

Selbstähnlichkeit am Beispiel des Aggregationsprozesses von Amphiphilen

Boris Schapiro¹ und Frank Stottmeister^{2,*}

¹ Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut an der Universität Tübingen, D-7410 Reutlingen, Bundesrepublik Deutschland

² Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland

Self-Similarity in Case of the Amphiphilic Aggregation-Process

Abstract. The micelle aggregation-process of amphiphiles is described under the viewpoint of self-similarity nearby the critical point. The results allow a deeper insight in the nature of the critical micelle concentration.

Keywords. Self-similarity; Amphiphilic molecules; Critical micelle concentration.

In einer wäßrigen Lösung mit einer Mischung von Amphiphilen können sich Monomere und verschiedene Aggregate befinden. Stehen sie im Gleichgewicht miteinander, dann sind die chemischen Potentiale jeder Komponente der Mischung einander gleich. Dies gilt nicht in der Nähe von Phasenübergängen (Schmelzen von Micellen, Kochen des Milieus, usw.).

Das chemische Potential der Aggregationsorte mit N Molekülen μ_N [1, 2]:

$$\mu_N = \mu_N^0 + \frac{kT}{N} \ln(X_N/N) = \text{const.} \quad (1)$$

Der Ausdruck gilt für alle N . Hier sind μ_N^0 das chemische Potential der Aggregationsorten mit N Molekülen ohne Berücksichtigung der Entropie-Effekte (für Monomere ist $N = 1$); X_N molarer Anteil der Amphiphilen im Gemisch verschiedener Aggregationsorten mit N Molekülen; k Boltzmann-Konstante; T absolute Temperatur.

Betrachtet man der Einfachheit halber ein monodisperses System mit M Molekülen pro Aggregationsorte, so bildet sich nur eine Aggregationsform, die im Gleichgewicht mit den Monomeren steht. Wenn es zur Micellenbildung kommt, ist die Konzentration der Monomere X_1 gleich der Kritischen Micellaren Konzentration X_{CMC} . Gleichgewichtsbedingung ist:

$$\mu_1 = \mu_M. \quad (2)$$

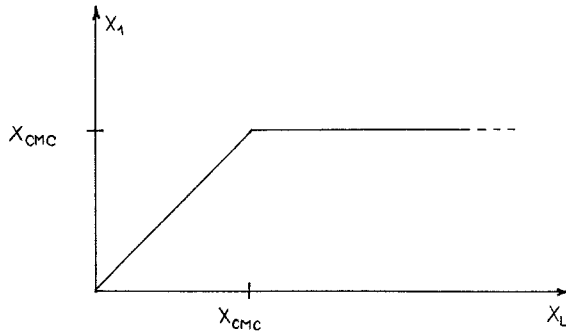


Abb. 1. Abhängigkeit der Monomerenkonzentration vom molaren Anteil der Lipide im Gesamtgemisch verschiedener Aggregationsorten einschließlich Monomere in der wässrigen Lösung

Also

$$\mu_1^0 + kT \ln(X_{CMC}) = \mu_M^0 + \frac{kT}{M} \ln(X_{CMC}/M), \quad (3)$$

oder mit ΔG_{Mic}^0 , der Gibbs'schen Freien Energie der Micelle in thermodynamischen Limes $M \rightarrow \infty$

$$\Delta G_{Mic}^0 = \mu_M^0 - \mu_1^0 \hat{=} kT \ln(X_{CMC}). \quad (4)$$

Die CMC für die Phospholipide ist von der Größenordnung 10^{-8} mol/l [2] und die micellare Gibbs'sche Freie Energie ist dementsprechend

$$\Delta G_{Mic}^0 \hat{=} -18.4 kT. \quad (5)$$

Hiermit sehen wir, daß die thermodynamische Bindungsenergie einer typischen Micelle etwa um Faktor 20 größer als die Energie thermischer Fluktuation ist, was auch ihre erstaunliche Stabilität erklärt.

Über den Zusammenhang zwischen der Kritischen Micellaren Konzentration und der Temperatur lassen sich folgende Überlegungen ausführen. Sei X_1 die Konzentration der Lipide in monomerer Form und X_L mittlere Gesamtkonzentration der Lipidmoleküle. Die experimentelle Abhängigkeit der einen von der anderen ist der Abbildung zu entnehmen.

