

# **Modellierung der Adhäsion und Deformation von Mikrokapseln**

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Peter Graf**

aus Magdeburg

Hauptberichter: Prof. Dr. U. Seifert  
Mitberichter: Prof. Dr. S. Dietrich

Tag der mündlichen Prüfung: 25.05.2007

II. Institut für Theoretische Physik  
Universität Stuttgart

2007



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>7</b>
<b>Summary</b>	<b>13</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>17</b>
<b>2 Mikrokapseln – ein Überblick</b>	<b>23</b>
2.1 Typen und deren Herstellung . . . . .	23
2.2 Experiment und Theorie . . . . .	26
<b>3 Geometrie und Elastizitätstheorie</b>	<b>39</b>
3.1 Vorbemerkungen . . . . .	39
3.2 Geometrie gekrümmter Flächen . . . . .	40
3.3 Elastizitätstheorie . . . . .	51
<b>4 Adhäsion von Mikrokapseln</b>	<b>55</b>
4.1 Einleitung . . . . .	55
4.2 Kontaktpotential . . . . .	56
4.3 Form minimaler Energie . . . . .	58
4.4 Numerik . . . . .	65
4.5 Ergebnisse . . . . .	66
4.6 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	73
<b>5 Punktkräfte</b>	<b>75</b>
5.1 Einleitung . . . . .	75
5.2 Energie der Kapsel . . . . .	76
5.3 Entwicklung in Kugelflächenfunktionen . . . . .	78
5.4 Ergebnisse . . . . .	81
5.5 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	86

<b>6</b>	<b>Mikrokapsel zwischen zwei Platten</b>	<b>89</b>
6.1	Einleitung . . . . .	89
6.2	Modell . . . . .	91
6.3	Herleitung der Formgleichungen . . . . .	92
6.4	Numerik . . . . .	97
6.5	Ergebnisse . . . . .	98
6.6	Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	113
6.7	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	118
<b>A</b>	<b>Einfluß thermischer Fluktuationen</b>	<b>121</b>
<b>B</b>	<b>Startbedingung</b>	<b>123</b>
<b>C</b>	<b>Kugelflächenfunktionen</b>	<b>125</b>
C.1	Kugelflächenfunktionen . . . . .	125
C.2	Hilfe zur Herleitung von Glg. (5.7) . . . . .	126
C.3	Amplitude der Kraft für $y \rightarrow \infty$ . . . . .	127
<b>D</b>	<b>Kapsel zwischen zwei Platten</b>	<b>129</b>
D.1	Formgleichungen für fluide Vesikel zwischen zwei Platten . . .	129
D.2	Vergleich der Formgleichungen . . . . .	131
D.3	Vergleich der Randbedingungen . . . . .	133

# Symbolverzeichnis

$\alpha, a$ .....	Verschiebung in Normalenrichtung, dimensionslos
$\beta, b$ .....	Verschiebung in Tangentialrichtung, dimensionslos
$\gamma$ .....	Lagrangeparameter für die geometrische Nebenbedingung $x' = s' \sin \psi$
$\varepsilon$ .....	Parameter für das WCA-Potential
$\theta$ .....	Winkel bzgl. des Meridians
$\kappa$ .....	Biegesteifigkeit
$\lambda$ .....	1. Lamé-Koeffizient
$\mu, m$ .....	2. Lamé-Koeffizient (Schermodul), dimensionslos
$\xi$ .....	Lagrangeparameter für die geometrische Nebenbedingung $z' = -s' \cos \psi$
$\sigma$ .....	Poissonzahl
$\bar{\sigma}$ .....	Parameter für das WCA-Potential
$\sigma_{ij}$ .....	Spannungstensor
$\varphi$ .....	Winkel bzgl. der Rotation um die $z$ -Achse
$\psi$ .....	Winkel zwischen der Tangente an den Meridian und der Waagerechten
$A$ .....	Fläche
$c$ .....	(dimensionslose) Hilfsfunktion $b = c'$
$C_0$ .....	spontane Krümmung
$C_1, C_2$ ..	Hauptkrümmungen
$F, f$ .....	Kraft, dimensionslos
$\mathcal{F}$ .....	freie Energie
$\mathbf{g}_i$ .....	Basisvektor
$g_{ij}$ .....	Metriktensor
$H$ .....	mittlere Krümmung
$h$ .....	Wandstärke
$h_{ij}$ .....	Krümmungstensor

$K, k$	....	Kompressionsmodul, dimensionslos
$L, \ell$	....	Lagrangefunktion, dimensionslos
$L^2$	.....	Quadrat des Drehimpulsoperators
$N, \nu$	....	Randterm im Adhäsionsproblem, dimensionslos
<b>P, p</b>	....	Last, dimensionslos
<b>n</b>	.....	Normalenvektor
$Q, q$	....	verrichtete Arbeit, dimensionslos
<b>R</b>	.....	Ortsvektor
$R_0$	.....	Radius der anfänglich kugelförmigen Kapsel
$R^*, r^*$	....	Kontaktradius, dimensionslos
$\mathbf{r}_q$	.....	Verschiebung aufgrund angreifender Kräfte
$S, s$	....	Bogenlänge, dimensionslos
$u_{ij}$	.....	Verzerrungstensor
<b>u</b>	.....	Verschiebungsvektor
$V$	.....	Volumen
$W, w$	....	Kontaktpotential, dimensionslos
$X, x$	....	$x$ -Koordinate eines Punktes der Kapselwand, dimensionslos
$Y, y$	....	Elastizitätsmodul in zwei Dimensionen, dimensionslos
$Y_3$	.....	Elastizitätsmodul in drei Dimensionen
$Z, z$	....	$z$ -Koordinate eines Punktes der Kapselwand, dimensionslos

**Fett** gedruckte Größen stellen Vektoren dar.

# Zusammenfassung

Mikrokapseln spielen eine wichtige Rolle beim Einschluß und der kontrollierten Freisetzung von Substanzen in industriellen Anwendungen als auch in der Medizin und den Biowissenschaften. Sie dienen ebenso als Modellsysteme für biologische Objekte wie Zellen oder Viruskapseln. So war zum Beispiel das kohleblatfreie Durchschreibepapier die erste wichtige industrielle Anwendung für Mikrokapseln.

Bei vielen dieser Anwendungen sind gute Kenntnisse über die mechanischen Eigenschaften nötig. Typischerweise wird die Kapsel zu diesem Zweck verformt und die dazu benötigten Kräfte werden gemessen. Die Deformation kann auf verschiedene Arten hervorgerufen werden, z. B. durch Adhäsion, äußere Kräfte oder Druckunterschiede zwischen der Innen- und Außenseite der Kapsel. Es wurde eine Vielzahl an Experimenten durchgeführt, um Mikrokapseln in diesem Kontext zu untersuchen. Die Verformung ist durch den Zusammenhang zwischen Spannungen und Verzerrungen und den dazugehörigen elastischen Parametern bestimmt. Besonders die Werte dieser elastischen Parameter sind von großem Interesse. Zu deren Bestimmung wird in der vorliegenden Arbeit ein theoretisches Modell entwickelt. In einer systematischen Untersuchung werden die Vorhersagen des Modells mit experimentellen Daten verglichen, um die elastischen Parameter zu extrahieren.

In der vorliegenden Arbeit wird die Adhäsion und Deformation von Mikrokapseln auf theoretischem Wege mit Hilfe der Schalentheorie untersucht. Ausgangspunkt ist dabei eine kugelförmige Kapsel, die durch Anlagerung an ein ebenes Substrat oder durch äußere Kräfte ihre Form ändert. Diese Kugel stellt den nichtdeformierten Zustand dar. Mit Methoden der Elastizitätstheorie läßt sich jeder Änderung der Form der Kugel eine Energie zuordnen, die für diese Verformung benötigt wird. Aufbauend auf dem Ausdruck für die freie Energie fluider Vesikel, der von Krümmung, Fläche und Volumen abhängt, wird dieser Ausdruck um Anteile erweitert, mit denen sich elastische Deformationen durch Kompression und Scherung energetisch ausdrücken lassen. Im Gegensatz zu fluiden Vesikeln können die Membranen elastischer Kapseln Scherkräfte aufnehmen. Für die Beschreibung der Kapsel werden in dieser Arbeit folgende Annahmen gemacht:

- Die Wand der Kapsel ist dünn. Dann kann die Kapselmembran von vornherein als eine zweidimensionale Fläche betrachtet werden, die im Raum eingebettet ist.
- Die Form der Kapsel ist rotationssymmetrisch bezüglich der  $z$ -Achse, d. h. der Achse durch den Nord- und den Südpol der Kapsel.
- Das Antwortverhalten auf elastische Deformationen wird durch das Hooke'sche Gesetz beschrieben.
- Die Membran der Kapsel ist permeabel. Das Volumen bleibt somit nicht erhalten. Das ist zumindest bei polyelektrolyten Mehrschichtkapseln der Fall.

Einem grundlegenden Prinzip in der Physik folgend, muß die deformierte Kapsel die Konfiguration einnehmen, deren Energie minimal ist. Das Ziel dieser Arbeit ist es, unter den vorgegebenen äußeren Bedingungen die Form minimaler Energie der Kapsel zu berechnen. Aus dem Ausdruck für die freie Energie werden mittels eines Variationsprinzips die Formgleichungen hergeleitet. Die Lösung dieser Differentialgleichungen liefert unter Berücksichtigung der passenden Randbedingungen die Form minimaler Energie der Kapsel.

Als erstes Problem wird die Adhäsion einer Mikrokapsel auf einem ebenen Substrat untersucht. Die Modellierung der adhäsiven Eigenschaft der Unterlage erfolgt durch ein Kontaktpotential, d. h. die Kontaktenergie ist proportional zur sich ausbildenden Kontaktfläche. Durch numerisches Lösen der Formgleichungen findet man, daß sich die Kapsel erst dann an das Substrat anlagert und eine kreisförmige Kontaktfläche ausbildet, wenn die Stärke des Kontaktpotentials einen kritischen Wert übersteigt. Wird dieser kritische Wert nicht erreicht, ist der Gewinn an Kontaktenergie geringer als der Betrag an Krümmungsenergie, der aufgewendet werden muß, um die Kugelschale im Kontaktbereich flach an das ebene Substrat anzulagern. Der kritische Wert des Kontaktpotentials entspricht genau demjenigen, der schon für fluide Vesikel gefunden wurde. Die Einführung einer Scherelastizität modifiziert diesen Wert also nicht.

Oberhalb des kritischen Wertes wächst der Kontaktradius für kleine Deformationen wie die Quadratwurzel der den kritischen Wert übersteigenden



Potentialstärke. Für die dazugehörige Amplitude wird ein universeller Zusammenhang zwischen den beiden Lamé-Koeffizienten, dem Radius der ursprünglichen Kugel und der Wandstärke der Kapsel gefunden. Mit diesem Zusammenhang läßt sich eine Größe in Abhängigkeit der anderen bestimmen. Bei polyelektrolyten Mehrschichtkapseln lassen sich der Kapselradius und die Wandstärke einfach messen. Dann kann dieses Adhäsionsexperiment benutzt werden, um bei bekannter Kontaktpotentialstärke den Elastizitätsmodul des Kapselmaterials zu bestimmen oder im umgekehrten Fall bei bekanntem Elastizitätsmodul die Kontaktpotentialstärke.

Als zweites Problem wird die Deformation einer Kapsel untersucht, die durch punktförmig angreifende Kräfte an den Polen axialsymmetrisch zusammengedrückt wird. Für kleine Deformationen kann das Problem für beliebige elastische Konstanten analytisch gelöst werden. Im Ausdruck für die Energie der Kapsel werden nur Terme bis in quadratischer Ordnung in den Normal- und Tangentialverschiebungen aus der Kugelform berücksichtigt. Diese Verschiebungen werden in Kugelflächenfunktionen entwickelt. Weil die Energie der Kapsel ein Integral der Energiedichte über die Kapselfläche darstellt, läßt sich die Energie als eine unendliche Summe schreiben, wenn man von der Tatsache Gebrauch macht, daß Kugelflächenfunktionen eine Orthogonalitätsrelation erfüllen. Diese Summe enthält die elastischen Parameter. Ebenso läßt sich die Deformationsarbeit, welche durch die von außen angreifende Kraft verrichtet wird, in Kugelflächenfunktionen entwickeln.

Da die äußeren Kräfte genau die Arbeit verrichten müssen, die der Verformungsenergie der Kapsel entspricht, ergibt sich zwischen den Koeffizienten der Kraft und denen der Verschiebung ein linearer Zusammenhang. Dadurch kann das Problem (fast) vollständig analytisch berechnet werden. Nur eine unendliche Summe muß numerisch bestimmt werden.

Die Verformung flacher Kugelschalen durch eine Punktkraft bzw. eine räumlich begrenzte Kraft am Pol wurde von <sup>1</sup>Reissner untersucht. Später wurde von Koiter die Deformation einer Kugelschale durch an den Polen angreifende Punktkräfte untersucht. Das Ergebnis von Koiter ist in erster Näherung mit dem von Reissner identisch.

Für große Werte der elastischen Konstanten deckt sich das Ergebnis der vor-

---

<sup>1</sup>Die Referenzen dazu finden sich im Hauptteil an den entsprechenden Stellen.

liegenden Arbeit mit dem Ergebnis der Rechnung von Reissner. Für kleine Werte weichen beide Modelle voneinander ab. Insbesondere, wenn der Elastizitätsmodul gegen null geht, gibt es qualitative Unterschiede. Nach Reissners Rechnung würde in diesem Fall auch keine Kraft zur Deformation benötigt werden. Demnach könnte ein fluides Vesikel zusammengedrückt werden, ohne eine Kraft dafür aufwenden zu müssen. Das Ergebnis der in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Rechnung liefert hingegen auch für fluide Vesikel eine von null verschiedene Kraft, die zum Zusammendrücken benötigt wird. Obwohl das Drücken mit einer Spitze auf Mikrokapseln experimentell nur schwer realisierbar ist – die auf die Kapselwand drückende Spitze würde die Wand perforieren –, dient diese analytische Rechnung als Vergleichsmöglichkeit für die numerischen Ergebnisse im Falle kleiner Deformationen.

Als drittes Problem wird die Verformung einer Mikrokapsel betrachtet, die zwischen zwei parallelen Platten zusammengedrückt wird. Zur Modellierung der Platten wird ein abstoßendes Potential endlicher Reichweite, ein modifiziertes WCA-Potential, benutzt. In der numerischen Rechnung werden die Parameter des Potentials so gewählt, daß eine maximale Eindringtiefe der Kapsel in den abstoßenden Teil des Potentials von nur  $1/100$  des Radius der ursprünglichen Kugel erreicht wird. Mit diesen Werten wird durch das Potential tatsächlich eine fast harte Wand dargestellt. Das Zusammendrücken der beiden Platten wird durch die Verringerung des Plattenabstandes modelliert. Das schrittweise Lösen der Formgleichungen für verschiedene Plattenabstände liefert die Deformationsenergie für jeden Abstand. Differenzieren der Energie als Funktion der Eindringtiefe liefert dann die Kraft, die zum Zusammendrücken der Platten benötigt wird.

Die Kraft wächst für kleine Deformationen zunächst linear mit der Eindringtiefe. Da bei kleinen Deformationen auch die Kontaktfläche der fast kugelförmigen Kapsel mit der Platte noch stark lokal begrenzt ist, kann die analytische Näherungsrechnung für Punktkräfte als Vergleichsmöglichkeit dienen. Wird die Kapsel weiter zusammengedrückt, wächst die Kraft als Funktion der Eindringtiefe nicht mehr linear sondern mit einem Exponenten, der größer als eins ist. Erreicht die Eindringtiefe dann einen kritischen Wert, der etwas mehr als das Doppelte der Wandstärke der Kapsel beträgt, vollzieht die Kapsel einen Formübergang und beult sich ein. In diesem Zustand wächst die Kraft als Funktion der Eindringtiefe mit einem Exponenten, der etwas größer

als einhalb ist. Abhängig von der Dicke der Kapselwand erfolgt der Übergang kontinuierlich oder diskontinuierlich. Werden Kapseln präpariert, deren Wandstärke sich nicht einfach messen läßt, könnte man anhand des kritischen Punktes, an dem der Formübergang erfolgt, die Wandstärke abschätzen.

Zusätzlich zur Rechnung von Reissner für kleine Deformationen durch angreifende Punktkräfte wurde von Pogorelov der eingebeulte Zustand einer Kugelschale für Punktkräfte untersucht. Nach dem Ergebnis von Pogorelov wächst die Kraft wie die Quadratwurzel der Eindrücktiefe. Aus der numerischen Lösung des Zusammendrückens mit Platten ergeben sich Exponenten, die etwas größer als die der analytischen Rechnung sind. Die numerischen Ergebnisse werden mit experimentellen Daten verglichen. Zum einen wird das Experiment von Pauchard et al. herangezogen, in dem die Deformation eines Tennis- und eines Pingpongballs untersucht wurde, zum anderen das Experiment von Elsner et al. über das Zusammendrücken von Mikrokapseln mittels atomarer Kraftmikroskopie. In beiden Fällen wird eine gute Übereinstimmung sowohl der Exponenten als auch der Amplitude der Kraft als Funktion der Eindrücktiefe gefunden.

Durch den dimensionslosen Ansatz lassen sich die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse im Prinzip auf Kapseln beliebiger Größe anwenden, falls die bei der Entwicklung des Modells getätigten Annahmen auch in diesem Fall gültig sind.



# Summary

Microcapsules are important for encapsulation and controlled release of agents in industrial applications as well as in medicine and life sciences. They also serve as a model system for biological objects like cells or virus capsids. For example, the production of carbon-less copy paper was the first important industrial application for microcapsules.

For many of these applications precise knowledge of the mechanical properties is necessary. Typically, the capsule is deformed and the corresponding forces are measured. The deformation can be induced using a variety of methods, e. g. adhesion, external loads or pressure differences between the inside and the outside of the capsule. Therefore, a large number of experiments were performed to investigate microcapsules in this context. The deformation is determined by the stress-strain relation of the capsule's material and the corresponding elastic parameters. In particular the values of these parameters are a subject of broad interest. For these purposes, a theoretical model for the deformation is developed. In a systematic study, the results predicted by the model are compared to experimental data in order to extract the elastic parameters.

In this work the adhesion and deformation of microcapsules is investigated on a theoretical basis using shell theory. Starting from a sphere, the capsule changes its form due to adhesion to a flat substrate or due to external forces. The sphere is called the undeformed state of the capsule. Every change from the undeformed state is related to an energy which is necessary to achieve the deformation. The expression for the free energy of fluid vesicles, which depends on the local curvature, area, and volume, is augmented by terms describing the elastic compression and shear. In contrast to fluid vesicles, membranes of elastic capsules can sustain shear forces. The following assumptions are made in this work:

- The capsule's wall is thin. In this case the membrane of the capsule can be treated as a two-dimensional surface embedded in space.
- The shape of the capsule is axi-symmetric with respect to the axis through the north and south pole.
- The elastic response to deformation is given by Hooke's law.

- The membrane is permeable. Hence, the volume of the capsule is not conserved. At least for polyelectrolyte multilayer capsules this assumption is valid.

According to a fundamental principle in physics the capsule chooses the configuration of minimal free energy. The aim of this work is to calculate the shape of minimal energy subject to the external constraints. From the expression of the energy the shape equations are derived by a variational calculation. The numerical solution of these differential equations in combination with the appropriate boundary conditions yields the shape of minimal energy.

As a first problem, the adhesion of a microcapsule onto a flat substrate is investigated. The adhesive property of the substrate is modeled by a contact potential. The contact energy is proportional to the contact area between capsule and substrate. By solving the shape equations numerically, we find that the capsule undergoes an adhesion transition only if the strength of the contact potential exceeds a critical value. For a weaker contact potential the gain in contact energy is smaller than the curvature energy to be paid for forming a flat contact area. The critical value is exactly the same as found for the adhesion of fluid vesicles. Adding a shear elasticity thus does not alter this value.

Above the critical contact potential, the contact radius increases proportional to the square root of the excess contact potential. The prefactor depends on the elastic parameters, the radius, and the wall thickness of the capsule. We find a universal dependence on a suitable combination of these parameters. With this relation one quantity can be expressed in terms of the others. The radius and wall thickness of polyelectrolyte multilayer capsules can be measured quite easily. Knowing the strength of the contact potential the determination of the elastic parameters thus becomes possible with an adhesion experiment.

As a second problem the axisymmetric deformation of a microcapsule due to point loads at its poles is considered. For small deformations, this problem can be solved analytically for arbitrary elastic constants. Only terms up to quadratic order in the normal and tangential displacements are taken into account in the expression of the energy. The displacements are expanded in terms of spherical harmonics. Since the energy is an integral over an energy density, the energy can be written as an infinite sum over the square of the expan-

sion coefficients, if one makes use of the fact that spherical harmonics fulfill an orthogonality relation. This sum contains the elastic parameters. The work of deformation performed by the external load can be expressed in terms of expansion coefficients as well.

Since the external load performs a work that corresponds exactly to the deformation energy of the capsule, a linear coupling between the coefficients of the displacements and the force exists. The problem can then be solved (almost) completely analytically—only an infinite sum is evaluated numerically.

The deformation of shallow spherical shell caps by a point load or a load with small spatial extent at the pole was investigated by Reissner. Later Koiter investigated the deformation of a spherical shell by point loads at the poles. Koiter's result is identical to Reissner's in a first approximation.

For large values of the Young's modulus the result of this work is identical to the result of Reissner. For small values qualitative deviations between both results exist. In particular for a vanishing Young's modulus Reissner predicts a vanishing force. In this case a fluid vesicle could be compressed without any force. On the other hand, the results of the present work predict a finite value for the amplitude even in the case of a fluid material of the capsule. Although compressing a microcapsule with a tip at the poles would be quite challenging to perform experimentally—the tip could simply penetrate the membrane—this calculation serves as comparison for the numerical results in the case of small deformations.

As a third problem, the compression of a microcapsule between two parallel plates is considered. The plates are modeled by a repulsive finite range potential, a modified WCA potential. In the numerical calculation a set of parameters is chosen which represents a thickness of the potential's repulsive part of the size of only 1/100 of the undeformed sphere's radius. These parameters indeed model a nearly hard wall. The compression is performed by decreasing the distance between both plates. Subsequently solving the shape equations with different distances yields the deformation energy for each distance. By differentiating the energy as a function of the indentation one obtains the force necessary to compress the plates.

