

2. Thermodynamische Prinzipien der Selbstorganisation*

Wie einleitend gesagt, zeigen Amphiphile eine Tendenz zur Selbstorganisation in Lösung, was z.B. im Falle einer wässrigen Lösung von Tensiden auf die hydrophoben Ketten der Moleküle zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu festen Partikeln und Makromolekülen sind die gebildeten selbstorganisierten Aggregate der Amphiphile weich und flexibel, sie sind ähnlich den Flüssigkeiten. Begründet liegt dies an den im Gegensatz zu ionischen oder kovalenten Bindungen schwächeren Bindungen, wie sowohl Wasserstoff-Brückenbindungen als auch van-der-Waals, hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen. Damit wird deutlich, dass eine Veränderung des pH-Wertes oder der Elektrolytkonzentration einer Lösung nicht nur die Wechselwirkungen zwischen Aggregaten sondern auch stark die intramolekularen Wechselwirkungen innerhalb einer Mizelle oder eines Vesikels und damit z.B. die Form und die Größe derselben beeinflussen.

Die ersten Überlegungen sollen nun den grundlegenden Gleichungen der Selbstorganisation mit Hilfe der statistischen Thermodynamik gelten. Daran anschließend werden die relevanten intermolekularen Wechselwirkungen untersucht, die die Struktur der gebildeten Aggregate der verschiedenen Amphiphile bestimmen. Dabei werden wir sehen, dass durch die Beschreibung der molekularen Geometrie die gebildeten Strukturen quantitative verstanden werden können, ohne das eine genaue Kenntnis der sehr komplexen Kräfte mit einer kurzen Reichweite notwendig ist.

2.1 Kurze Exkursion in die Thermodynamik

Im Folgenden werden die thermodynamischen Überlegungen immer auf das sog. „chemische Potential“ bezogen. Hierzu ist es gut, noch einmal kurz über die Definition dieses chemischen Potentials zu reflektieren.

In der Thermodynamik unterscheidet man verschiedene Systeme, welche in verschiedenem Maße mit der Umwelt korrespondieren:

- Das isolierte System, ein System, welches weder einen Austausch von Energie noch Materie mit der Umgebung zulässt.
- Das geschlossene System, ein System, welches einen Energieaustausch aber **keinen** Materieaustausch zulässt
- Das offene System, ein System, welches sowohl einen Energie- als auch einen Materieaustausch mit der Umgebung zulässt

Die in der klassischen Thermodynamik betrachteten Größen Innere Energie U , Enthalpie H , Freie Energie F und Freie Enthalpie G sind ursprünglich entwickelt worden um die Änderung eines isolierten oder geschlossenen Systems mit dem Druck p , dem Volumen V , der Entropie S und der Temperatur T zu beschreiben. Alle Größen U , H , F und G hängen in einem offenen System direkt von der Änderung der Teilchenzahl ab, für G ergibt sich somit also

* Dieses Kapitel (excl. Abschnitt 2.1) sowie die Abbildungen sind (soweit nicht anders angegeben) dem Israelachvili, Intermolecular & Surface Forces, Kapitel 16 entnommen.

Formel 2-1
$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_{T,n_1,n_2,\dots} dp + \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{p,n_1,n_2,\dots} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta n_1}\right)_{p,T,n_2,\dots} dn_1 + \left(\frac{\delta G}{\delta n_2}\right)_{p,T,n_1,\dots} dn_2 + \dots$$

Da aus der Betrachtung eines geschlossenen Systems auch $dG = Vdp - SdT$ bekannt ist und es sich bei dG um ein vollständiges Integral handelt, ergibt sich für die Koeffizienten vor dp und dT:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_{T,n_1,n_2,\dots} = V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{p,n_1,n_2,\dots} = -S$$

Die Koeffizienten für dn_1, dn_2, \dots (Also der Änderung der Freien Enthalpie G bei Änderung der Teilchenzahl) bezeichnet man nun als chemisches Potential μ . Daraus ergibt sich:

Formel 2-2
$$\mu_1 = \left(\frac{\delta G}{\delta n_1}\right)_{p,T,n_2,\dots}$$

Diese Definition besagt für Mischungen aus mehreren Stoffen: Das chemische Potential μ einer Substanz in einer Mischung gibt an, wie sich die gesamte Freie Enthalpie G der Mischung sich ändert, wenn der Druck p, die Temperatur T und die Mengen n_2, \dots aller weiteren Bestandteile sich nicht ändern. Es ergibt sich daraus für dG:

Formel 2-3
$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Bzw. bei $T=\text{const.}$ und $p=\text{const.}$

Formel 2-4
$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Über die Fundamentalgleichungen der Thermodynamik ist auch klar, dass sich auch die Innere Energie U, die Enthalpie H und die Freie Energie F bei Änderung von n sich ändert:

$$\mu_1 = \left(\frac{\delta U}{\delta n_1}\right)_{V,S,n_2,\dots} \quad \text{und} \quad \mu_1 = \left(\frac{\delta H}{\delta n_1}\right)_{p,S,n_2,\dots} \quad \text{und} \quad \mu_1 = \left(\frac{\delta F}{\delta n_1}\right)_{V,T,n_2,\dots}$$

2.2 Fundamentale thermodynamische Gleichungen der Selbstorganisation

Die Gleichgewichtsthermodynamik verlangt, dass in einem System in dem Moleküle in Lösung Aggregate formen, das chemische Potential aller identischen Moleküle in verschiedenen Aggregaten gleich ist:

$$\mu = \mu_1^0 + kT \log X_1 = \mu_2^0 + \frac{1}{2} kT \log \frac{1}{2} X_2 = \mu_3^0 + \frac{1}{3} kT \log \frac{1}{3} X_3 = \dots$$

monomere
Dimere
Trimere

bzw.

Formel 2-5

$$\mu = \mu_n = \mu^0 + \frac{kT}{N} \log \left(\frac{X_N}{N} \right) = const., \quad N = 1, 2, 3, \dots$$

wobei μ_N das mittlere chemische Potential der Moleküle im Aggregat mit N Molekülen,

μ_N^0 der Standardteil des chemischen Potentials (die mittlere freie Energie der Wechselwirkung je Molekül) im Aggregat mit N Molekülen und X_N die Konzentration (oder genauer die Aktivität) der Moleküle in Aggregaten mit N Molekülen.

Den gleichen Zusammenhang erhalten wir auch aus kinetischen Betrachtungen, wenn wir uns Abbildung 2-1 näher ansehen. Wir erhalten:

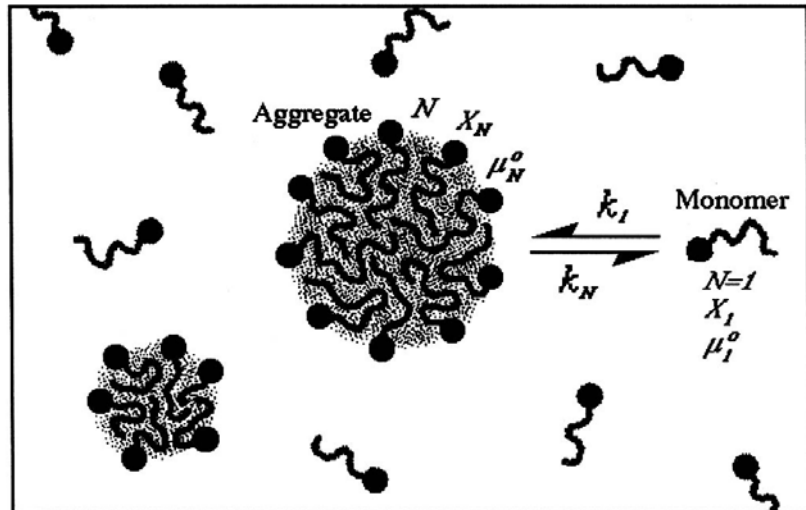


Abbildung 2-1 Assoziation und Dissoziation von einzelnen Molekülen in Mizellen. N gibt die Anzahl der Moleküle, X die Aktivität und μ das chemische Potential an. Die mittlere Lebensdauer eines Moleküls in einer Mizelle beträgt etwa 10^{-5} bis 10^{-3} sec.

