die Krümmungen an den Gitterpunkten genauer. An den Extrema sind die Krümmungen gleichorientiert, an den Sattelpunkten entgegengesetzt. Beide Hauptkrümmungen haben an jedem Punkt denselben Betrag. Wir erhalten also für die mittlere Krümmung  $H$  einen zur Auslenkung analogen Verlauf (an den Maxima hat  $H$  den Wert  $c$ , an den Minima  $-c$  und an den Sattelpunkten den Wert Null). Für die Gaußsche Krümmung  $K$  erhalten wir eine stärkere Oszillation. Die Gaußsche Krümmung nimmt an den Extrema den Wert  $c^2$  und an den Sattelpunkten den Wert  $-c^2$  an.

Um diese Struktur zu unterdrücken, werden wir das Energiefunktional um einen Term erweitern, der für einen unteren Cutoff bezüglich des Sattelabstandes sorgt. Aufgrund der starken Oszillation der Gaußschen Krümmung in dieser Struktur kann dies durch den Gradienten der Gaußschen Krümmung erreicht werden:

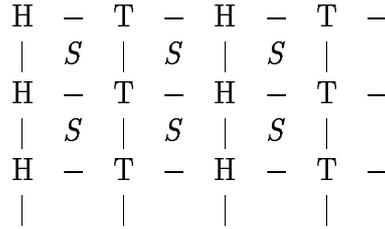
$$\kappa_3 (\nabla K)^2$$

Durch diesen Term sind Strukturen mit größerem Sattelabstand und damit geringere Änderung der Krümmung energetisch günstiger. Damit hat man als neues Energie-

funktional:

$$g = \kappa_0 H^2 + \kappa_2 K^2 + \kappa_3 (\nabla K)^2 + \kappa_4 K^4 \tag{5.4}$$

Die Simulation mit dem so erweiterten Energiefunktional ergab jedoch eine der "128-Sattel"-Struktur (siehe Abbildung 5.5) ähnliche Struktur (siehe Abbildung 5.6). In dieser Struktur treten jedoch nur noch Minima (T) und Maxima(H) auf. Diese ordnen sich wiederum - abgesehen von einer Störung - zu einer regelmäßigen Struktur an:



Da die reale Membran eine glatte Struktur haben wird, findet man zwischen den Gitterplätzen Sattelpunkte. Man erhält so einen Sattelpunkt (S) pro Stützstelle.

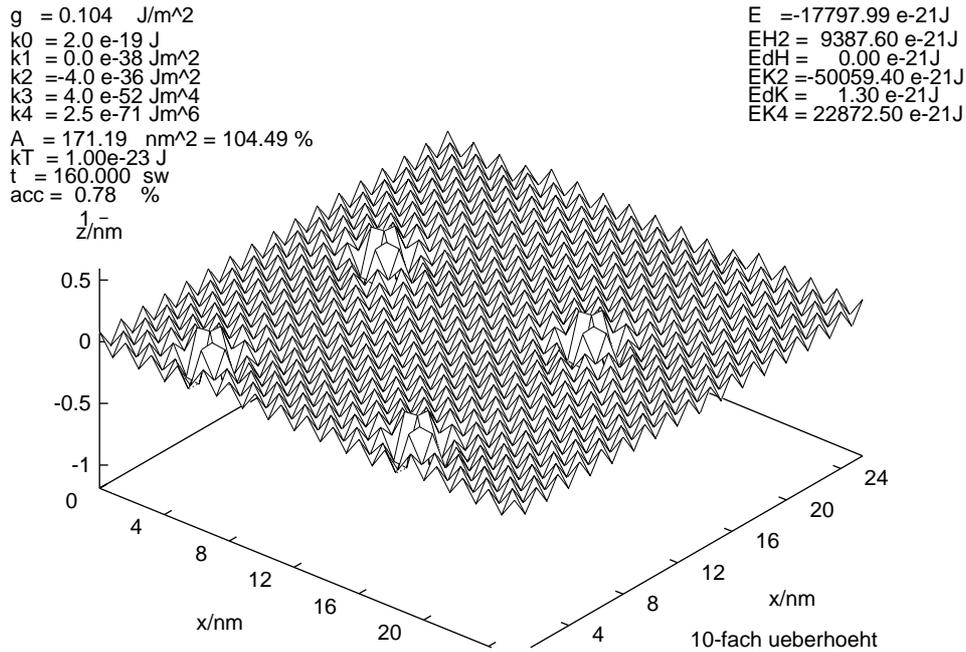


Abbildung 5.6: Die "256-Sattel"-Struktur

Bei dieser Struktur handelt es sich um einen ähnlichen numerischen Artefakt wie bei der 128-Sattel-Struktur. Hier hat sich aber der Abstand zwischen den Sattelpunkten noch weiter reduziert. Dabei verschwindet der Gradient der Gaußschen Krümmung, da sie für Minima und Maxima denselben Wert  $K = c^2$  hat. Daher trägt der neue Term im Energiefunktional bei dieser Struktur nicht zur Energie bei. Die mittlere Krümmung dagegen oszilliert (Die mittleren Krümmungen an den Minima ( $H = -c$ ) und Maxima

( $H = c$ ) sind genau entgegengesetzt). Analog zum ersten Gradiententerm wird daher ein zweiter Gradiententerm eingeführt:

$$\kappa_1 (\nabla H)^2$$

Die Werte der neuen Moduln wurden, wie für  $\kappa_4$  (siehe Gleichung(5.2)) beschrieben, abgeschätzt. Man erhält  $\kappa_1 \approx 10^{-37} Jm^2$  und  $\kappa_3 \approx 10^{-54} Jm^4$ .

Das Ziel weiterer Untersuchungen war nun, nach Auffinden einer Zwei-Sattel-Struktur (siehe Abbildung 6.2), den Einfluß der Gradiententerme so gering wie möglich zu machen. Dazu wurden die entsprechenden Moduln im Laufe der Rechnungen reduziert.

Aufgrund dieser Ergebnisse haben wir folgendes Energiefunktional erhalten:

$$g = (\kappa_0 H^2 + \kappa_1 (\nabla H)^2 + \kappa_2 K^2 + \kappa_3 (\nabla K)^2 + \kappa_4 K^4) \Delta A \quad (5.5)$$

mit	
$\kappa_0 =$	$2.0 \cdot 10^{-19} J$
$\kappa_1 =$	$(10^{-38} \dots 10^{-37}) Jm^2$
$\kappa_2 =$	$(-5 \cdot 10^{-37} - 4 \cdot 10^{-36}) Jm^2$
$\kappa_3 =$	$(10^{-56} \dots 10^{-54}) Jm^4$
$\kappa_4 =$	$(10^{-72} \dots 10^{-70}) Jm^6$

Dabei wird durch die Gradiententerme einen numerischen Artefakt unterdrücken, der im Kollabieren des Sattelpunktabstandes (siehe Abbildung 5.5 und 5.6) besteht. Durch den  $K^4$ -Term werden extreme Krümmungen und damit extreme lokale Auslenkungen (siehe Abbildung 5.2) unterdrückt.

# Kapitel 6

## Sattelstrukturen negativer Energie

Nachdem wir in Kapitel 5 ein geeignetes Energiefunktional gefunden haben, war das nächste Ziel, die in 2.3 vermuteten Sattelstrukturen zu finden und ihre Eigenschaften (z.B. Aktivierungsenergie, Verhalten gegenüber lateraler Spannung etc.) zu untersuchen.

### 6.1 Die 8-Sattelstruktur

#### 6.1.1 Erste Sattelstruktur mit negativer Energie

Durch die Erweiterung des Energiefunktional in Kapitel 5 zur Form (5.5) wurde für alle bisher gefundenen Strukturen die Energie für die zuletzt verwendeten Moduln (siehe dazu Abbildung 5.6) positiv. Analog zu Abschnitt 5.2 wurde daher  $\kappa_2$  variiert, um erste Strukturen negativer Energie zu finden und ihre Struktur zu finden. Da die neu hinzugekommenen Terme alle positive Beiträge zur Biegeenergie leisten, wurde  $|\kappa_2|$  zunächst deutlich größer gewählt:

$$\kappa_2 = 4 \cdot 10^{-36} \text{ Jm}^2$$

Das ist das achtfache der Abschätzung (2.35). Für  $\kappa_0$  wurde weiterhin ein mittlerer gemessener Wert verwendet ( $2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ).

Um schneller zu einem Minimum zu gelangen wurde versucht, eine Anfangskonfiguration in der Nähe des vermuteten Minimums zu wählen. Dazu wurde die folgende Funktion ("modifizierter Cosinus", siehe Abbildung 6.1) verwendet<sup>1</sup>:

$$z(u, v) = \cos[2\pi v \cdot (1 + \cos(\pi v))] - \cos[2\pi u \cdot (1 + \cos(\pi u))] \quad (6.1)$$

Diese Funktion enthält weite Flächen, die nahezu eben sind und deshalb kaum Energie kosten und ausgeprägte Sättel, die einen Energiegewinn bringen sollten.

---

<sup>1</sup>Der  $(1 + \cos(\pi, v))$ -Faktor im Argument des Cosinus verzerrt die  $v$ -Achse des Cosinus so, daß das Maximum schärfer und das Minimum breiter wird.

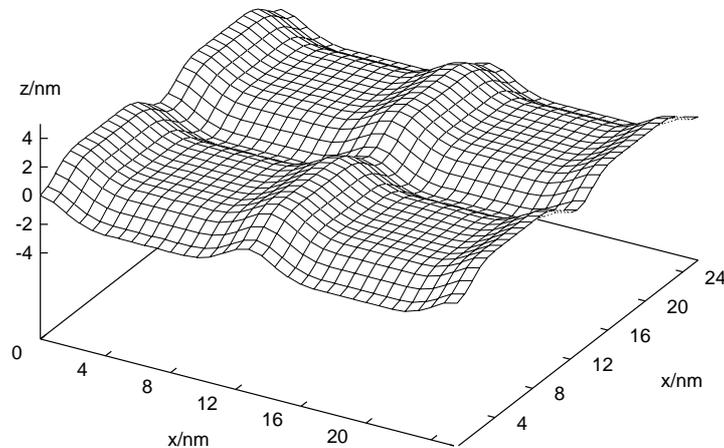


Abbildung 6.1: Der "modifizierte Cosinus"

Um nicht durch hohe Temperaturen ein möglicherweise schmales Minimum wieder zu verlassen, wurde mit einem Metropolislauf bei niedriger Temperatur ( $kT = 10^{-23} J$ ) begonnen. Die Energie dieser Anfangskonfiguration ist noch deutlich positiv. Sie wurde aber bereits nach wenigen Sweeps negativ. Dabei begannen sich Sättel auf den Rücken und in der Ebene der Anfangsstruktur zu bilden (siehe Abbildung 6.2). Es entwickelte sich eine Struktur (siehe Abbildung 6.3), die auf dem berechneten Gitter<sup>2</sup> acht Sättel enthielt.

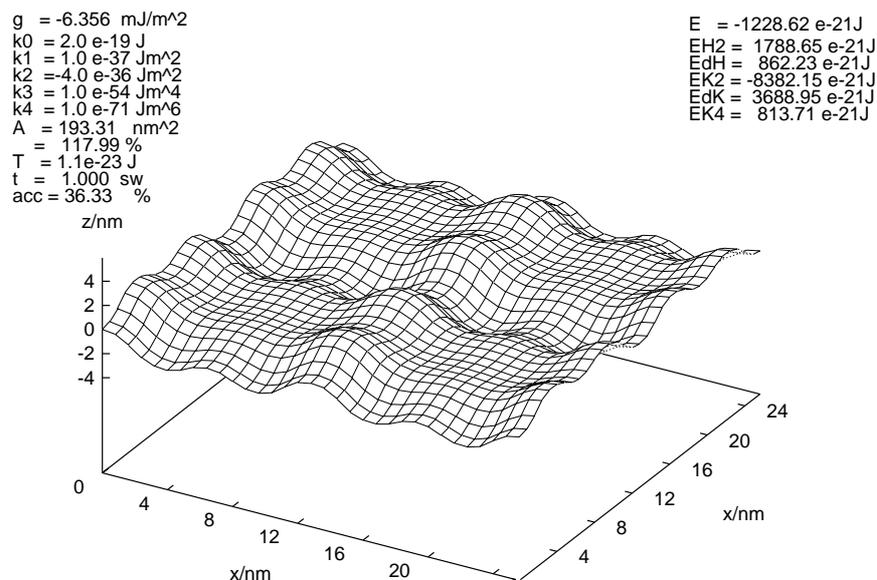


Abbildung 6.2: Der "modifizierte Cosinus" nach 1000 sweeps

<sup>2</sup>Die berechnete Membranoberfläche wurde in jeder Richtung zweimal aneinandergesetzt (siehe dazu 4.4)

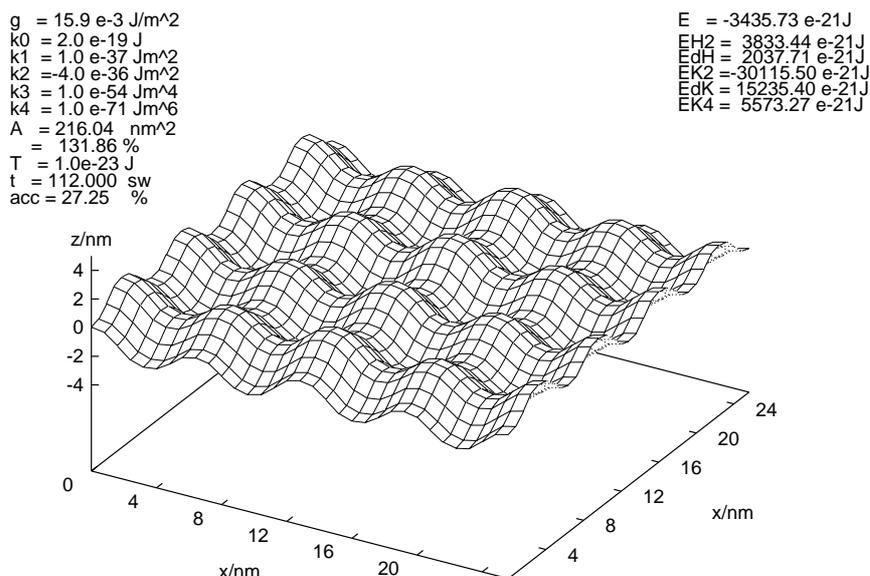


Abbildung 6.3: Die 8-Sattel-Struktur: Der "modifizierte Cosinus" nach 112000 sweeps

Der Flächenzuwachs bei dieser 8-Sattel-Struktur liegt bereits in der Größenordnung, die zur Erklärung einiger in Kapitel 1 beschriebenen ausreichen würde (insbesondere die Ergebnisse der Cyro-TEM). Allerdings dominiert in der Energie - abgesehen vom  $K^2$ -Term - der Gradiententerm der Gaußschen Krümmung. Diese Struktur ist deutlich von dem durch das Gitter erzeugten Artefakt (siehe Abschnitt 5.2) verschieden. Daher sollte der Energiebeitrag der Gradiententerme klein sein. Erst wenn der Sättelabstand nur noch wenige Stützstellenabstände beträgt, sollten diese Terme einen nennesweren Beitrag zur Energie leisten. Daher wurden im weiteren die entsprechenden Moduln reduziert. Darüber hinaus fällt auf, daß die Berechnung der Gesamtenergie schlecht konditioniert ist. Die einzelnen Beiträge sind deutlich größer als die Gesamtenergie.