Für $X_L < X_{CMC}$ ist $X_1 = X_L$; für $X_L > X_{CMC}$ ist X_1 keine Funktion von X_L mehr und kann deswegen nur von der Temperatur und der chemischen Eigenart der Lipide abhängig sein, wobei letztere durch die Differenz der chemischen Potentiale der Lipide in der monomeren μ_1^0 und der aggregierten μ_M^0 Phase zum Ausdruck kommt; $X_1 (X_L > X_{CMC}) = X_{CMC}$.

Die Konzentration als Funktion der energetischen Argumente darf von ihren Argumenten nur dimensionslos abhängig sein, weil ihre Dimension selbst keine Anteile der Dimension Energie hat.

$$[X] = \frac{\text{Anzahl der Moleküle}}{\text{Volumen}}; \quad [kT] = \text{Energie}, \quad [\mu] = \text{Energie}. \quad (6)$$

Also entweder gilt

$$X_{CMC} = X_{CMC} \left(\frac{kT}{\mu_M^0 - \mu_1^0} \right) \quad (7)$$

oder

$$X_{CMC} = X_{CMC} \left(\frac{\mu_M^0 - \mu_1^0}{kT} \right). \quad (8)$$

Wir könnten den Wert von X_{CMC} durch eine Veränderung der Temperatur verschieben und durch die proportionale Veränderung von der Differenz der chemischen Potentiale, d. h. der Gibbs'schen Freien-Energie-Dichte kompensieren, was allerdings der Variation in der chemischen Beschaffenheit der Lipide entsprechen würde. Wenn wir nur solche Aggregate in Betracht ziehen, die aus einer großen Anzahl der Monomere M bestehen, $M \gg 1$, werden die bereits gebildeten Cluster der aggregierten Phase einen vernachlässigbaren Einfluß auf die weitere Aggregation eines nächsten Lipidmoleküls haben. Das sieht man dadurch, daß, wenn sich zwei oder nur wenige Monomere aggregieren, sich das chemische Potential verhältnismäßig stark verändert, denn wir haben hier durch die Hinzufügung eines Monomers zu dem anderen bereits eine neue Phase bekommen. Wenn wir aber ein zusätzliches Molekül zu einem bereits großen Cluster hinzufügen, dann ist das statistische Gewicht dieses neuen Moleküls in bezug auf das ganze Cluster mit M Molekülen $1/M$ klein, und man kann die Veränderung des chemischen Potentials der aggregierten Phase für makroskopische Cluster vernachlässigen. Es sei nochmals betont, daß wir in dieser Überlegung den Einfluß von großen micellaren Clustern auf die Aggregationsdynamik nicht berücksichtigen. Damit haben wir nur eine quasistatische Beschreibung des Phasengleichgewichts unmittelbar in der Nähe des kritischen Punkts.

Seien die Zwischenbezeichnungen

$$x = kT; \quad \mu = \mu_M^0 - \mu_1^0; \quad z = \frac{x}{\mu}; \quad (9)$$

oder entsprechend den Formeln (7 u. 8) umgekehrt, da wir uns zwischen den letzteren noch nicht entscheiden konnten.

Die Parametrische Variierung von x und μ im Phasengleichgewicht erhält den Wert von x/μ . Daraus folgt, daß die Variationen von x und μ , δx und $\delta \mu$, selbst stets aneinander so gekoppelt sind, daß

$$\frac{\delta x}{\delta y} = \frac{x}{\mu} \quad \text{oder} \quad \mu \delta x - x \delta \mu = 0. \quad (10)$$

Variation der Funktion $X_{CMC}(z)$:

$$\delta X_{CMC}(z) = (X_{CMC})'_z \delta z, \quad (11)$$

und die zweite Variation:

$$\delta^2 X_{CMC}(z) = (X_{CMC})''_z (\delta z)^2 + (X_{CMC})'_z \delta z^2. \quad (12)$$

Die Variation von z :

$$\delta z = \delta \left(\frac{x}{\mu} \right) = \frac{1}{\mu^2} (\mu \delta x - x \delta \mu). \quad (13)$$

Mit der Berücksichtigung von (10) ist $\delta z = 0$ und damit $(\delta z)^2 = 0$. Zusammen mit

(12) haben wir

$$\delta^2 X_{CMC}(z) = (X_{CMC})'_Z \delta z^2 \quad (14)$$

und die variationellen Ableitungen

$$\frac{\delta^2 X_{CMC}}{\delta z^2} \equiv (X_{CMC})''_Z = (X_{CMC})'_Z. \quad (15)$$