Formel 2-6

$$v_{\text{Assoziation}} = k_1 X_1^N$$

$$v_{\text{Dissoziation}} = k_N \left(\frac{X_N}{N} \right)$$

Das Verhältnis von k_1 zu k_N wird als Gleichgewichtskonstante K bezeichnet und kann wie folgt beschrieben werden:

Formel 2-7

$$K = \frac{k_1}{k_N} = \exp \left[- \frac{N(\mu_N^0 - \mu_1^0)}{kT} \right]$$

Zu beachten ist, dass dieser Zusammenhang eine ideale Mischung voraussetzt. Sie ist nur gültig für Lösungen, in denen Wechselwirkungen zwischen Aggregaten vernachlässigbar sind. Diese werden später behandelt.

Zusammen ergibt sich aus Formel 2-6 und Formel 2-7 die Formel 2-5, die auch in folgender hilfreicherer Form geschrieben werden kann:

Formel 2-8

$$X_N = N \left(X_M \exp \left[\frac{M(\mu_1^0 - \mu_N^0)}{kT} \right] \right)^{\frac{N}{M}}$$

Formel 2-8 definiert zusammen mit der Gesetz der Massenerhaltung für die gesamte Konzentration C der gelösten Stoffe

Formel 2-9

$$C = X_1 + X_2 + X_3 + \dots = \sum_{N=1}^{\infty} X_N$$

das komplette System. Abhängig davon, wie die chemischen Potentiale μ_1^0 , μ_N^0 definiert sind, können die dimensionslosen Konzentrationen C und X_N in Einheiten des Volumenverhältnis oder Molverhältnis ((mol dm⁻³)/55,5 oder M/55,5 für wässrige Lösungen) angegeben werden.

2.3 Voraussetzung für eine Formierung von Aggregaten

Aggregate werden nur dann geformt, wenn sich die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in den Aggregaten und den gelösten Molekülen unterscheidet. Wenn alle Aggregate unterschiedlicher Dimension (inklusive der Monomeren) die gleiche Wechselwirkungen mit der Umgebung haben, so wird μ_N^0 für alle verschiedenen Aggregate (mit verschiedenen N) gleich und Formel 2-8 wird zu:

Formel 2-10

$$X_N = N \cdot X_1^N \quad \text{für:} \quad \mu_1^0 = \mu_2^0 = \mu_3^0 = \dots = \mu_N^0$$

Da $X_1 < 1$ ist, folgt daraus, dass $X_N \ll X_1$ ist, womit die meisten Moleküle als Monomer vorliegen. Wenn μ_N^0 ansteigt weil N ansteigt, wird durch Formel 2-8 klar, dass die Bildung großer Aggregate immer unwahrscheinlicher wird.

Wesentliche Voraussetzung für die Bildung größerer Aggregate ist somit, dass $\mu_N^0 < \mu_1^0$ für eine bestimmte Anzahl von N wird, was beispielsweise gilt, wenn μ_N^0 sinkt wenn N steigt oder sich ein Minimum für μ_N^0 bei bestimmten N ausbildet. Dabei bestimmt die genaue Variation von μ_N^0 mit N auch viele physikalische Eigenschaften der Aggregate wie z.B. ihre Größe oder Polydispersivität. Außerdem kann, da diese Variation komplex ist, eine verschiedenen Anzahl von Strukturen in einer einzigen Phase im thermodynamischen Gleichgewicht koexistieren (Beachte: X_N in Formel 2-8 ist eine Verteilungsfunktion und kann gleichzeitig für verschieden N Maxima aufweisen).

2.4 Änderung von μ_N^0 mit N für einfache Strukturen

Durch die Selbstorganisation können verschiedene Strukturen gebildet werden, die sich ganz generell in ein-, zwei- und dreidimensionale einteilen lassen, wie sie in schematisch dargestellt sind. Diese werden im Folgenden näher beschrieben:

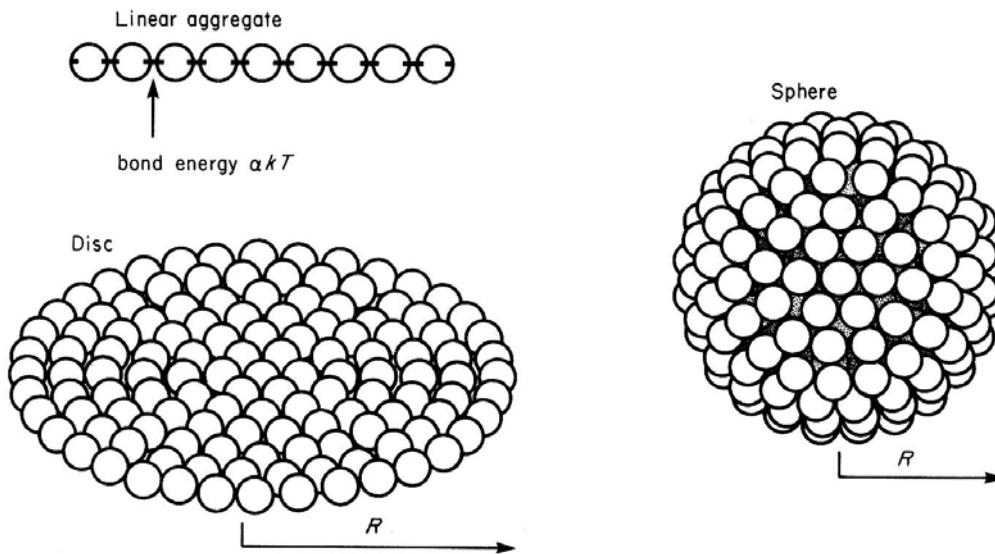


Abbildung 2-2 Prinzipeller Aufbau ein-, zwei- und drei-dimensionaler Strukturen aus identischen Molekülen

Wie oben angedeutet, bilden sich Aggregate, wenn μ_N^0 mit steigendem N kleiner wird. Wir werden sehen, dass in erster Näherung die Abhängigkeit von μ_N^0 von N von der geometrischen Gestalt der Aggregate bestimmt wird.

2.4.1 Ein-dimensionale Aggregate

Ausgang ist eine Lösung stäbchenförmiger Aggregate aus linearen Ketten identischer Monomereinheiten, welche im Gleichgewicht mit Monomeren in Lösung steht. Die Energie der Bindung der einzelnen Einheiten im Aggregat relativ zum Monomer in Lösung wird mit αkT beschrieben (siehe). Das gesamte chemische Potential der Wechselwirkung ($N\mu_N^0$) im Aggregat mit N Monomeren beträgt somit unter Berücksichtigung der terminalen Monomereinheiten:

Formel 2-11
$$N \cdot \mu_N^0 = -(N - 1) \cdot \alpha kT$$

Daraus ergibt sich:

Formel 2-12
$$\mu_N^0 = -\left(1 - \frac{1}{N}\right) \cdot \alpha kT = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N}$$

Aus Formel 2-12 ist ersichtlich, dass sich mit steigendem N das mittlere chemische Potential asymptotisch μ_∞^0 annähert, der „Bulkenergie“ eines Moleküls in einem unendlichen Aggregat. Einen vergleichbaren Ausdruck für μ_N^0 beschreibt jedes stäbchenförmige Aggregat (z.B. eine zylindrische Mizelle)

2.4.2 Zwei-dimensionale Aggregate

Die Bildung einer runden scheinchenförmigen Aggregats (siehe) ist favorisiert, da diese die geringste Anzahl an Randmolekülen bezogen auf die Gesamtmolekülzahl hat und damit die Energie minimiert wird. Bei diesen Aggregaten ist die Anzahl der Moleküle N je Aggregat proportional der Fläche des Aggregats (πR^2) und die Anzahl der Moleküle am Rand (Randmoleküle) proportional dem Umfang des Aggregats ($2\pi R$).