Ein Vergleich der 8-Sattel-Struktur mit Abbildung 2.3 zeigt, daß die dort vermutete Struktur, wenn man sie in jede Richtung verdoppelt, der hier gefundenen Struktur entspricht. Daher ist es möglich, aus dieser 8-Sattel-Struktur die gesuchte Überstruktur zu extrahieren.

### Erste Hinweise auf eine Energiebarriere

Parallel dazu wurde ein Lauf mit identischen Parametern aber der Ebene<sup>3</sup> als Anfangskonfiguration durchgeführt. Die Fluktuationen verstärkten sich zwar bei diesem Lauf, es wurde aber kein Zustand negativer Energie erreicht. Dieses Verharren beim ebenen Zustand läßt sich dadurch zu erklären, daß die Ebene weiterhin ein lokales Minimum ist. Damit ist ein deutlicher Hinweis auf eine Energiebarriere zwischen Ebene und Sattelstrukturen gegeben. Weiter unten (Abschnitt 6.4) wird dies noch erhärtet und es wird versucht, die Höhe dieser Barriere zu messen.

<sup>3</sup>mit einem zufälligen Rauschen mit einer Amplitude von 1pm

## 6.2 Die 2-Sattel-Struktur

Aus der eben gewonnenen 8-Sattelstruktur wurde nun ein  $8 \times 8$  Gitter herausgeschnitten. Um wieder ein  $16 \times 16$  Gitter zu bekommen, wurden die fehlenden Stützstellen aus ihren Nachbarn interpoliert. Diese Struktur ergab nach mehrfacher numerischer Glättung<sup>4</sup> bei halbiertem Systemlänge (d.h. bei gleichem Sattelabstand) wieder negative Energie (siehe Abbildung 6.4).

Am Ende der Simulation (siehe Abbildung 6.5) war ihre Energie weiter gesunken und ihre Amplitude weiter gestiegen. Die Amplitude ist dabei soweit gestiegen, daß die maximale Auslenkungsdifferenz zwischen zwei Gitterpunkten nahe bei der Monoschichtdicke liegt. Die Dämpfung solcher Strukturen durch den  $K^4$ -Term ist mit den verwendeten Moduln zu schwach.

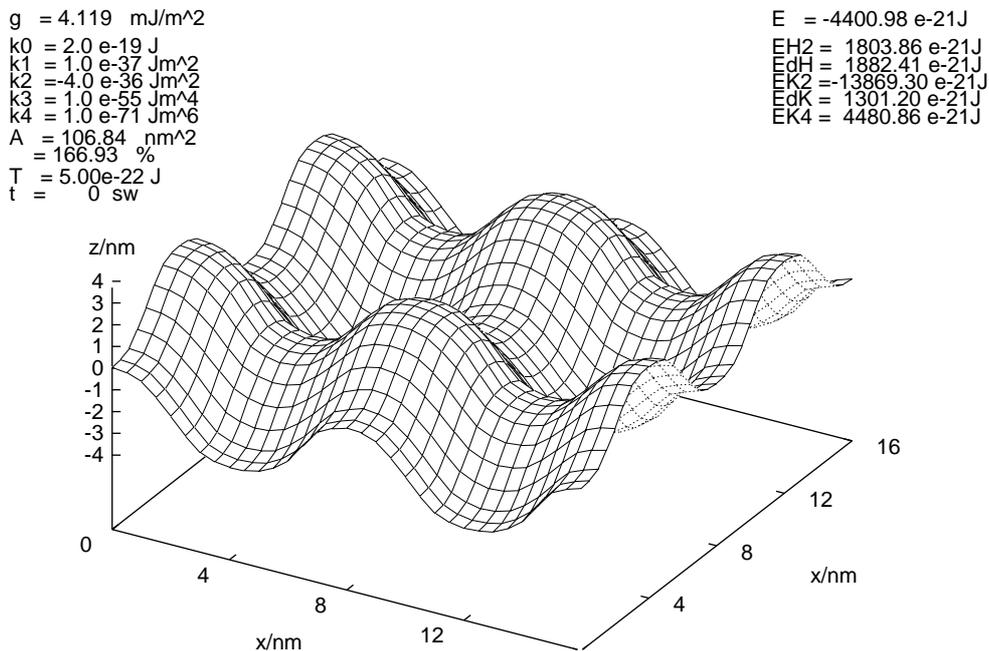


Abbildung 6.4: Aus 8-Sattel-Struktur extrahierte 2-Sattel-Struktur

<sup>4</sup>Jede Auslenkung wird durch den Mittelwert der Auslenkungen an dem Punkt selbst und bei seinen direkten Nachbarn ersetzt.

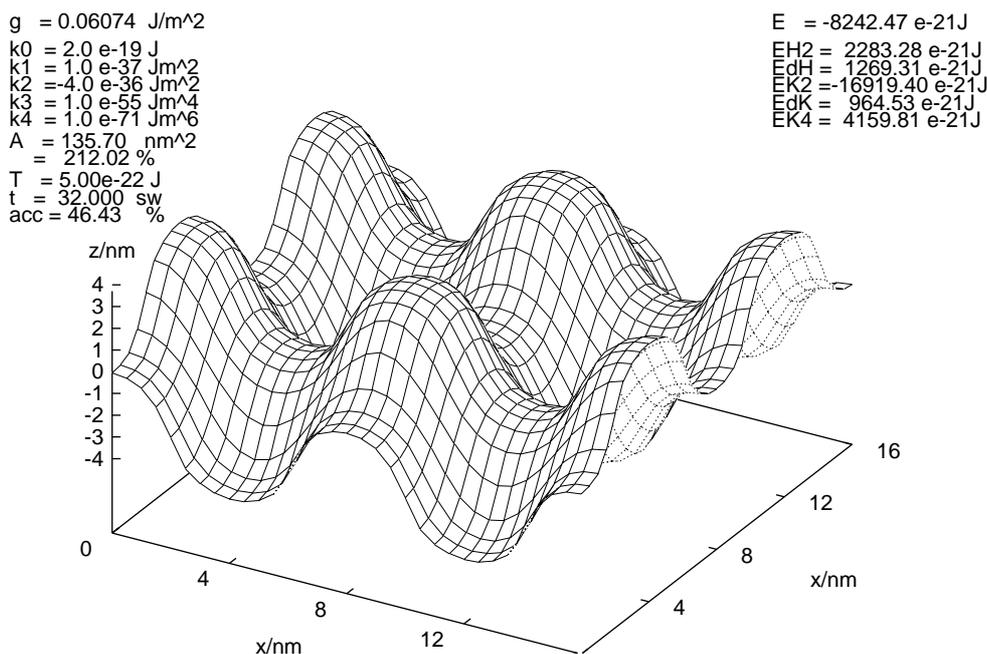


Abbildung 6.5: Erste berechnete 2-Sattel-Struktur

Im weiteren wurde versucht, die Struktur weiter zu optimieren. Dabei sollten verschiedene Vorgaben möglichst gut erfüllt werden:

- Die Gradiententerme wurden eingeführt, um die Simulation gegen den in Abschnitt 5.2 behandelten Artefakt zu stabilisieren. Daher sollte ihr Beitrag zur Energie klein sein. Außerdem könnten diese Terme mögliche "schärfere" Sättel unterdrücken. Deshalb wurden die entsprechenden Moduln reduziert.
- Der Wert von  $\kappa_2$  sollte der Abschätzung 2.3 möglichst weit angenähert werden.
- Der Auslenkungsunterschied zwischen zwei Gitterplätzen, deren Abstand der Größe der Kopfgruppe der Lipidmoleküle entspricht, sollte nicht die Größenordnung der Moleküllänge, also der Monoschichtdicke erreichen.
- Um rauhe Membranoberflächen und Musterbildung zu ermöglichen sollte die Energie der Struktur sollte nur einigen  $kT_0$  unter der Ebene liegen<sup>5</sup>.

Um dies zu erreichen, wurden geeignete Ergebnisstrukturen als neue Anfangskonfigurationen für einen neuen Lauf mit geeignet veränderten Parametern gewählt.

Es stellte sich heraus, daß obige Bedingungen mit verschiedenen Parametersätzen<sup>6</sup> erfüllbar sind(siehe Tabelle 6.1).

<sup>5</sup>Mit  $T_0$  sei hier die Zimmertemperatur ( $kT_0 \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ), mit  $T$  die jeweils aktuelle Temperatur bei der Simulation bezeichnet.

<sup>6</sup>Der Parametersatz K0 wird in 6.3 benötigt. Die Moduln  $\kappa_1$  und  $\kappa_3$  wurden bei der numerischen Bestimmung von  $L_{opt}$  in Abschnitt 6.3.1 zur Stabilisierung nötig. Bei den Analytischen Rechnungen und den numerischen Vergleichsrechnungen in Abschnitt 6.3.2 wurden sie vernachlässigt.

Parametersatz	K1	K2	K0
$\kappa_0 =$	$2.0 \cdot 10^{-19} J$	$2.0 \cdot 10^{-19} J$	$2.00 \cdot 10^{-19} J$
$\kappa_1 =$	$1.0 \cdot 10^{-38} Jm^2$	$1.0 \cdot 10^{-38} Jm^2$	$0 Jm^2/2 \cdot 10^{-38} Jm^2$
$\kappa_2 =$	$-1.0 \cdot 10^{-36} Jm^2$	$-2.0 \cdot 10^{-36} Jm^2$	$-1.00 \cdot 10^{-36} Jm^2$
$\kappa_3 =$	$1.0 \cdot 10^{-56} Jm^4$	$1.0 \cdot 10^{-56} Jm^3$	$0 Jm^4/1 \cdot 10^{-55} Jm^4$
$\kappa_4 =$	$8.4 \cdot 10^{-72} Jm^6$	$8.2 \cdot 10^{-71} Jm^6$	$8.0 \cdot 10^{-73} Jm^6$

Tabelle 6.1: Die Parametersätze

Bei den beiden Parametersätzen K1 und K2 ergaben sich erheblich flachere Strukturen. Die maximale Auslenkungsdifferenz lag bei 0.5 nm bzw 0.3 nm. Bei vorgegebenem Wert von  $\kappa_2$  ( $1 \cdot 10^{-36} Jm^2$  bzw.  $1 \cdot 10^{-36} Jm^2$ ) wurde der Wert des Moduls  $\kappa_4$  so gewählt, daß die Energie der Struktur bei etwa  $kT_0$  liegt. Es zeigte sich, daß dann die Energie sehr empfindlich von  $\kappa_4$  abhängt. Ihr Wert ließ sich durch  $\kappa_4$  beliebig von etwa  $-100 kT_0$  bis  $+100 kT_0$  einstellen. Dies ist zum einen auf die schlechte Konditionierung der Berechnung der Gesamtenergie zurückzuführen. Zum anderen werden in  $\kappa_4$  alle Terme, die aus Gleichung (2.31) nicht berücksichtigt wurden, gewissermaßen im  $K^4$ -Term zusammengefaßt. Der  $K^4$ -Term ist daher hier als ein Restglied der abgebrochenen Entwicklung anzusehen. In einer vollen Entwicklung wäre der Modul  $\kappa_4$  anders zu wählen. Um  $\kappa_4$  (im Sinne eines Restgliedes) genau einstellen zu können, müßte der Energiebeitrag der unberücksichtigten Terme bekannt sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei Kenntnis dieses Beitrages ließe sich  $\kappa_4$  (im Sinne eines Restgliedes) entsprechend genauer einstellen. Bei Verwendung aller Terme ist zu erwarten, daß die Energie besser bestimmt ist.