Wir haben hier ausgenutzt, daß die erste Variation $\delta(x/\mu)$ wegen der Bedingung (10) verschwindet im Gegensatz zu der zweiten Variation $\delta^2(x/\mu)$, in der die Variationen zweiter Ordnung $\delta^2 x$ und $\delta^2 \mu$ durch die Gleichgewichtsbedingung nicht gekoppelt sind. Somit entspricht diese Beschreibung einer Art Iteration erster Ordnung, und es entsteht hier eine hohe Symmetrie in den Formeln, die die Selbstähnlichkeit des Aggregationsprozesses in der Nähe des kritischen Punktes in dieser Näherung hervorruft:

$$(X_{CMC})'_Z = (X_{CMC})''_Z = \dots = (X_{CMC})^{(n)}_Z = X_{CMC}. \quad (16)$$

Die elementare Integration

$$\frac{dX_{CMC}(z')}{X_{CMC}(z')} = dz', \quad \int_0^z dz' = \int_0^{X_{CMC}} d \ln(X'_{CMC}/X^0_{CMC})$$

ergibt mit der Berücksichtigung von (9) und (7 u. 8) entweder

$$X_{CMC} = X^0_{CMC} \exp\left(\frac{\mu_M^0 - \mu_1^0}{kT}\right) \quad (17)$$

oder

$$X_{CMC} = X^0_{CMC} \exp\left(\frac{kT}{\mu_M^0 - \mu_1^0}\right). \quad (18)$$

Mit der Berücksichtigung von (5), d. h. $\mu_M^0 - \mu_1^0 < 0$, und aus der Erfahrung, daß bei extrem hohen Temperaturen $T \rightarrow \infty$ keine Micellenbildung möglich ist, weil alles verdampft; dies bedeutet

$$X_{CMC}(T \rightarrow \infty) \rightarrow \max, \quad (19)$$

sehen wir, daß der Bedingung (19) nur der Ausdruck

$$X_{CMC} = X^0_{CMC} \exp\left(\frac{\mu_M^0 - \mu_1^0}{kT}\right) \quad (17)$$

entspricht. X^0_{CMC} ist hier der Wert der CMC bei $T \rightarrow \infty$, der aus dem Experiment bestimmt werden kann.

Natürlich kann man das Verhältnis (17) auch durch die Umkehrung des rechten Teils von (4) bekommen. Jedoch ist die angebrachte Ausführung interessant, weil sie eine allgemeine Einsicht in die Natur der Kritischen Micellaren Konzentration (CMC) erlaubt. Offensichtlich gibt es die CMC infolge eines Parameterspiels, genauer gesagt des Verhältnisses zwischen den Domänen der einander entgegenwirkenden Parameter der Gibbs'schen Freien-Energie-Dichte ΔG^0_{Mic} und der Dichte der kinetischen Energie kT der Micellen. Wenn die Variationsbreite der kinetischen Energie infolge der thermischen Fluktuationen die Bindungsreserve von

Clustern $\Delta G_{Cluster}$ überschreitet, dann ist keine micellare Aggregation möglich. Wenn aber die energetische Bindungsreserve von Clustern die Energie der thermischen Fluktuationen ausreichend überschreitet, dann aggregieren so viele Monomere aus der Lösung, bis nur so wenig Monomere in der Lipidlösung bleiben, daß die Wahrscheinlichkeit des Zusammenkommens von ausreichend vielen Monomeren, um eine genügend große Micelle zu bilden, vernachlässigbar klein wird. Bei der fixierten Temperatur und der gleichbleibenden chemischen Beschaffenheit des Lipids hängt diese Wahrscheinlichkeit ausschließlich von der Konzentration der Monomere für $kT > \Delta G_{Cluster}$ ab und für $kT \leq \Delta G_{Cluster}$ hängt diese Wahrscheinlichkeit nicht mehr von der Monomerenkonzentration ab, sondern regiert sie dadurch, daß die „überflüssigen“ Monomere in das Aggregat abwandern. Dieses nicht analytische Verhältnis verursacht die CMC mit ihrem Verlauf (siehe Abb. 1).

Literatur

- [1] Landau L., Lifschitz E. (1987) Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. 5, Statistische Physik. Akademie Verlag, Berlin
- [2] Cevc G., Marsh D. (1987) Phospholipid Bilayers. J. Wiley & Sons, New York

Eingegangen 28. Februar 1992. Angenommen 15. Mai 1992