Das chemische Potential pro Molekül ergibt sich aus den Überlegungen zu:

Formel 2-13

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^{1/2}}$$

2.4.3 Drei-dimensionale Aggregate

Für sphärische Aggregate (es gilt dieselbe Überlegung wie für Zwei-dimensionale Aggregate, siehe dazu auch) zeigt sich eine Proportionalität von N zum Volumen V des Aggregats ($4\pi R^3/3V$) und eine Proportionalität der Moleküle an der Oberfläche zur Oberfläche ($4\pi R^2$) des Aggregats. Das chemische Potential ergibt sich damit zu

Formel 2-14

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^{1/3}}$$

Insgesamt zeigt sich, dass für die einfachen Strukturen (Stäbchen, Scheibchen, und Sphären) das chemische Potential wie folgt ausgedrückt werden kann:

Formel 2-15

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^{1/P}}$$

α ist hierbei eine positive Konstante, die von den intermolekularen Wechselwirkungen im Aggregat abhängt und P eine Zahl, die von der Form bzw. der Dimensionalität des Aggregats abhängt. Diese Formel gilt auch für viele Mizellen und sphärische Vesikel, in denen Doppellagen flexibel gebunden sind.

2.5 Critical Micelle Concentration (CMC)

Welche ist nun die kritische Konzentration an Monomeren, ab der sich Aggregate bilden? Wird die gegebenen generellen Funktion für μ_N^0 in Formel 2-15 in die zwei fundamentalen Funktionen der Selbstorganisation (Formel 2-8 und Formel 2-9) eingesetzt, so ergeben sich verschiedene interessante Aspekte. Erstens zeigt sich:

Formel 2-16
$$X_N = N \left(X_1 \exp \left(\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right) \right)^N = N \left(X_1 \exp \left(\alpha \cdot \left(1 - \frac{1}{N^p} \right) \right) \right)^N \approx N (X_1 e^\alpha)^N$$

For genügend kleine Konzentrationen des Monomers X_1 , so dass $X_1 e^\alpha$ (bzw. $X_1 \exp[(\mu_1^0 - \mu_N^0)/kT]$) sehr viel kleiner als „nunity“ ist, wird $X_1 > X_2 > X_3 > \dots$ für alle α . Daraus folgt, dass bei kleinen Konzentrationen die meisten Moleküle in Lösung als isolierte Monomere vorliegen, also $X_1 \approx C$ (siehe Abbildung 2-3). Bei steigenden Konzentrationen können wir aus Formel 2-16 ersehen, dass wenn X_1 gegen $e^{-\alpha}$ (bzw. gegen $\exp[-(\mu_1^0 - \mu_N^0)/kT]$) geht, X_1 nicht weiter steigen kann. Diese Monomerkonzentration wird als kritische Mizellenkonzentration $(X_1)_{crit}$. bezeichnet (im Englischen: Critical Aggregation Concentration (CAC) oder Critical Micelle concentration (CMC)) und lässt sich wie folgt berechnen:

Formel 2-17
$$(X_1)_{crit} = CMC \approx \exp \left(- \frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right)$$

Und wenn μ_N^0 durch Formel 2-15 gegeben ist, ergibt sich:

Formel 2-18
$$(X_1)_{crit} = CMC \approx e^{-\alpha} \quad \text{für alle } p.$$

Diese beiden Gleichungen definieren jene Konzentration, bei der weitere Zugabe von Monomermolekülen nur noch zu einer Erhöhung der Konzentration an Mizellen führt (siehe Abbildung 2-3) Die meisten einkettigen Tenside mit 12 – 16 Kohlenstoffatomen je Ketteweise eine CMC im Bereich

zwischen 10^{-2} bis 10^{-5} mol/l auf, wobei mit steigender Kettenlänge (stärker hydrophober Charakter) eine Abnahme der CMC festgestellt werden kann. Auch die entsprechenden doppelkettigen Tenside haben aufgrund ihres stärker hydrophoben Charakters eine deutlich geringere CMC.

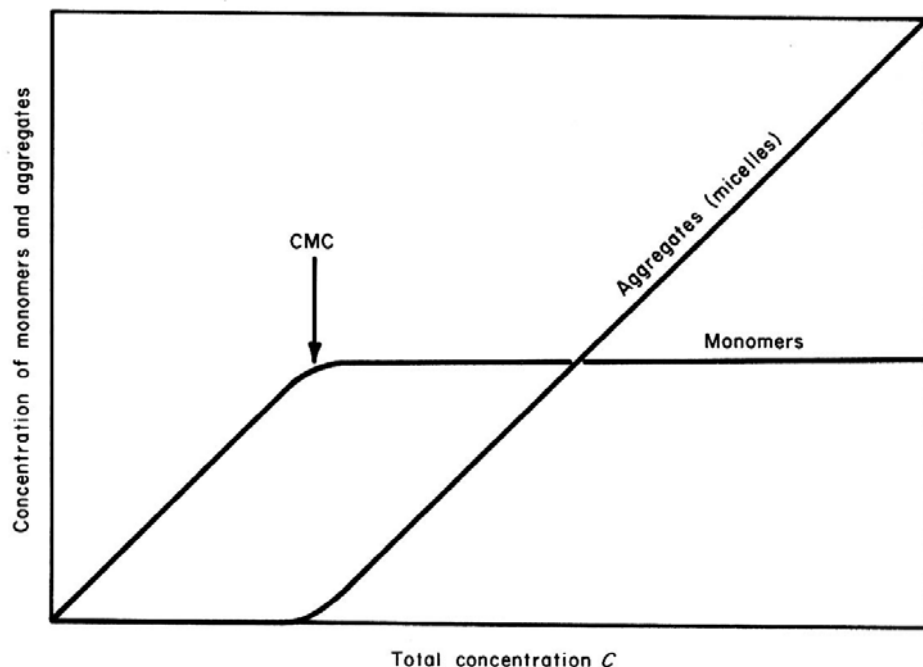


Abbildung 2-3 Schematische Auftragung der Konzentration an Monomeren und Aggregaten mit steigender Gesamtkonzentration an Molekülen

2.6 Größe der erhaltenen Mizellen

Wie ist nun die Natur dieser ab einer bestimmten Konzentration gebildeten Aggregate? Dies hängt stark von der Struktur der gebildeten Aggregate ab. Für einfach scheibchenförmige in sphärische Aggregate wird Formel 2-16 zu:

Formel 2-19
$$X_N = N(X_1 e^\alpha)^N e^{-\alpha N^{1/2}}$$
 für Scheibchen ($p=1/2$)

Formel 2-20
$$X_N = N(X_1 e^\alpha)^N e^{-\alpha N^{2/3}}$$
 für Sphären ($p=1/3$)

Oberhalb der CMC mit $X_1 e^\alpha \approx 1$ ergibt sich für die beiden vorherigen Zusammenhänge näherungsweise $X_N \approx N e^{-\alpha N^{1/2}}$ und $X_N \approx N e^{-\alpha N^{2/3}}$. Ausgehend von diesen Formeln sehen wir, dass für jeden sinnvollen positiven Wert von α (dieser ist normalerweise größer 1) neben einigen Dimeren, Trimeren etc. nur sehr wenig Aggregate jeder möglichen Form gebildet werden.