For small deformations, the force increases linearly with the indentation. In this case the analytical result of the point load can serve as a comparison. For stronger compression of the capsule the force increases with an exponent

larger than one. If the indentation reaches a critical value—about twice the wall thickness—a shape transition occurs and the capsule buckles inwards. In the buckled state the force increases with an exponent slightly larger than  $1/2$ . Depending on the wall thickness, the shape transition can occur continuously or discontinuously. The onset of the shape transition can be useful to estimate the wall thickness of a capsule if it cannot be measured easily otherwise.

In addition to the result of Reissner for small indentations of a spherical shell cap by a point load, the buckled state of a spherical shell for point loads was investigated by Pogorelov. In Pogorelov's result the point load increases like the square root of the indentation. From the numerical calculation for the compression between two plates we obtain exponents slightly larger than the analytical ones for point loads. We compare our numerical results both with experiments by Pauchrad et al. on a compressed tennis ball and ping-pong ball, respectively, and with experiments on microcapsule compression with an AFM by Elsner et al. as well. In both cases we find a good agreement of the exponents and the amplitudes.

Due to the dimensionless ansatz, the results of the present work can be applied in principle to capsules of arbitrary size if the assumptions made at the beginning of this chapter are valid.



# 1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Adhäsion und Deformation von Mikrokapseln. In der Brockhaus-Enzyklopädie [1] findet der Leser die folgende Definition:

**Kapsel** [von lat. capsula, Verkleinerung von capsa »Behältnis«],

1.) *Anatomie*: bindegewebige Umhüllung von Organen, z. B. *fibrosa renis* (Nierenkapsel)

2.) *Botanik*: 1) eine Fruchtform; 2) der Sporen bildende Teil des Sporophyten bei Moosen

3.) *Pharmazie*: aus Stärke, Gelatine oder anderen verdaul. Stoffen bestehende Umhüllung für pulverförmige oder flüssige Arzneimittel; erleichtert das Einnehmen schlecht schmeckender und ermöglicht das Einnehmen magensaftempfindl. Substanzen.

Wie die Definition deutlich macht, ist eine Kapsel ein Behältnis, welches im Inneren Befindliches einschließt und es nach außen hin abgrenzt. Kapseln als physikalische Modellsysteme beschreibt man heutzutage oft folgendermaßen [2, 3]: Kapseln bestehen aus einem flüssigen Medium, welches von einer deformierbaren Membran umschlossen wird. Diese allgemeine Definition beschreibt sowohl biologische Zellen als auch künstlich hergestellte Kapseln.

Deshalb dienen Kapseln als vereinfachte Modellsysteme für oftmals sehr komplizierte biologische Objekte, wie Viruskapseln [4–6], Bakterienhüllen oder Zellen [7, 8], da sie sich mit vergleichbaren Abmessungen und Wandstärken herstellen lassen. Mit diesen biomimetischen Kapseln lassen sich die Merkmale biologischer Objekte untersuchen, die nicht von Stoffwechselfvorgängen im Inneren dominiert werden, sondern vorrangig von den physikalischen Eigenschaften der Membran abhängen. So kann man die Verformungen eines roten Blutkörperchens in den kleinen, engen Blutgefäßen durch Kapseln mit einer Lipidmembran und einem darunter liegenden Spektrinnetzwerk verstehen [7].

Verwendet man geeignete Materialien für die Kapselmembran, lassen sich Ligand-Rezeptor-Bindungen nachbauen, um die Adhäsionseigenschaften von Zellen zu untersuchen [9]. Kapseln werden bereits seit geraumer Zeit zur Erzeugung künstlichen Gewebes und künstlicher Organe [10–12] und zur Zelltherapie eingesetzt [13, 14]. Ein Ziel ist es, Kapseln als zellähnliche Reaktoren zu verwenden, in denen Stoffwechselforgänge ablaufen, die nach außen hin abgeschirmt werden [8]. Eine der großen Herausforderungen auf dem Gebiet medizinischer Anwendungen ist die Herstellung künstlicher roter Blutkörperchen. Schon seit langer Zeit wird daran gearbeitet [15] und in den letzten Jahren wurden in klinischen Studien deutliche Fortschritte erzielt [16].

Auch die Einkapselung und kontrollierte Freisetzung von Substanzen ist ein sehr wichtiges Thema in vielen Bereichen des täglichen Lebens. So finden sich zahlreiche Anwendungen, z. B. auf den Gebieten der Pharmazie und der Biowissenschaften [17], der Medizin [18], der Kosmetik [19], der Lebensmittelindustrie [20], der Textilindustrie, im Pflanzenschutz ebenso wie beim Beschichten, Drucken [21] oder Reinigen. So war die Herstellung von Durchschreibepapier ohne zwischengelegtes Kohlepapier die erste große industrielle Anwendung für Mikrokapseln [22]. Bei der Einkapselung werden die Substanzen in kleinen Kapseln eingeschlossen und somit vor äußeren Einflüssen geschützt. Bei Bedarf können die Substanzen freigesetzt werden. Die Herausforderung im Design solcher Kapseln liegt darin, die Freisetzung der Substanzen nicht unbeabsichtigt geschehen zu lassen, sondern nur unter den jeweiligen Anwendungsbedingungen.

Die mechanischen Eigenschaften der Kapseln, die Adhäsion, die Permeabilität und die Wechselwirkung mit anderen Körpern sind für viele dieser Anwendungen grundlegend [23, 24]. Um für bestimmte Anwendungen maßgeschneiderte Kapseln zu entwickeln, sind deshalb experimentelle und theoretische Untersuchungen notwendig.

Die mechanischen Eigenschaften der Kapsel bestimmen das Deformationsverhalten unter äußeren Kräften oder Drücken und damit unter anderem die Stabilität der Kapsel, die Veränderung der Form und ob die Verformungen reversibel (elastisch) oder irreversibel (plastisch) sind [25]. In Verbindung mit theoretischen Überlegungen wird versucht, die relevanten Materialparameter zu extrahieren.

Zahlreiche Untersuchungen experimenteller und theoretischer Natur wur-

den zu diesem Zweck angestellt. Im besonderen Fokus stehen dabei sogenannte Mikrokapseln, kleine, hohle, elastische Kapseln, die durch Polymerisation an der Grenzschicht zwischen Wasser und Öl oder durch den Aufbau von Polyelektrolytschichten gewonnen werden [23]. Diese haben typischerweise einen Radius von einem bis einigen einhundert Mikrometern. Ihre Wandstärke ist viel kleiner als ihr Radius, der Unterschied kann durchaus drei Größenordnungen betragen. Mikrokapseln lassen sich aus den verschiedensten Materialien herstellen, z. B. aus Polyelektrolyten, Proteinen, Nukleinsäuren, inorganischen Nanopartikeln, Farbstoffen oder Lipiden [26]. Aus diesem reichhaltigen Angebot lassen sich gezielt die Materialien auswählen, die für den jeweiligen Anwendungsbereich am geeignetsten erscheinen.

Mit der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung neuartiger Polyelektrolyt-Hüllen [27] vor einigen Jahren haben sich auf dem Gebiet der Mikrokapseln neue Möglichkeiten eröffnet. Der Radius und die Wandstärke dieser Kapseln lassen sich mit einer Genauigkeit und Homogenität maßschneidern, die bisher nicht möglich waren. Die Membranen solcher Polyelektrolyt-Kapseln sind nichts anderes als freistehende Polyelektrolyt-Filme. Dieser freistehende dünne Film erlaubt die Untersuchung von Eigenschaften der Polyelektrolyte, die in Filmen auf Substraten nicht möglich wären [28].

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Kapseln geschieht ganz allgemein durch eine mechanische Verformung mittels angreifender Kräfte. Zuerst wurde für polyelektrolyte Mehrschichtkapseln das Einbeulen der Kapseln durch osmotisch bedingte Druckunterschiede benutzt [29]. Dann wurden atomare Kraftmikroskope (AFM) so modifiziert, daß damit auf die Kapseln gedrückt werden konnte [26,30,31]. Schließlich war man in der Lage, die Kapseln mit Polyelektolyten zu füllen und durch Osmose anschwellen zu lassen [28].

Um aus den Meßergebnissen Materialparameter zu extrahieren, muß ein physikalisches Modell für die Deformation zugrunde gelegt werden. Weil die freie Energie von Körpern im thermodynamischen Gleichgewicht minimal ist, gilt dies auch für die deformierte Kapsel. Aus diesem Grund wird für die deformierte Kapsel die Form minimaler Energie bei vorgegebenen Randbedingungen gesucht. Da in der vorliegenden Arbeit die Kapsel bei der Temperatur  $T = 0$  betrachtet wird, entfällt im Ausdruck für die freie Energie  $F = U - TS$  der temperaturabhängige Term. Damit werden Fluktuationen der

Kapselmembran vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, weil der Einfluß thermischer Fluktuationen gering ist, wie im Abschnitt A des Anhangs gezeigt wird.

Das gewählte Verfahren orientiert sich an den Arbeiten über die Formen von fluiden Vesikeln [32]. Deren freie Energie wird nach Helfrich [33] durch die Krümmung der Membran bestimmt. Diese Membran kann leicht geschert werden, aber keine elastischen Spannungen aufnehmen. Ihre projizierte Fläche muß konstant bleiben, wenn keine Fluktuationen auftreten [34].

Die Membranen vieler Mikrokapseln lassen jedoch elastische Deformationen zu, d. h. die Membran kann gestreckt, gestaucht oder geschert werden und diese Verformung kostet Energie. Deshalb wird das Vesikel-Modell [32] um Anteile in der freien Energie erweitert, die elastische Verformungen beschreiben. Zu diesem Zweck bedient man sich der Elastizitätstheorie. Da die Mikrokapseln typischerweise eine Wandstärke haben, die deutlich kleiner als deren Radius ist, kann man die Membran näherungsweise als eine zweidimensionale Fläche ansehen. Sind die Verformungen klein, läßt sich der Zusammenhang zwischen den Verformungen und den damit verbundenen Spannungen in der Membran mit dem Hooke'schen Gesetz ausdrücken [35]. Für die Beschreibung von Materialien, die sich sehr stark dehnen lassen, bevor sie plastisches Verhalten zeigen, müssen andere Elastizitätsgesetze verwendet werden [36–38]. Diese führen im Bereich großer Deformationen zusätzliche Terme ein, da die Spannungen und die Verzerrungen in diesem Fall nicht mehr linear zueinander sind. Die Extraktion physikalischer Parameter aus experimentellen Daten bedingt dann von vornherein eine Festlegung auf das entsprechende Modell [39].

In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, daß das Hooke'sche Gesetz für die Beschreibung ausreichend ist, da keine extremen Dehnungen betrachtet werden. Als weitere Vereinfachung werden ausschließlich rotationssymmetrische Probleme betrachtet. Es ist bekannt, daß bei ausreichend starken Deformationen diese Symmetrie gebrochen wird [40].

Die vorliegende Arbeit gibt im Kapitel 2 zunächst eine Übersicht über die Herstellung von Mikrokapseln, die experimentellen Techniken für deren Untersuchung und theoretische Konzepte. Anschließend wird im Kapitel 3 eine kurze Einführung in die Differentialgeometrie und Elastizitätstheorie gegeben, weil diese Grundlagen für die Beschreibung der Kapseln in den nach-

folgenden Kapiteln benötigt werden. Danach werden in drei Kapiteln die Adhäsion und die Deformation von Kapseln analytisch und numerisch betrachtet:

Angeregt durch ein Experiment über die Adhäsion von Mikrokapseln auf einem ebenen Substrat [41] wird in Kapitel 4 die Form einer Mikrokapsel in einem adhäsiven Kontaktpotential berechnet [42]. Im Kapitel 5 wird eine Kapsel betrachtet, die Punktkräften an den Polen ausgesetzt ist. Die Berechnung erfolgt für kleine Deformationen durch Entwicklung in Kugelflächenfunktionen und ist in dieser Näherung (fast) ausschließlich analytisch möglich. Im 6. Kapitel schließlich wird die Deformation einer Mikrokapsel zwischen zwei Platten betrachtet.



# 2 Mikrokapseln – ein Überblick

## 2.1 Typen und deren Herstellung

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über einige Arten von Mikrokapseln gegeben werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, lassen sich Mikrokapseln aus den unterschiedlichsten Materialien herstellen. Dazu haben sich verschiedene Verfahren etabliert. In Ref. [22] werden unter anderem Koazervation, Polymer/Polymer-Inkompatibilität und Grenzschicht-Polymerisierung aufgeführt. In Abb. 2.1 sind zwei verschiedene Mikrokapsel-Typen abgebildet.

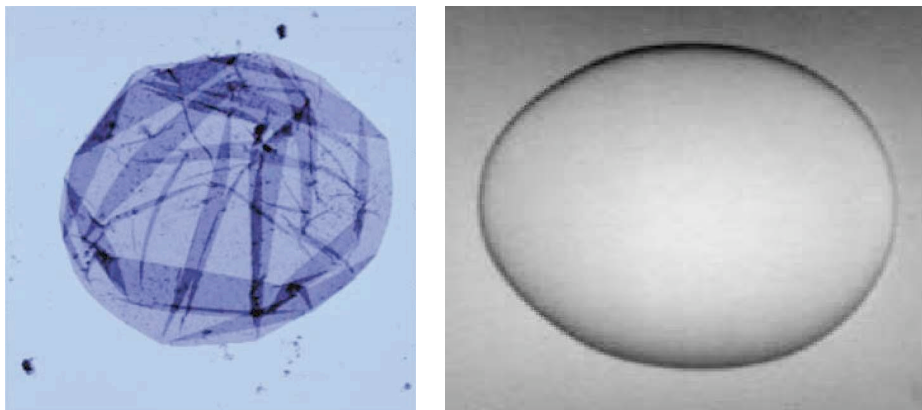


Abbildung 2.1: *Links*: Polyelektrolyte Mehrschichtkapsel in getrocknetem Zustand. Das Bild wurde Ref. [31] entnommen. *Rechts*: Durch Polymerisation an einer Wasser-Öl-Grenzschicht hergestellte Kapsel. Das Bild entstammt Ref. [2].

### 2.1.1 Polyelektrolyte Mehrschichtkapseln

Mit der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung neuartiger Polyelektrolyt-Hüllen [27] vor einigen Jahren haben sich auf dem Gebiet der Mikrokapseln neue Möglichkeiten eröffnet.

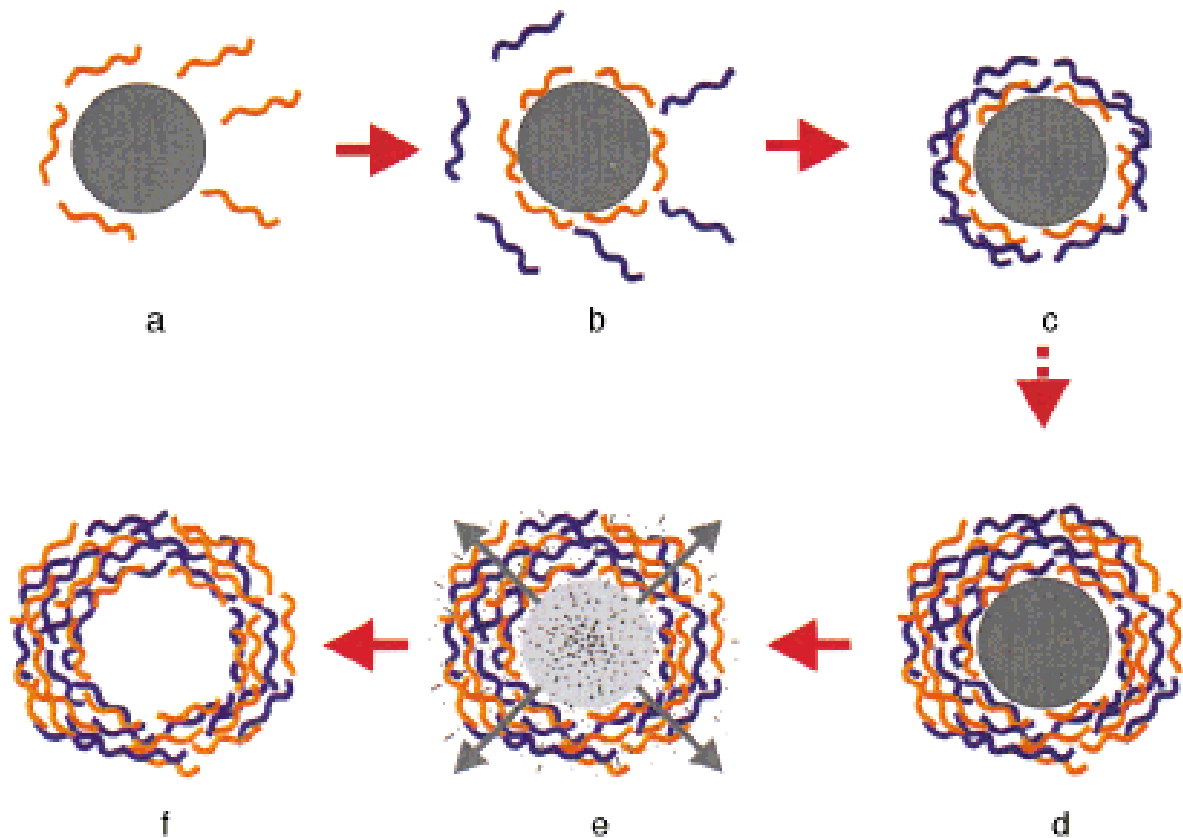


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Herstellung einer polyelektrolyten Mehrschichtkapsel. Ein Melaminkern wird abwechselnd in Polyelektrolytlösungen mit negativ geladenem Poly(natriumstyrolsulfat) (PSS) und positiv geladenem Poly(allylaminohydrochlorid) (PAH) gebracht. Die Polyelektrolytmoleküle lagern sich durch elektrostatische Kräfte an und bilden eine dünne Schicht. Überschüssige Moleküle werden jeweils durch Waschen und Zentrifugieren entfernt. Der Vorgang wird wiederholt, bis die gewünschte Anzahl an Schichten vorhanden ist (a-d). Dann wird der Melaminkern durch Zugabe von Säure aufgelöst und die Reste des Kerns werden aus dem Inneren entfernt (e). Übrig bleibt die leere Polyelektrolyt-Hülle (f). Das Bild wurde Ref. [27] entnommen.



Diese Art von Kapseln ist technologisch die neueste und hat schnell weite Verbreitung in der wissenschaftlichen Forschung gefunden. Der Grund liegt in verschiedenen Vorteilen, die diese Kapseln bieten. Sie lassen sich mit sehr gut definiertem Radius herstellen. Ebenso hat die Kapselwand eine sehr gut definierte Dicke, welche zudem sehr gleichmäßig über die Kapsel verteilt ist.

Basis zur Herstellung [27] einer solchen Mehrschichtkapsel ist ein Kern aus einem löslichen Material, z. B. Melamin oder Latex. Der Radius dieses Kerns ist der Radius der späteren Kapsel. Der Kern wird positiv elektrisch geladen und dann in eine Polyelektrolyt-Lösung mit Poly(natriumstyrolsulfat) (PSS) gegeben. Die negativ geladenen PSS-Moleküle lagern sich durch elektrostatische Kräfte auf dem positiv geladenen Kern ab und bilden einen Film. Die Dicke des sich bildenden Films läßt sich durch die PSS-Konzentration der Lösung einstellen. Hat sich der Film ausgebildet, wird das überschüssige Polyelektrolyt durch Waschen und Zentrifugieren entfernt. Dann wird der Kern mit dem PSS-Film in eine andere Lösung mit positiv geladenem Poly(allylaminohydrochlorid) (PAH) gegeben. Auf die erste PSS-Schicht baut sich eine zweite mit PAH auf. Auch diese hat wiederum eine gut definierte Dicke. Die Kapsel wird wieder gewaschen und zentrifugiert. Abwechselnd lassen sich so mehrere Schichten aufbauen, bis die gewünschte Wandstärke der Kapsel erreicht ist. Dieser Vorgang wird auch als Koazervation bezeichnet. Je nachdem, ob die letzte Schicht aus PSS oder PAH besteht, lassen sich bestimmte Oberflächeneigenschaften der Kapsel erreichen.

Ist der Aufbau der Polyelektrolytschicht abgeschlossen, wird durch Zugabe einer Säure der Melaminkern aufgelöst. Die dabei als Abbauprodukte entstehenden Moleküle sind so klein, daß sie die Polyelektrolytschichten durchdringen und das Innere der Kapsel verlassen können. Zurück bleibt die leere Polyelektrolythülle. Der Herstellungsprozeß ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.

In neuen experimentellen Arbeiten gelang es, statt mit PSS/PAH die Schichten um den Kern mit dem Protein HSA (human serum albumin) und dem Lipid DMPA (*L*- $\alpha$ -Dimyristoylphosphatic acid) aufzubauen [43]. HSA ist Bestandteil des menschlichen Blutes und DMPA ist der Hauptbestandteil der Lipidschicht von Zellmembranen. Durch Verwendung dieser auch im menschlichen Körper vorkommenden Substanzen soll eine gute Biokompatibilität erreicht werden.

### 2.1.2 Polymerisierte Kapseln

Mikrokapseln lassen sich auch durch chemische Reaktionen an Wasser-Öl-Grenzschichten durch Polymerisation erzeugen [44]. Dazu wird z. B. mit Ultraschall eine Emulsion von Silikonöl in Wasser erzeugt. Im Wasser befinden sich dann viele kleine Öltröpfchen. An der Grenze zwischen Wasser und Öl reagieren Monomere unter dem Einfluß von Katalysatoren miteinander und formen ein Netzwerk aus Polymeren.

Ein anderer interessanter Ansatz ist die Herstellung von Polymer-Kapseln unter der Verwendung von Lipid-Vesikeln als Vorlage [45]. Dazu werden erst Vesikel mit einer Doppellipidmembran erzeugt. Diese Doppellipidschicht ist in der Lage, in ihrem Inneren, dem hydrophoben Teil, hydrophobe Monomere zu lösen. Sukzessive Polymerisation führt zu Polymerketten, die im hydrophoben Teil der Doppellipidschicht gefangen sind. Werden die Lipide entfernt, bleibt das Polymernetzwerk in der Form der Kapsel zurück.

