Theorie der Verteilung voluminoser Gegenionen an geladenen Biopolymeren

Theory of the distribution of finite-sized counter-ions at charged bio-polymers



Cuvillier Verlag Göttingen

Jörg Mertins

Theorie der Verteilung voluminöser Gegenionen an geladenen Biopolymeren

Theory of the distribution of finite-sized counter-ions at charged bio-polymers

Abstract

This dissertation uses methods of statistical mechanics to predict the spatial distribution of finite-sized counter-ions at stiff bio-polymers in aqueous solution. Several generalizations of the Poisson-Boltzmann theory could be achieved. As a result it is possible to model correlations due to the finite ion sizes and due to the Coulomb interactions simultanously. This is especially important for bio-polymers where the Coulomb-interaction leads to a medium coupling strength, e. g. the typical distance between elementary charges on the macromolecule is about the same as the Bjerrum length. The theory includes known limits such as the Poisson-Boltzmann theory for weak coupling strength and the strong coupling theory for point-like ions at highly charged macromolecules. For the calculation of counterion-densities and electrical potentials partial differential equations have been derived. They are, in terms of computer time and algorithmic difficulty, not more expensive to solve than the Poisson-Boltzmann equation.

By applying the theory to the system "DNA with counter-ions" it can be shown that the correlations of the counter-ions increase the spatial separation of bound and unbound charges and lead to a more pronounced charge condensation. Furthermore the fraction of unbound charges is increasing for bigger counter-ions. The efficiency of screening the DNA depends on the radius of the counter-ions and decreases for bigger ions according to a power law.

Kurzbeschreibung

Die vorliegende Dissertation benutzt Methoden der Statistischen Mechanik, um räumliche Verteilungen von Gegenionen an steifen Biopolymeren in wässriger Lösung zu berechnen. Dabei werden verschiedene Erweiterungen der Poisson Boltzmann Theorie vorgenommen. Als Ergebnis können im Rahmen eines Gittergasmodells Korrelationseffekte aufgrund endlicher Ionenradien und aufgrund der Coulombwechselwirkung gleichzeitig berücksichtigt werden. Das ist insbesondere für Biopolymere relevant, für die die Coulombwechselwirkung im Bereich mittelgroßer, dimensionsloser Kopplungskonstanten liegt, d. h. für die der Abstand zwischen den Elementarladungen auf den Makromolekülen etwa so groß ist wie die Bjerrum-Länge. Die Theorie enthält bekannte Grenzfälle, insbesondere die Poisson-Boltzmann Theorie bei kleinen Kopplungsstärken und die Strong Coupling Theorie für punktförmige Ionen bei sehr großen Kopplungsstärken. Die Berechnung von Gegenionendichten und Potentialen wird auf partielle Differentialgleichungen zurückgeführt, die numerisch nicht schwerer zu lösen sind als die Poisson Boltzmann Gleichung.

Am Beispielsystem "DNA mit Gegenionen" wird gezeigt, daß die Korrelationen der Gegenionen die räumliche Trennung gebundener und ungebundener Ladungen bei der Ladungskondensation verstärken, wobei für größere Ionenvolumen der Anteil ungebundener Gegenionen zunimmt. Die Abschirmeffektivität der Gegenionen der makromolekülnahen Schicht nimmt mit zunehmendem Ionenradius nach einem Potenzgesetz ab.

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen

Theorie der Verteilung voluminöser Gegenionen an geladenen Biopolymeren

vorgelegt von Jörg Mertins aus Karlsruhe

Göttingen, 2006

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <u>http://dnb.ddb.de</u> abrufbar.

 Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2006 Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2006 ISBN 10: 3-86727-060-0 ISBN 13: 978-3-86727-060-1

D 7 Referent: Prof. Dr. Reiner Kree Koreferentin: Prof. Dr. Annette Zippelius Tag der mündlichen Prüfung: 07.11.2006

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2006 Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21 www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen. 1. Auflage, 2006 Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 10: 3-86727-060-0 ISBN 13: 978-3-86727-060-1

Inhaltsverzeichnis

1	Einle	eitung	1
2	Mot 2.1 2.2	ivation Dichteverteilung voluminöser Gegenionen; Korrelation, Kondensation Effektive Kräfte und Potentiale zwischen großen Biomolekülen	5 5 8
3	Ausv	wahl der Untersuchungsmethoden	13
	3.1	Theoretische Methoden	13
	3.2	Numerische Methoden	21
	3.3	Gegenwärtige experimentelle Möglichkeiten	21
4	The	orie der Verteilung voluminöser Gegenionen an geladenen Biopolymeren	25
	4.1	Modell bildung und Hamilton funktion $\mathcal H$ \hdots . \hdots . 	25
		4.1.1 Vorbemerkungen	25
		4.1.2 Allgemeine Modellbildung	28
		4.1.3 Hamiltonfunction \mathcal{H} und Großkanonische Zustandssumme \mathcal{Z}_{μ_N}	34
		4.1.4 Beispielsystem DNA mit Gegenionen	36
	4.2	Näherung A: Dichteprofil $\langle n \rangle$ als Sattelpunkt der Zustandssumme \mathcal{Z}_{μ_N} .	40
		4.2.1 Differentialgleichung für die Gegenionendichte	40
		4.2.2 "Effektive" Hamiltonfunktion \mathcal{H}_{eff} , Großkanonisches Potential Ω_{μ_N}	45
		4.2.3 Ω_{μ_N} und effektive Kräfte zwischen zwei Biopolymeren	51
		4.2.4 Güte von Sattelpunktnäherung und Ω_{μ_N}	53
		4.2.5 Analytisch lösbare Grenzfälle der Sattelpunktnäherung	56
	4.3	Näherung B: Mittlere Besetzungszahlen $\langle n_i \rangle$ über	
		Großkanonische Potentiale $\Omega^{\iota}_{\mu_N}$ von Teilsystemen	64
		4.3.1 Zerlegung in Teilsysteme	65
		4.3.2 Der Grenzfall $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$	72
		4.3.3 Grenzubergang zu Naherung A	73
		4.3.4 Paarkorrelationstunktion $\langle n_i n_j \rangle$	74
	4 4	4.3.5 Fehlerabschatzung für $\langle n_i \rangle$ und $\langle n_i n_j \rangle$	70
	4.4	Verschiedene Veräligemeinerungen auf $\langle n_{i_1} \dots n_{i_k} \rangle$	(8 79
		4.4.1 Gemeinsamkeiten aller Veraligemeinerungen	18
		4.4.2 Alternative Bestimmung von $\langle n_i n_j \rangle$	80
		4.4.5 κ -1ellChen Korrelationsfunktion $\langle n_{i_1} \cdots n_{i_k} \rangle$	80 00
	4 5	4.4.4 Steigerung der Genauigkeit der $\langle n_i \rangle$	88 80
	4.5 4.6	Witterung über alle Gittergas-Gitter	89 01
	4.0	Zusammennassung der Theorie	91

5	Nun	nerik der Modellgleichungen	93
	5.1	Numerische Lösung der P-DGLs in 3 Dimensionen	93
		5.1.1 Der Lösungsalgorithmus	93
		5.1.2 Geometrische Aspekte und Randbedingungen	98
	5.2	Berechnung der Dichteprofile	103
	5.3	Zuverlässigkeit der Lösungen	111
6	Disk	kussion der numerischen Ergebnisse:	
	Vert	teilung voluminöser Gegenionen an DNA	117
	6.1	Die Rolle der Linienladungsdichte λ und des Gegenionenradius $r_{\rm ion}$	118
	6.2	Der Einfluß der Randbedingungen	136
	6.3	Sonstige Ergebnisse	139
	6.4	Zusammenfassung	141
7	Zus	ammenfassung und Ausblick	143
Aı	nhang	S	145
А	Erge	ebnisse: ganzseitige Graphen	147
В	Stru	ıktur des numerischen Algorithmus	171
Li	terati	urverzeichnis	175
De	er Au	tor	181

Hinweis:

Ein Abdruck der Abbildungen auf den Seiten 7 und 10 ist aus urheberrechtlichen Gründen leider nur in den sogenannten "Pflichtexemplaren" dieser Dissertation (Auflage 50 St.) möglich gewesen.

Kontakt:

http://www.jmertins.de

1 Einleitung

Biologische Fragestellungen erleben in der Physik seit etwa 10 Jahren einen wahren Boom. Dieser wird keinesfalls nur von anwendungsorientierten, industriellen Interessen getragen, sondern betrifft auch in einem solchen Ausmaße die Grundlagenforschung, daß das gerade begonnene Jahrhundert immer öfter als das der Biowissenschaften bezeichnet wird. Spektakuläre Großprojekte wie das Human Genome Project trugen und tragen einen Teil dieser wissenschaftlichen Aufbruchstimmung auch in die Öffentlichkeit, mit all ihren gesellschaftlichen Chancen, aber auch ihren Bedenken [36, 65].

Auf molekularbiologischer Ebene entstehen einerseits immer präzisere Bilder des Zellstoffwechsels und seiner Störungen mit einer Unzahl an Einzelinformationen. Andererseits scheinen trotz vieler beachtenswerter Ergebnisse, nicht zuletzt auch in der Medizin, die fundamentalen Prinzipien des Lebens (sofern es sie denn gibt), die Reduzierung auf ein paar wenige Gesetze, noch nicht entdeckt zu sein. Man mag hier Analogien ziehen zu der verwirrenden Vielfalt elektrischer Erscheinungen, bevor Lichtenberg in Göttingen entdeckte, daß es nur zwei Arten von Ladungen gibt. Obwohl der Weg zu den Maxwell-Gleichungen noch sehr weit war, war diese Erkenntnis ein äußerst wichtiger Schritt. Angesichts der ungleich höheren Komplexität physikalischer und chemischer Vorgänge in lebenden Zellen erscheint das Entdecken fundamentaler Prinzipien des Lebens geradezu utopisch zu sein. Führt man sich jedoch die Erfolge der Maxwell-Gleichungen gerade auch in technologischer Hinsicht vor Augen (wo wären wir heute ohne Elektrizität/Elektronik?), erkennt man das ungeheure Potential biologischer Forschung für zukünftige Generationen.

Es ist nicht allein der langfristige Wunsch nach so Grundlegendem, der die Forschung motiviert. Das heutige methodische Wissen in den Disziplinen Physik, Chemie, Statistik und Informatik, oft an und für Systeme(n) entwickelt, die "weit weg" von der Biologie sind, können helfen, die vielen Einzelerkenntnisse der Molekularbiologie, Genetik und Medizin näher zusammen zu bringen. Allein diese Synergie-Effekte aus der (teilweisen) Verschmelzung der klassischen Forscherdisziplinen sind schon sehr vielversprechend. Das wird letztlich durch Rückübertragungen auf theoretisches oder technologisches Wissen aus den ursprünglichen, nicht-biologischen Bereichen auch dort zu wertvollen Weiterentwicklungen führen.

Biophysik ist also weder Mode noch Selbstzweck, sondern Teil eines hochkomplexen Forschunsgebietes, das sich ein umfassendes Verständnis der lebenden biologischen Zelle als Fernziel gesetzt hat. Das heutige Wissen der Zellbiologie ist bereits beträchtlich, und zahlreiche Etappenziele sind auch dank physikalischer Methoden erreicht worden. Aufholbedarf besteht aber durchaus bei einzelnen Fragen. Hierzu gehören z. B. die elektrischen Effekte in der Biologie, die nicht unmittelbar an Nervensignalen beteiligt sind und nicht direkt zu chemischen Reaktionen beitragen. Die biologische Zelle enthält viele elektrisch geladene, atomar kleine Ionen bis makroskopisch große Bestandteile (Biopolymere, Proteine), die über ihre elektrischen Felder physikalisch miteinander wechselwirken. Die Summe dieser Wechselwirkungsenergien kann eine beträchtliche Größe erreichen, ihre Minimierung wird so zum Ziel biologischer Selbstorganisation.

Die größtenteils elektrisch bedingte, räumliche Verteilung der Ionen im thermischen Gleichgewicht ist wissenschaftlich von großem Interesse, weil sie die kleinsten und beweglichsten Ladungsträger in der Zelle sind. Sie bestimmen z. B. für viele Computersimulationen die sehr kleine Größe eines Zeitintervalls. Sie können den pH-Wert beeinflussen. Die Gegenionen vermitteln aber auch effektive Kräfte zwischen den geladenen makroskopischen Zellbestandteilen und bestimmen dadurch mit über deren räumliche Anordnung. Diese Anordnung wiederum kann für das Zustandekommen chemischer Reaktionen der Makromoleküle miteinander entscheidend sein und Reaktionsraten sowie das Ausmaß genetischer Aktivitäten mitbestimmen. Sie erfährt deshalb zunehmende wissenschaftliche Aufmerksamkeit.

Die Verteilung der Ionen ist gerade im biologisch interessanten Falle größerer Ionendichten, wie sie in der Nähe von Biopolymeren oder Proteinen vorkommen, nur unzureichend erforscht, sowohl experimentell als auch theoretisch. Auf theoretischer Seite liegt die Hauptschwierigkeit darin, das bei größeren Dichten wichtige Ionenvolumen angemessen zu berücksichtigen. Es verursacht bei den Ionen eine gegenseitige sterische Behinderung, beeinflußt ihre Dichteverteilung und verändert ihre Korrelationen untereinander. Bisher ist jedoch das Volumen der Ionen nicht angemessen modelliert worden (am aussichtsreichsten in [20]), obwohl der Bedarf hierzu in jüngster Zeit zunimmt, siehe z. B. [6].

Die vorliegende Arbeit trägt dazu bei, diese Lücke zu schließen.

Der Aufbau dieser Arbeit:

Kapitel 2 und 3 präzisieren und motivieren die Fragestellung ausführlich und stellen bisherige Arbeiten vor. Es werden verschiedene theoretische Methoden diskutiert und die geeignetste ausgewählt. Der gegenwärtige Stand der experimentellen Möglichkeiten wird umrissen.

Kapitel 4 führt über eine detaillierte Modellbildung für voluminöse Ionen an geladenen Biopolymeren zunächst zur Aufstellung der Hamiltonfunktion in einem Gittergasmodell. In iterativ immer genaueren Näherungen werden anschließend die Erwartungswerte für Dichteprofile und Korrelationsfunktionen der Ionen mit Methoden der Statistischen Physik berechnet. Die in Kapitel 2 motivierten Anwendungen des Modells ergeben sich hieraus in einfacher Weise.

Kapitel 5 löst die Modellgleichungen aus Kapitel 4 numerisch, wobei man mit demselben Algorithmus alle Näherungen für die Dichteprofile oder Korrelationsfunktionen berechnen kann. Verschiedene Tests und Vergleiche mit den wenigen analytisch lösbaren Grenzfällen demonstrieren die Leistungsfähigkeit des Algorithmus auch in allgemeinen Situationen.

Kapitel 6 stellt Ergebnisse für das wichtige Beispielsystem "DNA mit Gegenionen" vor, die im Kontext bisheriger Arbeiten ausführlich analysiert und diskutiert werden. Dadurch kann das neue theoretische Modell als Alternative zu den numerisch erheblich aufwendigeren Molekulardynamik-Simulationen etabliert werden und gestattet detaillierte Einblicke in die Physik solcher Systeme.

Kapitel 7 faßt diese Arbeit zusammen und gewährt einen Ausblick auf zukünftige weiterführende Fragestellungen.

KAPITEL 1. EINLEITUNG

2 Motivation

Es gibt eine Vielzahl von Motiven, sich mit der räumlichen Verteilung von Ionen in der biologischen Zelle zu beschäftigen, von grundlegenden, bis hin zu sehr speziellen. Der Einfluß des Volumens der Ionen auf ihre Verteilung gehört zu den grundlegenden Fragen. Der Nutzen ihrer Beantwortung kann am besten anhand einfacher aber aussagekräftiger Beispiele studiert werden. Die Modellbildung selbst darf nicht auf die Einfachheit der Beispiele angewiesen sein, so daß eine Übertragung auf viele kompliziertere Situationen unproblematisch ist. Ihre Grenzen werden später in Kapitel 4.1 diskutiert.

Im folgenden werden zwei Beispiele aus der aktuellen Literatur vorgestellt. Weitere Anregungen können [35] entnommen werden.

2.1 Dichteverteilung voluminöser Gegenionen; Korrelation, Kondensation

Die elektrischen Felder an geladenen Biomolekülen, wie z. B. der DNA, sind oft stark genug, um eine erhebliche Anzahl an entgegengesetzt geladenen Gegenionen anzuziehen. Deren Abstände untereinander werden dadurch trotz der gegenseitigen elektrischen Abstoßung so klein, daß ihr vergleichsweise großes Volumen in wässriger Lösung (siehe auch Tabelle 4.1 auf Seite 30) nicht vernachlässigbar ist (vgl. [6, im Abstract]). Das führt zu einer spürbaren gegenseitigen sterischen Behinderung der Gegenionen. Ferner sind für derart kleine Teilchenabstände auch erhebliche Teilchenkorrelationen zu erwarten. Beide Effekte, Korrelationen und sterische Behinderungen auf kleinen Längenskalen, können die globale Dichteverteilung der Gegenionen erheblich beeinflussen. Sie sind in ihrem Zusammenspiel aus verschiedenen Gründen weder theoretisch noch experimentell untersucht worden.

Experimentelle Untersuchungen sind äußerst anspruchsvoll, weil die ladungstragenden Biopolymere in wässriger Lösung nicht bzw. nicht lange genug fixiert werden können, um dann die Gegenionenverteilung mit hochauflösenden (< 1 nm) Streuungsmethoden zu untersuchen, siehe z. B. [35]. Jüngste Fortschritte in der Methode der Anormalen Kleinwinkel-Röntgenstreuung von Elektrolyten [24, 8], die ohne eine Fixierung der Biopolymere auskommt, sind ermutigend, vgl. Abschnitt 3.3. Aber auch diese Methode kann gegenwärtig (Mitte 2006) noch keine Daten mit ausreichender Genauigkeit zur Verfügung stellen.

Die theoretischen Modelle der Statistischen Physik für Gegenionenverteilungen entwickelten sich bisher entlang phänomenologisch begründbarer Modelle. Diese schienen bislang trotz ihrer ungelösten Probleme auf kurzen Längenskalen gegenüber mathematisch aufwendigeren Ansätzen keine Nachteile zu haben. Sie können aber bisher trotz zahlreicher Bemühungen Volumen und Korrelationen der Gegenionen nicht gleichzeitig hinreichend beschreiben¹. Verschiedene Hilfsannahmen auf kurzen Längenskalen führen zur Vorhersage von Ladungskondensationsphänomenen, siehe z. B. [11, 39, 46]. Unter einer Kondensation von Ladungen sei in dieser Arbeit² die Segregation von Ionen zu einer zweiten Phase verstanden oder eine permanente Bindung entgegengesetzter Ladungen aneinander. Inwiefern eine Ladungskondensation tatsächlich auftreten kann, ist nicht abschließend geklärt und Gegenstand aktueller Diskussionen [34].

Lediglich rechnerisch sehr aufwendige Computermodelle (Molekulardynamik-Simulationen) sind bisher verfügbar [10, 28], um Gegenionen mit Volumen- oder Korrelationseffekten zu studieren. Die Aussagekraft der Computermodelle über die physikalischen Ursachen der dort beobachteten Dichteverteilungen ist jedoch beschränkt; ihre eigentlichen Stärken liegen in der zeitlichen Auflösung schneller Dynamiken. Daß sie dennoch für diese Fragestellung eingesetzt werden, liegt nicht nur an den im nächsten Abschnitt 2.2 genannten Gründen, sondern dokumentiert auch das bisherige Fehlen neuer theoretischer Methoden für diese Fragestellungen.

Abbildung 2.1 auf Seite 7 zeigt (jeweils in anderer Farbe) repräsentative Beispiele für die Pfade eines Na⁺ Ions nahe der negativ geladenen DNA-Doppelhelix, die elektrisch detailliert modelliert wurde. Die Simulationsdauer beträgt jeweils 1,4 ns. Das Computermodell beinhaltet weitere Na⁺ Ionen, deren Pfade nicht abgebildet worden sind: Das Gesamtsystem ist elektrisch neutral. Die Ionen besitzen eine Hydrathülle, wie sie auch zur Modellierung der Ionen in dieser Arbeit verwendet wird, vgl. Abbildung 4.1 auf Seite 29. Die Abbildung ist eine Projektion aus dem Dreidimensionalen, die Pfade durchdringen die DNA nicht.

Diese Situation, negativ geladene DNA mit positiv geladenen Gegenionen (u. a. Na⁺) in einem elektrisch insgesamt neutralen System, wird auch in dieser Arbeit in Kapitel 6 verwendet, um die Leistungsfähigkeit der in Kapitel 4 entwickelten Theorie zu demonstrieren.

Man erkennt dreierlei: Erstens: Es gibt entlang der DNA bevorzugte Plätze, wo sich das einzelne Na⁺ Ion zeitlich häufiger aufhält. Das ist ein Indiz dafür, daß in diesen Regionen auch die zeitlich gemittelte Dichte der Na⁺ Ionen erhöht ist, aber kein Beweis: Denkbar ist auch, daß in anderen Regionen lediglich der Platztausch mit anderen Na⁺ Ionen schneller ist. Die zitierte Arbeit untersucht diese Fragestellung nicht. Dennoch verdeutlicht diese Überlegung, daß es wichtig ist, nicht nur über die Effekte des Ionenvolumens, sondern auch über die gleichzeitige Berücksichtigung von Korrelationen auf kleinen Längenskalen mehr zu wissen, und auch theoretisch beschreiben zu können. Die Kenntnis von Dichteverteilung und Paarkorrelationen der geladenen Gegenionen vermag z. B. auch Auskunft zu geben, wieviel Platz in der Nähe der DNA für den Transport von elektrisch neutralen, aber physiologisch oder chemisch wichtigen Molekülen vorhanden

¹Die Theorie dieser Arbeit verzichtet ab Abschnitt 4.3 erfolgreich auf eine phänomenologische Begründbarkeit; vgl. auch die Übersichtsabbildung 3.1 auf Seite 16 im Zusammenhang mit der Auswahl der theoretischen Methoden dieser Arbeit.

²Manche Arbeiten benutzen einen weiter gefaßten Begriff der Kondensation im Sinne einer lockeren Bindung verschiedener Ladungsträger aneinander, der vergleichbar ist mit dem Konzept der Hydrathülle in Abbildung 4.1, vgl. auch Abschnitt 4.1.2.



Motivation: Dichteverteilung im Gleichgewicht

Abbildung 2.1: Beispiele für die Bewegungspfade (in verschiedenen Farben bzw. Graustufen) jeweils eines einfach positiv geladenen Natrium-Ions in der Nähe negativ geladener DNA (deren chemische Struktur durch die breiten Linien in der Bildmitte angedeutet ist), gewonnen aus einer Molekulardynamik-Simulation in einem insgesamt elektrisch neutralen System.

Die Abbildung ist urheberrechtlich geschützt. Genehmigter Nachdruck aus *SCIENCE 294:567-571(2001)*, siehe auch [10]. Der in Washington DC, USA ansässige Rechteinhaber "Science AAAS" wünscht den wörtlichen Abdruck des folgenden Hinweises:

Reprinted with permission from AAAS, Ref# 06-17808, February 14 2006, revised March 02 2006, submission id# 31588. Copyright 2001. Readers may view, browse, and/or download material for noncommercial personal purposes. Except as provided by law, this material may not be further reproduced, distributed, transmitted, modified, adapted, performed, displayed, published or sold in whole or in part, without prior permission from the publisher. Elektronische Quelle vom 05.03.2006:

http://www.sciencemag.org/content/vol294/issue5542/images/large/se4019860001.jpeg Eine höher aufgelöste, leicht abgewandelte Version dieser Abbildung, für die keine Nachdruckgenehmigung vorliegt, kann z.Z. im Internet eingesehen werden [67]. Dem Rechteinhaber sei für seine Nachdruckgenehmigung und seine freundliche Unterstützung gedankt. Zweitens: Selbst die Ionen, die sich sehr nahe an der DNA befinden, sind nicht fest an bestimmte räumliche Orte gebunden, sondern bleiben räumlich beweglich, auch senkrecht zur DNA. Das spricht gegen eine Beschreibung mit Theorien, die intrinsisch Kondensationsphänomene enthalten. Bisher war eine solche Beschreibung jedoch für die meisten biologisch interessanten Fälle nicht möglich, die Gründe hierfür lassen sich verschieden formulieren: zu hohe Ladungsdichten, Ionenvolumen nicht vernachlässigbar, etc. . Der theoretische Ansatz dieser Arbeit eröffnet hier neue Möglichkeiten, gleichzeitig hohe elektrische Felder, Ionenvolumen und -korrelationen zu berücksichtigen, ohne auf das künstliche Konzept der Ladungskondensation angewiesen zu sein.

Drittens: Die elektrische Struktur der DNA entlang ihrer Längsachse vermag zwar die Verteilung der ihr nahesten³ Gegenionen zu beeinflussen. Diese Gegenionen können wohl aber aufgrund ihrer nur mäßig eingeschränkten Beweglichkeit die elektrischen Inhomogenitäten in DNA-Längsachsenrichtung weitgehend abschirmen, so daß die zweitnahesten Ionen diese nur unerheblich spüren. Die Modellbildung für die DNA in Abschnitt 4.1 geht daher von vornherein von einer homogen geladenen DNA aus. Damit ist dieses auch biologisch wichtige System gleichzeitig ein geometrisch unkompliziertes System (im Vergleich mit anderen geladenen Biopolymeren oder Proteinen), und eignet sich gut dafür, als Beispielsystem für die Theorie dieser Arbeit zu dienen.

2.2 Effektive Kräfte und Potentiale zwischen großen Biomolekülen

Anders als im vorangegangenen Abschnitt 2.1 ist hier die räumliche Verteilung der Gegenionen nicht das eigentliche Studienobjekt, sondern deren Einfluß auf große, geladene Biopolymere.

Man stelle sich ein System elektrisch geladener großer Biomoleküle vor, die von vielen kleinen Ionen umgeben sind. Das Verhalten dieser Biomoleküe sei von primärem Interesse, z. B. um deren biologische Funktionen zu untersuchen.

Die Ionen sind sehr viel beweglicher als die großen Biomoleküle. Veränderungen der Koordinaten⁴ der großen Biomoleküle führen daher zu quasi-statischen, reversiblen Änderungen des thermischen Gleichgewichts der Ionen. Kennt man die Gleichgewichtsverteilungen der Ionen in Abhängigkeit von den Koordinaten der großen Biomoleküle, kann man daraus die thermodynamischen Potentiale (meist sind die Freie Energie oder das Großkanonische Potential von Interesse) des Gesamtsystems ausrechnen. Weil die großen Moleküle das Gleichgewicht der Ionen stets reversibel verändern, können diese thermodynamischen Potentiale als mechanische Mehrteilchenpotentiale im newtonschen Sinne interpretiert werden [40]. Sie werden als *effektive Potentiale* bezeichnet, weil sie nur noch von den Koordinaten der großen Biomoleküle abhängen und nicht mehr von denen der

 $^{^3\}mathrm{Das}$ üblichere Wort "nächsten" könnte im Sinne einer (zeitlichen) Folge mißverstanden werden.

 $^{^4}$ Sie enthalten hier für nicht-kugelsymmetrische Moleküle auch deren Orientierung im Raum.

Ionen. Durch Ableiten ergeben sich sofort die effektiven Kräfte ruhender, großer Biomoleküle aufeinander. Aus ihnen lassen sich auch die Bewegungsgleichungen der Biomoleküle gewinnen, wenn zusätzlich deren viskose Reibung in der Zellflüssigkeit berücksichtigt wird.

Die Lösung dieser Bewegungsgleichungen mit dem Computer ermöglicht heutzutage die realistische Simulation über Zeitintervalle, die groß genug sind, um z. B. die Bewegung ganzer Molekülverbände zu untersuchen. Für eine entsprechende Untersuchung über ähnliche Zeitintervalle, die die Ionen mit berücksichtigt, wird auf absehbare Zeit nicht genügend Rechenleistung zur Verfügung stehen. Es müssten nicht nur sehr viel mehr gekoppelte Bewegungsgleichungen gelöst werden, sondern es wären auch die für die Bewegung der Ionen typischen, sehr viel kleineren Zeitschritte in der Simulation zu berücksichtigen. Die Kenntnis effektiver Potentiale ist daher wichtig, und damit die detailierte Kenntnis der Gleichgewichtsverteilung der Ionen zu festen Koordinaten der großen Biomoleküle (allgemeiner: zu zeitlich konstanten, äußeren elektrischen Feldern). Die elektrischen Felder sind in der Nähe vieler geladener Biomoleküle recht groß, so daß sie zahlreiche gegensätzlich geladene Ionen anziehen. Deren Abstände zueinander können dabei so klein werden, daß sie sich durch ihre endliche Größe sterisch behindern (vgl. Tabelle 4.1 auf Seite 30). In solchen Fällen muß zur Berechnung der Ionenverteilung das Ionenvolumen berücksichtigt werden.

Im allgemeinen lassen sich die effektiven Mehrteilchenpotentiale der Biomoleküle nicht auf paarweise Wechselwirkungen zurückführen, sondern bestenfalls durch sie annähern. Dennoch ist die Bestimmung effektiver Paarwechselwirkungen ein erster, wichtiger Schritt, und kann durch Molekulardynamik-Simulationen (abgekürzt: MD) erfolgen. Abbildung 2.2 aus [4] auf Seite 10 zeigt einen Schnappschuß aus einer solchen Simulation für eine sehr einfache Geometrie (Paarpotential nur vom Abstand abhängig). Für kompliziertere Geometrien, wo auch Orientierungen der Moleküle zueinander wichtig werden, oder für Dreiteilchen-Potentiale sind jedoch auch die MD-Simulationen rechnerisch zu aufwendig, um für alle Konfigurationen der Biomoleküle durchgeführt werden zu können.

Es ist daher wichtig, eine Theorie zu entwickeln, die alle relevanten Eigenschaften der Ionen berücksichtigt, auch deren Volumen, um deren Gleichgewichtsverteilung in äußeren elektrischen Feldern zu bestimmen, ohne die Ionen im einzelnen explizit simulieren zu müssen. Das ist mit der Theorie der vorliegenden Arbeit erreicht worden, die zusätzlich auch Korrelationsfunktionen der Ionen in ähnlicher Weise zugänglich macht.

Zwar müssen auch hier die Modellgleichungen numerisch gelöst werden, jedoch reicht hierzu ein sehr viel kleinerer numerischer Aufwand, der zudem keine Aufteilung in *n*-Teilchen-Potentiale notwendig macht. Insbesondere hängt der numerische Aufwand hier *nicht* von der Anzahl der Gegenionen ab. Darüberhinaus ergeben sich anhand der Struktur der Gleichungen tiefere Einblicke in die Physik des Systems. Vergleiche von Ergebnissen aus der Theorie dieser Arbeit mit einer MD-Simulation zur Bestimmung von Ionenverteilungen aus [28] bestätigen in den Abschnitten 5.3 und 6.2 die Leistungsfähigkeit der Theorie dieser Arbeit.





Abbildung 2.2: Schnappschuß einer Molekulardynamik-Simulation zur Berechnung effektiver Kräfte zwischen zwei gleichen, geladenen Proteinen (große Teilchen; Orte der Ladungen als kleine Extrateilchen auf deren Oberfläche dargestellt) bei Anwesenheit von Ionen (kleine Teilchen). Die dunklen Linien sind die perspektivisch verzerrten Kanten des kubischen Simulationsvolumens, die unterschiedlich erscheinenden Teilchengrößen sind ebenfalls perspektivisch bedingt.

Genehmigter Nachdruck aus [4]. Eine farbige Version dieser Abbildung ist in [3] enthalten, für die keine Nachdruckgenehmigung vorliegt. Der in Les Ulis, Frankreich ansässige Rechteinhaber "EDP Sciences" vertreten durch seinen Publication Manager JM Quilbe, wünscht an dieser Stelle eine vollständige Quellenangabe:

"Discrete charge patterns, Coulomb correlations and interactions in protein solutions", E. Allahyarov, H. Löwen, A.A. Louis and J.P. Hansen, Euorophys. Lett. **57**(5), pp. 731-737 (2002), Figure 1. Elektronische Quelle vom 05.03.2006:

http://www.edpsciences.org/articles/epl/ps/2002/05/6959.ps.gz Dem Rechteinhaber sei für die Nachdruckgenehmigung vom 10. Februar 2006 und für seine freundliche Unterstützung gedankt.

Die effektiven Potentiale, die die Ionen vermitteln, können mitunter kontra-intuitive effektive Kräfte verursachen, deren Ursprung in komplizierten Entropieeffekten liegen kann. Abhängigkeiten von Ionenanzahl (hier auch im Sinne verschiedener chemischer Spezies gemeint), -ladung, -ladungsvorzeichen, -volumen etc. führen zu sehr vielen möglichen Szenarien. Das gesamte Spektrum an effektiven Wechselwirkungen ist noch nicht abschließend geklärt, wohl auch deshalb nicht, weil die experimentelle Situation schwierig ist, die numerische mit MD-Simulationen sehr aufwendig ist, und der Effekt des Ionenvolumens theoretisch bisher nicht ausreichend berücksichtigt werden konnte. Zum Beispiel können auch auf elektrisch neutrale Teilchen effektive Kräfte wirken (weil sie den Ionen Platz wegnehmen), oder zwei gleichnamig geladene Biomoleküle können sich unter bestimmten Umständen anziehen. Auch zur Aufklärung dieser Effekte kann die Theorie dieser Arbeit beitragen. KAPITEL 2. MOTIVATION

3 Auswahl der Untersuchungsmethoden

3.1 Theoretische Methoden

Zunächst stellt sich angesichts immer leistungsfähigerer Computersimulationen zunehmend die Frage: Wozu Theorien?

In den komplizierten Systemen der Biophysik sind so bekannte¹ Algorithmen wie Molekular-Dynamik oder Monte-Carlo auf modernen Rechnern mittlerweile in der Lage, so viele Systemdetails in ihren Rechnungen zu berücksichtigen, daß sie mit wenigen physikalischen Vorgaben wie den Newtonschen Bewegungsgleichungen, geeigneten Wechselwirkungspotentialen und viel algorithmischer Raffinesse immer öfter experimentelle Ergebnisse quantitativ genauer beschreiben können als theoretische Modelle, die oft auf zusätzliche Vereinfachungen angewiesen sind. Aber das ist nur die eine Seite. Ergebnisse der reinen Computermodelle müssen auch interpretiert werden, und hierzu sind Theorien nach wie vor unerläßlich, um aus den Eigenschaften der individuellen Teilchenwechselwirkungen das Entstehen kollektiver Eigenschaften und die hierzu notwendigen Voraussetzungen zu verstehen. Außerdem haben reine Computermodelle mit interessanten Grenzfällen oft erhebliche Probleme wie z. B. dem Grenzfall starker Verdünnung, da hier mittlere Dichten etc. aus Statistiken mit wenigen Daten gewonnen werden müssen. Die reinen Computermodelle können jedoch unverzichtbare, phänomenologische Einsichten liefern, z. B. in die Vorgänge der Proteinfaltung, wo experimentelle Methoden die dort schnellen Vorgänge noch nicht aufzulösen vermögen. Sie können auch Bewegungen einzelner Ladungsträger nachvollziehen. Theoretische Modelle müssen sich hier oft mit Mittelwerten und Fluktuationsstärken zufrieden geben.

Theorien sind auch als Test reiner Computermodelle unverzichtbar: Theorien können manchmal gerade solche Situationen besonders gut beschreiben, die im Computermodell numerisch besonders schwierige oder aufwendige Extremfälle sind. Zu nennen ist hier der bereits erwähnte Fall starker Verdünnung. So können Theorien neben einem qualitativen Verständnis auch wertvolle Hinweise zur Zuverlässigkeit der Computerrechnungen liefern.

Da diese Arbeit vor allem die qualitative Einsicht in die Physik des Systems betonen möchte, ist die Entwicklung einer Theorie über das heute bereits Existierende hinaus unerläßlich. Es sei hierzu nochmals auf die Motivation in Kapitel 2 und auf [6] verwiesen. Im folgenden werden die zur Verfügung stehenden prinzipiellen Ansätze diskutiert und eine feldtheoretische Beschreibung als die am besten geeignete ausgewählt.

Die Statistische Mechanik geladener Teilchen kennt sehr verschiedenartige Ansätze, deren genaues Einsatzgebiet jeweils auch davon abhängt, welche Eigenschaften welches

¹siehe Lehrbücher

konkreten Systems damit beschrieben werden sollen. Sie alle haben sowohl Vor- als auch Nachteile. Zur Auswahl der theoretischen Methode dieser Arbeit wurde Wert darauf gelegt, daß sich deren mathematische Annahmen und Näherungen besonders gut auf physikalisch motivierte Eigenschaften der Modellbildung abbilden lassen.

Insbesondere im Hinblick auf übergeordnete wissenschaftliche Ziele, wie einem umfassenden Verständnis der biologischen Zelle, werden einzelne Theorien als Module für ein Gesamtbild dienen. Damit dieses konsistent ist, ist es unerläßlich, ihre einzelnen Annahmen zuverlässig auf die Modellbildung abbilden zu können, um entscheidende Mechanismen nicht nur quantitativ, sondern vor allem qualitativ verstehen zu lernen.

Eine Einführung zu den folgenden Absätzen bietet der Übersichtsartikel [42], der eine Fülle wertvoller Nebenbemerkungen enthält und im folgenden nur an besonders wichtigen Stellen erneut zitiert wird. Von ähnlich allgemeinem Interesse für diesen Abschnitt sind die Arbeit [66] und die Aufsatzsammlung [35].

Flüssigkeitstheorien Flüssigkeitstheorien setzen bei der Definition der (Mehrteilchen-)Korrelationsfunktionen an und führen auf verschiedene, im Prinzip exakte, unendliche Hierarchien von Integral- oder Integro-Differentialgleichungen. Deren simultane Lösung ist aussichtslos, so daß die Hierarchien jeweils mit einer mathematisch motivierten Annahme über die Zwei- oder Dreiteichenkorrelationsfunktion vorzeitig abgeschlossen werden müssen. Für die gleiche Hierarchie sind jeweils auch verschiedene Abschlüsse denkbar. Geschieht der Abschluß zu früh, sind fast keine Vorteile gegenüber einer Feldtheorie erkennbar. Wird der Abschluß bei der Drei- oder gar erst Vierteilchenkorrelationsfunktion durchgeführt, sind die hierzu notwendigen mathematischen Annahmen sehr unübersichtlich bezüglich ihrer physikalischen Pendants [42]. Wegen dieser physikalischen Unübersichtlichkeit kommen solche Theorien als ein Modul für ein umfassendes Zellmodell selbst dann nicht in Frage, wenn ihre numerischen Lösungen sehr gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmen, denn sie tragen wenig zum tieferen Verständnis prinzipieller Physik bei. Genau dieser Anspruch wurde aber eingangs dieses Abschnitts an eine theoretische Modellierung der Fragestellung dieser Arbeit gestellt.

Die Born-Green-Gleichungen sind z. B. eine solche Hierarchie. Sie schließen entweder mit einem einfachen Faktorisierungsansatz für die Zweiteilchen-Korrelationsfunktion ab und haben starke Ähnlichkeit mit einer Molekularfeldnäherung, oder sie schließen die Dreiteilchenkorrelationsfunktion mit dem Ansatz von Kirkwood mathematisch klug aber physikalisch unübersichtlich ab. Das Buch [60] gewährt hier einen kurzen Einblick. Die physikalische Unübersichtlichkeit der Modellannahmen stellt diesen Ansatz, wie andere Ansätze dieser Art auch, natürlich nicht gleich in Frage, denn die mit diesen Methoden erzielten Ergebnisse sind oft von beachtlicher quantitativer Genauigkeit [42]. Ein Review-Artikel zu Integralgleichungsmethoden bietet [64].

Feldtheorien der Statistischen Physik Feldtheorien entstehen in der Statistischen Physik mathematisch meist aus der Sattelpunktnäherung einer Zustandssumme² des be-

 $^{^2 {\}rm oder}$ aus Teilsummen, v
gl. das Vorgehen in Abschnitt 4.3 dieser Arbeit.

trachteten physikalischen Systems, wobei alle Fluktuationen als klein angenommen werden. Sie beschreiben Erwartungswerte (Zeit- oder Ensemble-Mittelwerte) von Observablen, z. B. von Teilchendichten. Für kleine Temperaturen $T \longrightarrow 0$ ist die Annahme kleiner Fluktuationen immer erfüllt, falls sich das System dort nicht in der Nähe eines thermodynamischen Phasenübergangs befindet. Die Sattelpunktnäherungen gehören zur großen Gruppe der Molekularfeldnäherungen (englisch: Mean-Field).

Im Falle elektrisch wechselwirkender, ionischer Systeme, sogenannter Coulomb-Systeme, die Gegenstand dieser Arbeit sind, führt eine Sattelpunktnäherung der Zustandssumme auf eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, die im allgemeinen hochgradig nichtlinear ist und analytische Lösungen nur in Ausnahmefällen gestattet. Sie ist jedoch im Vergleich mit reinen Computermodellen numerisch schnell lösbar.

Um die Einsatzgebiete einer Feldtheorie besser zu verstehen, muß hier die Sattelpunktnäherung detaillierter betrachtet werden: Die Temperatur ist in biologischen Systemen bis auf höchstens wenige Prozent fest vorgegeben $T \approx 300 \,\mathrm{K}$, weshalb hier eine Sattelpunktnäherung der Zustandssumme nie ideal gültig sein kann. In Abhängigkeit von anderen physikalischen Parametern wie z. B. der elektrischen Feldstärke kann die Güte der Sattelpunktnäherung aber auch bei $T \approx 300 \,\mathrm{K}$ sowohl sehr gut als auch schlecht sein. Das führt in der Literatur (z. B. [35]) mitunter zu einem unpräzisen Sprachgebrauch. Dort werden Einschränkungen auf bestimmte Bereiche der physikalischen Parameter wie elektrische Feldstärke etc. vorgenommen, um eine sehr gute Gültigkeit der Sattelpunktnäherung zu garantieren. Diese Einschränkungen werden dann sprachlich ungenau als das Hauptproblem der Sattelpunktnäherungen dargestellt. Gemeint ist damit aber, daß außerhalb dieser Bereiche die endliche Temperatur $T \approx 300 \,\mathrm{K} \neq 0$ das eigentliche und erst hier auftretende Problem für die Qualität der Sattelpunktnäherung ist. Auch diese Arbeit wird sich dem üblichen Sprachgebrauch nicht vollständig entziehen: Unerwünschte Einschränkungen der physikalischen Parameter betreffen hier vor allem Effekte auf kurzen Längenskalen, insbesondere solche, die von einem endlichen Ionenradius (im Gegensatz zu punktförmigen Ionen) verursacht werden.

Durch solche Formulierungen wird jedoch der Blick auf das grundlegende *aber einzige* Problem der Sattelpunktnäherungen verstellt: Können sie so modifiziert werden, daß ihr Einsatz auch bei noch höheren Temperaturen sinnvoll bleibt, um damit den Parameterbereich zu erweitern, der eine sehr gute Qualität der Näherung bei $T \approx 300$ K garantiert? Wird diese Schwierigkeit gelöst, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, kommt ein erheblicher Vorteil der Feldtheorien zum Tragen: Die Klarheit der Bedeutung mathematischer Annahmen für das physikalische Modell. Deshalb wurde für die Anfertigung dieser Arbeit eine solche feldtheoretische Methode gewählt.

Die Entscheidung für die Modellierung mit einer Feldtheorie macht einen Blick auf die historische Entwicklung ihrer Benutzung für Coulomb-Systeme³ notwendig. Sie wird in Abbildung 3.1 graphisch skizziert und dem in dieser Arbeit verfolgten Ansatz gegenübergestellt.

³nicht-thermische Wechselwirkung im wesentlichen durch elektrische Ladungen.



Übersicht über den Theorien-Zoo

Abbildung 3.1: Die Abbildung zeigt schematisch, daß die in dieser Arbeit entwickelte Näherung B einen neuen Weg verfolgt, um Ionen endlicher Größe zu modellieren. Die gängigen Ansätze gehen von phänomenologischen Freie-Energie-Dichten (rechts oben) aus und führen auf zum Teil sehr situationsspezifische Varianten der Poisson-Boltzmann-Theorie oder der Debye-Hückel-Theorie. Da deren Herleitung über detaillierte, mikroskopische Modelle (links oben) viel aufwendiger aber ohne weiteren praktischen Nutzen ist, sind diese gründlichen Ansätze heute wenig verbreitet. Dadurch ist eine Berücksichtigung des Ionenvolumens über die Näherung A hinaus (Bildmitte) bisher nicht möglich gewesen.

Anstatt ein sehr spezielles, weiteres Mitglied des Theorien-Zoos ins Leben zu rufen, wählt diese Arbeit einen völlig anderen Weg (links-oben nach links-unten und mitteunten), der das Ionenvolumen voll berücksichtigen kann. Er ist *nicht* sinnvoll phänomenologisch herleitbar und unterscheidet sich auch dadurch von den anderen Ansätzen. Für Leser, die einem Verweis aus Kapitel 4 hierher gefolgt sind: Der lange senkrechte Pfeil links entspricht den Gleichungen (4.81 ff.). Das Folgt-nicht-Zeichen oben halbrechts widerspricht nicht (4.45), denn es ist im Sinne der Modellbildung zu verstehen: ohne das Gittergas im Hinterkopf gibt es keinen Weg von (4.43) nach (4.13), und insbesondere gibt es keinen Anlaß, von (4.40) zu (4.35) umzuformen.

Wie weiter oben bereits erwähnt worden ist, müssen bisher bei einer Sattelpunktnäherung der Zustandssumme zunächst Einschränkungen hingenommen werden, die besonders kleine Längenskalen betreffen. Dieser Nachteil kann später mit sehr situationsspezifischen, plausiblen Annahmen teilweise wieder ausgeglichen werden, was historisch zu einer enormen Vielfalt verschiedener Theorien geführt hat, die hier als Theorien-Zoo bezeichnet werden soll. Viele von ihnen werden auch gegenwärtig noch weiterverfolgt, siehe z. B. [35]. Die vorliegende Arbeit modifiziert die Sattelpunktnäherung, indem sie das physikalische Gesamtsystem in Teilsysteme aufteilt und diese separat behandelt; dadurch können diese Einschränkungen in großen Teilen aufgehoben werden, was links in Abbildung 3.1 angedeutet wurde.

Im folgenden soll die historische Entwicklung der Feldtheorien für Coulomb-Systeme anhand der Abbildung 3.1 von oben links nach unten rechts detaillierter beschrieben werden:

Ausgangspunkt ist das Aufstellen der Hamiltonfunktion des physikalischen Gesamtsystems (vgl. Gleichung 4.7). Neben der Hamiltonfunktion beinhaltet die Modellbildung auch das Festlegen der Randbedingungen der durch die Sattelpunktnäherung entstehenden Differentialgleichung, was nicht unwichtig, aber zunächst nachrangig ist⁴. Abhängig von der Hamiltonfunktion des betrachteten coulomb-wechselwirkenden Systems handelt es sich bei der durch eine Sattelpunktnäherung der (Großkanonischen) Zustandssumme gewonnenen partiellen Differentialgleichung um die bekannte Poisson-Boltzmann-Gleichung oder eine ihrer Erweiterungen/Varianten. Die in dieser Arbeit verwendete Hamiltonfunktion (4.7) wird in Abschnitt 4.1 besonders ausführlich begründet.

Die historischen, großen Erfolge von Debye und Hückel [26] mit einer linearisierten⁵ Variante der gewonnenen Differentialgleichung für den Grenzfall stark verdünnter symmetrischer⁶ Elektrolyte, die vollständig analytisch lösbar ist, konnten die Wichtigkeit von Korrelationen in diesen Systemen zeigen und Effekte der Ladungsabschirmung aufklären. Deren Modellierung berücksichtigt lediglich eine wichtige Längenskala: die Reichweite der thermischen Wechselwirkung im Vergleich zur elektrischen, die sogenannte Bjerrum-Länge von ca. 0,7 nm, vgl. auch Gleichung (4.2). Die lineare, sogenannte Debye-Hückel Differential-Gleichung hat in den nachfolgenden Jahrzehnten einen ganzen Zoo an Theorien inspiriert, deren Ziel es ist, trickreich unter Beibehaltung der Linearität (und der mathematischen Lösbarkeit) der Debye-Hückel-Theorie deren Einschränkung aufzuweichen, oft im Hinblick auf spezielle Situationen oder Meßgrößen. Dies ist in vielerlei Weise auch gelungen. Der Preis dafür sind u.a. zusätzliche heuristische Annahmen über die Paarteilchen-Korrelationsfunktion bei mittleren und kleinen Teilchenabständen. Deren Wichtigkeit in diesem Bereich wird sowohl durch die Linearisierung als auch durch die Sattelpunktnäherung unterschätzt, wodurch deren exakte Form verloren gegangen ist. Solche theoretischen Vorgehensweisen beinhalten oder begünstigen das Auftreten von Phänomenen der Ladungskondensation und Ladungsrenormierung, die als Artefakte der Theorie wenig mit der tatsächlichen Physik des Systems zu tun haben. Dazu gehören auch bekannte Schlagwörter wie die sogenannte Manning-Kondensation [46]. Kritische Bemerkungen hierzu enthält der Artikel [34].

Der Aufrechterhaltung linearer Eigenschaften der theoretischen Beschreibung sind jedoch Grenzen gesetzt, wenn man sich für Systemeigenschaften auf kleinen Skalen interessiert oder für unverdünnte Systeme, wo die zusätzlichen Annahmen nicht mehr brauchbar sind. Die Potentialstärken, und damit auch die Ladungskonzentrationen an Biopolymeren, insbesondere an der DNA, sind zudem deutlich zu groß für lineare Theorien.

 $^{^{4}}$ vgl. ggf. auch Gleichung (4.4) auf Seite 33.

⁵linearer Zusammenhang von elektrischem Potential und Ionendichte.

⁶symmetrisch bezüglich positiv und negativ geladener Ionen.

Dennoch sollen hier deren wichtigsten Vertreter kurz erwähnt werden.

Die Debye-Hückel-Bjerrum-Theorie [29, 42] führt für einen symmetrischen Elektrolyten eine feste Dipol-Bindung zwischen den Ladungsträgern ein und behandelt die Dipole als dritte Teilchensorte, deren Konzentration aus einer Minimierung der Freien Energie folgt. Die Cluster-Debye-Hückel-Theorie [42] verfolgt eine analoge Idee für Elektolyte mit einer Sorte stark geladener Makromoleküle M^{n+} und dazugehörigen jeweils n Gegenionen, wobei die Häufigkeit der n neuen Quasiteilchen $M^{n+}e^-$, $M^{n+}2e^-$, ... wiederum durch Minimierung der freien Energie zu bestimmen ist. Schlagwörter wie Dressed-Molecule-Theory, siehe z. B. [59], beschreiben Varianten dieser Idee. Die Hole-corrected Debye-Hückel-Theory [56, 55, 54] betrachtet nur eine Ionensorte vor einem festen, homogenen, elektrisch neutralisierenden Ladungshintergrund und führt künstlich eine Verarmungszone um jedes Ion ein, um der durch die Linearisierung entstandenen Unterschätzung des Potentials nahe an den Ionen entgegenzutreten.

Alle diese linearen Theorien haben durch das Fehlen eines äußeren Potentials⁷ homogene Erwartungswerte für die Teilchendichten zur Folge, so daß ihr Hauptziel auch in der Berechnung anderer Größen wie Abschirmlängen, osmotische Drücke etc. liegt, wo sie sehr erfolgreich sind. Einen Überblick über frühe Arbeiten zu Elektrolyten bieten [30, 7]. Verzichtet man auf die Linearisierung der oben erwähnten partiellen Differentialgleichung aus der Sattelpunktnäherung der Zustandssumme, erhält man die sogenannte Poisson-Boltzmann Differential-Gleichung [26, 31] oder eine ihrer Varianten [17].

Poisson-Boltzmann-Theorien (und Varianten) haben seit der Verfügbarkeit größerer numerischer Rechenleistung an Beliebtheit stark zugenommen, leiden jedoch ebenfalls unter den eingangs erwähnten, durch endliche Temperaturen induzierten Nachteilen. Es gibt auch Ansätze, die an sich statische Poisson-Boltzmann-Gleichung mit einer Dynamik auszustatten [33]. In dieser Arbeit sollen jedoch nur Elektrolyte im thermischen Gleichgewicht betrachtet werden, deren Beschreibung bereits anspruchsvoll ist, wie Kapitel 4 verdeutlicht.

Davon unabhängig sind künstliche Dynamiken, die statischen Gleichungen aus rein mathematischen Motiven hinzugefügt werden, um über iterative, numerische Relaxationsverfahren wiederum für den statischen Grenzfall Lösungen zu finden. Über die tatsächliche, physikalische Dynamik des Systems können und sollen sie nichts aussagen. Eine solche künstliche Dynamik wird in dieser Arbeit in Kapitel 5 zur numerischen Lösung einer statischen Poisson-Boltzmann-ähnlichen Gleichung eingesetzt.

Im Vergleich zur Debye-Hückel-Theorie enthält die Poisson-Boltzmann-Theorie nicht die Einschränkung auf kleine elektrische Wechselwirkungen relativ zur Thermik (entspricht großer Verdünnung). Dadurch bedingt ist oft eine weitere Längenskala, die aus der Wechselwirkung des Systems mit einem äußeren elektrischen Potential stammt, und dessen Reichweite im Elektrolyten mit der Reichweite der thermischen Wechselwirkung vergleicht. Die Debye-Hückel-Theorie kennt an sich keine äußeren Potentiale, so daß diese Längenskala dort Null ist; mit Störungsrechnung [27] oder im Zusammenhang mit anderen Erweiterungen sind kleine äußere Felder in der Debye-Hückel Theorie aber durchaus möglich. Für biologische Systeme ist diese zusätzliche Längenskala vergleichbar groß wie

⁷Voraussetzung für die Linearisierbarkeit der übergeordneten, nicht-linearen Gleichungen.

die Bjerrum-Länge, was die Notwendigkeit einer nicht-linearen Theorie für solche Systeme verdeutlicht.

Grenzfälle der Stärke des äußeren Potentials behandelt die Literatur unter den Stichwörtern Weak Coupling und Strong Coupling [52], wobei beachtet werden muß, daß die dort eingeführte Kopplungskonstante die oft benutzte planare Geometrie (Translationsinvarianz in zwei kartesischen Koordinaten) voraussetzt⁸. Damit eine Modellierung in sehr starken Potentialen sinnvoll bleibt, ist auch ein hohes räumliches Auflösungsvermögen des physikalischen Modells erforderlich, denn ein Modell, das Längenskalen von Energieänderungen der Ionen von $\approx k_B T$ nicht auflösen kann, ist vom Standpunkt der Thermodynamik her fragwürdig, sofern nicht weitere Annahmen über das Verhalten der Gegenionen in starken Feldern gemacht werden. Dazu gehören z. B. Ansätze, die dort eine kristallin-kondensierte Anordnung der Gegenionen erwarten [38] und erinnern durch ihre Annahmen auf kurzen Längenskalen in ihrem Wesen an den weiter oben beschriebenen Einfallsreichtum zur Erweiterung der linearen Theorien. Allzu große äußere Felder stellen jedoch auch andere wichtige Modellannahmen, insbesondere über das Wasser (siehe Abschnitt 4.1) in Frage. Mit einem hohen Modell-Auflösungsvermögen einher geht aber die (unerwünschte) Notwendigkeit sehr kleiner Ionengrößen, siehe auch die Beschreibungen zu der Gleichung (4.3). Von biologischem Interesse sind gerade die Systeme mit mittleren Kopplungsstärken, d.h. solche, in denen thermische und elektrische Wechselwirkungen von gleicher Größenordnung sind.

Die dritte wichtige Längenskala, der effektive Durchmesser der Gegenionen in wässriger Lösung, kann in der Poisson-Boltzmann-Theorie wiederum über zusätzliche Annahmen auf kurzen Längenskalen berücksichtigt werden, wie z. B. durch das Two-Fluid-Modell in der Arbeit [39]. Da es aber hier anders als bei der Debye-Hückel-Theorie nicht das mathematische Privileg der Linearität zu erhalten gilt, ist dieses Vorgehen ungünstig, denn der wichtigste Effekt eines endlichen Ionendurchmessers, die Begrenzung der Ionenkonzentration nach oben, kann ebenfalls in eine Poisson-Boltzmann-ähnliche Differentialgleichung aufgenommen werden. Das erfordert aber eine prinzipiell andere, konsequente Herleitung über die Feldtheorie eines Gittergas-Modells, das in natürlicher Art und Weise die Ionengröße berücksichtigen kann [17], siehe auch Abschnitte 4.1, 4.2 und 4.3. Diese exakte Herleitung zeigt deutlich die Grenzen der beliebten heuristischen⁹ Herleitungen der Poisson-Boltzmann-Gleichung auf, die auf die gleiche Differentialgleichung wie die exakte Herleitung führen und dazu verleiten, wichtige Erweiterungsmöglichkeiten der Theorie, wie sie diese Arbeit vorstellt, zu übersehen.