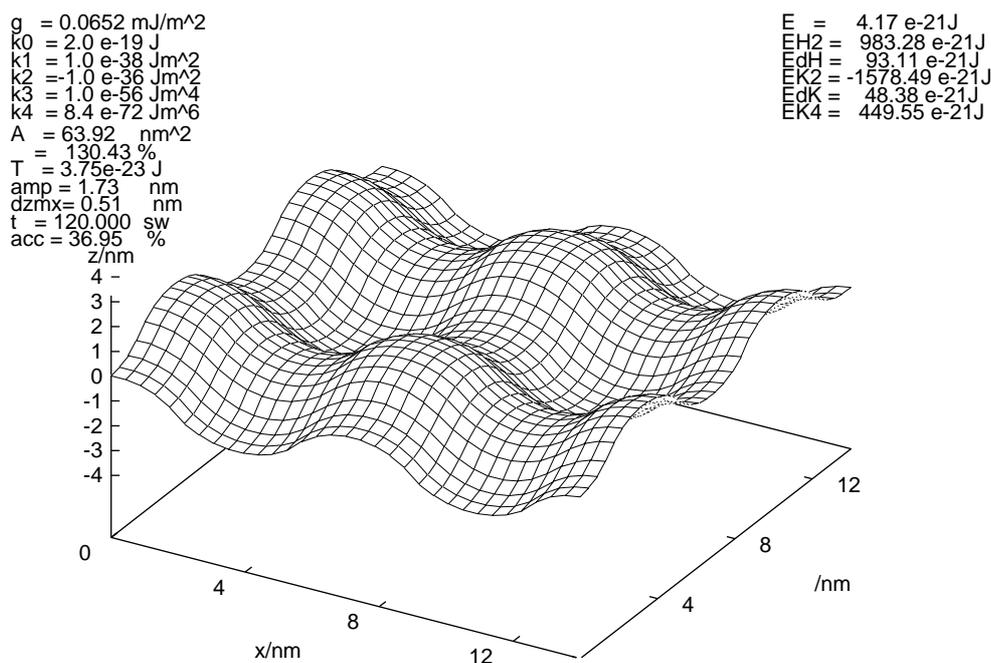


Abbildung 6.6: 2-Sattel-Struktur für den Parametersatz K1

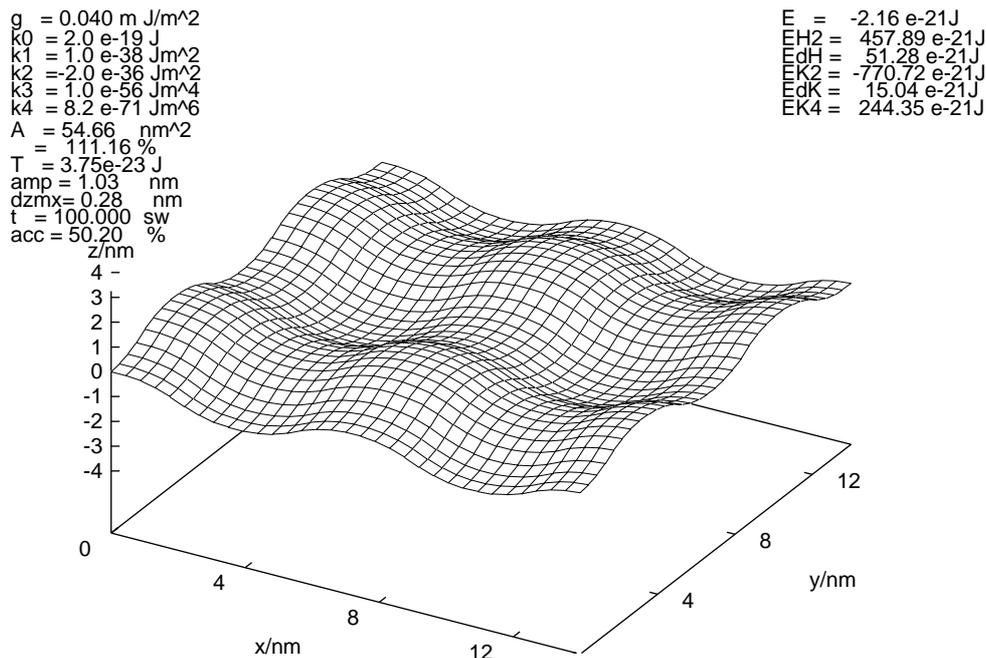


Abbildung 6.7: 2-Sattel-Struktur für den Parametersatz K2

### Analyse der Struktur

Bei fast allen Strukturen, die während der Optimierung berechnet wurden, zeigte sich eine Symmetrie zwischen den Extrema und den Sätteln. Offenbar würde sich die Energie bei einer Ausdehnung der Extrema durch die Verzerrungen, die dann zwischen den Maxima und Minima auftreten würden, doch relativ stark erhöhen. Die größere Ausdehnung der Sättel dagegen scheint die Energie kaum anzuheben.

Bei einigen Läufen entwickelten sich exotische Strukturen. Diese enthielten in der Regel unphysikalische Strukturen (z.B. Sprünge in der Auslenkung um einige Nanometer). Meistens lag zwar die Energie niedriger als die der üblichen Standard-sattelstruktur, jedoch war ihr Flächeninhalt wesentlich größer und die Energiedichte somit erheblich ungünstiger. Sie wurden daher nicht weiter betrachtet. Daneben entstanden noch Strukturen, die auf ungünstigere Werte der Systemlänge  $L$  zurückzuführen sind. Im Abschnitt 6.3.1 werden diese noch ausführlicher diskutiert.

Die Fourieranalyse dieser Strukturen ergab, daß sie nur aus "ungeraden" Moden besteht, deren Wellenvektor entweder in x- oder in y-Richtung orientiert ist. Die Amplitude der Moden fällt etwa mit  $n^{\frac{5}{2}}$  ab. Die Moden sind gegenphasig zu ihrem jeweils nächst längerwelligen Mode. Diese Modenfolge bewirkt vor allem, daß die Flanken zwischen den Extrema und den Sätteln steiler werden. Gleichzeitig werden die Extrema und die Sättel abgeflacht. Dadurch ist die Gaußsche Krümmung nicht im Zentrum der Sättel, sondern auf einem "Ring" am Rand am größten. Dies ist besonders gut im Vergleich mit einer reinen Cosinusoberfläche zu sehen. Die Energie einer solchen

Oberfläche liegt deutlich höher als die der Sattelstruktur<sup>7</sup>. Der Hauptenergiegewinn wird also in den Flanken, bzw. in dem "Ring" am Fuß der Flanken erzielt.

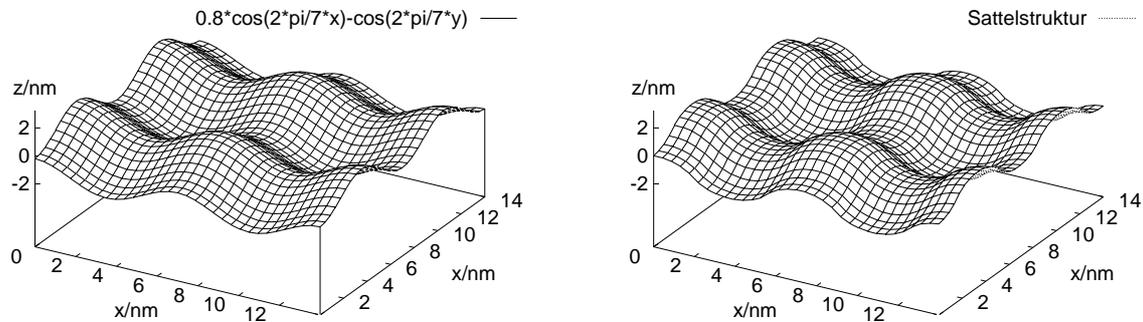


Abbildung 6.8: Vergleich einer Cosinusoberfläche mit einer Sattelstruktur

## 6.3 Die optimale Systemlänge

Bei den bisherigen Rechnungen war die Systemlänge, also die Periode der ermittelten Struktur, willkürlich vorgegeben. Da die Biegeenergie aber nicht mehr skaleninvariant ist (siehe 2.2.2 und 2.2.4), sollte die Energiedichte für eine bestimmte Länge  $L_{opt}$  optimal sein. Im weiteren sollte diese optimale Periode herausgefunden werden.

### 6.3.1 Numerische Bestimmung der Periode

Für verschiedene Parametersätze wurde die Abhängigkeit der Energiedichte von der Periode  $L$  ermittelt. In allen Fällen wurde als Anfangskonfiguration die zuvor für eine Länge bei diesem Parametersatz gefundene Struktur genommen.

Bei diesen und den folgenden Messungen wurden die drei Parametersätze aus Tabelle 6.1 verwendet. Zur Berechnung der Energiedichte wurde die Grundzustandsenergie verwendet. Aufgrund der guten Simulation des Gleichverteilungssatzes (siehe dazu Abschnitt 6.6.1) ist die Grundzustandsenergie der Energieerwartungswert bei der Temperatur  $kT$  ohne die Fluktuationenergie von  $128kT$ .

Abbildung 6.9 kann man entnehmen, daß es für jeden Parametersatz eine eindeutige, optimale Periode gibt. Strukturen mit dieser Periode weisen eine Symmetrie zwischen den Extrema und den Sätteln auf (siehe Abbildungen 6.6 bis 6.8).

Dabei sind die Sättel zu Ebenen verbreitert. Die Flanken sind im Vergleich zum Cosinus steil. Für Systemlängen, die deutlich unter  $L_{opt}$  liegen, ergeben sich Verzerrungen der

<sup>7</sup>Bei den Parametersätzen K1 und K2 liegt sie deutlich über NULL.

Struktur. Die Sattellebenen verbreitern sich und die Flanken werden noch steiler (siehe Abbildung 6.10 links). Für Systemlängen  $L$ , die näher bei  $2L_{opt}$  liegen, ergibt sich ein Übergang zu einer 8-Sattel-Struktur. Es ist günstiger, vier Elementarzellen im Gitter unterzubringen, deren Zellenlänge gegenüber der optimalen Länge etwas verkürzt ist, als eine stark gestreckte Elementarzelle. Der Übergang führt bei  $2L_{opt}$  zu dem zweiten Minimum der Energiedichte<sup>8</sup>. Dies

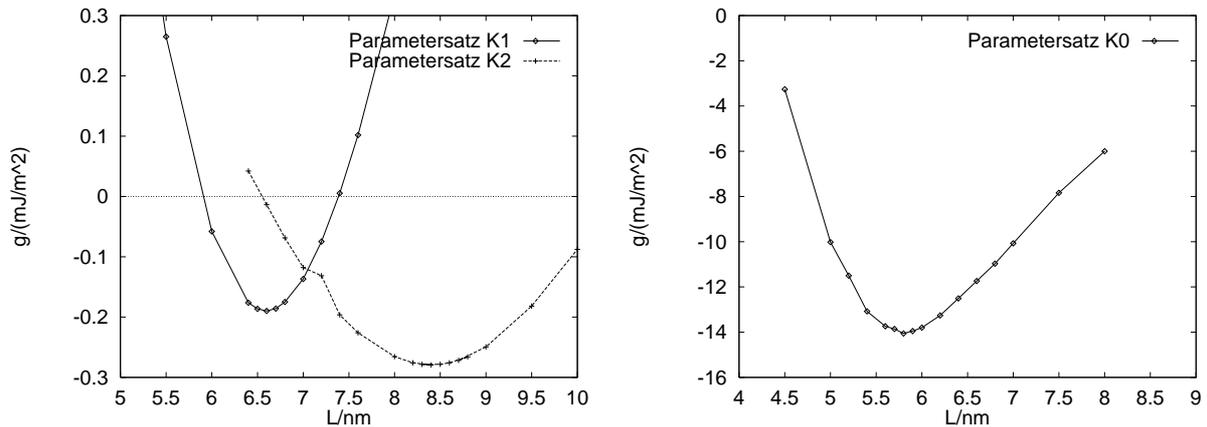


Abbildung 6.9: Graphen zur Bestimmung der optimalen Periode: links für die Parametersätze K1 und K2 rechts für den Parametersatz K0.

Für jeden Punkt der Grafik in Abbildung 6.9 mußte ein voller Programmlauf durchgeführt werden. Um die Gesamtrechnenzeit zu begrenzen, wurde die Lauflänge für jeden Punkt begrenzt. Deshalb sind einige Punkte (insbesondere bei großen  $L$ ) noch nicht vollkommen konvergiert.

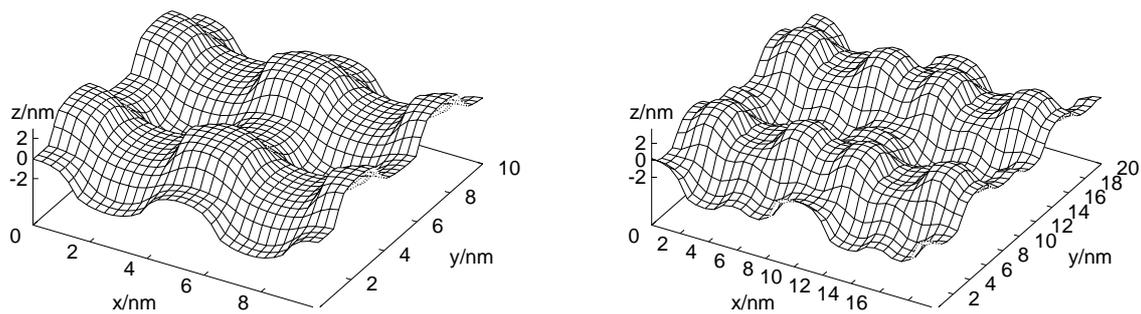


Abbildung 6.10: Struktur bei zu kurzer Periode (links) und bei zu langer (rechts)

Die optimale Periode läßt sich darüber hinaus noch durch Skalentransformation an experimentelle Vorgaben anpassen. Bei vorgegebener optimaler Periode ergeben sich

<sup>8</sup>Dieses Minimum ist in Abbildung 6.9 nicht mehr eingetragen, das es bei zu großen Werten von  $L$  liegt.

jedoch aus den bisherigen Parametersätzen K1 und K2 wiederum unterschiedliche Parametersätze:

$$\begin{aligned} \text{K1 mit } L = 5nm : \quad \kappa_2 &= -6.1 \cdot 10^{-37} & \kappa_4 &= 1.9 \cdot 10^{-72} \\ \text{K2 mit } L = 5nm : \quad \kappa_2 &= -7.1 \cdot 10^{-37} & \kappa_4 &= 3.6 \cdot 10^{-72} \end{aligned}$$

Es bleibt also eine gewisse Freiheit in der Wahl der Parameter bestehen.

### 6.3.2 Analytische Bestimmung von $L_{opt}$

Die Fourieranalyse der 2-Sattelstruktur zeigt, daß der langwelligste Mode die Struktur dominiert. Wir werden diese Eigenschaft für analytische Rechnungen auszunutzen. Deshalb wird bei den folgenden Rechnungen die Sattelstruktur durch die Funktion

$$z(u, v) = a(\cos(qu) + \cos(qv)) \quad \text{mit} \quad q = \frac{2\pi}{L} \quad (6.2)$$

angenähert. Die Gradiententerme sollen die Simulation nur gegen Kollabieren des Sattelabstandes (numerischer Artefakt) stabilisieren. Deshalb werden in den folgenden Rechnungen nur die quadratischen und quartischen Terme der Biegeenergie berücksichtigt. Ziel ist es, einen Zusammenhang zwischen den Moduln ( $\kappa_0, \kappa_2, \kappa_4$ ) und der optimalen Periode  $L_{opt}$  herzustellen.