Ein Nachteil dieser polymerisierten Kapseln besteht darin, daß die durch Emulgieren erzeugten Öltröpfchen stark in der Größenverteilung schwanken.

## 2.2 Experiment und Theorie

In diesem Abschnitt werden verschiedene Methoden vorgestellt, mit denen sich die elastischen Eigenschaften von Mikrokapseln untersuchen lassen. Dabei wird sowohl auf experimentelle Techniken als auch auf theoretische Überlegungen eingegangen.

### 2.2.1 Mikrokompression

Für die Untersuchung des Deformationsverhaltens von Mikrokapseln unter der Einwirkung äußerer Kräfte kann man die Mikrokompression verwenden. Bei dieser Methode wird die Kapsel zwischen zwei parallelen Platten zusammengedrückt. Optisch läßt sich die Verformung der Kapsel mit einem Mikroskop beobachten. Aufnahmen einer deformierten Kapsel sind in Abb. 2.3 dargestellt, ein schematischer Aufbau in Abb. 2.4. Die zum Zusammendrücken benötigte Kraft und der Abstand der Platten können gemessen werden. Die neuesten Geräte erreichen dabei eine Auflösung von  $0.1 \mu\text{N}$  für die Messung

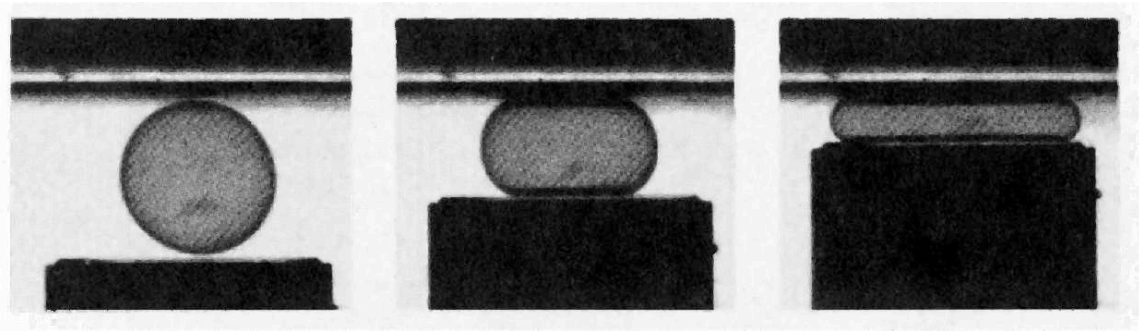


Abbildung 2.3: Aufnahme der Kompression einer Mikrokapsel. Das Bild wurde Ref. [46] entnommen.

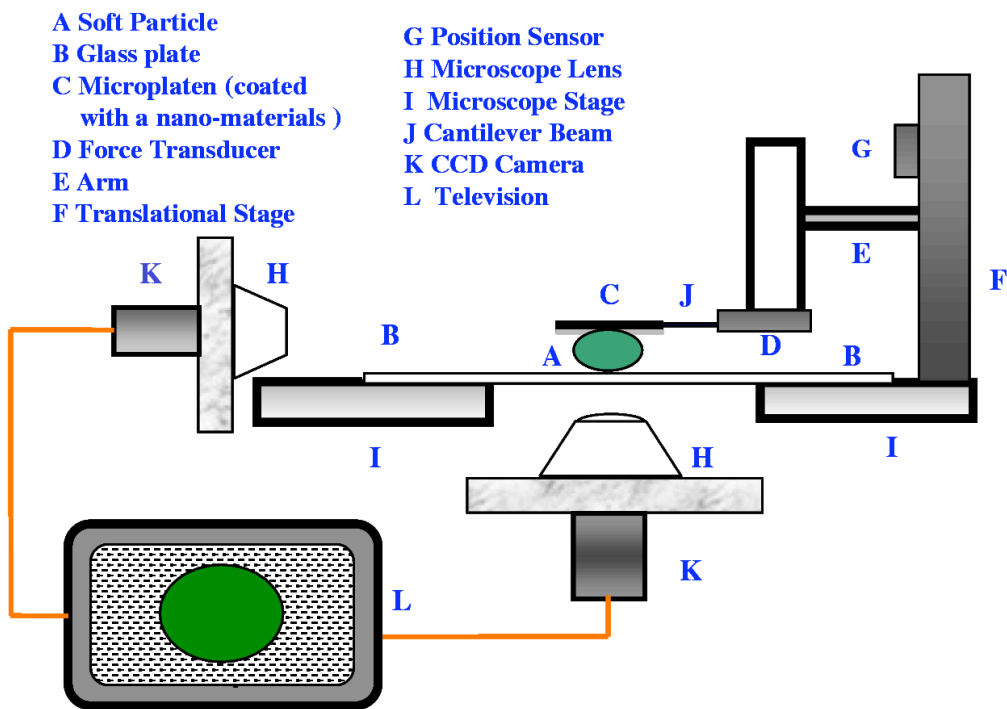


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung bei der Mikrokompression. Das Bild wurde Ref. [47] entnommen.

der Kraft und 10 nm für die Messung der Plattenverschiebung [48].

Benötigt man Kapseln, die unter definierten Kräften zerstört werden, um den Inhalt freizugeben, können mit dieser Methode die kritischen Kräfte ermittelt werden, die zum Platzen der Kapsel führen [49, 50]. Andererseits versucht man mit dieser Methode aus der Kraft-Deformations-Kurve auch die elastischen Parameter des Kapselmaterials zu bestimmen [3, 39, 51].

Mit der Mikrokompression lassen sich aber auch die Adhäsionseigenschaften zwischen der Kapsel und dem Substrat untersuchen. Werden die Platten auseinanderbewegt, können die Adhäsionskräfte gemessen werden. Tatsächlich lassen sich elastische Eigenschaften und Adhäsionseigenschaften sogar in einem Meßvorgang erfassen [52].

## **2.2.2 Atomare Kraftmikroskopie und Reflexionsinterferenzkontrast-Mikroskopie**

Eine der klassischen Anwendungen der atomaren Kraftmikroskopie (AFM) [55] ist das Abtasten von Oberflächen. Dazu wird eine an einem elastischen Hebelarm (Kantilever) befindliche feine Spitze (Abb. 2.5 (a)) über die zu untersuchende Oberfläche gezogen. Durch abstoßende Kräfte zwischen den Atomen in der Spitze und denen der Oberfläche wird der Hebelarm von der Fläche weggebogen, wenn sich die Spitze auf einer Anhöhe im Oberflächenprofil befindet. Mit optischen Methoden läßt sich die Auslenkung des Hebels messen. Daraus kann man die auf den Hebel wirkende Kraft bestimmen, wenn das System vorher kalibriert wurde. Durch eine piezoelement-basierte Mechanik läßt sich das gehäuseseitige Ende des Hebels so bewegen, daß die Kraft auf die Spitze durch einen Regelkreis konstant gehalten wird, wenn die Spitze durch Unebenheiten auf der Oberfläche verschieden stark ausgelenkt wird. Damit kann das Oberflächenprofil gemessen werden.

Zur experimentellen Untersuchung der elastischen Eigenschaften von Mikrokapiteln wurde das Verfahren etwas modifiziert. Anstatt der Spitze befindet sich am Ende des Kantilevers eine Kugel, deren Radius den der Mikrokapitel um ein Vielfaches übersteigt. In Abb. 2.5 (b) ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer solchen Kugel zu sehen. Die Kapsel wird auf eine ebene Unterlage gebracht und von oben wird (so gut wie möglich zentriert) mit der Kugel des Kantilevers auf die Kapsel gedrückt. Eine Skizze eines solchen Auf-

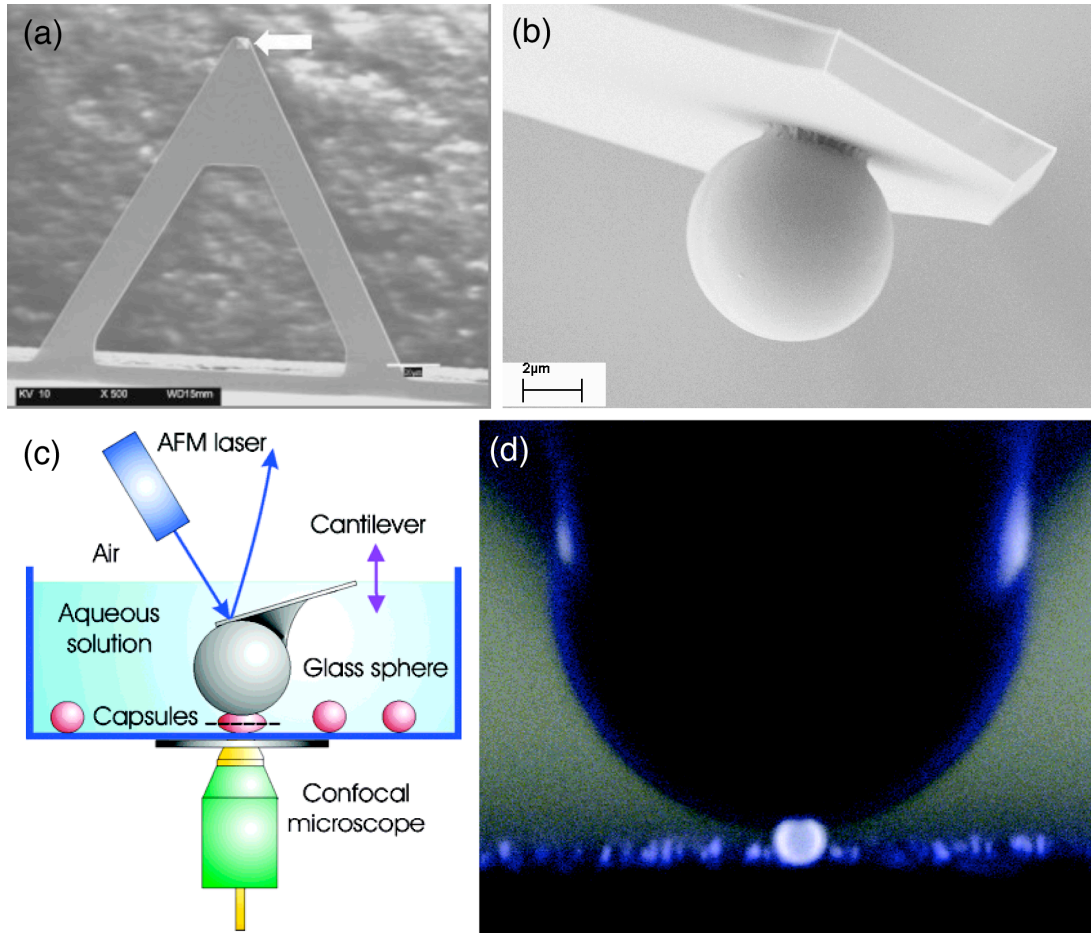


Abbildung 2.5: (a) AFM-Kantilever mit der Abtastspitze (weißer Pfeil). Der weiße Längenmaßstab unten rechts beträgt  $20 \mu\text{m}$ . Das Bild wurde [www.ub.es/biofisica/images/tip.jpg](http://www.ub.es/biofisica/images/tip.jpg) entnommen. (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des AFM-Kantilevers mit angeklebter Kugel statt einer Spitze. Mit dieser Kugel wird auf die Mikrokapsel gedrückt. Der Radius der Kugel beträgt ein Vielfaches des Radius der Mikrokapsel. Das Bild wurde Ref. [23] entnommen. (c) Schematischer Aufbau für die Untersuchung der Mikrokapsel mit AFM. Das Bild wurde Ref. [53] entnommen. (d) Eine Mikrokapsel wird zwischen einer Kugel und einer ebenen Unterlage in einem AFM-Experiment zusammengedrückt. Das Bild wurde Ref. [54] entnommen.

baus ist in Abb. 2.5 (c) zu sehen. Mit der Piezo-Mechanik kann nun aktiv die Kapsel zusammengedrückt werden. Die Eindrücktiefe kann gemessen und die Kraft daraus bestimmt werden. Zur Untersuchung der elastischen Eigenschaften von Mikrokapseln wurde diese Methode zuerst von Lulevich [26, 30] und Dubreuil [31] angewendet. Mittels AFM können Kräfte im Bereich von pN und Verschiebungen im Bereich von nm gemessen werden.

Aus dem Zusammenhang zwischen der Eindrücktiefe und der gemessenen Kraft lassen sich Rückschlüsse auf die elastischen Parameter der Kapsel ziehen [25]. Das Verfahren wird deshalb auch genutzt, um bewußt herbeigeführte Änderungen in den elastischen Eigenschaften der Kapseln durch die Zugabe von Salz [56] oder die Veränderung der Temperatur [57] zu messen.

Wird für das Experiment eine transparente Unterlage gewählt, kann man von der Unterseite her den sich beim Zusammendrücken bildenden Kontaktradius optisch messen und mittels Reflexionsinterferenzkontrast-Mikroskopie (RICM) sogar die Form der Kapsel rekonstruieren. Dabei wird mit monochromatischem Licht von unten auf den transparenten Objektträger geleuchtet. Ein Teil des Lichts wird vom Objektträger reflektiert, der andere Teil durchdringt ihn und wird am zu untersuchenden Objekt reflektiert. Durch Überlagerung der verschiedenen Wellenfronten entsteht ein Interferenzmuster, aus welchem sich Rückschlüsse über den Abstand des Objekts vom Objektträger schließen lassen. Das Verfahren ist in [58] beschrieben. Eine Skizze des Aufbaus für RICM ist in Abb. 2.6 zu sehen.

### **2.2.3 Deformation von Mikrokapseln**

Frisch präparierte Mikrokapseln sind im allgemeinen kugelförmig. Um deren Verhalten bei Deformationen zu beschreiben, kann man sich verschiedener Ansätze bedienen. Seit langer Zeit ist die Berechnung der Deformation von Kugelschalen ein Fachgebiet in den Ingenieurwissenschaften. In diesem Gebiet wird die Statik und Stabilität von Kuppeln [59, 60] oder Tanks [61] unter Einwirkung des Eigengewichts oder äußerer Kräfte berechnet. Neben Gleichungen, die den Zusammenhang zwischen Verformungen und den daraus resultierenden Spannungen beschreiben (den Kraftgesetzen), sind Gleichgewichtsbedingungen für innere Spannungen, äußere Kräfte und Biegemomente zu erfüllen [62]. Dominiert die elastische Dehnung des Materials die Span-

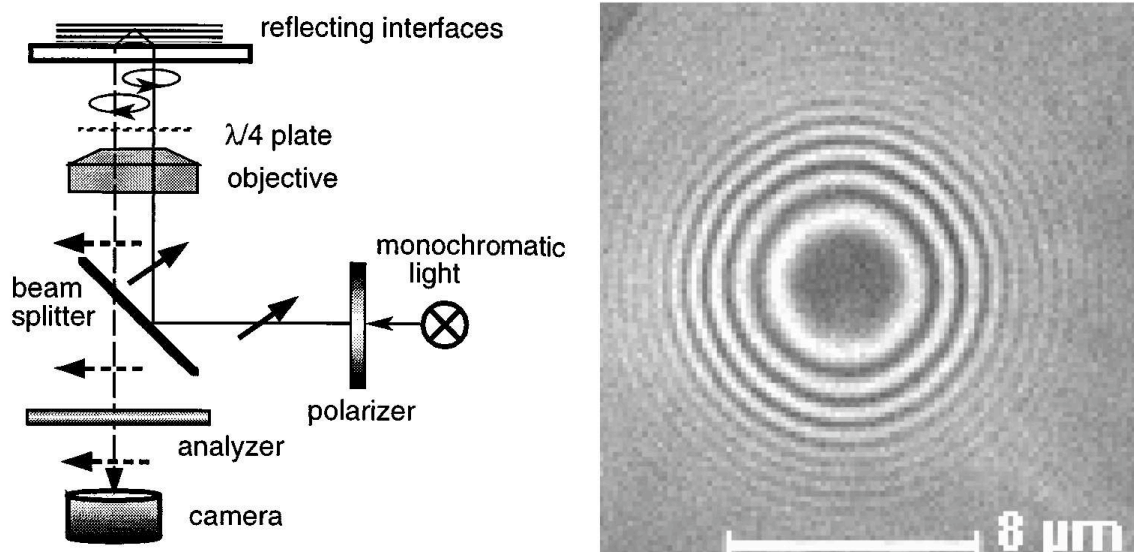


Abbildung 2.6: *Links*: Schematischer Aufbau zur Reflexionsinterferenzkontrast-Mikroskopie (RICM). Das Bild wurde Ref. [58] entnommen. *Rechts*: RICM-Bild einer Mikrokapsel. Das Bild wurde Ref. [41] entnommen.

nungen, sind Effekte der Biegung vernachlässigbar. Dieser Spezialfall heißt Membrantheorie. Auf der Grundlage solcher Gleichgewichte von Kräften und Momenten wurde der Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe und der zum Eindringen benötigten Kraft für die Deformation von flachen Kugelschalen [63, 64] oder Kugeln [65] unter Angreifen einer punktförmigen Kraft berechnet.

Man kann die Kapsel andererseits auch als thermodynamisches System betrachten. Dieser zweite Ansatz verfolgt statt einer Balance der Spannungen im Material das Prinzip minimaler freier Energie bei der Deformation. Ist die Wandstärke der Schale viel kleiner als deren Radius, lässt sich die Deformation in zwei Anteile zerlegen: Biegung und Dehnung. Jeder Anteil erfordert bei der Deformation eine bestimmte Energie. Es wird sich die Konfiguration einstellen, deren Energie minimal ist [35]. Werden dieselben Kraftgesetze verwendet, sind beide Ansätze – Kräftegleichgewicht und Energieminimierung – äquivalent [38].

## 2.2.4 Verformung durch osmotische Effekte

Die Membran polyelektrolyter Mehrschichtkapseln ist durchlässig für Wasser und kleinere Moleküle, denn bei ihrer Herstellung müssen die Abbaupro-

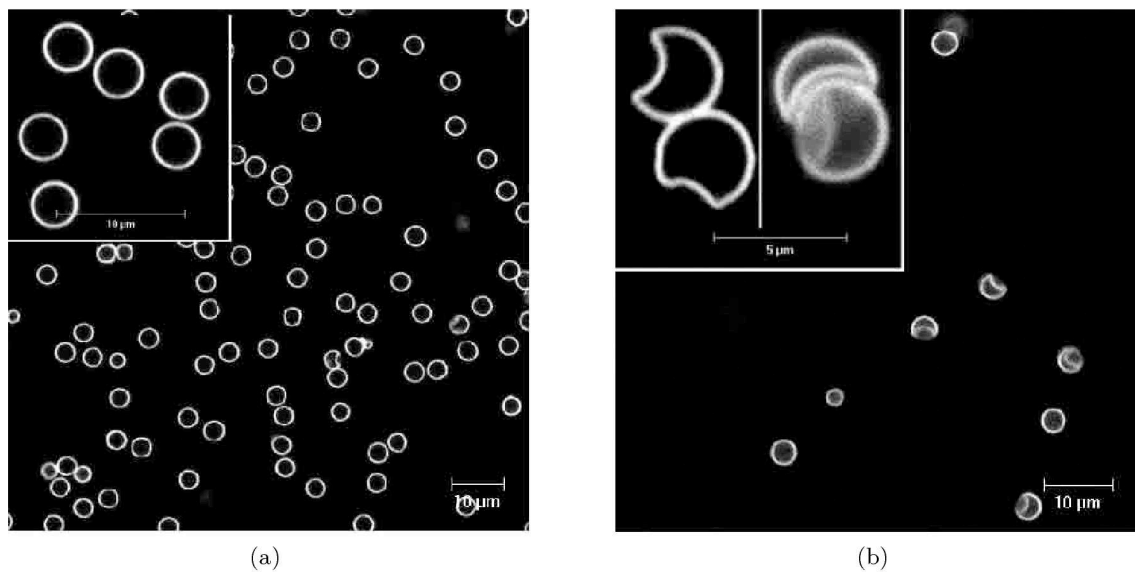


Abbildung 2.7: Mikroskopische Aufnahmen von Mikrokapselformen vor (a) und nach (b) Aufbau eines osmotischen Drucks zwischen dem Inneren und Äußeren der Kapsel. Übersteigt der Druck einen kritischen Wert, beult sich die Kapsel nach innen ein. Die Bilder wurden Ref. [29] entnommen.

dukte des aufgelösten Kerns durch die Membran nach außen transportiert werden [27]. Größere Moleküle, z. B. Polyelektrolyte, können die Membran nicht passieren. Sind verschiedene starke Konzentrationen dieser Moleküle auf der Innen- und Außenseite der Membran vorhanden, gibt es ein osmotisches Nichtgleichgewicht. Um dieses auszugleichen, wird ein Lösungsmittel (z. B. Wasser) durch die Membran transportiert [23].

Befindet sich die höhere Konzentration im Inneren der Kapsel, wird Wasser von außen nach innen transportiert und es baut sich ein Innendruck auf. Er führt zum Anschwellen der Kapsel, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der für die Vergrößerung anfallenden Volumenarbeit und der zu bezahlenden Energie der elastischen Verformung einstellt. Die Größenänderung der Kapsel kann mit einem Mikroskop beobachtet werden. Aus der Änderung des Kapselradius und dem dafür benötigten Konzentrationsunterschied kann man Rückschlüsse auf die elastischen Parameter des Materials der Kapsel ziehen [28].