Wohin gehen die Moleküle oberhalb von CMC? Für Scheibchen und Sphären findet sich ein Phasenübergang zu einer separaten Phase mit Aggregaten, welcher strikt zu einem Aggregat infinitesimaler Größe ($N \rightarrow \infty$) an der CMC. Israelachvili et.al. konnten zeigen, dass ein solcher Übergang zu großen makroskopischen Aggregaten immer dann erfolgt, wenn in Formel 2-15 $p < 1$ ist.¹ Dies gilt ganz allgemein, für alle planaren oder scheibchenförmigen Aggregate, welche aus identischen Molekülen bestehen. Aus diesem Grund findet man kaum kristalline Blättchen, einkomponentige Lipiddoppelschichten und auch biologische Membrane mit bloßen Ecken und Kanten in einer Lösung. Oberhalb der CMC formen sich spontan infinitesimale Doppelschichten aus Monomeren, welche sich auch zu Vesikeln schließen können. Gleiches gilt auch für sphärische Gebilde. So findet man bei Alkanmolekülen in Wasser zunächst eine Lösung der Alkanmoleküle in Wasser, welche sich oberhalb des CMC vom Wasser wieder separieren in eine Ölphase, die vereinfacht als sehr großes sphärisches Aggregat interpretiert werden kann.

Formel 2-21
$$(X_1)_{crit} \approx e^{-\alpha} \approx e^{-\frac{4\pi r^2 \gamma}{kT}}$$

Damit wird klar, dass in einem solchen System zweier nahezu nicht mischbaren Flüssigkeiten die Löslichkeit des einem im anderen gemeint ist, wobei α die freie Energie des Transfers eines Moleküls aus der flüssigen Phase in die Phase der Lösung repräsentiert. Wenn wir zum Beispiel die Löslichkeit von Methan in Wasser ansehen, so können wir für Methan $\gamma \approx 50 \text{ mJm}^{-2}$ und für $r \approx 0,2 \text{ nm}$ annehmen. Damit ergibt sich für die freie Energie des Transfers eines Methanmoleküls aus einer Alkanflüssigkeit in Wasser $4\pi r^2 \gamma \approx 2,5 \times 10^{-20} \text{ J}$ entsprechend $\alpha \approx 6$ oder etwa 15 kJmol^{-1} .

Der wichtigste Unterschied zwischen Alkanen und Amphiphilen liegt jetzt nicht mehr vorwiegend die unterschiedliche Löslichkeit oder CMC sondern vielmehr die Fähigkeit der Amphiphile zur Selbstorganisation in Strukturen in denen μ_N^0 ein

Minimum oder einen konstanten Wert bei manchen endlichen Anzahlen von Molekülen N erreicht. Aus diesem Grund haben die Aggregate keine unendliche Größe (\rightarrow Phasenseparation) sondern endliche Größe (\rightarrow Mizellenbildung).

2.7 Größenverteilung von selbstorganisierten Strukturen

Mizellen und Vesikel im Gleichgewicht weisen in Lösung normalerweise eine endliche Größenverteilung um eine Durchschnittsgröße herum auf. Diese Verteilung kann sowohl schmall als auch breit (Polydispers) und um die mittlere Größe herum symmetrisch oder unsymmetrisch auftreten. Im folgenden soll hier die Entstehung von Polydispersität diskutiert werden. Ausgang der Überlegungen sind Aggregate, für die $p = 1$ (in Formel 2-15) gilt.

Für $p = 1$ ergibt sich für die CMC (Formel 2-16)

Formel 2-22
$$X_N = N(X_1 e^\alpha)^N e^{-\alpha}$$

Im Gegensatz zu Formel 2-19 und Formel 2-20 ist der zweite Exponentialterm hier eine Konstante, wo dieser eine stark fallende Funktion mit steigendem N ist. Oberhalb der CMC gilt $X_1 e^\alpha \leq 1$ und die Funktion zeigt, dass $X_N \propto N$ für kleine N . Das bedeutet, dass die Konzentration der Moleküle im Aggregat proportional zur Größe wächst und keine Phasenseparation erfolgt. Nur für sehr große N fängt der $(X_1 e^\alpha)^N$ Term an zu dominieren, was X_N gegen 0 bei unendlicher Zahl N gehen lassen kann. Die Verteilung ist daher hoch polydispers.

Der Fall $p = 1$ ist somit im Kontrast zum Fall $p < 1$, wo ein spontaner Phasenübergang zu einer infinitesimalen Aggregatgröße am CMC gefunden wird und wo das Konzept der Größenverteilung nicht erwächst. Im Gegensatz dazu stehen die Strukturen bei denen $p > 1$ ist. Für diese gilt, dass keine Aggregate endlicher oder infinitesimaler Größe gebildet werden, so dass das Konzept der Größenverteilung abermals keine Anwendung findet. Somit haben Strukturen bei denen $p = 1$ ist spezielle Eigenschaften, die im Weiteren genauer beleuchtet werden sollen.

Die Gesamtkonzentration an Molekülen ist gegeben durch das Einsetzen von Formel 2-22 in Formel 2-8:

Formel 2-23
$$\begin{aligned} C &= \sum_{N=1}^{\infty} X_N = \sum_{N=1}^{\infty} N(X_1 e^\alpha)^N e^{-\alpha} \\ &= e^{-\alpha} [X_1 e^\alpha + 2(X_1 e^\alpha)^2 + 3(X_1 e^\alpha)^3 + \dots] = \frac{X_1}{(1 - X_1 e^\alpha)^2} \end{aligned}$$

Daraus folgt:

Formel 2-24
$$X_1 = \frac{(1 + 2Ce^\alpha) - \sqrt{1 + 4Ce^\alpha}}{2Ce^{2\alpha}}$$

Bei kleinen Konzentrationen C gilt $Ce^\alpha \ll 1$ und somit $X_1 \approx C$ und bei großen Konzentrationen, gerade oberhalb CMC, gilt $Ce^\alpha \gg 1$, womit sich aus Formel 2-24 ergibt:

Formel 2-25
$$X_1 \approx \left(1 - \frac{1}{\sqrt{Ce^\alpha}}\right) e^{-\alpha} \leq e^{-\alpha}$$

wo $X_1 \approx \text{CMC}$ wie erwartet ist. Ebenfalls über der CMC ist die Dichteverteilung (density distribution) der Moleküle in Aggregaten von N Molekülen über die Einsetzung von Formel 2-25 in Formel 2-22 erhältlich:

Formel 2-26
$$X_N = N \left(1 - \frac{1}{\sqrt{Ce^\alpha}}\right)^N e^{-\alpha} \approx N e^{-N/\sqrt{Ce^\alpha}} \quad \text{für große N}$$

Diese Funktion weist ein Maximum auf:

Formel 2-27
$$N_{\max} = M = \sqrt{Ce^\alpha}$$

Für den „expectation value“ von N, definiert als $\langle N \rangle = \sum NX_N / \sum X_N = \sum nX_N / C$, ergibt sich:

Formel 2-28

$$\langle N \rangle = \sqrt{1 + 4Ce^\alpha}$$

$$\langle N \rangle \approx 1 \quad \text{unterhalb der CMC}$$

$$\langle N \rangle \approx 2\sqrt{Ce^\alpha} = 2M \quad \text{oberhalb der CMC}$$

Insgesamt folgt für die Dichteverteilung an Aggregaten oberhalb der CMC aus Formel 2-26:

Formel 2-29
$$\frac{X_N}{N} = \text{const.} e^{-\frac{N}{M}} \quad \text{für } N > M$$

Dies bedeutet, dass z.B. die Konzentration an großen Aggregaten exponentiell mit steigendem N mit der charakteristischen Abnahme M sinkt. Deshalb ist die Verteilung sehr breit, wobei die Konzentration an Aggregaten zunächst mit N ansteigt (für kleine Aggregate) und gegen Null geht für große N.

Diese Ergebnisse gelten für alle gelösten einkomponentigen Aggregate mit $p=1$ (vgl. Formel 2-15), wie etwa Kettenartige Aggregate, zylindrische Mizellen und Faserähnliche Strukturen (Mikrofilamente und Mikrotuben). Wie später gezeigt wird, gilt es auch für sphärische Vesikel und Tropfen in Mikroemulsionen dessen

Membranen elastisch sind. Für alle diese Strukturen ist die mittlere Aggregationszahl M konzentrationsabhängig, wobei M mit der Wurzel der absoluten Konzentration C oberhalb CMC variiert. Außerdem sehen wir anhand Formel 2-27, dass M sehr sensitiv auf kleine Änderungen im Parameter α reagiert, woraus wir folgern können, dass die Zahl und Polydispersität solcher Strukturen in Wasser sehr empfindlich auf Änderung in der Temperatur, der Elektrolytkonzentration und des pH-Wertes reagiert.