#### Ebene Näherung

Mit den Formeln (A.5) erhält man:

$$\begin{aligned} H &= -aq^2 (\cos(qu) + \cos(qv)) & H^2 &= -a^2 q^4 (\cos(qu) + \cos(qv))^2 \\ K &= -a^2 q^4 \cos(qu) \cdot \cos(qv) & K^2 &= -a^4 q^8 \cos^2(qu) \cdot \cos^2(qv) \\ & & K^4 &= -a^8 q^{16} \cos^4(qu) \cdot \cos^4(qv) \end{aligned}$$

Nach Integration erhält man dann für die gemittelte Energiedichte  $\bar{g}$ :

$$\begin{aligned} \bar{g} &= \frac{1}{L^2} \int (\kappa_0 H^2 + \kappa_2 K^2 + \kappa_4 K^4) dA \\ &= \kappa_0 a^2 q^4 + \frac{1}{4} \kappa_2 a^4 q^8 + \frac{9}{64} \kappa_4 a^8 q^{16} \end{aligned}$$

Setzen wir nun  $\lambda = a^2 q^4$ , so erhalten wir:

$$\bar{g} = \kappa_0 \lambda + \frac{1}{4} \kappa_2 \lambda^2 + \frac{9}{64} \kappa_4 \lambda^4 \quad (6.3)$$

Da  $\lambda$  positiv ist, wird  $\bar{g}$  maximal ein Minimum haben. Für das Minimum von 6.3 erhält man :

$$\lambda = \max_{n=0,1,2} \left\{ -2 \sqrt{\frac{8 \kappa_2}{27 \kappa_4}} \cos \left( \frac{1}{3} \arccos \left[ \sqrt{\frac{243 \kappa_4}{(2 \kappa_2)^3}} \kappa_0 \right] + \frac{2\pi n}{3} \right) \right\} \quad (6.4)$$

Da  $\lambda = a^2 q^4$  konstant ist, gibt es also ein festes Verhältnis von Amplitude und Periode. Numerische Vergleichsrechnungen konnten dies (unter Verwendung der "ungenäherten" Berechnungsformeln (A.3) für  $H$  und  $K$  und für eine Cosinusoberfläche) reproduzieren (siehe Abbildung 6.11 links).

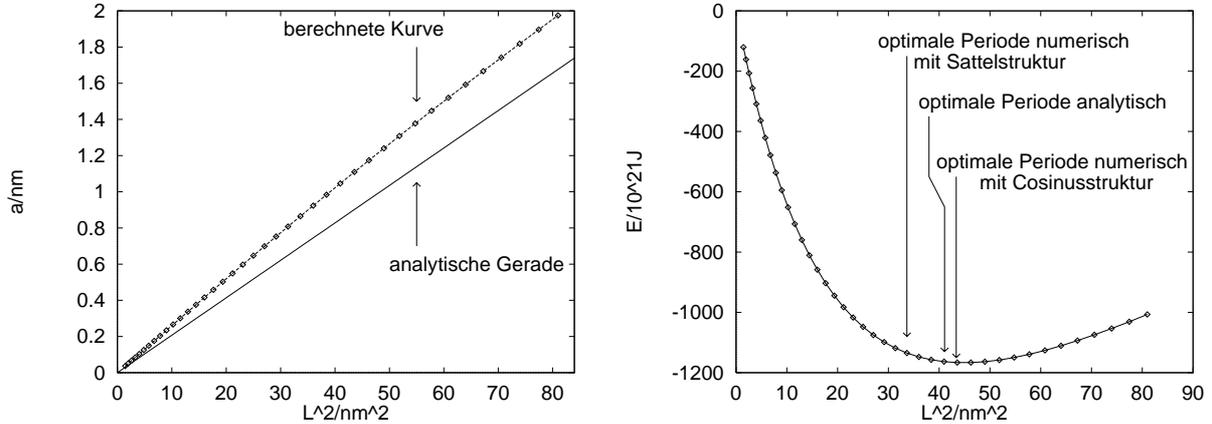


Abbildung 6.11: Vergleich zwischen analytischen und numerischen Ergebnissen:  
links: Überprüfung der Konstanz von  $aq^2$   
rechts: Bestimmung der optimalen Periode aus dem Energieminimum der Cosinusoberfläche. Zum Vergleich ist die optimale Periode der Sattelstruktur und der analytischen Rechnung eingezeichnet.

Für die numerischen Vergleichsrechnungen sollte ein Parametersatz, der aus einer der optimierten Strukturen (Abbildungen 6.6 und 6.7) abgeleitet ist, verwendet werden. Es zeigte sich aber, daß dann für die Funktion (6.2) keine negative Energie möglich ist. Dies erklärt sich dadurch, daß die Sattelstruktur - wie bei der Analyse der Struktur in Abschnitt 6.2 erwähnt - eine deutlich niedrigere Energie als eine Cosinusoberfläche hat und die Energie der Sattelstruktur für diese Parametersätze dicht bei Null liegt. Deshalb wurde  $\kappa_4$  entsprechend reduziert (siehe Abbildung 6.9 rechts und Tabelle 6.1).

### Rechnungen höherer Ordnung

Um das bisher ungeklärte Verhältnis von Amplitude und Periode zueinander genauer zu untersuchen, werden die Terme in  $H$  und  $K$ , die von der Metrik abhängen, weiter entwickelt. Wir beschränken uns auf Terme von maximal achter Ordnung in  $a$ :

$$\begin{aligned}
 H^2 \delta A &= \frac{(z_{uu}(1+z_v^2) + (z_{vv}(1+z_u^2)))^2}{(1+z_u^2+z_v^2)^{\frac{5}{2}}} \\
 &\approx (z_{uu}(1+z_v^2) + (z_{vv}(1+z_u^2)))^2 \times \\
 &\quad \left\{ 1 - \frac{5}{2}(z_u^2+z_v^2) + \frac{35}{8}(z_u^4+2z_u^2z_v^2+z_v^4) - \frac{105}{16}(z_u^6+3z_u^4z_v^2+3z_u^2z_v^4+z_v^6) + \dots \right\} \\
 K^2 \delta A &= \frac{z_{uu}^2 z_{vv}^2}{(1+z_u^2+z_v^2)^{\frac{7}{2}}}
 \end{aligned}$$

$$\approx z_{uu}^2 z_{vv}^2 \cdot \left(1 - \frac{7}{2}(z_u^2 + z_v^2) + \frac{63}{8}(z_u^4 + 2z_u^2 z_v^2 + z_v^4) + \dots\right)$$

$$K^4 \delta A = z_{uu}^4 z_{vv}^4$$

Nach Integration erhält man dann für mittlere Energiedichte  $\bar{g}$ :

$$\begin{aligned} \bar{g} = & \kappa_0 a^2 q^4 - \frac{7}{8} \kappa_0 a^4 q^6 + \left(\frac{37}{32} \kappa_0 a^6 + \frac{1}{4} \kappa_2 a^4\right) q^8 - \left(\frac{1775}{1024} \kappa_0 a^8 + \frac{7}{16} \kappa_2 a^6\right) q^{10} \\ & + \frac{161}{256} \kappa_2 a^8 q^{12} + \frac{9}{64} \kappa_4 a^8 q^{16} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Betrachten wir nun den  $q^8$ -Term. Dies ist der Term mit der niedrigsten Ordnung, in dem  $\kappa_0$  und  $\kappa_2$  miteinander verknüpft werden. In niedrigster Näherung kann man aus diesem Term eine Aussage über den optimalen Wert von  $a$  gewinnen. Aus:

$$\left(\frac{37}{16} \kappa_0 a^6 + \frac{1}{4} \kappa_2 a^4\right)' = 0$$

erhält man :

$$a^2 = -\frac{16}{111} \frac{\kappa_2}{\kappa_0} \quad (6.6)$$

Für den in den numerischen Vergleichsrechnungen verwendeten Parametersatz liefert dies eine Amplitude von  $a = 0.85nm$ . Analog kann man auch der  $q^{10}$ -Term aus Gleichung (6.3.2) auswerten. Dann ergibt sich eine Amplitude von  $a = 0.97nm$ .

Zusammengefaßt erhalten wir damit:

$$L = 2\pi \cdot \frac{\sqrt{-\frac{16}{111} \frac{\kappa_2}{\kappa_0}}}{\sqrt[4]{\max_{n=0,1,2} \left\{ -2 \sqrt{\frac{8}{27} \frac{\kappa_2}{\kappa_4}} \cos \left( \frac{1}{3} \arccos \left[ \sqrt{\frac{243}{(2\kappa_2)^3} \frac{\kappa_4}{\kappa_0}} \right] + \frac{2\pi n}{3} \right) \right\}}} \quad (6.7)$$

Für den verwendeten Parametersatz erhält man damit eine optimale Periode von  $L_{opt} = 6.4nm$  bzw.  $L_{opt} = 6.8nm$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem numerischen Wert der optimalen Periode der Cosinusoberfläche von  $L_{opt,Cos} = 6.8nm$  überein. Der numerische Wert der optimalen Periode der Sattelstruktur weicht mit  $L_{opt,Sat} = 5.8nm$  etwas stärker ab. Diese Abweichung ist jedoch auf die unterschiedliche Struktur zurückzuführen.

## 6.4 Die Messung der Energiebarriere

Zur Messung der Energiebarriere wurde die gute Simulation der Fluktuationen (siehe Abschnitt 6.6.1) ausgenutzt. Bei den Energieplots wurde die Einheit  $128kT$  benutzt. Dadurch wurde die Energie der Ebene auf 1 fixiert. Der Übergang findet so bei einem von der Temperatur unabhängigen Energieniveau statt. Die Übergangszeit in die Sattelstruktur läßt sich dadurch leichter einheitlich messen. Beim Übergang in die Sattelstrukturen fällt die Energie deutlich ins Negative (siehe Abbildung 6.12).

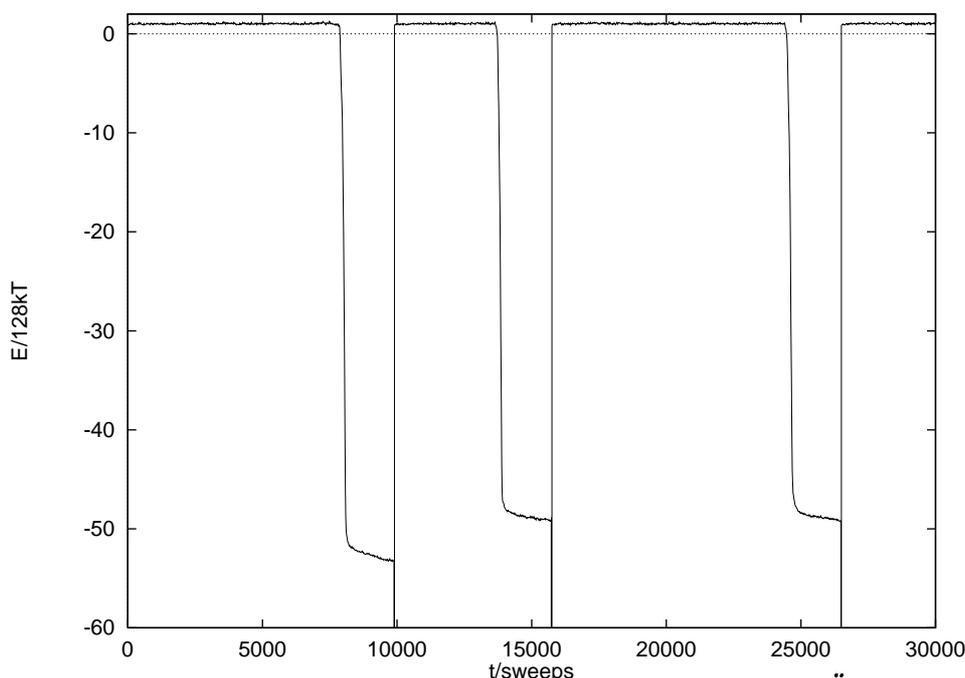


Abbildung 6.12: Der Energieverlauf bei einer Messung der Übergangszeit für  $kT = 3.5 \cdot 10^{-22} \text{ J}$

Die Übergangszeit wurde als die Zeit festgesetzt, an der die Energie den Wert  $-128kT$  unterschreitet. Da nur nichtebene Strukturen negative Energie haben, hat dann mit Sicherheit ein Übergang zu Sattelstrukturen stattgefunden. Wegen des schon relativ großen negativen Wertes ist auch ein Zurückfluktuieren sehr unwahrscheinlich. Jeweils 2000 sweeps nach dem Übergang wurde das System neu initialisiert und von neuem die Übergangszeit gemessen.

Da die mittlere Übergangszeit  $t$  antiproportional zur Übergangswahrscheinlichkeit ist, ergibt sich:

$$\langle t \rangle \sim e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad \text{bzw.} \quad \langle t \rangle = \nu_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}}$$

Aus der Messung der Übergangszeit für zwei verschiedene Temperaturen erhält man dann die Energiebarriere bezogen auf die Ebene:

$$\Delta E = \frac{kT_1 \cdot kT_2}{kT_2 - kT_1} \ln \frac{\langle t_1 \rangle}{\langle t_2 \rangle} \quad (6.8)$$

Die Messung wurde zunächst für einen veränderten Parametersatz K2' durchgeführt, bei dem der Wert von  $\kappa_4$ , um ein deutliches Minimum zu erhalten, auf  $8.2 \cdot 10^{-72}$  reduziert wurde, so daß das Minimum besonders niedrig liegt. Bei diesem neuen Parametersatz liegt die Energiebarriere offenbar sehr niedrig (siehe Tabelle 6.2 und 6.3).

Temperatur $kT =$	$3.0 \cdot 10^{-22} J$	$3.5 \cdot 10^{-22} J$	$4.0 \cdot 10^{-22} J$
Zahl der Messungen	16	32	32
Übergangszeit $\langle t \rangle =$	$35418.6 \pm 21258.7$	$9926.8 \pm 5020.5$	$3365.6 \pm 1921.7$

Tabelle 6.2: Die mittleren Übergangszeiten für den veränderten Parametersatz K2 mit  $L = 6.5nm$

Temperatur 1 $kT_1 =$	$3.0 \cdot 10^{-22} J$	$3.0 \cdot 10^{-22} J$	$3.5 \cdot 10^{-22} J$
Temperatur 2 $kT_1 =$	$3.5 \cdot 10^{-22} J$	$4.0 \cdot 10^{-22} J$	$4.0 \cdot 10^{-22} J$
Energiebarriere $\Delta E =$	$(2.7 \pm 1.6)10^{-21} J$	$(2.8 \pm 1.0)10^{-21} J$	$(3.0 \pm 2.1)10^{-21} J$
Mittlere Energiebarriere $\Delta E =$	$(2.8 \pm 0.9)10^{-21} J$		

Tabelle 6.3: Die Höhe der Energiebarriere für den veränderten Parametersatz K2 mit  $L = 6.5nm$

Bei den Parametersätzen K1 und K2 liegt die Energie der Minima dicht bei Null. Daher überlappen sich bei hohen Temperaturen die Schwankungsbereiche der Energie der Sattelstruktur mit dem der Energie der Ebene. Bei kleineren Temperaturen, bei denen sich diese Schwankungsbereiche hinreichend deutlich voneinander getrennt sind, finden innerhalb vertretbarer Laufzeiten keine Übergänge statt.