Nach der Entscheidung für die Verwendung einer feldtheoretischen Methode stellen sich weitere Fragen nach dem genauen Ansatz: Kontinuumsmodelle sind für Punktteilchen sehr gut geeignet, siehe z. B. [20], während sich Gittergasmodelle durch eine natürliche

⁸Kopplungskonstanten können manchmal auch für andere quasi eindimensionale Geometrien sinnvoll eingeführt werden.

⁹damit sind solche Herleitungen gemeint, die von vornherein Annahmen über die Entropie machen, wie z. B. einige Arbeiten in der Aufsatzsammlung [35]. Dort wird die Gültigkeit der binären Mischungsentropie zwischen Ionen und "Leerstellen" vorausgesetzt. In [17] und insbesondere in den Abschnitten 4.2 und 4.3 dieser Arbeit werden diese Annahmen nicht gemacht, was eine korrekte, über die Arbeit [17] hinausgehende Beschreibung der Effekte des endlichen Ionendurchmessers ermöglicht.

Berücksichtigung des Ionenvolumens und einer Reduzierung der Entropieberechnung auf ein rein kombinatorisches Problem empfehlen [17] und in dieser Arbeit daher auch verwendet werden. Schon diese Verschiedenheit der Modellansätze macht deutlich, daß auf dem Niveau der Poisson-Boltzmann-Gleichung für Punktteilchen eine Erweiterung auf endliche Ionengrößen nicht ohne weiteres möglich ist.

Sonstige Methoden Störungsrechnungen, wie z. B. die Linear Response Theory [60], setzen immer eine gewisse Nähe zu einem Problem mit bereits bekannter Lösung voraus. Die Hamiltonfunktion $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ besteht in diesem Falle im wesentlichen aus dem Anteil \mathcal{H}_0 , zu dem eine Lösung der Fragestellung bereits bekannt ist, und einem kleinen zusätzlichen Anteil \mathcal{H}_1 , wobei natürlich insbesondere vorausgesetzt wird, daß sich die Hamiltonfunktion auch so schreiben läßt. Die Berücksichtigung des Teilchenvolumens, wie es diese Arbeit zum Ziel hat, ist unter Verwendung einer Störungsrechnung in der Literatur nicht bekannt, und vermutlich auch prinzipiell nicht möglich, wie die Herleitung der Hamiltonfunktion in Abschnitt 4.1 vermuten läßt. Als Beispiel für eine Arbeit, die diese Methode für eine andere Fragestellung in Coulomb-Systemen benutzt, sei [27] genannt.

In physikalisch zweidimensionalen Systemen können einige physikalische und mathematische Besonderheiten ausgenutzt werden [42, Kapitel 3]. Im Zweidimensionalen stehen z. B. die konformen Abbildungen der Funktionentheorie zur Verfügung, und der Laplace-Operator kann in kartesischen Koordinaten vorteilhaft nach der binomischen Formel aufgespalten werden [31]. Diese Situationen sollten jedoch nicht mit dreidimensionalen Systemen verwechselt werden, die aufgrund von Symmetrieeigenschaften für die Mittelwerte der Teilchendichten (oder anderer Größen) auf zwei mathematische Dimensionen reduziert werden können.

Quantenmechanische Methoden brauchen nicht zum Einsatz zu kommen, weil sie nur auf Längenskalen wichtig sind, die deutlich unterhalb des minimalen Ionenabstandes liegen, der in Wasser vergleichsweise groß ist, vgl. Tabelle 4.1 auf Seite 30.

Nebenbemerkung zu Phasenübergängen Die Modellierung mit einem Gittergas behandelt die Ionen als endlich große ideal harte Kugeln, vgl. Abschnitt 4.1. Systeme von harten Kugeln können durch ihre endliche Größe entropiebedingte Phasenübergänge zwischen einer sehr dichten Phase und einer weniger dichten aufweisen und durch ein äußeres Potential ausgelöst werden. Solche Phasenübergänge dürfen nicht mit den modellbedingten Kondensationsphänomenen der linearen Theorien (vgl. weiter oben) verwechselt werden und sind in diesem Sinne physikalisch real. Die Verwendung undeformierbarer Ionen zur Beschreibung starker Elektrolyte ist historisch bereits sehr früh vorgeschlagen worden [11, Seite 46].

Eine relativ einfache Argumentation für Phasenübergänge von harten Kugeln in einem homogenen Gravitationsfeld wird in [41] vorgestellt. Die in dieser Arbeit verwendeten Systeme erreichen für einen solchen Phasenübergang jedoch nicht die notwendigen Dichten bzw. Drücke [41], so daß solche Übergänge keine Gefahr für die Gültigkeit der Sattelpunktnäherungen dieser Arbeit darstellen, und die Wahl der Methoden für die Fragestellungen dieser Arbeit insgesamt sehr gut begründet ist.

3.2 Numerische Methoden

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt bei den theoretischen Methoden. Die numerische Lösung des theoretischen Modells verfolgt daher weniger das Ziel eines möglichst schnellen Algorithmus. Es soll stattdessen die Leistungsfähigkeit der Theorie demonstriert werden, indem gezeigt wird, daß ein effektives, selbstentwickeltes Programm mit relativ wenig Aufwand für beliebige physikalische Situationen Ergebnisse erzielen kann, die bisher nur mit ungleich rechenintensiveren Methoden wie Molekulardynamik-Simulationen zugänglich waren.

Dementsprechend werden hier, mit nur einer Ausnahme, die numerischen Standardmethoden aus [58] verwendet. Diese Ausnahme betrifft die Implementierung der besonderen Randbedingungen (4.4) an die wiederholt zu lösenden Differentialgleichungen vom Typ (4.26). Durch sie können beliebige Geometrien des physikalischen Systems leicht berücksichtigt werden. Der Algorithmus wird dadurch vielseitig einsetzbar.

3.3 Gegenwärtige experimentelle Möglichkeiten

Zu dem wichtigsten Anliegen dieser Arbeit, den Einfluß des Ionenvolumens auf die Ionenverteilung in physiologischen Systemen zu untersuchen, gibt es gegenwärtig (Mitte 2006) keine belastbaren experimentellen Ergebnisse.

Die Untersuchungsmethode ASAXS (Anomalous Small Angle X-ray Scattering¹⁰) hat erst vor wenigen Jahren die erforderliche Präzision zur prinzipiellen Messung von Ionenverteilungen an Biopolymeren erreicht [24]. Aber auch die jüngsten Messungen [8] besitzen noch nicht die erforderliche Genauigkeit, um Volumeneffekte der Ionen aufzuklären. Gemessene Ionenverteilungen können bisher innerhalb ihrer Fehlergrenzen unter der Annahme punktförmiger Ionen (Poisson-Boltzmann-Theorie, vgl. Abschnitt 4.2.5) theoretisch erklärt werden. Eine höhere Auflösung der Experimente erscheint jedoch in näherer Zukunft möglich zu sein, weshalb die vorliegende Arbeit ohne eine kurze Diskussion der Methode ASAXS unvollständig wäre. Ausgewählte Ergebnisse, die unabhängig vom Ionenvolumen auch für diese Arbeit interessant sind, werden anschliessend kurz angesprochen.

Die Veröffentlichung [24] ist eine Machbarkeitsstudie (proof-of-principle) zur Messung der Gegenionenverteilung in der Nähe des geladenen Biopolymers DNA in physiologisch realistischer Umgebung mit der Methode ASAXS. Eine allgemeinere Diskussion der Methode, die hier kurz umrissen werden soll, enthält [8]. ASAXS beruht auf der präzisen Messung der Verhältnisse dreier partieller Streuintensitäten zueinander. Die Messung erfolgt in der Nähe der Röntgen-Absorptionskante der interessierenden chemischen Spezies, in diesem Falle der Gegenionen. In der Nähe dieser Absorptionskante wird die Streulänge

¹⁰Anormale Kleinwinkel-Röntgenstreuung

abhängig von der streuenden chemischen Spezies, so daß eine Abgrenzung zu anderen Elementen vorgenommen werden kann. Von den drei gemessenen partiellen Streuintensitäten enthält die relative Stärke der mit Abstand geringsten Intensität die relevanten Informationen über die Gegenionen. Sie ist daher experimentell nur mit großem Aufwand zugänglich und wurde in der Vergangenheit wegen mangelnder Aussagekraft oft vernachlässigt. Die wichtigsten experimentellen Herausforderungen der Messung dieser sehr kleinen partiellen Streuintensität sind: die Energieauflösung und zeitliche Konstanz des Primärstrahls in der Nähe der Absorptionskante, die präzise Bestimmung der Lage der Absorptionskante, sogenannte "parasitäre" Hintergrundstrahlung, insbesondere Floureszenz, und die hohe erforderliche Genauigkeit der absoluten Streuintensitäten [8]. Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der bisherigen Arbeiten sind:

- Innerhalb der noch recht großen experimentellen Fehlergrenzen gilt die Poisson-Boltzmann-Verteilung für punktförmige Gegenionen. Trotz aller experimentellen Fehler kann man daraus schließen, daß eine wichtige Voraussetzung der Poisson-Boltzmann-Theorie, die Annahme kleiner Fluktuationen, akzeptabel gut erfüllt sein muß [8]. Die Voraussetzung kleiner Fluktuationen wird in dieser Arbeit ebenfalls benutzt, vgl. Abschnitt 4.1.2.
- 2. Verschiedene chemische Spezies an Gegenionen mit gleicher Valenz sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gegeneinander austauschbar [24] (hier: Na⁺ und Rb⁺, für einen Größenvergleich siehe auch Tabelle 4.1 auf Seite 30). Da sich mit der aktuellen Meßgenauigkeit bisher keine rein chemischen Einflüsse messen lassen, darf man annehmen, daß diese nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Anders als die Volumeneffekte müßten chemische Effekte ansonsten auch unter der Annahme punktförmiger Ionen in der Poisson-Boltzmann-Theorie relevant sein und lägen energetisch meist deutlich oberhalb thermischer Energien.
- 3. Die Gegenionen werden in wässriger Lösung von einer Hydrathülle umgeben, wodurch sich ihr Streufaktor erheblich erhöht [24]. Auch in dem Modell dieser Arbeit werden die Gegenionen von einer Hydrathülle umgeben, vgl. Abbildung 4.1.
- 4. Korrelationsfunktionen sind mit ASAXS prinzipiell zugänglich [8].

Die Arbeiten [5, 57] untersuchen experimentell ein anderes, leichter zugängliches Phänomen als die Ladungsverteilung und benutzen andere Methoden (erstere Tracer Diffusion, letztere Kapillare Elektrophorese). Die Untersuchungen gehen der Frage nach, inwiefern und in welchen Mengen die Gegenionen an das elektrisch geladene Polymer gebunden sind, vgl. auch mit (4.78). Die wichtigsten Variationsparameter sind dort die Ladungsdichte auf dem Polymer und die Dielektrizitätskonstante. Die beobachteten Übergänge von ungebundener zu gebundener¹¹ Gegenionenwolke werden in [51] mit

¹¹Das Wortpaar "ungebunden-gebunden" kann gleichermaßen für einen strengen, als auch für einen weiter gefaßten Kondensations-Begriff verwendet werden, vgl. Seite 6. Damit wird Dissens vermieden, weil so in der experimentell ungeklärten Frage nach einer möglichen Phasensegregation keine Stellung bezogen wird.

einer Monte-Carlo-Simulation ergänzt. Ein im Hinblick auf diese Arbeit bemerkenswertes Ergebnis in [57] ist die Beobachtung von Indizien einer Abhängigkeit des ungebundengebunden Übergangs von dem Volumen der Gegenionen. Die Effekte treten zwar erst für Dielektrizitätskonstanten auf, die deutlich kleiner als die von Wasser sind (≈ 60 statt ≈ 80), tendieren aber in die gleiche Richtung wie die Ergebnisse dieser Arbeit in Abschnitt 6.1. Das kann auch für [57] neue Erklärungsansätze liefern. Die erwähnte Monte-Carlo-Simulation [51] vertieft jedoch nicht die Frage nach möglichen Effekten des Ionenvolumens.

KAPITEL 3. AUSWAHL DER UNTERSUCHUNGSMETHODEN

4 Theorie der Verteilung voluminöser Gegenionen an geladenen Biopolymeren

Abschnitt 4.1 leitet die Hamiltonfunktion für ein Gittergasmodell voluminöser Gegenionen an geladenen Biopolymeren her und erklärt die hierbei gemachten Modellannahmen. Die Näherung A in Abschnitt 4.2 berechnet die Verteilung der Gegenionen mit einer einfachen Sattelpunktnäherung. Diese ist zwar keine reine Tieftemperaturnäherung, ihre Qualität nimmt jedoch für größere Temperaturen ab. Nur in speziellen Ausnahmefällen können damit biologische Systeme mit $T \approx 300$ K mathematisch noch hinreichend genau beschrieben werden.

Die Näherung B in Abschnitt 4.3 ist eine neue Weiterentwicklung der Näherung A und vermag durch eine Aufteilung der Zustandssumme des Gittergasmodells in Teilzustandssummen auch typische biologische Systeme bei höheren Temperaturen hinreichend genau zu beschreiben. Die Verallgemeinerungen der Näherung B in Abschnitt 4.4 sind iterativ fortsetzbar und führen sowohl zu einer weiteren Erhöhung der Genauigkeit der Dichteprofile der Gegenionen als auch zur Berechnung von Mehrteilchen-Korrelationsfunktionen.

4.1 Modellbildung und Hamiltonfunktion \mathcal{H}

4.1.1 Vorbemerkungen

Im folgenden soll ein Modell für die Verteilung vieler Gegenionen in wässriger Lösung in einem statischen, äußeren elektrischen Feld erarbeitet werden, eine Situation, wie sie typischerweise in biologischen Zellen vorkommt. Dabei sind mit den "statischen, äußeren Feldern" gerade auch solche Felder gemeint, die durch geladene Biopolymere, wie z. B. die DNA, hervorgerufen werden. Die Eigenbewegungen der Biopolymere sind sehr langsam im Vergleich zu denen der viel kleineren, beweglichen Gegenionen. Der Schwerpunkt der Modellbildung wird dabei auf die Beschreibung der Gegenionen gelegt, ohne äußere Parameter, wie z. B. die Systemgeometrie, einschränken zu müssen.

Die vier wichtigsten und in ihrem Zusammenspiel mathematisch komplizierten Eigenschaften der Gegenionen sind:

- 1. ihre gegenseitige Beeinflussung durch langreichweitige elektrische Felder, die eine Reduzierung auf Nächste-Nachbar-Wechelwirkungen verbietet,
- 2. ihr in wässriger Lösung recht großes effektives Eigenvolumen, das eine untere Grenze für ihre Abstände zueinander definiert,
- 3. ihre typischen Wechselwirkungsenergien miteinander, die für nächste Nachbarn oft etwa der Größenordnung ihrer thermischen Energien entsprechen und
4. ihre typischen Wechselwirkungsenergien mit den Biopolymeren, die für viele von ihnen ebenfalls etwa der Größenordnung ihrer thermischen Energien entsprechen.

Durch die Punkte zwei bis vier werden drei Längenskalen induziert, die fast gleich groß sind, und deren Effekte daher nicht separieren.

Von diesen drei Effekten ist historisch gesehen der Wunsch zur Berücksichtigung des Ionenvolumens am jüngsten, so daß hier einiger Forschungsbedarf besteht, siehe z. B. [6]. Systeme, in denen die endlich großen Ionen als Punktteilchen modelliert werden dürfen, zeichnen sich durch vergleichsweise große typische Teilchenabstände aus und können mathematisch oft durch eine Sattelpunktnäherung der Zustandssumme gut beschrieben werden. Eine Sattelpunktnäherung kann solche speziellen Systeme mit Punktteilchen auch bei $T \approx 300$ K noch gut beschreiben. Systeme mit kleineren typischen Teilchenabständen, wo das Ionenvolumen bei der Modellbildung berücksichtigt werden muß, werden selbst bei gleicher Temperatur $T \approx 300$ K jedoch nicht mehr so gut durch eine Sattelpunktnäherung beschrieben. Insofern ist die Forderung nach einer detaillierten Berücksichtigung des Ionenvolumens eng verwandt mit der Forderung, die Beschränkung einer hochwertigen Sattelpunktnäherung auf (in mathematischem Sinne) tiefe Temperaturen zu umgehen, vgl. auch Abschnitt 3.1. Dies ist eine Sichtweise, die in der gegenwärtigen Literatur (stellvertretend siehe [35]) so noch nicht formuliert wird¹.

Die Modellbildung dieses Abschnittes, insbesondere bezüglich des Ionenvolumens, ist daher gleichzeitig auch eine Modellbildung zur Ermöglichung der Näherung B ab Seite 64, die auch bei höheren Temperaturen gute Ergebnisse liefert².

Die durch die Modellbildung vorgenommenen Vereinfachungen betreffen insbesondere die Eigenschaften des Wassers.

Charakteristische Längenskalen: Bei nur einer Sorte von Gegenionen lassen sich drei Längenskalen identifizieren:

Erstens gibt es die effektive Größe der Gegenionen (Radius r_{ion}), von der angenommen wird, daß sie die kleinste relevante Längenskala im gesamten System ist, denn das weiter unten vorgestellte Gittergasmodell der Gegenionen wird keine kleineren Details als $2r_{ion}$ auflösen können³:

Maximale Ortsauflösung des Modells:
$$= 2r_{ion}$$
 (4.1)

Was unter der effektiven Größe der Gegenionen genau zu verstehen ist, wird in Kürze erläutert werden, vgl. Abschnitt 4.1.2.

¹eine naheliegende Erklärung ist, daß in solchen Systemen tatsächlich der Ionenradius (verschiedene chemische Spezies), und nicht die physikalische Temperatur erheblich veränderlich ist.

²Zur Beschreibung der N\u00e4herung A alleine gen\u00fcgten die einfacheren, so genannten heuristischen Modelle, wie sie Abschnitt 4.2.2 kurz vorstellt.

³Das betrifft auch sogenannte Kontinuumsmodelle, siehe z. B. ([16], [13], [39, Gleichung 5] und [45, Gleichung 3]), denn die hier notwendige Schätzung der Entropiedichte erfolgt (versteckt) durch binäre Mischung auf einem Gitter mit dem Ionendurchmesser als Schrittweite (vgl. auch mit "Näherung A" in Abschnitt 4.2). Höhere Auflösungen scheitern am Fehlen von besseren Abschätzungen für die Konfigurationsentropie, als es das Gittergas zu leisten vermag, vgl. Gleichung (4.44).

Zweitens gibt es die sogenannte Bjerrum-Länge [11], die angibt, in welchem Abstand zueinander die elektrische Wechselwirkungsenergie zweier (punktförmiger) Gegenionen mit Ladung q gleich der thermischen Energie $1/\beta \stackrel{\text{def}}{=} k_B T$ ist:

$$l_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\beta q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \tag{4.2}$$

Für einfach geladene Ionen in Wasser bei $T \approx 300 \text{ K}$ ergibt sich ein Wert von $l_B \approx 0.7 \text{ nm}$, der durchgängig in dieser Arbeit verwendet wird⁴. Aufgrund der weiter unten gemachten Annahmen sind ϵ_r und β ortsunabhängig, und damit ist es auch l_B . Mit dieser Definition ist l_B eine Skala, auf der wichtige physikalische Effekte zu erwarten sind, weshalb in dieser Arbeit stets $l_B > 2r_{\text{ion}}$ gilt.

Drittens gibt es mindestens eine weitere Längenskala, die durch externe elektrische Felder, z. B. das von geladenen Biopolymeren, verursacht wird. Sei $l_{\nabla}(\vec{r})$ die Strecke, auf der sich die Wechselwirkungsenergie der Gegenionen mit dem externen Feld $-\nabla \phi^{\text{ext}}$ um $k_B T$ ändert. Sie ist ortsabhängig und ist (fast überall, d.h. fast alle Gegenionen betreffend) größer als die kleinste Längenskala, das Modellauflösungsvermögen $2r_{\text{ion}}$. Ferner sollte der Einfluß des externen Feldes im Vergleich zur thermischen Energie in den interessierenden Bereichen des Systems spürbar sein, andernfalls könnten sie vernachlässigt werden, was hier nicht geschehen soll. Für die in dieser Arbeit behandelten Systeme gilt dies durchweg:

$$0,7 \text{ nm} = l_B > 2r_{\text{ion}} = 0,12 \text{ nm} \dots 0,6 \text{ nm}$$
$$l_{\nabla}(\vec{r}) > 2r_{\text{ion}} \qquad \text{für fast alle Gegenionen.}$$
$$l_{\nabla}(\vec{r}) \gg l_B \qquad \text{in den interessanten Bereichen.}$$
(4.3)

Man beachte, daß diese Skalen alle ähnlich groß sind. Genau darin liegen die Schwierigkeiten der theoretischen Behandlung des Modells. Die Voraussetzungen (4.3) hängen nicht nur von den Quellen des externen Potentials ab, sondern auch von der Geometrie des Bereiches G, in dem sich die Gegenionen aufhalten können. Es gibt insbesondere bei geometrisch einfachen Systemen oft auch Längenskalen des externen Potentials, die nur seine Quellen berücksichtigen und sich gut als Orientierung für die genaueren Kriterien (4.3) eignen. Als Beispiel sei die Ladungsdichte λ einer homogen geladenen Linie genannt, deren einzige charakteristische Länge $l_z = |q\lambda^{-1}|$ ist. Später in dieser Arbeit (siehe Kapitel 5 und 6) wird die in diesem Kapitel entwickelte Theorie für dieses externe Potential numerisch gelöst; es gilt dort für die Größenordnungen: $\mathcal{O}(l_z) \approx \mathcal{O}(l_{\nabla, \max}) \approx \mathcal{O}(2r_{\text{ion}})$ unter Einhaltung von Gleichung (4.3).

Die globale Systemausdehnung (Größe des Gebietes G) sei sehr viel größer als l_B , und G enthalte soviele Ionen $N \gg 1$, daß die Gültigkeit des thermodynamischen Limes⁵ angenommen werden darf.

 $^{^4\}mathrm{Das}$ Modell ist stabil gegenüber leicht verschiedenen Werten für l_B

⁵Die Gültigkeit des thermodynamischen Limes für coulomb-artige, langreichweitige Paarwechselwirkungen ist nicht-trivial, aber aufgrund der Kompensation gegenseitiger Abstoßung durch ein äußeres Potential gegeben [42].

4.1.2 Allgemeine Modellbildung

Wasser und Biopolymere: Wasser ist aufgrund seiner thermisch fluktuierenden Wasserstoffbrückenbindungen eine äußerst komplexe Flüssigkeit. Sein Verhalten läßt sich hier jedoch mit nur zwei entscheidenden Eigenschaften beschreiben [17], die in das Modell einfließen werden: Erstens seine Polarisierbarkeit $\epsilon_r \approx 80$, wobei ϵ_r als feld- und temperaturunabhängige Konstante genähert wird. Feldstärken $\gg 10^8 V/m$, ab der ϵ_r aufgrund einer nahezu vollständigen Polarisation des Wassers schnell kleiner wird, werden nicht erreicht, die übrigen Abhängigkeiten sind klein [15] und werden hier vernachlässigt. Auch Temperaturgradienten sieht das Modell nicht vor. Zweitens sind in der Nähe eines Gegenions die Feldstärken zwar nicht groß genug, um die Wassermoleküle vollständig zu polarisieren, aber groß genug, um eine Hydrathülle vergleichsweise fest an das Ion zu binden. Es handelt sich hierbei weder um eine chemische Bindung noch um eine physikalische Adsorption, sondern um eine starke (aber nicht völlige) Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Wassermoleküle, die zu kollektiven Bewegungen zusammen mit dem Ion führen. Zwei Ionen können sich durch die sterische Hinderung ihrer Hydrathüllen nicht sehr nahe kommen, so daß ein einzelnes Ion einen effektiven Radius⁶ besitzt, der wesentlich größer ist als sein Bohr-Radius im Vakuum. Diese Hydrathülle ist die effektive Größe der Ionen. Ihr Radius wird in dieser Arbeit mit $r_{\rm ion}$ bezeichnet. Sie soll als eine harte Kugel genähert werden, siehe auch Abbildung 4.1 auf Seite 29. Die Existenz einer Hydrathülle konnte experimentell bestätigt werden, siehe [24] und Abschnitt 3.3. Für Systeme mit nur einer chemischen Sorte an Gegenionen, die zu den sogenannten starken Elektrolyten zählen, ist bereits sehr früh vorgeschlagen (aber nicht umgesetzt) worden, die Ionen als nicht-deformierbare Teilchen, wie es z. B. harte Kugeln sind, zu modellieren [11, Seite 46].

Der Kugeldurchmesser hängt von der chemischen Spezies der Gegenionen, der (externen) elektrischen Feldstärke sowie der Temperatur ab und variiert je nach experimenteller Bestimmungsmethode spürbar, vgl. [25] und [23]. Er wird hier, ähnlich wie ϵ_r , als feldund ortsunabhängig betrachtet. Im Modell soll wegen der schwierigen experimentellen Bestimmung der Ionenradien nicht von einer bestimmten chemischen Spezies an Gegenionen gesprochen werden, sondern vielmehr von Gegenionen einer bestimmten Größe (und Ladung).

Tabelle 4.1 auf Seite 30 zeigt Beispielwerte für die Radien einwertiger Ionen in Wasser. Höherwertigere Ionen werden in dieser Arbeit nicht betrachtet, weil dadurch die Länge l_B sehr viel kleiner wird, siehe Gleichung (4.2), und das Modellauflösungsvermögen (4.1) unterschreitet. Das biologisch wichtige Na⁺ kann modelliert werden, sowie alle anderen einwertigen Ionen X⁺. Selbst kleinere Moleküle wie NH⁺₄ kann das Modell beschreiben, ohne daß durch zu große Radien die Modellbedingungen (4.3) verletzt würden. Auch die geladenen Biopolymere sind mit einer Hydrathülle versehen⁷. Im Falle der Gegen-

⁶Er kann z. B. mit der Formel für Stokessche Reibung von Kugeln in viskosen Flüssigkeiten bestimmt werden, weshalb er auch als Stokes-Radius der Ionen bezeichnet wird.

⁷Allerdings mit "anderem Vorzeichen", so daß unklar ist, ob es zwischen Gegenionen und den Biopolymeren zu einer sterischen Abstoßung durch die Hydrathüllen kommt. Im Modell macht sich dies nur durch die Auswahl des den Gegenionen zugänglichen Gebietes G bemerkbar.



Modellierung des Wassers

Abbildung 4.1: Das Wasser wird im Modell durch eine überall (auch in den Biopolymeren) gleiche Polarisierbarkeit $\epsilon_r \approx 80$ beschrieben und führt zusätzlich zu einer Hydrathülle um die Gegenionen, die als harte Kugel modelliert wird (vgl. Vorschlag in [11]). Dadurch können innerhalb des Ausschlußvolumens keine weiteren Ionenmittelpunkte (= Teilchenkoordinaten) liegen. Das Konzept der Hydrathülle ist experimentell bestätigt worden [24], vgl. auch Abschnitt 3.3.

Die Größe der Wassermoleküle ist stark untertrieben, um in diesem zweidimensionalen Querschnitt die Hydrathülle deutlicher zu veranschaulichen.

ionen nimmt das Wasser einen großen Anteil des Harte-Kugel-Volumens ein, so daß das Volumen der Gegenionen ebenfalls näherungsweise die Polarisierbarkeit ϵ_r des Wassers besitzt. Auch für Biopolymere wie die DNA wird diese Annahme gemacht, weil ihr Volumenanteil am Gesamtsystemvolumen sehr klein ist, und die Stärke der elektrischen Felder in ihrem Inneren für die Verteilung der Ionen unerheblich ist.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß das Wassser zu einer homogenen, überall gleichgroßen Polarisierbarkeit ϵ_r führt, und die Ionen aufgrund ihrer Hydrathülle als große, harte und ununterscheidbare Kugeln erscheinen läßt. Abbildung 4.1 veranschaulicht diese beiden Näherungen.

Andere Eigenschaften des Wassers werden vernachlässigt, insbesondere werden Strömungen des Wassers nicht berücksichtigt, und ebenso wird die Dissoziation in H^+ und H_3O^- Ionen vernachlässigt. In starken Feldern können hiervon durchaus verschiedene Konzentrationen vorliegen, so daß sich der pH-Wert spürbar ändert. Dies erscheint vor allem

Ion	$r_{\rm ion}$ in H ₂ O [nm]
Li ⁺	$\approx 0,\!13$
OH^-	$\approx 0,\!15$
Na^+	$\approx 0,\!17$
Cl^-	$\approx 0,19$
NH_4^+	$\approx 0,21$
Rb^{+}	$\approx 0,23$
Ionen, allgemein: X ⁺	$\leq 0,25$

Effektive Ionenradien in Wasser

Tabelle 4.1: Geschätzte Radien der Hydrathüllen um Ionen (vgl. [25] und s. a. Text). Auch über das Verhalten des biologisch wichtigen Na⁺-Ions können die Beispielrechnungen in Kapitel 5 und 6 ($r_{\rm ion} = 0,06$ nm ... 0,30 nm) zu der in dieser Arbeit entwickelten Theorie Vorhersagen treffen. Die Radien einwertiger Ionen ohne Hydrathülle betragen jeweils ca. 60% der oben aufgeführten Werte. Beispiel Na⁺: 0,096 nm [25].

dann wichtig, wenn zusätzlich zur Ionenverteilung chemische Reaktionen interessieren. Biologisch sind solche Überlegungen angebracht, aber in dem hier vorgestellten Modell ebenso wie chemische Reaktionen nicht enthalten.

Neben der Näherung, daß die Biopolymere ein insgesamt kleines Systemvolumen belegen, und deshalb auch in ihnen ein $\epsilon_r \approx 80$ wie im Wasser – statt wie im Innern $\epsilon_r \approx 6...30$ [44] – für die Modellbildung angenommen werden darf, haben sie im Modell eine weitere wichtige Eigenschaft: Sie sind sehr viel größer und massereicher als die Gegenionen und werden deshalb als ortsfest und steif, also vollständig unbeweglich, modelliert. Rechtfertigen läßt sich dies mit deren Dynamik, denn aufgrund ihrer Masse und der chemischen Bindungen ihrer Bestandteile untereinander sind sie nur zu Bewegungen auf sehr viel längeren Zeitskalen fähig als die Gegenionen. Die Bewegung der Biopolymere ruft deshalb keine thermodynamischen Nicht-Gleichgewichtszustände der Gegenionen hervor. Sie kann separat betrachtet werden in dem Sinne, daß für verschiedene Konfigurationen der Biopolymere das Modell einfach erneut durchgerechnet werden kann. Es soll weiter angenommen werden, daß die Biopolymere eine im wesentlichen konvexe Form aufweisen und keine im Vergleich zur Ionengröße engen oder tiefen Taschen besitzen. Abbildung 4.2 zeigt ein solches "allgemeines" Biopolymer.

Gegenionen und Gittergas: Es wird angenommen, daß es nur eine Spezies an Gegenionen gibt. Wie bei der Beschreibung des Wassers bereits motiviert, werden die Gegenionen als harte, ununterscheidbare Kugeln mit festem Radius modelliert. Sie sind alle einfach elektrisch positiv geladen. Höhere Valenzen sind zunächst leicht zu berücksichtigen, allerdings wird dadurch die Bjerrumlänge l_B (Gleichung 4.2) sehr schnell kleiner,



Beispiel eines geladenen, "allgemeinen" Biopolymermodells

Abbildung 4.2: Biopolymere haben im Modell die folgenden Eigenschaften: negativ geladen, konvexe Geometrie, kleines Volumen (im Vergleich zur Oberfläche), Unbeweglichkeit, und $\epsilon_r \approx \epsilon_r^{H_20}$. Dargestellt ist ein allgemeines Beispiel.

so daß $r_{\rm ion}$ nicht mehr die kleinste Längenskala im System bleibt⁸. Wie in [17] gezeigt worden ist, können Coulomb-Systeme mit Harte-Kugel Wechselwirkungen in einem Gittergasmodell auf natürliche Art und Weise beschrieben werden.

Sei der Harte-Kugel Radius der einfach positiv geladenen Gegenionen $r_{\rm ion}$, und sei die Gitterzellengröße des einfach-kubischen⁹ Gittergas-Gitters $(2r_{\rm ion})^3$, so daß in jede Zelle genau ein Ion hineinpaßt (siehe Abbildung 4.3).

Die Gitterzellen seien mit dem Index j numeriert, ihre Orte seien $\vec{r_j}$. Es werden Besetzungszahlen n_j eingeführt: $n_j = 1$, falls sich in der Zelle j bei $\vec{r_j}$ ein Gegenion befindet, $n_j = 0$ sonst. Für die beweglichen Gegenionen sei ein ingesamt zusammenhängendes (wg. Ergodizität) Gebiet G zugänglich, dessen Anzahl an Zellen $M < \infty$ endlich sei. Außerhalb von G befinden sich auf dem Biopolymer externe, ortsfeste, negative Ladungen der Gesamtgröße Ne^- , mit N < M (e^- : Elementarladung des Elektrons). Die externe Ladungsverteilung braucht nicht notwendigerweise eine diskrete Verteilung auf Gitterplätzen zu sein, ihre Dichteverteilung sei $\rho_{\text{ext}}(\vec{r})$. Das Gesamtsystem sei (im großkanonischen Mittel) elektrisch neutral, so daß $\langle \sum_j n_j \rangle = N$ gelte. Für das Modell selbst ist diese Annahme nicht notwendig, es sollen aus physikalischen Gründen jedoch nur (im

⁸Um Effekte höherer Valenzen tendentiell abzuschätzen, erlauben sowohl die Modellbildung als auch die späteren numerischen Verfahren das Betrachten von hypothetischen Ionen, die zwischen einer und zwei Elementarladungen tragen.

⁹Das einfach-kubische Gitter ist in der graphischen Veranschaulichung am einfachsten, aber andere Gittertypen wie kubisch-raumzentriert oder kubisch-flächenzentriert können für die Betrachtungen dieser Arbeit ebenso verwendet werden. Sie unterscheiden sich sich vom einfach-kubischen Gitter durch eine höhere maximale Packungsdichte der kugelförmigen Ionen. Das wird jedoch erst am Ende dieses Kapitels ab Abschnitt 4.5 auf Seite 89 thematisiert.



Veranschaulichung des Gittergases

Abbildung 4.3: Braun bzw. dunkelgrau eingezeichnet ist in der Mitte ein Beispiel-Biopolymer, dessen Ladungsverteilung nicht der Zellenstruktur des Gittergases zu folgen braucht. Die Zellen des Gitters sind gerade so groß, daß je genau ein Ion (blau bzw. hellgrau) in sie hineinpaßt. Es entsteht ein Satz an diskreten Besetzungszahlen $\{n_i\}$, die jeweils nur die zwei Werte 0 und 1 annehmen können, je nach dem, ob die Zellen leer oder besetzt sind. Durch diese diskreten Besetzungszahlen wird das Ionenvolumen modelliert. Dies ist der erste Schritt der Modellbildung ausgehend von der allgemeinen Situation der Abbildung 4.2.

Die Lösung des Modells wird im allgemeinen von der Orientierung des Gitters abhängen. Dieser ungewünschte Effekt läßt sich durch eine anschließende Mittelung über alle möglichen Gitterorientierungen kompensieren, siehe auch Abschnitt 4.5

Mittel) neutrale Systeme betrachtet werden, denn kein biologisches System kann sich bei seiner enormen Anzahl an geladenen Biopolymeren eine Abweichung von der Neutralität energetisch leisten.

Neben der natürlichen Berücksichtigung des Ionenvolumens hat das Gittergasmodell einen weiteren sehr wichtigen Vorteil: Die Berechnung der Entropie des Systems reduziert sich auf ein rein kombinatorisches Problem der diskreten Besetzungszahlen.

Während die Modellierung verschieden großer Gegenionen auf dem gleichen Gitter wenig sinnvoll erscheint, ist es wohl unter der Annahme gleichgroßer Spezies möglich, verschieden geladene Gegenionen gleichzeitig zu betrachten [17]. Nach Tabelle 4.1 bieten sich hierfür insbesondere Na⁺ und Cl⁻-Ionen an. Es ist plausibel, daß die in dieser Arbeit entwickelte Theorie, insbesondere Abschnitt 4.3, mit einigem Aufwand auf solche Systeme erweiterbar ist. Die Berücksichtigung zweier globaler Randbedingungen (vgl. (4.4)) wäre jedoch bei der numerischen Modellösung dann gekoppelter Gleichungen analog zu Abschnitt 4.3 mit größerem Aufwand verbunden. Das Gittergas besitzt eine kubische Struktur. Durch seine Einführung kann es eine ursprünglich im System vorhandene Symmetrie brechen, z. B. wenn das Biopolymer im wesentlichen eine geladene Linie darstellt und damit eine Zylindersymmetrie impliziert. Seine spezielle Lage kann unter Umständen auch weitere unerwünschte Artefakte bedingen. Symmetrien können wieder hergestellt und Artefakte minimiert werden, indem über alle Orientierungsmöglichkeiten des Gittergas-Gitters gemittelt wird. Eine solche Mittelung wird in Abschnitt 4.5 besprochen. Eine Konstruktionsanleitung für die besonders geschickte Wahl eines einzelnen Gittergas-Gitters erübrigt sich damit.

Eng verwandt mit dieser Mittelung ist eine Mittelung über verschiedene räumliche Diskretisierungs-Gitter, wie sie zur numerischen Lösung des Beispielproblems in Kapitel 5 dieser Arbeit benötigt und besprochen wird.

Randbedingungen: Es werden keinerlei lokale Randbedingungen an das elektrische Potential auf dem Rand des für die Gegenionen zugänglichen Gebietes G vorgegeben. Stattdessen wird gefordert, daß die Green'sche Funktion zur Poisson-Gleichung, die ohne eine Angabe der Randbedingungen nicht eindeutig festliegt (Anteil $f(\vec{r_1}, \vec{r_2})$ in Gleichung 4.4), für jede einzelne Punktladung in G jeweils das Coulomb-Potential sei, vgl. auch [53, Gleichung 2.112]:

Aus
$$\nabla_{\vec{r}_1}^2 \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right) = -\frac{\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{\epsilon_0\epsilon_r}$$

und $\nabla_{\vec{r}_1}^2 f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$
folgt hier $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$ (4.4)

Die Bedingung (4.4) allein reicht noch nicht zu einer eindeutigen Lösung der Differentialgleichungen dieser Arbeit (vgl. (4.26) auf Seite 44). Es muß zusätzlich die Menge der Gesamtladung festgelegt werden, die in dieser Arbeit stets so gewählt sei, daß in dem durch die Differentialgleichung beschriebenen System insgesamt Ladungsneutralität besteht. Diese Bedingung zusammen mit (4.4) wird im folgenden ebenfalls als Neben- oder Randbedingung der entsprechenden Differentialgleichung bezeichnet.

Der soeben beschriebene Punkt der Modellbildung wird besonders in Abschnitt 5.1 von Bedeutung sein, wenn es um dessen numerische Berücksichtigung geht, und in Abschnitt 6.2, wo der mögliche Einfluß verschiedener Randbedingungen auf die Verteilung der Gegenionen diskutiert wird.

Thermisches Gleichgewicht: Es wird angenommen, daß die Gegenionenverteilung einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entspricht. Damit werden auch Temperaturgradienten ausgeschlossen. Diese Annahme mag selbstverständlich erscheinen, ist es jedoch keineswegs, wenn man bedenkt, daß sich in der lebenden biologischen Zelle u. a. die oben vernachlässigten chemischen Reaktionen durchaus auf den gleichen zeitlichen Skalen abspielen können wie die Reaktionen der (durch die Hydrathülle nur mäßig schnell beweglichen) Gegenionen auf Veränderungen elektrischer Felder, z. B. durch Konfigurationsänderungen der Gegenionen.

Es wird ferner angenommen, daß Fluktuationen der Gegenionenverteilung klein sind, wofür es auch eine experimentelle Bestätigung gibt, siehe [8] und Abschnitt 3.3. Kleine Fluktuationen unterstützen auch die Annahme einer großen Nähe zum thermischen Gleichgewicht.

Sonstiges: Quantenmechanische Effekte, magnetische Effekte und chemische Reaktionen, zu denen hier auch die Dissoziation des Wassers gezählt wird, werden vernachlässigt. Die chemische Identität der Gegenionen ist unbedeutend (experimentell: [24]), nicht aber deren Valenz (z. B. [35]) oder Volumen. Experimentelle Indizien für eine Volumenabhängigkeit, wie sie diese Arbeit theoretisch untersucht, finden sich in [57], vgl. auch mit der Diskussion in Abschnitt 3.3. Auch van-der-Waals Kräfte oder Lennard-Jones-Potentiale kommen in der Modellierung nicht vor, da zwei Gegenionen immer mindestens einen Abstand haben, der ihrem Harte-Kugel-Durchmesser ($2r_{ion}$) entspricht, während die erwähnten Potentiale typischerweise auf kürzeren Längenskalen wirken.

Innere Freiheitsgrade der Ionen und Hydrathüllen werden nicht gesondert berücksichtigt.

4.1.3 Hamiltonfunktion \mathcal{H} und Großkanonische Zustandssumme \mathcal{Z}_{μ_N}

Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen kann nun die Hamiltonfunktion \mathcal{H} des Gittergasmodells der Gegenionen aufgestellt werden:

$$\beta \mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \in G \\ i \neq j}} n_i \frac{l_B}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} n_j + \beta q \cdot \sum_{i \in G} n_i \phi_i^{\text{ext}}$$
(4.5)

 $(i \in G \text{ etc. stehe abkürzend für } \vec{r_i} \in G \text{ etc.})$ Die Harte-Kugel-Wechselwirkung ist dabei in der Einschränkung $n_i \in \{0, 1\}$ enthalten. Die kanonische Zustandssumme für das insgesamt neutrale System mit N Gegenionen ist:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{n_i\}} \delta_{(N,\sum_i n_i)} \cdot \exp(-\beta \mathcal{H})$$
(4.6)

Dabei steht $\sum_{\{n_i\}}$ für die Summe über alle möglichen Konfigurationen der Besetzungszahlen $n_i \in \{0, 1\}$. \mathcal{Z}_N ist wegen der Einschränkung durch das Kronecker-Delta $\delta_{(N, \sum_i n_i)}$ deutlich schwieriger zu handhaben als die Großkanonische Zustandssumme, wo dieser Term nicht auftritt. Es soll deshalb angenommen werden, daß sich das System im thermodynamischen Limes befinde, so daß statt mit \mathcal{Z}_N auch mit der Großkanonischen Zustandssumme \mathcal{Z}_{μ_N} gerechnet werden darf¹⁰. Für eine spätere Transformation wird eine Schreibweise der Hamiltonfunktion (4.5) angestrebt, die die Einschränkung $i \neq j$ der

 $^{^{10}}$ Das ist hier so zu verstehen, daß der Fehler, der durch einen Wechsel vom Kanonischen zum Großkanonischen Ensemble entsteht, unbedeutend ist gegenüber den Näherungen des Modells und Fehlern durch dessen Lösungen. Es besteht somit kein Widerspruch zu der auf Seite 31 geforderten endlichen Systemgröße $M < \infty$.

Summe nicht mehr aufweist (Stichwort "additive Renormierung¹¹"). Es wird deshalb in Gleichung (4.5) die unendlich große Selbstenergie der Ionen, v_0 , eingeführt, und es wird formal geschrieben: $\sum_{i \neq j} (\ldots) = \sum_{i,j} (\ldots) - v_0 \sum_i n_i$. Die großkanonische Zustandssumme $\mathcal{Z}_{\bar{\mu}}$ hängt vom chemischen Potential $\bar{\mu}$ in der gleichen Weise ab wie von v_0 , so daß das renormierte chemische Potential $\mu = \bar{\mu} + v_0$ eingeführt wird. Außerdem wird ein zusätzliches externes Feld $h(\vec{r})$ eingeführt, so daß $\mathcal{Z}[h]$ als erzeugendes Funktional¹² von Korrelationsfunktionen der n_i angesehen werden kann, s. auch z. B. [60]. Das Feld $h(\vec{r})$ wird später für Umformungen gebraucht, es werden im Laufe dieser Arbeit aber nur physikalische Systeme mit $h(\vec{r}) \equiv 0$ betrachtet.

Damit lautet die Hamiltonfunktion des Gittergas-Modells

$$\beta \mathcal{H}_{\mu_N}[h] = \frac{l_B}{2} \sum_{i,j} \frac{n_i n_j}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} + \beta \sum_i n_i (q \phi_i^{\text{ext}} - \mu_N) - \sum_i n_i h_i$$
(4.7)

und seine großkanonische Zustandssumme $\mathcal{Z}_{\mu_N}[h] = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \bar{\mu}_N N} \mathcal{Z}_N[h]$ ist:

$$\mathcal{Z}_{\mu_N}[h] = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\mu_N}[h]}$$

$$\tag{4.8}$$

 μ_N sei das chemische Potential für im Mittel N Gegenionen, womit das System insgesamt im Mittel elektrisch neutral sei. Die Schreibweise mit der unendlich großen Selbstenergie v_0 ist rein formaler Natur. Sie wird später in Gleichung (4.17) für eine mathematische Transformation, die sogenannte Hubbard-Stratonovich-Transformation, benötigt, die die in den n_i quadratische Form von (4.7) in eine lineare umwandelt und damit die Summe $\sum_{\{n_i\}}(\ldots)$ ausführbar macht. Diese Transformation entspricht physikalisch einer Einführung des elektrischen Potentials der beweglichen Ladungen.

Zur künftigen Notation sei noch angemerkt, daß ein Weglassen von h immer h = 0 bedeutet: $\mathcal{Z}_{\mu}[h=0] = \mathcal{Z}_{\mu}$ etc.

Ziel der Rechnungen:

Erstes Ziel dieser Theorie ist es, aus der Modell-Hamilton-Funktion (4.7) und den Nebenbedingungen (4.4) die Gesamtheit der mittleren Besetzungszahlen { $\langle n_i \rangle$ } und die dazugehörigen mittleren elektrischen Potentiale $\langle \phi(\vec{r}) \rangle$ im thermischen Gleichgewicht zu bestimmen. (4.9)

¹¹vgl. z. B. [17, 60]

¹²englisch: generating functional

Anschließende Rechnungen führen in einfacher Art u. a. auf effektive Kräfte zwischen Makromolekülen.

Die Bestimmung mittlerer Besetzungszahlen auf dem Gitter des Gittergases ist mathematisch ein wichtiger Unterschied zu der Arbeit [17], wo im Laufe der Rechnung eine kontinuierliche Ladungsdichte eingeführt wird.

Aus (4.9) können weitere physikalische Größen berechnet werden, manchmal in sehr einfacher Weise. So ist z. B. der osmotische Druck p_{osm} einer salzfreien Lösung [34]

$$p_{\rm osm}(\vec{r_i}) = k_B T \cdot \frac{\langle n_i \rangle}{(2r_{\rm ion})^3} \tag{4.10}$$

Der Faktor $(2r_{ion})^{-3}$ rechnet dabei die mittleren Besetzungszahlen $\langle n_i \rangle$ in Teilchendichten um.

4.1.4 Beispielsystem DNA mit Gegenionen

Aus zwei Gründen wurde die DNA als Beispielsystem ausgewählt: Zum einen, weil ihre Geometrie so einfach beschrieben werden kann, daß sogar Vergleiche mit einem vollständig analytisch lösbaren Grenzfall der Theorie möglich sind. Zum anderen, weil die DNA als Träger der biologischen Erbinformation wahrscheinlich das bekannteste und bedeutendste Biopolymer ist. Ihren Aufbau zeigt Abbildung 4.4. Über die DNA gibt es unzählige Veröffentlichungen, z. B. in [43, 25]. Die wenigen, weiter unten in diesem Zusammenhang verwendeten biologischen Fachbegriffe werden beispielsweise in [43] näher erläutert.

Die DNA ist ein gradliniges, steifes, sehr langes, lineares¹³ Biopolymer. Sie kann auf Längen kürzer als ihre vergleichsweise große, sogenannten Persistenzlänge¹⁴ von $l_{\text{pers}} = 51 \text{ nm} [66]$ bis 60 nm $[25]^{15}$ gegenüber thermischen Fluktuationen als biegesteif betrachtet werden. Die Modellierung erfaßt damit das Rückgrat¹⁶ der DNA. Ein Vorliegen als Doppelhelix-Struktur wird dabei angenommen, und eine "Entwindung" dieser Doppelhelix, wie sie zum Ablesen der Erbinformation notwendig ist, wird ausgeschlossen. Ebenso werden mechanische Spannungen durch eine Verdrehung ausgeschlossen. Die geometrische und elektrische Feinstruktur der DNA Doppelhelix, ihre Drehwinkel und Windungshöhen, die elektrische Ladung der Basenpaare, spielen sich alle auf Skalen $< l_B/2$ ab (einwertige Gegenionen für l_B angenommen¹⁷). Die chemische Sekundär-Struktur der

¹³im Sinne von "unverzweigt, schlaufenlos".

¹⁴Ein Maß dafür, bis zu welchen Abständen entlang des Polymers seine Tangentialvektoren korreliert sind.

¹⁵Der Wert hängt neben der rein mechanischen Biegesteifigkeit auch etwas von der ionischen Umgebung der DNA ab; wichtig in diesem Zusammenhang ist jedoch nur, daß $l_{\text{pers}} \gg l_B$ ist und damit nicht von der Größenordnung der Skalen (4.3).

¹⁶englisch: backbone

¹⁷Anders als bei zweiwertigen Gegenionen, vgl. Gleichung (4.2). Für zweiwertige Gegenionen ist es deshalb auch schwieriger, einfache konkrete Beispielsysteme zu finden.



Modellbildung für die DNA

Abbildung 4.4: Links ein geometrisch detailliertes, realistisches Modell der DNA, rechts die Abbildung auf eine einfache Zylindergeometrie. Geometrische und chemische Details unterhalb der Modellauflösung von $2r_{\rm ion}$ werden vernachlässigt, die Ladungsverteilung als homogene Linienladungsdichte $\lambda = -e/0,17$ nm im Zylinder angenommen. (Das grün bzw. grau angedeutete kartesische Koordinatensystem unterhalb des Zylinders veranschaulicht wahlweise das Gittergas-Gitter oder das numerische Diskretisierungsgitter. Letzteres wird erst in Kapitel 5 gebraucht, ebenso wie die roten bzw. grauen Kreislinien auf ca. 1/6 bzw. 5/6 der Zylinderhöhe.) Die unterbrochenen Kreislinien im linken Bild sind analog zu Abbildung 4.1 auf Seite 29 zu verstehen.

DNA, die biologisch so wichtige erbinformationtragende Abfolge der Basenpaare, hat auf ihre äußeren elektrischen und geometrischen Eigenschaften oberhalb der Modellauflösung von $2r_{\rm ion}$ (für realistische Ionengrößen aus Tabelle 4.1 auf Seite 30) nur einen untergeordneten Einfluß. Die Basenpaarabfolge ist nicht periodisch, so daß keine langperiodischen Effekte auftreten.

Auf dem für die Gegenionen interessanten Längenskalenbereich von $2r_{ion} \dots l_{pers}$ ist die DNA also in ihren hier entscheidenden Eigenschaften nahezu strukturlos, was sie für eine Modellierung besonders interessant macht. Die Abbildung 2.1 auf Seite 7 bestätigt dieses Bild: Dort besitzen die Trajektorien von Na⁺-Ionen nahe der DNA in DNA-Längsrichtung zwar dichtere und weniger dichte Regionen. Insgesamt dominiert aber die Abhängigkeit der Dichte der Trajektorie vom Abstand zur DNA über ihre Abhängigkeit von der Position längs der DNA (beachte: Abbildung 2.1 zeigt eine Projektion dreidimensionaler Trajektorien.). Darüberhinaus nehmen die Einflüsse dieser Inhomogenitäten entlang der DNA aufgrund von Abschirmeffekten mit zunehmendem Abstand zur DNA schnell ab. Damit ist für diese Arbeit ein in Längsrichtung homogenes Modell der DNA gerechtfertigt.

Das Rückgrat (backbone) der DNA wird als homogen elektrisch geladener Zylinder modelliert, mit einer Linienladungsdichte $\lambda = -e/0,17$ nm, die die neben l_B und $r_{\rm ion}$ einzige weitere Längenskala $l_z = |e\lambda^{-1}| = 0,17$ nm in das System einführt. Der Radius des modellierten Zylinders begrenzt das Gebiet G der Gegenionen nach innen, ist eine geschätzte Mittelung über die tatsächliche DNA-Geometrie und wurde in Anlehnung an [18, 19] auf 0,5 nm festgelegt¹⁸. Damit genügt das dazugehörige $l_{\nabla}(r)$ den Bedingungen (4.3), wie man über eine Berechnung des Potentials $\phi^{\rm ext}(r)$ der DNA als Funktion des radialen Abstandes r von ihrer Mitte sehen kann¹⁹:

$$\phi_{\text{DNA}}^{\text{ext}}(r) = \frac{-\lambda}{2\pi\epsilon_r\epsilon_0} \ln r + \text{ const.}, \qquad \lambda < 0 \tag{4.11}$$

Ferner wird für eine Vereinfachung späterer Rechnungen für die DNA dieselbe Polarisierbarkeit $\epsilon_r \approx 80$ wie für Wasser angenommen, statt $\epsilon_r \approx 6, \ldots, 30$ [44], wie bereits weiter oben beschrieben.

Ob die DNA als in ihrem zylinderförmigen Volumen homogen geladen modelliert wird, oder ob ihre Ladung als gleichmäßig linienförmig auf der Achse dieses Zylinders verteilt modelliert wird, führt im übrigen zu einem identischen Potential $\phi_{\text{DNA}}^{\text{ext}}$ (4.11) (Flußsatz von Gauß) im Gebiet *G* der Gegenionen und damit zu identischen Ergebnissen für deren Verteilung. Unterschiedliche Ergebnisse ergeben sich jedoch abhängig davon, ob die Ladungen der Gegenionen als im Ionenvolumen homogen verteilt angenommen werden oder als punktförmig in deren Mittelpunkt. Die Hamiltonfunktion (4.7) geht von punktförmigen Ionenladungen im Mittelpunkt des Ionenvolumens an den Gitterplätzen $\vec{r_i}$ aus, was nach Abbildung 4.1 auch der Physik der Gegenionen entspricht²⁰.

Es bedarf einer Präzisierung des in Abschnitt 4.1.2 Gesagten zu dem Gebiet G, welches den beweglichen Gegenionen auf dem Gitter des Gittergases zur Verfügung steht. Da es für jedes Beispielsystem im Detail unterschiedliche Modellierungen geben kann, ist auf Seite 31 hierzu bisher nur bemerkt worden, daß sich die externen Ladungen "außerhalb von G befinden".

Sei $G_{\rm K}^0$ das gitterunabhängig punktförmigen Gegenionen im Kontinuum zur Verfügung stehende Gebiet. Sei $\vec{r_i}$ der Mittelpunkt²¹ der Gittergaszelle *i*, für die geprüft werden soll,

¹⁸Mit Abstand am häufigsten wird ein Radius von 1,0 nm für die DNA verwendet, z. B. [61, 12, 39, 18, 6], aber [28, 9] und zuvorderst [2] nähren berechtigten Zweifel, ob dies als mittlerer Radius nicht zu groß ist, zumal ebendort auch Anhaltspunkte dafür gegeben werden, daß die Ionen weit in die sogenannte "major groove" der DNA eindringen können, vgl. Abbildung 4.4 und Abbildung 2.1.

¹⁹Das Potential der DNA wird als unveränderliches, externes Potential betrachtet, daher der Index "ext".
²⁰Man beachte, daß "punktförmige Ladung" nicht "punktförmiges Gegenion" impliziert, ein Aspekt, der

sprachlich zur besseren Lesbarkeit dieser Arbeit nicht immer konsequent beachtet wird.

 $^{^{21}\}mathrm{Er}$ wird in dieser Arbeit auch vereinfacht der Ort der Zelleigenannt.

ob sie auf dem Gittergas zu dem Gebie
t ${\cal G}$ gehört, das den Gegenionen zur Verfügung steht. Dann gilt:

$$\vec{r}_i \in G_{\mathrm{K}}^0 \implies \vec{r}_i \in G \quad \text{und} \quad \rho_{\mathrm{ext}}(\vec{r}_i) = 0$$

$$(4.12)$$

Eine andere, äquivalente Formulierung für (4.12) ist die folgende: Eine Zelle des Gittergas-Gitters ist in der Nähe der DNA für die Gegenionen zugänglich, falls ihr Mittelpunkt nicht innerhalb der DNA liegt.

Ist für eine zugängliche Zelle der Abstand von \vec{r}_i zum Rand von $G_{\rm K}^0$ kleiner als $r_{\rm ion}$, d. h. wenn Teile der zugänglichen Gittergaszelle bei $\vec{r_i}$ innerhalb der DNA liegen, so impliziert (4.12), daß sich zur Hydrathülle gehörendes Volumen der positiv geladenen Gegenionen einerseits und externe negative Ladungen bzw. Ladungsverteilungen andererseits in geringem Maße durchdringen können. Dabei bleibt aber das Gegenion in der Mitte der Hydrathülle selbst stets außerhalb des Gebietes der externen Ladungen. Diese Art der Modellierung ist keinesfalls unphysikalisch. Mit dem bereits in einer Fußnote auf Seite 28 bemerkten Detail, daß die Hydrathüllen der negativen, externen Ladungen und der positiven Gegenionen mit jeweils verschiedenen "Vorzeichen" orientiert sind, wird die Annahme plausibel, daß hier die gegeneinander mechanisch abstoßende Wirkung dieser Hydrathüllen gegenüber der thermischen Energie klein und damit vernachlässigbar ist²². Diese Annahme betrifft nur die Wechselwirkungen der Hydrathüllen der positiven Gegenionen mit denen der negativen, externen Ladungen, aber nicht mit positiven, externen Ladungen, sofern welche anwesend sind²³. Zwei positive Elementarladungen sind dagegen durch ihre jeweiligen Hydrathüllen und deren gegenseitige mechanische Absto- β ung *immer* mindestens $2r_{ion}$ voneinander entfernt.