Die Polydispersität σ (siehe Abbildung 2-4) kann formal als Abhängigkeit von der mittleren Aggregationszahl M und der absoluten Konzentration an Molekülen C verstanden werden. Diese Relation

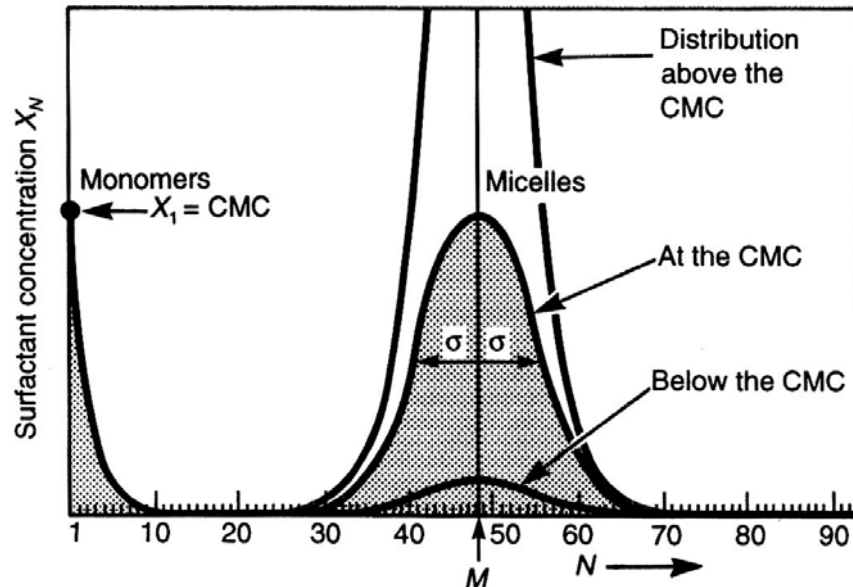


Abbildung 2-4 Verteilung von Molekülen als Funktion der Aggregationszahl N

Formel 2-30

$$\sigma^2 \approx \frac{\partial \log \langle N \rangle}{\partial \log C}$$

ist gültig oberhalb CMC und zeigt, dass wenn immer die Verteilung sehr polydispers ist, auch die mittlere Aggregationszahl M sehr sensitiv auf die absolute Konzentration an Molekülen C reagiert. Auf der anderen Seite sind monodisperse Strukturen nur wenig konzentrationsabhängig

2.8 Komplexere Strukturen

Bis jetzt wurden nur einfache Strukturen (wie Sphären, Scheiben und Stäbe) aus sehr einfachen Molekülen betrachtet ($p = \text{konstant}$). Komplexere Moleküle können aber auch komplexer Strukturen wie z. B. Vesikel, untereinander verbundene Stäbchen oder auch dreidimensionale periodische Strukturen bilden.

Zu beachten ist, dass bis hier immer von isotropen oder ungerichteten Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen ausgegangen wurde (z.B. Alkane in Wasser ($p=1/3$), die kleine sphärische Tropfen bilden und bei denen oberhalb der CMC eine Phasenseparation auftritt). Für Scheiben oder Stäbe muss allerdings von gerichteten Wechselwirkungen ausgegangen werden. Außerdem sind die Moleküle auch flexibel, so dass die energetisch ungünstigen Enden eines

Stäbchens dadurch eliminiert werden können, dass diese sich zusammenschließen zu einem Turos bzw. ringkernförmigen Mizellen. Auch Scheiben können die energetisch ungünstigen Enden durch internen Zusammenschluss zu Vesikeln beseitigen. In diesen Fällen sinkt μ_N^0 nicht länger mit steigendem N wie gesehen (vgl. Formel 2-15). Stattdessen wird ein Minimum bei bestimmten endlichen N erreicht (N = M), bzw. es erreicht einen tiefen Wert bei N = M und bleibt danach konstant für N > M. In Abhängigkeit von der Breite des Minimums resultiert eine solche Form für μ_N^0 in monodispersen Aggregaten der mittleren Aggregationszahl N < M. Daraus ergibt sich mit einer recht hohen Genauigkeit für die CMC:

Formel 2-31
$$CMC \approx \exp\left(-\frac{\mu_1^0 - \mu_M^0}{kT}\right)$$

Die ist die übliche Beschreibung für die Analyse sphärischer Mizellen. Wenn μ_N^0 ein Minimum bei N = M aufweist, kann die Variation von μ_N^0 gegenüber μ_M^0 in einem parabolischen Zusammenhang ausgedrückt werden:

Formel 2-32
$$\mu_N^0 - \mu_M^0 = \Lambda(\Delta N)^2$$

wo $\Delta N = (N - M)$ ist. Hiermit wird Formel 2-7 zu

Formel 2-33
$$X_N = N \left(\frac{X_N}{M} \exp\left[-M\Lambda(\Delta N)^2 kT\right] \right)^{\frac{N}{M}}$$

so dass die Verteilung von X_N über M nahezu ein Gaußprofil zeigt (siehe Abbildung 2-4) mit einer Standardabweichung σ der Aggregationszahl:

Formel 2-34
$$\sigma = \sqrt{\frac{kT}{2M\Lambda}}$$

Systeme welche in diese Kategorie fallen sind sphärische Mizellen und einige Vesikel mit einzelnen Doppellagen. Diese weisen für typische Werte für M und Λ eine relativ monodisperse Verteilung mit $\sigma/M \approx 0,1 - 0,3$ auf.

2.9 Effekt von Wechselwirkungen zwischen Aggregaten

Vernachlässigt wurden bisher Wechselwirkungen zwischen Mizellen, welche aber speziell bei hoher Konzentration nicht vernachlässigt werden dürfen. Dies gilt besonders für Amphiphile und Lipide, wo Übergänge zu größeren und geordneteren Mesophasen (eine normale Phase im thermodynamischen Sinn, aber eine Phase, die in ihrer Struktur komplexer als Flüssigkeiten oder Festkörper ist. Sie kann viele kleine molekulare Aggregate mit monodisperser oder polydispenser Verteilung

aufweisen und verschiedenen Strukturen wie Lamellen, Tuben oder dreidimensionale Strukturen enthalten) bzw. lyotropische flüssigkristalline Strukturen zu beobachten ist. Beobachtet werden sowohl geordnete Arrays von Zylindern (hexagonale oder nematische Phase), Stapel von Doppelschichten (Lamellare, liposome oder smektische Phase) oder komplexe dreidimensionale Netzwerke von verbundenen Oberflächen (periodische Strukturen bilden bikontinuierliche Phasen). Grund für solche strukturellen Phasenübergänge können sowohl attraktive als auch repulsive Wechselwirkungen sein.

Zunächst sollen repulsiven Wechselwirkungen (z.B. elektrostatische, sterische oder hydrophobe Wechselwirkungen) zwischen Aggregaten betrachte werden, z.B. zwischen kleinen sphärischen Mizellen aus Amphiphilen. Mit steigender Konzentration wird der mittlere Abstand zwischen den Aggregaten kleiner was energetisch unvorteilhaft ist. Wenn sich die Sphären zu Zylindern umordnen, welche ein geordnetes Array ausbilden, so dass die Oberflächen nun im Mittel weiter voneinander entfernt sind bei der gleichen Konzentration. Gleiches gilt auch für die Formation von Doppellagen (bei gleicher Konzentration). Aus diesem Grund findet man für viele Strukturen aus Amphiphilen, dass diese von kleinen Mizellen über lange Zylinder in große Liposome übergehen, wenn ihre Konzentration oberhalb von 10 Gewichtsprozent liegt.^{2,3} Zu beachten ist, dass die Phasenübergänge aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen geschehen, um innerhalb eines bestimmten Volumens einen größtmöglichen Abstand zu haben.