Deshalb sollte die Übergangszeit durch die Änderung der Fläche bestimmt werden. Der Zeitpunkt, an dem der Flächenzuwachs größer als der halbe Flächenzuwachs der Sattelstruktur ist, wurde als Übergangszeit definiert.

Leider fanden sich auch für sehr hohe Temperaturen ( $kT = 10^{-19} J$ ) keine Übergänge. Statt dessen reduzierte sich der Energieerwartungswert auf  $\langle E \rangle = 0.8 \times 128kT$ . Für die Ebene beträgt der Energieerwartungswert  $\langle E \rangle = 128kT$ . Daher sollte ein Übergang in eine Sattelstruktur stattgefunden haben. Die Membranoberfläche zeigten jedoch keine Sattelstrukturen, sondern Fluktuationen über der Ebene. Auch hatten die Amplitude und der Flächenzuwachs Werte, die für die Ebene mit Fluktuation typisch sind. Es hat also kein Übergang stattgefunden. Die Energiebarriere zwischen der Ebene und der Sattelstruktur ist für diese Parametersätze offenbar sehr hoch.

## 6.5 Der Einfluß der lateralen Spannung

Aus Gleichung 2.24 kann man die Spannung berechnen, von der ab die Membran in die Ebene übergehen wird:

$$|E_{sattel}| = \sigma \delta A \quad A_{proj.}$$

Für den Parametersatz K1 erhält man:  $\sigma \approx 0.18 \text{ mN m}^{-1}$ , für K2:  $\sigma \approx 0.28 \text{ mN m}^{-1}$ . Übergänge in die Ebene konnten jedoch selbst bei der 10fachen Spannung nicht beobachtet werden. Dies läßt sich vermutlich auf die hohe Energiebarriere zurückführen.

## 6.6 Kontrollmessungen

Parallel zu den in 6.1 bis 6.5 beschriebenen Untersuchungen wurde die Qualität und Genauigkeit der Simulation überprüft. Dazu wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt.

### 6.6.1 Die Simulation des Energieverlaufes

Die Energiewerte in den Graphiken geben in der Regel<sup>9</sup> die innere Energie der Struktur bei der jeweiligen Temperatur an. In ihr ist also die Energie der Fluktuationen enthalten. Die Energie des jeweiligen Grundzustandes liegt um etwa  $128kT$  darunter (siehe Abbildung 6.13). Damit bekommt man aus dem gemessenen Energieerwartungswert für die Grundzustandsenergie einen - im Rahmen der jeweiligen statistischen Fehler - von der Temperatur unabhängigen Wert. Der Gleichverteilungssatz wird also von der Simulation in der Regel erfüllt<sup>10</sup>

---

<sup>9</sup>Ausnahmen sind explizit vermerkt.

<sup>10</sup>Bei sehr hohen Temperaturen gilt dies nicht mehr.

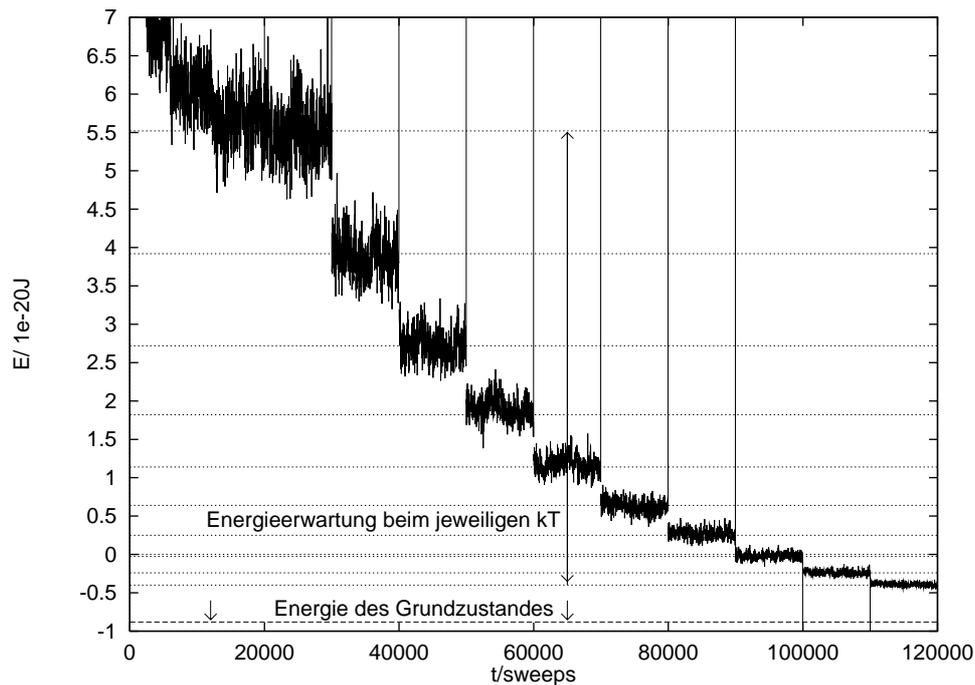


Abbildung 6.13: *Energierelaxation mit aus der Grundzustandsenergie berechneten Energieerwartungswerten.*

### 6.6.2 Untersuchung des Einflusses der Stützstellendichte

Bei fester Kantenlänge des Systems wurden Programmläufe mit verschiedenen Gitterabständen durchgeführt. Die Anfangskonfiguration und der Parametersatz waren in allen Läufen die gleichen. Dadurch sollte die Abhängigkeit der Rechnungen von der Feinheit des Gitters überprüft werden. Es zeigte sich, dass insbesondere die Fläche stark von der Feinheit des Gitters abhängt (siehe Abbildung 6.14). Die Form der Sattelstruktur dagegen hängt nur wenig von der Stützstellendichte ab (siehe Abbildung 6.16).

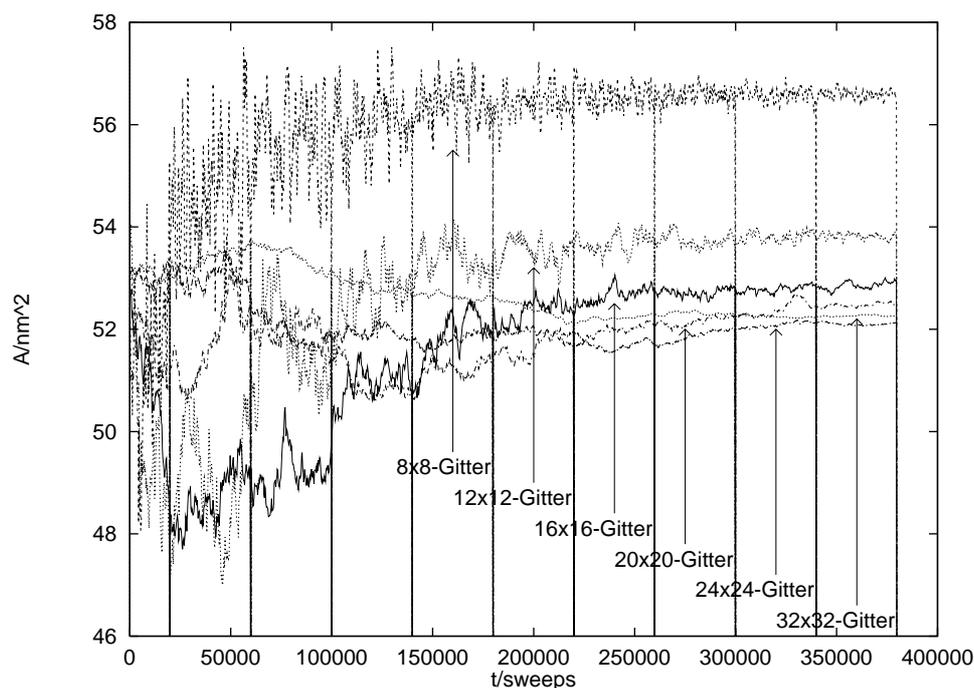


Abbildung 6.14: Die Entwicklung der Fläche für verschiedene Gitter bei fester Kantenlänge  $L = 6.4\text{nm}$  und festem Parametersatz  $K1$

In Abbildung 6.15 erkennt man, daß alle relevanten Größen (Energie des Minimums, Flächeninhalt<sup>11</sup> und vor allem Energiedichte des Minimums) mit steigender Feinheit des Gitters konvergieren. Der Kontinuumslimites ist also möglich zu sein. Dabei ist der Unterschied zwischen den Gittern bei höheren Temperaturen deutlicher als bei niedrigeren (siehe Abbildung 6.14). Die Konvergenz des Systems in das jeweilige Minimum ist aber bei allen Gittern gewährleistet. Das hier verwendete  $16 \times 16$ -Gitter liegt schon so nahe an der Asymptote, daß zumindest qualitative Aussagen möglich sind. Es stellt den eingangs behaupteten Kompromiß zwischen Rechenzeit und Genauigkeit dar.

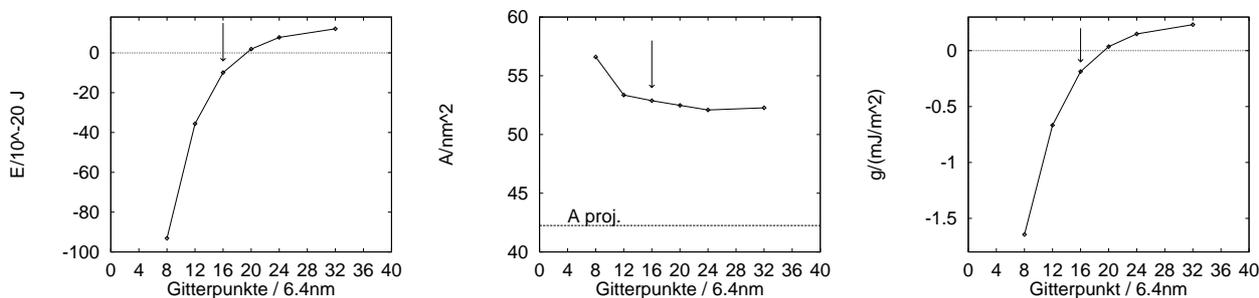


Abbildung 6.15: Die Abhängigkeit der verschiedenen Größen von der Stützstellendichte: links: Grundzustandsenergie; mitte: Flächeninhalte; rechts: Energiedichte.

<sup>11</sup>und damit zusammenhängend die Amplitude

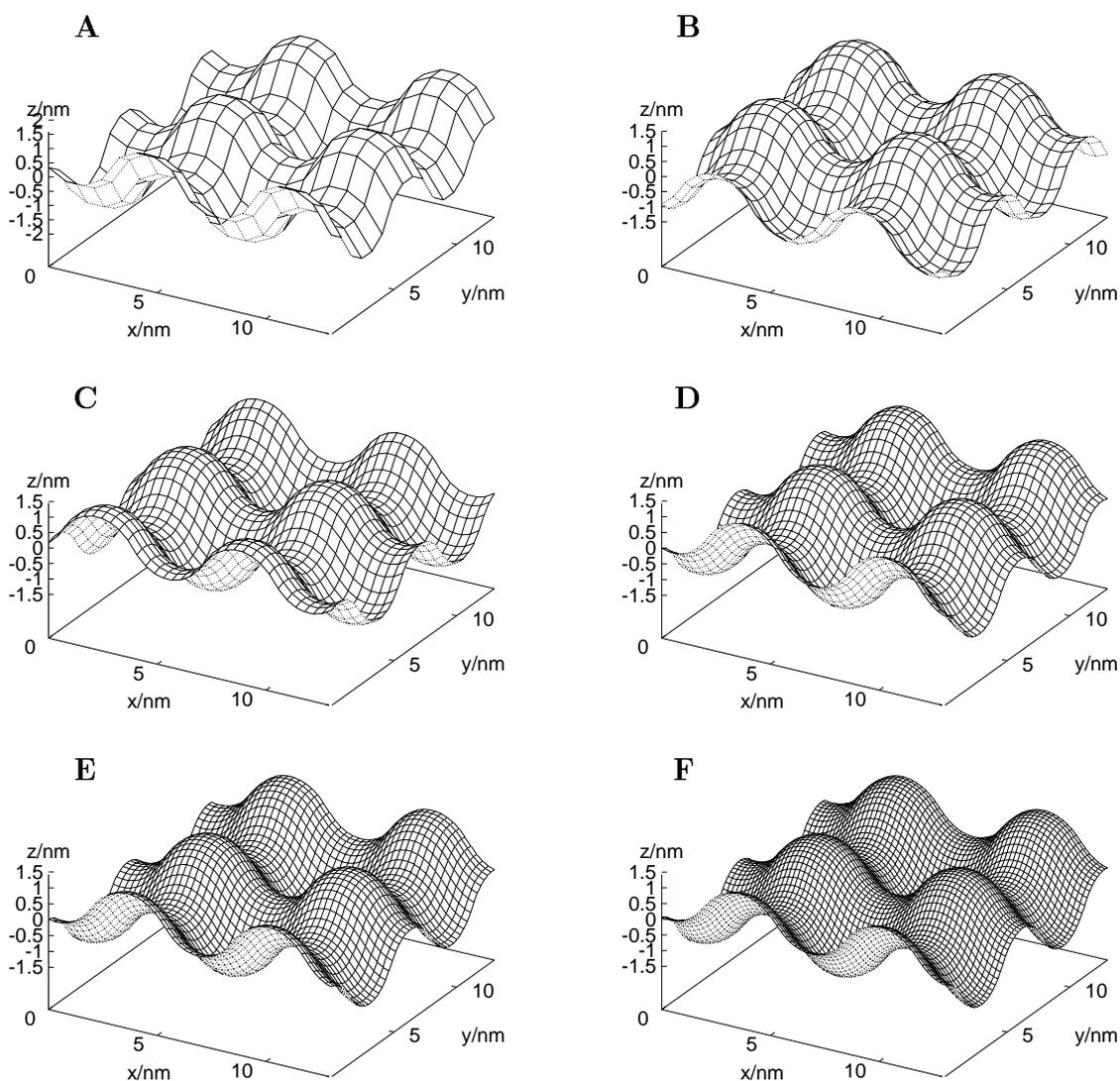


Abbildung 6.16: Die Form der Sattelstruktur bei verschiedener Stützstellendichte.