Befindet sich die höhere Konzentration außerhalb der Kapsel, erfolgt der Transport des Wassers von innen nach außen. Es baut sich ein Druck von außen auf die Membran auf. Erreicht der Druck einen kritischen Wert, beult sich



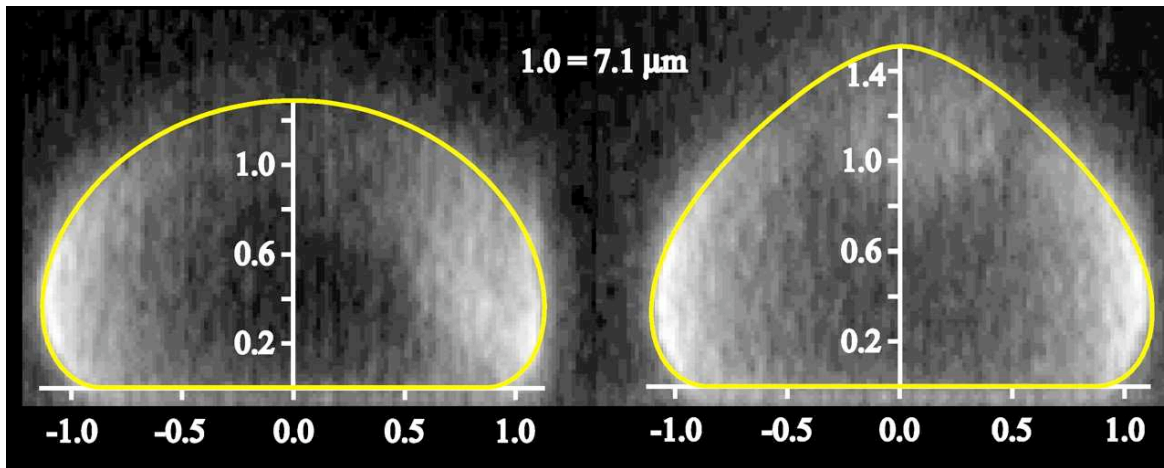


Abbildung 2.8: Auf einem Substrat adhärenen Vesikel. Am rechten Vesikel wird mit einer nach oben gerichteten Kraft gezogen. Die Bilder wurden Ref. [67] entnommen.

die Kapsel plötzlich ein [29, 66]. In Abb. 2.7 sind Aufnahmen von Mikrokapseln zusehen, die sich durch einen osmotischen Druck eingebeult haben. Aus dem kritischen Druck lassen sich wiederum Aussagen über die elastischen Parameter tätigen.

Der Vorteil dieser Experimente auf Basis osmotischer Effekte ist, daß sich eine Vielzahl von Kapseln in einem Experiment untersuchen lassen. Von Nachteil ist jedoch, daß sehr hohe Konzentrationen verwendet werden müssen, um ausreichend hohe Drücke zu erzeugen. Dann ist die Osmolarität nicht mehr linear zur Konzentration und muß aufwendig extra bestimmt werden [23].

### 2.2.5 Adhäsion

Neben der Verformung durch äußere Kräfte ist auch die Adhäsion von Kapseln auf einem Substrat Gegenstand von Untersuchungen [41]. Die Außenseite der Membran polyelektrolyter Mehrschichtkapseln ist elektrostatisch aufgeladen. Bringt man die Kapseln auf ein Substrat, das entgegengesetzt zur äußeren Schicht geladen ist, lagert sich die Kapsel durch elektrostatische Wechselwirkung an das Substrat an und bildet eine Kontaktfläche. Befindet sich die Kapsel auf einer transparenten Unterlage, kann optisch die Kontaktfläche vermessen werden. Sie ist unter anderem abhängig vom Kapselradius und der Wandstärke. Durch Veränderung dieser Eigenschaften kann das Adhäsionsverhalten variiert werden. Ebenso können die Temperatur und der osmo-

tische Druck die Adhäsion einer Kapsel beeinflussen [68].

Das einfachste Modell zur Beschreibung von Adhäsion ist ein sogenanntes Kontaktpotential. Dabei ist die Kontaktenergie proportional zur Kontaktfläche und der Proportionalitätsfaktor wird verändert, um die gewünschte Stärke der Kontaktenergie einzustellen. Mit diesem einfachen Modell kann man die Formen adhärerter Vesikel [69,70] oder Kapseln [42,68,71] beschreiben.

Als nächst komplizierteres Modell kann statt des Kontaktpotentials ein Potential mit endlicher Reichweite, z. B. ein Lennard-Jones-Potential, [72] benutzt werden. Dieses Potential enthält anziehende und abstoßende Bestandteile und beschreibt physikalisch realistischer die verschiedenen Wechselwirkungen bei der Annäherung der Membran der Kapsel an das Substrat. In numerischen Rechnungen wurde die Adhäsion von Kapseln in einem Lennard-Jones-Potential untersucht [73,74]. Dabei wurden sowohl Adhäsion mit einer Kontaktfläche als auch Einbeulen der Kapsel gefunden. Allerdings war der anziehende Bereich des Potentials von der Größe der Kapsel.

Um die Adhäsion von Zellen auf Oberflächen zu verstehen, gibt es Modelle, in denen Ligand-Rezeptor-Bindungen zwischen der Zellmembran und der Oberfläche modelliert werden [75,76]. Dieses Adhäsionsmodell ist das aufwendigste der hier beschriebenen und wird in Verbindung mit fluiden Vesikeln benutzt, um Adhäsionsphänomene von lebenden Zellen zu verstehen. In Abb. 2.8 sind Aufnahmen dieses Adhäsionsexperiments dargestellt.

### **2.2.6 Kapseln im Scherfluß**

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von Mikrokapseln besteht darin, die Kapseln einem Scherfluß auszusetzen [44,77]. Durch die vorbeiströmende viskose Flüssigkeit werden Kräfte auf die Membran der Kapsel ausgeübt. Diese führen zu einer Verformung der Kapsel. Aus der ursprünglichen Kugel wird eine annähernd elliptische Form. Dies ist in Abb. 2.9 zu sehen. Aus der Länge der Halbachsen der sich einstellenden elliptischen Form und der Scherrate des Scherflusses können Aussagen über die elastischen Eigenschaften der Kapsel gemacht werden. Im Scherfluß lassen sich an der Kapsel noch andere Phänomene wie Faltenbildung, Panzerkettenbewegung und Taumeln beobachten.

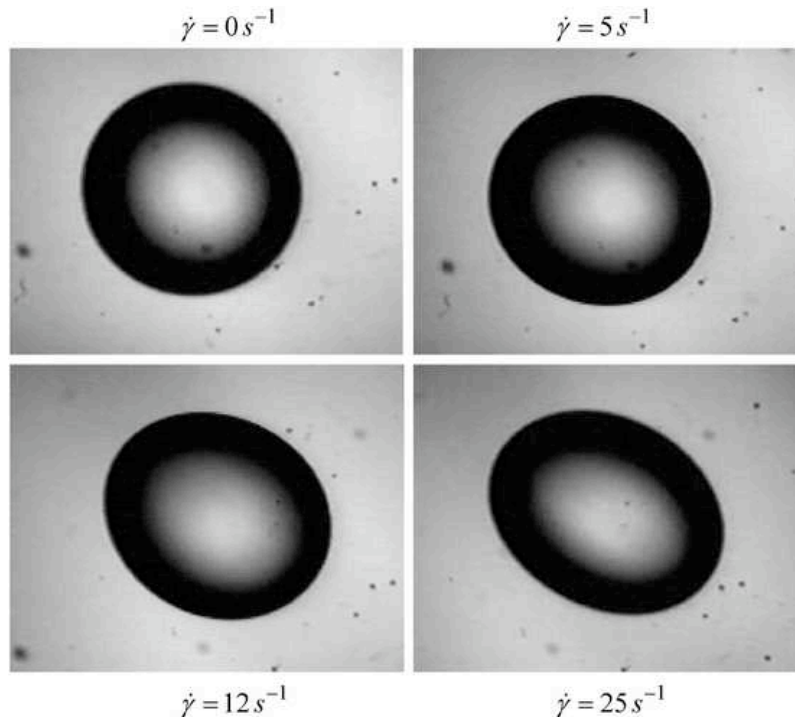


Abbildung 2.9: Aufnahmen einer Mikrokapsel im Scherfluß. Es ist deutlich zu sehen, wie mit steigender Scherrate  $\dot{\gamma}$  auch die Deformation der Kapsel zunimmt. Die Flüssigkeit strömt am oberen Bildrand nach links, am unteren nach rechts. Das Bild wurde Ref. [2] entnommen.

### 2.2.7 Andere Methoden

Vesikel mit wasserundurchlässigen Membranen können mit einer **Mikropipette** angesaugt werden [78], wie Abb. 2.10 dargestellt. Das vom Vesikel eingeschlossene Volumen bleibt dabei konstant. Aus geometrischen Überlegungen kann aus dem Ansaugdruck die Membranspannung bestimmt werden. Aus dieser erhält man wiederum die Biegesteifigkeit oder den Kompressionsmodul. Mikropipetten werden auch erfolgreich bei der Arbeit mit lebenden Zellen verwendet [79].

Im **Spinning-Drop-Tensiometer** werden Mikrokapseln in eine transparente Röhre gebracht, die in Rotation versetzt wird. Die Kapseln werden Zentrifugalkräften ausgesetzt. Verläuft die Drehachse in etwa durch die Mitte der Kapsel, wird sie durch die angreifenden Kräfte gedehnt. Anhand der Deformation, der Frequenz der Rotation und anderen Faktoren können die elastischen Eigenschaften ermittelt werden [2, 80]. In Abb. 2.11 ist eine deformierte Kapsel bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten der Röhre abgebildet.

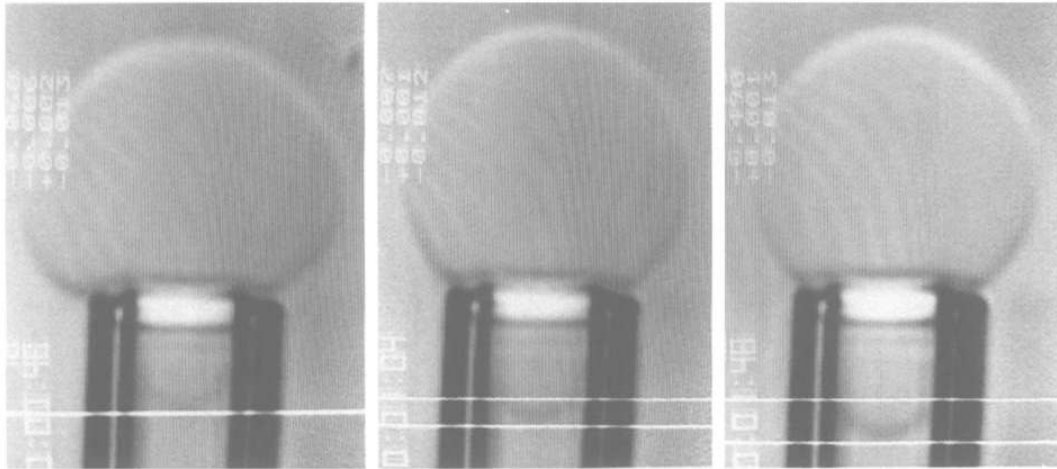


Abbildung 2.10: Von einer Mikropipette angesaugte Vesikel. Von links nach rechts zunehmend werden die Vesikel immer stärker in die Pipette gesaugt. Die Bilder wurden Ref. [78] entnommen.

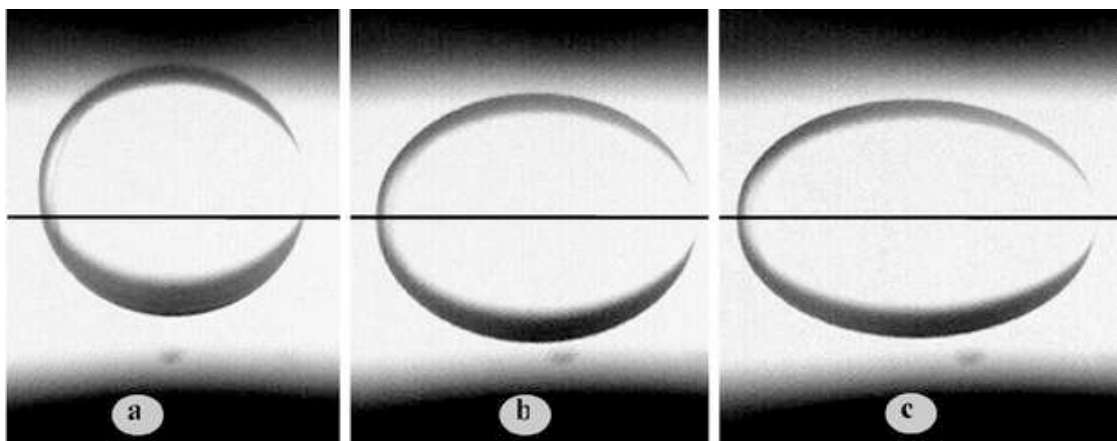


Abbildung 2.11: Aufnahme einer Mikrokapsel in einem Spinning-Drop-Tensiometer. Die eingezeichnete Linie ist die Symmetrieachse der Röhre des Gerätes. Die verschiedenen Bilder entsprechen den Rotationsgeschwindigkeiten a) 1000 U/min, b) 5000 U/min und c) 10000 U/min. Die Bilder wurden Ref. [2] entnommen.

### 2.2.8 Formen fluidier Vesikel

Das Modell fluidier Vesikel wurde ursprünglich entwickelt, um die verschiedenen Formen von roten Blutkörperchen erklären zu können [81]. Biologische Zellen besitzen als Membran eine Doppellipidschicht. Einzelne Lipidmoleküle können in der Schicht sehr leicht verschoben werden, die Schicht als Ganzes läßt sich durch starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Moleküle untereinander jedoch nicht zusammendrücken oder dehnen. Die Membran besitzt deshalb eine konstante Fläche.

Verändert man jedoch das in der Membran eingeschlossene Volumen, ergeben sich vielfältige Formen für das Vesikel [82]. Die Formen fluidier Vesikel werden bestimmt durch das Minimum ihrer Krümmungsenergie [33].



# 3 Geometrie und Elastizitätstheorie

## 3.1 Vorbemerkungen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die Beschreibung der Deformation elastischer Körper dargelegt. Eine ausführlichere Herleitung ist in verschiedenen Lehrbüchern über Elastizitätstheorie zu finden, z. B. in [35,62].

Als Schale bezeichnet man einen festen Körper, dessen Material von zwei gekrümmten Flächen begrenzt wird, die (fast) parallel zueinander verlaufen [62]. Der Abstand der beiden Flächen ist die Wandstärke der Schale.

Ist eine Schale sehr dünnwandig, d. h. ist ihre Wandstärke klein im Vergleich zu ihren anderen Abmessungen, kann sie im Prinzip als zweidimensionales Objekt, als Fläche, angesehen werden. Aus der Elastizitätstheorie ist bekannt, daß sich die Deformation solcher Schalen in zwei Teile zerlegen läßt: Biegung und Dehnung [35]. Davon wird bei der Herleitung Gebrauch gemacht.

Zuerst wird die Fläche geometrisch beschrieben und die Metrik eingeführt, die es ermöglicht, den Abstand zwischen zwei Punkten auf der Fläche zu bestimmen. Der Verzerrungstensor wird als Maß für die Dehnung der Fläche definiert, der Krümmungstensor als Maß für die Biegung. Im Abschnitt über Elastizitätstheorie werden den Verformungen entsprechende Energien zugeordnet.

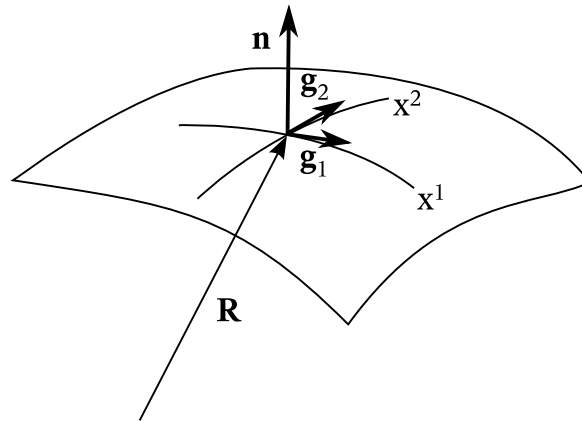


Abbildung 3.1: Eine gekrümmte Fläche ist eingebettet im dreidimensionalen Raum. Jeder Punkt auf der Fläche ist eindeutig durch die beiden Koordinaten  $x^1, x^2$  gegeben. Dargestellt sind der Ortsvektor  $\mathbf{R}$ , der Normalenvektor  $\mathbf{n}$  und die beiden Basisvektoren  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$ .

## 3.2 Geometrie gekrümmter Flächen

### 3.2.1 Metrik

Man betrachte eine im dreidimensionalen Raum eingebettete Fläche, wie in Abb. 3.1 dargestellt (vgl. [83]). Die Fläche ist zweidimensional und wird folglich im allgemeinen durch zwei Parameter beschrieben: die Variablen  $x^1$  und  $x^2$ . Auf jeden Punkt der Fläche zeigt der Ortsvektor

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}(x^1, x^2).$$

Jeder Punkt auf der Fläche ist durch die Angabe der Koordinaten  $x^1, x^2$  eindeutig bestimmt. Tangential an der Fläche liegen in jedem Punkt die kontravarianten Basisvektoren

$$\mathbf{g}_i \equiv \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial x^i} \quad i = 1, 2. \quad (3.1)$$

Ihre Koordinaten sind von den  $x^i$  abhängig und sie sind nicht auf eins normiert. Die Basisvektoren können sogar mit einer Einheit behaftet sein. Damit das Skalarprodukt von diesen nichtorthonormierten und mit Einheiten behafteten Vektoren trotzdem eins ergibt, werden sogenannte kovariante Basisvektoren  $\mathbf{g}^i$  eingeführt, so daß

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}^j = \delta_i^j \quad (\delta_i^j \text{ ist das Kronecker-Symbol}) \quad (3.2)$$



gilt. Den Vektor, der sich von einem Punkt  $\mathbf{R}(x^1, x^2)$  zu einem benachbarten Punkt  $\mathbf{R}(x^1 + dx^1, x^2 + dx^2)$  durch infinitesimale Änderung der Koordinaten aufspannt, nennt man das Linienelement

$$ds = \mathbf{g}_i dx^i = \mathbf{g}_1 dx^1 + \mathbf{g}_2 dx^2. \quad (3.3)$$

Das Betragsquadrat ist durch

$$(ds)^2 = \mathbf{g}_i dx^i \cdot \mathbf{g}_j dx^j = g_{ij} dx^i dx^j \quad (3.4)$$

gegeben. Die Größe

$$g_{ij} \equiv \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j \quad (3.5)$$

nennt man den (kontravarianten) Metriktensor. Stehen die Basisvektoren senkrecht aufeinander, so sind aufgrund der Eigenschaften des Skalarproduktes die Nichtdiagonalterme des Metriktensors null. Ebenso gibt es den inversen Metriktensor

$$g^{ij} \equiv \mathbf{g}^i \cdot \mathbf{g}^j \quad (3.6)$$

und die Elemente beider Metriktensoren erfüllen wegen Glg. (3.2) die Orthogonalitätsrelation

$$g_{ij} g^{kl} = \delta_i^k \delta_j^l. \quad (3.7)$$

Die zwischen  $\mathbf{R}(x^1, x^2)$  und  $\mathbf{R}(x^1 + dx^1, x^2 + dx^2)$  durch die Basisvektoren aufgespannte Fläche nennt man das Flächenelement. Es ist gegeben durch

$$d\mathbf{A} = \mathbf{g}_1 dx^1 \times \mathbf{g}_2 dx^2 = (\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2) dx^1 dx^2 = \sqrt{g} \mathbf{n} dx^1 dx^2, \quad (3.8)$$

wobei

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2}{|\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2|} = \frac{1}{\sqrt{g}} \mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2 \quad (3.9)$$

den normierten Normalenvektor der Fläche darstellt. Vertauscht man die Indizes, zeigt  $\mathbf{n}$  in die entgegengesetzte Richtung. Die Größe  $g = \det g_{ij}$  ist die Determinante des Metriktensors und  $\sqrt{g}$  ist der Flächeninhalt eines Rechtecks, das durch die kontravarianten Basisvektoren aufgespannt wird.

### 3.2.2 Dehnung

Nun sei angenommen, die Fläche werde verformt. Vor der Verformung wird ein Punkt auf der Fläche durch  $\mathbf{R}(x^1, x^2)$  beschrieben. Durch die Verformung

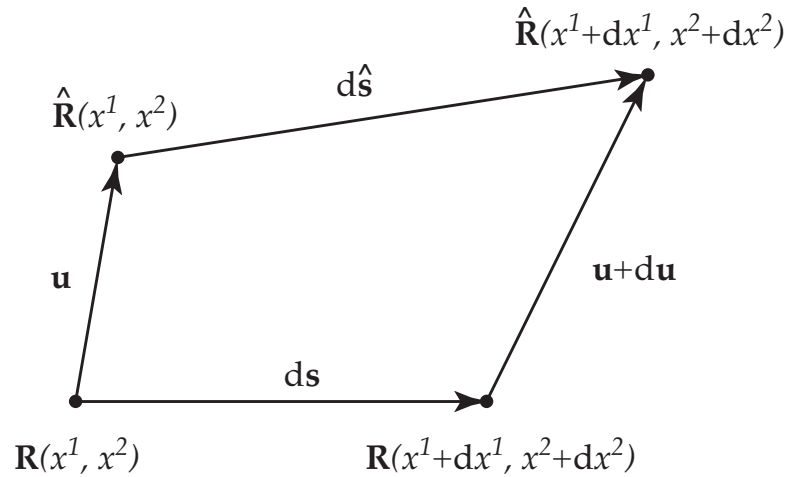


Abbildung 3.2: Skizze zur Herleitung der Beziehung zwischen dem Verschiebungsvektor  $\mathbf{u}$  und dem Verzerrungstensor  $u_{ij}$  durch Betrachtung zweier benachbarter Punkte vor und nach der Deformation.

wird der Punkt im Raum an einen neuen Ort  $\hat{\mathbf{R}}(x^1, x^2)$  verschoben, siehe Abb. 3.2. Größen mit einem Circumflex  $\hat{\phantom{x}}$  beschreiben den deformierten Zustand, Größen ohne Circumflex den Zustand vor der Deformation. Der Vektor vom alten Raumpunkt zum neuen heißt Verschiebungsvektor  $\mathbf{u}$ . Ein materieller Punkt wird vor und nach der Verformung immer durch dieselben Koordinaten  $x^1$  und  $x^2$  beschrieben (Lagrange'sche Darstellung). Das bedeutet jedoch, daß sich mit der Fläche auch das Koordinatensystem verformt. Während der Verformung ändern sich die Basisvektoren und damit auch der Metriktensor von  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, g_{ij}$  nach  $\hat{\mathbf{g}}_1, \hat{\mathbf{g}}_2, \hat{g}_{ij}$ .