Durch (4.12) ist es in unterschiedlichen Systemen mit jeweils einer Sorte an Gegenionen den Mittelpunkten dieser Gegenionen unabhängig vom Gegenionen-Radius möglich, sich bis auf die gleiche Entfernung der DNA zu näheren. Das erleichtert die Vergleichbarkeit der Dichteprofile unterschiedlich großer Gegenionen erheblich.

Die Zylindergeometrie des externen Potentials hat, wie auch die anderen einfachen Geometrien Ebene und Kugel den Vorteil, daß zumindest die Näherung A (siehe Abschnitt 4.2) auf eine mathematisch eindimensionale gewöhnliche Differentialgleichung führt, die im Grenzfall punktförmiger Teilchen (schließt große Verdünnung mit ein) sogar analytisch gelöst werden kann, siehe [31] und Abschnitt 4.2.5. Das Potential der zylindrischen Ladungsverteilung ist jedoch von den obigen quasi eindimensionalen Problemen das anspruchsvollste, weil es mit seiner logarithmischen Ortsabhängigkeit (4.11) einerseits sogar noch langreichweitiger ist als das Coulombpotential der geladenen Kugel bzw. der Gegenionen, andererseits nicht die einfache lineare Ortsabhängigkeit des Potentials der geladenen Ebene besitzt.

Daher ist dieses System auch ein wertvoller Test (Abschnitt 5.3) für den numerischen

²²Experimentelle Daten hierzu liegen nicht vor. Die Methode zur Bestimmung des effektiven Ionenradius über Stokes'sche Reibung z. B. kann diese Daten prinzipiell nicht ermitteln.

²³Positive externe, d. h. unbewegliche Ladungen kommen später im Rahmen der Näherung B vor, siehe u. a. Gleichung (4.87) und Abbildung 4.9.)

drei-dimensionalen Lösungsalgorithmus, wie er auch zur Lösung der echt dreidimensionalen partiellen Differentialgleichungen der Nährung B (Abschnitt 4.3, Gleichung (4.87)) verwendet wird.

Die Geometrie der Ebene ist zur Modellierung von nicht-fluktuierenden Bio-Membranen sehr beliebt [52, 62, 14], und wird auch in [20] verwendet, wo die Näherung B für Punktteilchen durchgeführt wird. Diese Geometrie hat den numerischen Vorteil, daß dort nicht drei- (wie hier in dieser Arbeit) sondern nur zweidimensionale partielle Differentialgleichungen gelöst werden müssen. Der Nachteil von nur zweidimensionalen partiellen Differentialgleichungen besteht jedoch darin, daß der dort verwendete numerische Lösungsalgorithmus auf Situationen mit speziellen Symmetrien beschränkt bleibt und somit nicht verallgemeinerungsfähig ist.

Der Vorteil einer Benutzung des Beispielsystems Zylinder besteht also darin, einerseits zur Entwicklung eines auf beliebige Geometrien übertragbaren drei-dimensionalen Algorithmus²⁴ für die Näherung B gezwungen zu werden, andererseits in der Näherung A für denselben Algorithmus einen Vergleich mit analytisch zugänglichen Grenzfällen zu haben. Dadurch kann die Zuverlässigkeit des Algorithmus für beliebige dreidimensionale Systemgeometrien demonstriert werden, sowohl in Näherung A als auch in Näherung B. Tabelle 4.1 zeigt ferner, daß das Modell das wichtige Na⁺-Ion beschreiben kann. Damit können experimentell überprüfbare Vorhersagen über die Ladungsverteilung { $\langle n_i \rangle$ } in dem System Na⁺ + DNA⁻ gemacht werden.

Die variierten Parameter des Beispielsystems sind der Radius $r_{\rm ion}$ der Gegenionen und die Linienladungsdichte λ der DNA. Während ersteres verschiedene chemische Spezies an Gegenionen beschreiben kann, dient die Variation der Linienladungsdichte dem Erkennen von Trends in der Dichteverteilung der Gegenionen an stärker geladenen Bioploymeren. Für die DNA selbst variiert dieser Parameter nicht.

4.2 Näherung A: Dichteprofil $\langle n \rangle$ als Sattelpunkt der Zustandssumme \mathcal{Z}_{μ_N}

Abschnitt 4.2.1 stellt die Sattelpunktnäherung der Zustandssumme Z_{μ_N} vor. Die ergänzenden Unterabschnitte 4.2.2 und 4.2.4 dienen der Vorbereitung der Näherung B in Abschnitt 4.3. Die analytisch lösbaren Grenzfälle in 4.2.5 führen zu der Skalentrennung (4.78) und bilden ferner eine wichtige Verifikationsmöglichkeit für die numerischen Methoden in Kapitel 5.

4.2.1 Differentialgleichung für die Gegenionendichte

Ausgangspunkt ist die Hamiltonfunktion (4.7)

 $^{^{24}\}rm{Ein}$ im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes, effektives Programm, das auch auf handelsüblichen Laptops gut eingesetzt werden kann, siehe auch Kapitel 5.

$$\beta \mathcal{H}_{\mu_N}[h] = \frac{l_B}{2} \sum_{i,j} \frac{n_i n_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \beta \sum_i n_i (q \phi_i^{\text{ext}} - \mu_N) - \sum_i n_i h_i$$
(4.13)

und die großkanonische Zustandssumme

$$\mathcal{Z}_{\mu_N}[h] = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\mu_N}[h]}$$
(4.14)

Eine Teilchendichte $n(\vec{r})$ und Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ werden definiert durch

$$n(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{i} n_i \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \tag{4.15}$$

und

$$\rho(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} q \cdot n(\vec{r}) \tag{4.16}$$

Mit einer Hubbard-Stratonovitch-Transformation (Kürzel HS, vgl. Erklärung der HS in [21], Benutzung in [17]) kann die in n_i quadratische Form (4.13) vorteilhaft in eine lineare überführt werden. Dabei wird das von den n_i , also den Ionen, erzeugte Potential ϕ^{ion} eingeführt²⁵:

$$\mathcal{Z}_{\mu_N}[h] \stackrel{\text{HS}}{=} \sum_{\{n_i\}} \int \frac{\mathcal{D}\phi^{\text{ion}}}{\mathcal{N}} \exp\left(-\left[\frac{1}{8\pi l_B}\int |\nabla_r \phi^{\text{ion}}|^2 d^3r + i\sum_j n_j \phi_j^{\text{ion}} + \beta \sum_j n_j (q\phi_j^{\text{ext}} - \mu_N) - \sum_j n_j h_j\right]\right) \quad (4.17)$$

Dabei ist das Integral über $|\nabla_r \phi^{\text{ion}}|^2$ nicht auf das Gebiet G der Gegenionen eingeschränkt, sondern im ganzen Raum auszuführen. Das Feld ϕ^{ion} ist lediglich bis auf eine ortsunabhängige additive Konstante bestimmt, die hier nicht extra ausgeschrieben wird und in der Normierung \mathcal{N} mit aufgeht. Der Wert von \mathcal{N} ist für die weiteren Betrachtungen belanglos. Auf die imaginäre Einheit i sei wegen der Verwechslungsgefahr mit der Indexvariablen i besonders hingewiesen; sie wird in dieser Arbeit nur selten benutzt. Der Vorteil dieser Transformation besteht darin, daß die $\{n_i\}$ in (4.17) nur linear im Exponenten enthalten sind. Deshalb kann die Summe über die $\{n_i\}$ hier ausgeführt werden.

²⁵bis auf eine komplexe multiplikative Konstante, vgl. Gleichung (4.19). Dadurch kann eine üblichere Schreibweise der HS-Transformation verwendet werden.

$$\mathcal{Z}_{\mu_N}[h] = \int \frac{\mathcal{D}\phi^{\text{ion}}}{\mathcal{N}} \left(\exp\left\{ -\frac{1}{8\pi l_B} \int |\nabla_r \phi^{\text{ion}}|^2 d^3 r \right\} \right) \times \prod_i \left(1 + \exp\left\{ -\beta(q\phi_i^{\text{ext}} - \mu_N) - \imath\phi_i^{\text{ion}} + h_i \right\} \right)$$
(4.18)

Wahlweise kann das Produkt mit in die Exponentialfunktion hineingezogen werden, was ggf. die folgende Umformung erleichtert. Unter Verwendung der Abkürzung

$$-\beta q \phi \stackrel{\text{def}}{=} -\beta q \phi^{\text{ext}} - \imath \phi^{\text{ion}} \tag{4.19}$$

und der Fugazität

$$z_N \stackrel{\text{def}}{=} e^{\beta \mu_N} \tag{4.20}$$

 ist

$$\langle n_i \rangle = \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{\mu_N}[h]}{\partial h_i} \right|_{h=0} = \left\langle \frac{\exp\left\{-\beta(q\phi_i - \mu_N)\right\}}{1 + \exp\left\{-\beta(q\phi_i - \mu_N)\right\}} \right\rangle$$

$$= \left\langle \frac{1}{1 + z_N^{-1} \exp\{+\beta q\phi_i\}} \right\rangle$$

$$(4.21)$$

Durch Einsetzen von (4.19) in (4.17) und mit den bekannten Maxwell-Gleichungen der Elektrostatik kann nun bestätigt werden, daß das durch die HS-Transformation eingeführte Feld (bis auf die bereits erwähnte Konstante) das elektrische Potential der Ionen ist. Aus (4.21) ergibt sich für den Erwartungswert der Ladungsdichte exakt

$$\langle \rho(\vec{r}) \rangle = \sum_{i} \left\langle \frac{1}{1 + z_N^{-1} \exp\{+\beta q \phi(\vec{r})\}} \right\rangle \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r_i})$$
(4.22)

Die Fugazität z_N ist durch die Bedingung globaler elektrischer Neutralität festgelegt:

$$z_N$$
 so, daß $q \cdot \sum_i \langle n_i \rangle + \int \rho^{\text{ext}} d^3 r = 0$ (4.23)

Aus (4.22) und den Maxwell-Gleichungen der Elektrostatik ergibt sich damit exakt:

$$\nabla^2 \langle \phi(\vec{r}) \rangle = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \left(\rho_{\text{ext}} + \left\langle \frac{1}{1 + z_N^{-1} \exp\{+\beta q \phi(\vec{r})\}} \right\rangle \cdot \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \right) \quad (4.24)$$

J. Mertins, Dissertation 2006

In Sattelpunktnäherung (Index "SP", vgl. auch Gleichung (4.27)) werden kleine Fluktuationen von n und ϕ um den Sattelpunkt vernachlässigt, und aus Gleichung (4.21) wird mit den Notationen $n^{\text{SP}} = \langle n \rangle^{\text{SP}}$ und $\phi^{\text{SP}} = \langle \phi \rangle^{\text{SP}}$:

$$n_i^{\rm SP} = \frac{1}{1 + z_N^{-1} \exp\{+\beta q \phi_i^{\rm SP}\}} \quad \text{vgl. mit (4.21)}$$
(4.25)

Einsetzen der Gleichung (4.19) in Gleichung (4.17) ergibt für ϕ die Interpretation als elektrisches Gesamtpotential aller Ladungen. Abbildung 4.5 veranschaulicht den funktionalen Zusammenhang (4.25).

Diese Gleichung (4.25) hat durch ihre äußere Form und durch ihre Herleitung Gemeinsamkeiten mit der sogenannten Fermifunktion, die in der Quantenmechanik die mittleren Besetzungszahlen eines idealen Fermigases beschreibt, vgl. z. B. [60]. Dort übernimmt das Pauli-Prinzip eine vergleichbare Rolle wie hier das Teilchenvolumen. Es bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten zu klären, ob die Gegenionen dieser Arbeit einerseits und Fermionen andererseits bei all ihrer physikalischen Verschiedenheit eventuell weitere gemeinsame kollektive Eigenschaften besitzen oder zueinander analoge Effekte hervorrufen.



Abbildung 4.5: Der funktionale Zusammenhang (4.25) ist auch aus der Quantenmechanik als *Fermifunktion* bekannt. Er wird hier verursacht durch die Zweiwertigkeit der diskreten Variablen $n_i \in \{0, 1\}$ des Gittergasmodells. Dadurch wird das Volumen der Ionen modelliert. In der Quantenmechanik erfüllt das Pauli-Prinzip für Fermionen eine ähnliche Rolle. Die Breite der Kante wird durch die Temperatur $T \propto \beta^{-1}$ bestimmt.

Gleichung (4.18) wird in Abschnitt 4.2.2 Ausgangspunkt weiterer Umformungen sein (siehe Seite 45). Der Gültigkeitsbereich der Sattelpunktnäherung wird in Abschnitt 4.2.4

noch einmal aufgegriffen (siehe Seite 53).

Mit der Interpretation von ϕ als das von allen Ladungen hervorgerufene elektrische Potential ergibt sich aus Gleichung (4.25) und der Poisson-Gleichung der Elektrostatik für ϕ^{SP} die folgende Differentialgleichung:

Sattelpunktnäherung des Potentials

$$\nabla^2 \phi^{\rm SP}(\vec{r}) + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\rho_{\rm ext}(\vec{r}) + \frac{q \sum_{i \in G} \delta(\vec{r} - \vec{r_i})}{1 + z_N^{-1} \exp\left\{ +\beta q \phi^{\rm SP}(\vec{r}) \right\}} \right) = 0 \quad (4.26)$$

mit der durch Gleichung (4.23) implizierten Nebenbedingung globaler elektrischer Neutralität. Man beachte die Unterschiede zu der exakten Gleichung (4.24), die nicht lösbar ist.

Die gleiche Gleichung erhält man auch durch das explizite Ausführen der Sattelpunktnäherung

$$\frac{\delta \mathcal{Z}_{\mu_N}[h=0]}{\delta \phi^{\text{ion}}(\vec{r})} \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.27}$$

Man erhält hiermit angewendet auf (4.18) zunächst die Gleichung

$$-\frac{1}{4\pi l_B}\nabla^2 \phi^{\text{ion, SP}} + \imath \cdot \frac{\sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r_i})}{1 + \exp\left\{+\beta(q\phi^{\text{ext}} - \mu_N) + \imath\phi^{\text{ion, SP}}\right\}} = 0 \quad (4.28)$$

Unter Beachtung der eingeführten Abkürzungen (4.19) und (4.20) und der Beziehung

$$\nabla^2 \phi^{\text{ext}} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \rho^{\text{ext}}$$
(4.29)

ergibt sich dann die Differentialgleichung (4.26).

Die Lösung dieser Differentialgleichung zu gegebenen Randbedingungen bzw. zu (4.4) und gegebener mittlerer Ladungsmenge ist eindeutig, auch im Grenzfall punktförmiger Ionen [31]²⁶. Entscheidend hierfür ist die stark repulsive Wechselwirkung zwischen den Ionen bei sehr kleinen Abständen. Für Systeme punktförmiger Teilchen ($r_{\rm ion} = 0$) mit anziehender Wechselwirkung und ansonsten gleichem Kraftgesetz (Gravitation) hat die entsprechende Differentialgleichung mehrere Lösungen ("Kollaps" auf einen Punkt).

In Abschnitt 4.3 ab Seite 64 wird der Rechenschritt der Gleichung (4.21), das Bilden der

²⁶Die Argumente aus [31] für punktförmige Ionen sind auf voluminöse Ionen übertragbar.

partiellen Ableitungen $\partial/\partial h_i$, bereits vor der Ausführung der Hubbard-Stratonovitch Transformation vorgenommen. Weil die n_i lediglich die zwei Werte $\{0, 1\}$ annehmen können, ergeben sich durch das Erhalten dieser Eigenschaft über das Bilden der partiellen Ableitungen hinaus Möglichkeiten zu einer wichtigen Interpretation und weiteren gewinnbringenden Umformungen.

4.2.2 "Effektive" Hamiltonfunktion \mathcal{H}_{eff} , Großkanonisches Potential Ω_{μ_N}

Es wird nun ein in der Literatur bisher nicht beschriebener exakter Zusammenhang zu den häufig benutzten (vgl. [35]), sogenannten *effektiven* oder *heuristischen* Modellen hergestellt, der nicht nur am Sattelpunkt gilt. Hierdurch bietet sich auch eine einfache Gelegenheit zur Berechnung des Großkanonischen Potentials Ω_{μ_N} am Sattelpunkt. Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen ist die Gleichung (4.18) in der Form

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\mu_N} &= \int \frac{\mathcal{D}\phi^{\text{ion}}}{\mathcal{N}} \exp\left[-\frac{1}{8\pi l_B} \int |\nabla\phi^{\text{ion}}|^2 d^3r \\ &+ \int \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \ln\left(1 + \exp\left\{-\beta(q\phi^{\text{ext}} - \mu_N) - \imath\phi^{\text{ion}}\right\}\right) d^3r\right] \end{aligned}$$

$$(4.30)$$

Diese Gleichung drückt das Boltzmanngewicht der Ionenkonfigurationen durch das Potentialverläufe ϕ^{ion} bzw. $\phi = \beta(q\phi^{\text{ext}} - \mu_N) + i\phi^{ion}$ aus. Für viele Betrachtungen ist es jedoch sehr zweckmäßig, das Boltzmanngewicht bei *festen Mittelwerten der lokalen Ionendichten bzw. der Besetzungszahlen* zugrunde zu legen. Dieses Boltzmanngewicht $\exp[-\beta \mathcal{H}_{\text{eff}}(\{\bar{n}_i\})]$ definiert die sogenannte effektive Hamiltonfunktion \mathcal{H}_{eff} , die gleichzeitig ein sogenanntes *Dichtefunktional* ist. Für das vorliegende physikalische Problem läßt sich das Dichtefunktional exakt angeben und es soll in diesem Abschnitt bestimmt und interpretiert werden.

Es wird eine Funktion $\bar{n}(\vec{r})$ definiert, die den Erwartungswert der Besetzungszahlen zu fest vorgegebenen Potentialen angibt:

$$\bar{n}(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \imath \frac{\delta}{\delta \phi^{\text{ion}}(\vec{r})} \int \sum_{i} \delta(\vec{r}' - \vec{r}_{i}) \cdot \ln\left(1 + \exp\left\{-\beta(q\phi^{\text{ext}} - \mu_{N}) - \imath\phi^{\text{ion}}\right\}\right) d^{3}r'$$

$$= \frac{\sum_{i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i})}{1 + \exp\left\{+\beta(q\phi^{\text{ext}}(\vec{r}) - \mu_{N}) + \imath\phi^{\text{ion}}(\vec{r})\right\}}$$

$$\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) \cdot \bar{n}_{i} \qquad (4.31)$$

Die \bar{n}_i hängen eineindeutig von den ϕ_i^{ion} ab. Löst man

J. Mertins, Dissertation 2006

$$\bar{n}_{i} = \frac{1}{(1 + \exp\{\beta(q\phi_{i}^{\text{ext}} - \mu_{N}) + \imath\phi_{i}^{\text{ion}}\})}$$
(4.32)

nach ϕ_i^{ion} auf und setzt das Ergebnis in $\ln(\ldots)$ der Gleichung (4.30) ein, so ergibt sich:

$$\mathcal{Z}_{\mu_N} = \int \frac{\mathcal{D}\phi^{\text{ion}}}{\mathcal{N}} \exp\left[-\int \frac{1}{8\pi l_B} \cdot |\nabla\phi^{\text{ion}}|^2 + \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \cdot \ln(1 - \bar{n}_i) \, d^3r\right] \quad (4.33)$$

Die Ableitung $\delta/\delta\phi^{\text{ion}}$ zur Bestimmung des Sattelpunktes von Gleichung (4.30) kann nun auch auf Gleichung (4.33) angewendet werden:

$$\frac{\delta}{\delta\phi^{\rm ion}} = \left. \frac{\delta}{\delta\phi^{\rm ion}} \right|_{\bar{n}} + \left. \frac{\partial\bar{n}}{\partial\phi^{\rm ion}} \cdot \left. \frac{\delta}{\delta\bar{n}} \right|_{\phi^{\rm ion}}$$
(4.34)

Mit

$$\frac{\partial \bar{n}(\vec{r})}{\partial \phi^{\text{ion}}(\vec{r})} = \imath \cdot \bar{n}(\vec{r}) \cdot (1 - \bar{n}(\vec{r}))$$
(4.35)

ergibt (4.34) angewendet auf Gleichung (4.33) wieder die Differentialgleichung (4.28) in der Form

$$\frac{1}{4\pi l_B} \nabla^2 \phi^{\text{ion,SP}} - \imath \cdot \bar{n}^{\text{SP}} = 0 \tag{4.36}$$

Ein Vergleich mit Gleichung (4.28) ergibt:

$$\bar{n}_i^{\rm SP} = n_i^{\rm SP} \tag{4.37}$$

Bei der Anwendung von (4.34) auf (4.33) wird nur $\delta/\delta\phi^{\text{ion}}$ gleich 0, nicht aber jeweils die einzelnen Summanden auf der rechten Seite von (4.34). Das erfordert nach Gleichung (4.34) die Kenntnis des Zusammenhangs $\partial \bar{n}/\partial \phi^{\text{ion}}$, also die Kenntnis der Definition (4.31) (bis auf eine Konstante). Es soll nun eine Schreibweise von Gleichung (4.33) gefunden werden, die die Definition (4.31) durch die Forderung $(\delta/\delta \bar{n})|_{\phi^{\text{ion}}} \stackrel{!}{=} 0$ ersetzt:

$$\bar{n} \stackrel{\text{def}}{=} \dots \text{ aus } (4.31) \stackrel{!}{\leftarrow} \left. \frac{\delta}{\delta \bar{n}} \right|_{\phi^{\text{ion}}} \left[\begin{array}{c} \text{anders geschriebener} \\ \text{Exponent von } (4.33) \end{array} \right] \stackrel{!}{=} 0$$
 (4.38)

Dann gilt

J. Mertins, Dissertation 2006

$$\frac{\delta}{\delta\phi^{\text{ion}}}\Big|_{\bar{n}} \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{und} \quad \frac{\delta}{\delta\bar{n}}\Big|_{\phi^{\text{ion}}} \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{am Sattelpunkt}$$
(4.39)

gleichzeitig. Um das zu erreichen, wird im Exponenten von (4.33) eine Null in der Form $0 = \bar{n} \{\beta(q\phi^{\text{ext}} - \mu_N) + i\phi^{\text{ion}}\} - \bar{n} \{\beta(q\phi^{\text{ext}} - \mu_N) + i\phi^{\text{ion}}\}$ eingefügt, und nur $+ \bar{n} \{\beta(q\phi^{\text{ext}} - \mu_N) + i\phi^{\text{ion}}\}$ wird mittels (4.31) durch \bar{n} ersetzt:

$$\bar{n}\{\beta(q\phi^{\text{ext}} - \mu_N) + \imath\phi^{\text{ion}}\} = \bar{n} \cdot \ln \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}}$$

$$(4.40)$$

Die Zustandssumme (4.33) ist damit

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\mu_N} &= \int \frac{\mathcal{D}\bar{n}}{\mathcal{N}} \cdot \int \frac{\mathcal{D}\phi^{\text{ion}}}{\mathcal{N}} \delta \Big[\bar{n} - \bar{n}(\phi^{\text{ion}}) \Big] \times \\ &\exp - \Big[\frac{1}{8\pi l_B} \int |\nabla \phi^{\text{ion}}|^2 d^3 r + \imath \sum_i \phi_i^{\text{ion}} \bar{n}_i \\ &+ \beta q \sum_i \bar{n}_i \phi_i^{\text{ext}} - \beta \mu_N \sum_i n_i \\ &+ \sum_i \left(\bar{n}_i \ln \bar{n}_i + (1 - \bar{n}_i) \ln(1 - \bar{n}_i) \right) \Big] \end{aligned}$$
(4.41)

Die Funktionalintegrationen über die \bar{n} und die ϕ^{ion} sind hier als unabhängig voneinander zu sehen, und ihr Zusammenhang (4.31) wird über das Deltafunktional erzwungen. Die Sattelpunktbestimmung erfolgt über (4.39) und führt auf die Differentialgleichung (4.26). Die Gleichung (4.41) ist formal ähnlich zu Gleichung (4.17), in der die Einschränkung an die $n_i \in \{0, 1\}$ auch durch $\int \mathcal{D}n \left(\delta[n] + \delta[1-n]\right) \cdots$ beschreibbar ist. Eine inverse Hubbard-Stratonovitch-Transformation von (4.41) liegt deshalb nahe und ergibt nach einem Ausintegrieren von ϕ^{ion} :

$$\mathcal{Z}_{\mu_N} = \int \frac{\mathcal{D}\bar{n}}{\bar{\mathcal{N}}} \cdot \exp\left(-\beta \mathcal{H}_{\text{eff}}\right)$$
(4.42)

mit dem Dichtefunktional (=effektive Hamiltonfunktion)

$$\beta \mathcal{H}_{\text{eff}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{l_B}{2} \sum_{i,j} \frac{\bar{n}_i \bar{n}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \beta q \sum_i \bar{n}_i \phi_i^{\text{ext}} \qquad \text{Energie}$$

$$+ \sum_i \left(\bar{n}_i \ln \bar{n}_i + (1 - \bar{n}_i) \ln(1 - \bar{n}_i) \right) \qquad \text{Entropie}$$

$$- \beta \mu_N \sum_i \bar{n}_i \qquad \text{,Chemische" Energie} \quad (4.43)$$

J. Mertins, Dissertation 2006

47

Die Abhängigkeiten des Exponenten in (4.41) von dem Feld ϕ^{ion} sind durch die inverse Hubbard-Stratonovitch-Transformation aufgelöst, so daß von der Deltafunktion nur die Beschränkung der $\bar{n}(\vec{r})$ auf die Gitterpunkte *i* und auf Werte zwischen 0 und 1 bleibt. Die Selbstenergie in $(l_B/2) \sum_{i,j} \bar{n}_i \bar{n}_j / (|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ kann am Sattelpunkt herausgezogen werden und führt zu einem renormierten chemischen Potential $\tilde{\mu}_N$.

Die Gleichungen (4.42) und (4.43) werden auch als *effektives* oder *heuristisches* Modell bezeichnet, weil die einzelnen Terme physikalisch intuitiv und gut interpretierbar sind und die Differentialgleichung (4.26) mit der Vorschrift (4.39) mathematisch unaufwendig herleitbar ist.

Die physikalischen Interpretationen der einzelnen Terme von (4.43) ist offensichtlich: Die erste Zeile besteht aus der Wechselwirkungsenergie der Ionen untereinander und der Ionen mit dem externen Potential. Die zweite Zeile ist die binäre Mischungsentropie (binär, weil hier besetzte und unbesetzte Gitterplätze miteinander gemischt werden), während die letzte Zeile Beiträge vom Chemischen Potential sind. Man beachte, daß alle Beiträge lokal definiert sind:

lokale
Energie:
$$e_i = \bar{n}_i \left(\frac{l_B}{\beta} \sum_{j(\neq i)} \frac{\bar{n}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + q\phi_i^{\text{ext}} \right)$$

lokale
Entropie: $s_i = -k_B \left((1 - \bar{n}_i) \ln(1 - \bar{n}_i) + \bar{n}_i \ln \bar{n}_i \right)$
gesamtes

gesamtes
Großkanonisches Potential:
$$\Omega_{\mu_N} = \sum_i \left(e_i^{\rm SP} - T s_i^{\rm SP} - \mu_N \bar{n}_i^{\rm SP} \right)$$
 (4.44)

Insbesondere der Energieterm in (4.44) erlaubt die Interpretation von \bar{n} als Teilchendichte auch abseits des Sattelpunktes. Das wiederum wirft die Frage auf, wie bei der Funktionalintegration $\int \mathcal{D}\bar{n} \dots$ in Gleichung (4.42) ein einzelner Beitrag $\bar{n}(\vec{r})$ zu verstehen ist, denn es gibt physikalisch keine fraktalen Ionenanteile auf den Gitterplätzen, sondern immer nur An- oder Abwesenheit ganzer Ionen. Da die Terme von (4.43) mittels (4.44) als lokale Dichten geschrieben werden können, reicht es aus, ein einzelnes \bar{n}_i zu interpretieren: Man kann es sich entstanden denken aus einer Mittelung über M (fiktive) Messungen am Gitterplatz i mit N An- und M - N Abwesenheiten des Ions. Für die Anordnung der Ergebnisse dieser Messungen gibt es exakt M!/((M-N)!N!) verschiedene Möglichkeiten. Die Betrachtung des Grenzfalls $M, N \longrightarrow \infty$ mit N/M =konstant erlaubt eine Entwicklung der Fakultäten mit Hilfe der Stirlingschen Formel. Nach einer anschließenden Normierung ergibt sich genau der Entropieterm s_i in Gleichung (4.44). Man beachte, daß die angesprochenen M Messungen fiktiv sind, d.h. sie bilden keine zeitliche Meßreihe, unter der das System in einen Gleichgewichtszustand relaxiert, sondern dienen der Interpretation eines konkreten Beitrages \bar{n} zum Funktionalintegral in (4.42). Mit dieser Interpretation ist die Zustandssumme (4.42) die Zustandssumme des Gittergases in Abhängigkeit fest vorgegebener mittlerer Teilchenzahlen \bar{n}_i . Eine Minimierung bezüglich der \bar{n}_i führt auf die tatsächliche Sattelpunktverteilung der Teilchen und auf das Großkanonische Potential Ω_{μ_N} . Natürlich gilt auch hier die Nebenbedingung (4.23) der mittleren elektrischen Gesamtneutralität.

Eine Interpretation des Entropieterms über ein räumliches Ensemblemittel (N Ionen auf M Gitterplätzen) ist hier aus mehreren Gründen falsch. Es ignoriert den lokalen Charakter (4.44) der Entropie (sie ist an jedem Gitterplatz definiert) und erfordert eine Mittelung über viele Gitterzellen (engl. coarse graining), die das räumliche Auflösungsvermögen des Modells erheblich verschlechtern würde. Zudem führte dies zu Fehlern durch die Stirling-Formel, weil hier eine Betrachtung des Grenzfalls $N, M \longrightarrow \infty$ über alle Gitterplätze mittelt und daher nicht sinnvoll ist.

Der Übergang zwischen der Beschreibung mit den diskreten Variablen $\{n_i\}$ und den kontinuierlichen Variablen $\{\bar{n}_i\}$ ist kein Ensemblewechsel und kann nicht, wie das zwischen verschiedenen Ensemblen der Statistischen Physik der Fall ist, durch eine Legendre-Transformation beschrieben werden. Für beide Variablen, $\{n_i\}$ und $\{\bar{n}_i\}$, ist durch μ_N gleichermaßen die mittlere Gesamtteilchenzahl N fest vorgegeben.

Weil die \bar{n}_i mit den obigen Interpretationen auch abseits des Sattelpunktes als Teilchendichten identifiziert worden sind, bleibt festzuhalten:

Äquivalenz der Ansätze

Die Gleichungen (4.13)+(4.14) einerseits und (4.42)+(4.43) andererseits sind äquivalent zueinander. (4.45)

Die weite Verbreitung des heuristischen Ansatzes in der Literatur (siehe z. B. die Aufsatzsammlung [35]) erklärt sich mit seiner intuitiven und rechnerisch einfachen Handhabung. Er verbaut aber jegliche weiterführende Möglichkeiten, den diskreten $\{0, 1\}$ -Charakter der Besetzungszahl-Variablen n_i des Gittergasmodells zu benutzen, vgl. auch rückblickend die Abbildung 3.1. Genau das soll aber in Abschnitt 4.3 durchgeführt werden. Tabelle 4.2 auf Seite 50 faßt die Vor- und Nachteile des heuristischen Ansatzes und des Gittergasansatzes zusammen.

Mischansätze der Form (4.41), wo bei der Funktionalintegration beide Variablen, die Dichten \bar{n} und die Felder ϕ^{ion} , als unabhängig voneinander angenommen werden, müssen mit besonderer Vorsicht betrachtet werden, denn oft wird das Deltafunktional, das den Zusammenhang (4.31) zwischen den Variablen erzwingt, weggelassen, vgl. z. B. Arbeiten in [35]. Diese Mischansätze sind immer so zu verstehen, daß *auch abseits* des Sattelpunktes immer entweder $(\delta/\delta\bar{n})|_{\phi^{\text{ion}}} \dots = 0$ oder $(\delta/\delta\phi^{\text{ion}})|_{\bar{n}} \dots = 0$ gilt, vgl. auch mit Gleichung (4.39). Im Falle von $(\delta/\delta\phi^{\text{ion}})|_{\bar{n}} \dots = 0$ führt eine partielle Integration des Terms $\int |\nabla \phi^{\text{ion}}|^2$ auf (4.42) (Randterme im Unendlichen = 0). Eine verbreitete Mischschreibweise [35] ergibt sich mit dem Gesamtpotential ϕ , wenn zu dem Exponenten in (4.41) eine Null in Form der Gleichung (4.29) hinzuaddiert wird und mehrere partielle Integrationen durchgeführt werden:

$$\mathcal{Z}_{\mu_N} = \iint \frac{\mathcal{D}\bar{n} \cdot \mathcal{D}\phi}{\mathcal{N}_{\text{ges}}} \cdot \exp \left[\int \frac{\beta q}{8\pi l_B} \cdot |\nabla\phi|^2 + \beta \phi (q\bar{n} + \rho^{\text{ext}}) d^3 r + \sum_i \left(\bar{n}_i \ln \bar{n}_i + (1 - \bar{n}_i) \ln(1 - \bar{n}_i) \right) - \beta \mu_N N \right]$$

$$(4.46)$$

Dabei sind die Normierungskonstanten der Funktionalintegration zu \mathcal{N}_{ges} zusammengefaßt worden. Das Integral im Exponenten besteht einerseits aus der gesamten Feldenergie und andererseits aus der Wechselwirkung aller Ladungen mit diesem Feld.

Das Großkanonische Potential Ω_{μ_N} des Systems ist das Minimum von (4.43). Mit (4.37) und dem renormierten Chemischen Potential $\tilde{\mu}_N$ ist $\Omega_{\tilde{\mu}_N}$:

	vortelle
$\mathcal{H}(\{n_i\})$	 Zweiwertige Variable n_i ∈ {0,1} Verallgemeinerungen für ⟨n_{i1} · · n_{ik}⟩ möglich (ab Seite 78)
	• Iterative Steigerung der Genauigkeit von $\langle n_i \rangle$ möglich (ab Seite 88)
	• Modellannahmen sehr klar, insbesondere zum Auflösungsvermögen
$\mathcal{H}_{ ext{eff}}[ar{n}(ec{r})]$	 Kontinuumsformulierung klar Berechnung von Ω_{μN} einfacher

Vergleich der Ansätze

T

Tabelle 4.2: Vorteile der zwei möglichen Ausgangspunkte $\mathcal{H}(\{n_i\})$ und $\mathcal{H}_{\text{eff}}[\bar{n}(\vec{r})]$ gegenüber dem jeweils anderen. Zur Herleitung der Differentialgleichung (4.26) sind beide Ansätze äquivalent. Der Vorteil des Ausgangspunktes $\mathcal{H}(\{n_i\})$ mit seiner zweiwertigen Variablen $n_i \in \{0, 1\}$ ist für Verallgemeinerungen jedoch enorm, wie in Abschnitt 4.3 ab Seite 64 gezeigt wird.

$$\frac{\text{Großkanonisches Potential}}{\beta\Omega_{\tilde{\mu}_N}} = \frac{l_B}{2} \sum_{\substack{i,j\\i\neq j}} \frac{n_i^{\text{SP}} \cdot n_j^{\text{SP}}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \beta \sum_i n_i^{\text{SP}} (q\phi_i^{\text{ext}} - \tilde{\mu}_N) \\
+ \sum_i \left(n_i^{\text{SP}} \ln n_i^{\text{SP}} + (1 - n_i^{\text{SP}}) \ln (1 - n_i^{\text{SP}}) \right)$$
(4.47)

Der Wert von $\tilde{\mu}_N$ legt lediglich eine additive Konstante zu $\beta\Omega$ fest und ist für diese Arbeit belanglos²⁷, weshalb im folgenden die Notation nicht mehr zwischen $\tilde{\mu}_N$ und μ_N unterscheidet.

Die erste Variation von (4.43) nach \bar{n} ist am Sattelpunkt gleich 0. Sie ergibt dort keine Differentialgleichung, sondern mit der Interpretation des Terms $(l_B/(\beta q)) \cdot \sum_i n_i^{\text{SP}}/|\vec{r_i} - \vec{r_j}|$ als Potential²⁸ der Ionen den Zusammenhang (4.25) zwischen Gesamtpotential und Teilchendichte (zu beachten sind Doppeltzählungen von Termen in (4.47) durch $\sum_{i,j} \ldots$). Mit dem gleichen Argument wie nach der Gleichung (4.25) erhält man dann auch hier wieder die Differentialgleichung (4.26).

4.2.3 Ω_{μ_N} und effektive Kräfte zwischen zwei Biopolymeren

 Ω_{μ_N} aus Gleichung (4.47) gibt die Möglichkeit, die in Abschnitt 2.2 anhand der Abbildung 2.2 auf Seite 10 motivierten, effektiven Kräfte zwischen zwei Biopolymeren oder Makromolekülen zu bestimmen, vgl. auch Abbildung 4.6.

Für geometrisch einfache Makromoleküle wie den kugelförmigen in Abbildung 2.2 werden die effektiven Kräfte nur vom Abstand zwischen ihren Mittelpunkten abhängen, der hier mit der Variablen R bezeichnet werde. (In komplizierteren Fällen treten auch effektive Drehmomente etc. auf, die alle prinzipiell mit der hier vorgestellten Methode bestimmbar sind.) Die gesamte, zu (4.47) führende Rechnung kann für verschiedene R wiederholt werden, so daß man ein von R abhängiges Großkanonisches Potential $\Omega(R)$ erhält. Die Differenz $\Omega(R_2) - \Omega(R_1)$ kann als die Arbeit interpretiert werden, die *reversibel* geleistet werden muß, um den Abstand der Makromoleküle von R_1 auf R_2 zu verändern [40]. Damit ist die effektive Kraft $F_A(R)$ zwischen zwei Makromolekülen in Näherung A (Index A) klar:

²⁷Auch für die Näherung B ab Seite 64, weil dort die Erfüllung der Nebenbedingung globaler elektrischer Systemneutralität von weiteren Konstanten abhängt, die nicht einzeln bekannt sein brauchen, sondern lediglich deren Produkt. Vgl. auch Gleichungen (4.92, 4.48 und 4.56).

²⁸bis auf eine additive Konstante.



Effektive Wechselwirkung zwischen zwei Biopolymeren

Abbildung 4.6: Es wird hier eine Verallgemeinerung der Abbildung 4.3 (Seite 32) auf zwei Biopolymere gezeigt, siehe auch dort.

Die Veränderungen von Ω_{μ_N} in Abhängigkeit von der relativen Lage zweier Biopolymere zueinander erlaubt es, die effektiv zwischen ihnen auftretenden Kräfte auszurechnen. Voraussetzung dafür ist, daß die Dynamik der Biopolymere wesentlich langsamer ist als die der Ionen. Die effektiven Kräfte enthalten sowohl direkte Anteile (elektrostatische Kräfte der Biopolymere aufeinander) als auch indirekte Anteile (vermittelt durch die Ionen), die z. T. entropischer Natur sind. In einfachen Fällen hängen die effektiven Kräfte nur vom Abstand R der Biopolymere zueinander ab (veranschaulicht durch den Doppelpfeil).

Effektive Kraft
$$F_A(R)$$
 zwischen zwei Makromolekülen in Näherung A:

$$F_A(R) = -\frac{d}{dR} \Omega_{A,\mu_N}(R)$$
(4.48)

In Abschnitt 4.3.1 wird in der Diskussion auf diese Interpretation für die effektive Wechselwirkung zwischen einem Biopolymer und einem Gegenion zurückgekommen.

Mit einem geeigneten Ansatz für die viskose Reibung der Biopolymere in Wasser lassen sich aus (4.48) leicht effektive Bewegungsgleichungen ableiten, die mit geringem Aufwand numerisch integrierbar sind.

Die Näherung B in Abschnitt 4.3 ab Seite 64 berechnet die Dichten n_i^{SP} in (4.47) mit höherer Genauigkeit, was entsprechend zu einem genaueren Kraftgesetz $F_B(R)$ führt.

Durch die Verallgemeinerungen in Abschnitt 4.4.4 und durch (4.136) kann diese Genauigkeit nochmals gesteigert werden. Damit ist eine wesentliche Zielsetzung der Theorie dieses Kapitels erfüllt worden.

4.2.4 Güte von Sattelpunktnäherung und Ω_{μ_N}

Einen Überblick über die Güte der Sattelpunktnäherung gewährt folgende Überlegung: Man fragt sich, um welche Strecke x der Bruchteil an Ladung $q\delta n_i^{\rm SP}$ der sich im Gleichgewicht bei \vec{r}_i befindlichen Ladungsmenge $qn_i^{\rm SP}$ alleine aufgrund seiner thermischen Energie $(3/2)k_BT \cdot \delta n_i^{\rm SP}$ (das heißt $(3/2)k_BT$ pro Ion) ausgelenkt werden kann. Dazu wird um \vec{r}_i das Potential $\phi_i^{\rm SP}$ bis zur führenden, quadratischen Ordnung in eine Taylorreihe entwickelt (die lineare Ordnung verschwindet im Gleichgewicht) und eine Energiebilanz aufgestellt:

$$-q\delta n_i^{\rm SP} \frac{x^2}{2} \cdot \nabla^2 \phi_i^{\rm SP} \leq \frac{3}{2} k_B T \cdot \delta n_i^{\rm SP}$$

$$\underbrace{(4.26)}_{=} -\underbrace{\frac{q n_i^{\rm SP}}{\epsilon_0 \epsilon_r \cdot (2r_{\rm ion})^3}}$$

$$(4.49)$$

Der Vorfaktor $1/(2r_{ion})^3$ entspricht dabei der Dichte der Gitterpunkte eines einfach kubischen Gitters in der Summe über die Deltafunktionen in (4.26). Die Sattelpunktnäherung ist auf der Längenskala x gültig, wenn (4.49) *nicht* gilt, d.h. wenn die thermischen Energien alleine Teile der Ladungen nicht an andere Gitterplätze verschieben können. Wenn (4.49) gelte, könnten die thermischen Energien (rechte Seite) die elektrischen Rückstellkräfte (linke Seite, führende Ordnung) überwinden. Für den Gültigkeitsbereich der Sattelpunktnäherung ergibt sich mit (4.49) und (4.2):

$$\frac{l_B x^2}{(2r_{\rm ion})^3} \frac{4\pi}{3} \cdot n_i^{\rm SP} > 1 \tag{4.50}$$

Setzt man hier für x das maximale Auflösungsvermögen des Gittergasmodells von $2r_{ion}$ ein, so ist

$$n_i^{\rm SP} > \frac{3}{2\pi} \frac{r_{\rm ion}}{l_B} \approx 0, 1...0, 2$$
 (4.51)

mit den Parametern dieser Arbeit. Die Sattelpunktnäherung des Gittergasmodells kann damit für alle mittleren Besetzungszahlen $n_i^{\text{SP}} > 0, 1 \dots 0, 2 |^{29}$ als sehr gut eingestuft werden. Man sieht an (4.51) auch die bei der Modellbildung (4.3) betonte Wichtigkeit, daß r_{ion} die kleinste Längenskala im System ist, und nicht l_B .

Für $l_B \longrightarrow \infty$ (entspricht $T \longrightarrow 0$) gehen laut (4.25) die n_i^{SP} entweder gegen 0 oder gegen 1, und die Sattelpunktnäherung ist ideal gültig. Für $l_B \longrightarrow 0$ (entspricht $T \longrightarrow \infty$) gilt die Sattelpunktnäherung nicht. In diesem Falle werden laut (4.41) zwar alle $\nabla \phi^{\text{ion,SP}} \neq 0$

²⁹Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei mit Verweis auf die Notation der Gleichung (4.51) betont, daß hier *nicht* $0, 2 > n_i^{\text{SP}} > 0, 1$ gemeint ist, sondern mit $0, 1 \dots 0, 2$ angedeutet wird, daß für verschiedene Parameter dieser Arbeit die rechte Seite von (4.51) auch verschiedene Werte annimmt.

unterdrückt und damit die Dichteverteilung der Ionen ideal homogen. Allerdings sind dann homogene Fluktuationen der Gesamtteilchenzahl N im Großkanonischen Ensemble ebenfalls sehr groß und (4.51) gilt nicht.

Gleichung (4.51) ist nur bedingt für eine Diskussion des Grenzfalls $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ geeignet. Man bedenke bei einer solchen Überlegung, daß sich mit $r_{\rm ion}$ auch die Anzahl der für die Teilchen zur Verfügung stehenden Plätze des Gittergases verändert, was Rückwirkungen auf die $n_i^{\rm SP}$ hat. Eine detaillierte Betrachtung zeigt, daß $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ in (4.51) auf $\rho > {\rm konst.}/(r_{\rm ion})^2 \longrightarrow \infty$ führt, wenn man den Anspruch aufrecht erhält, die dann ebenfalls gegen Null gehende maximale Modellauflösung von $2r_{\rm ion}$ beizubehalten. Man kommt in diesem Fall zum sogenannten *strong coupling limit*, ein Grenzfall, der in den Arbeiten [49, 52] beschrieben wird. $\rho \longrightarrow \infty$ bedeutet auch unendlich große elektrische Feldstärken, gegenüber denen thermische Energien vernachlässigbar klein sind. Letzteres hat dieser Grenzfall mit dem $T \longrightarrow 0$ Limes gemeinsam.

Gibt man sich in (4.50) mit einem niedrigeren Auflösungsvermögen x der Sattelpunktnäherung zufrieden, z. B. mit $x = l_B$, so erhält man als Gültigkeitsbereich

$$n_i^{\rm SP} > \frac{6}{\pi} \left(\frac{r_{\rm ion}}{l_B}\right)^3 \approx 0,02\dots 0,15$$

$$(4.52)$$

Gleichung (4.52) eignet sich auch für eine Analyse $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$, da in diesem Falle $n_i^{\rm SP}/(2r_{\rm ion})^3 \longrightarrow \rho(\vec{r})/q$ geht, dessen Wert nicht von $r_{\rm ion}$ abhängt.

Alternativ zu (4.52) bietet sich die Abschätzung an, wie groß ein Volumen x^3 höchstens sein darf, damit bei $x^3/(2r_{\rm ion})^3$ Gitterpunkten mit jeweils der Ladungsmenge $qn_i^{\rm SP}$ insgesamt weniger als eine Ionenladung q im Volumen x^3 enthalten ist. Eine Rechnung führt auf das Kriterium

$$n_i^{\rm SP} > \left(\frac{3}{2\pi}\right)^3 \cdot \left(\frac{r_{\rm ion}}{l_B}\right)^3 \approx 0,001\dots 0,009 \tag{4.53}$$

Dichten $n_i^{\text{SP}} \leq 0,001$ befinden sich außerhalb des in dieser Arbeit physikalisch interessanten Bereichs. Man kann daher zur Qualität der Sattelpunktnäherung bei den in dieser Arbeit verwendeten Parametern zusammenfassend sagen:

$$n_{i}^{\rm SP} > \begin{cases} 0, 1 \dots 0, 2 & \text{Sattelpunkt sehr gut} \\ 0, 001 \dots 0, 01 & \text{akzeptabel} \\ \text{sonst} & \text{physikalisch uninteressanter Bereich} \\ \text{immer} & r_{\rm ion} \neq 0 \end{cases}$$
(4.54)

Obwohl sich die Dichten $n_i^{\text{SP}} \leq 0,001$ in physikalisch uninteressanten räumlichen Bereichen befinden (weit weg vom Biopolymer mit $\rho_{\text{ext}}(\vec{r}) \neq 0$), müssen sie dennoch beachtet werden: Ist in diesen Bereichen wegen ihrer möglicherweise sehr großen räumlichen Ausdehnung ein erheblicher Bruchteil der beweglichen Ionen enthalten, so können sich dort auftretende Fehler über die Normierungsbedingung (4.23) auch auf die Gebiete höherer

Dichten übertragen. In dieser Arbeit gibt es die Bereiche extrem kleiner Dichten, sie sind aber nicht räumlich sehr groß und enthalten keinen erheblichen Anteil der Gesamtladung.

Für $n_i \approx 10^{-3} \dots 10^{-2}$, wo die Sattelpunktnäherung nach (4.54) noch recht gut gilt, sind die mittleren Teilchenabstände $\gg 2r_{\rm ion}$, so daß hier auch die für Punktteilchen gültige Poisson-Boltzmann-Gleichung (4.61) hinreichend genaue Ergebnisse liefert. Das ist der sogenannte *Weak Coupling Limes*, da hier die elektrischen Wechselwirkungen kleiner (aber nicht sehr viel kleiner) als die thermischen Wechselwirkungen sind, vgl. z. B. [35]. Zwei Bereiche sind damit für eine Untersuchung mit der Poisson-Boltzmann-Theorie (Abschnitt 4.2.5 bzw. [49, 52]) für punktförmige Teilchen geeignet:

elektr. WW.
$$\begin{cases} r_{\rm ion} = 0 \\ < \\ \not \ll \end{cases}$$
 thermische WW. ("weak coupling")
elektr. WW.
$$\begin{cases} r_{\rm ion} = 0 \\ \gg \end{cases}$$
 thermische WW. ("strong coupling")

Typische biologische Systeme liegen meist dazwischen, so daß $r_{ion} \neq 0$ berücksichtigt werden muß [6].

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Sattelpunktnäherung für voluminöse Gegenionen (4.26) ist dann sehr gut geeignet, wenn für die meisten von ihnen die elektrischen Wechselwirkungsenergien im Sinne von (4.49) größer als die thermischen Energien sind.

Der Wert der Näherung B (ab Seite 64) besteht vor allem darin, zwischen den beiden Bereichen in Gleichung (4.55) interpolieren zu können und beide Grenzfälle korrekt zu erfassen.

Fehler in den Besetzungszahlen n_i^{SP} können auch störend zum Großkanonischen Potential Ω_{μ_N} (4.47) beitragen. Diesen Beitrag zu quantifizieren ist sehr schwierig aber auch nicht notwendig. Während in diesem Abschnitt das Dichteprofil $n^{\text{SP}}(\vec{r})$ über (4.26) in einem einzigen Schritt ohne Referenzsystem bestimmt wurde, wird in Abschnitt 4.3 eine vergleichende Methode eingesetzt, die auf Differenzen des Großkanonischen Potentials von Teilsystemen mit schwach unterschiedlichen, externen Ladungsverteilungen ρ_{ext} beruht. Man darf davon ausgehen, daß die Fehler von Ω_{μ_N} in diesen sich sehr ähnlichen Teilsystemen von gleichem Vorzeichen und gleicher Größe sind, und sich beim direkten Vergleich gegenseitig weitgehend kompensieren. Das führt dann zu einem insgesamt präziseren Ergebnis und ist gerade auch dann wertvoll, wenn die Sattelpunktnäherung (4.26) nicht ideal gültig ist.

Zudem ist es für die praktische Berechnung von Ω_{μ_N} durchaus von Vorteil, wenn der Sattelpunkt nicht ideal scharf ist: Dann führen Dichteprofile mit kleinsten Fehlern, $n_i^{\text{SP}} + \delta n_i^{\text{SP}}$, über (4.47) nach wie vor zu einem zuverlässigen Ω_{μ_N} . Es ist dabei unerheblich, ob diese Fehler durch die numerische Lösung von (4.26) bedingt sind, oder durch eine kleine, nicht ideale Gültigkeit dieser Differentialgleichung selbst, z. B. durch die Sattelpunktnäherung oder durch Annahmen bei der Modellbildung. Beide Fehlertypen lassen sich in erster Näherung auf der rechten Seite von (4.26) durch eine von Null verschiedene "virtuelle" Ladung ausdrücken.

Ist der Sattelpunkt gut lokalisiert, d. h. bildet das Großkanonische Potential Ω_{μ_N} ein recht scharfes Maximum der Beiträge zur Zustandssumme \mathcal{Z}_{μ_N} , so ist $\mathcal{Z}_{\mu_N} \stackrel{\text{SP}}{=} \mathcal{A} \cdot \exp(-\beta \Omega_{\mu_N})$, wobei die Proportionalitätskonstante \mathcal{A} nur von der Breite des Maximums abhängt. Die Breite des Maximums wiederum ist im wesentlichen von l_B , d.h. von der Temperatur abhängig, die jedoch für alle in dieser Arbeit betrachteten Systeme gleich groß ist. Abhängigkeiten von der Geometrie der externen Ladungsverteilung ρ_{ext} spielen bei Systemen, die sich sehr ähnlich sind, keine Rolle. Damit ist

$$\mathcal{Z}_{\mu_N} \stackrel{\text{SP}}{=} \exp\left[-\beta(\Omega_{\mu_N} + C_0)\right] \tag{4.56}$$

Die Konstante $C_0(\mathcal{A})$ bleibt vorerst unbestimmt. Sie verhält sich "sub-leading", womit gemeint ist, daß sie im thermodynamischen Limes keine extensiven Größen beeinflußt. Mathematisch heißt das:

$$\lim_{\substack{N \to \infty \\ \text{elektr. Neutralität}}} \frac{\ln \mathcal{Z}_{\mu_N}}{N} \quad \text{ist unabhängig von } C_0 \quad (4.57)$$

Die Schreibweise mit der Konstanten C_0 wird jedoch aus rein technischen Gründen beibehalten, um in der Näherung B die Nebenbedingung der globalen elektrischen Systemneutralität zu beschreiben, vgl. z. B. Gleichungen (4.121 und 4.126).

Die Gleichung (4.56) besagt auch, daß es in Abschnitt 4.3 ausreichend sein wird, das Großkanonische Potential der Teilsysteme bis auf eine jeweils gleichgroße additive Konstante zu bestimmen. Deshalb braucht auch $\tilde{\mu}_N$ in Gleichung (4.47) nicht bekannt zu sein.

4.2.5 Analytisch lösbare Grenzfälle der Sattelpunktnäherung

Dieser Abschnitt beschreibt einen analytisch lösbaren Grenzfall der Näherung A. Diese analytische Lösung ist in Kapitel 5 ein wesentlicher Test für denselben numerischen Lösungsalgorithmus, der für die einander ähnlichen Differentialgleichungen der Näherung A (4.26) und der Näherung B (4.87) eingesetzt wird.

Die Verfügbarkeit analytischer Lösungen ist für die Differentialgleichung (4.26) auf wenige Spezialfälle beschränkt. Hierzu gehören nur die effektiv eindimensionalen Geometrien der externen Ladungsverteilung ρ_{ext} , wie Ebene, Zylinder und Kugel und jeweils nur im Grenzfall $r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$. Dabei wird vorausgesetzt, daß auch das den Gegenionen zugängliche Gebiet *G* die jeweilige Symmetrie berücksichtigt. Der Artikel [31] bietet eine ausführliche Einführung zu analytischen Lösungen.

Die Schwierigkeiten in mehreren Dimensionen betreffen nicht nur das formale Auffinden der allgemeinen Lösung, sondern insbesondere die Auswahl der richtigen Lösung zu gegebenen Randbedingungen. Im Eindimensionalen kann für $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ eine geschlossene

Lösung gefunden und an vorgegebene Randbedingungen angepaßt werden. Wesentlich hierfür ist, daß dort die globalen Bedingungen (4.23) und (4.4) auch lokal geschrieben werden können.

Für $r_{\rm ion} \neq 0$ ist es nicht möglich, eine geschlossene Lösung zu finden, weil die Integration der Differentialgleichung in der hier verwendeten Zylindersymmetrie zu einer Reihe von Errorfunktionen führt. Auch in anderen Geometrien sind hierzu keine analytischen Lösungen in der Literatur bekannt.

Die hier diskutierte analytische Lösung beschränke sich auf eine zylindersymmetrische externe Ladungsverteilung ρ_{ext} und ein entsprechend symmetrisches Gebiet G für die Gegenionen im Grenzfall $r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$. Dazu soll zunächst die Differentialgleichung (4.26) im Grenzfall $r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$ hergeleitet werden. In diesem Grenzfall verschwindet die im Ort diskrete, kubische Struktur des Gittergas-Gitters und die damit ggf. einhergehende Brechung der Symmetrie des physikalischen Problems.