A: 8 Stützstellen auf 6.5 nm      B: 12 Stützstellen auf 6.5 nm

C: 16 Stützstellen auf 6.5 nm      D: 20 Stützstellen auf 6.5 nm

E: 24 Stützstellen auf 6.5 nm      F: 32 Stützstellen auf 6.5 nm

### 6.6.3 Abschätzung der Thermalisierungszeit

Aus den Daten eines Metropolislaufes mit 250.000 sweeps wurde die Autokorrelationsfunktion  $A(k)$  (siehe dazu 3.3.4) bestimmt. Die Standardabweichung wurde dabei zur Abschätzung der Fehler der Erwartungswerte herangezogen. Für  $A(k)$  ergaben sich damit Fehler die um einen Faktor 2 bis 3 über den Werten der Autokorrelationsfunktion lagen<sup>12</sup> Daher ist wegen der offenbar immer noch unzureichenden statistischen

<sup>12</sup>Die Werte der Autokorrelationsfunktion liegen definitionsgemäß zwischen 0 und 1.

Genauigkeit aus der Autokorrelationsfunktion keine Aussage über die Thermalisierungszeit  $\tau$  zu gewinnen.

Die Größe von  $\tau$  mußte deshalb aus den Verläufen (siehe Abbildung) der Energie<sup>13</sup> und der Amplitude (bei den Messungen zu Tabelle 5.1) abgeschätzt werden.

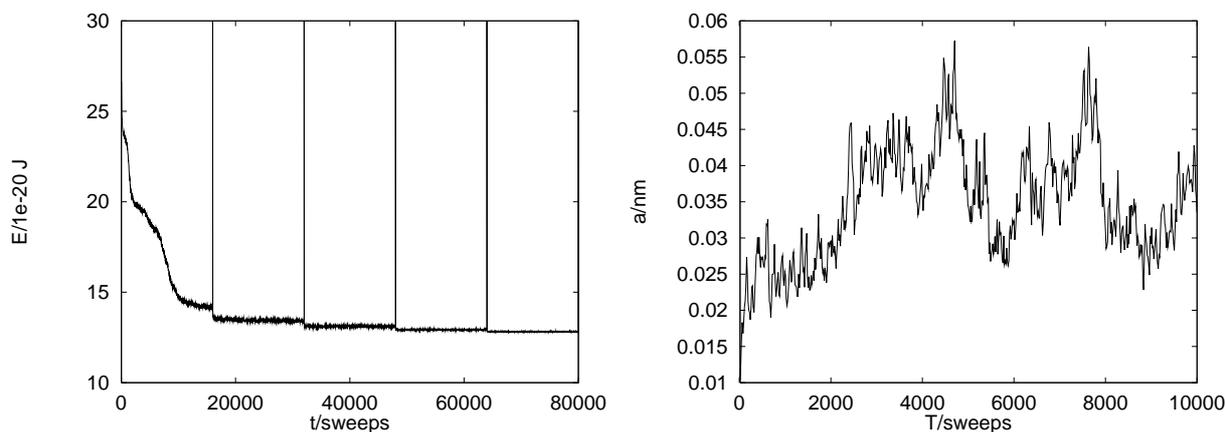


Abbildung 6.17: *Typischer Verlauf der Energie und der Amplitude Während eines "Simulated Annealing"-Laufes. Die senkrechten Linien geben den Zeitpunkt der Temperaturänderungen an.*

Die Abschätzung aus den Energiekurven ergab, daß die Thermalisierungszeit beim Übergang von einer Gleichgewichtslage zur nächsten unter 1000 sweeps lag. Aus dem Amplitudenverläufen ergibt sich ein ähnlicher Wert (siehe Abbildung 6.17). Die Fluktuationen sind dabei naturgemäß stärker als beim Energie- oder Flächenverlauf. Aus einer beliebigen Ausgangssituation (keine Gleichgewichtskonfiguration) lag die Thermalisierungszeit bei bis zu 50.000 sweeps.

Wie sich während der Messungen bestätigt hat, ist die Thermalisierungszeit für verschiedene Größen verschieden groß (siehe dazu um Beispiel den Energie und den Flächenverlauf bei der Bildung der 8-Sattel-Struktur in Abbildung 6.18). Damit alle Größen des Systems thermalisieren können, ist die Metropolislauflänge größer als die Thermalisierungszeit zu wählen. Die gewählten Werte von 10.000 bis 30.000 sweeps sind ausreichend lang. Um beim Start aus einer Konfiguration, die weit von den Gleichgewichtskonfigurationen entfernt ist, ausreichend lange Metropolislauflängen zu haben, wurde ggfs. der üblichen Simulation eine Initialisierungsphase vorangestellt. Diese bestand aus einem zusätzlichen Metropolislauf mit leicht erhöhter Temperatur und mit geeignet gewählter Lauflänge (bis zum dreifachen Wert von  $\tau_M$ ). Dadurch ist gesichert, daß die längere Relaxation am Anfang eines Laufes spätestens im ersten normalen Metropolislauf abgeschlossen ist.

<sup>13</sup>Die Energieverläufe wurden bei jedem Programmlauf protokolliert.

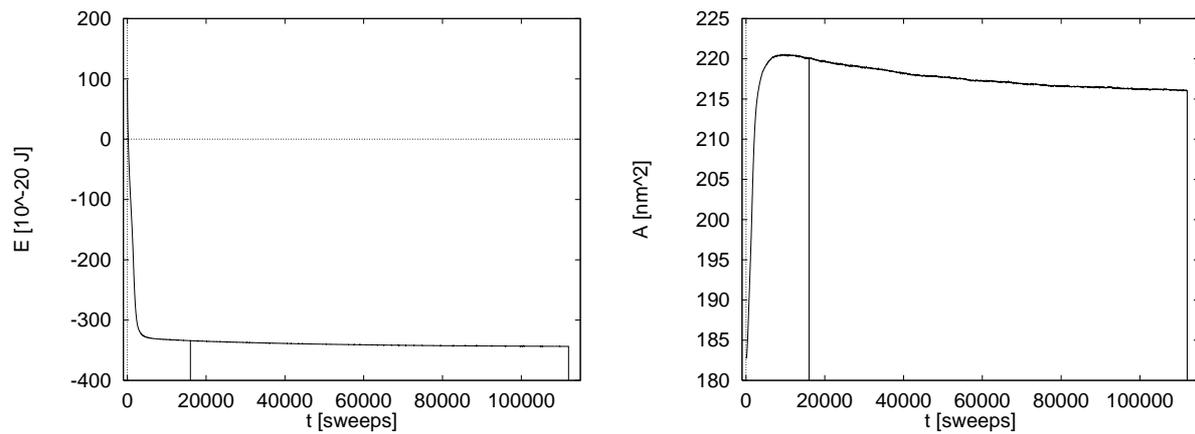


Abbildung 6.18: *Energieverlauf und Flächenänderung bei der Entstehung der 8-Sattelstruktur.*

#### 6.6.4 Ergebnisse bei langen Rechenzeiten

Ein Lauf des Programmes mit dem Parametersatz K1 bei  $L = 6.5\text{nm}$  mit der Sattelstruktur als Anfangskonfiguration ergab keinerlei Änderungen gegenüber den bisher dargestellten Ergebnissen.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

### 7.1 Die Qualität der Simulation

Der Einfluß der Stützstellendichte<sup>1</sup> auf die Meßgrößen ist stärker als auf die Form. Für alle überprüften Stützstellendichten ergab sich im wesentlichen dieselbe Struktur (siehe Abbildung 6.16). Die Existenz und die Form der Sattelstruktur ist also weitgehend unabhängig von der gewählten Stützstellenzahl pro Periode.

Bei allen relevanten Größen (Energie, Energiedichte, Flächeninhalt und Amplitude) ist mit steigender Stützstellendichte eine Konvergenz gegen einen asymptotischen Wert festzustellen (siehe Abbildung 6.15). Insbesondere bei der Energie gibt es jedoch eine deutliche Differenz zwischen dem asymptotischen Wert und dem des  $16 \times 16$ -Gitters. Die besonders große Differenz bei der Energie im Vergleich zu den anderen Größen ist auch auf die schlechte Konditionierung der Berechnung der Gesamtenergie zurückzuführen. Der asymptotische Wert der Energie ist bei dem in Abschnitt 6.6.2 verwendeten Parametersatz positiv. Aufgrund der Freiheit in der Wahl des Moduls  $\kappa_4$  ist es aber möglich durch eine entsprechende Wahl, daß dieser asymptotische Wert der Energie negativ wird. Wegen des Einflusses der Stützstellendichte auf die Meßgrößen des Systems (Energie, Flächeninhalt etc.) sind die Werte dieser Größen in dieser Arbeit nur als Näherungswerte zu verstehen. Eine quantitative Analyse des Einflusses der Stützstellendichte könnte es ermöglichen, auch aus Ergebnissen auf kleineren Gittern den asymptotischen Wert einer Größe zu erhalten.

Der Gleichverteilungssatz erwies sich als gut reproduzierbar. Aus den Energieerwartungswerten für verschiedene Temperaturen ergab sich auf einem  $16 \times 16$ -Gitter eine Fluktuationsenergie von  $128kT$ . Nur bei hohen Temperaturen ( $kT \approx 10^{-19}J$  und größer) ließen sich Abweichungen davon feststellen. Da bei diesen Temperaturen die Fluktuationsamplituden sehr groß werden, sind die Voraussetzungen<sup>2</sup> des Gleichverteilungssatzes nicht mehr erfüllt.

---

<sup>1</sup>Mit der Stützstellendichte ist die Zahl der Stützstellen pro Periode gemeint.

<sup>2</sup>Es wird die Gültigkeit der quasi ebenen Näherung vorausgesetzt.

Da sich bei der Kontrolle durch einen langen Metropolislauf keine Änderungen ergaben, sind auch die Thermalisierungszeiten als ausreichend lang anzusehen. Die Güte der Simulation der Überstruktur scheint also insgesamt ausreichend zu sein.

## 7.2 Das Energiefunktional

Das in Kapitel 2 aufgestellte Energiefunktional (2.36) mit Termen von maximal vierter Ordnung in den Hauptkrümmungen liefert bei der Simulation keine stabilen Formen minimaler Energie (siehe Abschnitt 5.1). Da es nur ein Ausschnitt der vollen Entwicklung darstellt, wurde es durch Hinzunahme eines Terms achter Ordnung in der Krümmung und zweier Gradiententerme erweitert.

Der Term achter Ordnung stabilisiert die Lösungen negativer Energie. Ohne diesen Term würden auf der Membran beliebig hohe Krümmungen und Auslenkungen entstehen. Die Gegenkräfte einer realen Membran dagegen werden durch diesen Term repräsentiert. Bei einer vollständigen Entwicklung bis zur vierten Ordnung würde dies durch die hier vernachlässigten Terme geschehen. Eine Simulation mit der vollständigen Entwicklung bedeutet jedoch einen erheblich höheren Rechenaufwand. Deshalb wurden diese Terme im Term achter Ordnung zusammengefaßt. Er läßt sich insofern auch als Restglied der Entwicklung verstehen. Sein Modul hat daher wahrscheinlich einen anderen Wert, als er ihn bei einer vollständigen Entwicklung bis zur achten Ordnung hätte.

Die Gradiententerme sollen einen Artefakt unterdrücken, der durch das Gitter in das System eingeführt wurde. Durch diesen Artefakt wurde der Sattelpunktastand nur durch den Stützstellenabstand und nicht durch die physikalischen Dimensionen des Systems bestimmt. Da diese Terme nicht aus physikalischen Gründen eingeführt wurden, wurden ihre Moduln so klein gewählt, daß ihr Beitrag zur Gesamtenergie der Sattelstruktur gering ist. In einer vollständigen Entwicklung träten auch diese Terme auf. Ihr Modul hat dann aber sehr wahrscheinlich einen anderen Wert als in dieser Simulation. Um das System überschaubar zu halten, wurden diese Terme nur zur Unterdrückung des Artefakts verwendet und ihre Moduln entsprechend gewählt. Ihr physikalischer Energiebeitrag wurde - wie der aller anderen Terme auch - im  $K^4$ -Term zusammengefaßt.

## 7.3 Die Sattelstruktur

Die in den ersten Kapiteln postulierte Sattelstruktur konnte nachgewiesen werden. Sie hat die dort erwartete Grundstruktur (Abbildung 2.3). Die Fourieranalyse der Sattelstruktur ergab, daß die Wellenvektoren aller Moden in Richtung genau einer der Koordinatenachsen weisen. Man kann die Sattelstruktur also als Summe je einer Funktion über der  $x$ -Achse und der  $y$ -Achse beschreiben. Zu dieser Funktion tragen

darüber hinaus nur die ungeraden Moden bei. Das führt dazu, daß die Sättel und die Extrema im Vergleich zu einer reinen Cosinusfunktion verbreitert und die Flanken zwischen den Extrema und den Sätteln steiler sind. Der Energiegewinn wird bei dieser Struktur offenbar auf einem Ring am Rand der Sattalebene erzielt. Die Energie einer reinen Cosinusoberfläche ist im Vergleich zu der der Sattelstruktur deutlich größer. Das bedeutet, daß der Energiegewinn wesentlich durch die höheren Moden erzielt wird.

Da bei dem verwendeten Energiefunktional die Skaleninvarianz gebrochen ist, erhält man eine optimale Periode der Sattelstruktur. In einer freien unendlich ausgedehnten Membran wird sich diese Periode einstellen. Es wurden Werte im Bereich von etwa  $5\text{nm}$  bis  $9\text{nm}$  gefunden. Durch Skalentransformation lassen sich diese Werte aber an experimentelle Daten anpassen. Der Wert der Periode, der sich aus einer analytischen Abschätzung ergab, stimmt mit dem numerischen Wert auf etwa 20% überein.

Die Größenordnung dieser Struktur liegt nur bei einigen Lipidmoleküldurchmessern<sup>3</sup>. Daher kann nicht mehr von einer uneingeschränkten Gültigkeit einer kontinuierlichen Theorie auszugehen werden. Neue molekulardynamische Rechnungen [32] stützen allerdings die Existenz einer Sattelstruktur. Auch gibt es eine Übereinstimmung mit einigen der in Kapitel 1 dargestellten experimentellen Ergebnisse (siehe 7.5). ES sind also auch auf dieser Längenskala noch Aussagen auf Basis einer kontinuierlichen Theorie möglich.