Sind die strukturellen Übergänge durch attraktive Wechselwirkungen begründet, so können sich größere Strukturen sowohl aus kleineren bilden als auch mit kleineren Strukturen oder Monomeren koexistieren. Solche attraktiven Kräfte ergeben sich zwischen ungeladenen Oberflächen wie sie etwa aus unpolaren oder zwitterionischen Amphiphilen entstehen. Ausgang der Betrachtungen ist wieder der Übergang von kleinen Mizellen oder Vesikeln zu größeren Liposomen. In diesem Fall ist aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen die Separation zwischen den Doppellagen in den Liposomen im Gleichgewicht, wenn die potentielle Energie minimal ist. Die Tiefe des Energieminimums ist W_0 pro Einheitsfläche. Während die kleineren Mizellen entropisch bevorzugt sind, muss für die Bildung der Liposome W_0 hinreichend klein sein, die Bildung also thermodynamisch favorisiert sein. Problem ist nun herauszufinden, wie die beiden Effekte sich gegenseitig beeinflussen um zu sehen, welche Struktur sich am CMC sowie bei höheren Konzentrationen bilden.

Wenn M die Aggregationszahl der Mizellen/Vesikel und \mathbf{M} die Aggregationszahl der Liposome ist ($\mathbf{M} \gg M$), dann ergibt sich für die chemischen Potentiale der Moleküle unter Berücksichtigung aller dispergierten und aggregierten Zustände:

Formel 2-35

$$\mu_1^0 + kT \log X_1 = \mu_M^0 + \left(\frac{kT}{M}\right) \log\left(\frac{X_M}{M}\right) = \mu_{\mathbf{M}}^0 + \left(\frac{kT}{\mathbf{M}}\right) \log\left(\frac{\mathbf{X}_{\mathbf{M}}}{\mathbf{M}}\right)$$

Monomere
Mizellen/Vesikel
Liposome/Superaggregate

Daraus ergibt sich:

Formel 2-36

$$\frac{\mathbf{X}_{\mathbf{M}}}{\mathbf{M}} = \left(\left(\frac{X_M}{M} \right) \exp\left(M \frac{\mu_M^0 - \mu_{\mathbf{M}}^0}{kT} \right) \right)^{\mathbf{M}/M}$$

Für die Konzentration wo $X_M = X_M$ folgt dann:

Formel 2-37
$$(X_M)_{crit.} \approx M \exp\left(-M \frac{\mu_M^0 - \mu_M^0}{kT}\right)$$

Abhängig von M und der Differenz der chemischen Potentiale ($\mu_M^0 - \mu_M^0$) je Molekül im mizellaren und liposomen Zustand (diese enthalten sowohl intrapartikuläre wie interpartikuläre Wechselwirkungen) bildet sich die Ordnung spontan am CMC oder (wenn $(X_M)_{crit}$ größer als CMC ist) bei einer höheren Konzentration, wobei die Konzentration an Monomer und kleinen Aggregaten konstant bleibt. Diese Übergänge werden auch als erste und zweite CMC bezeichnet. Wenn $M \gg M$ ist, dann wird die Konzentration ab der sich größere Aggregate bilden scharf und in allen Eigenschaften analog dem ersten CMC sein. Wenn $M = 1$ ist, dann reduziert sich Formel 2-37 zu Formel 2-17, also der Beschreibung des ersten CMC. Tatsächlich zeigt sich, dass wenn man die kleinen Aggregate als Moleküle betrachtet die Formel 2-36 sowie die Formel 2-37 absolut analog Formel 2-7 und Formel 2-17 sind.

¹ J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham *J.Chem.Soc. Faraday Trans.1* **72** (1976) 1525-1568

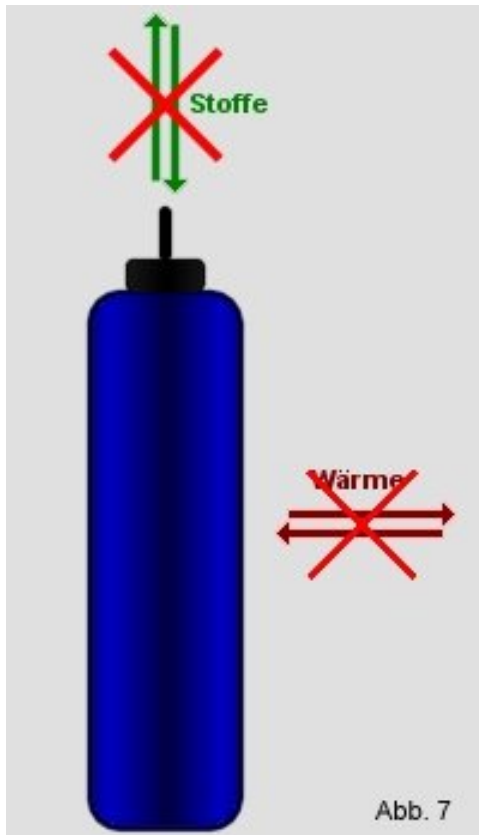
² P. Eckwall *Adv.Liq.Cryst.* **1** (1975) 1-142

³ G.J.T. Tiddy, *Phys.Rep.* **57** (1980) 1-46

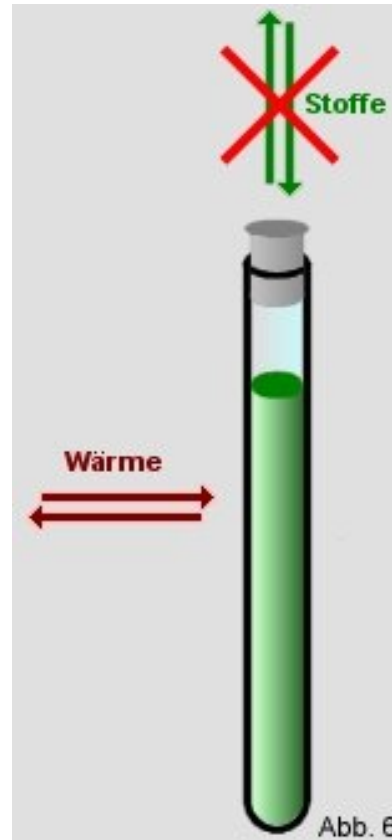
Thermodynamische Prinzipien der Selbstorganisation