Die Änderung des Metrikensors ist ein Maß für die Verformung der Fläche. Die Hälfte der Differenz beider Metrikensoren

$$u_{ij} \equiv \frac{1}{2}(\hat{g}_{ij} - g_{ij}) \quad (3.10)$$

heißt Verzerrungstensor. Bei der Verformung wird ein materieller Punkt von  $\mathbf{R}$  nach  $\hat{\mathbf{R}}$  um einen Vektor  $\mathbf{u}$  verschoben. Dieser Vektor heißt Verschiebungsvektor. Das Maß der Verformung läßt sich auch durch den Verschiebungsvektor ausdrücken. Dazu sei ein Punkt  $\mathbf{R}(x^1, x^2)$  auf der Fläche betrachtet. In infinitesimaler Nachbarschaft befindet sich der Punkt  $\mathbf{R}(x^1 + dx^1, x^2 + dx^2)$ . Zwischen beiden Punkten verläuft das Linienelement  $d\mathbf{s}$ . Nun wird durch die Verformung der Punkt  $\mathbf{R}(x^1, x^2)$  um den Vektor  $\mathbf{u}$  nach  $\hat{\mathbf{R}}(x^1, x^2)$  verschoben. Der benachbarte Punkt wird um einen etwas anderen Vektor  $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$  von

$\mathbf{R}(x^1 + dx^1, x^2 + dx^2)$  nach  $\hat{\mathbf{R}}(x^1 + dx^1, x^2 + dx^2)$  verschoben. Nach der Verformung verläuft zwischen den benachbarten Punkten das Linienelement

$$d\hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{g}}_i dx^i. \quad (3.11)$$

Wie man aus Abb. 3.2 leicht ablesen kann, gilt der Zusammenhang

$$d\hat{\mathbf{s}} + \mathbf{u} = d\mathbf{s} + \mathbf{u} + d\mathbf{u}. \quad (3.12)$$

Mit den Glg. (3.3), (3.4) und  $d\mathbf{u} = \mathbf{g}_i(\partial u_i/\partial x^j)dx^j$  wird daraus

$$(d\hat{\mathbf{s}})^2 = \left( \mathbf{g}_i dx^i + g^i \frac{\partial u_i}{\partial x^j} dx^j \right)^2 \quad (3.13)$$

$$= \left( g_{ij} + 2\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}^j \frac{\partial u_l}{\partial x^j} + g^{kl} \frac{\partial u_k}{\partial x^i} \frac{\partial u_l}{\partial x^j} \right) dx^i dx^j \quad (3.14)$$

$$= \hat{g}_{ij} dx^i dx^j \quad (3.15)$$

Nach einiger Rechnung erhält man dann mit Glg. (3.10)

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x^j} + \frac{\partial u_j}{\partial x^i} + \frac{\partial u^k}{\partial x^i} \frac{\partial u_k}{\partial x^j} \right) \approx \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x^j} + \frac{\partial u_j}{\partial x^i} \right), \quad (3.16)$$

wenn man quadratische Terme vernachlässigt. Man sieht, daß für die Beschreibung der Verformung nicht der Verschiebungsvektor  $\mathbf{u}$  von Bedeutung ist, sondern dessen Änderung. Wäre  $\mathbf{u}$  konstant, würde lediglich der gesamte Körper verschoben werden, sich dabei aber nicht verformen.

Durch die Änderung der Basisvektoren bei der Deformation ändert sich auch das Flächenelement von  $dA = \sqrt{g} dx^1 dx^2$  auf  $d\hat{A} = \sqrt{\hat{g}} dx^1 dx^2$ . Das Maß für den Flächeninhalt vor und nach der Verformung steht in dem Zusammenhang

$$\begin{aligned} \hat{g} &= \hat{g}_{11}\hat{g}_{22} - (\hat{g}_{12})^2 \\ &= (g_{11} + 2u_{11})(g_{22} + 2u_{22}) - (g_{12} + 2u_{12})^2 \quad (\text{mit Glg. (3.10)}) \\ &= \underbrace{g_{11}g_{22} - (g_{12})^2}_g + 2(g_{11}u_{22} + g_{22}u_{11} - 2g_{12}u_{12}) + O(u_{ij}^2) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} &\approx g \left( 1 + 2 \frac{g_{11}u_{22} + g_{22}u_{11} - 2g_{12}u_{12}}{g} \right) \\ &= g(1 + 2u_i^i) \quad (\text{mit den Glg. (3.2) und (3.5)}) \end{aligned} \quad (3.18)$$

mit

$$u_i^j = u_{ik}g^{kj}. \quad (3.19)$$

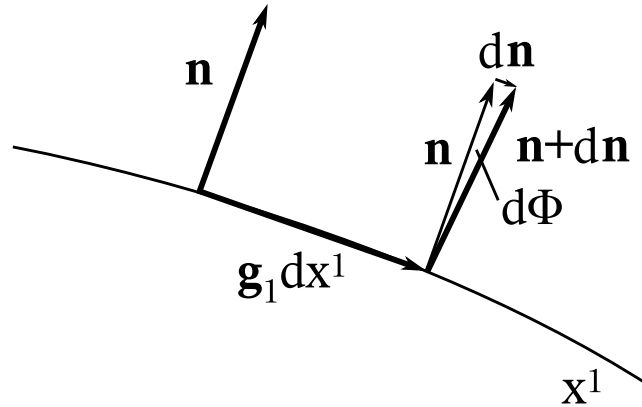


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Berechnung der lokalen Krümmung. Sie ergibt sich aus der Änderung des Normalenvektors  $\mathbf{n}$  zwischen zwei infinitesimal benachbarten Punkten auf der Fläche.

Verschwindet die Spur  $u_i^i$  des Verzerrungstensors mit gemischter Varianz  $u_i^j$ , ändert sich der Betrag des Flächenelements während der Deformation nicht.

### 3.2.3 Krümmung

Ob eine Fläche eben oder gebogen ist, lässt sich durch deren Krümmung beschreiben. Eine wichtige Größe zur Beschreibung von gekrümmten Flächen ist der Krümmungstensor  $h_i^j$ . Wie jeder Tensor 2. Stufe besitzt der Krümmungstensor zwei wichtige skalare Größen: seine Invarianten. Diese ändern sich unter Koordinatentransformation nicht. Die erste Invariante ist die Spur

$$\text{tr } h_i^j = h_i^i = h_1^1 + h_2^2 \equiv -2H.$$

Man nennt  $H$  die mittlere Krümmung. Flächen mit  $H = 0$  heißen Minimalflächen [83]. Die zweite Invariante ist die Determinante

$$\det h_i^j = h_1^1 h_2^2 - h_2^1 h_1^2 \equiv \mathcal{K},$$

genannt Gauß'sche Krümmung. Bringt man den Krümmungstensor in Diagonalform, so nennt man die beiden Diagonalterme die Hauptkrümmungen  $C_1$  und  $C_2$ . Sie sind gegeben durch

$$C_1 = -h_1^1 \quad \text{bzw.} \quad C_2 = -h_2^2 \tag{3.20}$$

mit  $h_i^j = h_{ik} g^{kj}$ . Die Komponenten des Krümmungstensors berechnet man durch

$$h_{ij} = \frac{\partial^2 \mathbf{R}}{\partial x^i \partial x^j} \cdot \mathbf{n}. \tag{3.21}$$

Anschaulich läßt sich eine Hauptkrümmung durch Abb. 3.3 verstehen, hier am Beispiel für  $C_1$ . Eine infinitesimale Verschiebung  $ds = \mathbf{g}_1 dx^1$  bedingt auf der gekrümmten Fläche eine kleine Änderung  $d\mathbf{n}$  des Normalenvektors. Der Winkel zwischen  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{n} + d\mathbf{n}$  sei  $d\Phi$ . Je stärker diese Änderung ausfällt, desto größer ist die Krümmung:

$$\frac{d\Phi}{ds} = \frac{|dn|}{|\mathbf{g}_1| dx^1} = |C_1|. \quad (3.22)$$

Nur bei Ebenen ist sowohl die mittlere als auch die Gauß'sche Krümmung null.

### 3.2.4 Parametrisierung der Form und Metrik der Kapsel

Ausgangspunkt der Überlegungen ist eine kugelförmige Mikrokapsel mit einem Radius  $R_0$ . Diese Kapsel wird als ein zweidimensionales Objekt betrachtet, das im dreidimensionalen Raum eingebettet ist. Aufgrund der Geometrie der Kapsel bietet sich eine Behandlung in Kugelkoordinaten an. Das Koordinatensystem hat die Einheitsvektoren

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_r &= (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta), \\ \mathbf{e}_\theta &= (\cos \theta \cos \varphi, \cos \theta \sin \varphi, -\sin \theta), \\ \mathbf{e}_\varphi &= (-\sin \varphi, \cos \varphi, 0). \end{aligned}$$

und folgende Relationen gelten zwischen ihnen

$$\partial_\theta \mathbf{e}_r = \mathbf{e}_\theta, \quad \partial_\varphi \mathbf{e}_r = \sin \theta \mathbf{e}_\varphi, \quad \partial_\theta \mathbf{e}_\theta = -\mathbf{e}_r, \quad \partial_\varphi \mathbf{e}_\theta = \cos \theta \mathbf{e}_\varphi.$$

Die Kapsel ist also eine Kugelschale und jeder Punkt auf ihr wird durch den Ortsvektor  $\mathbf{R} = R_0 \mathbf{e}_r$  beschrieben. Der Ortsvektor steht immer senkrecht auf der Fläche der Kugel. Die beiden Tangentialvektoren sind nach Glg. (3.1) durch

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_1 &= \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \varphi} = R_0 \partial_\varphi \mathbf{e}_r = R_0 \sin \theta \mathbf{e}_\varphi \\ \mathbf{g}_2 &= \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \theta} = R_0 \partial_\theta \mathbf{e}_r = R_0 \mathbf{e}_\theta \end{aligned}$$

gegeben. Aus den Tangentialvektoren ergibt sich nach Glg. (3.5) der Metrik-tensor

$$g_{ij} = \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j = \begin{pmatrix} R_0^2 \sin^2 \theta & 0 \\ 0 & R_0^2 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

und aus Glg. (3.7) der inverse Metrik-tensor

$$g^{ij} = \mathbf{g}^i \cdot \mathbf{g}^j = \begin{pmatrix} \frac{1}{R_0^2 \sin^2 \theta} & 0 \\ 0 & \frac{1}{R_0^2} \end{pmatrix}. \quad (3.24)$$

Die Verformung der zunächst kugelförmigen Kapsel kann man durch die Verschiebung von Punkten auf der Kugelschale in Richtung der Einheitsvektoren beschreiben. Der Ortsvektor der verformten Kapsel ist dann im allgemeinen durch

$$\hat{\mathbf{R}} = R_0 \mathbf{e}_r + \alpha(\theta, \varphi) \mathbf{e}_r + \beta(\theta, \varphi) \mathbf{e}_\theta + \gamma(\theta, \varphi) \mathbf{e}_\varphi.$$

gegeben. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, gehören mit einem Circumflex gekennzeichnete Größen zur verformten Kapsel, Größen ohne den Circumflex zur nichtverformten Kapsel. Da in dieser Arbeit nur rotationssymmetrische Formen bezüglich der  $z$ -Achse betrachtet werden sollen, fallen alle Abhängigkeiten von  $\varphi$  weg und der Ortsvektor nimmt die einfache Form

$$\hat{\mathbf{R}} = R_0 \mathbf{e}_r + \alpha(\theta) \mathbf{e}_r + \beta(\theta) \mathbf{e}_\theta \quad (3.25)$$

an. Von nun an hängen in diesem Kapitel alle Größen nur noch von der einzigen Variable  $\theta$  ab. Die Basisvektoren der verformten Kapsel sind dann durch

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{g}}_1 &= \frac{\partial \hat{\mathbf{R}}}{\partial \varphi} = R_0 \partial_\varphi \mathbf{e}_r + \alpha \partial_\varphi \mathbf{e}_r + \beta \partial_\varphi \mathbf{e}_\theta \\ &= ((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta) \mathbf{e}_\varphi \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{g}}_2 &= \frac{\partial \hat{\mathbf{R}}}{\partial \theta} = R_0 \partial_\theta \mathbf{e}_r + \alpha' \mathbf{e}_r + \alpha \partial_\theta \mathbf{e}_r + \beta' \mathbf{e}_\theta + \beta \partial_\theta \mathbf{e}_\theta \\ &= (R_0 + \alpha + \beta') \mathbf{e}_\theta + (\alpha' - \beta) \mathbf{e}_r \end{aligned}$$

gegeben und für die Diagonalelemente des Metrik-tensors erhält man somit

$$\hat{g}_{11} = ((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta)^2, \quad \hat{g}_{22} = (R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2. \quad (3.26)$$

Die Diagonalelemente des inversen Metrikensors lauten

$$\hat{g}^{11} = \frac{1}{((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta)^2}, \quad \hat{g}^{22} = \frac{1}{(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2} \quad (3.27)$$

und die Nichtdiagonalelemente des Metrikensors und des inversen Metrikensors verschwinden jeweils.

### 3.2.5 Verzerrungstensor der Kapsel

Nachdem im Kapitel 3.2.4 der Metrikensor vor und nach der Deformation bestimmt wurde, ergeben sich daraus direkt nach Glg. (3.10) die Elemente des zweidimensionalen kovarianten Verzerrungstensors zu

$$\begin{aligned} u_{11} &= \frac{1}{2} \left( ((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta)^2 - R_0^2 \sin^2 \theta \right), \\ u_{22} &= \frac{1}{2} \left( (R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2 - R_0^2 \right), \\ u_{12} &= u_{21} = 0. \end{aligned}$$

Für die Berechnung der Dehnungsenergie benötigt man den Verzerrungstensor mit gemischter Varianz. Dazu muß nach Glg (3.19) ein Index des kovarianten Verzerrungstensors angehoben werden, indem mit dem kontravarianten Metrikensor multipliziert wird. Mit dem Metrikensor  $g^{ij}$  für die Kugel erhält man für die Elemente des gemischten Verzerrungstensors

$$\begin{aligned} u_1^1 &= \frac{1}{2} \frac{((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta)^2 - R_0^2 \sin^2 \theta}{R_0^2 \sin^2 \theta} \\ u_2^2 &= \frac{1}{2} \frac{(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2 - R_0^2}{R_0^2} \\ u_2^1 &= u_1^2 = 0. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Die Elemente des gemischten Verzerrungstensors beschreiben die relative Änderung des Abstandes zwischen zwei Punkten in der Fläche der Kapsel während der Verformung. Das Anheben des Index' mit dem Metrikensor der Kugel erzeugt einen Fehler, der aber von höherer Ordnung ist und bei kleinen Verformungen vernachlässigt werden kann.

### 3.2.6 Krümmungen der Kapsel

Die Berechnung der beiden Hauptkrümmungen erfolgt, wie in Kapitel 3.2.3 angegeben. Zunächst wird dazu der Normalenvektor  $\mathbf{n}$  berechnet. Mit den Tangentialvektoren des verzerrten Vesikels

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{g}}_1 &= ((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta) \mathbf{e}_\varphi \\ \hat{\mathbf{g}}_2 &= (R_0 + \alpha + \beta') \mathbf{e}_\theta + (\alpha' - \beta) \mathbf{e}_r\end{aligned}$$

erhält man

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{g}}_1 \times \hat{\mathbf{g}}_2 &= (R_0 + \alpha + \beta')((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta) \underbrace{\mathbf{e}_\varphi \times \mathbf{e}_\theta}_{\mathbf{e}_r} \\ &\quad + (\alpha' - \beta)((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta) \underbrace{\mathbf{e}_\varphi \times \mathbf{e}_r}_{-\mathbf{e}_\theta} \\ &= (R_0 + \alpha + \beta')((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta) \mathbf{e}_r \\ &\quad - (\alpha' - \beta)((R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta) \mathbf{e}_\theta.\end{aligned}$$

Nach Glg. (3.9) ist der Normalenvektor in der hier gewählten Parametrisierung also gegeben durch

$$\begin{aligned}\mathbf{n} &= \frac{\hat{\mathbf{g}}_1 \times \hat{\mathbf{g}}_2}{|\hat{\mathbf{g}}_1 \times \hat{\mathbf{g}}_2|} \\ &= \frac{R_0 + \alpha + \beta'}{[(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2]^{1/2}} \mathbf{e}_r - \frac{\alpha' - \beta}{[(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2]^{1/2}} \mathbf{e}_\theta\end{aligned}\quad (3.29)$$

und das Flächenelement durch

$$\begin{aligned}d\hat{A} &= \sqrt{\hat{g}} d\theta d\varphi = |\hat{\mathbf{g}}_1 \times \hat{\mathbf{g}}_2| d\theta d\varphi \\ &= [(R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta][(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2]^{1/2} d\theta d\varphi.\end{aligned}\quad (3.30)$$

Damit erhält man für die beiden Hauptkrümmungen

$$\begin{aligned}C_1 &= - \left( \frac{\partial \hat{\mathbf{g}}_1}{\partial \varphi} \cdot \mathbf{n} \right) \hat{g}^{11} \\ &= \frac{(R_0 + \alpha + \beta') \sin \theta - (\alpha' - \beta) \cos \theta}{[(R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta][(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2]^{1/2}}\end{aligned}\quad (3.31)$$

und

$$\begin{aligned}C_2 &= - \left( \frac{\partial \hat{\mathbf{g}}_2}{\partial \theta} \cdot \mathbf{n} \right) \hat{g}^{22} \\ &= \frac{(R_0 + \alpha + \beta')(R_0 + \alpha + 2\beta' - \alpha'') + (2\alpha' - \beta + \beta'')(\alpha' - \beta)}{[(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2]^{3/2}}.\end{aligned}\quad (3.32)$$



### 3.2.7 Variablensubstitution

Die Beschreibung der Verformung der Kapsel durch die Verschiebung eines jeden Punktes in Normalen- und Tangentialrichtung ist sehr anschaulich. Für die weitere Rechnung ist es jedoch meist zweckmäßiger, neue Variablen einzuführen, da sich die Gleichungen kompakter und eleganter schreiben lassen. Dazu werden nun die beiden Hauptkrümmungen, die Elemente des Verzerrungstensors und das Flächenelement durch geometrische Größen ausgedrückt.

Die Projektion von  $\hat{\mathbf{R}}$  auf die x-Achse sei mit  $X$  bezeichnet. Wie man anhand von Glg. (3.25) leicht nachprüfen kann, ist

$$X = (R_0 + \alpha) \sin \theta + \beta \cos \theta.$$

Die Projektion von  $\hat{\mathbf{R}}$  auf die z-Achse ist gegeben durch

$$Z = (R_0 + \alpha) \cos \theta - \beta \sin \theta.$$

Wenn man entlang eines Längengrades den Winkel um ein kleines Stück  $d\theta$  verschiebt, so ändert sich nach Glg. (3.3) die Bogenlänge um  $ds = \mathbf{g}_\theta d\theta$ . Sei  $S$  die Bogenlänge des verzerrten Vesikels. Dann kann man die Änderung der Bogenlänge bzgl.  $\theta$  schreiben als

$$S' = \frac{dS}{d\theta} = \left| \frac{d\mathbf{s}}{d\theta} \right| = |\hat{\mathbf{g}}_\theta| = \sqrt{(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2}.$$

Aus dem Metriktensor des verzerrten Vesikels erkennt man, daß das Flächenelement (3.8) nun

$$d\hat{A} = X S' d\theta d\varphi$$

lautet. Aus geometrischen Überlegungen sieht man leicht, daß der Winkel  $\Psi$  zwischen der Tangente entlang eines Längengrades und der x-Achse die Relation

$$\sin \Psi = \frac{\hat{\mathbf{g}}_\theta \cdot \mathbf{e}_z}{|\hat{\mathbf{g}}_\theta|} = \frac{(R_0 + \alpha + \beta') \sin \theta - (\alpha' - \beta) \cos \theta}{[(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2]^{1/2}}$$

erfüllt. Daraus kann man dann

$$\Psi' = \frac{(R_0 + \alpha + \beta')(R_0 + \alpha + 2\beta' - \alpha'') + (2\alpha' - \beta + \beta'')(\alpha' - \beta)}{[(R_0 + \alpha + \beta')^2 + (\alpha' - \beta)^2]}$$

ableiten. Es gelten noch die geometrischen Bedingungen

$$X' = S' \cos \Psi \quad \text{und} \quad Z' = -S' \sin \Psi. \quad (3.33)$$

Nun können die Krümmungen und der Verzerrungstensor in den neuen Variablen geschrieben werden und man erhält

$$C_1 = \frac{\sin \Psi(\theta)}{X(\theta)}, \quad C_2 = \frac{\Psi'(\theta)}{S'(\theta)}, \quad u_1^1 = \frac{X(\theta)^2}{R_0^2 \sin^2 \theta} - 1, \quad u_2^2 = \frac{S'(\theta)^2}{R_0^2} - 1. \quad (3.34)$$

Die Größen  $X$ ,  $Z$ ,  $\Psi$  und  $S$  sind in Abb. 4.2 dargestellt.

## 3.3 Elastizitätstheorie

### 3.3.1 Deformation von Schalen

Wird ein Körper verformt, so muß dafür eine Arbeit verrichtet werden. Im dreidimensionalen Fall ist die der Verformungsarbeit entsprechende Energie durch

$$\mathcal{F}_D = \frac{1}{2} \int dV \sigma^{ij} u_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3$$

gegeben. Integriert wird dabei über das Volumen  $V$  des Körpers. Die Größe  $\sigma^{ij}$  nennt man den Spannungstensor. Er hat in gemischter Varianz  $\sigma_i^j$  die Dimension einer Kraft je Fläche und beschreibt, welche mechanischen Spannungen im Körper wirken. Betrachtet man im Volumen des deformierten Körpers ein beliebiges Flächenelement  $d\mathbf{A}$ , so wirkt auf dieses Flächenelement eine Kraft  $d\mathbf{f}$  mit den Elementen  $df^j = \sigma^{ij} dA_i$ . Die Größe  $u_{ij}$  ist der Verzerrungstensor (3.10). Er ist in gemischter Varianz eine dimensionslose Größe.