## 7.4 Diskussion der quantitativen Ergebnisse

Es zeigte sich, daß die Werte der betrachteten Größen stark von der Wahl der Parameter abhängen. Da keine hinreichend genauen experimentellen Meßwerte zur Anpassung der neu eingeführten Moduln existieren, spiegelt diese Parametersatzabhängigkeit das Spektrum möglicher experimenteller Daten wieder. Der Spielraum ist dabei für die verschiedenen Größen unterschiedlich. So kann die Energie Werte von bis zu  $\pm 100kT$  annehmen. Der Flächenzuwachs liegt aber nur zwischen 10% und 30% und die optimale Periode zwischen  $5\text{nm}$  und  $9\text{nm}$ . Der große Variationsbereich der Energie ist vor allem auf die schlechte Konditionierung zurückzuführen. Die Beträge der Energiebeiträge der einzelnen Summanden des Energiefunktionalen waren bei den meisten gefundenen Sattelstrukturen deutlich größer als die Gesamtenergie. Daher reagierte diese bereits auf relativ kleine Änderungen eines Moduls.

Die Energiebarriere erwies sich bei Parametersätzen, deren Energie nur einige  $kT_0$  unter Null liegt, als sehr hoch. Sie ließ sich nur bei Parametersätzen mit erheblich abgesenktem Energieminimum messen. In den anderen Fällen liegt sie - zumindest auf dem  $16 \times 16$ -Gitter - so hoch, daß sie nicht zu messen war. Die Ursache dafür könnte in dem unvollständigen Energiefunktional bzw. in der Auswahl der Terme (insbesondere des "Restgliedterms") liegen. Es ist wahrscheinlich, daß dadurch die Höhe der Energiebarriere beeinflußt und damit die Übergangszeit zwischen den verschiedenen Strukturen

---

<sup>3</sup>Der Durchmesser eines Lipidmoleküls auf der Membranoberfläche beträgt ca 0.8 nm.

verändert wird. Entsprechend ändern wird sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems auf laterale Spannungen. Mit einem erweiterten Energiefunktional wäre - bei niedrigerer Energiebarriere - eine "schnellere" Reaktion des Systems auf laterale Spannungen zu erwarten. Ein Übergang in die Ebene konnte - vermutlich wegen der hohen Energiebarriere - nicht gefunden werden. Ein Verschwinden des Energieminimums bei großen lateralen Spannungen konnte bei den untersuchten Spannungen nicht festgestellt werden. Die lateralen Spannungen, die dazu in diesem Modell mindestens nötig gewesen wären, liegen deutlich über der Zerreißspannung der realen Membran.

## 7.5 Vergleich mit den bekannten Befunden

Mit der gefundenen Sattelstruktur läßt sich ein Teil der in Kapitel 1 beschriebenen Befunde erklären. Der Flächenzuwachs durch die Sattelstruktur gegenüber der projizierten Fläche von 10% bis 30% macht verständlich, warum die Vesikeln bei der Cryo-TEM nicht zerrissen sind. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Spannungen, wie oben diskutiert, im momentanen Modell noch zu groß. Wegen der zusätzlichen Fläche wären - bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit - die auftretenden Spannungen kleiner. Der Flächenbedarf ist aber offenbar dennoch nicht vollständig aus der Überstruktur und den Fluktuationen zu decken, da Vesikeln mit geringem Flächenüberschuß vor dem Einfrieren straff erscheinen[14].

Auf analoge Weise kann auch der Flächenüberschuß der bei der Deformation im elektrischen Feld gefundenen "exotischen" Vesikeln verstanden werden. Die durch die Sattelstruktur erhöhte Komplexität der Membranen könnte auch zur Erklärung der Diskrepanz der Meßwerte der beiden in 1.2.3 diskutierten Meßverfahren zur Bestimmung der Biegesteifigkeit beitragen.

Der hier gefundene Flächenüberschuß ist aber kleiner als der in der Theorie der induzierten Haftung (siehe 1.2.2) benötigte. Eine durch geeignete Anordnung von Sattelstrukturen erzeugte Rauigkeit der Membran könnte jedoch einen hinreichend großen Flächenzuwachs haben. Einige Strukturen, die dabei zu erwarten sind (z.B. Verwerfungen), ließen sich mit dem hier verwendeten Modell zur Darstellung der Membranoberfläche nicht realisieren.

Die scharfen Knicke in den Membranschluchen und bei den Cryo-TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 1.4) sind vermutlich auch auf komplexere Strukturen als die hier gefundene Sattelstruktur zurückzuführen. Bei den scharfen Knicken auf den Cryo-TEM-Aufnahmen könnte es sich um Rücken oder Furchen handeln, die aus einer Reihe von Sätteln gebildet werden. Diese wären dann die Überreste einer beim Einfrieren glattgezogene rauhen Struktur auf der Membranoberfläche. Solche Strukturen erstrecken sich aber über ein groeres Membrangebiet als das hier untersuchte.

Die granulären Strukturen (Abbildung 1.3) dagegen können als ein ungeordnetes Muster aus Sattelstrukturen identifiziert werden. Daraus ergeben sich Hinweise auf die natürliche Periode des Systems. Die Groe der Periode streut etwa in demselben Bereich, der auch in dieser Arbeit gefunden wurde.

## 7.6 Ausblick

Für zukünftige quantitative Untersuchungen ist eine quantitative Untersuchung des Einflusses des Gitter und seiner Feinheit auf die Simulation wichtig. Hierzu sollte zumindest ein empirisches Gesetz zur Bestimmung des asymptotischen Wertes einer Größe entwickelt werden. Dies würde auch bei Rechnungen auf kleineren Gitter quantitative Untersuchungen ermöglichen

Weiterhin ist es notwendig, den Term achter Ordnung durch andere Terme von mindestens sechster Ordnung zu ersetzen, um den Einfluß dieser Wahl auf die Ergebnisse der Simulation abschätzen zu können. Dabei könnten auch gezielt geeignete Terme vierter Ordnung hinzu genommen werden, um die Höhe der Energiebarriere zu beeinflussen und eine genauere Messung des Einflusses der lateralen Spannung zu ermöglichen.

Aufgrund der periodischen Randbedingungen und der Monge-Darstellung der Membran wurden in dieser Arbeit nur Zustände mit unendlich vielen, gleichmäßig angeordneten Sätteln oder ganz ohne Sättel (also der ebenen Membran) untersucht. Im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse sind Untersuchungen von rauhen und komplexeren Strukturen auf einer Membran von Interesse. Dazu sollte der Energiegewinn beim Nebeneinanderordnen von Sätteln und die Höhe der Energiebarriere bei der Bildung neuer Sättel ermittelt werden. Um das durchführen zu können, müßte zunächst ein einzelner Sattel mit "ebenen" Randbedingungen<sup>4</sup> gefunden werden. Es ist anzunehmen, daß diese Struktur nur einen "echten" Sattel enthält. Die "Randsättel" aus Abbildung 2.3 gehen gewissermaßen in der Ebene auf. Durch geeignete Anordnung dieser Struktur könnte dann der Energiegewinn bei der Bildung komplexer oder rauher Strukturen (bis hin zur Musterbildung) auf Membranen untersucht werden.

Solche komplexeren Strukturen können aber im allgemeinen nicht mehr in der in dieser Arbeit verwendeten Form dargestellt werden. Daher sollte statt der Monge-Darstellung die allgemeinere Gaußdarstellung benutzt werden. Diese würde auch die Untersuchung von Überstrukturen auf kleinen Vesikeln ermöglichen.

Da sich gezeigt hat, daß die Elementarzelle einer Sattelstruktur mindestens durch ein  $16 \times 16$ -Gitter gebildet werden sollte, müssen für diese Untersuchungen größere Gitter verwendet werden. Das erfordert allerdings einen deutlich erhöhten Rechenaufwand und eine weitere Optimierung der verwendeten Algorithmen.

---

<sup>4</sup>Der Auslenkung am Rand der Membran sei auf einen festen Wert fixiert.

## 7.7 Fazit

Die Existenz einer sattelförmigen Überstruktur auf Lipidmembranen konnte im Rahmen eines kontinuierlichen Membranmodells nachgewiesen werden. In dieser Struktur nehmen Sättel und Extrema etwa dieselbe Fläche ein. Die Sättel und Extrema sind dabei abgeflacht, die Flanken zwischen ihnen relativ steil. Diese Struktur absorbiert zwischen ca. 10% und 30% Fläche bezogen auf die projizierte Fläche. Ihre Periode liegt - je nach Parametersatz - zwischen 5 nm und 9 nm. Dies stimmt recht gut mit den experimentellen Hinweisen überein (aus Abbildung 1.3 ergibt sich eine Periode aus ca. 5nm). Weitere quantitative Aussagen sind aus den in Abschnitt 7.4 geschilderten Gründen kaum möglich. Aufgrund der beschriebenen Freiheit bei der Anpassung der Moduln und der Wahl der weiteren Terme (insbesondere des "Restgliedterms") des Energiefunktionals besteht die Möglichkeit, bei weiteren Untersuchungen bessere quantitative Ergebnisse zu gewinnen. Dies gilt vor allem für die noch zu untersuchenden komplexeren Strukturen auf Membranen.

# Literaturverzeichnis

- [1] W. Wiese, W. Harbich, W. Helfrich; J.Phys : Condens.Matter 4 (1992), S. 1647ff
- [2] H.J. Deuling, W. Helfrich; Biophysical Journal, Volume 16 (1976); S. 861-868
- [3] C.Tannford; The hydrophobic effect: formation of micells and biological membranes; John Wiley & Sons, New York, 1980
- [4] J.N. Israelachvili; Intermolecular and surface forces; Academic press London, 1985
- [5] G. Cevc, D.Marsh; Phospholipid bilayers; John Wiley & Sons, New York, 1987
- [6] W.Helfrich; Liquid Chrystal, vol 5, no.6 (1989), 1647-1658
- [7] W. Helfrich in Phase transitions in soft condensed matter, Editor T.Riste, D.Sherrington; Plenum Publishing Corporation (1989); S.271-281
- [8] M. Mutz, W. Helfrich; Physical Review Letters, Vol. 62, No. 24 (1989), S. 2881-2884
- [9] G. Beblik, R.-M. Servuss, W. Helfrich; J. Physique 46 (1985); S 1773-1778
- [10] G. Niggemann; noch zu veröffentlichen
- [11] M. Kummrow, W. Helfrich; Physical Review A, vol 44, num 12 (1991); S. 8356-8360
- [12] M. Kummrow, G. Niggemann, W.Helfrich; noch zu veröffentlichen
- [13] E. Evans, D. Needham; Journal of Physical Chemistry 91 (1987); S.4219-4228
- [14] B. Klösgen, European Biophysics Journal 22 (1993)
- [15] W. Helfrich, B. Klösgen; Dynamical Phenomena at Interfaces, Surfaces and Membranes; Nova Science Publisher Inc. 1993
- [16] B. Sternberg et alt.; Biochimica et Biophysica Acta 898 (1987), S. 223-230
- [17] C.E. Dempsey, B. Sterberg; Biochimica et Biophysica Acta 1061 (1991), S. 175-184
- [18] L.D Landau, E.M. Lifschitz; Lehrbuch der theoretischen Physik, Band VII, Elastizitätstehorie, Akademie-Verlag Berlin; 1989

- [19] W. Helfrich; Zeitschrift f. Naturforschung Band 28c, Heft 11/12 (1973); S.693-703
- [20] Robert Germar; Diplomarbeit; FU-Berlin , 1990
- [21] M. D. Mitov; Competes rendus de l'Académie bulgare des Sciences; Tome 31, 5 1978, S 513-515
- [22] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell and B.W. Ninham; J. chem Soc. Faraday Trans II; 72 (1976) , 1525
- [23] E. Novak; Deterministic and stochastic errorbounds in numreical analysis; Lecture notes mathematics; Springer, 1988
- [24] A.D.Kennedy et alt; Journal of computational physics 64(1986),p 133 (Appendix)
- [25] K.Binder; Monte Carlo Methods in Statistical Physics; Topic in current Physics; Springer-Verlag Berlin, 1979
- [26] U. Wolff; Physical review letters **62**:361 (1989)
- [27] N.Madras, A.D.Sokal ; Journal of statistical physics 50 (1988), p109
- [28] Th. Becker; Kaiserslautern; Manuskript (nach 1986, vermittelt durch Felix Pahl)
- [29] B. Hajek; IEEE Conf on Decision and Control, December 1985;
- [30] E. Kreysing; Differentialgeometrie; Akademie Verlag Gesellschaft Leipzig, 2.Auf-  
lage (1968)
- [31] Manfredo P. do Carmo; Differentialgeometrie von Kurven und Flächen;2.Auflage;  
Vieweg-Verlag ; Braunschwieg 1992
- [32] F. Galle; Leipzig; private Mitteilung

# Danksagung

*Alles, was ihr in Worten und Werken tut, geschehe im Namen Jesu. Durch ihn dankt Gott, dem Vater.*

Kolosser 3,17

Ich möchte an dieser Stelle natürlich nicht nur Gott, sondern allen auch danken, die mich bei der Erstellung dieser Diplomarbeit unterstützt haben. An erster Stelle möchte *Prof. W. Helfrich* für die Betreuung dieser Arbeit danken. Die Diskussionen und Anregungen, die ich von ihm erhalten habe, haben mir aus so mancher Sackgasse herausgeholfen. Danken möchte ich ihm auch für seine Geduld, als sich zunächst keine vernünftigen Ergebnisse einstellen wollten und später als die gefundenen Sättel nicht die erwartete Schärfe zeigten.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meines Studiums und der Diplomarbeit begleitet haben. Dabei denke ich vor allem auch an die Arbeitsgruppe. Ein so weites Spektrum von Methoden innerhalb einer Arbeitsgruppe ist wohl sehr selten. Ich habe dies als während meiner Diplomarbeit Bereicherung erlebt. Besonders danken möchte ich:

*Beate Klösgen* hat mir in viele Diskussionen - gerade auch am Ende der Arbeit - gezeigt, daß vermeintlich selbstverständliches das meistens eben nicht ist. Durch ihrer Nachfragen und ihrer Anregungen hat sie mir den Blick über den Tellerrand meiner Diplomarbeit erweitert und so wesentlichen Anteil daran, daß mir viele Einzelheiten meiner Arbeit klarer geworden sind.