Nach Israelachvili

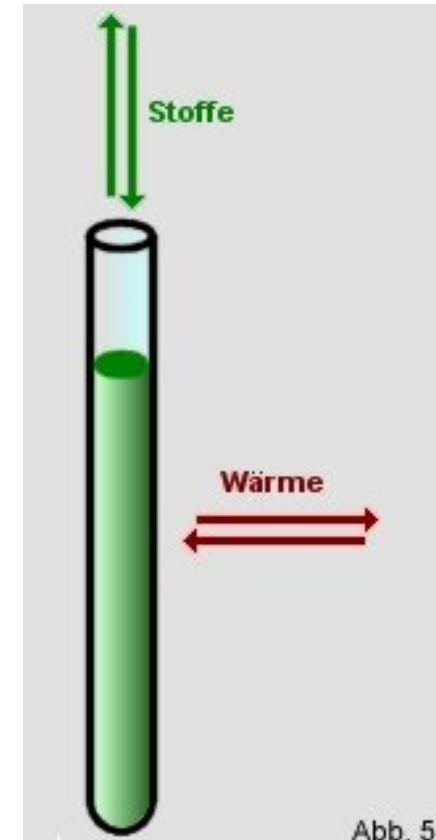
Kurze Exkursion in die Thermodynamik



Isoliertes System:
kein Energieaustausch
Kein Materieaustausch

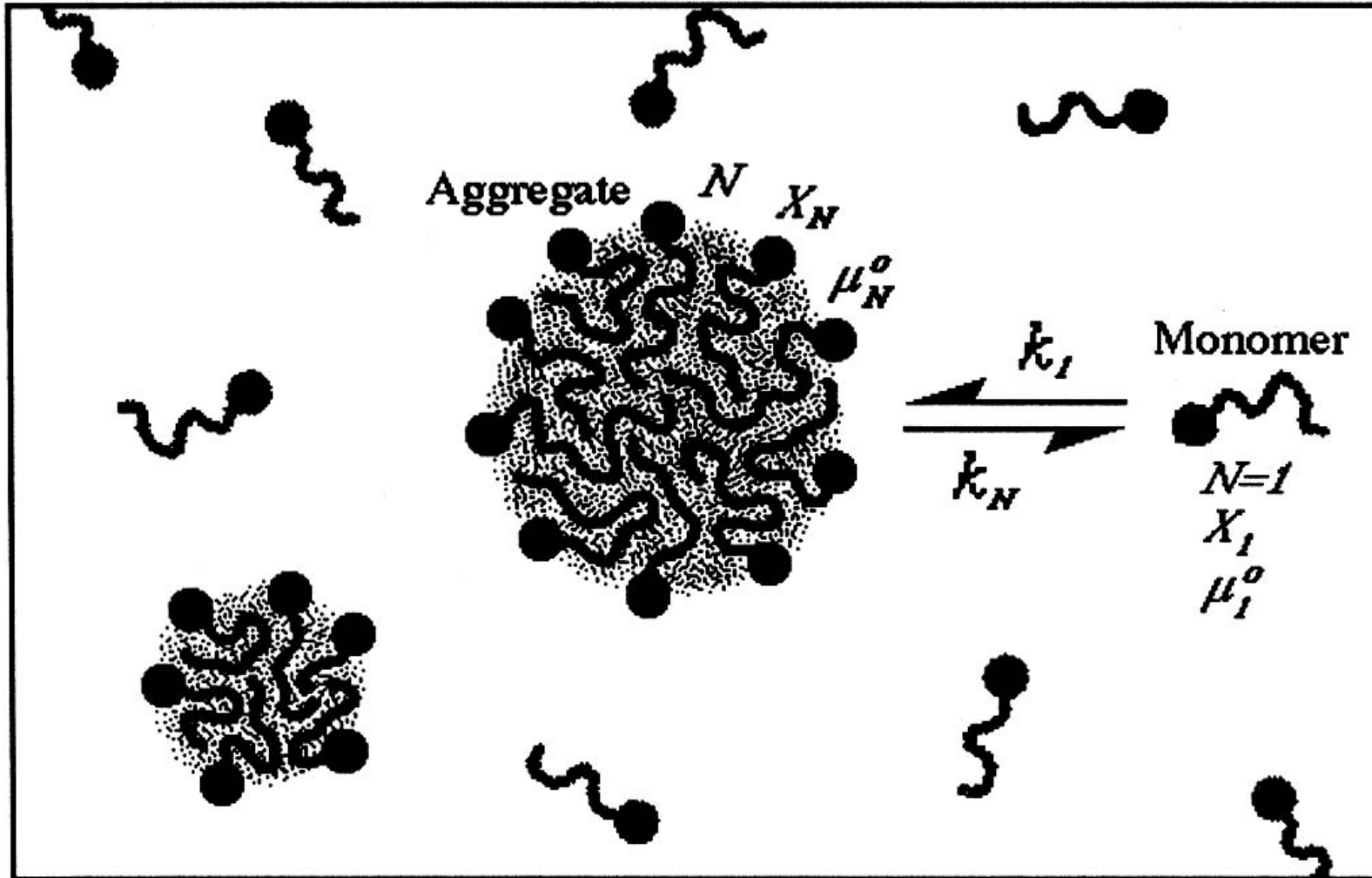


geschlossenes System:
Energieaustausch
Kein Materieaustausch



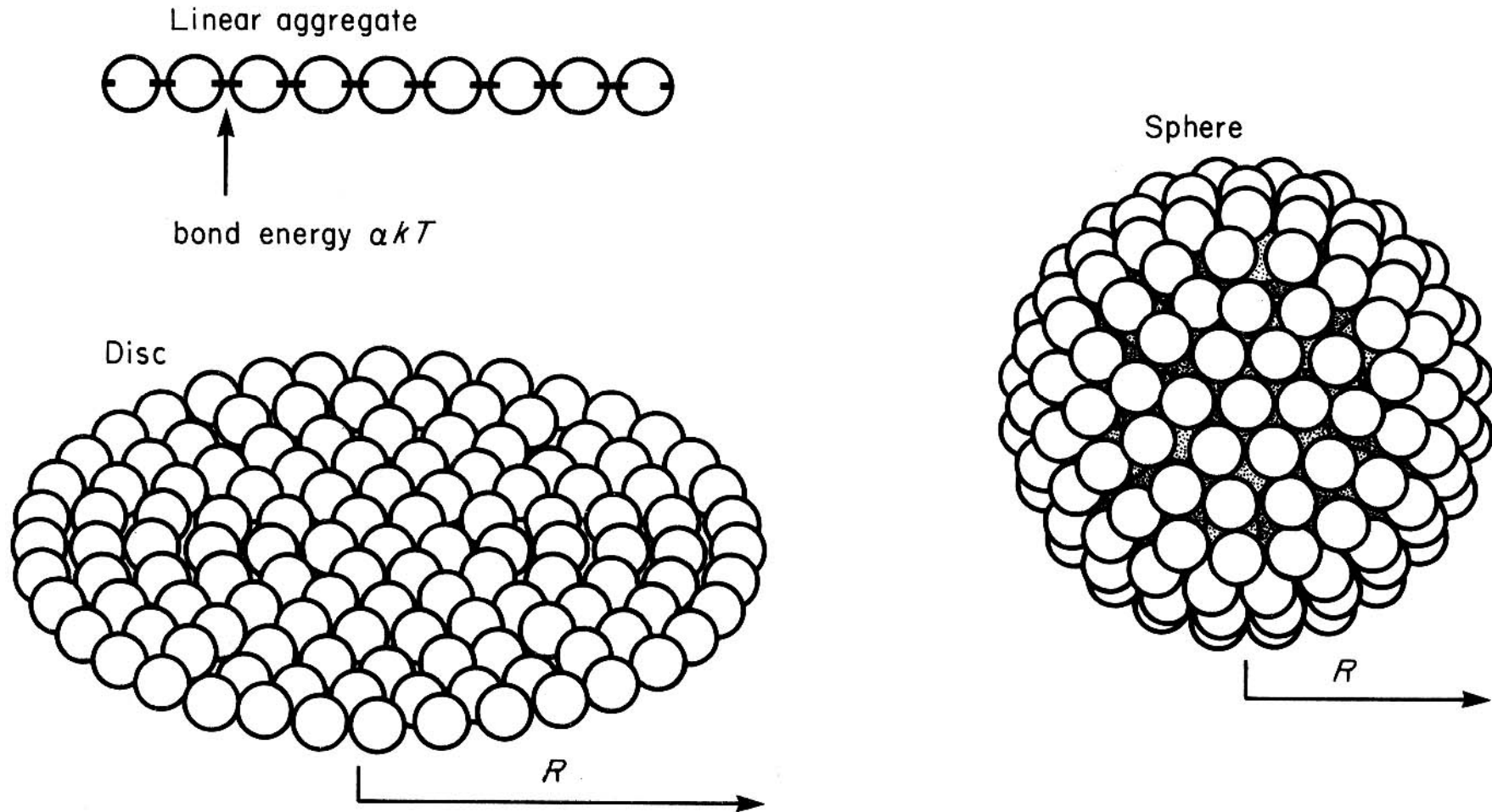
offenes System:
Energieaustausch
Materieaustausch