Verformungen können elastisch oder plastisch erfolgen. Im elastischen Fall verformt sich ein Körper unter Krafteinwirkung, nimmt aber seine ursprüngliche Gestalt wieder an, wenn die Kraft verschwindet. Im Falle plastischer Verformungen erreicht der Körper seine ursprüngliche Gestalt nicht wieder, wenn die Krafteinwirkung verschwindet. In dieser Arbeit werden stets nur elastische Verformungen betrachtet. Sind die Verformungen nicht zu groß, so sind die Spannungen und die Verzerrungen linear proportional zueinander. Der entsprechende Zusammenhang

$$\sigma^{ij} = \{ \lambda \hat{g}^{ij} \hat{g}^{mn} + \mu (\hat{g}^{im} \hat{g}^{jn} + \hat{g}^{in} \hat{g}^{jm}) \} u_{mn} \quad (3.35)$$

für isotrope Materialien heißt Hooke'sches Gesetz [84]. Die Parameter  $\lambda$  und  $\mu$  heißen Lamé-Koeffizienten und haben im dreidimensionalen Fall die Dimension einer Energie je Volumen. Die Werte der Lamé-Koeffizienten sind vom betrachteten Material abhängig.

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt, sollen die in dieser Arbeit betrachteten Mikrokapseln als zweidimensionale Objekte im dreidimensionalen Raum betrachtet werden. In diesem Fall kann man die Deformation der Kapsel in zwei getrennte Beiträge zerlegen: Biegung und Dehnung [35]. Der Biegungsanteil der Deformationsenergie wird bestimmt durch die äußere

Form der Kapsel. Der Dehnungsanteil wird bestimmt durch die Balance der Spannungen in der Fläche der Kapsel bei festgehaltener Form.

### 3.3.2 Dehnungsenergie

Mit dem Hooke'schen Gesetz (3.35) kann nun der Ausdruck für die Dehnungsenergie der Verformung bestimmt werden. Die Glg. (3.35) liegt in Tensorschreibweise vor und gilt auch in zwei Dimensionen. Die Indizes  $i, j, m, n$  laufen dann von 1 bis 2 und die Lamé-Koeffizienten  $\lambda$  und  $\mu$  haben nun die Dimension einer Energie je Fläche. Im folgenden werden mit  $\lambda$  und  $\mu$  stets die zweidimensionalen Lamé-Koeffizienten bezeichnet. In zwei Dimensionen erhält man für die Dehnungsenergie den Ausdruck

$$\mathcal{F}_D = \frac{1}{2} \oint dA \sigma^{ij} u_{ij} \quad i, j = 1, 2. \quad (3.36)$$

Integriert wird diesmal über die Fläche  $A$  der Kapsel. Setzt man das Hooke'sche Gesetz (3.35) in den Ausdruck für die Dehnungsenergie (3.36) ein, erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_D &= \oint dA \frac{1}{2} \{ \lambda \hat{g}^{ij} \hat{g}^{mn} + \mu (\hat{g}^{im} \hat{g}^{jn} + \hat{g}^{in} \hat{g}^{jm}) \} u_{mn} u_{ij} \\ &= \oint dA \left\{ \frac{\lambda}{2} (u_i^i)^2 + \mu (u_k^i)^2 \right\} \\ &= \oint dA \left\{ \frac{K}{2} (\text{Tr } u)^2 + \frac{\mu}{2} [(\text{Tr } u)^2 - 4 \text{Det } u] \right\} \\ &= \oint dA \left\{ \frac{K}{2} (u_1^1 + u_2^2)^2 + \frac{\mu}{2} [(u_1^1 + u_2^2)^2 - 4(u_1^1 u_2^2 - u_2^1 u_1^2)] \right\}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Hier bezeichnen  $\text{Tr } u$  bzw.  $\text{Det } u$  die Spur bzw. die Determinante des gemischten Verzerrungstensors  $u_k^i$ . Seine Elemente erhält man durch Glg. (3.19).

Man nennt  $\mu$  auch den Torsions- bzw. Schubmodul und  $K = \lambda + \mu$  den Kompressionsmodul. Sowohl  $\mu$  als auch  $K$  müssen größer gleich Null sein. Daraus ergibt sich die Bedingung  $\lambda > -\mu$ . Wenn  $\text{Tr } u$  verschwindet, bleibt das Flächenelement  $dA$  konstant, siehe Glg. (3.18). In diesem Fall ändert sich die Fläche der Kapsel bei der Verformung nicht.

### 3.3.3 Krümmungsenergie

Der Biegungsanteil an der Verformungsenergie hängt von der lokalen Krümmung der Fläche der Kapsel ab. Diese Krümmungsenergie ist nach dem bekannten Ausdruck von Helfrich [33] gegeben durch

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_K &= \frac{\kappa}{2} \oint dA (2H - C_0)^2 + \kappa_g \oint dA \mathcal{K} \\ &= \frac{\kappa}{2} \oint dA (C_1 + C_2 - C_0)^2 + \kappa_g \oint dA C_1 C_2,\end{aligned}\quad (3.38)$$

wobei  $C_1$  und  $C_2$  wie in Glg. (3.20) angegeben die Hauptkrümmungen der Fläche darstellen. Man nennt  $H = 1/2 \cdot (C_1 + C_2)$  die mittlere Krümmung und  $\mathcal{K} = C_1 C_2$  die Gauß'sche Krümmung. Der Wert des Integrals über die Gauß'sche Krümmung ist von der konkreten Form der Fläche unabhängig (Gauß-Bonnet-Theorem) und liefert somit nur eine Konstante. Für die Bestimmung der Form minimaler Energie ist dieser Term irrelevant. Deshalb wird das Integral über die Gauß'sche Krümmung im folgenden stets weggelassen. Der Materialparameter  $\kappa$  ist die sogenannte Biegesteifigkeit und beschreibt den Widerstand der Fläche gegen zylindrische Deformationen. Der Parameter  $\kappa_g$  beschreibt den Widerstand der Fläche gegen Sattelpunktsdeformationen. Sowohl  $\kappa$  als auch  $\kappa_g$  haben die Dimension einer Energie.

Die Größe  $C_0$  ist die spontane Krümmung. Sie wird benutzt, um Flächen zu beschreiben, die vorgekrümmt sind. Diese Flächen haben die Krümmungsenergie null, obwohl sie nicht eben sind. Für die hier benutzte kugelförmige Kapsel mit dem Radius  $R_0$  hat man bei der Einbeziehung von Krümmungs- und Dehnungsenergie nur zwei sinnvolle Fälle zur Auswahl, wenn die undeformierte Kapsel ein Minimum der Energie haben soll: Entweder wählt man  $C_0 = 0$  oder  $C_0 = 2/R_0$ .

Für  $C_0 = 0$  ist die Krümmungsenergie einer Kugel unabhängig vom Radius und beträgt stets  $8\pi\kappa$ . Die Dehnungsenergie ist null für eine Kugel mit Radius  $R_0$  und größer als null für jede Abweichung von der Kugelform, denn die Kugel mit Radius  $R_0$  ist nach Definition der nicht deformierte Zustand. Wird nur die Krümmungsenergie betrachtet, wie bei fluiden Vesikeln, muß noch eine Zwangsbedingung an die Fläche der Kugel vorgegeben werden, denn sonst ist das Problem nicht eindeutig definiert [82]. Im Fall  $C_0 = 2/R_0$  besitzt die Kugel mit Radius  $R_0$  keine Krümmungsenergie und auch keine Dehnungsenergie. Jede Verformung führt zu einem Anstieg der Gesamtenergie der Kapsel.

Jeder andere Wert als 0 oder  $2/R_0$  für  $C_0$  führt dazu, daß der Radius minimaler Gesamtenergie nicht mehr  $R_0$  ist. Die Kapsel würde ihren Radius ändern, bis die Gesamtenergie minimal ist. In der hier betrachteten Arbeit wird eine spontane Krümmung  $C_0 = 2/R_0$  gewählt.

# 4 Adhäsion von Mikrokapseln

## 4.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Adhäsion einer elastischen Mikrokapsel auf einem ebenen Substrat mit einem Kontaktpotential untersucht. In einer ersten systematischen Studie über die Adhäsion von Mikrokapseln auf einer Glasunterlage wurden mittels Reflexionsinterferenzkontrast-Mikroskopie die Adhäsionsradien als Funktion des Radius und der Wanddicke der Kapseln gemessen [41]. Eine systematische Theorie über solche deformierten Formen fehlte jedoch bisher. Die Auswertung dieses Experiments und frühere theoretische Ansätze basieren auf einfachen Annahmen aus Standard-Lehrbüchern [35]. Dabei werden einfache Skalenargumente für die Deformation betrachtet und Faktoren von der Größenordnung eins vernachlässigt. Ein solch vereinfachter Ansatz sagt vorher, daß der Kontaktradius mit der Quadratwurzel der Stärke des Kontaktpotentials skaliert.

In dem verwandten Problem der Adhäsion von fluiden Vesikeln, deren Formen durch die Krümmungsenergie bestimmt werden, wurde jedoch durch eine systematische Lösung, die auf dem numerischen Lösen von Formgleichungen basiert, gezeigt, daß für das Ausbilden einer Kontaktfläche bei der Adhäsion ein Schwellwert für die Stärke des Kontaktpotentials überschritten werden muß [69]. Im Gegensatz zu dem einfachen Skalenargument gibt es von vornherein keinen Grund anzunehmen, daß dieser Schwellwert verschwindet, wenn, wie bei elastischen Kapseln, eine endliche Scherelastizität einbezogen wird.

Wie allgemein in dieser Arbeit erfolgt auch in diesem Kapitel eine Beschränkung auf rotationssymmetrischen Formen, wie in Abb. 4.1 dargestellt. Der Kontaktradius  $R^*$  soll klein im Vergleich zum Kugelradius  $R_0$  sein. Konfigurationen, bei denen sich die Kontaktfläche nach innen einbeult, werden deshalb ausgeschlossen. Solche Konfigurationen wurden in kürzlich veröffent-

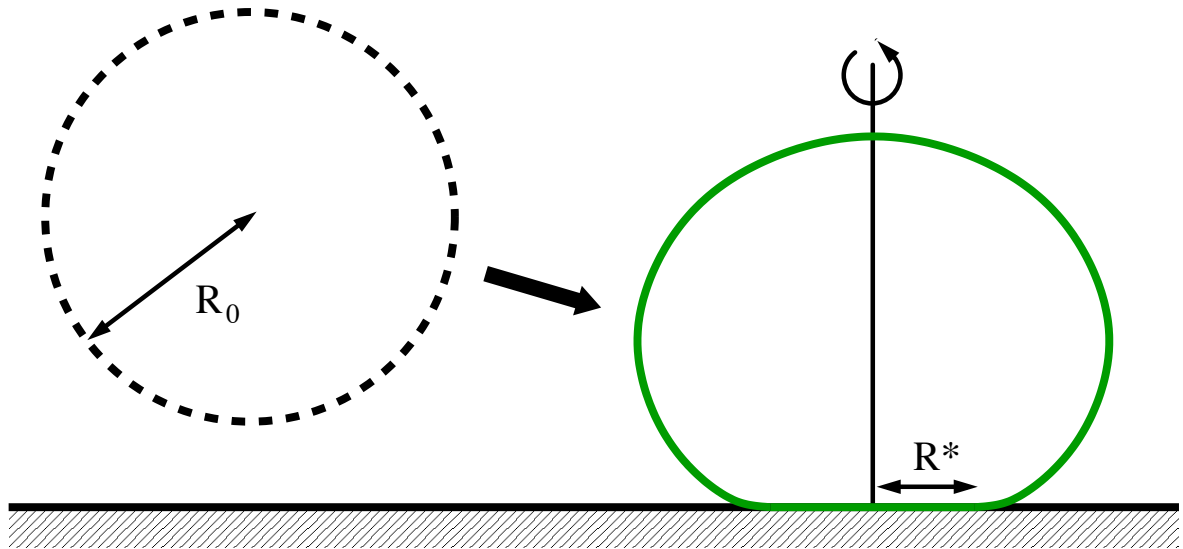


Abbildung 4.1: Eine kugelförmige Mikrokapsel mit einem Radius  $R_0$  vollzieht einen Adhäsionsübergang zu einer rotationsymmetrischen Form mit einem Kontaktradius  $R^*$ .

lichten Simulationen beobachtet. Allerdings war dabei das Adhäsionspotential vergleichbar mit der Größe der Kapseln [73,74].

## 4.2 Kontaktpotential

Die zunächst kugelförmige Kapsel kann aufgrund eines Kontaktpotentials durch das Anlagern an eine ebenen Fläche ihre freie Energie verringern. Durch das Anlagern bildet sich eine ebene Kontaktfläche  $A^*$  aus. In Abb. 4.2 ist dies schematisch dargestellt. Wegen der Rotationssymmetrie ist die Kontaktfläche stets ein Kreis mit dem Radius  $R^*$ . Konfigurationen, bei denen sich der Kontaktteil der Kapsel nach innen einbeult, werden hier nicht betrachtet. Die Kontaktenergie ist proportional zur Kontaktfläche  $A^* = \pi R^{*2}$  und gegeben durch

$$\mathcal{F}_W = -WA^* = -W\pi R^{*2}. \quad (4.1)$$

Die Größe  $W$  ist die Stärke des Kontaktpotentials. Nach der Adhäsion besteht die Form der Kapsel aus zwei Teilen: dem ebenen Kontaktteil und dem freien Rest. Beide Teile sind durch den Winkel  $\theta^*$  voneinander getrennt, wie in Abb. 4.2 zu sehen ist. Es sei darauf hingewiesen, daß der Winkel  $\theta^*$  nicht der Winkel zwischen  $\hat{\mathbf{R}}(\theta^*)$  und der  $z$ -Achse ist, sondern sich auf den Ortsvektor der Kugel  $\mathbf{R}(\theta^*)$  bezieht, wie ein Blick auf Abb. 4.2 zeigt.



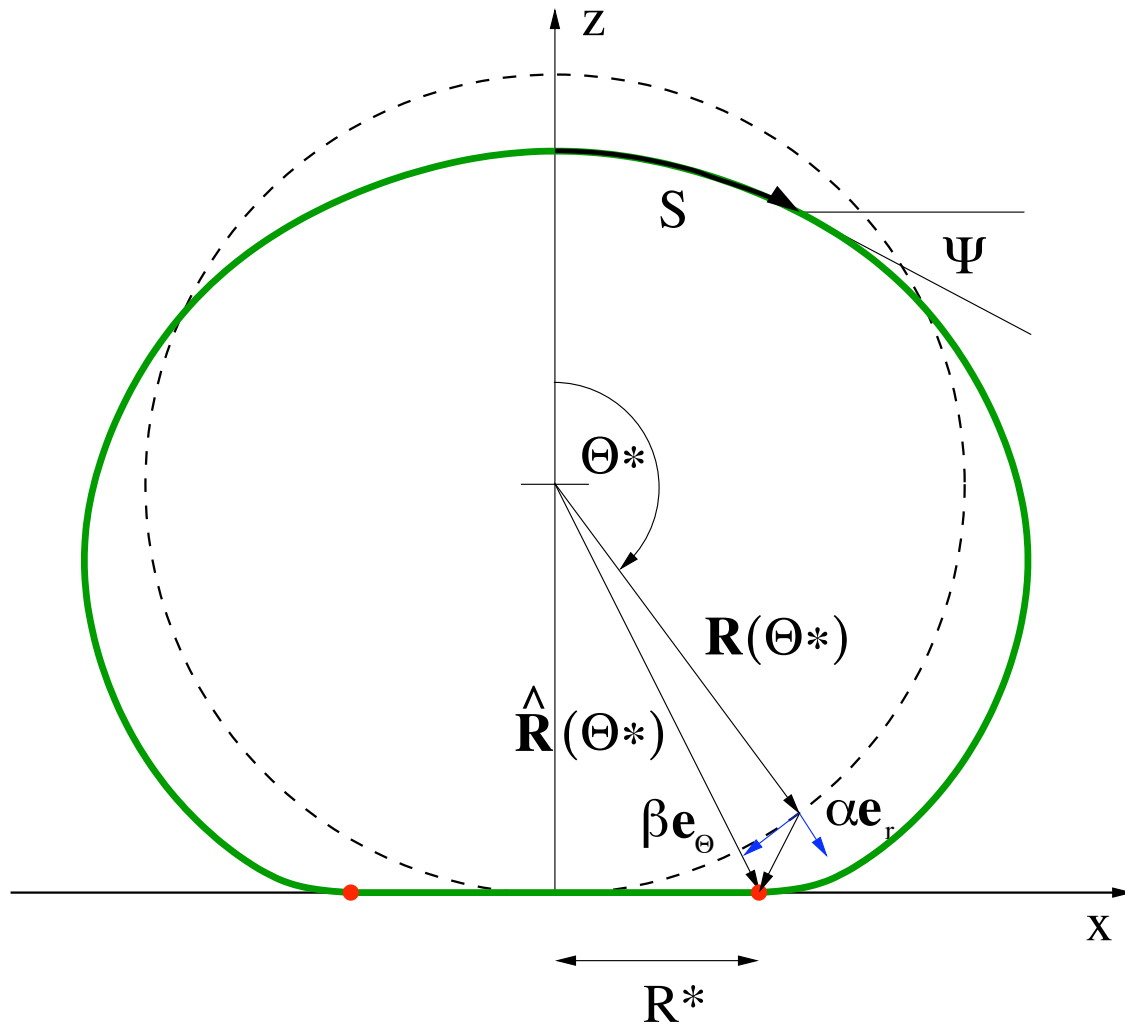


Abbildung 4.2: Adhäsion einer Kapsel auf einem ebenen Substrat. Die Kapsel deformiert sich und bildet eine ebene Kontaktfläche. Aufgrund der Rotationsymmetrie bzgl. der  $z$ -Achse ist die Kontaktfläche ein Kreis mit dem Radius  $R^*$ . Die deformierte Form der Kapsel wird beschrieben durch Auslenkungen  $\alpha$  und  $\beta$  der Kugelform in normaler und tangentialer Richtung.

## 4.3 Form minimaler Energie

### 4.3.1 Energie der Kapsel im Kontaktpotential

Die Kapsel wird die Konfiguration einnehmen, die ihre Energie minimiert. Zu dieser Gesamtenergie  $\mathcal{F}$  tragen drei Teile bei: die Krümmungsenergie  $\mathcal{F}_K$  (3.38), die Dehnungsenergie  $\mathcal{F}_D$  (3.36) und die Energie  $\mathcal{F}_W$  (4.1) aus dem Kontaktpotential. Die Energie der Kapsel ist somit gegeben durch

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_K + \mathcal{F}_D + \mathcal{F}_W = \frac{\kappa}{2} \oint dA (2H - C_0)^2 + \frac{1}{2} \oint dA \sigma^{ij} u_{ij} - W A^*.$$

Wenn die Kapsel eine größere Kontaktfläche ausbildet, kann sie über das Kontaktpotential ihre Energie verringern. Dabei muß sie sich aber stärker verformen und ihre Krümmungs- und Dehnungsenergie steigt an. Gesucht ist die Form, bei der die drei Beiträge am besten ausbalanciert sind. Wenn man die Ausdrücke für  $\mathcal{F}_K$  (ohne Gauß'sche Krümmung),  $\mathcal{F}_D$  und  $\mathcal{F}_W$  aus den Glg. (3.38), (3.37) und (4.1) mit den Größen (3.34) in den Ausdruck für die Energie einsetzt, erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \frac{1}{2} \oint dA \{ \kappa (2H - C_0)^2 + \sigma^{ij} u_{ij} \} - W A^* \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta L + N \end{aligned} \quad (4.2)$$

mit der Lagrange-Funktion

$$\begin{aligned} L &= X S' \left\{ \frac{\kappa}{2} \left( \frac{\Psi'}{S'} + \frac{\sin \Psi}{X} - C_0 \right)^2 + \frac{K}{8} \left( \frac{X^2}{R_0^2 \sin^2 \theta} + \frac{S'^2}{R_0^2} - 2 \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu}{8} \left( \frac{X^2}{R_0^2 \sin^2 \theta} - \frac{S'^2}{R_0^2} \right)^2 \right\} + \Gamma (X' - S' \cos \Psi) \end{aligned}$$

und dem Randterm

$$N = -W A^*.$$

Die Kontaktfläche ist gegeben durch  $A^* = \pi X(\theta^*)^2$ . Die Größe  $\Gamma = \Gamma(\theta)$  ist ein Lagrange-Multiplikator, der die dazugehörige geometrische Nebenbedingung (3.33) sicherstellt. Die Integration über  $\varphi$  liefert aufgrund der Rotations-symmetrie lediglich den Faktor  $2\pi$ .

Es wird keine Zwangsbedingung an das Volumen der Kapsel gestellt, da zumindest bei polyelektrolyten Mehrschichtkapseln die Membran permeabel ist. Die Einführung einer solchen Zwangsbedingung würde jedoch kein schwieriges Problem darstellen, sondern dem Phasendiagramm einfach eine weitere Dimension hinzufügen.

Wenn man  $\mathcal{F}$  durch  $\kappa$  teilt und die Ersetzungen

$$X(\theta) \equiv x(\theta)R_0, \quad S(\theta) \equiv s(\theta)R_0, \quad \Psi(\theta) \equiv \psi(\theta), \quad C_0 \equiv \frac{c_0}{R_0}$$

sowie

$$k \equiv \frac{KR_0^2}{\kappa}, \quad m \equiv \frac{\mu R_0^2}{\kappa}, \quad w \equiv \frac{WR_0^2}{\kappa} \quad (4.3)$$

vornimmt, kann man das Problem in dimensionslosen Größen formulieren. Teilt man die Integration über  $\theta$  in den Kontaktteil und den freien Teil der Kapsel auf, ergibt sich für die (dimensionslose) Energie der Ausdruck

$$\mathcal{F}/\kappa = 2\pi \left\{ \int_0^{\theta^*} \underbrace{d\theta \ell}_{\text{freier Teil}} + \int_{\theta^*}^{\pi} \underbrace{d\theta \tilde{\ell}_2}_{\text{Kontaktteil}} + \tilde{\nu} \right\}. \quad (4.4)$$

Der Winkel  $\theta^*$  trennt den Kontaktteil vom freien Teil, wie in Abb. 4.2 zu sehen ist. Die dimensionslose Lagrange-Funktion für den freien Teil lautet

$$\begin{aligned} \ell = x s' \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{\psi'}{s'} + \frac{\sin \psi}{x} - c_0 \right)^2 + \frac{k}{8} \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + s'^2 - 2 \right)^2 \right. \\ \left. + \frac{m}{8} \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - s'^2 \right)^2 \right\} + \gamma(x' - s' \cos \psi), \end{aligned} \quad (4.5)$$

wobei der dimensionslose Lagrangemultiplikator durch  $\gamma \equiv \Gamma R_0/\kappa$  gegeben ist.