Als Ausgangspunkt des Grenzübergangs $r_{ion} \rightarrow 0$ dient Gleichung (4.25). Für diesen Übergang vom Gittergas-Gitter zum Kontinuum wird die Ladungsdichte der Gegenionen am Sattelpunkt eingeführt:

$$\rho^{\mathrm{SP}}(\vec{r}) = q \cdot \lim_{\substack{V \to 0 \\ \vec{r} \in V}} \lim_{r_{\mathrm{ion}} \to 0} \frac{1}{V} \int_{\vec{r} \in V} n^{\mathrm{SP}}(\vec{r}) d^3r$$
(4.58)

Das Integral ist dabei die gesamte in einem kleinen Volumen V bei \vec{r} lokalisierte Ladung, von der hier angenommen sei, daß sie auch im Grenzfall $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ nicht unendlich groß sei. Für $(2r_{\rm ion})^3 \ll V$ hat das Integral in V eine Anzahl von $V/(2r_{\rm ion})^3$ Stützstellen, und im Limes (4.58) gilt dann mit (4.25):

$$\rho^{\rm SP}(\vec{r}) = q \cdot \lim_{\substack{V \to 0 \\ \vec{r} \in V}} \lim_{\substack{r_{\rm ion} \to 0 \\ \vec{r} \in V}} \frac{1}{V} \cdot \frac{V}{(2r_{\rm ion})^3} \cdot \frac{1}{1 + z_N^{-1} \cdot \exp\left(\beta q \phi^{\rm SP}(\vec{r})\right)}$$

$$= q \cdot \lim_{\substack{V \to 0 \\ \vec{r} \in V}} \lim_{\substack{r_{\rm ion} \to 0 \\ \vec{r} \in V}} \frac{1}{l_B^3} \cdot \frac{l_B^3}{(2r_{\rm ion})^3} \cdot z_N \cdot \exp\left(-\beta q \phi^{\rm SP}(\vec{r})\right)$$

$$= \frac{q \cdot z_{N,0}}{l_B^3} \cdot \exp\left(-\beta q \phi^{\rm SP}(\vec{r})\right)$$
(4.59)

In der zweiten Zeile von (4.59) divergiert der Nenner von 1/(1 + ...) und die Eins wird vernachlässigbar. Das macht die folgende Überlegung deutlich: Für $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ stehen auf dem Gitter des Gittergases beliebig viele Plätze *i* in beliebig geringem Abstand zueinander für die gleiche Anzahl N an Ionen zur Verfügung. Es muß deshalb in diesem Grenzfall auch $\langle n_i \rangle \longrightarrow 0 \quad \forall i$ gelten. In (4.25) ist dies nur möglich, wenn der Nenner divergiert. Dann ist dort die 1 gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigbar. Auch Gleichung (4.40) bestätigt dies im Grenzfall $\bar{n}_i \longrightarrow 0$.

J. Mertins, Dissertation 2006

In der dritten Zeile von (4.59) wird die Existenz des Limes gefordert, die nur dann gegeben ist, wenn die Fugazität z_N und $1/(2r_{\rm ion})^3$ für $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ in der gezeigten Art und Weise zu der Fugazität $z_{N,0}$ punktförmiger Teilchen zusammengefaßt werden können. Die Erweiterung mit der Konstanten l_B^3 sorgt dafür, daß $z_{N,0}$ wie z_N ebenfalls dimensionslos ist. (Der Index 0 am z_N steht für $r_{\rm ion} = 0$, und gelte in gleicher Weise auch für andere Größen.) $z_{N,0}$ wird über eine zu (4.23) analoge Bedingung für elektrische Neutralität bestimmt:

$$z_{N,0}$$
 so, daß $\int \left(\rho^{\mathrm{SP}} + \rho^{\mathrm{ext}}\right) d^3 r = 0$ (4.60)

Aus (4.59) ergibt sich mit der bei (4.25) erwähnten Diskussion die Differentialgleichung

$$\nabla^2 \phi^{\mathrm{PB}}(\vec{r}) + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \left(\rho^{\mathrm{ext}} + \frac{q \, z_{N,0}}{l_B^3} \cdot \exp\left(-\beta q \phi^{\mathrm{PB}}(\vec{r}) \right) \right) = 0 \tag{4.61}$$

Diese Differentialgleichung für punktförmige Gegenionen ist die sogenannte *Poisson-Boltzmann-Gleichung* (Index PB am ϕ) im Falle von nur einer Spezies an Gegenionen. Die Lösung zu dieser Differentialgleichung ist eindeutig zu gegebenen Randbedingungen [31], sofern sie existiert. Das in [31] verwendete Argument zu Existenz und Eindeutigkeit der Lösung ist auch auf (4.26) für $r_{\rm ion} \neq 0$ übertragbar.

In zylindersymmetrischen Fällen mit radialer Koordinate r ist der Laplace-Operator³⁰:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d}{dr} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d^2}{d(\ln r)^2}$$
(4.62)

Gleichung (4.61) wird damit zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung.

Aufgrund der Zylindersymmetrie kann die externe Ladungsverteilung ρ_{ext} durch lokale Randbedingungen an $\phi^{\text{PB}}(r)$ auf dem Rand von G ersetzt werden. Dies geschieht mit Hilfe des Gaußschen Flußsatzes. Sei r_I der innere Radius von G, und r_A der äußere. Den inneren Rand durchdringt überall gleichstark der Fluß der gesamten bezüglich Gexternen in r_I eingeschlossenen Ladungen, deren Anordnung für das folgende Argument linienförmig bei r = 0 angenommen werden kann. Die beweglichen Ionen sind außerhalb des inneren Randes symmetrisch verteilt und tragen zu diesem Fluß nicht bei. Sei $E^{\text{PB}}(r) = -d\phi^{\text{PB}}/dr$ das elektrische Feld³¹ und $\lambda < 0$ die Linienladungsdichte der bei r = 0 lokalisierten externen Ladungen. Dann ist

$$2\pi r_I \cdot E^{\rm PB}(r_I) = \frac{\lambda}{\epsilon_0 \epsilon_r} \tag{4.63}$$

 $^{^{30}}$ In dieser Arbeit ist das Symbol Δ Differenzen vorbehalten, vgl. Abschnitt 4.3.5 und Kapitel 5. Der Laplace-Operator wird deshalb immer als ∇^2 geschrieben.

³¹hier im quasi Eindimensionalen ohne Vektorpfeil.

Durch den äußeren Rand von G bei r_A darf aufgrund der Neutralitätbedingung (4.60) kein Fluß nach außen dringen, so daß dort überall lokal gilt:

$$E^{\mathrm{PB}}(r_A) = 0 \tag{4.64}$$

Es bietet sich wegen (4.62) die Einführung neuer, dimensionsloser Variablen an:

$$x \stackrel{\text{def}}{=} \ln\left(\frac{r}{l_B}\right)$$

$$\chi(x) \stackrel{\text{def}}{=} \beta q \phi^{\text{PB}} - 2x - \ln\frac{\beta q^2 z_{N,0}}{\epsilon_0 \epsilon_r l_B}$$
(4.65)

Mit der Schreibweise $d^2\chi/dx^2 = \chi''$ ergibt sich aus (4.61) und (4.65):

<u>Analytisch lösbarer Grenzfall in Zylindersymmetrie</u> $\chi''(x) + \exp(-\chi(x)) = 0$ (4.66)

mit den Randbedingungen:

$$\chi'(x_I) = -\frac{2l_B\lambda}{q} - 2$$
 und $\chi'(x_A) = -2$ (4.67)

Die Gleichung (4.66) ist ihrer Struktur nach eine Newtonsche Bewegungsgleichung in der "Zeit" x und dem "Potential" – $\exp(-\chi(x))$. Da keine "Reibung" vorhanden ist, kann das erste Integral mit Hilfe des Energiesatzes ausgeführt werden. Die zweite Integration erfolgt dann mit der Methode der Trennung der Variablen. Beachtenswert ist, daß die Randbedingungen (4.67) nicht von x_I oder x_A abhängen. Die Lösung zu (4.66) kann aufgrund der Beziehungen zwischen der Exponentialfunktion und dem Sinus in vielen verschiedenen Formen geschrieben werden, die zueinander äquivalent sind. Hier wird die folgende benutzt:

$$\chi(x) = 2\ln\left|\sin\left[\sqrt{-c_1/2} \ (x - c_2)\right]\right| - \ln(-c_1) \quad \text{mit} \quad c_1 < 0 \tag{4.68}$$

Die Größen c_1 und c_2 sind Integrationskonstanten. In der obigen Sprache des Newtonschen Problems ist c_1 die gesamte Systemenergie. $c_1 > 0$ gehört zu einem anderen Lösungszweig. Er ergibt sich, wenn man in (4.68) den Sinus durch den Sinus Hyperbolikus ersetzt. Dieser Lösungszweig beschreibt Systeme, in denen alle Gegenionen ungebunden sind (vgl. (4.78)) und wird in der vorliegenden Arbeit nicht diskutiert. $c_1 < 0$ entspricht dem Betrage nach hohen Linienladungsdichten

$$\lambda < -\frac{q}{l_B} \cdot \underbrace{\left(1 + \frac{1}{x_I - x_A - 1}\right)}_{\approx 0.697} \approx -0.0996 \, q/0.1 \, \text{nm} < 0 \tag{4.69}$$

Zum Vergleich: Für die DNA ist $\lambda \approx -0.6 q/0.1$ nm. Die Integrationskonstanten c_1 und c_2 erfüllen die Randbedingungen (4.67), wenn gilt:

$$f(c_1) \stackrel{\text{def}}{=} \tan\left[\sqrt{-c_1/2} (x_A - x_I)\right] - \sqrt{-2c_1} \cdot \frac{\chi'(x_A) - \chi'(x_I)}{2c_1 - \chi'(x_A)\chi'(x_I)} \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.70)$$

$$c_2 = x_A - \sqrt{-2/c_1} \cdot \arctan \frac{\sqrt{-2c_1}}{\chi'(x_A)}$$
 (4.71)

Das Aufinden der Nullstelle von $f(c_1)$ in (4.70) ist numerisch unproblematisch und mit einem einfachen Newton-Verfahren [58] möglich. In dieser Arbeit ist $r_I = 0,5$ nm, $r_A = 5$ nm (vgl. [18, 19]) und $l_B = 0,7$ nm. Mit diesen Werten ergibt sich für c_1 und c_2 in Abhängigkeit von λ die Tabelle 4.3.

Zusammenhang zwischen den Integrationskonstanten c_1 und c_2

$\lambda[q/0,\!1\mathrm{nm}]$	c_1	c_2
$\approx -0,0996$	0	$x_A + 1 \approx 2,966$
-0,4	-1,485	2,792
$-0,\!6$	-1,692	2,775
-0,8	-1,793	2,767
$^{-1,0}$	-1,853	2,762
$^{-1,2}$	-1,892	2,759
-1.4	-1,919	2,757
$-1,\!6$	-1,940	2,756
-1,8	-1,955	2,755

Tabelle 4.3: Numerisch gewonnene Werte für die Integrationskonstanten c_1 und c_2 der analytischen Lösung (4.68) zu den in dieser Arbeit benutzten Randbedingungen bei x_I und x_A .

Es stellt sich die Frage, welcher Anteil $I_q(r_q)$ der beweglichen Gegenionen innerhalb des Abstandes r_q zur Zylindermitte eingeschlossen ist:

$$I_{q}(r_{q}) = \frac{\int_{r_{I}}^{r_{q}} 2\pi r \rho^{\text{SP}}(r) dr}{\int_{r_{I}}^{r_{A}} 2\pi r \rho^{\text{SP}}(r) dr} = \frac{\int_{x_{I}}^{x_{q}} \exp(-\chi(x)) dx}{\int_{x_{I}}^{x_{A}} \exp(-\chi(x)) dx}$$
(4.72)

J. Mertins, Dissertation 2006

Die Definition von $I_q(r_q)$ als die innerhalb von r_q eingeschlossene Ladung ist zwar spezifisch für das zylindersymmetrische Beispielsystem "DNA mit Gegenionen", jedoch nicht auf $r_{\rm ion} = 0$ beschränkt. Die Größe I_q wird daher auch in Kapitel 6 für die Darstellung der numerischen Ergebnisse dieser Arbeit für Systeme mit $r_{\rm ion} > 0$ verwendet. Nach Umformung von (4.72) ergibt sich für den hier besprochenen Grenzfall $r_{\rm ion} = 0$ die

Nach Umformung von (4.72) ergibt sich für den hier besprochenen Grenzfall $r_{ion} = 0$ die Funktion $I_q(x_q)$:

Anteil der Gegenionen in $[x_I, x_q]$ für $r_{\text{ion}} = 0$

$$I_q(x_q) = 1 + \frac{q}{l_B\lambda} + \frac{q}{2l_B\lambda} \cdot \chi'(x_q) \qquad \text{beachte: } \lambda < 0 \tag{4.73}$$

mit den dimensionslosen Größen x und $\chi(x)$ nach (4.65).

 I_q ist eine monoton steigende Funktion zwischen $I_q(x_I) = 0$ und $I_q(x_A) = 1$ und in den Abbildungen 4.7 und 4.8 für verschiedene λ und verschiedene x_A logarithmisch in r (d. h. linear in x) aufgetragen.

Es können einige Grenzfälle betrachtet werden, von denen hier insbesondere $c_1 \longrightarrow 0$ (von unten, d. h. $c_1 < 0$) physikalisch interessant ist: $c_1 \longrightarrow 0$ in

$$\chi'(x) = \sqrt{-2c_1} \cdot \cot\left(\sqrt{\frac{-c_1}{2}}(x-c_2)\right)$$
 (4.74)

führt mit einer Taylorentwicklung des Sinus in cot(...) auf

$$\chi'_{c_1=0}(x) = \frac{2}{x - x_A - 1} \tag{4.75}$$

und

$$I_q^{c_1=0}(x_q) = 1 - \frac{x_I - x_A - 1}{x_I - x_A} \cdot \frac{x - x_A}{x - x_A - 1}$$
(4.76)

Für $x_A \longrightarrow \infty$ geht in (4.70) $c_1 \longrightarrow 0$, so daß einerseits im Argument des Tangens keine Polstelle liegt, andererseits der Tangens selbst gegen unendlich geht (wegen des zweiten Summanden in Gleichung 4.70). $x \longrightarrow \infty$ und $c_1 \longrightarrow 0$ in (4.74) führt auf $\cot(\ldots) \longrightarrow 0$ und bedeutet deshalb $\chi' \longrightarrow 0$, so daß hier insgesamt gilt:

$$\lim_{x_q \to \infty} \lim_{x_A \to \infty} I_q(x_q) = 1 - \frac{q}{l_b |\lambda|} < 1 \quad \text{für } T > 0 \tag{4.77}$$

Zur besseren Lesbarkeit ist hier das $\lambda < 0$ in Betragstriche gesetzt worden. Physikalisch bedeutet dies, daß sich immer ein Teil der Gegenionen im Unendlichen

J. Mertins, Dissertation 2006


Analytische Lösungen

Abbildung 4.7: Die roten Kurven^a zeigen die analytischen Lösungen (4.73) für verschiedene Linienladungsdichten $\lambda = -0, 4q/0, 1$ nm (untere Kurve) bis -1, 8q/0, 1 nm (obere Kurve) in Schritten von 0, 2q/0, 1 nm. Man beachte, daß die Kurven mit zunehmendem $|\lambda|$ ein Plateau ausbilden, das auch in endlich ausgedehnten Systemen ein Indiz der Skalentrennung (4.78) ist. Die DNA liegt mit einer Linienladungsdichte $\lambda_{\text{DNA}} \approx -0, 6q/0, 1$ nm im unteren Bereich der Kurvenschar. Die grüne Kurve zeigt den Grenzfall $c_1 = 0$ nach Gleichung (4.76). Für derart schwache Linienladungen bevorzugen die positiven Gegenionen aus entropischen Gründen nicht mehr die Nähe des negativ geladenen Biopolymers.

 a Im Schwarzweißbild sind die roten Kurven, die eine überwiegend abnehmende Steigung aufweisen, dunkler als die einzelne grüne Kurve.

aufhält, bildlich gesprochen dorthin verdampft, sofern die geometrischen Beschränkungen dies zulassen. Verantwortlich hierfür ist der damit verbundene Entropiegewinn für T > 0. Für sehr kleine $|\lambda|$ kann das Verdampfen alle Gegenionen des Systems betreffen. Die Grenze hierzu liegt bei $c_1 = 0$ und entspricht $\lambda = -q/l_B \approx -0,143q/0,1$ nm (vgl. 4.69 für $x_A \longrightarrow \infty$ und vgl. auch 4.75). Mathematisch warnt diese Eigenschaft von (4.75) davor, von vornherein ein bis ins Unendliche ausgedehntes Gebiet G für die Gegenionen anzusetzen.

Betrachtet man nicht den relativen, sondern den absoluten Anteil der abgedampften Ladung, so ergibt sich dieser zu q/l_B (pro Längeneinheit in Zylinderachsenrichtung). Er ist nicht von der Linienladungdichte λ abhängig. Man kann daraus schließen, daß die externe Ladung in großer Entfernung von den Gegenionen sehr gut abgeschirmt wird.



Grenzfall $x_A \longrightarrow 0$ der analytischen Lösung

Abbildung 4.8: Dieser Graph dient zur Veranschaulichung des Grenzübergangs $x_A \longrightarrow \infty$ nach Gleichung (4.77). Die drei obersten roten Kurven^a zeigen für festes $\lambda = -1, 8q/0, 1$ nm die Gleichung (4.73) für äußere Ränder $x_A = 50/7$ (oben, wie in Abb. 4.7), $x_A = 500/7$ (mitte) und $x_A = 50000/7$ (unten). Die dazugehörige obere horizontale blaue Linie stellt den Grenzwert nach (4.77) dar. Entsprechendes gilt für die unteren roten Kurven mit $\lambda = -0, 4q/0, 1$ nm und die grünen Kurven mit $c_1 = 0$. Für letztere geht $I_q \longrightarrow 0$ im Grenzfall $x_A \longrightarrow \infty$. Aufgrund der schon in Abbildung 4.7 beobachteten stärkeren Plateaubildung für größere $|\lambda|$ ist für diese auch die Konvergenz gegen die Grenzkurve für $x_A \longrightarrow \infty$ schneller. Man beachte, daß für große $|\lambda|$ der genaue Wert von x_A offenbar kaum Einfluß auf den inneren Bereich x < 2 hat, wo sich aber der größte Teil der Ladung befindet. vgl. auch mit (4.78).

^a Im Schwarzweißbild sind die roten Kurven, die eine überwiegend abnehmende Steigung aufweisen, dunkler als die grünen Kurven, die eine zunehmende Steigung aufweisen.

Skalentrennung;Übergang gebundene \leftrightarrow ungebundene IonenDie Gegenionen halten sich im wesentlichen in zwei Bereichen auf:
vergleichsweise nahe an ρ_{ext} , um abzuschirmen, und im Unendli-
chen. Man kann hier von einer Skalentrennung sprechen, oder von
einem Übergang von gebundenen zu ungebundenen Gegenionen,
vgl. Abb. 4.8.
Es gibt experimentelle Hinweise, daß dieser Übergang vom Ionen-
volumen abhängt [57], vgl. Abschnitt 6.1.(4.78)

Die Bemerkung (4.78) sollte jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Dichte der Gegenionen, $\rho(r)$, für $r \longrightarrow \infty$ monoton gegen Null fällt. Die Aussage (4.78) gilt auch im Falle voluminöser Ionen, da für größer werdende r und kleiner werdende $\rho(r)$ das Volumen der Ionen an Bedeutung verliert und durch punktförmige Teilchen ersetzt werden darf.

Einige Arbeiten, z. B. [28], werten die Wendepunkte der Graphen aus Abbildung 4.7 aus. Sie vergleichen den Anteil der Gegenionen, der sich näher an ρ^{ext} befindet als der Wendepunkt mit einem Ladungs-Kondensat, das einige Theorien beinhalten (vgl. Abbildung 3.1), und sie ordnen den Ort des Wendepunktes dessen räumlicher Ausdehnung zu. In dieser Arbeit wird aus drei Gründen auf eine derartige Auswertung verzichtet: Erstens geht die vorliegende Theorie nicht von einer Ladungskondensation³² aus. Zweitens ist die Lage der Wendepunkte von der Geometrie des Gebietes *G* abhängig, insbesondere von dessen äußerer Grenze x_A (vgl. Abb. 4.8), für größere $|\lambda|$ sogar sehr empfindlich. Dies schränkt die unmittelbare Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Autoren bezüglich der exakten Lage des Wendepunktes stark ein. Drittens ist eine zuverlässige Auswertung numerischer Resultate, auch wenn diese nur kleine Fehlergrenzen aufweisen, bezüglich der Lage des Wendepunktes nur bedingt möglich, weil sich die Steigung der Graphen in einem recht großen Bereich um den Wendepunkt kaum ändert (vgl. Abb. 4.7).

4.3 Näherung B: Mittlere Besetzungszahlen $\langle n_i \rangle$ über Großkanonische Potentiale $\Omega^i_{\mu_N}$ von Teilsystemen

Dank der gründlichen Besprechung der Näherung A in Abschnitt 4.2 geht die Herleitung der Näherung B jetzt vergleichsweise schnell. Das hier Besprochene bildet den Kern dieser Arbeit.

Der besondere Wert der Näherung B liegt in ihrer Fähigkeit, zwischen den beiden Grenzfällen des "weak coupling" und des "strong coupling" (4.55), [49] zu interpolieren. Das ist für biologische Systeme wichtig, weil sie mit relativ großen elektrischen Feldern und effektiven Ionenradien oft in diesem Zwischenbereich liegen. Die Nährung B reproduziert die erwähnten Grenzfälle (4.55) korrekt und kann weiter verallgemeinert werden (Abschnitt 4.4), theoretisch bis zur exakten Berechnung der Zustandssumme.

Die Näherung B berücksichtigt per Konstruktion das sogenannte Austausch- bzw. Korrelationsloch der Gegenionen. Es beschreibt den Effekt einer verringerten Gegenionendichte in unmittelbarer Umgebung eines Gegenions und wird durch dessen repulsive Kräfte verursacht. Hierzu tragen elektrostatische, mechanische (Ionenvolumen!) und entropische Kräfte bei. Die Näherung B berücksichtigt alle diese Effekte, unabhängig von ihren jeweiligen Reichweiten. Eine graphische Darstellung des Austauschlochs enthält Abbildung 6.10 auf Seite 140.

³²Zum Begriff der Kondensation siehe Seite 6.

4.3.1 Zerlegung in Teilsysteme

Wie auf Seite 44 angekündigt, wird hier der Rechenschritt (4.21), das Bilden der Ableitungen $\partial/\partial h_i$, bereits vor der Hubbard-Stratonovich-Transformation (4.17) durchgeführt. Dadurch läßt sich die Eigenschaft $n_i \in \{0, 1\}$ der Besetzungszahlen n_i in größerem Ausmaß ausnutzen als in der Näherung A. Gleichung (4.21) angewendet auf (4.14) ergibt für den Erwartungswert der Besetzungszahl an der Stelle $\vec{r_i}$:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\mu_N}} \cdot \sum_{\{n_i\}} n_i \exp\left(-\beta \mathcal{H}_{\mu_N}\right) \qquad n_i \in \{0, 1\} \ \forall i \tag{4.79}$$

In (4.79) ist entweder $n_i = 1$ oder $n_i = 0$, und $n_i = 0$ trägt nicht zu der Besetzungszahl $\langle n_i \rangle$ bei:

Zentrale Interpretation

Die Summe in (4.79) kann als die Zustandssumme $\mathcal{Z}^{i}_{\mu_{N}}$ eines Systems betrachtet werden, das bei $\vec{r_{i}}$ eine zusätzliche, nicht bewegliche Ionenladung q besitzt. Sie blockiert die Gittergas-Zelle bei $\vec{r_{i}}$ auch für die (4.80) beweglichen Ionen. Diese Ladung q verhält sich bei $\vec{r_{i}}$ deshalb wie eine zusätzliche externe Ladung.

Die zusätzliche externe Ladung q kann in die Hamiltonfunktion (4.7) problemlos eingefügt werden, weil dort keine widersprechenden Beschränkungen an Geometrie oder Vorzeichen der externen Ladungsverteilung ρ_{ext} bestehen. Damit steht für $\mathcal{Z}^i_{\mu_N}$ der ganze in Abschnitt 4.2 für die Näherung A entwickelte Formalismus zur Verfügung.

Die Interpretation von $\sum_{\{n_i\}} n_i \exp(-\beta \mathcal{H}_{\mu_N})$ als System mit einer zusätzlichen externen Ladung erläutert Abbildung 4.9.

Für die Berechnung von $\langle n_i \rangle$ werden mit (4.79) jedoch über die Näherung A hinaus zusätzliche Informationen über das Gesamtsystem für den Gitterplatz $\vec{r_i}$ berücksichtigt. Das beinhaltet vor allem zusätzliche Informationen über die Gegenion-Gegenion Korrelationen, denn die Sattelpunktnäherung der Zustandssumme $Z^i_{\mu_N}$ beschreibt die Verteilung der Gegenionen bei $\vec{r_j} (\neq \vec{r_i})$ unter der Nebenbedingung, daß sich sicher ein Gegenion bei $\vec{r_i}$ befindet.

Die Verarbeitung der zusätzlichen Informationen verdeutlicht auch eine Betrachtung des gestiegenen rechnerischen Aufwandes: Während für die Näherung A noch die Sattelpunktnäherung einer einzigen Zustandssumme ausreichte, um die erwarteten Besetzungszahlen für alle Zellen des Gittergases zu berechnen, so zeichnet sich schon hier ab, daß für die Näherung B jeweils eine Zustandssumme für *jede* mögliche Position der im Sinne von (4.80) zusätzlichen externen Ladung ausgewertet werden muß. Das entspricht der Auswertung einer Zustandssumme pro Gitterzelle im Gebiet G. Die einzelnen Berechnungen von $Z^i_{\mu_N}$ unterscheiden sich voneinander jeweils nur um den Ort $\vec{r_i}$



Veranschaulichung der Interpretation (4.80)

Abbildung 4.9: Für die Näherung B werden Systeme in einem Gittergasmodell betrachtet, bei denen neben dem Biopolymer (braune Quadrate bzw. mittlere Graustufe) noch eine weitere externe, feste Ionenladung (schwarzes Quadrat) vorhanden ist. Die Verteilung der (N-1) beweglichen Ionen (hellblaue bzw. hellgraue Kreise) wird in Sattelpunktnäherung nach Näherung A (4.26) berechnet. (Nicht zu verwechseln mit der Näherung A angewendet auf die Situation der Abbildung 4.3 auf Seite 32.)

der zusätzlichen unbeweglichen Ladung. Der mit der Näherung B verbundene Mehraufwand zur Berechnung der Ladungsverteilung des ursprünglichen Gesamtsystems stellt, vom numerischen Aufwand aus betrachtet, kein Problem dar, auch deshalb nicht, weil sich die einzelnen Systeme sehr ähnlich sind. So war die Auswertung der Zustandssumme (4.8) in Näherung A über die Lösung der Gleichung (4.26) mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Verfahren in wenigen Minuten möglich.

Ein Vergleich mit der von der kontinuierlichen Variablen \bar{n} abhängigen Zustandssumme (4.42) ergibt, daß ein Ansatz über die effektive Hamiltonfunktion (4.43) die Zerlegung (4.80), und damit die obenstehenden Betrachtungen, nicht erlaubt hätte.

Sei analog zu (4.80) $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,i}$ die Zustandssumme eines Systems mit $n_i = 0$. Dies ist ein System mit einem ladungsfreien, aber für die beweglichen Ionen blockierten Gitterplatz bei $\vec{r_i}$, also mit einer Leerstelle. Offenbar gilt exakt

$$\mathcal{Z}_{\mu_N} = \mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,i} + \mathcal{Z}_{\mu_N}^i \tag{4.81}$$

weshalb hier die Zustandssummen mit einem oberen Index als *Teilsysteme* oder *Teilsummen* bezeichnet werden sollen³³. Gleichung (4.81) eingesetzt in (4.79) ergibt

³³Die Notation $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{i}$ "kann dabei als Abkürzung der ausführlicheren Notation $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{1,i}$ " betrachtet werden.

$$\langle n_i \rangle = \frac{Z^i_{\mu_N}}{Z_{\mu_N}} = \frac{1}{1 + Z^{0,i}_{\mu_N} \cdot (Z^i_{\mu_N})^{-1}}$$
(4.82)

Es ist wichtig, das \mathcal{Z}_{μ_N} im ersten Schritt von (4.82) nicht nur als von *i* unabhängigen Normierungsfaktor zu betrachen, sondern auch den zweiten Schritt zu der Form $\langle n_i \rangle = 1/(...)$ durchzuführen. So ist stets garantiert, auch wenn die Zustandssummen $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,i}$ und $\mathcal{Z}_{\mu_N}^i$ nur genährt bekannt sind, daß gilt:

$$0 \leq \text{N"aherung für } \langle n_i \rangle \leq 1$$
 (4.83)

Wie am Ende des Abschnitts 4.3.2 rückblickend deutlich wird, ist die äußere Form 1/(...) von (4.82) auch der Hauptgrund dafür, daß sich in die Näherung B für punktförmige Teilchen, wie sie [20] in einem Kontinuumsmodell vorstellt, das Ionenvolumen nicht nachträglich integrieren läßt.

Die Behandlung der beiden Zustandssummen in (4.82) erfolgt von nun an separat. Während für $\mathcal{Z}^i_{\mu_N}$ eine Sattelpunktnäherung erfolgt, wird $\mathcal{Z}^{0,i}_{\mu_N}$ zunächst auf \mathcal{Z}_{μ_N} zurückgeführt.

Für diese verschiedenen Vorgehensweisen gibt es auch einen physikalischen Grund: Während in $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,i}$ das externe Potential gegenüber \mathcal{Z}_{μ_N} nicht modifiziert wird (die Leerstelle schränkt dort lediglich das Gebiert *G* der Gegenionen ein), ist in $\mathcal{Z}_{\mu_N}^i$ eine weitere unbewegliche Ladung mit langreichweitigem Coulomb-Potential vorhanden, zusätzlich zu denen, die das externe Potential ϕ^{ext} erzeugen. Diese wird gegenüber dem System \mathcal{Z}_{μ_N} größere Veränderungen verursachen als die Leerstelle in $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,i}$.

Zunächst wird $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,i}$ ausgerechnet. Wegen der geringen Unterschiede zwischen dem Teilsystem mit Leerstelle und dem Gesamtsystem wird angestrebt, diese Leerstelle als kleine Abweichung zu dem Gesamtsystem zu beschreiben. Die zu dem Teilsystem $\mathcal{Z}^{0,i}$ gehörende Hamiltonfunktion ist (vgl. Gleichung 4.7):

$$\mathcal{H}_{\mu_N}^{0,i} = \mathcal{H}_{\mu_N} - n_i \cdot \left(\frac{l_B}{\beta} \cdot \sum_{j(\neq i)} \frac{n_j}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + (q\phi^{\text{ext}}(\vec{r}_i) - \bar{\mu}_N) \right)$$
$$= \mathcal{H}_{\mu_N} - n_i \cdot (q\phi_i - \mu_N)$$
(4.84)

Dabei wurde von der Hamiltonfunktion \mathcal{H}_{μ_N} des Gesamtsystems der energetische Beitrag der Zelle bei $\vec{r_i}$ subtrahiert, denn dieser Platz soll in $\mathcal{H}_{\mu_N}^{0,i}$ unbesetzt sein (es sei auf die Doppeltzählungen in $\sum_{i,j} \dots$ in (4.7) hingewiesen). Die Summe über die $j \neq i$ ist in der ersten Zeile von (4.84) als das elektrische Potential bei $\vec{r_i}$, hervorgerufen durch die übrigen Ionen, interpretiert worden³⁴. Die in der ersten Zeile von (4.84) erfolgte Verwendung von $\bar{\mu}_N$ statt μ_N wird durch die additive Renormierung, wie sie unmittelbar vor

³⁴Additive Konstanten zu diesem Potential spielen im folgenden keine Rolle.

Gleichung (4.7) besprochen worden ist, verursacht (Ausschluß von $j \neq i$ in der Summe in (4.84)).

Fragen nach der Menge der im System befindlichen Ladungen erübrigen sich vor der Bildung der Zustandssumme, weil diese über alle möglichen Systemkonfigurationen summiert. Ähnliches gilt für die Entropie, die in der Gittergas-Hamiltonfunktion nicht vorkommt.

Die Hamiltonfunktion $\mathcal{H}_{\mu_N}^{0,i}$ hängt nicht von n_i ab, denn der zweite Summand in (4.84) ist mit anderem Vorzeichen ebenfalls in \mathcal{H}_{μ_N} (Gleichung 4.7) enthalten. Mit (4.84) gilt nun:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\mu_{N}}^{0,i} &= \sum_{\{n_{j}\}_{j} \neq i} \exp\{-\beta \mathcal{H}_{\mu_{N}}^{0,i}\} \\ &= \sum_{\{n_{j}\}_{j \neq i}} \exp\{\beta n_{i}(q\phi_{i} - \mu_{N})\} \cdot \exp\{-\beta \mathcal{H}_{\mu_{N}}\} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{\{n_{j}\}} \exp\{\beta n_{i}(q\phi_{i} - \mu_{N})\} \cdot \exp\{-\beta \mathcal{H}_{\mu_{N}}\} \\ &= \frac{\mathcal{Z}_{\mu_{N}}}{2} \cdot \langle \exp\left(\beta n_{i}(q\phi_{i} - \mu_{N})\right) \rangle \\ &\stackrel{\mathrm{SP}}{\approx} \frac{\mathcal{Z}_{\mu_{N}}}{2} \cdot \exp\left(\beta n_{i}^{\mathrm{SP}}\left(q\phi_{i}^{\mathrm{SP}} - \mu_{N}\right)\right) \end{aligned}$$
(4.85)

Der Faktor 1/2 in der zweiten Zeile entsteht durch die Aufhebung der Summationsbeschränkung $j \neq i$, die möglich ist, weil (4.84) nicht von n_i abhängt. Dadurch kann die Summe als Erwartungswert der Exponentialfunktion im Gesamtsystem \mathcal{Z}_{μ_N} interpretiert werden, der in der Näherung A (4.26) bereits bestimmt worden ist. Analog zu den Gleichungen (4.79) und (4.80) gilt auch der Zusammenhang $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,i} = \mathcal{Z}_{\mu_N} \cdot \langle 1 - n_i \rangle$, der für die Analogie (4.94) und die Verallgemeinerungen des Abschnitts 4.4 jedoch weniger geeignet ist als (4.85).

Es soll nun der Term $\mathcal{Z}^i_{\mu_N}$ bestimmt werden. Über eine Sattelpunktnäherung und Gleichung (4.47) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\mu_{N}}^{i} &= \sum_{\{n_{j}\}_{j} \neq i} \exp\{-\beta \mathcal{H}_{\mu_{N}}^{i}\} \\ &\stackrel{\mathrm{SP}}{\approx} \exp\{-\beta (\Omega_{\mu_{N}}^{i} + C_{0}^{i})\} \\ &\approx \exp\{-\beta (\Omega_{\mu_{N}}^{i} + C_{0})\} \end{aligned} \qquad \text{Sattelpunktnäherung und Gl. (4.47)} \\ &\approx \exp\{-\beta (\Omega_{\mu_{N-1}}^{i} + C_{0})\} \end{aligned} \qquad \text{vgl. Diskussion der Gl. (4.56)} \\ &\stackrel{\mathrm{TL}}{\approx} \exp\{-\beta (\Omega_{\mu_{N-1}}^{i} + C_{0})\} \end{aligned} \qquad \text{Thermodynamischer Limes}$$

$$(4.86)$$

Die einzelnen Schritte in Gleichung (4.86) werden nun ausführlich erläutert: Die Berechnung des Großkanonischen Potentials Ω^i des Teilsystems \mathcal{Z}^i erfolgt analog zu der Berechnung des Großkanonischen Potentials Ω des Gesamtsystems \mathcal{Z} in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2. Die wichtigsten Schritte waren dort die Differentialgleichung (4.26) und die Gleichung (4.47). Das Teilsystem \mathcal{Z}^i unterscheidet sich von dem Gesamtsystem \mathcal{Z} nur dadurch, daß in \mathcal{Z}^i eine der in \mathcal{Z} beweglichen Gegenionen am Ort \vec{r}_i fixiert ist. Analog zu der Differentialgleichung (4.26) ergibt sich für dieses System so die Differentialgleichung

$$\nabla^2 \phi^{\text{SP},i}(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\rho_{\text{ext}}(\vec{r}) + q\delta(\vec{r} - \vec{r_i}) + \frac{q\sum_{j \in G \setminus i} \delta(\vec{r} - \vec{r_j})}{1 + \exp\left[\beta(q\phi^{\text{SP},i}(\vec{r}) - \mu_{N-1}^i)\right]} \right)$$
(4.87)

Der Term $q\delta(\vec{r} - \vec{r_i})$ steht in (4.87) für das bei $\vec{r_i}$ fixierte, unbewegliche Gegenion, und die Einschränkung $G \setminus i$ (lies: Gebiet G ohne Gitterplatz $\vec{r_i}$) berücksichtigt, daß die beweglichen Gegenionen das unbewegliche nicht durchdringen können. Die Indizes am μ beschreiben, daß eines der Gegenionen am Ort $\vec{r_i}$ fixiert ist und im Mittel N-1 weitere bewegliche Ionen im System vorhanden sind (Randbedingung globaler elektrischer Neutralität).

Zwischen der Lösung $\phi^{\text{SP},i}$ von Gleichung (4.87) und den dazugehörigen Erwartungswerten $n^{\text{SP},i}$ besteht ein zu Gleichung (4.25) analoger Zusammenhang:

$$n_{j}^{\text{SP},i} = \frac{1}{1 + \exp\left[+\beta \left(q\phi_{j}^{\text{SP},i} - \mu_{N-1}^{i}\right)\right]} \qquad i \neq j$$
(4.88)

Die Berechnung von Ω^i analog zu (4.47) kann nun selbsterklärend erfolgen.

Die Vernachlässigung der Abhängigkeit der Konstanten C_0^i von i in Gleichung (4.86) ergibt sich aus der Diskussion von Gleichung (4.47): Die Breite des Sattelpunktes wird im wesentlichen von der Temperatur bestimmt. Das Chemische Potential μ_{N-1}^i ist das Chemische Potential zu mittlerer elektrischer Ladungsneutralität in einem System mit einer unbeweglichen Ladung bei \vec{r}_i und im Mittel (N-1) beweglichen Ladungen. Es muß von μ_N unterschieden werden, das die mittlere elektrische Neutralität in einem System ohne unbewegliche Ladungen festlegt. Der Unterschied zwischen μ_{N-1}^i und μ_N ist jedoch vernachlässigbar klein und verschwindet im Thermodynamischen Limes ganz:

$$\mu_{N-1}^{i} \xrightarrow{\mathrm{TL}} \mu_{N} \qquad \forall i \tag{4.89}$$

Dadurch wird es über Gleichung (4.86) möglich, $\mathcal{Z}^{i}_{\mu_{N}}$ über die Bedingung mittlerer Ladungsneutralität des dazugehörigen Teilsystems auszurechnen, ohne μ_{N} kennen zu müssen.

Mit der von $\vec{r_i}$ unabhängigen Konstanten

$$K \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\mathcal{Z}_{\mu_N}}{2} \tag{4.90}$$

und der Abkürzung

$$b^{i} \stackrel{\text{def}}{=} \beta n_{i}^{\text{SP}} (q \phi_{i}^{\text{SP}} - \mu_{N})$$
$$= \beta \left(e_{i}^{\text{SP}} - \mu_{N} n_{i}^{\text{SP}} \right) \qquad \text{mit Gl. (4.44) am Sattelpunkt}$$
(4.91)

ergibt sich mit den Gleichungen (4.86) und (4.84) nun insgesamt:

$$\underline{\operatorname{ung } \mathbf{B}} \\ \langle n_i \rangle \approx \frac{1}{1 + K \cdot \exp\left[\beta \Omega^i_{\mu^i_{N-1}} + b^i\right]}$$
(4.92)

 mit

Näher

$$K$$
 so, daß $\sum_{i} \langle n_i \rangle = N$ (elektr. Neutralität) (4.93)

Die Normierung von K erfolgt so, daß die Bedingung mittlerer elektrischer Neutralität im Gesamtsystem erfüllt ist, und bietet eine Möglichkeit, \mathcal{Z}_{μ_N} ohne Sattelpunktnäherung im Gesamtsystem, wie sie Näherung A benutzt, zu bestimmen. Die Funktion (4.91), $b^i(n_i^{\text{SP}})$, ist bereits von der Näherung A her bekannt und in Abbildung 4.10 graphisch dargestellt.

Es reicht für Gleichung (4.92) aus, Ω^i bis auf eine additive Konstante zu kennen, da diese Konstante in K vor der Normierung (4.93) hineingezogen werden kann, vgl. auch Gleichung (4.47).

Für die Terme Ω^i und b^i in (4.92) gibt es anschauliche physikalische Interpretationen: Nach [40] ist $(\Omega^i - \Omega^j)$ diejenige Arbeit, die an der bei $\vec{r_j}$ befindlichen unbeweglichen Ladung q verrichtet werden muß, um sie in einem thermostatischen reversiblen Prozeß (d.h. "unendlich langsam") im Medium der Gegenionen nach $\vec{r_i}$ zu bringen.

Das b^i ist in (4.92) in einigen Fällen vernachlässigbar, insbesondere für kleine Ionen, vgl. auch Abbildung 4.10: Für $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ geht auch das Ionenvolumen $V \longrightarrow 0$ und somit $b^i \longrightarrow 0$, was auch $n_i^{\rm SP} \longrightarrow 0$ impliziert. Eine andere, direktere Argumentation für $n_i^{\rm SP} \longrightarrow 0$ (und $b^i \longrightarrow 0$), falls $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ ist in Abschnitt 4.3.2 enthalten.

Ein Vergleich von (4.92) mit (4.25) führt zu der Erkenntnis:

Der lokale Korrekturterm b^i b_i als Funktion von n^{SP}_i 0.5 0.5 -1 0.2 0.4 n^{SP}_i

Abbildung 4.10: Der Graph zeigt die Funktion (4.91). Konstante Anteile können in die Konstante K in (4.92) aufgenommen werden, so daß lediglich Änderungen von b^i von Belang sind. Für mäßig große Dichten $0 < n_i^{\rm SP} < 0,5$ ist die Abweichung des Graphen von einem mittleren Wert von ca. 0,15 sehr viel kleiner als die thermische Energie, und erst recht sehr viel kleiner als die Ortsabhängigkeit des Großkanonischen Potentials Ω^i in (4.92) für die Systeme dieser Arbeit, wie sich später in Kapitel 6 bestätigen wird. Für sehr große Dichten $n_i^{\rm SP} > 0,7$ wird zwar die Abhängigkeit von b^i von der Dichte (und damit vom Ort) selbst deutlich größer, jedoch verliert die Exponentialfunktion im Nenner von (4.92) für große Dichten ebenso deutlich an Einfluß, so daß b^i auch in diesem Falle auf Gleichung (4.92) einen geringeren Einfluß hat, als es diese Abbildung suggeriert.

Elektrisches vs. Thermodynamisches Potential

Während die Näherung A die Ladungen in elektrischen Potentialen betrachtet, verwendet die Näherung B in einer ansonsten identischen (4.94) Gleichung thermodynamische Potentiale.

Mit den Erwartungswerten n_i^{SP} der Näherung B aus Gleichung (4.92) kann nun das Großkanonische Potential Ω des Gesamtsystems über Gleichung (4.47) in einer über die Näherung A hinausgehenden Genauigkeit³⁵ bestimmt werden. Anschließend kann mit Gleichung (4.48) das Aufstellen eines genaueren effektiven Kraftgesetzes zwischen zwei Biopolymeren erfolgen.

 $^{^{35}\}mathrm{vgl.}$ Seite 73.

4.3.2 Der Grenzfall $r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$

Der Grenzfall $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ ist in zweierlei Hinsicht interessant: Zum einen reproduziert er einen bereits veröffentlichten Teilaspekt dieser Theorie [20], der nicht mit einem Gittergas, sondern mit einem Kontinuumsmodell hergeleitet worden ist. Dieses Kontinuumsmodell³⁶ basiert von vornherein auf punktförmigen Teilchen und konnte bisher nicht um voluminöse Teilchen erweitert werden. In diesem Abschnitt werden mögliche Gründe hierfür deutlich, was zweitens die Wichtigkeit der diskreten Variablen $n_i \in \{0, 1\}$ für die Herleitung von Näherung B nochmals betont. Zudem ist für $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ ein direkter Vergleich mit der analytischen Lösung (4.73) der Näherung A möglich.

Für $r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$ stehen auf dem Gitter des Gittergases beliebig viele Plätze *i* in beliebig geringem Abstand zueinander für die gleiche Anzahl *N* an Ionen zur Verfügung. Es muß deshalb in diesem Grenzfall auch $\langle n_i \rangle \longrightarrow 0 \quad \forall i$ gelten, so daß die tatsächliche Teilchenzahl pro Volumen erhalten bleibt:

$$r_{\rm ion} \longrightarrow 0$$
 und $\frac{\langle n_i \rangle}{(2r_{\rm ion})^3} \longrightarrow \text{konstant}$ (4.95)

 $r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$ bedeutet damit in (4.92), daß die Konstante $K \longrightarrow \infty$ geht, und $\langle n_i \rangle \longrightarrow 0$. Damit ergibt sich:

$$\langle n_i \rangle \approx K^{-1} \cdot \exp\left(-\beta \Omega^i\right) \quad \text{für } r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$$

$$(4.96)$$

Für die Berechnung von Ω^i muß dann eine entsprechend vereinfachte Differentialgleichung gelöst werden (vgl. 4.61):

$$\nabla^2 \phi^{\mathrm{PB}}(\vec{r}) + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \left(\rho^{\mathrm{ext}} + q\delta(\vec{r} - \vec{r_i}) + \frac{q \, z_{N,0}}{l_B^3} \cdot \exp\left(-\beta q \phi^{\mathrm{PB}}(\vec{r})\right) \right) = 0 \quad (4.97)$$

Die Gleichung (4.96) erhält man auch, wenn in (4.79) das $Z_{\mu N}$ nicht nach (4.81) in Teilsysteme aufgeteilt wird, sondern stattdessen als eine vom Ort \vec{r}_i unabhängige Konstante betrachtet wird, deren Wert die Normierungsbedingung $\sum \langle n_i \rangle = N$ bestimmt. Das wirft die Frage auf, was an diesem Vorgehen für $r_{\rm ion} \neq 0$ ungeschickt ist. Einerseits fehlt in diesem Falle die im zweiten Teil der Gleichung (4.82) intrinsische Garantie (4.83), daß die Besetzungszahlen auch nach einer Sattelpunktnäherung von $\mathcal{Z}_{\mu_n}^i$ stets ≤ 1 sind. Andererseits macht Gleichung (4.81) deutlich, daß in dem $\mathcal{Z}_{\mu N}$ in (4.79) ebenfalls der Term $\sum_{\{n_i\}} n_i \exp(-\beta \mathcal{H}_{\mu N})$ enthalten ist. Mit dem für Punktteilchen beschriebenen Vorgehen würde dieser Term zweimal unterschiedlich behandelt werden: einmal als Teil der Normierungskonstanten, das andere Mal via Ω^i . Für $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ ist dieses Vorgehen legitim, weil dort $\mathcal{Z}^{0,i} \gg \mathcal{Z}^i$ wird, für $r_{\rm ion} \neq 0$ ist es jedoch nicht gerechtfertigt.

Das wird auch durch eine andere Überlegung deutlich: Gelte (4.96) auch für $r_{\rm ion} \neq 0$.

³⁶von den Autoren wegen der zusätzlichen unbeweglichen Ladung irreführend "test charge theory" genannt. Irreführned deshalb, weil eine "test charge" üblicherweise den Limes $q \longrightarrow 0$ impliziert.

Dann ist wegen nur endlich vieler Beiträge zur Normierung $\sum_i \langle n_i \rangle = N$ auch K endlich (im Widerspruch zu obiger Herleitung von (4.96)). Der funktionale Zusammenhang zwischen $\langle n_i \rangle$ und Ω^i garantiert dann nicht mehr die notwendige Beschränkung der $\langle n_i \rangle$ nach oben auf 1. Die Gleichung (4.92) befolgt im Gegensatz dazu diese Beschränkung nach oben intrinsisch. Das ist notwendig, denn die Ω^i werden nicht exakt, sondern nur in der Sattelpunktnäherung eines Teilsystems bestimmt. Gibt es z. B. einen räumlich sehr großen Bereich sehr kleiner Dichten, wo diese Näherung nach (4.54) Schwächen zeigt, und wird dort die tatsächliche Dichte unterschätzt, kann die Normierungsbedingung $\sum_i \langle n_i \rangle = N$ in (4.96) dazu führen, daß in Bereiche hoher Dichte $\langle n_i \rangle \approx 1$ zusätzlich Ladung gelangt. Dies kann dann dort insgesamt und ungewollt zu $\langle n_i \rangle > 1$ führen.

Damit ist der wichtigste Grund gefunden worden, warum die Herleitung von (4.96) aus [20] *keine* Möglichkeit bietet, das Ionenvolumen zusätzlich zu berücksichtigen. Das für die Berücksichtigung des Ionenvolumens notwendige Aufteilen der Zustandssumme in Teilsysteme (4.81) ist wiederum nur durch die diskreten Variablen $n_i \in \{0, 1\}$ des Gittergasmodells möglich.

4.3.3 Grenzübergang zu Näherung A

Um den Grenzübergang zwischen Näherung A und Näherung B zu verdeutlichen, soll zunächst das Augenmerk auf die jeweiligen Unterschiede der vorgenommenen Näherungen gelenkt werden. Obwohl beide Näherungen letztlich mit Sattelpunkten arbeiten, gibt es hier im Detail Unterschiede.

Für die Näherung A wird das Dichteprofil $n^{\text{SP}}(\vec{r}_i)$ nur bei ideal gültiger Sattelpunktnäherung exakt. Das ist für $\beta = 1/(k_B T) \longrightarrow \infty$, also $T \longrightarrow 0$ der Fall, eine Näherung, die für biologische Systeme sicher nie ideal erfüllt ist.

Die Näherung B benutzt die Sattelpunktnäherung der Teilsysteme im Gegensatz dazu nicht in erster Linie zur Berechnung eines Dichteprofils, sondern zur Berechnung eines Großkanonischen Potentials Ω^i . Diese Berechnung kommt ohne einen ideal scharfen Sattelpunkt aus, wie bereits im Zusammenhang mit Gleichung (4.56) diskutiert worden ist. Vielmehr verlangt diese Rechnung lediglich, daß die Breite des Sattelpunktes (4.87) nicht vom Ort der zusätzlichen externen Ladung q bei $\vec{r_i}$ abhängt. Dann sind die C_0^i in (4.86) auch nicht von $\vec{r_i}$ abhängig. Weil die Gesamtmenge der externen Ladung $\int \rho_{\text{ext}}$ sehr viel größer ist als die eine zusätzliche externe Ladung q, wird diese die Breite des Sattelpunktes bei moderaten Temperaturen T nicht entscheidend beeinflussen können.

Der beschriebene Vergleich der Näherungen A und B für die mittleren Besetzungszahlen wirft die Frage auf, welche die genauere ist. Beide Näherungen sind unkontrolliert in dem Sinne, daß kein Maß für ihre Nähe zu den exakten mittleren Besetzungszahlen angegeben werden kann. Die Näherung B berücksichtigt jedoch mehr Systemdetails als die Näherung A, und kann nach dem oben gesagten mit höheren Temperaturen besser umgehen. Die Zerlegung des Gesamtsystems in Teilsysteme, (4.80) und (4.81), kann zudem rekursiv fortgesetzt werden (siehe Abschnitt 4.4), theoretisch bis alle möglichen

Teilsysteme³⁷ einzeln erfaßt werden und eine exakte Berechnung der Zustandssumme prinzipiell möglich wird. Die Näherung B ist somit das erste Glied einer Reihenentwicklung, die konvergiert. Um das folgende Argument zu verdeutlichen, betrachten wir analog hierzu eine andere gut bekannte Reihenentwicklung: die Taylorreihe³⁸ einer Funktion $f(x) \approx f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + ((x - x_0)^2/2) \cdot f''(x_0) + \dots$ Für zufällig ausgewählte f, x und x_0 wird eine Taylorentwicklung bis zu einem höheren Glied den Funktionswert f(x) in der Regel besser abschätzen als eine früher abbrechende Entwicklung. Es gibt jedoch Ausnahmen, wie sie sich z. B. bei einem alternierenden Funktionsverlauf konstruieren lassen³⁹. Von ähnlichen Unwägbarkeiten der Näherung B muß in dieser Arbeit ausgegangen werden: Es ist durchaus denkbar, daß für ein bestimmtes System die Näherung A die Besetzungszahlen besser abschätzt als die Näherung B. Solche Systeme werden jedoch die Ausnahme sein. Ungeachtet dessen soll hier die Näherung B "genauer" als die Näherung A genannt werden, und dieser "überlegen". Gemeint ist damit zweierlei: Erstens, daß die Näherung B für ein zufällig ausgewähltes physikalisches System mit sehr großer Wahrscheinlichkeit genauer ist als die Näherung A. Und zweitens, daß die Näherung B Anfangsglied einer konvergenten Entwicklung ist, die sicher zu größeren Genauigkeiten als die Näherung A führt⁴⁰, sofern die Näherung A nicht bereits die exakte Lösung darstellt.

Der physikalische Zusammenhang zwischen den Näherungen A und B läßt sich nun folgendermaßen formulieren:

Zusammenhang der Näherungen A und B

Die Näherung B ist für endliche, physiologische Temperaturen $T\approx 300\,{\rm K}$ der Näherung A überlegen.

Nur für $T \longrightarrow 0$ gilt: Näherung $B \longrightarrow$ Näherung A (4.98)

Die Genauigkeit der Näherung B für endliche Temperaturen kann mit Hilfe ihrer Verallgemeinerungen, wie sie Abschnitt 4.4.4 diskutiert, sogar nochmals gesteigert werden. Eine Identität der Näherungen A und B ließe sich bei endlichen Temperaturen nur unter einer geeignet durchgeführten Aufhebung der Ladungsquantisierung $q \longrightarrow 0$, qN = konst. etc. erreichen, was physikalisch nicht sinnvoll ist.

4.3.4 Paarkorrelationsfunktion $\langle n_i n_j \rangle$

Die Paarkorrelationsfunktion $\langle n_i n_j \rangle$ kann mit Hilfe der Eigenschaften $n_i, n_j \in \{0, 1\}$ als die Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, gleichzeitig ein Ion bei $\vec{r_i}$ und eines bei $\vec{r_j}$

³⁷entspricht allen möglichen Konfigurationen.

³⁸Existenz, Konvergenz etc. gegeben. Es sei hier an einfachste, eindimensionale Fälle gedacht.

³⁹Beispiel: $f(x) = \sin(x)$, $x_0 = 0$, vgl. Schätzung von f(x) durch die nullte und die erste (lineare) Ordnung für $x \approx \pi$.

⁴⁰von der praktischen Durchführbarkeit höherer Entwicklungen einmal abgesehen.

zu finden. Über eine Zerlegung in bedingte Wahrscheinlichkeiten ist die Paarkorrelationsfunktion dann in der Näherung B zugänglich:

$$\langle n_{i}n_{j} \rangle = \langle n_{i} \rangle \cdot \left(\langle n_{i}n_{j} \rangle |_{n_{i}=1} \right)$$

$$= \langle n_{i} \rangle \cdot \langle n_{j} \rangle^{i}$$
Notation wie \mathcal{Z}^{i} in Gl. (4.81)
$$= \langle n_{j} \rangle \cdot \langle n_{i} \rangle^{j}$$
Symmetrie in i, j

$$\stackrel{\text{SP}}{\approx} n_{i}^{\text{SP}} n_{j}^{\text{SP}, i}$$
Sattelpunktnäherung
$$\stackrel{\text{SP}}{\approx} n_{i}^{\text{SP}} n_{i}^{\text{SP}, j}$$
(4.99)

Die Größen $n_j^{\text{SP},i}$ und $n_i^{\text{SP},j}$ sind über die Lösungen der Differentialgleichung (4.87) und Gleichung (4.88) bekannt. n_i^{SP} und n_j^{SP} sind in Näherung A über die Gleichungen (4.26) und (4.25) und in Näherung B über die Gleichungen (4.87) und (4.92) bekannt. Es ist hier sinnvoll, die genauere Näherung B zu verwenden.

Die Gleichung (4.99) ist eng verwandt mit dem sogenannten Austauschloch des unbeweglichen Gegenions, welches in Abbildung 6.10 auf Seite 140 dargestellt wird.