Assoziation und Dissoziation zu Mizellen

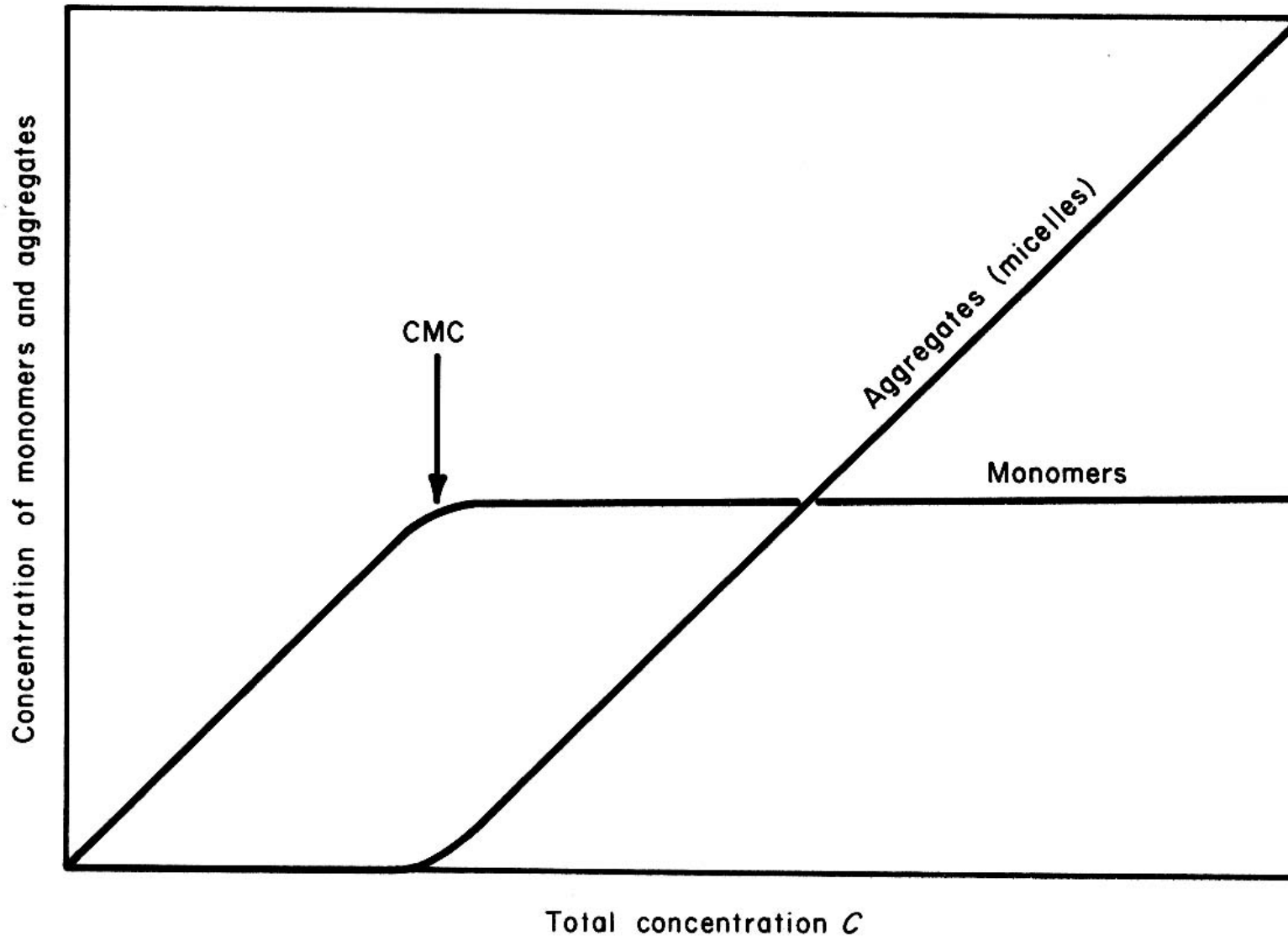


Aus: Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, London, 1992

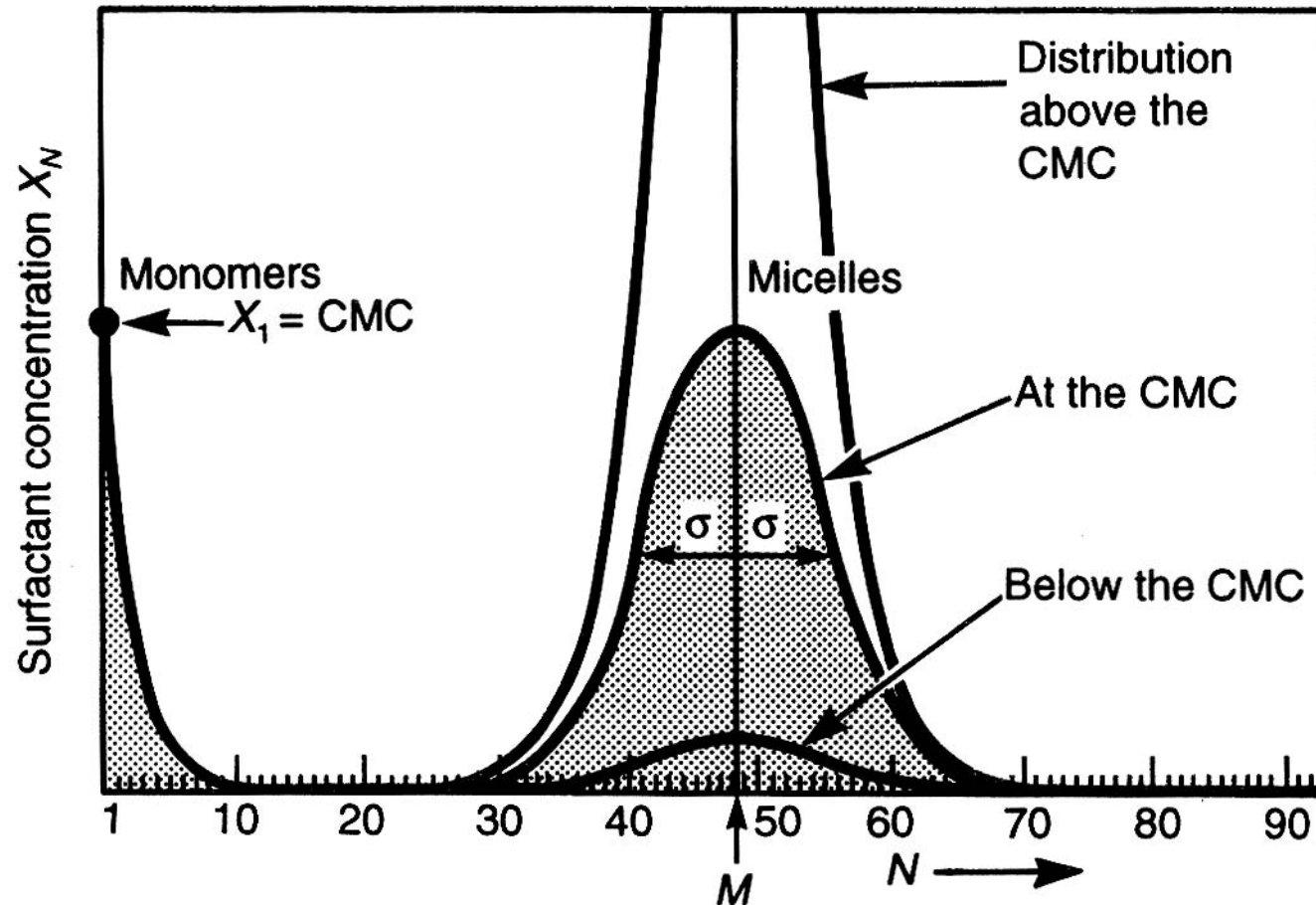
Schematische Darstellung ein-, zwei- und dreidimensionaler Strukturen identischer Moleküle



Monomer und Aggregatkonzentration bei steigender Molekülkonzentration



Verteilung der Moleküle X_N als Funktion der Aggregationszahl N



Aus: Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, London, 1992