Die Kapsel bildet im Kontaktteil eine ebene Kreisfläche aus. Das bedeutet, daß der Tangentialwinkel im Kontaktteil stets die Bedingung  $\psi = \pi$  erfüllen muß. Ansonsten würde der Übergang vom freien zum Kontaktteil mit einem Knick erfolgen, welcher eine unendlich hohe Krümmungsenergie an dieser Stelle bedeuten würde. Dadurch ergibt sich eine Nebenbedingung, die bei der Lösung des Problems im Kontaktteil beachtet werden muß. Aus der geometrischen Bedingung (3.33) in dimensionsloser Form  $x' = s' \cos \psi$  erhält man mit  $\psi = \pi$  die Nebenbedingung  $x' = -s'$ . Diese Nebenbedingung läßt sich direkt

in die Lagrange-Funktion (4.5) einsetzen und liefert die Lagrange-Funktion für den Kontaktteil

$$\tilde{\ell}_2 = -x_2 x'_2 \left\{ \frac{1}{2} c_0^2 + \frac{k}{8} \left( \frac{x_2^2}{\sin^2 \theta} + x_2'^2 - 2 \right)^2 + \frac{m}{8} \left( \frac{x_2^2}{\sin^2 \theta} - x_2'^2 \right)^2 \right\}. \quad (4.6)$$

Der untere Index 2 bezeichnet Größen im Kontaktteil. Man sieht, daß  $\tilde{\ell}_2$  nur noch von  $x_2(\theta)$  abhängt. Für den Randterm erhält man

$$\tilde{\nu} \equiv \frac{N}{2\pi\kappa} = \frac{1}{2} w x_2^2(\theta^*).$$

Der Krümmungsanteil in (4.6) kann direkt integriert werden

$$-\frac{1}{2} c_0^2 \int_{\theta^*}^{\pi} d\theta x_2 x'_2 = \frac{1}{4} c_0^2 x_2^2(\theta^*)$$

und es ist zweckmäßig, ihn deshalb aus  $\tilde{\ell}_2$  herauszunehmen und dem Randterm  $\tilde{\nu}$  hinzuzufügen. Für die sich dadurch ergebenden neuen Terme für die Lagrange-Funktion des Kontaktteils und den Randterm wird die Tilde über dem Symbol weggelassen.

Zusammenfassend läßt sich die (dimensionslose) Energie der Kapsel folgendermaßen angeben:

$$\mathcal{F}/\kappa = 2\pi \left\{ \int_0^{\theta^*} d\theta \ell + \int_{\theta^*}^{\pi} d\theta \ell_2 + \nu(x_2(\theta^*)) \right\}, \quad (4.7)$$

mit  $\ell$  aus Glg (4.5),

$$\ell_2 = -x_2 x'_2 \left\{ \frac{k}{8} \left( \frac{x_2^2}{\sin^2 \theta} + x_2'^2 - 2 \right)^2 + \frac{m}{8} \left( \frac{x_2^2}{\sin^2 \theta} - x_2'^2 \right)^2 \right\} \quad (4.8)$$

und

$$\nu = \frac{1}{2} x_2^2(\theta^*) \left( \frac{1}{2} c_0^2 - w \right). \quad (4.9)$$

### 4.3.2 Variationsrechnung

Gesucht sind die Funktionen  $x(\theta)$ ,  $\psi(\theta)$ ,  $s(\theta)$  und  $\gamma(\theta)$ , welche die Energie der Kapsel (4.7) minimieren. Aus mathematischer Sicht handelt es sich dabei um

ein Variationsproblem mehrerer abhängiger Funktionen mit einer unabhängigen Variablen und veränderlichen Rändern. Für das Minimum von  $\mathcal{F}/\kappa$  muß die erste Variation

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{F}/\kappa = & 2\pi \left\{ \int_0^{\theta^*} d\theta \sum_i \left( \frac{\partial \ell}{\partial y_i} - \frac{d}{d\theta} \frac{\partial \ell}{\partial y'_i} \right) \delta y_i + \left( \sum_i \frac{\partial \ell}{\partial y'_i} \delta y_i + \frac{\partial \ell}{\partial \theta} \delta \theta \right)_0^{\theta^*} \right. \\ & + \int_{\theta^*}^{\pi} d\theta \left( \frac{\partial \ell_2}{\partial x_2} - \frac{d}{d\theta} \frac{\partial \ell_2}{\partial x'_2} \right) \delta x_2 + \left( \frac{\partial \ell_2}{\partial x'_2} \delta x_2 \right)_{\theta^*}^{\pi} \\ & \left. + \left( \frac{\partial \nu}{\partial x_2} \delta x_2 \right)^{\theta^*} \right\} \quad \text{mit } y_i = \psi, x, s, \gamma \end{aligned} \quad (4.10)$$

verschwinden [85]. Das liefert zum einen die Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \ell}{\partial y_i} - \frac{d}{d\theta} \frac{\partial \ell}{\partial y'_i} \quad \text{mit } y_i = \psi, x, s, \gamma \quad \text{und} \\ 0 &= \frac{\partial \ell_2}{\partial x_2} - \frac{d}{d\theta} \frac{\partial \ell_2}{\partial x'_2} \end{aligned} \quad (4.11)$$

und zum anderen die Variationsrandbedingungen

$$0 = \left( \sum_i \frac{\partial \ell}{\partial y'_i} \delta y_i + \frac{\partial \ell}{\partial \theta} \delta \theta \right)_0^{\theta^*} + \left( \frac{\partial \ell_2}{\partial x'_2} \delta x_2 \right)_{\theta^*}^{\pi} + \left( \frac{\partial \nu}{\partial x_2} \delta x_2 \right)^{\theta^*}. \quad (4.12)$$

### 4.3.3 Formgleichungen

Die Euler-Lagrange-Gleichungen (4.11) liefern für den freien Teil der Kapsel ein System von sechs gewöhnlichen nichtlinearen Differentialgleichungen 1.

Ordnung, die sogenannten Formgleichungen.

$$\psi' = u \quad (4.13)$$

$$u' = -\frac{u}{x}t \cos \psi + \frac{\gamma}{x}t^2 \sin \psi + \frac{\sin \psi \cos \psi}{x^2}t^2 + \frac{u}{t^2} \underbrace{\frac{kA_1 + mA_2}{B_1}}_{txt'} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \gamma' = t \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{u}{t} - c_0 \right)^2 - \frac{\sin^2 \psi}{2x^2} \right. \\ \left. + \frac{k}{8} \left( 5 \frac{x^4}{\sin^4 \theta} + 6 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} (t^2 - 2) + (t^2 - 2)^2 \right) \right. \\ \left. + \frac{m}{8} \left( 5 \frac{x^4}{\sin^4 \theta} - 6 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} t^2 + t^4 \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$x' = t \cos \psi \quad (4.16)$$

$$s' = t \quad (4.17)$$

$$t' = \frac{1}{tx} \cdot \frac{kA_1 + mA_2}{B_1} \quad (4.18)$$

mit

$$\begin{aligned} A_1 &= -t^3 \cos \psi \left( 3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + t^2 - 2 \right) + \frac{x^3}{\sin^3 \theta} \cos \theta \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + 3t^2 - 2 \right) \\ A_2 &= -t^3 \cos \psi \left( -3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + t^2 \right) + \frac{x^3}{\sin^3 \theta} \cos \theta \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 3t^2 \right) \\ B_1 &= k \left( 3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + 5t^2 - 6 \right) + m \left( -3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + 5t^2 \right) \end{aligned}$$

Für den Kontaktteil ergibt die Euler-Lagrange-Gleichung (4.11) ein System von zwei gewöhnlichen Differentialgleichungen 1. Ordnung

$$x_2' = r \quad (4.19)$$

$$r' = \frac{1}{rx_2} \frac{kA_3 + mA_4}{B_2}. \quad (4.20)$$

mit

$$\begin{aligned} A_3 &= -r^3 \left( 3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + r^2 - 2 \right) + \frac{x^3}{\sin^3 \theta} \cos \theta \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + 3r^2 - 2 \right) \\ A_4 &= -r^3 \left( -3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + r^2 \right) + \frac{x^3}{\sin^3 \theta} \cos \theta \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 3r^2 \right) \\ B_2 &= k \left( 3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + 5r^2 - 6 \right) + m \left( -3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + 5r^2 \right) \end{aligned}$$

Die Gleichung für  $x_2'' = r'$  (4.20) entspricht derjenigen für  $s'' = t'$  (4.18) für den Fall  $\psi = \pi$ .

#### 4.3.4 Randbedingungen

Zur Lösung der Formgleichungen werden noch die passenden Randbedingungen benötigt. Es gibt sechs Differentialgleichungen für den freien Teil, zwei für den Kontaktteil und außerdem ist der Winkel  $\theta^*$  frei. Man benötigt deshalb  $6 + 2 + 1 = 9$  Randbedingungen. Sofort verständlich sind

$$x(0) = 0, \quad \psi(0) = 0, \quad s(0) = 0, \quad x_2(\pi) = 0 \quad (4.21)$$

sowie die Bedingung

$$\psi(\theta^*) = \pi, \quad (4.22)$$

damit es keinen Knick an der Kontaktstelle gibt und

$$x(\theta^*) = x_2(\theta^*), \quad (4.23)$$

damit der freie Teil und der Kontaktteil zusammenpassen. Weiterhin gibt es noch die Variationsrandbedingung (4.12), welche ausgeschrieben

$$\begin{aligned} 0 = & \left[ \ell - \ell_2 - \psi' \frac{\partial \ell}{\partial \psi'} - s' \frac{\partial \ell}{\partial s'} - x' \frac{\partial \ell}{\partial x'} + x_2' \frac{\partial \ell_2}{\partial x_2'} \right] \delta \theta \\ & + \frac{\partial \ell}{\partial x'} \delta x + \left[ -\frac{\partial \ell_2}{\partial x_2'} + \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right] \delta x_2 + \frac{\partial \ell}{\partial s'} \delta s \end{aligned}$$

lauten. Die Variationen  $\delta x$ ,  $\delta s$  und  $\delta \theta$  sind unabhängig von einander. Wegen Glg. (4.23) gilt  $\delta x = \delta x_2$  und die Variationsrandbedingung ergibt deshalb drei neue Randbedingungen, die alle bei  $\theta^*$  erfüllt werden müssen:

$$0 = \ell - \ell_2 - \psi' \frac{\partial \ell}{\partial \psi'} - s' \frac{\partial \ell}{\partial s'} - x' \frac{\partial \ell}{\partial x'} + x_2' \frac{\partial \ell_2}{\partial x_2'} \quad (\text{Variation von } \theta)$$

$$0 = \frac{\partial \ell}{\partial x'} - \frac{\partial \ell_2}{\partial x_2'} + \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \quad (\text{Variation von } x)$$

$$0 = \frac{\partial \ell}{\partial s'} \quad (\text{Variation von } s).$$

Die Variation von  $\theta$  lautet ausgeschrieben

$$\begin{aligned} 0 = & -\frac{x}{2} \left[ (s'^3 + x_2'^3) \left( -2k + (k - m) \frac{x^2}{\sin^2 \theta} \right) \right. \\ & \left. + (k + m) (s'^5 + x_2'^5) \right], \end{aligned} \quad (4.24)$$

die von  $x$

$$0 = \gamma + x \left[ -w + \frac{1}{2}c_0^2 \right] + x \left[ \frac{1}{8}(k+m) \left\{ 5s'^4 + 6x_2'^2 \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 2 \right) + \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 2 \right)^2 \right\} - \frac{1}{2}m \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 1 \right) (3x_2'^2 - 1) \right] \quad (4.25)$$

und die von  $s$

$$0 = \gamma + \frac{1}{2}x \left[ -\frac{\psi'^2}{s'^2} + c_0^2 \right] + x \left[ \frac{1}{8}(k+m) \left\{ 5s'^4 + 6s'^2 \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 2 \right) + \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 2 \right)^2 \right\} - \frac{1}{2}m \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 1 \right) (3s'^2 - 1) \right]. \quad (4.26)$$

Betrachtet man Gleichung (4.24), so sieht man sofort, daß eine Lösung dieser Gleichung  $s' = -x_2'$  ist. Im folgenden wird ausschließlich diese Lösung als Variationsrandbedingung für  $\theta$  benutzt. Die Begründung dafür wird im Anhang B geliefert. Subtrahiert man die Gleichungen (4.26) und (4.25) voneinander, erhält man

$$\frac{\psi'^2}{s'^2} = 2w + \frac{1}{4}(k+m) \left\{ 5(s'^4 - x_2'^4) + 6(s'^2 - x_2'^2) \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 2 \right) \right\} - m \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 1 \right) 3(s'^2 - x_2'^2).$$

Da wegen der Variationsrandbedingung für  $\theta$  die Beziehung  $s' = -x_2'$  bei  $\theta^*$  gilt, erhält man

$$\frac{\psi'}{s'} = \frac{d\psi/d\theta}{ds/d\theta} = \frac{d\psi}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{ds} = \frac{d\psi}{ds} = \dot{\psi}(s) = \sqrt{2w}. \quad (4.27)$$

Daraus folgt wieder die bekannte Randbedingung aus [69]

$$\dot{\Psi}(S) = \sqrt{\frac{2W}{\kappa}}$$

in dimensionsbehafteten Größen.

Die Umformung vom zweiten auf den dritten Term in Glg. (4.27) ist erlaubt, wenn  $s(\theta)$  lokal konform ist, d. h. die Ableitung  $ds/d\theta$  existiert und ungleich Null ist. Aus physikalischen Überlegungen heraus muß die Bogenlänge mit wachsendem  $\theta$  auch wachsen, also streng monoton steigend sein, außerdem machen Knicke und Sprünge der Funktion  $s(\theta)$  keinen physikalischen Sinn. Deswegen ist lokale Konformität gegeben. Die Umformung vom dritten auf den vierten Term ist einfach die Kettenregel.



## 4.4 Numerik

### 4.4.1 Schießmethode

Um die Form minimaler Energie der Kapsel zu bestimmen, müssen die Formgleichungen (4.13) bis (4.20) mit den Randbedingungen (4.21) bis (4.26) gelöst werden. Da keine analytische Lösung existiert, müssen die Formgleichungen numerisch gelöst werden. Es handelt sich dabei um Randwertprobleme mit Randbedingungen an beiden Rändern. Numerisch werden Differentialgleichungen von einem Startpunkt beginnend sukzessive über das gewünschte Intervall aufintegriert. Sind dabei Randbedingungen auf beiden Seiten des Integrationsintervalls zu erfüllen, wird eine sogenannte Schießmethode [86] benutzt.

Es wird folgendermaßen vorgegangen. Beginnend von  $\theta = \pi$  werden die Formgleichungen für den Kontaktteil mit  $x_2(\pi) = 0$  und einem frei gewählten Wert von  $x'_2(\pi)$  bis zu einem frei gewählten Wert  $\theta = \theta^*$  aufintegriert. Aus den Randbedingungen bei  $\theta^*$  werden Startbedingungen für die Formgleichungen des freien Teils generiert. Die Glg. (4.25) liefert einen Wert für  $\gamma(\theta^*)$ , die Glg. (4.26) einen Wert für  $\psi'(\theta^*)$  und die Glg. (4.24) den Wert  $s'(\theta^*) = -x'_2(\theta^*)$ . Der Wert  $s(\theta^*)$  wird frei gewählt. Der freie Teil wird bis zu einem Zwischenwert  $0 < \tilde{\theta} < \theta^*$  aufintegriert. Dann wird von  $\theta = 0$  mit den Startwerten (4.21) und frei gewählten Werten von  $u(0)$ ,  $\gamma(0)$  und  $t(0)$  bis  $\tilde{\theta}$  aufintegriert. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis durch die passende Wahl von  $x'_2(\pi)$ ,  $s(\theta^*)$ ,  $u(0)$ ,  $\gamma(0)$ ,  $t(0)$  und  $\theta^*$  die Funktionswerte von  $\psi$ ,  $u$ ,  $\gamma$ ,  $x$ ,  $s$  und  $t$  des oberen und des unteren Integrationsweges bei  $\tilde{\theta}$  zusammenpassen.

### 4.4.2 Asymptotische Randwerte

Die Integration der Differentialgleichungen kann nicht direkt bei  $\theta = 0$  oder  $\theta = \pi$  erfolgen. An diesen Stellen treten Terme des Typs „0/0“ auf. Deshalb muß eine asymptotische Entwicklung erfolgen, die die Berechnung der abhängigen Funktionen im Grenzfall  $\theta \rightarrow 0$  und  $\theta \rightarrow \pi$  erlaubt. Entwickelt

man die Funktionen in Potenzreihen in  $\theta$ , z. B.

$$\begin{aligned}\psi(\theta \simeq 0) &= \psi(0) + \psi'(0)\theta + \frac{1}{2}\psi''(0)\theta^2 + \dots \\ &= \psi_0 + \psi_1\theta + \frac{1}{2}\psi_2\theta^2 + \dots \\ &= \psi_0 + u_0\theta + u_1\theta^2 + \dots \quad (\text{mit } u = \psi')\end{aligned}$$

ergibt sich für  $\theta \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}\psi &\simeq 0 + u_0\theta \\ \gamma &\simeq \gamma_0 \\ x &\simeq 0 + t_0\theta \\ s &\simeq 0 + t_0\theta\end{aligned}$$

und für  $\theta \rightarrow \pi$

$$x_2 \simeq x_2'(\pi)(\theta - \pi).$$

Die Werte  $u_0 \equiv u(0)$ ,  $\gamma_0 \equiv \gamma(0)$ ,  $t_0 \equiv t(0)$  und  $x_2'(\pi)$  werden als Startwerte bei der Schießmethode gewählt.

## 4.5 Ergebnisse

### 4.5.1 Kontaktradius

Die Lösung der Formgleichungen hängt von den drei dimensionslosen elastischen Parametern (4.3)

$$k \equiv \frac{KR_0^2}{\kappa}, \quad m \equiv \frac{\mu R_0^2}{\kappa}, \quad w \equiv \frac{WR_0^2}{\kappa}$$

ab. Dabei sind  $k$  bzw.  $m$  der skalierte Kompressions- bzw. Schermodul und  $w$  die skalierte Kontaktenergie. Das Lösen der Formgleichungen liefert das Resultat, daß sich der Kontaktradius für leicht adhärierte Kapseln universell wie

$$r^* \equiv R^*/R_0 \approx a(k, m)(w - w_c)^{1/2} \quad (4.28)$$

verhält. Der kritische Wert  $w_c = 2$  ist von den elastischen Parametern unabhängig und derselbe wie für fluide Vesikel ohne konstantes Volumen [69].

Für ein schwächeres Kontaktpotential ist der Gewinn an Kontaktenergie geringer als die Krümmungsenergie, die für das Ausbilden der ebenen Kontaktfläche bezahlt werden muß. Diese Balance wird durch die elastischen Parameter nicht beeinflusst. Diese Tatsache wurde numerisch auch für den Fall  $c_0 = 0$  überprüft und bestätigt. Im folgenden wird die Amplitude  $a(k, m)$  diskutiert.

### 4.5.2 Vergleich mit fluiden Vesikeln

Ohne Scherelastizität, d. h.  $m = 0$ , wächst die Amplitude  $a(k, m = 0)$  monoton mit  $k$  von

$$a_0 \equiv a(0, 0) \simeq 0.58 \quad \text{bis} \quad a_\infty \equiv a(k \rightarrow \infty, 0) \simeq 0.50. \quad (4.29)$$

Für  $k = 0$  wird die endliche Größe des Kontaktradius' durch die von null verschiedene spontane Krümmung stabilisiert. Für  $k \rightarrow \infty$  entspricht dieses Modell dem eines fluiden Vesikels mit konstanter Fläche. Beide Grenzfälle können deshalb unabhängig voneinander mit den Formgleichungen für fluide Vesikel mit konstanter und ohne konstante Fläche überprüft werden. Das Anwachsen des Kompressionsmoduls  $k$  von 0 gegen unendlich führt zu einer Abnahme des Kontaktradius' von nur etwa 15 %, unabhängig von der Stärke des Kontaktpotentials  $w$ . Der Kontaktradius  $r^*$  als Funktion der Stärke des Kontaktpotentials  $w$  ist für verschiedene Werte von  $k$  und die beiden Grenzfälle der fluiden Vesikel in Abb. 4.3 grafisch dargestellt.

### 4.5.3 Amplitude für $m \neq 0$

Ein quantitativ noch dramatischerer Effekt tritt für einen nicht verschwindenden Schermodul auf. In Abb. 4.4 ist die Amplitude  $a(k, m)$  als Funktion von  $k$  für verschiedene Werte von  $m$  dargestellt. Für festgehaltenes  $k$  nimmt die Amplitude mit wachsendem  $m$  ab und erreicht einen endlichen von null verschiedenen Wert für  $m \rightarrow \infty$ . Ganz ähnlich nimmt die Amplitude bei festem  $m$  für zunehmendes  $k$  ab und erreicht einen von null verschiedenen Wert für  $k \rightarrow \infty$ . Der Grenzwert  $k \rightarrow \infty$  wird recht gut durch den Zusammenhang

$$a(k \rightarrow \infty, m) \simeq a_\infty (1 + m/m_c)^{-1/4} \quad (4.30)$$

mit  $a_\infty$  aus Glg. (4.29) und  $m_c \simeq 1.54$  wiedergegeben.