Man beachte, daß für die Kombinationen zweier verschiedener Sattelpunktnährungen in Gleichung (4.99) im allgemeinen keine Symmetrien gelten:

$$n_i^{\text{SP}} n_j^{\text{SP},i} \neq n_j^{\text{SP}} n_i^{\text{SP},j} \qquad i \neq j \qquad (4.100)$$

Dies ist ein unerwünschtes Artefakt der Berechnung der Paarkorrelationsfunktion über Gleichung (4.99). Die exakte Paarkorrelationsfunktion $\langle n_i n_j \rangle$ ist immer symmetrisch bezüglich der Indizes *i* und *j*. In Abschnitt 4.4.2 wird eine andere Näherung der Paarkorrelationsfunktion vorgestellt, die von vornherein die Symmetrie bezüglich dieser Indizes berücksichtigt. Als Ausweg bietet sich hier eine symmetrische Schreibweise der Näherung der Paarkorrelationsfunktion (4.99) an, deren Notation $\langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}$ sie von der exakten Paarkorrelationsfunktion $\langle n_i n_j \rangle$ unterscheiden soll⁴¹:

$$\langle n_i n_j \rangle \approx \langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_i^{\text{SP}} n_j^{\text{SP},i} + n_j^{\text{SP}} n_i^{\text{SP},j}}{2} \qquad i \neq j$$
(4.101)

Wegen Gleichung (4.99, erste Zeile) gelten für die exakte Paarkorrelationsfunktion die Normierungsbeziehungen (vgl. auch [63])

$$\sum_{j} \langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \cdot (N-1) \qquad \forall i$$
(4.102)

J. Mertins, Dissertation 2006

)

⁴¹Die Klammern $\langle \ldots \rangle$ werden beibehalten, damit der Index nicht versehentlich als nur zu einem *n* gehörig betrachtet wird, wie es z. B. später in Gleichung (4.104) der Fall ist.

und

$$\sum_{\substack{i,j\\i\neq j}} \langle n_i n_j \rangle = N \cdot (N-1) \tag{4.103}$$

Die Randbedingungen der Differentialgleichung (4.87) garantieren zwar $\sum_j n_i^{\text{SP}} n_j^{\text{SP},i} = n_i^{\text{SP}} \cdot (N-1)$, aber wegen der Beziehung (4.100) ist im allgemeinen $\sum_j n_j^{\text{SP}} n_i^{\text{SP},j} \neq n_i^{\text{SP}} \cdot (N-1)$. Damit die Beziehung (4.102) auch für die genäherten Größen gilt, können die Dichten ebenfalls symmetrisch geschrieben werden:

$$n_{i}^{\text{sym}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{j(\neq i)} n_{i}^{\text{SP}} n_{j}^{\text{SP},i} + \frac{1}{N-1} \cdot \sum_{j(\neq i)} n_{j}^{\text{SP}} n_{i}^{\text{SP},j} \right)$$
$$= \frac{1}{2} \cdot \left(n_{i}^{\text{SP}} + \frac{1}{N-1} \cdot \sum_{j(\neq i)} n_{j}^{\text{SP}} n_{i}^{\text{SP},j} \right)$$
(4.104)

Nun erfüllen auch die genäherten Größen n_i^{sym} und $\langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}$ die Beziehungen (4.102) und (4.103) per Konstruktion exakt.

Anders als Gleichung (4.92) für n_i^{SP} garantiert die äußere Form der Gleichung (4.104) nicht mehr, daß unabhängig von der Güte der Näherung $n_i^{\text{sym}} \leq 1 \quad \forall i \text{ gilt.}$ Jedoch sollte eine mögliche Verletzung dieser grundlegenden Eigenschaft der $\langle n_i \rangle$ ein Anlaß sein, die gemachten Näherungen als zu grob zurückzuweisen.

4.3.5 Fehlerabschätzung für $\langle n_i \rangle$ und $\langle n_i n_j \rangle$

Die Beziehung (4.100) kann zur Fehlerabschätzung sowohl der n_i^{SP} und $n_i^{\text{SP},j}$, als auch von $\langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}$ genutzt werden. Voraussetzung dieser Abschätzung ist, daß der exakte Wert $\langle n_i n_j \rangle$ zwischen den beiden durch die Gleichung (4.99) gegebenen Werten $n_i^{\text{SP},i} n_j^{\text{SP},i}$ und $n_j^{\text{SP}} n_i^{\text{SP},j}$ liegt und daß die einzelnen Fehlerbeiträge zu $\langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}$ als unabhängig voneinander betrachtet werden dürfen.

Nach Gleichung (4.101) ist der absolute Fehler von $\langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}$ dann höchstens $(n_i^{\text{SP}} n_j^{\text{SP},i} - n_j^{\text{SP}} n_i^{\text{SP},j})/2$. Er setzt sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung [32] aus den absoluten Fehlern $\Delta n_i^{\text{SP}}, \Delta n_j^{\text{SP}}, \Delta n_i^{\text{SP},j}$ und $\Delta n_i^{\text{SP},i}$ seiner Bestandteile zusammen:

$$\frac{1}{2} \cdot \left| n_i^{\rm SP} n_j^{{\rm SP},i} - n_j^{\rm SP} n_i^{{\rm SP},j} \right| =$$

$$\left[\left(\frac{\partial \langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}}{\partial n_i^{\text{SP}}} \right)^2 \cdot \left(\Delta n_i^{\text{SP}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}}{\partial n_j^{\text{SP}}} \right)^2 \cdot \left(\Delta n_j^{\text{SP}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}}{\partial n_i^{\text{SP},j}} \right)^2 \cdot \left(\Delta n_i^{\text{SP},j} \right)^2 + \left(\frac{\partial \langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}}{\partial n_j^{\text{SP},i}} \right)^2 \cdot \left(\Delta n_j^{\text{SP},i} \right)^2 \right]^{1/2}$$
(4.105)

Unter der Annahme, daß die relativen Fehler der $n_i^{\rm SP}$ etc. in (4.105) alle gleich groß und gleich $\xi \, \text{sind}^{42}$, also $\Delta n_i^{\rm SP} = \xi n_i^{\rm SP}$ etc. ist, ergibt sich:

$$\frac{1}{2} \cdot \left| n_{i}^{\text{SP}} n_{j}^{\text{SP},i} - n_{j}^{\text{SP}} n_{i}^{\text{SP},j} \right| \\
= \xi \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{1}{2} n_{i}^{\text{SP}} n_{j}^{\text{SP},i} \right)^{2} + 2 \cdot \left(\frac{1}{2} n_{j}^{\text{SP}} n_{i}^{\text{SP},j} \right)^{2} \right]^{1/2} \\
= \xi \cdot \left[\left(\frac{1}{2} n_{i}^{\text{SP}} n_{j}^{\text{SP},i} + \frac{1}{2} n_{j}^{\text{SP}} n_{i}^{\text{SP},j} \right)^{2} + \left(\frac{1}{2} n_{i}^{\text{SP}} n_{j}^{\text{SP},i} - \frac{1}{2} n_{j}^{\text{SP}} n_{i}^{\text{SP},j} \right)^{2} \right]^{1/2} \\
\ge \xi \cdot \left(\frac{1}{2} n_{i}^{\text{SP}} n_{j}^{\text{SP},i} + \frac{1}{2} n_{j}^{\text{SP}} n_{i}^{\text{SP},j} \right) \\
= \xi \cdot \langle n_{i} n_{j} \rangle^{\text{sym}}$$
(4.106)

Ein Auflösen von (4.106) nach ξ ergibt, daß der relative Fehler der Einzelbeiträge $n_i^{\text{SP}} \forall i$ und $n_i^{\text{SP},j} \forall i, j$ kleiner als der relative Fehler der Paarkorrelationsfunktion $\langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}$ ist:

$$\frac{\Delta \langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}}{\langle n_i n_j \rangle^{\text{sym}}} \geq \begin{cases} \frac{\Delta n_i^{\text{SP}}}{n_i^{\text{SP}}} & \forall i \\ \frac{\Delta n_i^{\text{SP},j}}{n_i^{\text{SP},j}} & \forall i, j \text{ und } i \neq j \end{cases}$$
(4.107)

Für kleine relative Fehler der n_i^{SP} ist $n_i^{\text{SP}} \approx n_i^{\text{sym}}$, und die n_i^{SP} und n_i^{sym} sind dann etwa mit dem gleichen relativen Fehler behaftet.

Durch die vorgenommenen Fehlerabschätzungen wird die Fehlerquelle jedoch nicht spezifiziert. Es kommen in Frage:

1. Das Gittergasmodell (räumliche Diskretisierung zu Zellen, ggf. dadurch Brechung einer ursprünglich vorhandenen Symmetrie des Problems)

⁴²Insbesondere für n_i^{SP} berechnet aus der Lsg. der Differentialgleichung (4.26) und $n_j^{\text{SP},i}$ aus der Lsg. der Differentialgleichung (4.87) ist diese Annahme gerechtfertigt, weil sich (4.26) und (4.87) sehr ähnlich sind.

- 2. Die Sattelpunktnäherungen für die $n_i^{\rm SP}$ und $n_i^{{\rm SP},j}$ (Temperatur Tzu groß für gute Gültigkeit)
- 3. Die Qualität der numerischen Rechnungen, insbesondere die Lösungen der Differentialgleichungen (4.87)
- 4. Eine Verletzung der Annahme unabhängiger Fehler bei der Fehlerabschätzung (4.105).

Eine Fehlerabschätzung ist unmöglich, wenn durch physikalische Symmetrien des Gesamtsystems jeweils mathematisch identische Gleichungen für $n_i^{\text{SP},j}$ und $n_j^{\text{SP},i}$ und für n_i^{SP} und n_j^{SP} entstehen. (Für das Beispielsystem DNA z. B. durch Translationssymmetrie in Richtung der DNA-Längsachse, vgl. Abb. 6.10.) Dann wird die Ungleichheit (4.100) zu einer Gleichung, und die Voraussetzung der Fehlerabschätzung, daß der wahre Wert von $\langle n_i n_j \rangle$ zwischen $n_i^{\text{SP}} n_j^{\text{SP},i}$ und $n_j^{\text{SP}} n_i^{i}$ (also in diesem Falle genau bei $n_i^{\text{SP}} n_j^{\text{SP},i} = n_j^{\text{SP}} n_i^{i}$) liegt, ist nicht mehr erfüllt.

Ein Teil der gemachten Fehler, insbesondere die oft unumgängliche Brechung einer vorhandenen Symmetrie, kann durch eine Mittelung über verschiedene Lagen bzw. Orientierungen des Gittergas-Gitters ausgeglichen werden, vgl. auch Abschnitt 4.5.

4.4 Verschiedene Verallgemeinerungen auf $\langle n_{i_1} \cdot \ldots \cdot n_{i_k} \rangle$

Verallgemeinerungen auf k-Teilchen-Korrelationsfunktionen können auf drei verschiedene Arten erfolgen, jede davon hat Vor- und Nachteile, die am Ende dieses Abschnittes in Tabelle 4.4 auf Seite 86 zusammengefaßt werden.

Zum einen kann die Beziehung $\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \cdot \langle n_j \rangle^i$ aus Gleichung (4.99) verallgemeinert werden. Die beiden anderen Möglichkeiten ergeben sich durch eine Verallgemeinerung der Beziehung (4.92), wo die dort auftretende Normierungskonstante K in zweierlei Art bestimmt werden kann. Sie führen zunächst auf zwei von Abschnitt 4.3.4 verschiedene Bestimmungen der Paarteilchenkorrelationsfunktion, die weiter verallgemeinerbar sind. Im folgenden werden diese Verallgemeinerungen zuerst behandelt, weil deren Ergebnisse für die Verallgemeinerung von $\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \cdot \langle n_j \rangle^i$ nützlich (aber nicht notwendig) sind.

4.4.1 Gemeinsamkeiten aller Verallgemeinerungen

Allen Verallgemeinerungen gemeinsam ist die Notwendigkeit, Differentialgleichungen zu lösen, bei denen zwei (oder mehr) der Gegenionen unbeweglich sind. Das ist eine direkte Verallgemeinerung der Differentialgleichung (4.87) der Näherung B, bei der eines der Gegenionen unbeweglich ist. Diese verallgemeinerte Differentialgleichung lautet im Falle zweier unbeweglicher Gegenionen für die Randbedingung mittlerer elektrischer Neutralität:

$$\nabla^{2} \phi^{\text{SP},i,j}(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_{0}\epsilon_{r}} \left(\rho_{\text{ext}}(\vec{r}) + q\delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) + q\delta(\vec{r} - \vec{r}_{j}) + \frac{q\sum_{l \in G \setminus \{i,j\}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{l})}{1 + \exp\left[\beta(q\phi^{\text{SP},i,j}(\vec{r}) - \mu_{N-2}^{1,1;i,j})\right]} \right)$$
(4.108)

Dabei nimmt $\mu_{N-2}^{1,1;i,j}$ den Wert an, der die Nebenbedingung der mittleren elektrischen Neutralität des Teilsystems $\mathcal{Z}^{1,1;i,j}$ erfüllt, das zwei unbewegliche Gegenionen bei $\vec{r_i}$ und $\vec{r_j}$ besitzt. Zwischen der Lösung $\phi^{\text{SP},i,j}$ von (4.108) für das zu diesem Teilsystem gehörende elektrische Potential und den dazugehörigen Erwartungswerten der Besetzungszahlen $n^{\text{SP},i,j}$ besteht der zu Gleichung (4.25) analoge Zusammenhang

$$n_l^{\text{SP},i,j} = \frac{1}{1 + \exp\left[\beta(q\phi_l^{\text{SP},i,j} - \mu_{N-2}^{1,1;i,j})\right]} \qquad l \neq i,j$$
(4.109)

Aufgrund der Randbedingung mittlerer elektrischer Neutralität an die Differentialgleichung (4.108) gilt:

$$\sum_{l(\neq i,j)} n_l^{\text{SP},i,j} = N - 2 \tag{4.110}$$

Über eine zu (4.47) analoge Gleichung läßt sich daraus das Großkanonische Potential $\Omega^{i,j}$ dieses Teilsystems mit zwei unbeweglichen Ladungen bei $\vec{r_i}$ und $\vec{r_j}$ bestimmen.

Eine nochmalige Verallgemeinerung auf Systeme mit k unbeweglichen Gegenionen kann nun selbsterklärend erfolgen. Lediglich die Notation bedarf einer größeren Übersichtlichkeit. Seien $\vec{r}_{i_1}, \ldots, \vec{r}_{i_k}$ die k verschiedenen Orte, an denen sich unbewegliche Gegenionen befinden, und sei die Menge dieser Orte mit κ bezeichnet. Dann ist analog zu (4.109):



Das chemische Potential μ_{N-k}^{κ} genügt dabei der Nebenbedingung der elektrischen Neutralität des jeweils betrachteten Teilsystems \mathcal{Z}^{κ} .

Aus den mittleren Besetzungszahlen

$$n_l^{\mathrm{SP},\kappa} = \frac{1}{1 + \exp\left[\beta(q\phi_l^{\mathrm{SP},\kappa} - \mu_{N-2}^{1,1;\kappa})\right]} \qquad l \notin \kappa \tag{4.112}$$

läßt sich analog zu (4.47) wiederum das Großkanonische Potential Ω^{κ} bestimmen.

4.4.2 Alternative Bestimmung von $\langle n_i n_j \rangle$

Anschaulich gesprochen beruhen die im folgenden gezeigten Verallgemeinerungen darauf, die Näherung B (4.92) nicht nur auf das Gesamtsystem Z_{μ_N} , sondern auch auf die Teilsysteme aus (4.81) anzuwenden. Dabei geht es nicht allein um eine Berechnung höherer Korrelationsfunktionen, sondern auch um eine Steigerung der Genauigkeit⁴³ der $\langle n_i \rangle$ über die Näherung B (4.92) hinaus.

Die rekursive Zerlegung in Teilsysteme kann theoretisch so weit fortgesetzt werden, bis alle denkbaren Konfigurationen der Gegenionen auf dem Gittergas einzeln betrachtet werden. Dann wäre die Zustandssumme des Gittergases exakt ausgerechnet⁴⁴, und als einzige Näherung des physikalischen Systems bliebe nur das Gittergas selbst übrig. Praktisch durchführbar wird dieser Limes jedoch nie sein.

Es soll nun (4.92) auf die Zwei-Teilchen-Korrelationsfunktion $\langle n_i n_j \rangle$ verallgemeinert werden.

Ausgangspunkt hierfür ist analog zu (4.79):

$$\langle n_i n_j \rangle = \left. \frac{\delta \ln \mathcal{Z}_{\mu_N}}{\delta h(\vec{r}_i) \delta h(\vec{r}_j)} \right|_{h=0}$$

= $\frac{1}{\mathcal{Z}_{\mu_N}} \cdot \sum_{\{n\}} n_i n_j \exp\left(-\beta \mathcal{H}_{\mu_N}\right)$ (4.113)

Die Interpretation der Summe in (4.113) kann mit Hilfe von (4.80) erfolgen. Sie ist die Zustandssumme eines Systems mit *zwei* zusätzlichen externen Ladungen bei $\vec{r_i}$ und $\vec{r_j}$. Die Abbildung 4.11 veranschaulicht diesen Fall.

Das \mathcal{Z}_{μ_N} in (4.113) wird nun analog zu (4.81) in *vier* Teilsysteme aufgeteilt, entsprechend den vier Möglichkeiten, $\vec{r_i}$ und $\vec{r_j}$ mit jeweils $n_{i,j} = 1$ oder $n_{i,j} = 0$ zu besetzen. Eine ausführliche Notation hierzu ist:

$$\mathcal{Z}_{\mu_N} = \mathcal{Z}_{\mu_N}^{1,1;i,j} + \mathcal{Z}_{\mu_N}^{1,0;i,j} + \mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,1;i,j} + \mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,0;i,j} \qquad \forall i,j; \ i \neq j$$
(4.114)

Mit (4.114) läßt sich Gleichung (4.113) schreiben als:

 $^{^{43}}$ vgl. Seite 73.

⁴⁴Die Konstanten $b_{(...)}$ in (4.130) bzw. (4.132) werden in diesem Limes nicht gebraucht.



Zwei unbewegliche Ladungen

Abbildung 4.11: Die Abbildung zeigt ein System mit zwei unbeweglichen Gegenionen (schwarze Quadrate mit "+"-Zeichen) und (N-2) beweglichen Gegenionen (hellblaue bzw. hellgraue Kreise). Das geladene Biopolymer ist braun bzw. dunkelgrau dargestellt. Die Abbildung ist eine Verallgemeinerung der Abbildung 4.9 auf Seite 66 (siehe auch dort) und dient zur Erläuterung der Gleichungen (4.113) und (4.108).

$$\langle n_i n_j \rangle = \frac{\mathcal{Z}_{\mu_N}^{1,1;i,j}}{\mathcal{Z}_{\mu_N}} = \frac{1}{1 + (\mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,1;i,j} + \mathcal{Z}_{\mu_N}^{1,0;i,j} + \mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,0;i,j}) \cdot (\mathcal{Z}_{\mu_N}^{1,1;i,j})^{-1}}$$
(4.115)

Die Zustandssummen der Teilsysteme werden fortan separat behandelt. Diejenigen Teilsysteme, die Leerstellen enthalten, werden analog zu (4.84) auf Systeme zurückgeführt, bei denen die Orte dieser Leerstellen wieder für die beweglichen Ionen zugänglich sind. Die ggf. vorhandenen zusätzlichen unbeweglichen Ladungen werden dabei beibehalten. Im einzelnen sind die Zustandssummen der Teilsysteme, beginnend mit einem System zweier unbeweglicher Ladungen:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\mu_{N}}^{1,1;i,j} &= \sum_{\{n_{l}\}_{l} \neq i,j} \exp\{-\beta \mathcal{H}_{\mu_{N}}^{1,1;i,j}\} \\ &\stackrel{\text{SP}}{\approx} \exp\{-\beta (\Omega_{\mu_{N}}^{i,j} + C_{0}^{i,j})\} \\ &\approx \exp\{-\beta (\Omega_{\mu_{N}}^{i,j} + C_{0})\} \end{aligned} \qquad \text{Sattelpunktnäherung und Gl. (4.47)} \\ &\stackrel{\text{TL}}{\approx} \exp\{-\beta (\Omega_{\mu_{N}}^{i,j} + C_{0})\} \end{aligned} \qquad \text{Vgl. Diskussion der Gl. (4.56)} \\ &\stackrel{\text{TL}}{\approx} \exp\{-\beta (\Omega_{\mu_{N-2}}^{i,j} + C_{0})\} \end{aligned} \qquad (4.116)$$

KAPITEL 4. THEORIE DER VERTEILUNG VOLUMINÖSER GEGENIONEN AN GELADENEN BIOPOLYMEREN

Der Term $\exp\{-\beta C_0\}$ ist eine Proportionalitätskonstante, deren Wert später durch eine Normierung von $\langle n_i n_j \rangle$ festgelegt wird. Beim Chemischen Potential μ ist in Gleichung (4.116) zu unterscheiden, ob es zu der mittleren Ladungsneutralität des Gesamtsystems gehört mit im Mittel N beweglichen Ladungen (μ_N) , oder ob es zur mittleren Ladungsneutralität des Teilsystems mit zwei unbeweglichen Ladungen bei $\vec{r_i}$ und $\vec{r_j}$ und im Mittel (N-2) beweglichen Ladungen gehört $(\mu_{N-2}^{1,1;i,j})$. Im thermodynamischen Limes verschwinden die Unterschiede, und es ist: $\mu_N = \mu_{N-2}^{1,1;i,j}$, vgl. auch Gleichung (4.89). Damit ist die Nebenbedingung der elektrischen Neutralität des Teilsystems mit zwei ortsfesten Ladungen bei $\vec{r_i}$ und $\vec{r_j}$ (anstatt des Gesamtsystems) ausreichend, um den Beitrag $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{1,1;i,j}$ zu Gleichung (4.114) zu bestimmen. Für die anderen Zustandssummen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\mu_{N}}^{1,0;i,j} &= \sum_{\{n_{l}\}_{l}\neq i,j} \exp\{-\beta \mathcal{H}_{\mu_{N}}^{1,0;i,j}\} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{\{n_{l}\}_{l}\neq i} \exp\{+\beta n_{j}(q\phi_{j}-\mu_{N})\} \cdot \exp\{-\beta \mathcal{H}_{\mu_{N}}^{1;i}\} \\ &= \frac{\mathcal{Z}_{\mu_{N}}^{1;i}}{2} \cdot \langle \exp\{+\beta n_{j}(q\phi_{j}-\mu_{N})\} \rangle_{n_{i}=1} \quad \text{vgl. N\"aherung B} \\ &\stackrel{\text{SP}}{\approx} \frac{\mathcal{Z}_{\mu_{N}}^{1;i}}{2} \cdot \exp\{+\beta n_{j}^{\text{SP},i} \left(q\phi_{j}^{\text{SP},i}-\mu_{N}\right)\} \\ &= \frac{\mathcal{Z}_{\mu_{N}}}{2} \cdot \langle n_{i} \rangle \cdot \exp\{+\beta n_{j}^{\text{SP},i} \left(q\phi_{j}^{\text{SP},i}-\mu_{N}\right)\} \quad \text{vgl. Gl. (4.80)} \\ &\stackrel{\text{SP}}{\approx} \frac{\mathcal{Z}_{\mu_{N}}}{2} \cdot n_{i}^{\text{SP}} \cdot \exp\{+\beta n_{j}^{\text{SP},i} \left(q\phi_{j}^{\text{SP},i}-\mu_{N}\right)\} \\ &\stackrel{\text{TL}}{\approx} \frac{\mathcal{Z}_{\mu_{N}}}{2} \cdot n_{i}^{\text{SP}} \cdot \exp\{+\beta n_{j}^{\text{SP},i} \left(q\phi_{j}^{\text{SP},i}-\mu_{N}\right)\} \end{aligned}$$

Für die Umformungen von $\mathcal{H}_{\mu_N}^{1,0;i,j}$ ist die Gleichung (4.84) benutzt worden. Der hochgestellte Index *i* am *n* und ϕ steht für die feste Ladung $n_i = 1$. Die Größen n_i^{SP} , $n_j^{\mathrm{SP},i}$ und $\phi_j^{\mathrm{SP},i}$ sind alle von der Näherung B her aus der Lösung der Differentialgleichung (4.87) bzw. aus (4.92) bekannt, wo die Neutralitätsbedingung für das dazugehörige Teilsystem mit einer festen Ladung bei $\vec{r_i}$ durch $\mu_{N-1}^{1;i}$ erfüllt wird. Die $n_j^{\mathrm{SP},i}$ wurden dort verwendet, um n_i^{SP} und Ω^i für die Gleichung (4.92) auszurechnen. Der Faktor 1/2 in Gleichung (4.117) entsteht durch die Aufhebung der Beschränkung $l \neq i$ in der Summe $\sum_{\{\ldots\}}$, deren Argument nicht von n_i abhängt, vgl. auch Gleichung (4.85).

$$\mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,1;i,j} = \dots \quad (\text{analog zu Gleichung (4.117)})$$
$$\approx \frac{\mathcal{Z}_{\mu_N}}{2} \cdot n_j^{\text{SP}} \cdot \exp\left\{+\beta n_i^{\text{SP},j} \left(q\phi_i^{\text{SP},j} - \mu_{N-1}^{1;j}\right)\right\}$$
(4.118)

Zur Berechnung von $\mathcal{Z}_{\mu_N}^{0,0;i,j}$ ist die Vorbemerkung nötig, daß analog zu Gleichung (4.84) für $\mathcal{H}_{\mu_N}^{0,0;i,j}$ gilt:

$$\mathcal{H}^{0,0;i,j}_{\mu_N} = \mathcal{H}_{\mu_N} - n_i(q\phi_i - \mu_N) - n_j(q\phi_j - \mu_N) + \frac{l_B}{\beta} \cdot \frac{1}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|}$$
(4.119)

Der letzte Term ist dabei in den vorhergehenden Summanden bereits zweimal mit jeweils negativem Vorzeichen enthalten. Damit ist:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\mu_{N}}^{0,0;i,j} &= \sum_{\{n_{l}\}_{l}\neq i,j} \exp\{-\beta \mathcal{H}_{\mu_{N}}^{0,0;i,j}\} \\ &= \frac{1}{4} \cdot \sum_{\{n_{l}\}} \left(\exp\left\{ +\beta n_{i}(q\phi_{i}-\mu_{N}) +\beta n_{j}(q\phi_{j}-\mu_{N}) - \frac{n_{i}n_{j}l_{B}}{|\vec{r}_{i}-\vec{r}_{j}|} \right\} \\ &\times \exp\left\{ -\beta \mathcal{H}_{\mu_{N}} \right\} \right) \quad \text{vgl. auch Näherung A} \\ &= \frac{\mathcal{Z}_{\mu_{N}}}{4} \cdot \left\langle \exp\left\{ +\beta n_{i}(q\phi_{i}-\mu_{N}) +\beta n_{j}(q\phi_{j}-\mu_{N}) - \frac{n_{i}n_{j}l_{B}}{|\vec{r}_{i}-\vec{r}_{j}|} \right\} \right\rangle \\ &\stackrel{\text{SP}}{\approx} \frac{\mathcal{Z}_{\mu_{N}}}{4} \cdot \exp\left\{ +\beta n_{i}^{\text{SP}}\left(q\phi_{i}^{\text{SP}}-\mu_{N}\right) +\beta n_{j}^{\text{SP}}\left(q\phi_{j}^{\text{SP}}-\mu_{N}\right) - \frac{n_{i}^{\text{SP}}n_{j}^{\text{SP}}l_{B}}{|\vec{r}_{i}-\vec{r}_{j}|} \right\} \end{aligned}$$

$$(4.120)$$

Die Terme n_i^{SP} , n_j^{SP} , ϕ_i^{SP} und ϕ_j^{SP} sind bereits bekannt, sowohl aus der Näherung A (4.26 und 4.25) als auch aus der Näherung B (4.92). Es ist sinnvoller, für sie die genauere Näherung B zu verwenden.

Zur Vereinfachung der Notation wird fortan ggf. auf den unteren Index mit dem Chemischen Potential an Ω und \mathcal{H} verzichtet, ebenso ggf. auf die Indizes von μ selbst.

Die Gleichungen (4.116) bis (4.120) werden jetzt in (4.114) eingesetzt. Die nicht von i oder j abhängige Konstante

$$K_2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{4} \cdot \mathcal{Z}_{\mu_N} \cdot \exp\{-\beta C_0\}$$
(4.121)

wird separat geschrieben, alle anderen Terme aus (4.117) bis (4.120) sind bereits aus der Näherung B bekannt und können zu einem Term $b_{<2}^{i,j}$ zusammengefaßt werden⁴⁵:

$$b_{<2}^{i,j} \stackrel{\text{def}}{=} \ln \left(\exp \left\{ +\beta n_i^{\text{SP}} \left(q\phi_i^{\text{SP}} - \mu_N \right) + \beta n_j^{\text{SP}} \left(q\phi_j^{\text{SP}} - \mu_N \right) - \frac{n_i^{\text{SP}} n_j^{\text{SP}} l_B}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} \right\}$$

 $^{^{45}}$ Variablenname "b" für "bekannt"; der Index "< 2" ist so zu lesen, daß die dazugehörige Größe ausschließlich aus Rechnungen mit weniger als 2 zusätzlichen, ortsfesten Ladungen stammt.

$$+ 2 \cdot n_{i}^{\text{SP}} \cdot \exp\left\{+\beta n_{j}^{\text{SP},i} \left(q\phi_{j}^{\text{SP},i} - \mu_{N-1}^{1;i}\right)\right\}$$
$$+ 2 \cdot n_{j}^{\text{SP}} \cdot \exp\left\{+\beta n_{i}^{\text{SP},j} \left(q\phi_{i}^{\text{SP},j} - \mu_{N-1}^{1;j}\right)\right\}\right)$$
$$\rightarrow 0 \quad \text{falls } n_{i}^{\text{SP}} \longrightarrow 0 \text{ und } n_{j}^{\text{SP}} \longrightarrow 0 \quad (4.122)$$

Damit ergibt sich insgesamt:

$$\langle n_i n_j \rangle \approx \frac{1}{1 + K_2 \cdot \exp\left[\beta \Omega^{i,j} + b_{<2}^{i,j}\right]}$$

$$(4.123)$$

Die Abhängigkeiten von $b_{<2}$ von $\vec{r_i}$ und $\vec{r_j}$ können vernachlässigbar klein sein und es gilt insbesondere: $b_{<2} \longrightarrow 0$ für $\vec{r_{ion}} \longrightarrow 0$ weil in diesem Falle $\langle n_i \rangle \longrightarrow 0 \quad \forall i$ geht.

Die Größen C_0 und \mathcal{Z}_{μ} , die in Gleichung (4.121) in K_2 eingehen, können prinzipiell über die Gleichungen (4.56) und (4.92) ebenfalls ausgerechnet werden, jedoch nur in einer Näherung, die auf der Normierung (4.93) von $\langle n_i \rangle$ beruht. Über die Normierung von $\langle n_i n_j \rangle$ aus Gleichung (4.123) steht hier jedoch ein genaueres Mittel für deren Bestimmung zur Verfügung. Die Normierung von $\langle n_i n_j \rangle$ ist für im Mittel N Teilchen auf dem Gitter (vgl. Gleichung (4.103) und [63]):

$$K_2$$
 so, daß gilt: $\sum_{\substack{i,j\\i\neq j}} \langle n_i n_j \rangle = N \cdot (N-1)$ (4.124)

Anders als Gleichung (4.99) ist die so bestimmte Paarteilchenkorrelationsfunktion von vornherein symmetrisch in den Indizes *i* und *j*. Sie eröffnet darüber hinaus die Möglichkeit einer Steigerung der Genauigkeit der $\langle n_i \rangle$ über die Näherung B hinaus mit Hilfe des Zusammenhangs (4.102). Da dieser Rechenweg aber anders als die Näherung B nicht mehr von sich aus $\langle n_i \rangle \leq 1$ garantiert, setzt dies eine gute Qualität der Gültigkeit von (4.123) voraus, insbesondere eine hohe Genauigkeit der $\Omega^{i,j}$.

Genauere Berechnung der $\langle n_i \rangle$

Mit Gleichung (4.124) ist eine genauere, über die Näherung B hinausgehende Berechnung der $\langle n_i \rangle$ prinzipiell möglich, denn mit der Zerlegung (4.114) wurden während der Rechnung mehr Systemdetails berücksichtigt als bei der Näherung B (vgl. auch Seite 73). (4.125)

Eine zu (4.124) alternative Normierung der $\langle n_i n_j \rangle$ aus Gleichung (4.123) ist möglich, wenn über die Normierungskonstante K_2 nicht wie in (4.123) indirekt die Zustandssumme \mathcal{Z}_{μ_N} bestimmt wird, sondern stattdessen die Zustandssummen $\mathcal{Z}_{\mu_N}^i$ der entsprechenden Teilsysteme. Mit den neuen Größen

$$K_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{4} \cdot \mathcal{Z}^i_{\mu_N} \cdot \exp\{-\beta C_0\}$$
(4.126)

und

$$b_{<2}^{*,i,j} \stackrel{\text{def}}{=} b_{<2}^{i,j} - \ln(\langle n_i \rangle)$$

$$\stackrel{\text{SP}}{\approx} b_{<2}^{i,j} - \ln(n_i^{\text{SP}})$$
(4.127)

ergibt sich statt (4.123):

$$\langle n_i n_j \rangle \approx \frac{1}{1 + K_i \cdot \exp\left[\beta \Omega^{i,j} + b_{<2}^{*,i,j}\right]}$$

$$(4.128)$$

Die dazugehörige Normierung der K_i ist durch die Gleichung (4.102) gegeben:

$$K_i \;\forall i \text{ so, daß stets gilt:} \qquad \sum_{j(\neq i)} \langle n_i n_j \rangle = (N-1) \cdot n_i^{\text{SP}}$$
(4.129)

Dabei können die n_i^{SP} in Näherung A oder in Näherung B (wegen der höheren Genauigkeit zu empfehlen) verwendet werden. Diese Normierung bietet den Vorteil, daß die Beziehungen (4.102) der Paarteilchenkorrelationsfunktionen zu den Erwartungswerten der Besetzungszahlen per Konstruktion immer erfüllt sind und ferner die Paarteilchenkorrelationsfunktionen immer per Konstruktion kleiner oder gleich eins sind. Diese Beziehungen sind auch dann erfüllt, wenn von vornherein die $b_{<2}^{i,j} \approx 0$ vernachlässigt werden, weshalb sich auch in diesem Fall die Normierung (4.129) anbietet. Sie ist aber auch dann für eine Abschätzung der Paarteilchenkorrelation geeignet, wenn einerseits z. B. die (numerische) Genauigkeit der $\Omega^{i,j}$ in Gleichung (4.123) nicht ausreicht, um über die Normierung (4.124) die Genauigkeit der $\langle n_i \rangle$ über die Näherung B hinaus zu steigern, andererseits aber die künstliche Symmetrisierung (4.101) unerwünscht ist. Ein Nachteil der Berechnung der Paarkorrelation über (4.123) oder (4.128) besteht darin, daß aufgrund der Normierungen (4.124) bzw. (4.125) die $\Omega^{i,j}$ für alle Indexpaare $i, j; i \neq j$ ausgerechnet werden müssen, was bei einer Berechnung über Gleichung (4.99) nicht der Fall ist.

Die Tabelle 4.4 auf Seite 86 gibt einen Überblick über die Vor- und Nachteile der verschiedenen Berechnungswege der Paarkorrelationsfunktion $\langle n_i n_j \rangle$.

4.4.3 k-Teilchen Korrelationsfunktion $\langle n_{i_1} \cdot \ldots \cdot n_{i_k} \rangle$

Eine Verallgemeinerung der Gleichungen (4.123) und (4.124) ergibt mit der eingangs des Abschnittes 4.4.1 verwendeten Notation für die k-Teilchen Korrelationsfunktion:

Vor- und Nachteile verschiedener Näherungen für $\langle n_i n_j \rangle$

Methode	Nachteile	Vorteile
$n_i^{\rm SP} n_j^{{\rm SP},i}$	• nicht symmetrisch in i, j (künstlich behebbar). • Aufsummieren führt nicht immer auf n_i^{SP} (künstlich behebbar, aber Genauigkeit der n_i^{SP} wird verringert und es gilt nicht automatisch $n_i^{\text{SP}} \leq 1$).	 schnell und einfach zugänglich, da keine Normierungen und keine Rechnungen für andere Indexpaare außer <i>i</i>, <i>j</i> nötig sind. Fehlerschätzung oft möglich. <i>r</i>_{ion} → 0 ohne Mehraufwand möglich.
$(\Omega^{i,j} \forall j \Rightarrow K_i) \forall i$	 rechnerisch aufwendig, insbesondere r_{ion} → 0. keine Vorteile für die Genauigkeit der ⟨n_i⟩. keine Fehlerabschätzung. 	 symmetrisch in i, j. Beziehungen zu ⟨n_i⟩ automatisch richtig. ⟨n_i⟩ ≤ 1 garantiert.
$\Omega^{i,j} \forall i, j \Rightarrow K_2$	 Aufsummieren zu ⟨n_i⟩ garantiert nicht intrinsisch ⟨n_i⟩ ≤ 1. rechnerisch aufwendig, insbesondere r_{ion} → 0. keine Fehlerabschätzung. 	 \langle n_i \rangle durch Aufsummieren prinzipiell genauer als N\"aherung B m\"oglich. symmetrisch in i, j. Beziehung zu \langle n_i \rangle automatisch richtig.

Tabelle 4.4: Die Tabelle listet die wichtigsten Vor- und Nachteile der verschiedenen in dieser Arbeit besprochenen Methoden zur Berechnung der Paarteilchenkorrelationsfunktion $\langle n_i n_j \rangle$ der Gegenionen auf. Während die erste Methode vor allem eine zwar grobe, aber rechnerisch schnelle Schätzung der Paarteilchenkorrelationsfunktionen ermöglicht und unter bestimmten Voraussetzungen eine Fehlerabschätzung zuläßt, hängt eine Entscheidung zwischen den letzten beiden Methoden wesentlich von der Genauigkeit der $\Omega^{i,j}$ ab.

Allen Berechnungen gemeinsame und deshalb in der Tabelle nicht aufgeführte Vorteile sind erstens, daß stets $\langle n_i n_j \rangle \leq 1$ garantiert ist, und zweitens, daß alle auf höhere Korrelationsfunktionen verallgemeinerbar sind, siehe auch Abschnitt 4.4.3.

$$\langle n_{i_1} \cdot \ldots \cdot n_{i_k} \rangle \approx \frac{1}{1 + K_k \cdot \exp\left[\beta \Omega^{\kappa} + b^{\kappa}_{< k}\right]}$$

$$(4.130)$$

mit der Konstanten K_k :

$$K_k$$
 so, daß $\sum_{i_1} \sum_{i_2(\neq i_1)} \dots \sum_{i_k(\neq i_1,\dots,i_{k-1})} \langle n_{i_1} \cdot \dots \cdot n_{i_k} \rangle = \frac{N!}{(N-k)!}$ (4.131)

Eine Verallgemeinerung der Gleichungen (4.128) und (4.129) führt zu:

$$\langle n_{i_1} \cdot \ldots \cdot n_{i_k} \rangle \approx \frac{1}{1 + K_{\kappa \setminus i_k} \cdot \exp\left[\beta \Omega^{\kappa} + b^{*,\kappa}_{< k}\right]}$$

$$(4.132)$$

mit den Konstanten $K_{\kappa \setminus i_k}$:

$$K_{\kappa \setminus i_k} \quad \text{so, da} \quad \frac{1}{N-k+1} \cdot \sum_{i_k} \langle n_{i_1} \cdot \ldots \cdot n_{i_k} \rangle = \langle n_{i_1} \cdot \ldots \cdot n_{i_{k-1}} \rangle \qquad \forall k \qquad (4.133)$$

Alle Differentialgleichungen, die zur Berechnung von (4.130) bzw. (4.132) gelöst werden müssen, sind vom gleichen Typ. Fast alle von ihnen enthalten keinerlei Symmetrien mehr und sind analytisch nicht zugänglich. Ihre Lösung kann daher nur numerisch erfolgen, wie es in Kapitel 5 beschrieben wird. Von großem Vorteil ist aber, daß sich alle diese Gleichungen ähnlich sind, so daß ein einziger Lösungsalgorithmus für alle Gleichungen verwendet werden kann. Ein solcher Algorithmus ist im Prinzip auch für beliebige Anordnungen der externen Ladungen geeignet und damit universell einsetzbar.

Die Anzahl der zu lösenden Gleichungen ist neben $r_{\rm ion}$ (Auflösungsvermögen) und G (Systemgröße) entscheidend von k abhängig und steigt mit k sehr schnell an (eine Ausnahme ist die Berechnung nach Gleichung (4.134)), bei gleichzeitig großen Genauigkeitsanforderungen an die Lösungen $\phi^{\text{SP},\kappa}$ wegen des Aufsummierens der daraus resultierenden $n_i^{\text{SP},\kappa}$ zum Großkanonischen Potential Ω^{κ} nach (4.47).

Der Fall punktförmiger Ionen kann analog zu Abschnitt (4.3.2) behandelt werden.

Für die Verallgemeinerung von (4.99) ergibt sich

$$\langle n_{i_1} \cdot \ldots \cdot n_{i_k} \rangle \approx n_{i_1}^{\mathrm{SP}} \cdot n_{i_2}^{\mathrm{SP},i_1} \cdot \ldots \cdot n_{i_k}^{\mathrm{SP},\kappa \setminus i_k}$$
(4.134)

Eine Symmetrie bezüglich einiger der Indizes $i_1 \dots i_k$ kann durch eine Mischform aus Gleichung (4.134) und (4.130) bzw. (4.132), erreicht werden, z. B. indem der Term der

J. Mertins, Dissertation 2006

Paarkorrelation $n_i^{\text{SP}} n_j^{\text{SP},i}$ durch (4.123) oder (4.128) ersetzt wird. Das ermöglicht eine Übertragung der Fehlerabschätzung des Abschnittes 4.3.5 bis hin zu den (k-1)-Teilchen Korrelationsfunktionen. Die Gleichung (4.134) bietet wegen des geringen Rechenaufwandes zudem einen Vorteil bei der Schätzung der k-Teilchen Korrelationsfunktion: Ohne die Symmetrisierung (4.101) brauchen hierzu nur k ähnliche Differentialgleichungen gelöst zu werden, um einen Korrelationswert für k Teilchen zu erhalten. Der Grund für den geringen Aufwand ist das Wegfallen einer Normierung. Insbesondere ist der notwendige rechnerische Aufwand nicht von der Anzahl der Gitterplätze in dem den Ionen zugänglichen Gebiet G abhängig und wird für $r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$ nicht größer. In diesem Fall vereinfacht sich die Differentialgleichung (4.111) analog zu (4.61). Für die Korrelationsfunktionen (4.134) muß dann analog zu (4.58) ein Übergang zu Korrelationsdichten erfolgen.

4.4.4 Steigerung der Genauigkeit⁴⁶ der $\langle n_i \rangle$

Durch ein Aussummieren einzelner Indizes können mit der k-Teilchen Korrelationsfunktion (4.130) und der Normierung (4.131) niedrigere (weniger als k Teilchen) Korrelationsfunktionen mit höherer Genauigkeit bestimmt werden, als wenn von vornherein nur Teilsysteme mit weniger als k unbeweglichen Ionen betrachtet worden wären, vgl. auch (4.125). Insbesondere sind die Erwartungswerte $\langle n_i \rangle$ der Besetzungszahlen mit gesteigerter Genauigkeit bestimmbar, falls eine Berechnung der Ω^{κ} präzise genug möglich ist:

$$\langle n_{i_1} \rangle \approx \frac{(N-k)!}{(N-1)!} \cdot \sum_{i_2(\neq i_1)} \sum_{i_3(\neq i_1, i_2)} \dots \sum_{i_k(\neq i_1, \dots, i_{k-1})} \langle n_{i_1} \cdot \dots \cdot n_{i_k} \rangle$$
(4.135)

Der Term $\langle n_{i_1} \cdot \ldots \cdot n_{i_k} \rangle$ ist dabei nach Gleichung (4.130) zu berechnen.

Mit wachsendem k läßt sich so die Genauigkeit der Berechnung der $\langle n_i \rangle$ im Prinzip immer weiter steigern. Dieses Vorgehen entspricht einer immer weiter gehenden Zerlegung des ursprünglichen Systems in Teilsysteme. Ähnlich wie bei dem Schritt von Näherung A zu Näherung B spielen die endlichen Temperaturen bei den Sattelpunktnäherungen der Teilsysteme für Ergebnisse, die das Gesamtsystem betreffen, dadurch eine zunehmend untergeordnete Rolle.

Steigerung der Genauigkeit der $\langle n_i \rangle$

Die Genauigkeit der Berechnung der $\langle n_i \rangle$ läßt sich im Rahmen des Gittergasmodells über die Berechnung höherer Korrelationsfunktionen weiter steigern. Dadurch können auch die effektiven Kräfte zwischen Biopolymeren F(R) nach Gleichung (4.48) mit zunehmend höherer Genauigkeit bestimmt werden. (4.136)

 $^{^{46}\}mathrm{Zum}$ Begriff der Genauigkeit siehe auch Seite 73

4.5 Mittelung über alle Gittergas-Gitter

Auf Seite 33 und in Abbildung 4.3 ist bereits ausgeführt worden, daß die durch das kubische Gittergas-Gitter induzierte Brechung von ggf. vorhandenen Systemsymmetrien durch eine Mittelung über alle möglichen unterschiedlichen Lagen des Gittergas-Gitters (Translation ebenso wie Rotation) im Endergebnis dazu führt, daß die ursprünglichen Systemsymmetrien wieder hergestellt sind.

Eine gitterunabhängige Version der Differentialgleichung (4.111) im räumlichen Kontinuum ist:

$$\nabla^2 \phi^{\mathrm{SP},\kappa} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\rho_{\mathrm{ext}} + q \sum_{j \in \kappa}^{\odot} \delta(\vec{r} - \vec{r_j}) + \frac{\rho_{\mathrm{max}}^{\mathrm{SP}}}{1 + \exp\left[\beta(q\phi^{\mathrm{SP},\kappa} - \mu_{N-k}^{\kappa})\right]} \right)$$
(4.137)

Dabei ist $\rho_{\text{max}}^{\text{SP}}$ die maximal mögliche Ladungsdichte der Gegenionen, und das Symbol \odot an der Summe über die unbeweglichen Ionen bedeutet, daß diese stets mindestens $2r_{\text{ion}}$ voneinander entfernt sein müssen, weil sie sich andernfalls gegenseitig durchdringen würden. Der Abstand ihrer Mittelpunkte von der kontinuierlichen Dichteverteilung der Gegenionen (und der externen Ladungsverteilung) muß mindestens einen Ionenradius betragen (vgl. Abschnitt 4.1.4 und Gleichung (4.12)). Bis auf diese physikalischen geometrischen Einschränkungen kann ihre Lage jedoch beliebig sein. Die Differentialgleichung (4.137) berücksichtigt alle physikalischen Systemsymmetrien.

Diskussionswürdig ist hier der Wert der maximalen Ladungsdichte ρ_{\max}^{SP} . Auf einem einfach-kubischen Gittergas-Gitter ist

$$\rho_{\max}^{\text{SP,kub}} = \frac{q}{(2r_{\text{ion}})^3} \tag{4.138}$$

Die Gleichung (4.137) kann aber auch durch ein anderes periodisches Gittergas-Gitter entstanden sein, z. B. ein kubisch-flächenzentriertes. Die Herleitung der Gleichung (4.111) wäre in diesem Falle identisch verlaufen. Ein solches Gitter besitzt eine andere maximale Ladungsdichte, weil es die dichteste Packung der als kugelförmig angenommenen Ionen erlaubt.

$$\rho_{\max}^{\text{SP,kfz}} = \sqrt{3} \cdot \frac{q}{(2r_{\text{ion}})^3} \tag{4.139}$$

Es ist damit in gewisser Weise physikalisch realistischer als das einfach-kubische Gitter. Die Unterschiede sind jedoch vernachlässigbar im Vergleich zu der experimentellen Unsicherheit bei der Bestimmung des Ionenradius und der Gültigkeit der harte-Kugel-Näherung. Unter der Annahme, daß sich die eigentlich kugelförmige Hydrathülle dicht gepackter Ionen unter Beibehaltung ihres Volumes ohne Energieaufnahme ein klein wenig verformen läßt⁴⁷, kann auch die Ionenladung pro Kugelvolumen als maximale Dichte

$$\rho_{\max}^{\rm SP} = \frac{3 \cdot q}{4\pi \cdot (r_{\rm ion})^3} \tag{4.140}$$

benutzt werden, wie es in Kapitel 5 dieser Arbeit zur numerischen Auswertung der Theorie geschieht.

Angesichts der bereits erwähnten experimentellen Unsicherheiten bei der Bestimmung der effektiven Ionenradien in Wasser, erscheint der genaue Wert von ρ_{\max}^{SP} in Gleichung (4.137) innerhalb gewisser Grenzen von eher nachrangiger Bedeutung zu sein.

Die Gleichung (4.137) kann in einfachen Geometrien Ausgangspunkt für zukünftige analytische Untersuchungen sein, ist aber anders als die Poisson-Boltzmann Gleichung (4.61) für Punktteilchen auch in der Näherung A nicht geschlossen analytisch lösbar. Ein Aufintegrieren wie in Abschnitt 4.2.5 führt für den zylindersymmetrischen Fall in der Näherung A auf eine unendliche Reihe von Errorfunktionen, die gegenüber einer rein numerischen Lösung keine Vorteile bietet. Im Unterschied zu Gleichung (4.137) ist (4.61) durch den Grenzübergang der Gittergas-Gitter Schrittweite $\longrightarrow 0$ entstanden.

Wird für die numerische Lösung von (4.137) durch eine räumliche Diskretisierung ein (ggf. symmetriebrechendes) Gitter eingeführt, so müssen hierdurch induzierte künstliche Asymmetrien durch Mittelung über Lösungen zu verschiedenen Diskretisierungsgittern beseitigt werden. Eine solche Mittelung sollte konzeptionell von einer Mittelung über verschiedene Gittergas-Gitter unterschieden werden⁴⁸.

In der Literatur ist die Mittelung über verschiedene numerische Zufallsgitter bekannt [22], in dieser Arbeit wird über verschiedene Lagen (sowohl Translation als auch Rotation) eines periodischen numerischen Diskretisierungs-Gitters gemittelt werden, siehe Kapitel 5. Dabei muß beachtet werden, daß die derart gemittelte Lösung die Nebenbedingung der globalen elektrischen Neutralität des Gesamtsystems erfüllt.

Analog zu (4.88) ist im Kontinuum:

$$\rho_{\text{bew}}^{\text{SP},\kappa}(\vec{r}) = \frac{\rho_{\text{max}}^{\text{SP}}}{1 + \exp\left[\beta(q\phi^{\text{SP},\kappa}(\vec{r}) - \mu_{N-k}^{\kappa})\right]}$$
(4.141)

Das dazugehörige Großkanonische Potential Ω^{κ} ist analog zu (4.47), bis auf eine additive Konstante,

⁴⁷Die Modellannahme, daß die Hydrathülle völlig starr ist, ist eine Idealisierung, die für viele Rechnungen innerhalb des Modells sehr nützlich ist, aber physikalisch nicht ideal gilt. Dem wird hier Rechnung getragen.

⁴⁸Sind beide Gitter identisch, erübrigt sich das Konzept einer Mittelung über verschiedene Gittergas-Gitter, weil hier die Einführung des numerischen Diskretisierungsgitters wieder im wesentlichen auf (4.111) führt.

$$\beta \Omega^{\kappa} = \frac{l_B}{2q^2} \iint \frac{\rho_{\text{bew}}^{\text{SP},\kappa}(\vec{r}\,) \cdot \rho_{\text{bew}}^{\text{SP},\kappa}(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} d^3r \, d^3$$

Die (hier nicht ausgeschriebene) additive Konstante enthält Beiträge vom Chemischen Potential μ_{N-k}^{κ} und einen Selbstenergiebeitrag aus dem ersten Integral und ist belanglos.

Eine Übertragung der Ergebnisse dieses Abschnittes auf weitere Gleichungen aus Abschnitt 4.4, wie z. B. auf Gleichung (4.135), ist nun selbsterklärend und wird hier nicht explizit erwähnt. Alle in diesem Abschnitt im Kontinuum formulierten Gleichungen unterliegen der maximalen physikalisch sinnvollen Ortsauflösung von $2r_{\rm ion}$ (4.1). Das beschränkt den numerisch sinnvollen Aufwand zur Lösung der Differentialgleichung (4.137), vgl. auch Kapitel 5.

Der Grenzfall $r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$ ist bereits in Abschnitt 4.3.2 mit den Gleichungen (4.96) und (4.97) behandelt worden. Eine Mittelung über verschiedene Gittergas-Gitter erübrigt sich hier, weil der Grenzübergang $r_{\text{ion}} \longrightarrow 0$ bereits alle Gitter-Strukturen aufgelöst hat.

4.6 Zusammenfassung der Theorie

In Abschnitt 4.1 konnte ein komplexes biologisches System auf ein Gittergasmodell mit der übersichtlichen Hamiltonfunktion (4.7) reduziert werden. Der große Vorteil des Gittergasmodells war die Verwendung einer diskreten Besetzungszahlvariablen n_i , die nur die zwei Werte 0 und 1 annahm. Dadurch konnte einerseits das Ionenvolumen auf natürliche Weise berücksichtigt werden und andererseits war eine geschickte Aufteilung in Teilsysteme nach (4.81) möglich. Die so aufgestellte Hamiltonfunktion war Ausgangspunkt für verschiedene Berechnungsmethoden der Erwartungswerte für die Teilchendichten der Gegenionen.

Die Näherung A des Abschnittes 4.2 machte noch keinen Gebrauch von der Aufteilbarkeit in Teilsysteme. Sie beschrieb eine einfache Sattelpunktnäherung der Großkanonischen Zustandssumme, die auf eine hochgradig nichtlineare partielle Differentialgleichung führte. Diese Differentialgleichung konnte nur in sehr speziellen Fällen analytisch gelöst werden, aber diese Lösungen werden später sehr wichtig sein, u. a. um die numerischen Methoden des Kapitels 5 zu verifizieren. Die Näherung A konnte das Ionenvolumen und das externe Potential problemlos berücksichtigen, ihre Qualität sank mit höheren Temperaturen

jedoch zusehends, vgl. (4.51).

Für biologische Systeme bei Temperaturen $T \approx 300 \,\mathrm{K}$ war die Näherung A typischerweise nur in wenigen Grenzfällen akzeptabel gut. Zu diesen gehörten insbesondere solche, bei denen das Ionenvolumen in der Modellbildung als vernachlässigbar klein angenommen werden durfte (4.55). Bisherige Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet formulieren daher gerne, die Berücksichtigung des Ionenvolumens sei gegenwärtig das primäre Problem, obwohl es eher in der Güte der Sattelpunktnäherung für höhere Temperaturen zu suchen ist.

An diesem Punkt griff die Näherung B des Abschnittes 4.3 an, indem sie zusätzlich die Aufteilbarkeit der Zustandssumme (4.81) in Teilsummen berücksichtigte. Dadurch wurden auch höhere Temperaturen präziser zugänglich. Die Genauigkeit der Methode konnte zusätzlich durch ihre Verallgemeinerungen (s. unten) gesteigert werden. Damit war es erstmals gelungen, denjenigen Bereich theoretisch zu modellieren, in dem elektrische und thermische Wechselwirkungen der Gegenionen etwa gleich groß sind. In diesem Bereich durfte auch das Volumen der Ionen nicht vernachlässigt werden. Insgesamt konnte der Einsatzbereich der Gittergasmodelle mit der Näherung B und ihrer Verallgemeinerungen im Hinblick auf biologische Fragestellungen erheblich erweitert werden. Die Näherung B (4.92) stellt damit die wichtigste theoretische Neuerung dieser Dissertation dar. Die weitere Unterteilung in immer mehr Teilsysteme führte in Abschnitt 4.4 zu drei verschiedenen Verallgemeinerungen der Näherung B auf beliebig hohe Korrelationsfunktionen. Jede der Verallgemeinerungen hatte unterschiedliche Vorteile (Tabelle 4.4): von einer rechnerisch unaufwendigen und schnellen Abschätzung von Korrelationen (4.134) bis hin zu der Möglichkeit, mit Hilfe der höheren Korrelationsfunktionen auch die mittleren Besetzungszahlen $\langle n_i \rangle$ in einer größeren Genauigkeit auszurechnen (4.135), als es die Näherung B vermochte.

Dadurch wurde auch eine Möglichkeit geschaffen, effektive Kräfte zwischen geladenen Biopolymeren in ionischer Lösung (vgl. Abbildung 2.2) analog zu (4.48) mit großer Genauigkeit zu berechnen. Damit haben sich beide wesentlichen Motivationen für die Theorie dieser Arbeit als gerechtfertigt erwiesen, vgl. auch Kapitel 2.

Eine Mittelung über verschiedene Gittergas-Gitter konnte den Einfluß der Orientierung bzw. Lage dieser Gitter eliminieren und führte, sofern vorhanden, damit in den Gleichungen (4.137) bis (4.142) zur Wiederherstellung der ursprünglichen physikalischen Systemsymmetrien.

Die globalen Randbedingungen (4.23) bzw. (4.4) an die Differentialgleichungen des Typs (4.26) bzw. (4.137) sind ebenfalls eine Neuerung. Sie werden im Zusammenhang mit ihrer numerischen Implementation und der Diskussion von deren Ergebnissen in den folgenden Kapiteln besprochen.

5 Numerik der Modellgleichungen

Dieses Kapitel stellt das numerische Verfahren zur Lösung der Modellgleichungen der Näherungen A und B vor, das in dieser Arbeit verwendet wird. Dieses ist einfach und robust und berücksichtigt die Randbedingungen (4.4) effektiv.

Das Ziel ist jedoch nicht nur eine Lösung der Differentialgleichungen (4.137) des gewählten Beispielsystems "DNA mit voluminösen Gegenionen" (siehe auch Abschnitt 4.1.4). Es steht vielmehr die Demonstration eines allgemeingültigen Verfahrens im Vordergrund, das auch auf wesentlich kompliziertere Systeme, wie sie Kapitel 2 erwähnt, praktisch angewendet werden kann. Diese Übertragbarkeit ist wichtig, weil solche Systeme für First-Principle Computer-Simulationen bei weitem zu aufwendig sind.