*Sebastian Meyer* ("read the man page!") und *Jens Feytag* haben mir bei der Konfiguration und dem Aufrechterhalten des Betriebes der von mir benutzten Workstation geholfen. Dadurch haben sie es mir ermöglicht, das Optimale mit den mir zur Verfügung stehenden Rechner zu erreichen.

*Peter Mathé* hat mir durch seine Vorlesung über stochastische Methoden in der Numerik den Hintergrund der Monte-Carlo-Algorithmen eröffnet. Ein wesentlicher Teil der Darstellung der Numerik in dieser Arbeit geht auf diese Vorlesung zurück. *Tilman Sauer* danke ich für eine Vielzahl praktischer Tips zur Optimierung des Metropolisalgorithmus. Ohne diese Tips hätte ich für die Ergebnisse dieser Arbeit erheblich länger gebraucht.

*Stefan Blawid* hat während der Diplomarbeit immer wieder mit mir die kleine und großen Problem diskutieren, die sich bei meiner Arbeit gerade ergeben hatten. Auch wenn er sich nicht für einen Computerexperten hält, hat er mir doch einige wertvolle Hinweise gegeben, die mein Verständnis von Monte-Carlo-Algorithmen erheblich verbesserten.

Am Ende meines Studiums möchte ich auch meinen *Eltern* für die Unterstützung während des Studiums und gerade auch in der Endphase dieser Arbeit bedanken. Sie haben diese Arbeit bestimmt schon dreimal vor der Abgabe gelesen und sich alle Mühe gegeben, den Fehlerteufel aus dieser Arbeit zu verbannen.

Auch *Susanne Brück* hat sich meiner Arbeit erbarmt und sie von Rechtschreibfehler zu befreien gesucht. Vor allem aber hat sie einige meiner Um-drei-Ecken gedachten Formulierung durch gute Vorschläge begradigt<sup>5</sup>.

Die ganzen Band *ACHAT*, meiner Gemeinde *Alt-Tempelhof* und der *Umgebungs-kreis* haben mir geholfen meinen Kontakt zu Gott aufrecht zu erhalten und den Blick für das wesentliche in- und außerhalb meiner Diplomarbeit nicht zu verlieren. Last but not least danke ich Gott, daß er mich durch das Studium und vor allem in der letzten Zeit der Diplomarbeit getragen hat.

---

<sup>5</sup>Diesen Satz hat sie noch nicht gelesen.

# Anhang A

## Zur Differentialgeometrie

### A.1 Krümmung einer Kurve

Eine Kurve wird durch eine glatte Funktion  $\vec{x} : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}^2$  in Parameterdarstellung dargestellt. Außerdem muß für alle  $t$  gelten :

$$\dot{\vec{x}}(t) \neq 0$$

Diese Funktion wird dann auch als *parametrisierte* Kurve bezeichnet. Nun können zwei verschiedene parametrisierte Kurven  $\vec{x}_1(t)$  und  $\vec{x}_2(t')$  dieselbe Punktmenge beschreiben. Der Zusammenhang zwischen beiden kann durch sogenannte Parametertransformationen hergestellt werden. Eine Parametertransformation ist eine bijektive  $C^n$ -Funktion  $\varphi$  ( $n \geq 1$ ) zwischen den Parameterbereichen (Urbildern) der Kurven. Die Ableitungen von  $\varphi$  müssen für alle Argumente entweder positiv oder negativ (dann folgt eine Umkehr der Orientierung der Kurve) sein. Wenn es solch eine Parametertransformation zwischen den beiden parametrisierten Kurven  $\vec{x}_1(t)$  und  $\vec{x}_2(t')$  gibt, dann heißen sie äquivalent. Die Kurve selbst ist dann die Äquivalenzklasse bezüglich dieser Äquivalenzrelation. Die Wahl der Darstellung einer Kurve wird auch als *Parametrisierung* bezeichnet.

Mit

$$s(t) = \int_a^t |\dot{\vec{x}}(\tau)| d\tau$$

wird die Bogenlänge  $s(t)$  einer Kurve bis zum Punkt  $\vec{x}(t)$  berechnet. Durch  $\varphi : t \rightarrow s(t)$  ist eine Parametertransformation definiert. Bei der neuen Parametrisierung handelt es sich um die *Bogenlängenparametrisierung*. Diese erweist sich bei Kurven als besonders günstig<sup>1</sup>. So gibt der Parameter  $s$  die Länge der Kurve am Punkt  $\vec{x}(s)$  gemessen vom Anfang der Kurve bei  $\vec{x}(a)$  an.

---

<sup>1</sup>Wir werden sie am Ende dieses Anhanges beim Satz von Gauß-Bonnet verwenden

Eine Kurve kann nun in jedem Punkt  $\vec{x}(t)$  durch einen Kreis approximiert werden. Die Krümmung  $c$  der Kurve in diesem Punkt ist dann als

$$c = \frac{1}{R(\vec{x}(t))} \quad (\text{A.1})$$

definiert.

## A.2 Krümmung einer Fläche

Durch eine vektorwertige, glatte Funktion  $\vec{x} : ]a, b[ \times ]c, d[ \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3$

$$\vec{x}(u, v) = \begin{pmatrix} x(u, v) \\ y(u, v) \\ z(u, v) \end{pmatrix}$$

wird ein parametrisiertes Flächenstück dargestellt. Analog zu den Kurven gibt es auch hier wieder Parametertransformationen. Die konkrete Darstellung wird wieder *Parametrisierung* genannt. Flächen über der Ebene (wie sie in dieser Arbeit von Interesse sind) lassen sich in einer einfacheren Form darstellen:

$$\vec{x}(u, v) = \begin{pmatrix} u \\ v \\ z(u, v) \end{pmatrix} \quad \text{Monge-Darstellung} \quad (\text{A.2})$$

In jedem Punkt der Ebene kann ein lokales Koordinatensystem definiert werden: das sogenannte *begleitende Dreibein*. Es besteht aus den Tangentenvektoren<sup>2</sup>  $\vec{x}_u$  und  $\vec{x}_v$  längs der Parameterlinien und dem Normalenvektor  $\vec{n}$  (das Kreuzprodukt aus  $\vec{x}_u$  und  $\vec{x}_v$ ). Die Tangentenvektoren  $\vec{x}_u$  und  $\vec{x}_v$  spannen dabei die *Tangentialebene* an die Fläche in diesem Punkte auf. Durch Linearkombination von  $\vec{x}_u$  und  $\vec{x}_v$  kann man jede Richtung in der Fläche darstellen.

Betrachten wir nun einen Punkt  $\vec{x}(u, v)$  der Fläche. Schneidet man die Fläche mit einer Ebene, die durch einen Richtungsvektor  $\vec{y} = \alpha \vec{x}_u(u, v) + \beta \vec{x}_v(u, v)$  und dem Normalenvektor  $\vec{n}(u, v)$  an diesem Punkt aufgespannt wird, so erhält man als Schnittmenge eine Kurve in dieser Ebene. Diese Kurve hat eine eindeutig bestimmte Krümmung  $c(\varphi)$  ( $\varphi$  sei der Winkel zwischen Richtungsvektor und dem Tangentenvektor  $\vec{x}_u$ ). Es zeigt sich, daß die Krümmung  $c(\varphi)$  zwei Extrema hat. Diese liegen bei einem  $\varphi_{min}$  und bei  $\varphi_{max} = \varphi_{min} + \frac{\pi}{2}$ . Die Extrema werden *Hauptkrümmungen*  $c_1$  und  $c_2$ , die Richtungen dazu *Hauptkrümmungsrichtungen* genannt. Durch das Vorzeichen von  $c_1$  und  $c_2$  lassen sich die Flächenpunkte in drei Klassen einteilen<sup>3</sup>:

- 1)  $c_1, c_2 > 0$     elliptische Flächenpunkte  
    (  $c_1 = c_2 > 0$     Nabelpunkte )
- 2)  $c_1 > 0 \wedge c_2 = 0$     parabolische Flächenpunkte  
    (  $c_1 = 0 \wedge c_2 = 0$     Flachpunkte )
- 3)  $c_1 > 0 \wedge c_2 < 0$     hyperbolische Flächenpunkte oder *Sattelpunkte*

<sup>2</sup>Die Tangentenvektoren sind die Ableitungen nach den Parametern.

<sup>3</sup>Es wird hier angenommen, daß eine der Hauptkrümmungen positiv ist.

Im folgenden wird mit *Sattel* das Gebiet der Sattelpunkte gemeint sein.

Zur Berechnung von  $c_1$  und  $c_2$  gibt es mehrere Möglichkeiten [31] [30]. In dieser Arbeit werden Formeln verwendet, die aus den Fundamentalformen abgeleitet sind. Dazu betrachten wir zunächst die Matrix:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \vec{x}_u \vec{x}_u & \vec{x}_u \vec{x}_v \\ \vec{x}_v \vec{x}_u & \vec{x}_v \vec{x}_v \end{pmatrix} \quad \text{1. Fundamentalform}$$

Aus  $\mathbf{G}$  erhält man die Metrik  $\gamma = \sqrt{\det(G)}$ . Sie beschreibt die reaktive Änderung des Flächeninhaltes am Punkt  $\vec{x}(u, v)$  bezogen auf den Flächeninhalt  $dudv$  im Urbild von  $\vec{x}(u, v)$ . Im Falle der Monge-Darstellung fällt das Urbild mit der projizierten Fläche zusammen.

Kommen wir nun zur zweiten Fundamentalform:

$$\mathbf{B} = \frac{1}{\gamma} \begin{pmatrix} \det(\vec{x}_u, \vec{x}_v, \vec{x}_{uu}) & \det(\vec{x}_u, \vec{x}_v, \vec{x}_{uv}) \\ \det(\vec{x}_u, \vec{x}_v, \vec{x}_{uv}) & \det(\vec{x}_u, \vec{x}_v, \vec{x}_{vv}) \end{pmatrix} \quad \text{2. Fundamentalform}$$

Das Produkt dieser beiden Matrizen<sup>4</sup> liefert den *Krümmungstensor*  $b$ :

$$b_j^i = b_{ik} g^{kj} \quad \text{mit} \quad G^{-1} = (g^{ik}) = \frac{1}{\det(G)} \begin{pmatrix} -g_{22} & g_{12} \\ g_{12} & g_{11} \end{pmatrix}$$

Dieser Tensor hat zwei Invarianten bezüglich von Parametertransformationen:

$$\begin{aligned} H &= \text{spur}(b) = \frac{g_{11}b_{22} - g_{12}b_{21} - g_{21}b_{12} + g_{22}b_{11}}{2\gamma^2} && \text{mittlere Krümmung} \\ &= \frac{(1+z_u^2)z_{vv} - 2z_u z_v z_{uv} + (1+z_v^2)z_{uu}}{2\gamma^3} && \text{(Monge-Darstellung)} \\ K &= \det(b) = \frac{b_{11}b_{22} - b_{12}b_{21}}{\gamma^2} && \text{Gaußsche Krümmung} \\ &= \frac{z_{uu}z_{vv} - z_{uv}^2}{\gamma^3} && \text{(Monge-Darstellung)} \\ \text{mit} \quad \gamma &= \sqrt{g_{11}g_{22} - g_{12}g_{21}} && \text{Metrik} \\ &= \sqrt{1+z_u^2+z_v^2} && \text{(Monge-Darstellung)} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Weitere Rechnungen zeigen einen Zusammenhang zwischen den Hauptkrümmungen  $c_1, c_2$  und den Invarianten  $H$  und  $K$ :

$$H = \frac{1}{2}(c_1 + c_2) \quad K = c_1 c_2 \quad (\text{A.4})$$

Falls  $\nabla z \ll 0$  ist, kann man mit der ebenen Näherung arbeiten. Bei dieser Näherung vereinfachen sich die Formeln erheblich, da alle 1. Ableitungen vernachlässigbar werden:

$$\begin{aligned} H &\approx \frac{1}{2}(z_{uu} + z_{vv}) \\ K &\approx z_{uu}z_{vv} - z_{uv}^2 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

<sup>4</sup>Mit  $b_{ik}$  und  $g_{kj}$  werden die Elemente von  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{G}$  bezeichnet.

Diese Vereinfachung werden bei den theoretischen Überlegungen in Kapitel 2 mehrfach benutzen.

### A.3 Satz von Gauß-Bonnet

Betrachten wir eine Kurve  $\vec{y}(t)$  auf einer Fläche  $S$ . Für jeden Punkt der Kurve können wir die Projektion der Kurve in die Tangentialebene an die Fläche  $S$  in diesem Punkt betrachten. Diese Projektion ist eine Kurve in der Ebene. Die Krümmung der Kurve in der Tangentialebene am Berührungspunkt mit der Fläche ist die *geodätische Krümmung*  $c_g$ .

Betrachten wir nun eine einfach zusammenhängende Fläche  $R$ , die ein Teil einer Fläche  $S$  ist. Der Rand der Fläche  $R$  wird durch eine stückweise glatte Kurve  $\alpha(s)$  gebildet. Der Einfachheit halber sei  $\alpha$  bogenlängenparametrisiert. Die Randkurve  $\alpha$  sei auf den Intervallen  $[s_{i-1}, s_i]$   $i = 1, \dots, k$  glatt. Die Winkel an den Ecken bei  $\alpha(s_i)$  seien  $\Theta_i$ . Dann gilt:

$$\sum_{i=1}^k \int_{s_{i-1}}^{s_i} c_g(s) ds + \iint_R K dA + \sum_{i=1}^k \Theta_i = 2\pi \quad (\text{A.6})$$

Dieser Zusammenhang ist der *Satz von Gauß-Bonnet*.

Bei einer Fläche in Monge-Darstellung mit rechteckigem Grundgebiet und periodischen Randbedingungen zerfällt die Kurve  $\alpha$  in vier Abschnitte:

$$\int_{s_0=s_4}^{s_1} c_g(s) ds + \int_{s_1}^{s_2} c_g(s) ds + \int_{s_2}^{s_3} c_g(s) ds + \int_{s_3}^{s_4} c_g(s) ds + \iint_R K dA + \sum_{i=1}^k \frac{\pi}{2} = 2\pi$$

Wegen der Periodizität der Fläche und der Orientierung der Kurve heben sich das erste und dritte und das zweite und vierte Integral gerade weg, so daß man erhält:

$$\iint_R K dA = 0 \quad (\text{A.7})$$