Der Algorithmus berücksichtigt keine speziellen Symmetrien des Beispielsystems. Vielmehr werden diese zur Qualitätskontrolle der Ergebnisse benutzt.

5.1 Numerische Lösung der partiellen Differentialgleichungen in 3 Dimensionen

Abschnitt 5.1.1 beschreibt das gewählte numerische Verfahren auf der Grundlage eines Standardverfahrens aus [58] zur Lösung der Differentialgleichungen (4.137). Die Geometrie des Beispielsystems dieser Arbeit wird in Abschnitt 5.1.2 besprochen. Ferner wird dort die besondere Implementierung der Randbedingungen der globalen elektrischen Neutralität (4.4) ausführlich diskutiert.

5.1.1 Der Lösungsalgorithmus

Als Lösungsalgorithmus wurde das bekannte Standardverfahren "Successive Overrelaxation (SOR)" [37], [58, Kap. 19.5]¹ gewählt. Es bildet die Gleichung (4.137) auf ein Differenzenschema ab, dessen numerische Lösung einfach zu programmieren und zu verifizieren ist. Das Verfahren ist allgemeingültig, weil es keinen Gebrauch von Systemsymmetrien macht (anders als z. B. [20]).

Die Differentialgleichung (4.137) wird zunächst mit einer künstlichen Dynamik (Zeitvariable t) versehen², die für $t \longrightarrow \infty$ in einen zeitunabhängigen Gleichgewichtszustand relaxiert. Dieser Gleichgewichtszustand ist dann die Lösung der ursprünglichen Differentialgleichung. Er wird durch wiederholte Iteration der Zeitvariablen t, bis die erreichte

¹SOR wird hier in zwei Raumdimensionen besprochen; eine Erweiterung auf drei Dimensionen ist problemlos möglich.

²Das Verfahren ist u. a. für elliptische Differentialgleichungen wie (4.137) geeignet, die dadurch auf eine Diffusionsgleichung zurückgeführt werden.

Genauigkeit ein geeignetes Abbruchkriterium erfüllt (5.11), gefunden. Sei $Q(\phi^{\text{SP},\kappa}(\vec{r},t))$ der von $\phi^{\text{SP},\kappa}(\vec{r},t)$ abhängige³ Quellterm (bewegliche und unbewegliche Ladungen inklusive Vorfaktoren) in (4.137). Dann lautet die auf ein Differenzenschema abzubildende und damit numerisch zu lösende Gleichung:

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial \phi^{\mathrm{SP},\kappa}(\vec{r},t)}{\partial t} = \nabla^2 \phi^{\mathrm{SP},\kappa}(\vec{r},t) + Q(\phi^{\mathrm{SP},\kappa}(\vec{r},t))$$

$$\longrightarrow 0 \quad \text{für } t \longrightarrow \infty \qquad (\text{vgl. Gl. (4.137)})$$
(5.1)

Dabei ist D eine Diffusionskonstante, deren Wert in dem hier relevanten Grenzfall $t \longrightarrow \infty$ keine Rolle spielt. Da die Dynamik in (5.1) künstlich erzwungen ist, kann und braucht sie nichts über das wahre physikalische Relaxationsverhalten des Systems (dessen Weg ins thermische Gleichgewicht) auszusagen.

Der Ortsvektor \vec{r} wird im folgenden durch die drei kartesischen Koordinaten x, y und z beschrieben. Ferner seien $\Delta x, \Delta y$, und Δz die räumlichen Diskretisierungs-Schrittweiten der Gleichung (5.1) und Δt die zeitliche Diskretisierungs-Schrittweite. Mit ganzzahligen Indizes i, j, k und n an den Variblen x, y, z und t, so daß $x_i = x_0 + i\Delta x, y_j = y_0 + j\Delta y$, etc. ist, ergibt sich nun das Differenzenschema zu (5.1) [58]:

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\phi_{i,j,k;n+1}^{\text{SP},\kappa} - \phi_{i,j,k;n}^{\text{SP},\kappa}}{\Delta t} = \frac{\phi_{i+1,j,k;n}^{\text{SP},\kappa} - 2\phi_{i,j,k;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i-1,j,k;n}^{\text{SP},\kappa}}{(\Delta x)^2} + \frac{\phi_{i,j+1,k;n}^{\text{SP},\kappa} - 2\phi_{i,j,k;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j-1,k;n}^{\text{SP},\kappa}}{(\Delta y)^2} + \frac{\phi_{i,j,k+1;n}^{\text{SP},\kappa} - 2\phi_{i,j,k;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j,k-1;n}^{\text{SP},\kappa}}{(\Delta z)^2} + Q^{\kappa}(\phi_{i,j,k;n}^{\text{SP},\kappa}) \tag{5.2}$$

Durch die Wahl der Differenzenbildung des zeitabhängigen Terms spricht man hier von einem zeitlich vorwärtsgerichteten, expliziten Schema, engl. "FTCS (forward time centered space)".

Es sei ferner

$$\Delta x = \Delta y = \Delta z \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_0$$

$$D \cdot \Delta t = \frac{\Delta_0^2}{6} \qquad (\text{maximaler Zeitschritt [58]}) \qquad (5.3)$$

³Diese Abhängigkeit enthält die Beschreibung des Verfahrens in [58, 37] nicht. Sie ist jedoch für die durchgeführten Berechnungen unproblematisch gewesen.

Dabei wurde der größtmögliche Zeitschritt für ein stabiles Verfahren nach einer "von Neumann Stabilitätsanalyse" [58] gewählt.

Ein Einsetzen von (5.3) in (5.2) und ein anschließendes Auflösen nach $\phi_{i,j,k:n+1}^{\text{SP},\kappa}$ ergibt:

$$\phi_{i,j,k;n+1}^{\text{SP},\kappa} = \frac{1}{6} \cdot \left(\phi_{i+1,j,k;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i-1,j,k;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j+1,k;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j-1,k;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j,k+1;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j,k-1;n}^{\text{SP},\kappa} + \Delta_0^2 \cdot Q^{\kappa} (\phi_{i,j,k;n}^{\text{SP},\kappa}) \right)$$
(5.4)

Man beachte, daß diese Gleichung für das Potential $\phi_{i,j,k;n+1}^{\text{SP},\kappa}$ nicht am Rand des Simulationsgebietes⁴ gilt, weil bei dessen Berechnung Werte von Nachbarpunkten in allen Richtungen einfließen. Auf die Ränder wird später in Abschnitt 5.1.2 ausführlich eingegangen, ebenso wie auf die Berücksichtigung der globalen elektrischen Neutralität. Für letzteres ist wichtig, daß die Größe $\phi_{i,j,k;n}^{\text{SP},\kappa}$ in (5.4) nur noch über den Term $Q^{\kappa}(\phi_{i,j,k;n}^{\text{SP},\kappa})$ enthalten ist.

Gleichung (5.4) ist das Iterationsschema für die sogenannte Jacobi-Methode. Es ist aus mehreren Gründen nur von theoretischem Interesse, vor allem wegen seiner sehr langsamen Konvergenz [58, 37]. Der hier wichtigste Punkt kann direkt aus (5.4) entnommen werden: Die Ergebnisse des (n + 1)-sten Iterationsschrittes sind ausschließlich von Werten der *n*-ten Iteration abhängig. Das läßt weitere bereits vorhandene Informationen jedoch ungenutzt, denn wenn im (n + 1)-sten Iterationsschritt die Zellen des Simulationsgitters systematisch durchlaufen werden, trägt die sogenannte Gauß-Seidel Methode zu einer Verbesserung des Schemas (5.4) bei:

$${}^{*}\phi_{i,j,k;n+1}^{\text{SP},\kappa} = \frac{1}{6} \cdot \left(\phi_{i+1,j,k;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i-1,j,k;n+1}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j+1,k;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j-1,k;n+1}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j,k+1;n}^{\text{SP},\kappa} + \phi_{i,j,k-1;n+1}^{\text{SP},\kappa} + \Delta_{0}^{2} \cdot Q^{\kappa} (\phi_{i,j,k;n}^{\text{SP},\kappa}) \right)$$
(5.5)

Dabei wird vorausgesetzt, daß für die Berechnung von ${}^*\phi_{i,j,k;n+1}^{\text{SP},\kappa}$ die gleiche Größe für kleinere Indizes i, j, k bereits zuvor berechnet worden ist und somit bekannt ist.

Die Differenz zwischen (5.5) und (5.4) kann genutzt werden, um abzuschätzen, wie weit das Jacobi-Schema (5.4) noch von seiner stationären Lösung für $t \to \infty$ entfernt ist. Dazu wird ein Parameter ω eingeführt und ein gewichteter Mittelwert zwischen den Größen (5.4) und (5.5) gebildet. Das führt auf den SOR-Algorithmus (Successive overrelaxation):

⁴Dessen Rand ist *nicht* identisch mit dem Rand des Gebietes G der Gegenionen.

 $\frac{\text{Iterationsschritt des SOR-Algorithmus}}{\text{SOR}\phi_{i,j,k;n+1}^{\text{SP},\kappa} = \omega \cdot *\phi_{i,j,k;n+1}^{\text{SP},\kappa} + (1-\omega) \cdot \phi_{i,j,k;n+1}^{\text{SP},\kappa}$ (5.6) mit $1 < \omega \leq 2$ (5.7)

Für $\omega = 0$ ergibt sich wieder die Jacobi-Methode (5.4) und für $\omega = 1$ die Gauß-Seidel-Methode (5.5). Für $1 < \omega \leq 2$ spricht man von einer Überrelaxation, die die Differenz zwischen ϕ (5.4) und $*\phi$ (5.5) nutzt, um die Konvergenz zu beschleunigen.

Ein Nachteil des SOR-Algorithmus besteht darin, daß die Bestimmung des optimalen Parameters $\omega = \omega^{\text{opt}}$ schwierig ist. Er kann zudem für die ersten Iterationen erheblich von seinem asymptotisch optimalen Wert für $t \longrightarrow \infty$ abweichen⁵. Dennoch ist auch eine ungenaue Schätzung von ω^{opt} numerisch schneller als die Jacobi-Methode (5.4). Näheres ist in der Literatur zu finden, z. B. in [37, 58].

Werden viele sehr ähnliche Differentialgleichungen gelöst, wie es in dieser Arbeit in der Näherung B oder ihren Verallgemeinerungen nötig ist (vgl. Gl. (4.137)), kann es sich lohnen, den optimalen Wert für ω empirisch für eine der Gleichungen zu bestimmen und weiterzuverwenden. Es ist generell besser, ω zu groß zu wählen, anstatt zu klein [37]. Eine Abschätzung von ω^{opt} ist mit Hilfe des Spektralradius⁶ R_{Jac} der Jacobi-Methode (5.4) möglich.

Der Spektralradius R_{Jac} hängt u. a. von den Randbedingungen auf dem Rand des Simulationsgitters ab, geht jedoch für eine in alle Richtungen große Anzahl an Punkten des Simulationsgitters stets von unten gegen eins. Für die Randbedingungen dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 5.1.2) ist R_{Jac} unbekannt. Er wurde durch den entsprechenden Spektralradius für homogene Dirichlet- bzw. Neumann-Randbedingungen ersetzt. Das ist gerechtfertigt, weil einerseits die numerisch gelösten Systeme mit einer Simulationsgittergröße von $27 \times 27 \times 53$ für das gewählte Verfahren vergleichsweise groß sind (im Sinne von $R_{\text{Jac}} \longrightarrow 1$) und andererseits eine grobe Abschätzung von ω^{opt} hier ausreichend ist. Es ist [58]:

$$R_{\rm Jac} = \frac{1}{3} \cdot \left(\cos \frac{\pi}{i_{\rm max}} + \cos \frac{\pi}{j_{\rm max}} + \cos \frac{\pi}{k_{\rm max}} \right)$$
(5.8)

Daraus ergibt sich [58, 37]:

⁵In dieser Arbeit waren typischerweise einige Tausend Iterationsschritte notwendig, um das Abbruchkriterium (5.11) zu erreichen. Vgl. auch die spezielle Art der Berücksichtigung der Randbedingungen in Abschnitt 5.1.2, die die Anzahl der notwendigen Iterationsschritte ebenfalls beeinflußt.

⁶Die Jacobi-Methode kann in Matrix-Schreibweise $\mathcal{A}\phi_n = \phi_{n+1}$ ausgedrückt werden. Seien ϵ_l die Eigenwerte der $(i_{\max} + j_{\max} + k_{\max}) \times (i_{\max} + j_{\max} + k_{\max})$ -Matrix \mathcal{A} , so ist $R_{\text{Jac}} = \max_l |\epsilon_l|$.

$$\omega^{\text{opt}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - R_{\text{Jac}}^2}} \tag{5.9}$$

Vom numerischen Standpunkt betrachtet sind zwei weitere Eigenschaften des Algorithmus interessant:

Die sogenannte Fehlerordnung des Verfahrens ist im Sinne einer möglichst genauen Lösung der Differentialgleichung (4.137) von Bedeutung und in diesem Falle quadratisch in Δ_0 . Physikalisch ist sie jedoch nur dann wichtig, wenn die Gitterkonstante des Simulationsgitters Δ_0 sehr viel größer als das maximale räumliche Auflösungsvermögen der Theorie von $2r_{\rm ion}$ (vgl. Gleichung (4.1)) ist. Dieser Fall liegt hier nicht vor, denn in dieser Arbeit gilt stets $\Delta_0 \sim 2r_{\rm ion}$. Bei den größeren betrachteten Gegenionen mit $r_{\rm ion} = 0.2 \,\mathrm{nm}, \ldots, 0.3 \,\mathrm{nm}$ gilt sogar $2r_{\rm ion} > \Delta_0 = 0.385 \,\mathrm{nm}$ (vgl. Abschnitt 5.1.2), so daß ein engmaschigeres Simulationsgitter physikalisch nur bedingt sinnvoll wäre⁷.

Es gibt weitere einfache Möglichkeiten, den Algorithmus zu beschleunigen [58, 37], von denen hier nur die schachbrettartige Aufteilung des kartesischen Simulationsgitters in zwei Untergitter genannt sei. Dabei ist die Summe der ganzzahligen Indizes der Gitterpunkte in einem der Untergitter ungerade, in dem anderen gerade. Die Iterationen werden nacheinander auf den beiden Untergittern ausgeführt. Dadurch kann die Gauß-Seidel-Methode (5.5) weiter verbessert werden. Insbesondere ist sie jetzt, anders als (5.5), nicht mehr von der Reihenfolge abhängig, in der die Indizes durchlaufen werden.

Die abwechselnde Iteration zweier verschiedener Untergitter wird bei der Implementation der Randbedingungen in Abschnitt 5.1.2 berücksichtigt.

Für die Bestimmung derjenigen Zellen des Simulationsgitters, die bewegliche Ladungen enthalten, gilt ein zu Gleichung (4.12) analoges Kriterium.

Zu dem Differenzenschema (5.2) sind noch einige Anmerkungen beachtenswert:

1. Die Bedingung globaler elektrischer Neutralität lautet

$$\sum_{i,j,k} Q_{i,j,k}^{\kappa} = 0 \tag{5.10}$$

(Die Größe Q^{κ} beinhaltet außerhalb des den Ionen zugänglichen Gebietes G^{κ} auch alle unbeweglichen Ladungen.) Diese Bedingung (5.10) ist in dem Differenzenschema (5.2) noch nicht enthalten und wird in Abschnitt 5.1.2 hinzugefügt.

Deshalb konvergiert (5.2) ohne weitere Ergänzungen im allgemeinen nicht gegen die gesuchte Lösung $\{\phi_{i,j,k}^{SP,\kappa}\}|^8$.

⁷Zur Minimierung einer möglichen Symmetriebrechnung des physikalischen Problems (4.137) durch das Simulationsgitter können engmaschigere Simulationsgitter in Betracht gezogen werden. Die Einschränkung (4.1) bleibt jedoch auch hier bestehen. Eine andere Vorgehensweise zur Minimierung symmetriebrechender Effekte enthält Abschnitt 5.2.

⁸Ein empirisches Ergebnis der durchgeführten Berechnungen ist, daß die Iteration von (5.2) die gesamte Ladungsmenge im System in der Regel stark erhöht.
2. Für einen gegebenen Potentialverlauf $\phi^{\kappa}(\vec{r})$ kann schnell und unaufwendig überprüft werden, ob er die gesuchte numerische Lösung des Differenzenschemas (5.2) für $t \longrightarrow \infty$ ist. Das ist der Fall, wenn die rechte Seite der Gleichung (5.2) für alle Orte $\{i, j, k\}$ gleich Null ist und gleichzeitig (5.10) gilt.

Abweichungen hiervon können (bis auf ortsunabhängige Vorfaktoren) als zusätzliche, unerwünschte Ladungen $\Delta q_{i,j,k}^{\kappa}$ im System interpretiert werden. Deren Orte und Größen sind bekannt, so daß ein Urteil darüber möglich ist, ob sie störend für die Lösung des ursprünglichen Problems sind. Ihre Gesamtgröße kann als Abbruchkriterium der Iteration gelten. In dieser Arbeit wurde

$$\sum_{i,j,k} |\Delta q_{i,j,k}^{\kappa}| \le 10^{-6} \mathrm{e}$$
(5.11)

verwendet. (e: elektrische Elementarladung.)

Es ist möglich, die Werte einer auf einem groben Simulationsgitter gewonnenen Lösung zu interpolieren und auf einem feineren Gitter einer Qualitätskontrolle zu unterziehen (ohne Iterationen auf dem feineren Gitter), die aufgrund der Interpretation von $\Delta q_{i,j,k}^{\kappa}$ nicht nur mathematisch, sondern auch physikalisch beurteilt werden kann.

3. Man beachte, daß das Addieren einer negativen [positiven] Konstante C zu einem beliebigen Potentialverlauf $\phi^{\kappa}(\vec{r})$ in der Gleichung (5.2) (bzw. entsprechend in (4.137)) lediglich den Quellterm Q^{κ} beeinflußt und diesen lokal stets vergrößert [verkleinert] (vgl. (4.137)). Für einen gegebenen Potentialverlauf $\phi^{\kappa}(\vec{r})$ legt C die Gesamtladung $Q^{\kappa} = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \sum_{i,j,k} Q_{i,j,k}^{\kappa}$ eineindeutig fest:

$$\mathcal{C} \iff \mathcal{Q}^{\kappa}$$
 für gegebenes $\phi^{\kappa}(\vec{r})$ (5.12)

5.1.2 Geometrische Aspekte und Randbedingungen

Es wird zunächst die Geometrie der Simulationsbox besprochen, anschließend die Behandlug der Ränder in dem Differenzenschema (5.2), und schließlich die Realisierung der Nebenbedingung globaler elektrischer Neutralität.

Geometrie der Simulationsbox

Das Simulationsgitter ist ein kartesisches Gitter und bildet mit seinen Abmessungen in x, y und z-Richtung von $27 \times 27 \times 53$ Zellen einen Quader. Aus (5.8) und (5.9) ergibt sich daraus $R_{\text{Jac}} = 0,995$ und $\omega^{\text{opt}} = 1,82$. Die in jede Richtung ungerade Zellenanzahl garantiert, daß eine Zelle im Mittelpunkt (zukünftig Index m) dieses Quaders liegt. Der Abstand zweier Zellen beträgt $\Delta_0 = 0,385$ nm, so daß der Quader insgesamt $26\Delta_0 \times 26\Delta_0 \times 52\Delta_0=10$ nm $\times 10$ nm $\times 20$ nm groß ist⁹. Die DNA liegt zentriert in diesem Quader. Ihre Längsachse ist in z-Richtung ausgerichtet. Alle in Kapitel 6 vorgestellten Ergebnisse wurden aus Daten gewonnen, die aus der x-y-Ebene bei $z = z_m$ stammen

⁹Die gleiche äußere Geometrie gilt auch für die später besprochenen, größeren Δ_0 , vgl. auch Abbildung 5.5.

(Mittelebene senkrecht zur DNA). Eine Veranschaulichung der Geometrie bietet die Abbildung 4.4 (rechts) auf Seite 37.

Die DNA ist 16 nm lang und reicht damit nicht ganz an die Grenzen der Simulationsbox in z-Richtung heran. Dies dient der Minimierung von Fehlern, die durch den Rand der Simulationsbox entstehen. Periodische Randbedingungen in z werden nicht benutzt, weil das in der Näherung B zu einer periodischen Fortsetzung des unbeweglichen Gegenions führen würde. Das DNA-Ende reicht nicht bis an den Rand der Simulationsbox heran, weil dort wegen (5.15) die Ableitungen des Potentials ϕ nicht zu groß sein sollten.

Der Durchmesser der DNA beträgt 0,5 nm (siehe Abschnitt 4.1.4 und [18, 19]). Sie enthält nach einem zu (4.12) analogen Kriterium im Querschnitt jeweils 5 Zellen des Simulationsgitters. Die Ladung der DNA wird gleichmäßig auf ihre Zellen verteilt. Das den Gegenionen zugängliche Gebiet G erstreckt sich in z-Richtung bis an das Ende der DNA. In x- und y-Richtung erstreckt es sich bis zum Außenrand von G bei $\sqrt{(x-x_m)^2 + (y-y_m)^2} < 5$ nm, womit die jeweils äußerste Zelle der Simulationsbox in keiner Richtung bewegliche Ladung enthält.

Die Randeffekte durch die endliche Ausdehnung der DNA in z-Richtung bestehen im wesentlichen in einer dort niedrigeren Dichte der Gegenionen, weil das attraktive Potential der DNA an ihren Enden schwächer ist. Damit sich dieser Umstand nicht über die Nebenbedingung globaler elektrischer Neutralität verfälschend auf die Verteilung der Gegenionen in der Mittelebene senkrecht zur DNA auswirkt, wird die Neutralitätsbedingung nur in einem kleineren Volumenabschnitt von G entlang der DNA gefordert. Dieser erstreckt sich von 1/6 bis 5/6 ihrer Länge¹⁰ (rote bzw. graue Kreislinien in Abb. 4.4) und entspricht 10,6 nm.

Dieser Volumenabschnitt in z-Richtung wird auch zur Berechnung der thermodynamischen Potentiale Ω^i nach Gleichung (4.47) bzw. (4.142) benutzt.

Innerhalb dieser Ausdehnung in z-Richtung nehmen alle relevanten Größen, insbesondere die elektrischen Potentiale $\phi^{\text{SP},i}(\vec{r})$ aus Gleichung (4.87), von z (nahezu) unabhängige Werte an, vgl. Abbildung 5.6. Damit ist sichergestellt, daß in Ω^i alle Auswirkungen des unbeweglichen Gegenions enthalten sind und ebenso, daß die Länge der DNA in der Simulationsbox groß genug ist, um für den Grenzfall unendlicher Ausdehnung physikalisch aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

Behandlung der Ränder im Differenzenschema (5.2)

Die Ränder der Simulationsbox, die in diesem Abschnitt beschrieben werden, sollten nicht mit den Rändern des den Gegenionen zugänglichen Gebietes G verwechselt werden. (Die Ränder von G werden dadurch berücksichtigt, daß das Q^{κ} in Gleichung (5.2) außerhalb von G keine beweglichen Ladungen enthält und somit unabhängig von $\phi^{SP,\kappa}$ ist.)

Die Differenzenbildung des FTCS-Schemas (5.2) erfolgt, wie der Name bereits sagt,

¹⁰In der Notation des Kapitels 4, wo eine in z-Richtung unendliche Ausdehnung der DNA angenommen wird (Zylindersymmetrie), kommen diese Randeffekte nicht vor. Auch z. B. in Gleichung (5.10) werden sie in der Notation der Einfachheit halber nicht speziell berücksichtigt. Ein Grund dafür ist, daß die Randeffekte mit wachsendem Simulationsvolumen schnell an Bedeutung verlieren.

"... centered space", was bedeutet, daß zur Abbildung der zweiten räumlichen Ableitung in (5.1) auf das Differenzenschema (5.2) jeweils Nachbarpunkte in allen Raumrichtungen verwendet werden. Am Rand der Simulationsbox ist dieses Vorgehen unmöglich. Stattdessen muß die zweite Ableitung des Potentials ϕ am Rand \mathcal{R} aus Funktionswerten auf dem Simulationsgitter gewonnen werden, die alle im Simulationsvolumen selbst liegen. Es genügt nach Gleichung (5.2), das Problem in den verschiedenen Raumdimensionen separat zu betrachten. Im folgenden wird die x-Richtung dafür gewählt.

Sei $\phi_{\mathcal{R}}$ der Wert von ϕ auf dem Rand, und $\phi_{\mathcal{R}+1}$, $\phi_{\mathcal{R}+2}$ etc. die nächsten bzw. übernächsten Nachbarpunkte in der Simulationsbox bei $x_{\mathcal{R}} + \Delta_0$, $x_{\mathcal{R}} + 2\Delta_0$ etc. Unter Berücksichtigung der schachbrettartigen Unterteilung in zwei Untergitter (vgl. Abschnitt 5.1.1) muß die zweite Ableitung des Potentials am Rand $d^2\phi_{\mathcal{R}}/dx^2$ als Funktion von $\phi_{\mathcal{R}}$, $\phi_{\mathcal{R}+1}$ und $\phi_{\mathcal{R}+3}$ auf das Simulationsgitter abgebildet werden. Eine Veranschaulichung stellt die Abbildung 5.1 dar.



Abbildung 5.1: Im Inneren des Simulationsgitters wird die 2. Ableitung $d^2\phi/dx^2$ auf dem Differenzenschema (5.2) durch die Funktionswerte $\phi(x - \Delta_0)$, $\phi(x)$ und $\phi(x + \Delta_0)$ geschätzt (linkes Teilbild).

Am Rand (rechtes Teilbild) werden hierzu stattdessen $\phi(R)$, $\phi(R+\Delta_0)$ und $\phi(R+3\Delta_0)$ verwendet. Der Punkt bei $(R+2\Delta_0)$ liegt auf demselben schachbrettartigen Untergitter wie der bei R und wird nicht benutzt, siehe auch Text. $d^3\phi/dx^3$ sollte in Randnähe nahezu konstant sein, vgl. (5.15).

Es ist

$$\frac{d\phi_{\mathcal{R}+1/2}}{dx} = \frac{\phi_{\mathcal{R}+1} - \phi_{\mathcal{R}}}{\Delta_0} + \mathcal{O}(\Delta_0^2) \quad \text{und} \quad \frac{d\phi_{\mathcal{R}+2}}{dx} = \frac{\phi_{\mathcal{R}+3} - \phi_{\mathcal{R}+1}}{2\Delta_0} + \mathcal{O}(\Delta_0^2)$$
(5.13)

Daraus ergibt sich

J. Mertins, Dissertation 2006

$$\frac{d^2\phi_{\mathcal{R}+5/4}}{dx^2} = \frac{\frac{d\phi_{\mathcal{R}+2}}{dx} - \frac{d\phi_{\mathcal{R}+1/2}}{dx}}{(3/2) \cdot \Delta_0} + \mathcal{O}(\Delta_0^2)$$
(5.14)

Der Randwert wird jetzt durch (5.13) genähert:

$$\frac{d^{2}\phi_{\mathcal{R}}}{dx^{2}} = \frac{d^{2}\phi_{\mathcal{R}+5/4}}{dx^{2}} + \mathcal{O}\left(\Delta_{0} \cdot \frac{d^{3}\phi_{\mathcal{R}+5/4}}{dx^{3}}\right) \\
= \frac{(2/3) \cdot \phi_{\mathcal{R}} - \phi_{\mathcal{R}+1} + (1/3) \cdot \phi_{\mathcal{R}+3}}{\Delta_{0}^{2}} + \mathcal{O}\left(\Delta_{0} \cdot \frac{d^{3}\phi_{\mathcal{R}+5/4}}{dx^{3}}\right)$$
(5.15)

Dazu sind zwei Bemerkungen notwendig: Erstens ist ein Gleichsetzen von $d^2\phi_{\mathcal{R}}/dx^2$ und $d^2\phi_{\mathcal{R}+1}/dx^2$ zwar eine prinzipiell geringfügig bessere Abschätzung von $d^2\phi_{\mathcal{R}}/dx^2$ als (5.15). Erstere ist jedoch nicht möglich, wenn die zwei verschiedenen schachbrettartigen Untergitter verwendet werden. Der Grund liegt darin, daß in $d^2\phi_{\mathcal{R}+1}/dx^2$ der Funktionswert von $\phi_{\mathcal{R}+2}$ einfließt, der auf dem gleichen Untergitter wie $\phi_{\mathcal{R}}$ liegt. Zweitens werden in der Nähe des Randes bei \mathcal{R} keine großen dritten Ableitungen $d^3\phi_{\mathcal{R}+5/4}/dx^3$ erwartet, was die Näherung $d^2\phi_{\mathcal{R}}/dx^2 \approx d^2\phi_{\mathcal{R}+5/4}/dx^2$ rechtfertigt.

Durch die Verwendung zweier verschiedener Untergitter ist es nicht notwendig, bei jedem Iterationsschritt die Ränder zuerst zu behandeln.

Analog zu Gleichung (5.4) ergibt sich mit (5.15) am Rand \mathcal{R} :

$$\phi_{\mathcal{R},n+1}^{\kappa} = \phi_{\mathcal{R},n}^{\kappa} + \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{2}{3} \phi_{\mathcal{R},n}^{\kappa} - \phi_{\mathcal{R}+1,n}^{\kappa} + \frac{1}{3} \phi_{\mathcal{R}+3,n}^{\kappa} + \frac{\text{Terme der}}{y, z\text{-Richtung}} \right) \quad (5.16)$$

Der Term $\mathcal{Q}_{\mathcal{R}}^{\kappa}$ ist per Konstruktion gleich Null.

Periodische Randbedingungen in z-Richtung wurden nicht benutzt, weil sie in der Näherung B (oder ihren Verallgemeinerungen (4.137)) ebenfalls eine periodische Fortsetzung der unbeweglichen Gegenionen implizieren und somit auch das thermische Potential Ω^i beeinflussen können (sogar in Abhängigkeit von der Länge der Periodizität). Zur Minimierung dieser Beeinflussung kann zwar eine räumlich lange Periodizität benutzt werden, aber in diesem Falle ist der numerische Vorteil gegenüber den Systemabmessungen und Randbedingungen dieser Arbeit nicht gegeben.

Realisierung der Nebenbedingung globaler elektrischer Neutralität

Die Realisierung der Nebenbedingung globaler elektrischer Neutralität beruht auf der Beobachtung (5.12). Sie besagt, daß für einen gegebenen Potentialverlauf der *n*-ten Iteration, $\phi_n^{\kappa}(\vec{r})$, immer eine eineindeutige additive Konstante C_n gefunden werden kann, so daß $\phi_n^{\kappa}(\vec{r}) \longrightarrow \phi_n^{\kappa}(\vec{r}) + C_n$ ein global neutrales System ist. Dieses System befindet sich nicht notwendigerweise im thermischen Gleichgewicht, auch dann nicht, falls $\phi_n^{\kappa}(\vec{r})$ ein Gleichgewichtszustand ist. Dieses Gleichgewicht kann jedoch durch weitere Iterationsschritte des Schemas (5.2) (und am Rand (5.15)) wieder angenähert werden. Das führt in der Regel jedoch zu einer Veränderung (meist einer Erhöhung) der gesamten Ladungsmenge im System.

Insgesamt resultiert eine abwechselnd durchzuführende Iteration des Differenzenschemas $n \longrightarrow (n+1)$ und eine anschließende Bestimmung der additiven Konstanten C_{n+1} zur Wahrung der globalen elektrischen Neutralität:

<u>Iterationsvorschrift</u> unter Berücksichtigung globaler elektrischer Neutralität

 $\phi_n^{\kappa}(\vec{r}) \xrightarrow{(5.2)} \phi_{n+1}^{\kappa}(\vec{r}) \xrightarrow{(5.12)} \phi_{n+1}^{\kappa}(\vec{r}) + \mathcal{C}_{n+1} \xrightarrow{(5.2)} \phi_{n+2}^{\kappa}(\vec{r}) \xrightarrow{(5.12)} \dots (5.17)$

... bis Gl. (5.2) mit der Genauigkeit (5.11) erfüllt ist.

(Die Ränder des Differenzenschemas (5.2) werden nach Gl. (5.15) berücksichtigt.)

Die Bedingungen der Konvergenz des Schemas (5.17) sind anhand verschiedener Parameter λ, r_{ion} und Δ_0 des Beispielsystems "DNA mit voluminösen Gegenionen" empirisch untersucht worden.

Für konstante Anfangspotentiale $\phi_0^{\kappa}(\vec{r}) = C_0$ üben verschiedene Werte von C_0 keine prinzipiellen Einflüsse auf das Konvergenzverhalten von (5.17) aus. Es reicht zudem, die Konstante C_n jeweils nach jedem 100. Iterationsschritt neu zu bestimmen¹¹. Die Iteration des Differenzenschemas (5.2) wird in den Berechnungen dieser Arbeit abgebrochen, falls der Fehler $\sum_{i,j,k} |\Delta q_{i,j,k}^{\kappa}|$ (vgl. 5.11) innerhalb eines Zyklus $\phi_n^{\kappa}(\vec{r}) \longrightarrow \phi_{n+100}^{\kappa}(\vec{r}) + C_{100}$ um weniger als 5% abnimmt. Unter diesen Bedingungen wird das Abbruchkriterium (5.11) für die Parameter dieser Arbeit ($r_{\rm ion} = 0.06 \,\mathrm{nm}, \ldots, 0.3 \,\mathrm{nm}$ und $\lambda = -0.2 \, q/0.1 \,\mathrm{nm}, \ldots, -1.8 \, q/0.1 \,\mathrm{nm}$) für $\Delta_0 \geq 0.385 \,\mathrm{nm}$ in den Näherungen A und B immer erreicht. Der Datensatz für $\Delta_0 = 0.385 \,\mathrm{nm}$ ist nach den Untersuchungen des Abschnitts 5.3 zuverlässig und liegt der Auswertung in Kapitel 6 zugrunde.

Die Struktur des numerischen Algorithmus wird auch im Anhang auf den Seiten 172 und 173 näher erläutert.

Kleinere Δ_0 (untersucht bis $\Delta_0 \geq 0,15$ nm) bereiten in der Näherung A keine Schwierigkeiten und führen zu fast identischem $I_q(x)$. Jedoch erreicht hier die Näherung B nur bei einigen Parametern das Abbruchkriterium (5.11). Als primärer Grund hierfür wird vermutet, daß die als punktförmig in der Mitte des unbeweglichen Gegenions modellierte Ionenladung in ihrer unmittelbaren Nähe auf engmaschigen Simulationsgittern zu großen Gradienten $(\phi_{x+\Delta_0}^{\kappa} - \phi_x^{\kappa})/\Delta_0$ führt. Einzelne Rechnungen mit zweiwertigen Gegenionen bestätigen diesen Trend.

Es handelt sich hierbei offensichtlich um ein sehr spezielles Problem, das mit leichten Änderungen am Algorithmus behoben werden kann und nicht prinzipiell das Vorge-

 $^{^{11}\}mathrm{Ein}$ empirischer Wert zur Beschleunigung der numerischen Rechnungen.

hen (5.17) in Frage stellt¹². Ein Ausweg besteht darin, durch das Iterationsschema (5.2) nicht das elektrische Gesamtpotential zu berechnen, sondern lediglich die Differenz zwischen dem Gesamtpotential und dem Potential aller unbeweglichen Ladungen.

Die Ränder des den Gegenionen zugänglichen Gebietes G werden durch das Iterationsschema (5.17) in keiner Weise als spezielle Punkte des Simulationsvolumens behandelt. Lediglich die Funktion \mathcal{Q}^{κ} ist außerhalb des Außenrandes von G bei r_A immer gleich Null. Die in Gleichung (4.4) geforderten Bedingungen sind deshalb erfüllt.

5.2 Berechnung der Dichteprofile

In der Näherung A liegt zur Berechnung der Dichteprofile der Gegenionen der Datensatz des elektrischen Potentials $\{\phi_{i,j,k}\}$ auf dem Differenzenschema (5.2) zu der Differentialgleichung (4.137, ohne unbewegliche Gegenionen) vor. Bedingt durch die vergleichsweise große Gitterkonstante $\Delta_0 = 0,385$ nm des kartesischen Differenzenschemas (5.2) zeigt $\{\phi_{i,j,k}\}$ eine nicht vernachlässigbare Verletzung der Zylindersymmetrie des zugrundeliegenden physikalischen Problems. Der Datensatz $\{\phi_{i,j,k}\}$ muß daher in geeigneter Weise über verschiedene räumliche Orientierungen des Simulationsgitters gemittelt werden. Aufgrund der Zylindersymmetrie des zugrundeliegenden physikalischen Problems entspricht dies einer Mittelung in verschiedenen radialen Richtungen für eine einzige Orientierung des Simulationsgitters, siehe auch Abbildung 5.2. Die notwendigen Informationen dazu sind in dem Datensatz $\{\phi_{i,j,k}\}$ enthalten. Für physikalische Probleme ohne Symmetrien sind für verschiedene Orientierungen des Differenzenschemas verschiedene numerische Berechnungen nötig.

Für eine Mittelung werden in dieser Arbeit die beiden Hauptrichtungen des Differenzenschemas senkrecht zur Mittelachse des Zylinders gewählt: die x-Richtung (die hier als "Längsorientierung" bezeichnet werden soll), und die Winkelhalbierende zwischen xund y-Richtung ("Diagonalorientierung"). Die beiden Richtungen werden bei der weiter unten beschriebenen Mittelung mit gleichem Gewicht behandelt. Es ist nicht notwendig, mehr als diese zwei Orientierungen des Simulationsgitters zu berücksichtigen, vgl. Abbildung 5.5.

Eine Mittelung ist nur über verschiedene numerische Werte sinnvoll, die der gleichen physikalischen Situation entsprechen, also in jeweils gleichem Abstand zur Zylinderachse bzw. zum Biopolymer liegen. Daher müssen die Daten der Längs- und der Diagonalorientierung in $\{\phi_{i,j,k}\}$ zunächst interpoliert, bzw. zu den Rändern bei r_I und r_A extrapoliert werden. Für eine solche Inter- bzw. Extrapolation sind die Potentiale besser geeignet als die Gegenionendichten, weil ihr Verlauf glatter ist. Das gilt insbesondere für eine halblogarithmische Auftragung $\phi(x \propto \ln r)$. Zusätzlich sind ihre Ableitungen an den Rändern bei r_I und r_A bekannt (siehe Gleichungen (4.63) und (4.64)) und werden bei den Extrapolationen zu den Rändern ebenfalls berücksichtigt.

¹²Die Funktion $\mathcal{Q}^{\kappa}(\phi^{\kappa}(\vec{r}))$ ist aufgrund ihrer Monotonie in ϕ^{κ} , ihrer Stetigkeit und Beschränktheit unproblematisch.



Abbildung 5.2: Effekte der speziellen Wahl bzw. Orientierung des Simulationsgitters können reduziert werden, wenn über verschiedene Simulationsgitter in geeigneter Weise gemittelt wird. Das ist für jede physikalische Situation möglich. Im speziellen Falle der physikalischen Zylindersymmetrie der DNA ist eine Auswertung

verschiedener gegeneinander verdrehter Simulationsgitter gleichbedeutend mit der Auswertung verschiedener Richtungen eines einzigen Simulationsgitters.

Abbildung 5.3 veranschaulicht die Inter- bzw. Extrapolationen, die für die Potentiale ϕ (Näherung A) und analog dazu Ω (Näherung B) durchgeführt worden sind. Auf die Auswertung für Ω wird weiter unten auf Seite 105 näher eingegangen.

Zur Inter- bzw. Extrapolation werden abschnittsweise Parabeln 4. Grades benutzt, die die Monotonie und Stetigkeit von ϕ und $d\phi/dx$ berücksichtigen. Eigenschaften höherer Ableitungen, die aus Eigenschaften der Dichten (monotone Abnahme) bestimmt werden können, werden lediglich bei der Extrapolation zum Innenrand berücksichtigt, wo der Wert von ϕ selbst unbekannt ist und geschätzt werden muß; ansonsten werden sie vernachlässigt. Rechtfertigen läßt sich dies mit ihrem geringen Einfluß auf die resultierenden Dichteprofile, insbesondere auf die Funktion $I_q(x)$, siehe (4.72) und (4.73).

Durch die Inter- bzw. Extrapolation liegen nun die radialen Potentialverläufe $\phi_L(r_s)$ (Längsorientierung) und $\phi_D(r_s)$ (Diagonalorientierung) für jeweils gleiche Abstände r_s zur Achse des Biopolymers vor.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Simulationsgitterorientierungen beschränken sich im wesentlichen auf jeweils die der DNA am nächsten gelegene Zelle des Simulationsgitters, und ihre räumliche Ausdehnung ist für typische r_{ion} und größere $|\lambda|$ von der Größenordnung $r_{\rm ion}$, vgl. Abbildung 5.3. Die Ursache dieser Unterschiede sind nicht Ungenauigkeiten in der Lösung des Differenzenschemas (5.2). Sie liegen vielmehr in der Brechung der Zylindersymmetrie durch das Simulationsgitter einerseits und der im Vergleich zum DNA-Radius nicht vernachlässigbaren Gitterkonstanten Δ_0 des Simulationsgitters andererseits. Die Unterschiede zwischen der Längs- und der Diagonalorientierung sind in der Näherung B (4.92) kleiner, weil die Summe bzw. das Integral über alle Wechselwirkungen (4.47) bzw. (4.142) zur Berechnung von Ω^i bereits einen Teil der Symmetriebrechung durch das Simulationsgitter kompensieren kann.

Eine Mittelung über die Potentiale, $\phi = (\phi_L + \phi_D)/2$, berücksichtigt aufgrund des nicht-linearen Zusammenhangs zwischen ϕ und ρ (vgl. (4.141)) nicht die Nebenbedingung globaler elektrischer Ladungsneutralität, weshalb stattdessen eine Mittelung über die Dichten, $\rho = (\rho_L + \rho_D)/2$, ausgeführt wird. Anschließend ist mit (4.141) wieder ein Rückschluß auf das Potential möglich. Die so erhaltenen gemittelten Dichten erfüllen die Bedingung globaler elektrischer Neutralität sehr gut, abgesehen von kleinen Fehlern, die für eine graphische Darstellung von $I_q(r)$ bzw. $I_q(x)$ keiner Korrektur bedürfen. Abschließend erfolgt ein Aufintegrieren der Dichten zu der Funktion $I_q(r)$ (vgl. Gleichung (4.72)) mit $I_q(r_s) = |\lambda|^{-1} \cdot \sum_{t: r_t \leq r_s} 2\pi r_t \rho(r_t)$. Eine halblogarithmische Darstellung dieser Funktion führt schließlich auf $I_q(x)$.

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn aus ρ_L und ρ_D unter Annahme einer Zylindersymmetrie zunächst $I_{q,L}(x)$ und $I_{q,D}(x)$ bestimmt werden und anschließend $I_q(x) = (I_{q,L}(x) + I_{q,D}(x))/2$ benutzt wird. Anstelle einer Mittelung mit der Normierung $1/|\lambda|$ von $I_q(x)$ berücksichtigt eine Mittelung über $(\sum_{t: r_t \leq r_s} 2\pi r_t \rho_L(r_t))/\sum_t 2\pi r_t \rho_L(r_t)$ und $(\sum_{t: r_t \leq r_s} 2\pi r_t \rho_D(r_t))/\sum_t 2\pi r_t \rho_D(r_t)$ nicht die globale Ladungsneutralität.

Abbildung 5.4 zeigt die Funktion $I_q(x)$, wie sie jeweils aus den Daten der Diagonalorientierung (grün bzw. hellgrau) und der Längsorientierung (rot bzw. mittelgrau) entsteht, und zusätzlich das Resultat der vorgenommenen Mittelung (blau bzw. dunkelgrau). Zur besseren Vergleichbarkeit sind alle Kurven auf 1 normiert. Das jeweils obere Kurventriplett zeigt die Näherung A, das untere die Näherung B. Für die Näherung B ist ebenfalls eine Mittelung über verschiedene Orientierungen des Simulationsgitters möglich, wie sie weiter unten auf Seite 105 beschrieben wird. Die Mittelung der Näherung A stimmt für kleine Gegenionen und $\Delta_0 = 0.385$ nm mit dem analytisch bekannten Grenzfall $r_{\rm ion} = 0$ sehr gut überein, sogar für große $|\lambda|$, für die das Simulationsgitter zu einer offensichtlichen Symmetriebrechung führt, siehe auch Abbildung 5.5. Sie beschreibt deshalb auch im Falle größerer Gegenionen die Physik der Systeme korrekt.

In der Näherung B werden die Ω^l (Differentialgleichung (4.87)) ebenfalls in einer Längsund einer Diagonalorientierung berechnet, indem die unbewegliche Ladung auf dem Simulationsgitter jeweils in den Gitterzellen entlang der *x*-Achse einerseits und entlang der Geraden x = y andererseits plaziert wird.

Zur Berechnung der Ω^l aus den jeweiligen Datensätzen $\{\phi_{i,j,k}^l\}$ bzw. den dazugehörigen Ladungen $\{Q_{i,j,k}^l\}$ auf dem Simulationsgitter werden die paarweisen elektrischen Wechselwirkungen direkt aufsummiert¹³ und die lokalen Entropien nach (4.142) hinzuaddiert.

¹³Das Simulationsgitter ist klein genug, um auf beschleunigte Methoden wie FFT [58] zu verzichten.

Erläuterungen zur gegenüberliegenden Abbildung 5.3

Die sechs Diagramme zeigen die auf dem Simulationsgitter gewonnenen Daten ("Originaldaten"; größere Kreuze "ד) zusammen mit den daraus durch Inter- bzw. Extrapolation genäherten Funktionsverläufen für das Beispielsystem "DNA mit voluminösen Gegenionen". Das Inter- bzw. Extrapolieren erläutert Abschnitt 5.2.

Auf der Abszisse wird jeweils der Abstand zur Mittelachse der DNA (in Einheiten von l_B) logarithmisch dargestellt. Der Rand der DNA befindet sich bei $(r_I/l_B) = 0.71$ und der Außenrand des den Gegenionen zugänglichen Gebietes G bei $(r_A/l_B) = 7.14$.

Die Ordinate trägt für die Näherung A das elektrische Potential ϕ in Einheiten von (k_BT/q) auf (jeweils das obere Kurvenpaar), und für die Näherung B das thermodynamische Potential Ω (unteres Kurvenpaar). Die gemeinsame Darstellung unterschiedlicher Potentiale erfolgt aufgrund ihrer analogen Bedeutung für die jeweiligen Näherungen (vgl. (4.98)). Die roten (dunkelgrauen) Graphen sind Ergebnisse aus der Längsorientierung des Simulationsgitters (vgl. Abb. 5.2), die grünen (hellgrauen) Graphen sind jeweils der Diagonalorientierung derselben Berechnung entnommen. Sie werden zunächst separat behandelt, wie es Abschnitt 5.2 beschreibt. Die Normierung der Potentiale der Näherung A entspricht jeweils $z_N^{-1} = 1$ in (4.25), die der Näherung B ist $\Omega(r_A) = 0$. Die verschiedenen Diagramme gelten für unterschiedliche Parameter $r_{\rm ion}$ und λ : die linke Spalte zeigt ein kleineres Ion ($r_{\rm ion} = 0.12 \,\mathrm{nm}$) für $\lambda = -0.2, -0.6$ (DNA) und $-1.2 \, q/0.1 \,\mathrm{nm}$, die rechte ein größeres Ion ($r_{\rm ion} = 0.24 \,\mathrm{nm}$) für dieselben Werte von λ . Eine geeignete Mittelwertbildung, wie sie Abschnitt 5.2 beschreibt, führt für die Nä-

herung A zu einer sehr guten Übereinstimmung im Grenzfall $r_{\rm ion} \rightarrow 0$, siehe auch Abbildung 5.5. Da bei der Mittelung nur systematische Fehler begangen werden, sind die relativen Unterschiede zwischen verschiedenen Simulationsparametern $r_{\rm ion}$ bzw. λ noch geringer.



Inter-/Extrapolation der Daten aus (5.2)

Abbildung 5.3: Erläuterungen auf der gegenüberliegenden Seite 106.

J. Mertins, Dissertation 2006

Erläuterungen zur gegenüberliegenden Abbildung 5.4

Die Diagramme zeigen die zu den Potentialen aus Abbildung 5.3 gehörenden Verläufe der Funktion $I_q(r)$ (4.72) in der aus den Abbildungen 4.7 und 4.8 bekannten halblogarithmischen Auftragung. Die Farben haben die gleiche Bedeutung wie in Abbildung 5.3. $I_q(r)$ gibt den relativen Anteil der bis zum Abstand r abgeschirmten Ladungsmenge der DNA wieder.

Einer Analyse der diagonal- und längsorientierten Richtungen des Simulationsgitters wurde in blau (dunkelste Graustufe) das Resultat der Mittelung über beide Gitterrichtungen hinzugefügt (das obere Kurventriplett gehört jeweils zu Näherung A, das untere zu Näherung B). Das genaue Vorgehen dieser Mittelung wird im Text beschrieben (Abschnitt 5.2). Weil $I_q(r)$ eine integrale Größe ist, sind die Auswirkungen der nur nahe der DNA auftretenden Unterschiede zwischen den Potentialen verschiedener Gitterorientierungen auch für größere r sichtbar.

Abbildung 5.5 zeigt unter anderem einen überzeugenden Test für die durchgeführte Mittelung in der Näherung A.



 ${\cal I}_q(r)$ für längs- und diagonalorientierte Simulationsgitter

Abbildung 5.4: Erläuterungen auf der gegenüberliegenden Seite 108.

Eine Normierung der thermodynamischen Potentiale $\Omega_{L,D}$ nach Gleichung (4.92) und (4.93) erfolgt für jedes $\Omega_{L,D}$ zunächst unter der Annahme einer Rotationssymmetrie um die Zylinderachse. Das Vorgehen ist analog zu dem der Näherung A, wo ebenfalls erst später über die resultierenden Dichten gemittelt worden ist. Die Größe b^i aus Gleichung (4.91) wird jeweils vernachlässigt.

Zunächst werden die $\Omega_{L,D}^l$ genauso wie die elektrischen Potentiale in der Näherung A räumlich inter- bzw. extrapoliert, wobei am Innenrand r_I die gleiche Steigung wie für die elektrischen Potentiale in der Näherung A benutzt wird. Diese Annahme ist für $T \longrightarrow 0$ exakt. Sie ist vom theoretischen Standpunkt gesehen nicht notwendig, aber für die Auswertung in diesem Falle hilfreich, weil der Innenrand der DNA und der jeweils innerste Punkt des Datensatzes für Ω_L^l bzw. Ω_D^l nicht unmittelbar benachbart sind. Leichte Abweichungen der tatsächlichen Steigung der Ω_L bzw. Ω_D an r_I von diesem Schätzwert beeinflussen die Funktion $I_q(x)$ nur unerheblich¹⁴. Nach der bereits erwähnten Normierung (4.93) werden die daraus resultierenden Dichteprofile ρ_L bzw. ρ_D gemittelt ($\rho = (\rho_L + \rho_D)/2$) und zu der Funktion $I_q(x)$ aufintegriert.

Eine Extrapolation der Daten mit verschiedenen Konstanten Δ_0 des Simulationsgitters hin zu noch kleineren Δ_0 bzw. zum Kontinuumslimes sind in dem speziellen Falle dieser Simulation nicht möglich.

Das liegt daran, daß die Daten in einer entsprechenden Auftragung $\phi_x(\Delta_0)$ bzw. $I_{q,x}(\Delta_0)$ für $\Delta_0 = 0.63 \text{ nm}, \ldots, 0.385 \text{ nm}$ nicht monoton gegen ihren Grenzwert konvergieren. Sie zeigen stattdessen kleinere Sprünge oder alternierendes Verhalten, deren Regelmäßigkeit mit den benutzten Werten für Δ_0 nicht ermittelt werden kann. Als Grund dieses Verhaltens wird vermutet, daß ein Zusammenhang zu der Anzahl der Gitterpunkte besteht, die für kleinere Δ_0 innerhalb der DNA liegen und für größere Δ_0 außerhalb. Für Simulationsgitter mit sehr kleinen Δ_0 dürfte das jedoch keine Rolle mehr spielen.

Insgesamt zeigen die in Abschnitt 5.3 dargestellten Tests der numerischen Rechnungen, daß der Datensatz für $\Delta_0 = 0,385$ nm im Rahmen dieser Proof-of-Concept Studie als zuverlässig einzustufen ist. Die Näherungen A (4.26) und B (4.92) der Theorie dieser Arbeit können unabhängig von speziellen Systemgeometrien bereits mit insgesamt sehr geringem numerischem Aufwand¹⁵ Dichteverteilungen von voluminösen Gegenionen an geladenen Biopolymeren abschätzen.

 $^{^{14}\}mbox{In}$ Vergleich zu Fehlern, die ohne diese Annahme entstünden.

¹⁵im Vergleich zu MD-Simulationen. Die gesamte erforderliche Rechenzeit für die Näherung B, umgerechnet auf einen handelsüblichen Laptop, betrug wenige Tage, ohne daß alle numerischen Möglichkeiten zur Beschleunigung des Codes ausgenutzt wurden ($\Delta_0 = 0,385 \,\mathrm{nm}$, insgesamt 19 DGLs × 13 versch. $r_{\rm ion} \times 9$ versch. $\lambda = 2223 \,\mathrm{DGLs}$). In der gegenwärtigen Implementierung ist die Rechenzeit proportional zu Δ_0^{-7} . Man beachte dabei, daß für höhere Genauigkeitsansprüche auch die physikalische Ausdehnung des Systems in z-Richtung langsam wachsen sollte.

5.3 Zuverlässigkeit der Lösungen

Die Tests, die die Zuverlässigkeit der Lösungen belegen, sind weitgehend selbsterklärend und werden hier nur kurz erläutert.

Näherung A: Kleine Gegenionen und analytischer Grenzfall $r_{ion} \longrightarrow 0$ der Funktion $I_q(x)$ (Abb. 5.5)

In der Abbildung 5.5 werden die analytischen Lösungen $I_q(x)$ (Gleichung (4.73), rot bzw. mittlere Graustufe) und die numerischen Lösungen der Näherung A (Gleichung (4.26), grün bzw. hellgrau) dargestellt. Die Näherung B wird blau (dunkelgrau) dargestellt und spielt im folgenden zunächst eine untergeordnete Rolle. (Auswertung der Rohdaten wie in Abschnitt 5.2 beschrieben.)

Die linke Spalte zeigt für die Näherung A numerische Ergebnisse für kleine Gegenionen mit einem Radius von $r_{\rm ion} = 0.06$ nm, die rechte Spalte zeigt zum Vergleich ein größeres Gegenion mit $r_{\rm ion} = 0.12$ nm. Die Linienladungsdichten betragen jeweils -0.2 q/0.1 nm (untere Kurven der jeweiligen Diagramme) bis -1.8 q/0.1 nm (obere Kurven).

Die oberen und in der Mitte liegenden Diagramme, die für grobe Auflösungen des Simulationsgitters gewonnen wurden ($\Delta_0 = 0,50 \text{ nm}$ und $\Delta_0 = 0,45 \text{ nm}$), zeigen auch für die kleineren Gegenionen keine gute Übereinstimmung zwischen der Näherung A und der analytischen Lösung. Die Systematik der Abweichungen als Funktion von Δ_0 ist nicht offensichtlich.

Für die Auflösung $\Delta_0 = 0,385 \,\mathrm{nm}$ sind jedoch keine Abweichungen mehr sichtbar, die nicht mit $r_{\mathrm{ion}} \neq 0$ der Näherung A begründet werden können (Diagramm unten links, vgl. auch mit den größeren Ionen im rechten Diagramm). Die sehr gute Übereinstimmung dort zeigt, daß offenbar ab einer Schrittweite des Simulationsgitters von $\Delta_0 \leq 0,4 \,\mathrm{nm}$ physikalisch sinnvolle Ergebnisse möglich sind.

Da zur Lösung der Differentialgleichung (4.87) der Näherung B der gleiche Algorithmus verwendet wurde wie bei der Näherung A und dabei die Verteilung der unbeweglichen Ladungen lediglich an einem Ort (dem des unbeweglichen Gegenions bei \vec{r}_i) von deren Verteilung in der Näherung A abweicht, ist auch in der Näherung B mit ähnlich guten Daten für die Dichten $\rho^i(\vec{r})$ zu rechnen. Es wird nicht erwartet, daß ein numerisches Aufsummieren dieser Dichten $\rho^i(\vec{r})$ zu den jeweils dazugehörigen thermodynamischen Potentialen Ω^i nach Gleichung (4.142) diese kleinen Fehler erheblich verstärkt. Deshalb kann auch bei den in Abbildung 5.5 gezeigten Näherungen B (blau bzw. dunkelgrau) davon ausgegangen werden, daß sie die Physik der dazugehörigen Systeme richtig wiedergeben. Siehe auch Abbildungen 6.1 und 6.2.

Näherung B: Elektrische Potentiale ϕ^i in z-Richtung (Abb. 5.6)

Abbildung 5.6 stellt die elektrischen Potentiale ϕ^i , die Lösungen der Differentialgleichung 4.26 sind, entlang einer Geraden dar, die parallel zur Achse des Biopolymers (das entspricht der z-Richtung) verläuft und gleichzeitig durch das unbewegliche Gegenion geht. Die beiden inneren senkrechten Markierungen bezeichnen den Bereich entlang der z-Achse, für den Ladungneutralität gefordert wird, die beiden äußeren die Enden der DNA (vgl. Beschreibung auf Seite 99 in Abschnitt 5.1.2). In den jeweiligen Diagrammen

Erläuterungen zur gegenüberliegenden Abbildung 5.5

Diese Abbildung demonstriert, wie mit von oben nach unten kleiner werdender Konstante des Simulationsgitters Δ_0 die Qualität der numerischen Rechnungen zunimmt. Für $\Delta_0 < 0.4$ nm (unten) sind diese zuverlässig.

Jedes einzelne Diagramm zeigt die Funktionen $I_q(r)$ (4.72) für konstanten Ionenradius $r_{\rm ion}$ (links $r_{\rm ion} = 0.06$ nm, rechts $r_{\rm ion} = 0.12$ nm) in halblogarithmischer Auftragung. Innerhalb der Kurvenscharen gleicher Farbe variiert λ von $\lambda = -1.8 q/0.1$ nm (höherer Kurvenverlauf mit Ausnahme der blauen bzw. dunkelgrauen Graphen der zwei obersten Diagramme) bis $\lambda = -0.2 q/0.1$ nm (niedrigerer Kurvenverlauf).

Rot (mittelgrau) sind die analytischen Lösungen für den Grenzfall $r_{ion} \longrightarrow 0$ dargestellt. Die roten (mittelgrauen) Kurvenscharen sind in allen Diagrammen identisch.

Grün (hellgrau) sind die Näherungen A eingezeichnet, wie sie sich jeweils nach einer Mittelung über die verschiedenen Orientierungen des Simulationsgitters ergeben, siehe auch Abbildung 5.4. Im Falle der kleinsten benutzten Gitterkonstanten des Simulationsgitters ($\Delta_0 = 0.385$ nm, unten) stimmen die Näherungen A für die kleinsten untersuchten Gegenionen ($r_{ion} = 0.06$ nm, unten links) gut mit dem analytisch zugänglichen Grenzfall $r_{ion} \longrightarrow 0$ überein. Auch für größere Gegenionen ($r_{ion} = 0.12$ nm, rechts) in größeren Abständen r zur DNA-Mittelachse trifft dies zu, weil dort Volumeneffekte der Gegenionen klein sind. In den oberen ($\Delta_0 = 0.5$ nm) und mittleren ($\Delta_0 = 0.45$ nm) Graphen ist die Übereinstimmung jedoch schlecht. Es ist zudem keine Systematik der Abweichungen in Abhängigkeit von Δ_0 feststellbar.

Blau (dunkelgrau) werden die entsprechenden $I_q(r)$ in der Näherung B dargestellt.

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, daß eine Gitterkonstante des Simulationsgitters von $\Delta_0 < 0.4$ nm und eine anschließende Mittelung über verschiedene Orientierungen dieses Gitters die Differentialgleichung (4.26) mit guter Genauigkeit lösen kann. Dieses Resultat ist auf die sehr ähnlichen Differentialgleichungen der Näherung B (4.87) übertragbar.



$I_q(r)$ für verschieden
e $\Delta_0:$ Zunehmende Qualität der Daten

Abbildung 5.5: Erläuterungen auf der gegenüberliegenden Seite 112.

J. Mertins, Dissertation 2006

Erläuterungen zur gegenüberliegenden Abbildung 5.6

Diese Graphen zeigen Auftragungen der elektrischen Potentiale ϕ (linke Spalte Näherung A: Lösungen der Differentialgleichung (4.26)) und ϕ^i (rechte Spalte Näherung B: Lösungen der Differentialgleichung (4.87)) parallel zur Mittelachse der DNA, also in einer Richtung, die senkrecht auf den bisher betrachteten bei z = 0 (vgl. Abb. 5.3) steht. Für die Näherung B (rechte Spalte) geht diese Parallele durch das unbewegliche Gegenion bei $\vec{r_i}$. Die hier gezeigten Daten stammen direkt aus dem Differenzenschema (5.2) ohne weitere Bearbeitung.

Die Graphen stellen eine repräsentative Auswahl dar. In ihren Überschriften sind weitere Details enthalten: r ist dort der Ionenradius (Einheit 0,1 nm), l steht für λ (Einheit q/0,1 nm), und "Aufl.= 1,7" ist eine nur hier benutzte Abkürzung für $\Delta_0 = 0,385$ nm. In den Symbolbeschriftungen ist r der radiale Abstand zur Mittelachse der DNA (Einheit $l_B = 0,7$ nm (4.2)).

Zweck der Auftragungen ist eine Überprüfung, ob die Länge der DNA in der Simulation mit 16 nm hinreichend groß gewählt wurde, um über den Grenzfall einer unendlichen Länge (Zylindersymmetrie) Aussagen treffen zu können (falls r_A nicht größer als die in dieser Arbeit benutzten 5 nm ist).

Das ist dann der Fall, wenn in der Näherung A (links) die Potentiale in z-Richtung im Bereich um z = 0 homogen sind, was auf alle Graphen zutrifft.

In der Näherung B (rechts) ist die Situation durch die unbewegliche Ladung komplizierter: Es muß wegen der Integrale in Gleichung (4.142) (Berechnung von Ω^i) sichergestellt werden, daß alle Effekte der unbeweglichen Ladungen berücksichtigt werden. Das ist der Fall, falls die elektrischen Potentiale ϕ^i am Rand des Integrationsvolumens (innere senkrechte Markierungen, siehe Abschnitt 5.3 für weitere Erläuterungen) homogen sind. Gezeigt sind Auftragungen entlang einer Parallelen zur DNA, auf denen jeweils auch die unbeweglichen Ladungen liegen, weil hier deren Einfluß am größten ist.

Aus den Graphen für die Näherung B kann das Austauschloch des unbeweglichen Gegenions berechnet werden, siehe Abbildung 6.10.

Die Graphen erlauben zusätzlich eine Abschätzung der Reichweite von Randeffekten in z-Richtung, die durch die Enden der DNA bei den jeweils äußeren senkrechten Markierungen verursacht werden. Sie beträgt etwa $2l_B = 1,4$ nm.

Ferner ergibt eine Überprüfung der Symmetrie $z \leftrightarrow -z$, daß diese offensichtlich immer erfüllt ist.



Homogenität/Symmetrie der elektrischen Potentiale in z-Richtung

Abbildung 5.6: Erläuterungen auf der gegenüberliegenden Seite 114.

J. Mertins, Dissertation 2006

gehören höher liegende Graphen zu den Orten der unbeweglichen Gegenionen, die sich in einem größeren Abstand zur DNA befinden.

Zum einen kann mit Abbildung 5.6 die Symmetrie $z \leftrightarrow -z$ überprüft werden, die offensichtlich erfüllt ist.

Bedeutsamer ist aber, daß in z-Richtung am äußeren Rand des Bereiches, für den Ladungsneutralität gefordert wird, die Ableitungen $d\phi^i/dz$ sehr klein werden, so daß sichergestellt ist, daß die Näherung B auch die gesamte Wirkung des unbeweglichen Gegenions erfaßt. Das ist wichtig wegen des Aufsummierens der Wechselwirkungen der Ladungen zu Ω^i nach Gleichung (4.142). Es kann somit überprüft werden, ob das simulierte Bruchstück der DNA für physikalisch sinnvolle Aussagen lang genug ist. Das ist hier offensichtlich der Fall.

Lediglich für die unbeweglichen Ladungen nahe des Außenrandes in radialer Richtung bei r_A scheint $d\phi^i/dz$ innerhalb des Bereiches der Ladungsneutralität (innere senkrechte Markierungen) noch nicht ganz auf Null gefallen zu sein (jeweils die obersten, roten (mittelgrauen) Graphen der rechten Spalte). Dies hängt wesentlich mit der hier sehr geringen Dichte der beweglichen Gegenionen zusammen, so daß in diesem Falle fast ausschließlich das Coulomb-Potential des unbeweglichen Gegenions zu sehen ist. Eben wegen der hier so geringen Dichte der beweglichen Gegenionen führt das aber beim Aufsummieren zu Ω^i nicht zu nenneswerten Beiträgen jenseits des Bereiches, für den Ladungsneutralität gilt und ist daher unproblematisch¹⁶.

Aus den Graphen der Abbildung 5.6 sind Rückschlüsse auf das sogenannte Austauschloch des jeweils unbeweglichen Gegenions möglich. Es wird exemplarisch in Abbildung 6.10 auf Seite 140 besprochen (vgl. auch Anfangsbemerkung zu Abschnitt 4.3).

Ebenfalls überprüfen läßt sich anhand der Abbildung 5.6 die Reichweite der Randeffekte der DNA-Enden, die jeweils $\approx 2l_B$ beträgt. Auch im Hinblick auf diese Effekte ist das simulierte DNA-Bruchstück lang genug, um Aussagen über den Grenzfall eines unendlich langen zylindrischen Moleküls erhalten zu können.

Aufintegrieren von $\rho(r)$ zu $I_q(r)$ (vgl. Gl. 4.72)

Mit Hilfe der analytischen Lösung (4.68) und den daraus resultierenden Gegenionendichten $\rho(r)$ einerseits und der analytischen Lösung (4.73) für den Anteil abgeschirmter Ladungen $I_q(x)$ andererseits kann das numerische Aufsummieren der Ladungen nach Gleichung (4.72) getestet werden. Ein Test mit der gleichen Diskretisierung von $\rho(r)$, wie sie für das Aufsummieren in der Näherung A vorliegt, ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit den analytischen Lösungen in den Graphen der Abbildungen 4.7, 4.8 und 5.5, bzw. 6.1 und 6.2.

¹⁶Ein größerer Bereich entlang der z-Achse, für den Ladungsneutralität gilt, birgt wegen der schnell wachsenden Anzahl der aufzusummierenden Wechselwirkungen (4.142) auch Risiken für numerische Fehlerquellen. Diese müssen gegenüber dem erwarteten Nutzen abgewogen werden.

6 Diskussion der numerischen Ergebnisse: Verteilung voluminöser Gegenionen an DNA

Dieses Kapitel stellt die numerisch gewonnenen Ergebnisse für das Beispielsystem "DNA mit einwertigen voluminösen Gegenionen" vor. Die Rechnungen umfassen sowohl die Näherung A (Gleichungen 4.25, 4.26) als auch die Näherung B (4.92). Deren Ergebnisse werden hier gemeinsam mit dem analytisch zugänglichen Grenzfall (4.73) für punktförmige Ionen in der bewährten halblogarithmischen Auftragung der Funktion $I_q(r)$ (4.72) (vgl. Abbildungen 4.7 und 4.8) präsentiert. $I_q(r)$ stellt den Anteil der Ladungen der DNA dar, die bis zum Abstand r von den Gegenionen abgeschirmt wird. Den Abbildungen 6.7 und 6.8 können die dazugehörigen Potentiale entnommen werden. Die gewonnenen Erkenntnisse werden ausführlich in den Zusammenhang aktueller Diskussionen eingeordnet.

Der Innen- und Außenrand bei $r_I = 0.5$ nm und $r_A = 5$ nm des den Gegenionen zugänglichen Gebietes G sowie die Form der DNA sind fest vorgegeben, vgl. Abschnitt 4.1.4. Variiert werden hingegen der Radius der Gegenionen $r_{\rm ion} = 0.06$ nm, ..., 0.3 nm und die Linienladungsdichte der DNA $\lambda = -0.2 q/0.1$ nm, ..., -1.8 q/0.1 nm. Die Variation des Ionenradius $r_{\rm ion}$ dient der Untersuchung von Volumeneffekten ("excluded volume effects"). Obwohl die Linienladungsdichte $\lambda = 0.6 q/0.1$ nm der DNA selbst nicht veränderlich ist, liefert deren Variation innerhalb der Modellrechnungen im Hinblick auf andere verschieden stark geladene Biopolymere wertvolle Erkenntnisse. Der benutzte Parameterbereich für λ und $r_{\rm ion}$ ist größer als in anderen Veröffentlichungen, z. B. [28].

Allgemeine Eigenschaften von $I_q(x)$

Mit $I_q(x = \ln(r/l_B))$ sei hier die halblogarithmische Darstellung von $I_q(r)$ bezeichnet, siehe auch (4.73). Die Auftragung $I_q(x)$ ist weit verbreitet [1, 9, 28, 44, 47, 48, 50] und hat mehrere Vorteile: $\ln r \propto x$ ist die "natürliche" Variable des betrachteten zylindersymmetrischen Problems, vgl. Gleichung (4.66), und vergrößert in der Darstellung gegenüber einer linearen Auftragung in r den interessanten Bereich nahe des Biopolymers bzw. der DNA. In dieser Auftragung wird auch eine Auswertung, die diese Arbeit neu einführt, sinnvoll. Sie wertet die variierenden Anfangssteigungen der einzelnen Graphen aus (vgl. Abb. 6.5 und die Diskussion ab Seite 129). Wegen der Unabhängigkeit der Randbedingungen (4.67) von Innenrand und Außenrand des den Gegenionen zugänglichen Gebietes G wird durch eine logarithmische Auftragung zudem die Vergleichbarkeit mit Daten erhöht, die hier andere Werte benutzen. Diese Auftragung berücksichtigt auch, daß in größerer Entfernung zur DNA das Systemvolumen schnell zunimmt. Ferner ist nach den Gleichungen (4.73) und (4.77) die gewählte integrale Darstellung auch angemessen, um im (endlich großen) System Effekte der Skalentrennung (4.78) zu beobachten, vgl. auch Abbildung 4.8. Eine Skalentrennung kann auch an den in Abbildung 6.1 vorgestellten Daten beobachtet werden. Sie wird weiter unten näher erläutert. Des weiteren erhöht die Benutzung einer integralen Größe die Vergleichbarkeit mit Daten aus First-Principle Computer-Simulationen (z. B. [28]), weil die dort typischen zufälligen Schwankungen des Kurvenverlaufs bei kleinen Dichten geglättet werden. Im Zusammenhang mit den Abbildungen 4.7 und 4.8 wurde bereits erwähnt, daß das Vorhandensein eines Wendepunktes in den abgebildeten Graphen nicht darüber hinwegtäuschen sollte, daß die Gegenionen-Dichten selbst streng monoton mit r fallen.

6.1 Die Rolle der Linienladungsdichte λ und des Gegenionenradius r_{ion}

Der wesentliche Effekt einer (dem Betrage nach) zunehmenden Linienladungsdichte $|\lambda|$ besteht vor allem nahe der DNA in einer Reduzierung des mittleren Gegenionenabstandes auf einige $r_{\rm ion}$, so daß sich die sterische Behinderung der Ionen untereinander bemerkbar macht und der Einfluß ihres endlichen Volumens sichtbar wird. Obwohl die Linienladungsdichte der DNA selbst nicht variabel ist, können mit einer Variation von λ im Hinblick auf andere Biopolymere wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Abbildung 6.1 auf Seite 121 zeigt eine vergleichende Übersicht des Einflusses der Linienladungsdichte λ auf die Verteilung der Gegenionen. In den einzelnen Graphen ist jeweils auf der Abzisse der natürliche Logarithmus des Abstandes r zur Mittelachse der DNA aufgetragen, bezogen auf die Bjerrumlänge von $l_B = 0,7$ nm, vgl. (4.2). Die Ordinate beschreibt den relativen Anteil I_q (4.72) der Gegenionen, deren Abstand zum Mittelpunkt der DNA kleiner oder gleich r ist, vgl. auch Abbildungen 4.7 und 4.8.

Die gleichfarbigen Kurven einer Kurvenschar gehören zu jeweils anderen Gegenionenradien (Kurvenverlauf der größeren Ionen unterhalb der kleineren Ionen) und schneiden sich nicht.¹ Die verschiedenen Farben kodieren die verschiedenen Näherungen. (rot (mittlere Graustufe): analytischer Grenzfall $r_{\rm ion} = 0$ in Näherung A nach Gleichung (4.73); grün (hellgrau): numerisch, Näherung A durch Lösen der Differentialgleichung (4.26); blau (dunkelgrau): numerisch, Näherung B durch wiederholtes Lösen der Differentialgleichung (4.87) und mit der Beziehung (4.92).) Die genauen Parameter können der Bildunterschrift entnommen werden.

Jeder der sechs Graphen in der Abbildung 6.1 zeigt eine andere Linienladungsdichte (reihenfolge spaltenweise von gering zu stark geladen). Eine mit wachsendem $|\lambda|$ zunehmende Auffächerung² gleichfarbiger Kurvenscharen fällt auf, ebenso wie ein zunehmend

¹Innerhalb der Modellauflösung (4.1) gilt dies auch in der Näherung B für $\lambda = -1.6 q/0.1$ nm und $r_{\rm ion} = 0.3$ nm im rechten unteren Diagramm der Abb. 6.1.

²ausgenommen die analytische Lösung, die nur für $r_{\rm ion} = 0$ bekannt ist.

höherer Verlauf der Graphen. Der analytische Grenzfall der Näherung A ist in allen Graphen fast deckungsgleich mit der entsprechenden numerischen Lösung für das kleinste untersuchte Gegenion ($r_{\rm ion} = 0,06$ nm) und wurde bereits in Kapitel 5 erwähnt. Es sei hier der Vergleich *zwischen* den Graphen betont; die sechs einzelnen Graphen können im Anhang ab Seite 148 in jeweils seitenfüllender Größe gefunden werden.

Weil die Teilchendichten immer positiv sind, ist der Verlauf der Graphen in Abbildung 6.1 streng monoton wachsend. Die Graphen der gleichfarbigen Kurvenscharen zu jeweils gleichem $|\lambda|$ in Abbildung 6.1 schneiden sich nicht.

Eine strenge Begründung, warum Schnittpunkte prinzipiell nicht auftreten, oder eventuell bei bestimmten Systemparametern (λ , r_{ion} , r_I und r_A) doch auftreten können, ist nicht bekannt. Der Befund dieses Fehlens von Schnittpunkten kann jedoch mit intuitiven Argumenten plausibel gemacht werden, ebenso wie die Beobachtung, daß die Graphen für größere Ionen immer unterhalb derjenigen für kleinere Ionen verlaufen.

Zunächst kann man den Grenzfall kleiner Temperaturen $T \longrightarrow 0$ betrachten: In diesem Falle wird die Fermifunktion aus Abbildung 4.5 zu einer Treppenfunktion und die Gegenionendichte ist überall entweder Null oder maximal groß. Die Grenze zwischen diesen Bereichen liegt für größere Gegenionen in größerer Entfernung zur DNA, so daß I_q im Falle größerer Ionen auch tiefer liegt. Ferner sei der Druck auf ein voluminöses Gegenion betrachtet, der stets positiv ist. Erhöht man für eine feste Gleichgewichtsverteilung der Gegenionen das Volumen eines Gegenions, so steigt seine Energie (mechanische Arbeit gegen den Druck). Es wird daher in Richtung des Druckgradienten ausweichen, d. h. sich weiter von der DNA entfernen. Da die ursprüngliche Lage des Ions (in seiner ursprünglichen Größe) eine Gleichgewichtslage war, ist dies immer möglich. Das Argument kann für die übrigen Ionen wiederholt werden und führt insgesamt auf die Behauptung eines tieferliegenden Verlaufes von I_q für größere Gegenionen³.

An Abbildung 6.1 fällt ferner auf, daß die Kurvenschar der Näherung B immer unterhalb der Näherung A liegt und erst bei größeren $|\lambda|$ als die Näherung A erkennbar auffächert. Dies geschieht jedoch schneller mit wachsendem $|\lambda|$.

Die Abbildung 6.2 zeigt im wesentlichen die gleichen Daten wie die Abbildung 6.1 unter einem anderen Gesichtspunkt: In jedem der sechs Graphen ist hier jeweils $r_{\rm ion}$ konstant und gleichfarbige Kurven gehören zu verschiedenen Linienladungsdichten λ (siehe auch Abbildung 6.3).

Die wichtigste Beobachtung für zunehmende $r_{\rm ion}$ ist eine Verschiebung der Graphen der Näherungen A und B nach rechts ähnlich einer mathematischen Scherung mit Ausbildung einer langen konstanten Anfangssteigung, deren Betrag nur von $r_{\rm ion}$ aber nicht von λ abhängt. Ferner liegen mit zunehmendem $r_{\rm ion}$ die Wendepunkte der Näherung B niedriger und sind geringfügig steiler. Siehe auch Abbildungen 6.1, 6.3 und 6.5 auf den Seiten 121, 125 und 131.

Die Graphen der Abbildungen 6.1 und 6.2 werden im folgenden auch mit den Computer-

³Ein strenger Beweis ist jedoch auch dieses Argument nicht, weil es unerwartete Entropieeffekte nicht auszuschließen vermag. Für große Drücke, wie sie in dieser Arbeit nicht auftreten, sind für Systeme harter Kugeln z. B. entropiegetriebene Phasenübergänge bekannt [41].

Erläuterungen zur gegenüberliegenden Abbildung 6.1

Die sechs Abbildungen zeigen den Anteil abgeschirmter Ladung I_q (4.72) halblogarithmisch als Funktion des Abstandes r/l_B von der Mittelachse der DNA bei jeweils konstanter Linienladungsdichte λ . Der Rand der DNA liegt bei $r_I/l_B = 5/7 \approx 0.71$, die äußere Begrenzung des den Gegenionen zugänglichen Gebietes G liegt bei $r_A/l_B = 50/7 \approx 7.14$. Der Betrag der Linienladungsdichte λ nimmt spaltenweise zu (links-oben \rightarrow links-unten \rightarrow rechts-unten): $\lambda = -0.2$, -0.4, -0.6 (DNA), -0.8, -1.2 und -1.6 q/0.1 nm.

Innerhalb gleichfarbiger Kurvenscharen variiert der Ionenradius r_{ion} : Für die oberste Kurve gilt jeweils $r_{\text{ion}} = 0,06 \text{ nm}$ und für die unterste $r_{\text{ion}} = 0,3 \text{ nm}$.

Rot (mittleres Grau): analytische Lösung zu $r_{ion} = 0$ in der Näherung A nach Gleichung (4.73).

Grün (helles Grau): Näherung A, numerische Lösung der Gleichung (4.26).

Blau (dunkles Grau): Näherung B, numerische Lösung der Gleichung (4.92).



Vergleichende Übersicht: Einfluß der Linienladungsdichte λ (vergr. Abb. ab S. 148)

Abbildung 6.1: Erläuterungen auf der gegenüberliegenden Seite 120.

Erläuterungen zur gegenüberliegenden Abbildung 6.2

Hier werden im wesentlichen die Daten der Abbildung 6.1 auf Seite 121 unter einem anderen Gesichtspunkt betrachtet:

Die sechs Abbildungen zeigen den Anteil abgeschirmter Ladung I_q (4.72) halblogarithmisch als Funktion des Abstandes r/l_B von der DNA zu jeweils konstantem Gegenionenradius $r_{\rm ion}$. (In Abbildung 6.1 hingegen ist jeweils die Linienladungsdichte λ konstant.) Der Gegenionenradius $r_{\rm ion}$ nimmt spaltenweise zu (links-oben \rightarrow links-unten \rightarrow rechts-oben \rightarrow rechts-unten): $r_{\rm ion} = 0.06$ nm, 0.14 nm, 0.18 nm(Na⁺), 0.22 nm, 0.26 nm und 0.30 nm.

Innerhalb gleichfarbiger Kurvenscharen variiert die Linienladungsdichte λ : Für die unterste Kurve gilt jeweils $\lambda = -0.2 q/0.1$ nm und für die oberste $\lambda = -1.8 q/0.1$ nm.

Rot (mittleres Grau): analytische Lösung zu $r_{ion} = 0$ in der Näherung A nach Gleichung (4.73).

Grün (helles Grau): Näherung A, numerische Lösung der Gleichung (4.26).

Blau (dunkles Grau): Näherung B, numerische Lösung der Gleichung (4.92).



Abbildung 6.2: Erläuterungen auf der gegenüberliegenden Seite 122.

Simulationen aus [28] verglichen und interpretiert. Zunächst geschieht dies für die Näherung A, anschließend für die Näherung B.

Näherung A

Die Arbeit [28, Abb. 1.9] enthält eine Abschätzung des Einflusses des Ionenvolumens unter Benutzung der Poisson-Boltzmann-Gleichung (4.61) für Punktteilchen und einer anschließenden Virialentwicklung der daraus gewonnenen Freien Energie, deren Minimum mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation (zukünftig abgekürzt mit "MC") bestimmt wird. Für kleine Ionen ist die quantitative Aussagekraft dieses Ansatzes vergleichbar mit der allgemeineren Näherung A dieser Arbeit und führt zu sehr ähnlichen Ergebnissen in einer Auftragung nach Abbildung 6.1: Es existieren keine Schnittpunkte, die Graphen für größere Ionen liegen unterhalb derjenigen für kleinere Ionen.

Vergleich zwischen Näherung A und Näherung B

Ein weiteres Ergebnis der vorliegenden Arbeit wird ebenfalls aus Abbildung 6.1 sichtbar: Der Verlauf der Graphen der Näherung B ist bei größeren $|\lambda|$ nahe der DNA der dazugehörigen Näherung A sehr ähnlich. Er liegt für alle $|\lambda|$ bei mittleren Abständen zur DNA jedoch wesentlich unterhalb des Verlaufes der Näherung A und besitzt ein deutlich ausgeprägteres Minimum der Steigung (Plateaubildung). In der Nähe des Außenrandes r_A konvergiert die Näherung B gegen den Grenzfall $c_1 = 0$ (vgl. Gleichung 4.76) der analytischen Lösung für punktförmige Ionen aus Abschnitt 4.2.5. Für die geringe Dichte nahe r_A spielt das Ionenvolumen keine entscheidende Rolle mehr.

Der $c_1 = 0$ -Grenzfall beschreibt $I_q(x)$ für die größte Linienladungsdichte $|\lambda|$, bei der alle Gegenionen ungebunden sind. Das erwähnte Konvergenzverhalten der Näherung B wird in Abbildung 6.3 gezeigt.

Skalentrennung, ungebundene Gegenionen

Sowohl die Plateaubildung als auch die Konvergenz gegen den $c_1 = 0$ -Grenzfall sind aussagekräftige Hinweise auf eine Skalentrennung im Sinne von (4.78). Im $c_1 = 0$ -Grenzfall werden ungebundene Ionen beschrieben. Die hiervon betroffenen Ionen verdampfen ins Unendliche, sobald die geometrischen Systembeschränkungen für $r_A \longrightarrow \infty$ entfallen. Zusammen mit der Plateaubildung spricht dies für ein qualitatives Verhalten nach Gleichung (4.77) im thermodynamischen Limes eines unendlich großen Systems, jedoch mit einem spürbar höheren und von $r_{\rm ion}$ abhängigen Anteil ungebundener, ins Unendliche verdampfender Ladung.

Für die hier beschriebenen Vorhersagen einer Abhängigkeit des Anteils abgedampfter Gegenionen von r_{ion} gibt es seit kurzem experimentelle Hinweise [57]. Sie unterstützen qualitativ die hier beobachtete Tendenz, daß bei größeren Ionen ein höherer Anteil von ihnen ungebunden ist. Quantitativ aussagekräftige Experimente hierzu stehen noch aus. Für den Anteil abgedampfter Gegenionen in Näherung A gilt Gleichung (4.77) exakt, denn für geringe Dichten in großer Entfernung zur DNA geht die Näherung A in die Poisson-Boltzmann Näherung für punktförmige Teilchen über. Das wird auch durch die Graphen in Abbildung (6.1) bestätigt. Damit hängt in der Näherung A der Anteil abgedampfter Ionen auch nicht vom Ionenradius r_{ion} ab. Die Skalentrennung ist in der



Verhalten der Näherung B in großem Abstand zur DNA

Abbildung 6.3: Die Farbkodierung der Graphen entspricht der aus Abbildung 6.1 und illustriert das Verhalten der Näherung B (blau bzw. dunkelgrau) nahe r_A . Die beiden Auftragungen unterscheiden sich im Gegenionenradius: links $r_{\rm ion} = 0,06$ nm und rechts $r_{\rm ion} = 0,22$ nm. Gleichfarbige Graphen innerhalb dieser Auftragungen unterscheiden sich in λ , größere $|\lambda|$ gehören zu höher gelegenen Graphen (links $\lambda = -0.4 q/0.1$ nm und -1.8 q/0.1 nm, rechts $\lambda = -0.2 q/0.1$ nm bis -1.8 q/0.1 nm). Ergänzend ist mit einer breiteren roten Linie (mittl. Graustufe) der Grenzfall $c_1 = 0$ nach Gleichung (4.76) dargestellt (jeweils die unterste Kurve, vgl. auch Abb. 4.7 und 4.8). Dieser Grenzfall entspricht der vom Betrage her größten Linienladungsdichte der DNA, bei der alle Gegenionen ungebunden sind, vgl. auch Gleichungen (4.77) und (4.78).

Das typische (rechts; links unterer Graph) Verhalten der Näherung B nahe des Außenrandes konvergiert gegen den Grenzfall punktförmiger ungebundener Ionen und ist ein deutliches Indiz für die Interpretation der Plateaubildung in den Abb. 6.1 und 6.2 als eine Skalentrennung im Sinne von (4.78). Lediglich für dem Betrage nach hohe Linienladungsdichten und kleine Ionen (links oberer Graph) konvergiert die Näherung B am Außenrand zunächst gegen das analytisch bekannte Verhalten einer niedrigeren Linienladungsdichte, bei der auch gebundene Ionen vorliegen. Es muß jedoch davon ausgegangen werden, daß für weiter entfernte Außenränder auch hier eine Annäherung an die $c_1 = 0$ Lösung erfolgt. (Das Ionenvolumen verursacht für die geringen Dichten am Außenrand keine sterischen Behinderungen mehr, weshalb hier die $r_{\rm ion} = 0$ -Graphen das Verhalten der Gegenionen beschreiben können.) Eine Bestätigung der Vermutung, daß auch diese Ausnahmen für noch größere r_A gegen den $c_1 = 0$ -Grenzfall konvergieren, bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten. In der Abbildung 6.2, rechts unten, folgt die Nährung B bereits dicht an der DNA vor der Plateaubildung eine Weile der zu einem kleineren $|\lambda|$ gehörenden Näherung A, bevor ein Übergang in den $c_1 = 0$ Grenzfall erfolgt.

Die beiden Auftragungen sind Auszüge aus der Abb. 6.2. Eine vergrößerte Abb. dieser Graphen kann ab Seite 154 nachgeschlagen werden.

Näherung A für mäßig große r_A noch nicht so sichtbar ausgeprägt wie in der Näherung B, vgl. auch Abbildung 4.8.

Ein wichtiger qualitativer Unterschied zwischen den Näherungen A und B ist die Interpretation (4.80). Die Näherung B beinhaltet Informationen darüber, wie sich die Verteilung von N - 1 Gegenionen einstellt, wenn ein weiteres Gegenion ortsfest ist. Die Näherung B enthält damit einen wesentlichen Anteil der Paarkorrelationen (vgl. auch Abschnitt 4.3.4), während dies in Näherung A nicht der Fall ist. Der Unterschied zwischen den Näherungen A und B kann damit überwiegend der Paarkorrelation zugeschrieben werden und bleibt auch im Grenzfall $r_{\rm ion} \longrightarrow 0$ bestehen⁴. Das betrifft insbesondere den Anteil abgedampfter Ladung. Für große $|\lambda|$ sind die Plateaus der Näherung B in Abbildung 6.1 bereits deutlich ausgeprägt, so daß sich auch für $r_A \longrightarrow \infty$ deren Höhe nicht mehr wesentlich ändern wird. Weil alle durchgeführten Betrachtungen Argumente für eine Übertragbarkeit auf $r_A \longrightarrow \infty$ enthalten, besitzen die benutzten Randbedingungen bei r_A keinen qualitativen Einfluß auf die Graphen der Abbildung 6.1.

Die Arbeit [28] untersucht ebenfalls den Einfluß von Paarkorrelationen auf die Verteilung von Gegenionen in zylindersymmetrischen Problemen mit einer Molekulardynamik-Simulation (zukünftig mit "MD" abgekürzt.). In [28] wird zunächst mit einer nachträglichen einfachen Berücksichtigung des Ionenvolumens in der Freien Energie der Poisson-Boltzmann-Theorie⁵, wie sie weiter oben bereits erwähnt wurde, ein Referenz-Modell betrachtet, das der Näherung A der vorliegenden Arbeit bezüglich seiner quantitativen Aussagekraft für kleine Ionen ähnlich ist und zu sehr ähnlichen Kurvenverläufen führt. Dieses Referenz-Modell wurde mit einer MC-Simulation gelöst (vgl. Seite 124), die nicht mit der im folgenden beschriebenen MD-Simulation zu verwechseln ist. Die Daten der MC-Simulation werden dann in [28] mit den entsprechenden Ergebnissen der MD-Simulation verglichen.

Die ebendort $[28]^6$ diskutierten Kurvenverläufe der MD-Daten zeigen sowohl wichtige Parallelen als auch entscheidende Unterschiede zu der Näherung B dieser Arbeit.

Die Parallelen betreffen die Ausbildung eines Plateaus (flacherer Wendepunkt) bei Berücksichtigung von Korrelationen. Die Plateaubildung ist für kleinere Ionen ausgeprägter. Ein quantitativer Vergleich ist jedoch insbesondere wegen der verschiedenen Innenrandabstände ($r_I = r_{ion}$ in [28]) nur grob möglich. Innerhalb dieses groben Vergleichs widersprechen sich die Ergebnisse der beiden Methoden nicht. Insgesamt deckt die vorliegende Arbeit einen wesentlich größeren Parameterbereich bezüglich r_{ion} und λ ab als [28]. Die physikalische Interpretation dieser gemeinsamen Beobachtungen wird in der nun folgenden Diskussion der Unterschiede zwischen dieser Arbeit und [28] ebenfalls klar.

Der wichtigste und auffälligste Unterschied zu der Näherung B in der vorliegenden Arbeit betrifft die Höhe der Kurvenverläufe: Diese liegen für die MD-Simulationen in [28] nicht nur stets oberhalb der Graphen, die mit den dazugehörigen MC-Simulationen (quantitativ vergleichbar mit der Näherung A) gewonnen wurden, sondern sogar stets oberhalb der Poisson-Boltzmann-Lösung für punktförmige Ionen. Sie besitzen daher auch eine sehr große Anfangssteigung bei r_I . Dieser für vergleichsweise kleine Ionen ($r_{\rm ion} \leq 0.18$ nm) und kleine Linienladungsdichten $|\lambda| \leq 0.8 q/0.1$ nm mit $r_I = r_{\rm ion}$ gewonnene Trend verstärkt sich für dichtere Systeme, die in [28] via $r_A \longrightarrow r_I$ realisiert werden⁷. Aufgrund der Wahl

⁴Stichwort "Austauschloch", vgl. auch den Anfang des Abschnitts 4.3 und Abbildung 6.10.

⁵Man beachte: keine Integration des Ionenvolumens *in* die Poisson-Boltzmann-Theorie, vgl. auch Diskussion in Abschnitt 4.3.2.

 $^{^{6} \}mathrm{insbesondere}$ die dortigen Abschnitte 2.3.1 und 2.3.2.

⁷Bei den in [28] benutzten periodischen Randbedingungen in \vec{r} ("Cell Model") erhöht sich für $r_A \to r_I$ sowohl die Gegenionendichte, als auch die Dichte der Biopolymere in der wässrigen Lösung.

 $r_I = r_{\rm ion}$ und kleiner $|\lambda| \leq 0.8 q/0.1$ nm werden automatisch bei r_I Gegenionendichten nahe $\rho_{\rm max}$ höchstens für extrem kleine r_A erreicht, so daß die beschriebenen Graphenverläufe geometrisch möglich sind. Die aus technischen Gründen der MC-Simulation erfolgte Gleichsetzung von $r_I = r_{\rm ion}$ erschwert jedoch erheblich eine Bewertung des Einflusses des Ionenradius, ebenso wie die kleinen $|\lambda|$, die das System nicht in die Nähe hoher relativer Gegenionendichten führen, wo die Graphen schon aus rein geometrischen Gründen unterhalb der Poisson-Boltzmann-Lösung verlaufen müssen.

Ein weiterer Unterschied betrifft den Kurvenverlauf nahe r_A im Falle von $r_A \gg r_I$: Er konvergiert in [28] von oben gegen die analytisch gewonnene Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung für $r_{\rm ion} = 0$, und nicht wie die Näherung B in der vorliegenden Arbeit gegen den $c_1 = 0$ -Grenzfall. Dadurch hängt dort insbesondere der Betrag ungebundener Ladung im Sinne von (4.77) und auch die Skalentrennung (4.78) nicht von $r_{\rm ion}$ ab, und ist dem Betrage nach identisch mit den zuvor durch eine einfachere Volumenberücksichtigung erzielten Ergebnissen. In [28] führen Korrelationseffekte demnach nicht zu unterschiedlichen Mengen an ungebundenen Ladungen, während die vorliegende Arbeit hier auch für kleine Ionen und geringe relative Dichten $\rho/\rho_{\rm max}$ |⁸ Unterschiede erkennen läßt (Abbildung 6.1, linke Spalte). Das ist auch zu erwarten, denn kleine relative Dichten $\rho/\rho_{\rm max}$, wo Volumeneffekte der Gegenionen nicht relevant sind, bedeutet für kleine Gegenionen nicht unbedingt, daß ihre Abstände wesentlich größer als l_B werden. Damit können sie sehr wohl korreliert sein. Daß der Anteil abgedampfter Ladungen für größere $|\lambda|$ von $r_{\rm ion}$ abhängt, wie es bei der vorliegenden Arbeit der Fall ist, scheint ein geometrischer Effekt zu sein, denn er tritt erst auf, wenn nahe der DNA die relative Dichte $\rho/\rho_{\rm max}$ größer wird: Größere Ionen werden durch die gegenseitige sterische Behinderung schneller nach außen gedrückt, wo das elektrische Feld der DNA schwächer wird, so daß sich Korrelationseffekte bereits bei einem geringeren Grad an Abschirmung bemerkbar machen können. Das Plateau selbst ist deshalb für voluminöse Ionen zwar niedriger, aber durch den geringeren Grad an Abschirmung geringfügig schwächer entwickelt, in Übereinstimmung mit der bereits oben erwähnten Beobachtung von [28].

Die Randbedingungen des Cell Models

Die quantitativen Unterschiede der Daten zwischen der Näherung B der vorliegenden Arbeit und der MD-Simulation in [28] könnten sich mit den unterschiedlichen benutzten Randbedingungen erklären lassen, vgl. Abbildung 6.4 und vgl. auch Abschnitt 6.2. Die in [28] benutzten Randbedingungen sind typisch für das sogenannte *Cell Model* (siehe z. B. [35]).

Das Cell Model beschreibt statt eines einzelnen Biopolymers eine (verdünnte) Lösung von vielen Biopolymeren, deren Wirkungen aufeinander vereinfacht durch periodische Randbedingungen in \vec{r} an die Gegenionenverteilung abgeschätzt werden können.

Die Randbedingungen des Cell Models und die in dieser Arbeit benutzten Randbedingungen (4.4) führen in den Fällen der Näherung A und der einfachen Volumenberücksichtigung in [28] zu sehr ähnlichen Ergebnissen, vgl. auch Abbildung 6.9 und Abschnitt 6.2. Sie unterscheiden sich aber in den Fällen der Näherung B und der MD-Simulation

⁸Auf den Index "SP" am ρ wird in diesem Kapitel zur Vereinfachung der Notation verzichtet.

KAPITEL 6. DISKUSSION DER NUMERISCHEN ERGEBNISSE: VERTEILUNG VOLUMINÖSER GEGENIONEN AN DNA

in [28] deutlicher voneinander, schon allein wegen des Bruchs der Zylindersymmetrie, vgl. (4.87). Die in [28] benutzten periodischen Randbedingungen in \vec{r} führen während der MD-Simulation dazu, daß auf die im einzelnen nicht zylindersymmetrischen Teilchenkonfigurationen virtuelle Dipole wirken, die sich außerhalb von r_A befinden und deren positive Ladung näher an r_A als deren negative ist. Eine vereinfachte Skizze zeigt die Abbildung 6.4. Man beachte die Unterschiede zu der zylindersymmetrischen Situation der Abbildung 6.9, für die eine analytische Abschätzung möglich ist. Eine ausführlichere Erklärung enthält der Abschnitt 6.2.

Auswirkungen periodischer Randbedingungen im Cell Model (vgl. auch [28])



Abbildung 6.4: Die Abbildung zeigt im Querschnitt eine vereinfachte Darstellung der Auswirkungen periodischer Randbedingungen in \vec{r} auf einzelne Gegenionenkonfigurationen. Diese sehen in ihrer eigenen, periodischen Fortsetzung (gestrichelte Teile der Zeichnung für eine hexagonale Fortsetzung wie in [28]) effektiv virtuelle Dipole, deren räumliche Ausdehnung (und Reichweite) ähnlich groß wie r_A sein kann. Die virtuellen Dipole lassen die Gegenionen näher an das Biopolymer heranrücken.

Eine ausführlichere Beschreibung enthält Abschnitt 6.2.

Die Reichweite der virtuellen Dipole kann vergleichbar groß wie der Abstand r_A sein. Dadurch entsteht ein abstoßender Effekt auf alle Gegenionen, der diese insgesamt näher an die DNA heranrücken läßt. Es ist plausibel, daß dies bei vergleichsweise geringen relativen Teilchendichten ρ/ρ_{max} , wo sterische Behinderungen nahe der DNA noch keine große Rolle spielen, zu den in [28] beschriebenen Kurvenverläufen führen kann, die ohne diese Randbedingungen bei ähnlicher Ausprägung des Plateaus tiefer lägen, vgl. Näherung B in Abbildung 6.1. Für kleinere r_A , wie sie teilweise auch in [28] verwendet werden, wird der Einfluß der Randbedingungen erheblich sein. Für größere r_A brauchen wegen der großen Reichweite der virtuellen Dipole die Unterschiede zwischen den verschiedenen Randbedingungen jedoch nicht zu verschwinden. Insgesamt sind die Randbedingungen des Cell Models für ein Studium der Gegenionen nicht so gut geeignet wie die in dieser Arbeit verwendeten.

Auch andere veröffentlichte Simulationen (z. B. [44, und Referenzen]) verwenden die periodischen Randbedingungen des Cell Models. Prinzipiell ist es möglich, mit den in Kapitel 4 erarbeiteten Methoden die Gegenionenverteilung um eine periodische Anordnung von DNA-Bruchstücken (ein Spezialfall der Abbildung 4.6) in der Näherung A oder B zu berechnen und mit den Ergebnissen aus [28] zu vergleichen, vgl. Abschnitt 6.2.

Einen weiteren beachtenswerten Aspekt bilden die durch den großen Rechenaufwand bedingten sehr kurzen Beobachtungszeiten der MD-Simulationen. Sie erlauben nur dann eine Relaxation der Gegenionen ins globale thermische Gleichgewicht, falls die Systeme zu Beginn der MD-Simulationen bereits in dessen Nähe waren. (Kurze Simulationszeiten gestatten keine langreichweitigen Verschiebungen vieler Ionen.) Es ist daher prinzipiell problematisch, die Verteilungen der Gegenionen aus den MC-Simulationen als Anfangspunkte der MD-Simulationen zu benutzen, falls die Korrelationen in den jeweiligen Systemen einen großen Effekt haben.

Die Bemerkung am Ende von [28, Abschnitt 2.3.1], daß Effekte des Gegenionenvolumens gerade in schwach geladenen Systemen relevant sein sollten, bleibt unverstanden und muß nach den Ergebnissen dieser Arbeit zurückgewiesen werden.

Der Wert der Steigung der Graphen in der Abbildung 6.1 ist wegen der in r logarithmischen Abzisse visuell nur eingeschränkt quantitativ interpretierbar. Extremwerte der Steigung haben jedoch eine unmittelbare physikalische Bedeutung, von denen hier zwei wichtig sind: Zum einen die Plateaubildung, die bereits weiter oben ausführlich diskutiert worden ist. Zum anderen der Wert der Anfangssteigung der Graphen bei r_I , der eine interessante, von $r_{\rm ion}$ abhängige Eigenschaft besitzt, vgl. auch Abbildungen 6.2 und 6.5.

Maximale Steigung von $I_q(x)$

Es gibt für jedes $r_{\rm ion}$ offenbar eine maximal mögliche Steigung $I'_{\rm max}(r_I)$ der Näherungen A und B am Biopolymer bei r_I . Man beachte, daß der Strich am I' hier eine Ableitung nach der Variablen $x = \ln(r/l_B)$ (vgl. 4.65) bedeutet, also für $r \cdot (d/dr)$ steht. Die Existenz von $I'_{\rm max}(r_I)$ macht die Betrachtung zweier Grenzfälle deutlich: Für kleine $|\lambda|$ (und $r_A \longrightarrow \infty$) gilt $I'(r_I) \longrightarrow 0$, denn nach Gleichung (4.77) halten sich hier alle Gegenionen im Unendlichen auf. Für $|\lambda| \longrightarrow \infty$ und $r_{\rm ion} \neq 0$ ist das System nahe bei r_I maximal voll, jedoch ist der sich dort aufhaltende Anteil der Ladung an der sehr großen Gesamtladung verschwindend gering, so daß aufgrund dieser Normierung auch hier gilt: $I'(r_I) \longrightarrow 0$. Eine mit größerem $|\lambda|$ wieder kleiner werdende Steigung kann auch an den Graphen in Abbildung 6.5 beobachtet werden. (Ionen $r_{\rm ion} > 0,3$ nm und Linienladungsdichten $|\lambda| > 1,8 q/0,1$ nm sind nicht untersucht worden; hier wäre der Effekt noch ausgeprägter zu sehen.) Dazwischen muß es (mindestens) ein Maximum von $I'(x_I)$ in Abhängigkeit von λ geben, das wegen $r_{\rm ion} \neq 0$ auch nicht unendlich groß sein kann. Es soll nun diskutiert werden, weshalb es genau ein solches Maximum gibt. (zukünftige Notation: $I'(x_I) = I'_I$ etc.) Nach Gleichung (4.72) ergibt sich für I'_I :

$$I_I' = \frac{1}{|\lambda|} \cdot 2\pi r_I^2 \cdot \rho_I \tag{6.1}$$

J. Mertins, Dissertation 2006

Differenzierung nach λ ergibt für das Maximum der Steigung die Bestimmungsgleichung

$$\frac{d\rho_I}{d\lambda} \stackrel{!}{=} \frac{\rho_I}{\lambda} \tag{6.2}$$

Geometrisch läßt sich dies interpretieren als Berührungspunkt von $\rho_I(\lambda)$ mit einer durch den Ursprung gehenden Tangente daran. Die Lösung von (6.2) ist eindeutig, falls $\rho_I(\lambda)$ beschränkt und monoton wachsend ist, höchstens einen Wendepunkt besitzt, $\rho(0) = 0$ und $(d\rho/d\lambda)(\lambda=0) = 0$ gilt. Das sind Annahmen, die aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften der mit ρ über (4.141) verbundenen Fermifunktion (4.25) (vgl. auch Abb. 4.5) plausibel sind. Es wird deshalb im folgenden davon ausgegangen, daß es genau ein Maximum von (6.1) gibt. Das entspricht auch den numerischen Ergebnissen dieser Arbeit. Die Abbildung 6.5 legt noch weitere Vermutungen nahe, insbesondere wenn vergleichend auch die Entwicklung der Graphen in der Abbildung 6.2 betrachtet wird.

- 1. Die Graphen besitzen in einem bezüglich verschiedener λ recht großen Intervall eine Steigung I'_I , die der maximal möglichen Steigung $I'_{\max,I}$ sehr nahe kommt.
- 2. Die Graphen mit maximaler Anfangssteigung $I'_{\max,I}$ besitzen in einem bezüglich r vergleichsweise großen Intervall nahe der DNA ebenfalls fast genau diese Steigung. Es gilt also insbesondere $I''_{\max,I} \approx 0$ für diese Graphen (vgl. Abb. 6.5, Näherug A für $\lambda = -1,2 q/0,1$ nm).

 $I''_{\max,I} \approx 0$ implizient nach Gleichung (6.1)

$$\rho(r) \propto \frac{\lambda}{r^2} \qquad (\text{für } I'' \approx 0)$$
(6.3)

Es kann in den Graphen durchaus verschiedene Bereiche geben, in denen jeweils (6.3) gilt, vgl. auch Abb. 6.2. Auch für punktförmige Ionen ist ein solcher Bereich in [49] beschrieben worden.

3. Sei $\mathcal{T}_{r_{\text{ion}}}(x)$ die Tangente im Punkt x_I an die Graphen mit der nur von r_{ion} abhängigen, maximal möglichen Anfangssteigung von I (In einer Auftragung I vs. $x = \ln(r/l_B)$), so gilt für alle anderen Graphen sowohl mit kleinerem als auch mit größerem $|\lambda|$, aber gleichem r_{ion} an allen Orten:

$$\mathcal{T}_{r_{\text{ion}}}(x) \ge I_{r_{\text{ion}},\lambda}(x) \qquad \forall \lambda \quad \text{und} \quad \forall x \in [x_I, x_A]$$

$$(6.4)$$

4. Der Wert von $I'_{\max,I}$ ist in den Näherungen A und B gleich groß.

Der Zusammenhang (6.4) schließt, wie Abbildung 6.5 verdeutlicht, Schnittpunkte zwischen den $I_{r_{\text{ion}}}(x)$ für verschiedene λ und gleiche r_{ion} nicht aus. Diese Schnittpunkte und die Beziehung (6.4) erlauben es jedoch, auch aus einem Kurvenverlauf mit geringfügig zu großem $|\lambda|$ die Größe $I'_{\max,I}$ recht genau bestimmen zu können. Das führt ferner dazu, daß bei einer gleichzeitigen Betrachtung sehr vieler Graphen mit verschiedenen λ , wie



Existenz von $I'_{q,\max}(x_I)$, große Dichten an der DNA

Abbildung 6.5: Vier ausgewählte Graphen aus der Abbildung 6.2, rechts unten, mit jeweils dem gleichen, großen Gegenionenradius von $r_{\rm ion} = 0.3$ nm. Die Näherungen A (grüne bzw. hellgraue Kurven) und B (blaue bzw. dunkelgraue Kurven) sind für jeweils zwei verschiedene Linienladungsdichten gezeigt; $\lambda = -1.8 q/0.1$ nm (jeweils die bei großen Abständen r höher verlaufende Kurve) und $\lambda = -1.2 q/0.1$ nm.

Wichtig ist hier die Beobachtung, daß sich die jeweils zur selben Näherung gehörenden Graphen einmal schneiden. Dadurch ist die Steigung am Rand der DNA für die dem Betrage nach größere Linienladungsdichte $\lambda = -1.8 q/0.1$ nm kleiner als für $\lambda = -1.2 q/0.1$ nm. Ursache hierfür ist eine erhebliche sterische Behinderung der Gegenionen nahe der DNA. Über die Normierung auf den relativen Anteil der abgeschirmten Ladung kommt es dann bei vergleichbar großen absoluten Dichten zu dem erwähnten Schnittpunkt der Graphen. Es läßt sich folgern (siehe Text), daß es für jedes $r_{\rm ion}$ eine maximal mögliche Anfangssteigung der Graphen der Näherungen A und B gibt, die aus Abbildung 6.2 bestimmt werden können. Sie werden in der Abbildung 6.6 gezeigt. Eine vergrößerte Abb. dieses Graphen enthält Seite 162.

es Abbildung 6.2 ermöglicht, die graphische Bestimmung von $I'_{\max,I}$ erheblich erleichtert wird: Die Einhüllende aller Graphen besitzt in einem größeren Intervall bezüglich x eine nahezu konstante Steigung.

Die Frage nach der maximal möglichen Anfangssteigung der Graphen für feste λ und variable $r_{\rm ion}$ hingegen ist trivial und führt immer auf die analytisch bekannte Steigung für $r_{\rm ion} = 0$ (vgl. Abbildung 6.1). Sie kann exakt angegeben werden, ist für die Physik voluminöser Ionen jedoch nicht relevant.

Die doppelt-logarithmische Auftragung von $I'_{\max,I}(r_{\text{ion}})$ in Abbildung 6.6 zeigt einen ein-

J. Mertins, Dissertation 2006



Einfacher Zusammenhang zwischen $I'_{q, \max}(x_I)$ und r_{ion}

Abbildung 6.6: Für Ionen größer als $r_{\rm ion} \approx 1,2$ nm fallen in dieser doppelt logarithmischen Auftragung von $I'_{q,\max}(x_I)$ als Funktion von $r_{\rm ion}$ alle Punkte auf eine Gerade mit der Steigung $-1,45 \pm 0,03$ (breite grüne bzw. graue Gerade). Die Werte können aus den Graphen der Abbildungen 6.1 bzw. 6.2 mit höchstens geringen Fehlern bestimmt werden und sind innerhalb dieser Fehlergrenzen für die Näherungen A und B jeweils gleich groß.

Ionen kleiner als 1,2 nm scheinen einer anderen Steigung zu folgen (schmale grüne bzw. graue Gerade), jedoch gibt es nach Tabelle 4.1 bzw. [25] derart kleine effektive Ionengrößen zumindest in Wasser nicht (ggf. H⁺). Anders als für größere Ionen ist hier jedoch eine genaue Bestimmung der großen Steigungen am Rand der DNA aus den Abb. 6.1 bzw. 6.2 fehleranfällig, siehe auch Text. Die Verminderung der Steigung des vorliegenden Graphen für sehr kleine Gegenionen auf genau die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes legt jedoch eine physikalische Ursache hierfür nahe. Bei etwa $r_{\rm ion} \approx 1,0$ nm unterschreitet der Ionenradius die Längenskala des DNA-Durchmessers, was eine Veränderung der Steigung erklären könnte.

Vgl. auch Abb. 6.5. Eine vergrößerte Abb. dieses Graphen enthält Seite 163.

fachen Zusammenhang zwischen der maximalen Anfangssteigung $I'_{\max,I}$ und dem Radius $r_{\rm ion}$ der Gegenionen:

$$I'_{\max,I}(r_{\rm ion}) = \begin{cases} 1,70 \cdot \left(\frac{r_{\rm ion}}{0,1\,\rm nm}\right)^{-0,77} & r_{\rm ion} \leq 0,12\,\rm nm\\ 1,85 \cdot \left(\frac{r_{\rm ion}}{0,1\,\rm nm}\right)^{-1,45} & r_{\rm ion} > 0,12\,\rm nm \end{cases}$$
(6.5)

Die Bezugslänge von 0,1 nm entspricht der in Abbildung 6.6 benutzten Einheit von $r_{\rm ion}$. Die Bestimmung der Steigung für die größeren Ionen ist unproblematischer, zum einen weil dort $I'_{\max,I}(r_{\rm ion})$ kleiner ist, zum anderen, weil sich die Anfangssteigung der Graphen in einem größeren Bereich bezüglich r nur wenig ändert. Eine physikalische Ursache für die zwei verschiedenen Bereiche in (6.5) kann in einer Annäherung der beiden Längenskalen $r_{\rm ion}$ und r_I vermutet werden. Eine endgültige Klärung wird jedoch erst durch weitere Untersuchungen mit verschiedenen r_I möglich sein.

Man kann die Größe $q \cdot I'_{\max,I}(r_{ion})$ als die "maximale relative Abschirmfähigkeit" von Gegenionen mit einem Radius von r_{ion} und der Ladung q bezeichnen. Interessant wäre ein Vergleich der Abbildung 6.6 mit dem entsprechenden $q \cdot I'_{\max,I}(r_{ion})$ für höherwertigere Ionen, von denen bekannt ist, daß sie ein elektrisch geladenes Biopolymer effektiver abschirmen können (z. B. [44, 35]). Eine Begründung hierfür könnte in einem höheren Verlauf der Auftragung $q \cdot I'_{\max,I}(r_{ion})$ liegen. Werden gleiche Steigungen der jeweiligen $I'_{\max,I}(r_{ion})$ von 1,45 vorausgesetzt, verläuft der Graph von $q \cdot I'_{\max,I}(r_{ion})$ eines zweiwertigen Ions steiler als der entsprechende Graph eines einwertigen, falls es höchstens den $2^{(1/1,45)} = 1,61$ -fachen effektiven Radius besitzt. Nach [25] ist das ausnahmslos der Fall, so daß für kleine Ionenradien die zweiwertigen Ionen stets effektiver abschirmen können. Interessant wäre auch ein Schnittpunkt der Graphen $q \cdot I'_{\max,I}(r_{ion})$ für Ionen verschiedener Valenzen, der an stark geladenen Biopolymeren zur Schichtbildung von Bereichen mit verschiedenen Ionen führen könnte.

Aus den Gleichungen (6.1) und (6.5) kann die zu $I'_{\max,I}(r_{ion})$ gehörende Dichte an der DNA, ρ_I , ausgerechnet werden. Für den in Abbildung 6.5 gezeigten Graphen mit $r_{ion} = 0,3$ nm und $\lambda = -1,2 q/0,1$ nm ergibt sich mit $I'_{\max,I}(r_{ion} = 0,3$ nm) $\approx 1,23$ und dem Ionenvolumen $V_{ion} = (4\pi/3) \cdot r_{ion}^3$ (vgl. Gl. 4.140): $\rho/\rho_{\max} \approx 1$. Für $r_{ion} = 0,14$ nm und $\lambda = -1,8 q/0,1$ nm ergibt sich hier $\rho/\rho_{\max} \approx 0,5$, wobei nicht untersucht wurde, ob für dieses $r_{ion} = 0,14$ nm im Sinne dieser Auswertung auch Linienladungsdichten $|\lambda| > 1,8 q/0,1$ nm existieren. Die mit der obigen Methode errechneten Werte ergeben sich auch unmittelbar aus einer Extrapolation der dazugehörigen Potentiale der Abbildungen 6.7 und 6.8. Eine solche Extrapolation betrachtet jedoch nicht mehrere ähnliche λ gleichzeitig und kann vom numerischen – nicht vom theoretischen – Standpunkt ihre eigenen Problematiken haben.

Potentiale ϕ und Ω

Neben den Verteilungen der Gegenionen sind die Potentialverläufe ebenfalls von Interesse. Die Abbildungen 6.7 und 6.8 zeigen sie in den Näherungen A und B halblogarithmisch
KAPITEL 6. DISKUSSION DER NUMERISCHEN ERGEBNISSE: VERTEILUNG VOLUMINÖSER GEGENIONEN AN DNA

Potentiale bei konstanter Linienladungsdichte λ



Abbildung 6.7: Elektrisches Gesamtpotential $\phi(r)$ (Näherung A: grün bzw. hellgrau) und thermodynamische Potentiale von Teilsystemen $\Omega(r)$ (blau bzw. dunkelgrau) für (dem Betrage nach) kleine Linienladungsdichten $\lambda = -0.4 q/0.1$ nm (links) und große Linienladungsdichten $\lambda = -1.8 q/0.1$ nm (rechts). Näherung A nach Gleichung (4.26) bzw. (4.137), Näherung B nach (4.47) bzw. (4.142). Die gezeigte Normierung der Potentiale führt in (4.26) auf $z_N^{-1} = 1$ und in (4.92) auf K = 1. Der jeweils oberste Graph einer Kurvenschar gehört zu dem Ionenradius $r_{\rm ion} = 0.02$ nm, der unterste zu $r_{\rm ion} = 0.3$ nm.

Die Graphen der Näherung B verlaufen insbesondere für größere Abstände r flacher als die Näherung A und haben eine kleinere Differenz zwischen ihren Werten an den Rändern bei r_I und r_A . Beides stützt die Interpretation der Plateaubildung in Abb. 6.1 bzw. 6.2 als Skalentrennung im Sinne von (4.78). In diesem Zusammenhang sei auch an die Bedeutung des thermodynamischen Potentials $\Omega(r)$ für reversible Zustandsänderungen auf Seite 70 und in Gleichung (4.48) erinnert. Gleichfarbige Graphen verlaufen bei höheren relativen Gegenionendichten (sterische Behinderungen!) nahe r_I nicht parallel zueinander, wie man an leichten Unterschieden ihrer Differenz zwischen r_I und r_A sehen kann. Die deutlich sichtbaren Unterschiede der Dichteprofile in Abb. 6.1 und 6.2 werden jedoch im wesentlichen durch die Höhe der Graphen, bzw. die Konstanten z_N^{-1} und K aus (4.26) und (4.92) bestimmt, solange nicht $\rho \approx \rho_{max}$ in räumlich großen Bereichen gilt.

Siehe auch Abb. 6.8. Vergrößerte Abbildungen dieser Graphen sind ab Seite 164 enthalten.

als Funktion des radialen Abstandes r zur Mittelachse des Biopolymers. In den Graphen der Abbildung 6.7 werden die Potentialverläufe für verschiedene λ bei jeweils konstantem $r_{\rm ion}$ aufgetragen, während sie in der Abbildung 6.8 für unterschiedliche $r_{\rm ion}$ bei konstantem λ dargestellt werden.

Die elektrischen Potentiale ϕ und die Gegenionendichten hängen in der Näherung A über die Gleichungen (4.25) bzw. (4.141) und die Bedingung globaler elektrischer Neutralität (4.23) zusammen. In der Näherung B gelten für die thermodynamischen Potentiale Ω entsprechend (4.92) und (4.93). $\Omega(r)$ ist das thermodynamische Potential eines Systems mit genau einem unbeweglichen Gegenion bei r. Die Normierung der Potentiale in den Abbildungen 6.7 und 6.8 entspricht einem Wert der in (4.25) und (4.92) enthaltenen Konstanten $z_N^{-1} = 1$ bzw. K = 1. Man beachte, daß nicht allein die (graphische) Form

der Potentiale, sondern auch deren Normierung (Höhe des graphischen Verlaufs) sowohl von λ als auch von $r_{\rm ion}$ abhängen und einen großen Einfluß auf die Gegenionendichten haben (vgl. auch die unterschiedlichen Ordinatenwerte der Graphen).

Die Potentiale in Abbildung 6.7 verlaufen nicht parallel zueinander, wie man an einer Messung ihrer Abstände bei r_I und r_A sehen kann (vgl. hierzu die vergrößerten Abbildungen auf Seite 164f.). Verliefen sie parallel, so wären für verschiedene $r_{\rm ion}$ lediglich verschiedene Normierungskonstanten in (4.23) bzw. (4.93) zu bestimmen, ohne die eigentlichen Differentialgleichungen (4.26) bzw. (4.87) erneut lösen zu müssen. Insbesondere in dem Bereich kleiner $r \approx r_I$, wo die Gegenionendichten größer werden und die sterische Behinderung der Ionen zunimmt, verlaufen die Potentiale nicht parallel zueinander. Dennoch werden die Graphen der Dichteverteilungen in der Näherung A für die in dieser Arbeit untersuchten Ionenradien bei konstantem λ im wesentlichen durch das $\rho_{\rm max} = \rho_{\rm max}(r_{\rm ion})$ in den Gleichungen (4.140) und (4.141) und die dazugehörige Normierung (4.23) von $z_N^{-1} = \exp(-\beta\mu_N)$ (vgl. Gl. 4.20) bestimmt. Entsprechendes gilt für die Normierung von K (vgl. Gl. 4.92 und 4.93) in der Näherung B. Insgesamt eignen sich deshalb die Gegenionendichten bzw. die in den Abbildungen 6.1 und 6.2 benutzten integralen Größen $I_q(x)$ (4.72) besser zum Studium des Einflusses von r_{ion} . Eine Ausnahme hierzu stellt die Frage dar, wieviel Energie (reversibel) aufgebracht werden muß, um ein Gegenion radial zu bewegen (für Näherung B vgl. Seite 70 und Gleichung (4.48)).

Die Graphen der Näherungen A und B schneiden sich immer, was in der Sprache von $I_q(x)$ dazu führt, daß die Näherung B stets unterhalb der Näherung A verläuft. Dadurch ist ferner die (reversibel) zu leistende Arbeit, um ein Gegenion von r_I nach r_A zu bewegen, in der Näherung B stets kleiner, wodurch in $I_q(x)$ tiefere Plateaus und mehr ungebundene Ladungen vorhanden sind. Der nahezu konstante Verauf von $\Omega(r)$ (Näherung B) bei großen $|\lambda|$ in Abbildung 6.7 bestätigt nicht nur die Interpretation der Plateaubildung, sondern auch die Interpretation der Konvergenz gegen den $c_1 = 0$ -Grenzfall als Skalentrennung im Sinne von (4.78).

Abbildung 6.8 zeigt den Einfluß der Linienladungsdichte λ bei jeweils konstantem $r_{\rm ion}$ auf die Potentialverläufe. Daß sich sowohl hier als auch in $I_q(x)$ die zu gleichen Näherungen gehörenden Potentialverläufe nicht schneiden, hängt mit der für verschiedene λ verschieden großen Anzahl N an Gegenionen im System zusammen. Der steilere Verlauf für größere $|\lambda|$ ist selbsterklärend. Es fällt im linken Graphen der Abbildung 6.8 auf, daß der Einfluß der Linienladung ab $r \approx 2l_B$ eher untergeordnet ist. Im rechten Graphen tritt dieser Effekt aufgrund des kleineren Ionenradius bereits für kleinere r auf.

Güte der Sattelpunktnäherung

Ein eher untergeordneter Effekt der (dem Betrage nach) zunehmenden Linienladungsdichte $|\lambda|$ kann an den Graphen dieses Abschnittes prinzipiell nicht abgelesen werden. Er betrifft die Güte der Sattelpunktnäherung, die in Abschnitt 4.2.4 besprochen worden ist. Die Güte der Sattelpunktnäherung nimmt zu, wenn die Erwartungswerte der Besetzungszahlen auf dem Gittergas-Gitter zunehmen, vgl. Gleichung (4.54). Diese wiederum werden größer, wenn auch $|\lambda|$ wächst ($r_{\rm ion} = {\rm konst.} \neq 0$ vorausgesetzt). Die Sattelpunktnäherung ist deshalb für größere $|\lambda|$ zuverlässiger.

KAPITEL 6. DISKUSSION DER NUMERISCHEN ERGEBNISSE: VERTEILUNG VOLUMINÖSER GEGENIONEN AN DNA

Potentiale bei konstantem Ionenradius $r_{\rm ion}$



Abbildung 6.8: Der Graph rechts zeigt für große Gegenionen ($r_{\rm ion} = 0,3$ nm) das thermodynamische Potential $\Omega(r)$ nach den Gleichungen (4.47) bzw. (4.142) der Näherung B mit der Normierung K = 1 in (4.92). Der oberste Graph beschreibt die geringe Linienladungsdichte $\lambda = -0,2 q/0,1$ nm, der unterste $\lambda = -1,8 q/0,1$ nm. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Graphen der rechten Abbildung sind für kleine Abstände r besonders groß und führen dort für große $r_{\rm ion}$ und λ zu hohen relativen Dichten $\rho/\rho_{\rm max} \approx 1$.

Der Graph links beschreibt ein deutlich kleineres Ion ($r_{\rm ion} = 0.06 \,\mathrm{nm}$) und zeigt in blau (dunkelgrau) lediglich die beiden Fälle $\lambda = -0.2 \, q/0.1 \,\mathrm{nm}$ und $\lambda = -1.8 \, q/0.1 \,\mathrm{nm}$. Vergleichend eingezeichnet sind die Näherungen A (grün bzw. hellgrau) und der dazugehörige analytisch zugängliche Grenzfall nach Gleichung (4.61) (rot bzw. mittelgrau). Man beachte die unterschiedlichen Werte an den Ordinatenachsen der beiden Diagramme.

Siehe auch Abb. 6.7. Vergrößerte Abbildungen dieser Graphen sind ab Seite 166 enthalten.

6.2 Der Einfluß der Randbedingungen

Eine Untersuchung des Einflusses verschiedener Randbedingungen bei r_A auf die Verteilung der Gegenionen konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Die in \vec{r} periodischen Randbedingungen des Cell Models werden für First-Principle Computer-Simulationen (z. B. in [28]) am häufigsten benutzt⁹. Für eine Untersuchung von elektrolytischen Lösungen aus vielen DNA-Bruchstücken mit Gegenionen haben periodische Randbedingungen zweifellos ihre Berechtigung, denn solche Lösungen sind letztlich die experimentell zu untersuchenden Systeme.

Es besteht jedoch nicht nur ein Interesse am Verhalten der Gegenionen in einer Lösung von Biopolymer-Bruchstücken, sondern gerade auch an der einfacheren Situation, der Verteilung der Gegenionen an einem einzelnen Biopolymer. Eine Unterscheidung zwischen den Eigenschaften der Gegenionen an einem einzelnen Biopolymer und den

⁹Die für nicht zylindersymmetrische Situationen künstlichen Randbedingungen $|\vec{E}_{\perp}(r_A)| = 0$ haben tendenziell einen ähnlichen Einfluß auf die Gegenionen wie periodische Randbedingungen (vgl. Abb. 6.4). Sie sind jedoch numerisch nicht einfacher und physikalisch unrealistischer als periodische Randbedingungen.

Effekten einer endlichen Konzentration an Biopolymer-Bruchstücken ist daher wichtig. Sie kann durch eine Untersuchung des Einflusses verschiedener Randbedingungen auf die Lösungen eines theoretischen oder numerischen Modells getroffen werden. Es ist dabei zu beachten, daß eine Untersuchung von Gegenionen an einem einzelnen Biopolymer mit den Randbedingungen dieser Arbeit *nicht* den Limes einer unendlichen Verdünnung des Elektrolyten impliziert, denn r_A bleibt endlich groß.

Die Untersuch
ng verschiedener Randbedingungen erlaubt auch Rückschlüsse darüber, wie realistisch periodische Randbedingungen in \vec{r} die experimentelle Situation einer elektrolytischen Lösung beschreiben. Besteht in einem bestimmten Wertebereich für r_A eine erhebliche Abhängigkeit der Gegenionenverteilung von den Randbedingungen, muß davon ausgegangen werden, daß auch die Annahmen der periodischen Randbedingungen für eine realistische Modellierung der Gegenionen in einer Lösung von DNA-Bruchstücken zu grob sind. Eine Begründung hierfür sind die zwei Vereinfachungen periodischer Randbedingungen, die nicht der physikalischen Situation in einem Elektrolyten entsprechen:

- 1. In \vec{r} periodische Randbedingungen setzen eine parallele Orientierung aller Biopolymer-Bruchstücke voraus.
- 2. Sie gehen ferner von jeweils gleich großen Abständen zwischen den Biopolymeren aus, anstelle einer Abstandsverteilung.

Im folgenden werden die Unterschiede zwischen dem Cell Model und dem Modell dieser Arbeit im Hinblick auf die Funktion $I_q(x)$ (4.73) diskutiert. Grundlage hierfür ist eine bisher nicht untersuchte, sehr starke Vereinfachung des Cell Models, die in der Näherung A für punktförmige Gegenionen analytisch zugänglich ist. Diese hier "ACM" (Analytical Cell Model) genannte Vereinfachung (Abbildung 6.9) behandelt den Einfluß weiterer anwesender Biopolymere in Sinne einer Mittleren-Feld-Näherung (Mean-Field-Approximation) und ermöglicht einen direkten Vergleich mit dem Modell dieser Arbeit. Dadurch wird die Anschauung aus Abbildung 6.4 bestätigt.

Für voluminöse Gegenionen und für die Näherung B werden tendenziell größere Effekte erwartet. Die Gründe hierfür liegen in den Kurvenverläufen von $I_q(x)$ zu den Randbedingungen dieser Arbeit, die tiefer liegen als die analytischen Lösungen für punktförmige Ionen. Dadurch befinden sich die Gegenionen in Abbildung 6.4 näher an r_A , so daß sie leichter durch weitere anwesende Biopolymere und deren Gegenionen beeinflußt werden können.

Die Abbildung 6.9 erklärt, wie für die zylindersymmetrische Näherung A ein stark vereinfachender, analytischer Zugang zum Cell Model gefunden werden kann, der den Einfluß weiterer Biopolmere (inklusive dazugehörender Gegenionen) auf die Verteilung der Gegenionen und somit auf die Funktion $I_q(x)$ abschätzt. Dazu wird nicht nur das Gebiet G bis r_A berücksichtigt, das zu demjenigen Biopolymer gehört, in dessen Nähe die Gegenionenverteilung von Interesse ist. Stattdessen wird ein größeres Gebiet betrachtet, das sich bis zu den nächsten Nachbar-Biopolymeren bei $2r_A - r_I$ erstreckt, und somit auch jeweils die Hälfte von deren Gegenionen beinhaltet. Eine Mittelung über die Winkelkoordinate führt dann wieder auf ein zylindersymmetrisches Problem, das für punktförmige



Ein stark vereinfachter, analytischer Zugang zu $I_q(x)$ im Cell Model

Abbildung 6.9: Die Abbildung zeigt rechts eine zylindersymmetrische Vereinfachung des Cell Models, mit dem der Einfluß weiterer Biopolymere (inklusive der dazugehörigen Gegenionen) auf die Funktion $I_q(x)$ in der Näherung A für punktförmige Ionen analytisch abgeschätzt werden kann.

Dazu wird das Gebiet G der Gegenionen bis zum Rand der nächsten Nachbarn der periodischen Fortsetzung (hier hexagonal angedeutet) ausgedehnt (Abstand $2r_A - r_I$). Die entstandene Sechseckstruktur wird durch einen Kreis genährt. Zusätzlich werden die in diesem Gebiet von den nächsten Nachbarn beigesteuerten Gegenionen berücksichtigt. Nach einer Mittelung über die Winkelkoordinate entsteht ein zylindersymmetrisches Problem, das analytisch gelöst werden kann (vgl. Abschnitt 4.2.5). Die gelben (hellgrau schattierten) Bereiche enthalten die positiven Ladungen der Biopolymere. Der äußere Ring spielt jedoch aufgrund des Gaußschen Flußsatzes keine Rolle, ebenso wie noch weiter entfernte Ladungen. Das ist ein wichtiger Unterschied zu einer entsprechenden Abschätzung in der Näherung B: Eine ortsfeste Ladung innerhalb von r_A in der rechten Abbildung führt zu einer Aufhebung der Zylindersymmetrie auf dem Rand bei $2r_A - r_I$.

Links wird die analytische Lösung $I_q(x)$ (vgl. 4.73) des stark vereinfachten Cell Models in halblogarithmischer Auftragung für $\lambda = -1, 6 q/0, 1 \text{ nm}$ (oben) und $\lambda = -0, 8 q/0, 1 \text{ nm}$ (unten) gezeigt, (jeweils blau bzw. dunkelgrau), im Bereich r_I bis r_A und auf λ normiert. (Das Analytical Cell Model enthält zwischen r_I und $2r_A - r_I$ insgesamt 4λ Ladungen pro Längeneinheit in Zylinderachsen-Richtung.) Vergleichend ist die Lösung mit den Randbedingungen dieser Arbeit eingezeichnet (jeweils rot bzw. mittelgrau). Man sieht, daß die Ladungen näher an die DNA herangerückt sind. Die logarithmische Skala täuscht darüber hinweg, daß dies bei r_A etwa 0,5 nm beträgt, das sind $\approx 10\%$. Für voluminöse Ionen wird hier ein größerer Effekt erwartet, ebenso wie in der Näherung B.

Die Randbedingungen und die Integrationskonstanten der analytischen Lösungen können Tabelle 6.1 entnommen werden. Die Graphen werden auf Seite 168 vergrößert gezeigt.

$\lambda[q/0,\!1{\rm nm}]$	c_1	c_2
-0.8	-1,910	2.664
-1,6	-2,093	$2,\!637$

Integrationskonstanten c_1 und c_2 für das "Analytical Cell Model"

Tabelle 6.1: Numerisch gewonnene Werte für die Integrationskonstanten c_1 und c_2 der analytischen Lösung (4.68) zu den Randbedingungen, die durch $x_I = \ln(5/7), x_A = \ln(95/7)$ und $\chi'(x_I) = -(2l_B\lambda/q) - 2, \chi'(x_A) =$ $+(6l_B\lambda/q) - 2$ beschrieben werden. Für die in dieser Arbeit verwendeten Randbedingungen sind die Werte von c_1 und c_2 in Tabelle 4.3 dokumentiert. Die Abbildung 6.9 vergleicht die beiden Randbedingungen graphisch für $I_q(x)$ in einer Normierung auf λ .

Ionen analytisch gelöst werden kann.

Eine solche Lösung wird im linken Teil der Abbildung 6.9 im Vergleich mit den Randbedingungen dieser Arbeit gezeigt. Insgesamt erkennt man, daß die Gegenionen im Analytical Cell Model näher an das Biopolymer herangerückt sind, die äußersten um ca. 10%. Der tatsächliche physikalische Effekt wird durch das ACM tendenziell unterschätzt, so daß diese Betrachtungen eher konservativ sind. Die Mittelung über die Winkelkoordinate bewirkt, daß die abstoßende Wirkung der Gegenionen untereinander in unmittelbarer Nähe der nächsten Nachbar-Biopolymere unterschätzt wird und nicht dazu führt, daß sich diese in kleineren Abständen r aufhalten. Dadurch können sie die Gegenionen des zentralen Biopolymers auch nicht so effektiv von r_A weg weiter nach innen drücken. Für voluminöse Gegenionen gilt ein analoges Argument, so daß auch hier mit deutlicheren Effekten gerechnet werden muß. In der Näherung B, wo sich mit den Randbedingungen

Effekten gerechnet werden muß. In der Näherung B, wo sich mit den Randbedingungen dieser Arbeit die Gegenionen noch weiter entfernt von dem Biopolymer aufhalten, gilt ähnliches. Es kann somit sicher gesagt werden:

Einfluß der Randbedingungen bei r_A

Für $r_A < 5 \,\mathrm{nm}$ muß mit einem nicht mehr vernachlässigbaren Einfluß der Randbedingungen bei r_A auf die Verteilung der Gegenionen gerechnet werden. Das entspricht einem Volumenanteil der DNA in einer elektrolytischen Lösung von mindestens 1%. (6.6)

Die bereits erwähnte Arbeit [28] verwendet z. T. erheblich höhere Konzentrationen.

6.3 Sonstige Ergebnisse

Aus den in Kapitel 5 im Rahmen der Tests des Algorithmus gezeigten Graphen lassen sich ebenfalls einige Ergebnisse gewinnen.

Die Graphen der Abbildung 5.6 zeigen die elektrischen Potentiale der Gegenionen von



Austauschloch und Korrelationen in z-Richtung

Abbildung 6.10: Die Abbildung zeigt die Erwartungswerte der Gegenionendichten $\rho^i(z)$ in z-Richtung (parallel zur DNA-Mittelachse) durch den Punkt $\vec{r_i}$ (dort: z = 0), bei Anwesenheit eines unbeweglichen Gegenions (Näherung B) in diesem Punkt $\vec{r_i}$, normiert auf $\rho^i(z = \infty)$. Der Wert von $\rho^i(z = \infty)$ kann mit Hilfe der Näherung A (4.26) ohne unbewegliche Gegenionen gewonnen werden. Es ist somit das Austauschloch des unbeweglichen Ions bei $\vec{r_i}$ zu sehen. Seine vollständige, ungenährte Berücksichtigung ist die Stärke der in dieser Arbeit entwickelten Näherung B für voluminöse Ionen (vgl. auch Anfangsbemerkung zu Abschnitt 4.3).

Das Austauschloch wird beispielhaft für die Systemparameter $r_{\rm ion} = 0,16$ nm und $\lambda = -1.6 q/0.1$ nm gezeigt und kann aus den Potentialen $\phi^i(z)$ aus Abbildung 5.6, rechte Spalte, berechnet werden. Die verschiedenen Symbole entsprechen verschiedenen Abständen des unbeweglichen Gegenions zur Mittelachse der DNA, unten 6,59 l_B und oben $1,10 l_B$.

Es fällt auf, daß das Austauschloch in größeren Abständen zur DNA deutlich größer ist, was mit der dort geringeren absoluten Gegenionendichte erklärt werden kann, und nahe der DNA sehr klein ist. Ferner fällt auf, das sich das Austauschloch in Abständen zur DNA zwischen $2,8 l_B$ und $5,5 l_B$ kaum verändert, weshalb das hier gezeigte Diagramm auf weitere Graphen in diesem Bereich verzichtet.

Eine vergrößerte Abbildung ist auf Seite 169 enthalten. Weitere Erläuterungen enthält der Text.

Teilsystemen \mathcal{Z}^i (vgl. Gleichungen (4.80) und (4.81)) parallel zur Symmetrieachse der DNA. Aus ihnen kann die Reichweite der Potentiale einzelner Gegenionen abgelesen werden, die nur in mittleren bis größeren Abständen von der DNA einen Wert von $2l_B$ überschreitet. Das ist nach (4.99) auch die relative Reichweite von Paarkorrelationen und kann erklären helfen, warum $I_q(x)$ in der Näherung B gerade für mittlere Abstände von der Näherung A abweicht. Eine ähnliche Betrachtung ist im Prinzip auch in radialer Richtung möglich.

Abbildung 6.10 zeigt das aus der soeben besprochenen Abbildung 5.6 berechnete Austauschloch des unbeweglichen Gegenions für verschiedene Abstände zur DNA am Beispiel der Parameter $r_{\rm ion} = 0,16$ nm und $\lambda = -1,6 q/0,1$ nm. Der auf der Abszisse gezeigte Bereich entspricht dem Bereich in z-Richtung, für den elektrische Neutralität gefordert wird, vgl. auch Abschnitt 5.1.2 und Abbildung 4.4. Dadurch wird deutlich, daß die Näherung B dieser Arbeit das Austauschloch vollständig berücksichtigt¹⁰. Das nahe der DNA sehr kleine Austauschloch begründet die dortige Ähnlichkeit der Näherungen A und B, vgl. Abb. 6.1 und 6.2.

Diese vollständige Berücksichtigung geschieht per Konstruktion, ist unabhängig von den Ursachen des Austauschlochs (elektrische, mechanische oder entropische Kräfte) und stellt die wichtigste Eigenschaft der Näherung B dar (vgl. Eingangsbemerkung zu Abschnitt 4.3).

Das Austauschloch der Abbildung 6.10 steht in einem offensichtlichen Zusammenhang mit der nach Gleichung (4.99) in Abschnitt 4.3.4 gezeigten Abschätzung der Paarteilchen-Korrelationsfunktion $\langle n_i n_j \rangle$, wobei in diesem besonderen Fall in (4.100) das Gleichheitszeichen gilt und eine Fehlerabschätzung nach Abschnitt 4.3.5 nicht möglich ist.

Aus Abbildung 5.6 läßt sich ebenfalls ablesen, daß das Ende der DNA einen Einfluß in Längsrichtung von maximal einigen l_B besitzt, und somit sehr viel kleiner als die Persistenzlänge der DNA von ca. 60 nm (vgl. Abschnitt 4.1.4) ist. Andererseits wird dadurch auch deutlich, daß DNA-Bruchstücke, die kürzer als ca. 10 nm sind, nicht mehr durch einen zylindersymmetrischen Ansatz beschrieben werden können.

6.4 Zusammenfassung

Die Leistungsfähigkeit der in dieser Arbeit entwickelten Theorie voluminöser Gegenionen an geladenen Biopolymeren (Kapitel 4) wurde mit einem technisch bewußt einfachen Algorithmus (Kapitel 5) für das Beispielsystem "DNA mit voluminösen Gegenionen" (Abschnitt 4.1.4) gezeigt. Mit dieser als Proof-of-Concept zu verstehenden Studie konnten bereits einige Beobachtungen durchgeführt werden, die aufwendige Computermodelle [28] bisher nicht zuließen. Dazu gehört z. B. eine Abhängigkeit des Anteils ungebundener Gegenionen von der Ionengröße im Limes $r_A \longrightarrow \infty$, auf die es auch erste experimentelle

¹⁰Für den untersten Graphen in Abb. 6.10 ist das Fehlen des äußersten Randes des Austauschlochs unerheblich, weil in so großer Entfernung zur DNA (6,59 l_B) die absoluten Dichten so klein sind, daß dadurch für die Berechnung von Ω^i (4.142) keine relevanten Fehler zu erwarten sind.

Hinweise gibt [57].

Die wichtigsten numerischen Ergebnisse der hier vorgestellten Studie sind:

- 1. Kleinere Ionen schirmen ein geladenes Biopolymer stets effektiver ab als größere.
- 2. Korrelationen (Näherung B im Vergleich zu Näherung A, vgl. Abb. 6.10) fördern die räumliche Trennung von gebundenen und ungebundenen Gegenionen (Plateaubildung der Funktion $I_q(x)$ (4.72), vgl. Abb. 6.1 und 6.2).
- 3. Der Anteil ungebundener voluminöser Gegenionen ist in der Näherung A unabhängig vom Ionenradius $r_{\rm ion}$ und kann insbesondere durch die Poisson-Boltzmann-Theorie für punktförmige Teilchen bestimmt werden.
- 4. In der detaillierteren Näherung B ist der Anteil ungebundener Gegenionen auch im Grenzfall punktförmiger Teilchen größer als durch die Poisson-Boltzmann-Theorie vorhergesagt. Er ist ferner deutlich vom Ionenradius $r_{\rm ion}$ abhängig, falls die Linienladungsdichte λ dem Betrage nach groß genug ist, um in der Nähe des Biopolymers höhere relative Dichten der Gegenionen $\rho/\rho_{\rm max}$ hervorzurufen.
- 5. In einem vergleichsweise großen Parameterbereich $r_{\rm ion}$, $\lambda(r_{\rm ion})$ gilt in der Nähe des Biopolymers für höhere Gegenionendichten $\rho/\rho_{\rm max}$ (vgl. Gl. 6.3)

$$o \propto \frac{\lambda}{r^2}$$

Die Proportionalitätskonstante ist nur von r_{ion} abhängig (Gl. 6.5 und Abb. 6.6).

Es bleibt festzuhalten, daß bereits die Ergebnisse einer numerisch einfachen Studie am Beispielsystem "DNA mit voluminösen Gegenionen" die Leistungsfähigkeit der theoretischen Neuerungen dieser Arbeit demonstrieren konnten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Während sich die moderne Molekularbiologie lange Zeit um die Aufklärung wichtiger chemischer Strukturen und Reaktionen bemühte, steht gegenwärtig zunehmend das detaillierte Zustandekommen dieser Reaktionen im Vordergrund. Besondere Aufmerksamkeit gilt der räumlichen Anordnung und Bewegung sowie dem Transport der beteiligten Makromoleküle in wässriger Lösung. Dabei spielen elektrische Ladungen, sowohl der Makromoleküle als auch der (Gegen-)Ionen, eine zentrale Rolle.

Aus der Literatur bekannte Methoden stoßen hier an ihre Grenzen: Trotz großer Fortschritte erlauben First-Principle Computersimulationen wie z. B. die Molekulardynamik auf absehbare Zeit keine genügend langen Beobachtungszeiten, denn die detaillierte Berücksichtigung der sehr beweglichen Ionen ist zu rechenintensiv. Außerdem ist hier die Einsicht in die Physik der simulierten Systeme limitiert. Bekannte analytische Methoden hingegen konnten bislang die drei wichtigsten und in etwa gleichgroßen Längenskalen solcher ionischen Systeme bei typischen physiologischen Bedingungen nicht gleichzeitig angemessen berücksichtigen. Das betrifft insbesondere den Ionenradius.

Die vorliegende Arbeit enthält ein neues theoretisches Modell für voluminöse Gegenionen geladener biologischer Makromoleküle. Die Gegenionen werden als Gittergas modelliert, dessen wichtigste Eigenschaft die Aufteilbarkeit des Gesamtsystems in separat lösbare Teilsysteme ist (siehe Textbox (4.80) und Gleichung (4.81)).

Im Rahmen dieses Modells sind im thermischen Gleichgewicht (beliebig hohe) Korrelationsfunktionen und Dichteverteilungen der Gegenionen (beliebig genau) zugänglich und über diese ferner Großkanonische Potentiale zu den jeweils fest vorgegebenen Koordinaten der geladenen Makromoleküle. Daraus können effektive Kraftgesetze und Bewegungsgleichungen der Makromoleküle abgeleitet werden, die weiterführende Computersimulationen ohne explizite Berücksichtigung der Gegenionen ermöglichen. Damit stehen hinreichend lange Beobachtungszeiten für detaillierte Einblicke in biologische, molekulare Transportabläufe zur Verfügung.

Als Beispielsystem dieser Arbeit wird die DNA mit einer Sorte von Gegenionen in einem global elektrisch neutralen System ausgewählt. Als Variations-Parameter dient sowohl das Volumen der Gegenionen als auch die Ladungsdichte auf der DNA. Letzteres ist auch für eine Abschätzung des Verhaltens verschieden stark geladener Biopolymere instruktiv.

Das gewählte Beispielsystem ist einerseits komplex genug, um alle Vorteile des neuen theoretischen Modells zu demonstrieren. Das schließt seinen einfachen und unaufwendigen numerischen Lösungsweg mit ein, der neben Standardmethoden neuartige globale Randbedingugen an das elektrische Potential benutzt. Andererseits ist das Beispielsystem einfach genug, um einen Vergleich mit einer Molekulardynamik-Simulation [28] zu gestatten, und es ist in einem speziellen Grenzfall sogar vollständig analytisch lösbar. Deshalb diente das System "DNA mit Gegenionen" als aussagekräftiger Test des neuen Modells, der in jeder Hinsicht erfolgreich war. Neben der Bestätigung des Modells dieser Arbeit konnte zusätzlich eine deutliche Vergrößerung des Parameterbereichs der Berechnungen aus [28] erreicht werden. Numerische Rechnungen zu den höheren Korrelationsfunktionen (4.130) bieten darüber hinaus vielversprechende Perspektiven für zukünftige Projekte.

Zukünftige theoretische Erweiterungen des vorliegenden neuen Modells könnten sich zunächst mit zweifach geladenen Gegenionen beschäftigen, wo in der Regel nicht mehr der Ionenradius, sondern die Bjerrumlänge die kleinste Längenskala des ionischen Systems ist. Einige theoretische Arbeiten wie z. B. [39] sagen für punktförmige mehrfach geladene Gegenionen ein substantiell anderes Verhalten als für einfach geladene voraus, und es stellt sich die Frage, ob diese Ergebnisse auf voluminöse Ionen übertragbar sind. Der nächste Schritt wäre, gleichzeitig einfach und mehrfach geladene Ionen theoretisch beschreiben zu können, ggf. auch negativ geladene. Die negativ geladenen Ionen könnten das Salz in der biologischen Zelle modellieren und Zugang zu Phänomenen wie "Overcharging" [39] ermöglichen.

Eine Aufgabenstellung anderer Art ergibt sich aus der sehr schwierigen experimentellen Situation [35], die bis heute keine quantitativ aussagekräftigen Daten zu den Ergebnissen dieser Arbeit, insbesondere zum Einfluß des Ionenvolumens ermöglicht hat. Ein Beispielsystem zu finden, das für die typischen Störeinflüsse auf die Experimente besonders unempfindlich ist, ergäbe hier neue Verifikationsmöglichkeiten.

Zur Berechnung physiologisch interessanter Verteilungen geladener Makromoleküle ist neben First-Principle Computersimulationen mit dieser Arbeit ein zweites, auf einer theoretischen Modellierung fußendes Instrument geschaffen worden, das die voluminösen Gegenionen detailliert berücksichtigt und hohe Genauigkeiten ermöglicht. Es macht nur wenige und physikalisch klare Voraussetzungen und ist vielseitig einsetzbar. Aus diesem Grund und wegen der schwierigen experimentellen Situation stellt es eine wesentliche Ergänzung bestehender Methoden dar.

Anhang

A Ergebnisse: ganzseitige Graphen

Im folgenden werden alle Graphen des Abschnitts 6.1, insbesondere die der Übersichts-Abbildungen 6.1 und 6.2, auf den Seiten 121 und 123 ganzseitig vergrößert dargestellt. Die Reihenfolge entspricht der Reihenfolge in den jeweiligen Abbildungen.



 $\mathbf{148}$































ω





J. Mertins, Dissertation 2006

163













Gegenionendichte normiert auf Dichte fuer z--> unendlich

169
ANHANG A. ERGEBNISSE: GANZSEITIGE GRAPHEN

B Struktur des numerischen Algorithmus

In diesem Anhang wird die Struktur der Programme dargestellt, die für die Lösung und Auswertung der Näherungen A und B dieser Arbeit entwickelt worden sind. Die Gestaltung des C++ Programms bezüglich der Iteration des Differenzenschemas (5.2) folgt dabei [58].

Eine ausführliche Beschreibung enthalten die Abschnitte 5.1 und 5.2. Die für das Beispielsystem "DNA mit voluminösen Gegenionen" numerisch gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 6 vorgestellt, insbesondere in den Abbildungen 6.1 und 6.2 auf den Seiten 121 und 123.

ANHANG B. STRUKTUR DES NUMERISCHEN ALGORITHMUS

Skript 1 ruft C++ Programm mit verschiedenen Optionen, u. a. r_{ion} , λ , Δ_0 auf. C++Einlesen von r_{ion} , λ , Δ_0 (u. a.). // Analytische Lösung: Bestimme c_1 (Gl. 4.70). Berechne Funktionswerte für $I_q(x)$. Daten schreiben. // Allgemeines: Simulationsgitter erzeugen. Unbewegliche Ladungen der DNA festlegen. Gebiet G der Gegenionen auf dem Simulationsgitter festlegen. // Näherung A: (DGL. 4.26) DGL-Löser \longrightarrow Datensatz $\{\phi_{i,j,k}\}$. falls Fehler: Fehlermeldung, Programmsprung zu "Qualitätskontrolle". Ausgewählte Daten schreiben. // Näherung B: (DGL. 4.87) FÜR {verschiedene Orte $\vec{r_l} \in G$ eines einzelnen, unbeweglichen Gegenions}: Ermittle Gitterzellen $G^{\text{ion}} \in G$ des unbeweglichen Gegenions. Entferne G^{ion} aus G. DGL-Löser \longrightarrow Datensatz $\{\phi_{i,j,k}^l\} \longrightarrow$ Ladungen $\{\mathcal{Q}_{i,j,k}^l\}$ falls Fehler \longrightarrow Fehlermeldung, Schleifenabbruch. $\Omega^l = \sum_{i,j,k} (\ldots).$ Ausgewählte Daten schreiben. ENDE der Schleife. // Qualitätskontrolle: Alle Fehlermeldungen zentral sammeln und schreiben. ENDE des C++ Programms. Skript 2 führt die Auswertung durch (Abschnitt 5.2): Inter- und Extrapolation von ϕ (Näherung A) und Ω (Näherung B). Normierung von Ω . Mittelung über Längs- und Diagonalorientierung von ϕ und Ω (Abb. 5.2). Skript 3 Erzeugung der Graphen.

Abbildung B.1: Die Programmstruktur der numerischen Berechnungen dieser Arbeit teilt sich im wesentlichen in die Lösung der Differentialgleichungen (DGL) der Näherungen A (4.26) und B (4.87) einerseits und in anschließende Auswertungen andererseits auf. Die Funktion "DGL-Löser" wird auf Seite 173 detaillierter dargestellt.



Abbildung B.2: Gezeigt wird die detaillierte Struktur der Funktion "DGL-Löser", deren Einbettung in den Gesamtzusammenhang der Seite 172 entnommen werden kann.

"DGL-Löser" löst das Differenzenschema (5.2) für die allgemeine Differentialgleichung (4.137) unter Beachtung der Nebenbedingung globaler elektrischer Neutralität, vgl. (5.17). Innerhalb der Modellauflösung (4.1) sind (4.26) und (4.137) in der Näherung A bzw. (4.87) und (4.137) in der Näherung B gleichwertig.

ANHANG B. STRUKTUR DES NUMERISCHEN ALGORITHMUS

Literaturverzeichnis

Die letzte Zahl oder Zahlengruppe der Einträge des Literaturverzeichnisses gehört nicht zu dem Zitat, sondern gibt die Seitennummern dieser Arbeit an, auf denen die entsprechende Quelle zitiert wird.

Die angegebenen Internetadressen sind ergänzende Informationen. Stand: Mitte 2006.

- ABASCAL, J.L.F.; MONTORO, J.C.G.: Ionic distributions around simple B-DNA models. III. The effect of ionic charge. In: *Journal of Chemical Physics* 114 (2001), March, Nr. 9, S. 4277–4284. – siehe auch [47] and [48]. 117, 179
- [2] ALLAHYAROV, E. ; LÖWEN, H. ; GOMPPER, G.: Adsorption of monovalent and multivalent cations on DNA molecules. In: *Physical Review E* 68 (2003), Dec 15, S. 061903 38
- [3] ALLAHYAROV, E. ; LÖWEN, H. ; LOUIS, A.A. ; HANSEN, J.P.: Discrete charge patterns, Coulomb correlations and interactions in protein solutions. Internet. Sep 23 2001. – arXiv:cond-mat/0109427 v1 23 Sep 2001, ähnlich [4], enthält jedoch die auf Seite 10 nachgedruckte Abbildung in einer farbigen Version. 10
- [4] ALLAHYAROV, E. ; LÖWEN, H. ; LOUIS, A.A. ; HANSEN, J.P.: Discrete charge patterns, Coulomb correlations and interactions in protein solutions. In: *Europhysics Letters* 57 (2002), Nr. 5, S. 731–737 9, 10, 175
- [5] ANDER, P. ; KARDAN, M.: Interactions of Sodium Ions with Polyelectrolytes of Varying Charge Density. In: *Macromolecules* 17 (1984), S. 2431–2436 22
- [6] ANDRESEN, K.; DAS, R.; PARK, H.Y.; SMITH, H.; KWOK, L.W.; LAMB, J.S.; KIRKLAND, E.J.; HERSCHLAG, D.; FINKELSTEIN, K.D.; POLLACK, L.: Spatial Distribution of Competing Ions around DNA in Solution. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), Dec. – 248103 2, 5, 13, 26, 38, 55
- BALESCU, R: Monographs in Statistical Physics. Bd. 4: Statistical Mechanics of Charged Particles. Interscience Publishers, London, New York, Sydney, 1963 18
- [8] BALLAUFF, M. ; JUSUFI, A.: Anomalous small-angle X-ray scattering: analyzing correlations and fluctuations in polyelectrolytes. In: *Colloid Polym. Sci.* (2006). DOI 10.1007/s00396-006-1516-5 5, 21, 22, 34

J. Mertins, Dissertation 2006

- BARBOSA, M.C.; DESERNO, M.; HOLM, Ch.: Ion-ion-correlations: an improved one-component plasma correction. (1999), Oct 22. – arXiv:cond-mat/9910364 v1 38, 117
- [10] BARNETT, Robert N.; CLEVELAND, Charles L.; JOY, Abraham; LANDMANN, Uzi; SCHUSTER, Gary B.: Charge Migration in DNA: Ion-Gated Transport. In: SCIENCE 294 (2001), October, S. 567–571 6, 7
- [11] BJERRUM, Niels: Untersuchungen über Ionenassoziationen. I. Der Einfluß der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. In: Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Mathematisk-fysiske Meddelelser. VII (1926), 12. Februar (eingereicht), 18. Mai (veröffentlicht), Nr. 9, S. 1–48. Kopenhagen, Dänemark. heute: ISSN 0023-3323, Kürzel: Mat. Fys. Medd. 6, 16, 20, 27, 28, 29
- [12] BLOOMFIELD, V.A.: DNA Condensation by Multivalent Cations. Internet; Author says: "Based on an invited review for Biopolymers: Nucleic Acid Science"; 23 Seiten; Department of Biochemistry, University of Minnesota, USA. September 1997 38
- [13] BOHINC, K. ; IGLIC, A. ; SLIVNIK, T. ; KRALJ-IGLIC, V.: Charged cylindrical surfaces: effect of finite ion size. In: *Bioelectrochemistry* 57 (2002), S. 73–81 26
- [14] BOHINC, K. ; KRALJ-IGLIC, V. ; IGLIC, A.: Thickness of electrical double layer. Effect of ion size. In: *Electrochemica Acta* 46 (2001), S. 3033–3040 40
- [15] BOOTH, F: The dielectric constant of water and the saturation effect. In: The Journal of Chemical Physics 19 (1951), Nr. 4, S. 391–394 28
- [16] BORUKHOV, I. ; ANDELMAN, D. ; ORLAND, H.: Steric Effects in Electrolytes: A Modified Poisson-Boltzmann Equation. In: *Physical Review Letters* 79 (1997), July, Nr. 3, S. 435–438 26
- [17] BORUKHOV, I. ; ANDELMAN, D. ; ORLAND, H.: Adsorption of large ions from an electrolyte solution: a modified Poisson-Boltzmann equation. In: *Electrochimica acta* 46 (2000), S. 221–229 16, 18, 19, 20, 28, 31, 32, 35, 36, 41, 176
- [18] BORUKHOV, Itamar: Charge renormalization of Cylinders and Spheres: Ion size Effects. Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles, USA. July 15 2003. – Siehe auch [19, Seite 123 Fig. 5.10] 38, 60, 99, 176
- [19] BORUKHOV, Itamar: Polyelectrolytes, Polyampholytes and Electrolytes in solution and near Surfaces, Tel Aviv University, Israel, Dissertation, June 23 2003. – Elektronische, englische Version, Original in Hebräisch. Vgl. auch [18, 17]. 38, 60, 99, 176
- [20] BURAK, J. ; ANDELMAN, D. ; ORLAND, H.: Test-Charge theory for the electric double layer. In: *Physical Review E* 70 (2004). – auch erschienen unter http://arxiv.org/abs/cond-mat/0311602 2, 19, 40, 67, 72, 73, 93

- [21] CHAIKIN, P.M.; LUBENSKY, T.C.: Principles of Condensed Matter Physics. Cambridge University Press, 2000. – ISBN 0-521-79450-1 41
- [22] CHRIST, N.H.; FRIEDBERG, R.; LEE, T.D.: Random lattice field theory: General formulation. In: *Nuclear Physics B* 202 (1982), S. 89–125 90
- [23] CONVEY, B.E.: Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, 1981 28
- [24] DAS, R. ; MILLS, T.T. ; KWOK, L.W. ; MASKEL, G.S. ; MILLETT, L.S. ; DONIACH, S. ; FINKELSTEIN, K.D. ; HERSCHLAG, D. ; POLLACK, L.: Counterion Distribution around DNA Probed by Solution X-ray Scattering. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), Nr. 18 5, 21, 22, 28, 29, 34
- [25] DAUNE, M.: Molekulare Biophysik. Vieweg, 1997. ISBN 3-540-67046-7 28, 30, 36, 132, 133
- [26] DEBYE, P.W. ; HÜCKEL, E.: Zur Theorie der Elektrolyte I. Gefrierpunkterniedrigung und verwandte Erscheinungen. In: Phys. Z. 24 (1923), Nr. 9, S. 185–206 16, 17, 18
- [27] DENTON, A.R.: Counterion Penetration and Effective Interactions in Solutions of Polyelectrolyte Stars and Microgels. Department of Physics, North Dakota State University, Fargo, ND 58105-5566. May 19 2004. – PACS numbers: 82.70Dd, 82.45.h, 05.20.Jj, alan.denton@ndsu.nodak.edu 18, 20
- [28] DESERNO, Markus: Counterion condensation for rigid linear polyelectrolytes, Universität Mainz, Dissertation, 2000 6, 9, 38, 64, 117, 118, 124, 126, 127, 128, 129, 136, 139, 141, 143, 144
- [29] FISHER, Michael E.; LEVIN, Yan: Criticality in ionic fluids: Debye-Hückel Theory, Bjerrum and beyond. In: *Physical Review Letters* 71 (1993), Nr. 23, S. 3826–3829.
 – 10.1103/PhysRevLett.71.3826 18
- [30] FRIEDMANN, Harold L.: Monographs in Statistical Physics. Bd. 3: Ionic solution Theory (based on cluster expansion methods). Interscience Publishers, London, New York, Sydney, 1962 18
- [31] GARRET, A. J. M.; POLADIAN, L.: Refined Derivation, Exact Solutions, and Singular Limits of the Poisson-Boltzmann Equation. In: Annals of Physics 188 (1988), S. 386–435 16, 18, 20, 39, 44, 56, 58
- [32] GERTHSEN; VOGEL: Physik. Springer-Lehrbuch, 1993. 17. Auflage, ISBN 3-540-56638-4 76
- [33] GOLESTANIAN, R.: Dynamics of counterion-condensation. In: Europhys. Lett. 52 (2000), Nr. 1, S. 47. DOI: 10.1209/epl/i2000-00402-x 18

J. Mertins, Dissertation 2006

- [34] HANSEN, Per L. ; PODGORNIK, Rudi ; PARSEGIAN, V. A.: Osmotic properties of DNA: Critical evaluation of counterion condensation theory. In: *Physical Review E* 64 (2001). – 021907 6, 17, 36
- [35] HOLM, C. (Hrsg.); KEKICHEFF, P. (Hrsg.); PODGORNIK, R. (Hrsg.): Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics. Kluwer Academic Publishers, 2001 (NATO Science Series (Vol. 46)). – ISBN 1-4020-0196-7, enthält Artikel vieler verschiedener Autoren und sehr viele Verweise zu weiterführender Literatur 5, 14, 15, 16, 19, 26, 34, 45, 49, 55, 127, 133, 144
- [36] KITCHER, Philip: Genetik und Ethik. Luchterhand, 1998. ISBN 3-630-87997-7 1
- [37] KNABNER, P.; ANGERMANN, L.: Numerik partieller Differentialgleichungen. Springer, 2000. – ISBN 3-540-66231-6 93, 94, 95, 96, 97
- [38] LAU, Andy Wing-Chi: Fluctuation and Correlation Effects in Electrostatics of Highly-Charged Surfaces, University of California, Santa Barbara, Dissertation, 2000 19
- [39] LAU, A.W.C.; LUKATSKY, D.B.; PINCUS, P.; SAFRAM, S.A.: Charge fluctuation and counterion condensation. In: *Physical Review E* 65 (2002). – 051502 6, 16, 19, 26, 38, 144
- [40] LAUNDAU, L. D.; LIFSCHITZ, E. M.: Statistische Physik. Akademie-Verlag Berlin, 1966 8, 51, 70
- [41] LEVIN, Yan: Crystallization of hard spheres under gravity. In: cond-mat/0007288 v1 (2002). – Veröffentlichungsdatum: Der Artikel selbst ist auf den 28.02.2002 datiert, der Eintrag der cond-mat Datenbank stammt vom 17.07.2000, levin@if.ufrgs.br 20, 119
- [42] LEVIN, Yan: Electrostatic correlations: from Plasma to Biology. Internet. Sep 2002. arXiv:cond-mat/0207086 v4 27 Sep 2002, Eine Online-Version ist unter stacks.iop.org/RoPP/65/1577 erhältlich, die es auch als gedruckte Veröffentlichung gibt (Rep. Prog. Phys. <u>65</u> (2002), 1577-1632) und einer leicht anderen Seitennume-rierung folgt als die dieser Arbeit zugrundeliegende Version. Eine Kurzfassung ist erschienen im Brazilian Journal of Physics, vol.34, no. 3B, September 2004, Seite 1158, unter dem Titel Introduction to Statistical Mechanics of Charged Systems 14, 16, 18, 20, 27
- [43] LODISH, Harvey ; BALTIMORE, David ; BERK, Arnold ; ZIPURSKI, S. L. ; MATSU-DAIRA, Paul ; DARNELL, James: *Molekulare Zellbiologie*. Walter de Gruyter, 1996.
 – ISBN 3-11-014460-3 36
- [44] LYUBARTSEV, A.P.: Molecular Simulations of DNA Counterion Distribution. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Marcel Dekker, Inc., 2004, S. 2131–2142. – DOI: 10.1081/E-ENN 120009094 30, 38, 117, 129, 133

- [45] LÖWEN, H.: Density functional theory for inhomogeneous classical fluids: recent developments and new perspectives. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002), S. 11879–11905 26
- [46] MANNING, G.S.: Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I: Collective properties. In: J. Chem. Phys. 51 (1969), March, Nr. 3, S. 924–933.
 Artikel zwei und drei derselben Serie auf Seiten 934-938 bzw. 3249-3252 (Vol. 51 No.8), doi:10.1063/1.1672157 6, 16, 17
- [47] MONTORO, J.C.G.; ABASCAL, J.L.F.: Ionic distribution around simple DNA models. I. Cylindrically averaged properties. In: *Journal of Chemical Physics* 103 (1995), November, Nr. 18, S. 8273–8284. – siehe auch [48] and [1]. 117, 175, 179
- [48] MONTORO, J.C.G. ; ABASCAL, J.L.F.: Ionic distribution around simple B-DNA models. II. Deviations from cylindrical symmetry. In: *Journal of Chemical Physics* 109 (1998), October, Nr. 14, S. 6200–6210. – siehe auch [47] and [1]. 117, 175, 179
- [49] MOREIRA, A.G.; NETZ, R.R.: Strong-Coupling Theory for Counter-Ion Distributions. In: *Europhysics Letters* (2000). – arXiv:cond-mat/0009376v1 25 SEP 2000 54, 55, 64, 130
- [50] MURTHY, C.S. ; BACQUET, R.J. ; ROSSKY, P.J.: Ionic Distributions near Polyelectrolytes: A Comparison of Theoretical Approaches. In: J. Phys. Chem. 89 (1985), S. 701–710 117
- [51] NAJI, A.; NETZ, R.R.: Counterions at Charged Cylinders: Criticality and universality beyond mean-field. In: *Phys. Rev. Lett.* (2005) 22, 23
- [52] NETZ, R.R.: Electrostatics of counterions at and between planar charged walls: From Poisson-Boltzmann to the strong coupling theory. In: *Eur. Phys. J. E.* 5 (2001), S. 557–574 19, 40, 54, 55
- [53] NOLTING, W.: Grundkurs, Theoretische Physik. Bd. 3,6. Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1990. – ISBN 3-922410-20-0 33
- [54] PENFOLD, R ; NORDHOLM, S ; JONSSON, B ; WOODWARD, C.E.: A simple analysis of the classical hard sphere one component plasma. In: J. Chem. Phys. (USA) 95 (1991), Aug., S. 2048–2055 18
- [55] PENFOLD, Robert ; JÖNSSON, Bo ; ROBINS, Margaret: A simple analysis of thermodynamic properties for classical plasmas: 2. Validation. In: *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* (2005). – stacks.iop.org/JSTAT/2005/P06010 18
- [56] PENFOLD, Robert ; NORDHOLM, Sture ; NICHOLS, Nancy: A simple analysis of thermodynamic properties for classical plasmas: 1. Theory. In: Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment (2005). – stacks.iop.org/JSTAT/2005/P06009 18

- [57] POPOV, A.; HOAGLAND, D.A.: Electrophoretic evidence for a new type of counterion condensation. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42 (2004), Nr. 19, S. 3616–3627 22, 23, 34, 63, 124, 142
- [58] PRESS, W.H. (Hrsg.); VETTERLING, W.T. (Hrsg.); TEUTOLSKY, S.A. (Hrsg.);
 FLANNERY, B.P. (Hrsg.): Numerical Recipes in C + +. Cambridge University
 Press, 2002. ISBN 0-512-75033-4, siehe zusätzlich die dazugehörigen Beispiele in
 ISBN 0-512-75034-2 (Numerical Recipes C + + Example Book) 21, 60, 93, 94, 95, 96, 97, 105, 171
- [59] RAMIREZ, R.; KJELLANDER, R.: Dressed molecule theory for liquids and solutions: An exact charge renormalization formalism for molecules with arbitrary charge distributions. In: *The Journal of Chemical Physics* 119 (2003), Dec, Nr. 21, S. 11380–11395. – doi:10.1063/1.1623179 18
- [60] RÖMER, H.; FILK, T.: Statistische Mechanik. VCH, 1994. ISBN 3-527-29228-4 14, 20, 35, 43
- [61] SCHIESSEL, Helmut: The physics of chromatin. Internet. Mar 21 2003. arXiv:condmat/0303455 v1 38
- [62] SHAFIR, A.; ANDELMAN, D.: Polyelectrolyte Overcompensation of Charged Planar Surfaces. Internet. Dec 3 2003. – arXiv:cond-mat/0312098 v1 40
- [63] STILLINGER, Frank H.; TORQUATO, Salvatore: Pair Correlation Function Realizability: Lattice Model Implications. In: J. Phys. Chem. B 108 (2004), S. 19589–19594 75, 84
- [64] VLACHY, Vojko: Ionic Effects Beyond Poisson-Boltzmann Theory. In: Annu.Rev.Phys.Chem. 50 (1999), S. 145–165 14
- [65] WHEELS, Mark: Biotechnology and Biochemical Weapons. In: The Nonproliferation Review (2002) 1
- [66] WILLIAMS, LOREN D. ; MAHER III, James L.: Electrostatic mechanisms of DNA Deformation. In: Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. 29 (2000), S. 497–521 14, 36
- [67] http://gtresearchnews.gatech.edu/images/dnafigsodb1.jpg (Ahnlich Abbildung 2.1 auf Seite 7, aber höhere Bildauflösung.) 7

Der Autor



Jörg Mertins wuchs in Karlsruhe und Osterode am Harz auf. Seit er als Gastschüler in Oceanside (Kalifornien) war, bereist er regelmäßig Nordamerika.

Nach dem Abitur folgte das Studium der Physik an der Georg-August-Universität Göttingen und an der University of California in San Diego (USA). In seiner Diplomarbeit am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen arbeitete er experimentell zum Thema "Wasserstoff in dünnen Metallschichten" (Arbeitsgruppe Dr. Pundt / Prof. Dr. Kirchheim).

Für seine Promotion wechselte Jörg Mertins zum Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen und forschte in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kree auf dem Gebiet der Statistischen Mechanik komplexer Biosysteme. Die vorliegende Dissertation über die "Theorie der Verteilung voluminöser Gegenionen an geladenen Biopolymeren" präsentiert die daraus hervorgegangenen Ergebnisse.

Neben seiner wissenschaftlichen Forschung koordinierte er lange Zeit die Studiengänge der "Göttingen Graduate School of Physics" und war außerdem als Übungsgruppenleiter tätig.

Das Foto zeigt den Autor vor dem traditionellen Doktor–Kuß des Gänseliesels (einer bronzenen Brunnenstatue im Zentrum Göttingens), dem inoffiziellen Höhepunkt der Promotionsfeierlichkeiten.