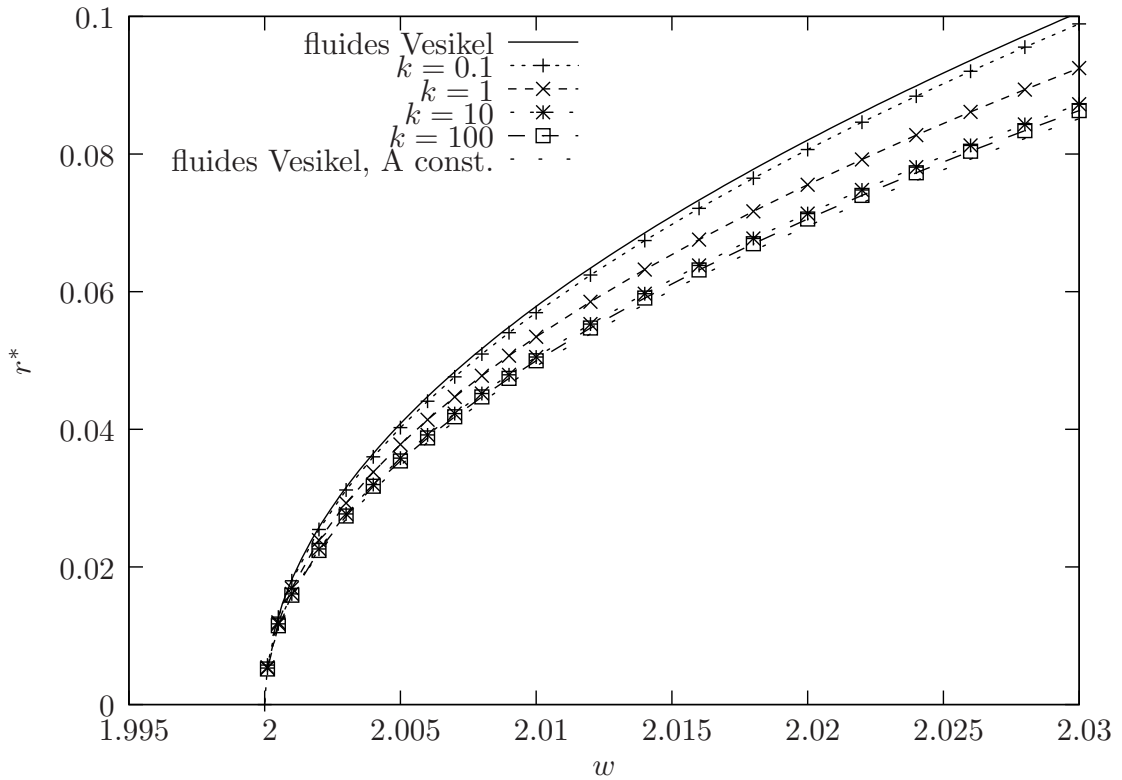


Abbildung 4.3: Grenzfall fluide Vesikel. Kontaktradius  $r^*$  in Abhängigkeit vom Kontaktpotential  $w$  für verschiedene  $k$  und  $m = 0$ . Für große  $k$  nähert sich der Kontaktradius dem für fluide Vesikel mit konstanter Fläche (Kurve ganz unten). Für kleine  $k$  nähert sich der Kontaktradius dem für fluide Vesikel ohne Zwangsbedingung an die Fläche (Kurve ganz oben).

Die Daten für die Amplitude für beliebiges  $k$  und  $m$  fallen beinahe auf eine Masterkurve zusammen, wenn die elastischen Konstanten durch den (skalierten) zweidimensionalen Elastizitätsmodul

$$y \equiv \frac{4km}{k+m} \quad (4.31)$$

und das Poissonverhältnis

$$\sigma \equiv \frac{k-m}{k+m} \quad (4.32)$$

ausgedrückt werden. Abb. 4.5 veranschaulicht, daß die Amplitude  $a(y, \sigma)$  beinahe unabhängig von  $\sigma$  ist, solange  $y \gtrsim 6$ . Diese Bedingung ist erfüllt, wenn  $\min(k, m) \gtrsim 3$ . Für kleinere Werte von  $y$  wird die Amplitude umso größer, je kleiner  $\sigma$  ist. Alle Kurven haben denselben Grenzwert  $a(y \rightarrow 0, \sigma) = 0.58$  mit Ausnahme der Kurve für  $\sigma = 1$ . Die beiden Fälle  $k \rightarrow \infty$  und  $m = 0$  korrespondieren beide zu  $\sigma = 1$ . Im ersten Fall gilt der Zusammenhang  $y = 4m$

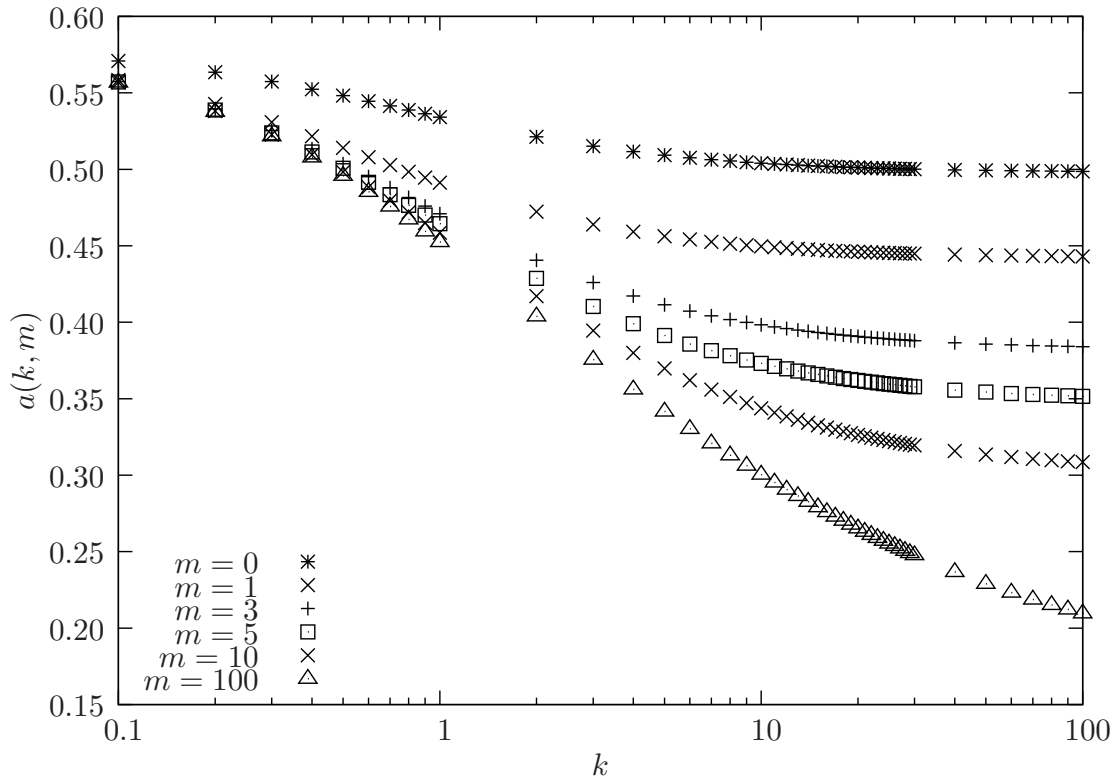


Abbildung 4.4: Amplitude  $a(k, m)$  des Kontaktradius' (4.28) als Funktion des skalierten Kompressionsmoduls  $k$  für verschiedene Werte des skalierten Schermoduls  $m$ . Die Abszisse ist logarithmisch aufgetragen.

und die Amplitude kann direkt aus Glg. (4.30) berechnet werden. Im zweiten Fall ist  $y$  stets null und die Amplitude variiert von  $a_0$  bis  $a_\infty$  für zunehmende Werte von  $k$ .

An die Daten in Abb. 4.5 lässt sich der Zusammenhang

$$a(y, \sigma) \simeq \frac{a_\infty}{(1 + y/y_c)^{1/4}} + \frac{a_0 - a_\infty}{(1 + y/\hat{y})^b}. \tag{4.33}$$

mit  $\hat{y} = 1.85(1 - \sigma) + 5.58(1 - \sigma)^3$  und  $b = 0.98 + 1.42(1 - \sigma) + 2.71(1 - \sigma)^3$  anpassen. Der erste Term in Glg. (4.33) beruht auf dem oben diskutierten inkompressiblen Fall (4.30) mit dem kritischen Wert  $y_c \simeq 6.14$ . Die Abweichungen für kleine  $y \leq 6$  sind in dem zweiten Term enthalten. Dieser Zusammenhang gibt die numerischen Daten in Abb. 4.5 mit maximal 2% Abweichung wieder.

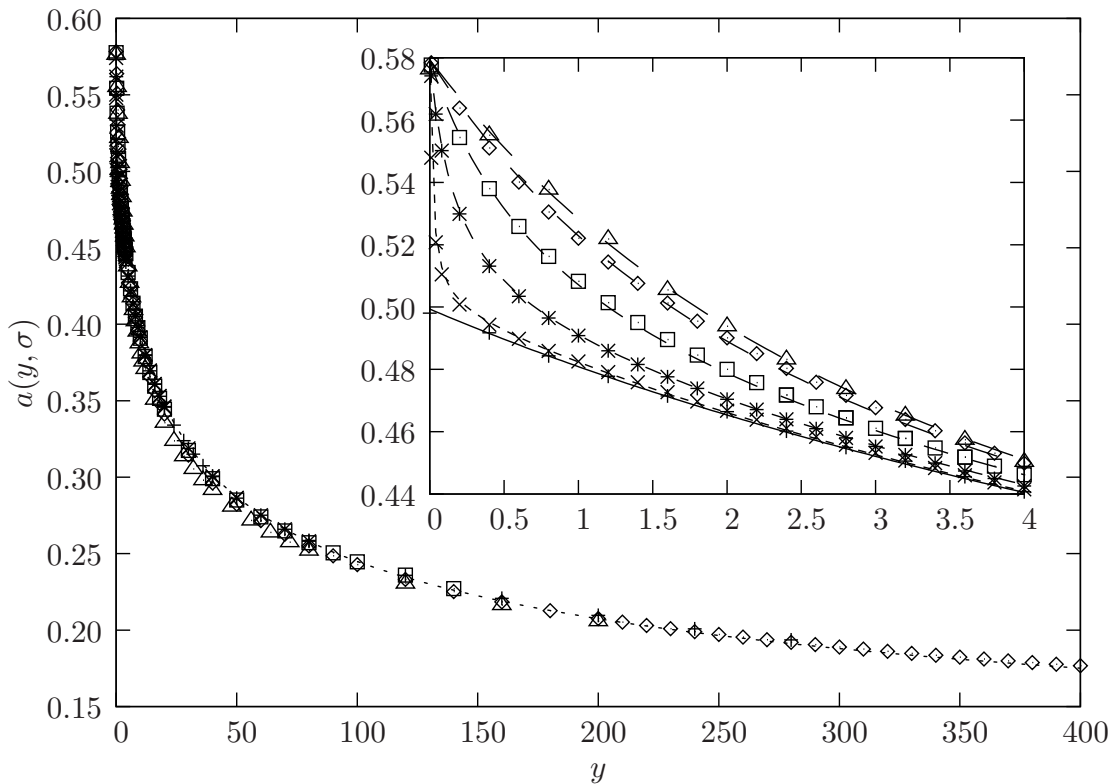


Abbildung 4.5: Amplitude  $a(y, \sigma)$  als Funktion des skalierten Elastizitätsmoduls  $y$  für verschiedene Werte des Poissonverhältnisses  $\sigma$ :  $\sigma = -1$  ( $\triangle$ ),  $\sigma = 0$  ( $\diamond$ ),  $\sigma = 0.6$  ( $\square$ ),  $\sigma = 0.9$  ( $*$ ),  $\sigma = 0.99$  ( $\times$ ),  $\sigma = 1$  ( $+$ ). Für  $y \gtrsim 6$  fallen die Daten beinahe auf eine Masterkurve zusammen. Für  $y \lesssim 6$  tritt eine stärkere Abhängigkeit von  $\sigma$  auf. Die durchgezogenen Linien sind Fits an die Daten nach Glg. (4.33).

#### 4.5.4 Vergleich mit experimentellen Daten

Die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse können nun mit experimentellen Daten verglichen werden. Kürzlich wurde von Elsner et al. [41] die Adhäsion von polyelektrolyten Mehrschichtkapseln (PMCs) auf einer Glasoberfläche untersucht. PMCs können mit sehr gut definierter Wandstärke, Radius und Oberflächenenergie hergestellt werden. Sie sind deshalb ein ideales System, um die Adhäsionseigenschaften von Mikrokapseln experimentell zu untersuchen. Der Herstellungsprozeß ist in Kapitel 2.1.1 beschrieben.

In dem Experiment wurden die Kontaktfläche und die Form der adhärenierten Kapseln mit Reflexionsinterferenzkontrast-Mikroskopie rekonstruiert. Sind die beiden elastischen Parameter Elastizitätsmodul und Poissonverhältnis bekannt, kann man die Stärke des Kontaktpotentials durch Anpassen von Datenpunkten des Kontaktradius' als Funktion der Wandstärke bei festem Kap-

selradius bestimmen. Andererseits läßt sich das Kontaktpotential auch durch Anpassen von Datenpunkten des Kontaktradius' als Funktion des Kapselradius' bei fester Wandstärke ermitteln.

Für dünne isotrope Schalen mit der Wandstärke  $h$  und dem dreidimensionalen Elastizitätsmodul  $Y_3$  sind die zweidimensionalen Parameter durch

$$Y = Y_3 h \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{Y_3 h^3}{12(1 - \sigma^2)} \quad (4.34)$$

gegeben [35,87]. Wir können nun die Glg. (4.28) für den Kontaktradius wieder auf dimensionsbehaftete Größen umschreiben und erhalten für große Werte von  $y$

$$R^* \approx a_\infty (12(1 - \sigma^2)y_c)^{1/4} \left( \frac{R_0^3}{Y_3 h^2} \right)^{1/2} (W - W_c)^{1/2} \quad (4.35)$$

mit

$$W_c \equiv \frac{Y_3 h^3}{6(1 - \sigma^2)R_0^2} \quad (4.36)$$

für das kritische Kontaktpotential. Die Beschränkung auf große Werte von  $y$  ist gerechtfertigt, denn in diesem Experiment beträgt

$$y = 12(1 - \sigma^2) \frac{R_0^2}{h^2} \simeq 10^6.$$

Zunächst wird das Modell mit den Messungen für Kapseln mit fester Wandstärke  $h = 25.4$  nm und veränderlichem Kapselradius  $R_0$  und Kontaktradius  $R^*$  verglichen. In Abb. 4.6 werden die experimentellen Daten aus Ref. [41] gezeigt. Für typische Werte von  $R^*$  und  $R_0$  aus dem Experiment ergibt sich für  $w - w_c$  ein Wert in der Größenordnung 100. Deshalb kann für diesen Vergleich das kritische Kontaktpotential in Glg. (4.35) vollkommen vernachlässigt werden. Das Anpassen von  $R^*$  als Funktion von  $R_0$  für  $W_c = 0$  an die experimentellen Daten liefert für die Kombination des Kontaktpotentials, des Elastizitätsmoduls und des Poissonverhältnisses die Abschätzung

$$W \simeq \frac{Y_3}{(1 - \sigma^2)^{1/2}} \cdot (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-12} \text{ m.}$$

Werte für das Kontaktpotential lassen sich unter Zuhilfenahme von experimentellen Werten für die elastischen Parameter abschätzen. Der Elastizitätsmodul für das verwendete Material der Kapsel beträgt  $294 \pm 30$  MPa [25,57].

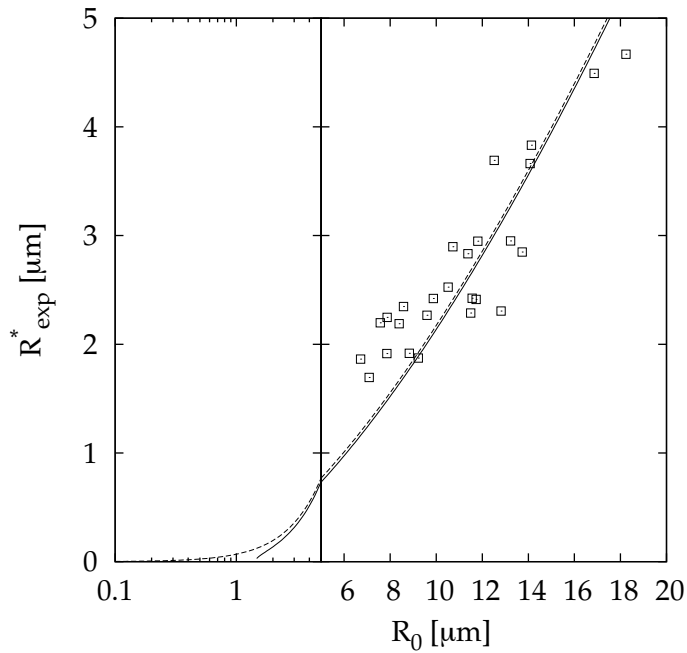


Abbildung 4.6: Vergleich der experimentellen Daten ( $\square$ , aus Ref. [41]) mit dem Fit von Glg. (4.35) mit  $W_c = 0$  (gestrichelte Linie) und mit dem Fit von Glg. (4.35) für einen endlichen Wert  $W_c = 9 \mu\text{J}/\text{m}^2$ , wie man ihn aus den experimentellen Daten mit den Parametern  $Y_3 = 294 \text{ MPa}$ ,  $h = 25.4 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 1/3$  und  $R_0 = 10 \mu\text{m}$  erhält (durchgezogene Linie). Man beachte, daß der linke Teil der Abbildung logarithmisch skaliert ist, um besser den Einfluß des kritischen Kontaktpotentials  $W_c$  darzustellen.

Der Wert in Ref. [41] ist deutlich zu hoch gegriffen und wird deshalb hier nicht verwendet. Der genaue Wert des Poissonverhältnisses ist unbekannt, liegt aber typischerweise zwischen  $1/3$  und  $1/2$ . Mit diesen Werten erhält man  $0.39 \text{ mJ}/\text{m}^2 \lesssim W \lesssim 0.52 \text{ mJ}/\text{m}^2$ . Die auf diese Weise erhaltene Stärke des Kontaktpotentials ist von derselben Größenordnung wie die in Ref. [41] angegebenen Werte.

In den Daten in Abb. 4.6 nimmt der Radius der Kapsel Werte zwischen 7 und  $18 \mu\text{m}$  an. Damit kann der kritische Wert des Kontaktpotentials auf 3 bis  $24 \mu\text{J}/\text{m}^2$  bestimmt werden. Beide Kurven  $R^*$  als Funktion von  $R_0$  für  $W_c = 0$  und für einen endlichen Wert von  $W_c$  sind zum Vergleich in Abb. 4.6 dargestellt.

Des weiteren wurde das Modell mit experimentellen Daten für Kapseln mit festem Radius  $R_0 = 10 \mu\text{m}$  verglichen. Der Kontaktradius  $R^*$  wurde als Funktion der Wandstärke  $h$  an die Daten angepaßt. Diese Daten sind hier nicht



abgebildet. Man erhält

$$W \simeq \frac{Y_3}{(1 - \sigma^2)^{1/2}} \cdot (1.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

in Übereinstimmung mit dem vorhergehenden Ergebnis.

## 4.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Form einer elastischen Mikrokapsel berechnet, welche sich durch ein Kontaktpotential an einer ebenen Fläche anlagert. Damit eine Adhäsion stattfinden kann, muß die Stärke des Kontaktpotentials einen kritischen Wert übersteigen. Dieser kritische Wert ist derselbe, der auch schon für die Adhäsion von fluiden Vesikeln gefunden wurde. Die im Vergleich zu fluiden Vesikeln zusätzliche Eigenschaft der Scherelastizität modifiziert den kritischen Wert also nicht. Findet die Anlagerung statt, wächst der Adhäsionsradius der Kapsel wurzelförmig mit der den kritischen Wert übersteigenden Kontaktpotentialstärke. Die Amplitude hängt nur von den elastischen Konstanten ab und wurde für den gesamten Parameterbereich bestimmt.

Weiterführend wäre es interessant, das einfache Kontaktpotential durch komplexere Kontaktmechanismen zu ersetzen. Die Adhäsion durch ein Potential endlicher Reichweite, ein Lennard-Jones-Potential, wurde bereits untersucht [73, 74]. Unbefriedigend hierbei ist jedoch, daß ein Potential mit einem anziehenden Teil von der Größenordnung der Kapsel gewählt wurde. Diese Annahme entspricht für Mikrokapseln oder biologische Zellen keiner realistischen physikalischen Situation. Eine Verbesserung wäre zur Erlangung physikalisch relevanterer Ergebnisse erstrebenswert.

Ein weiteres interessantes Problem bestünde darin, die Modellierung [67, 76] der Adhäsion von fluiden Vesikeln durch Ligand-Rezeptor-Bindungen um den Aspekt endlicher Scherelastizität zu ergänzen, da z. B. biologische Zellen mit einem Spektrin-Netzwerk (rote Blutkörperchen) Scherkräfte aufnehmen können. Mit einem solchen Ansatz könnte sowohl der Scherelastizität als auch komplexeren Bindungsmechanismen zwischen Kapsel und Substrat Rechnung getragen werden.



# 5 Mikrokapsel mit Punktkräften an den Polen

## 5.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird das Zusammendrücken einer kugelförmigen Kapsel durch punktförmig angreifende Kräfte an den Polen untersucht. Dabei sollen nur kleine Abweichungen aus der Kugelform betrachtet werden (quasisphärische Näherung). Da in diesem Fall die Form der deformierten Kapsel einer Kugel noch sehr ähnlich ist, bietet sich eine Entwicklung in Kugelflächenfunktionen an. Die Entwicklung in Kugelflächenfunktionen zusammen mit der Beschränkung auf kleine Auslenkungen erlaubt eine weitestgehend analytische Lösung des Problems. Sie kann auch als Vergleichsmöglichkeit für die numerische Lösung der Formgleichungen im nächsten Kapitel dienen. Die Entwicklung in Kugelflächenfunktion im Rahmen der quasisphärischen Näherung wurde bei fluiden Vesikeln bereits mehrfach eingesetzt [88–91] und auch für die Untersuchung des Skalenverhaltens von Vesikeln benutzt, deren Membranen mit einem Filamentnetzwerk durchzogen sind [92].

Für das Zusammendrücken von Kugelschalen durch angreifende Punktkräfte gibt es im Rahmen der Schalentheorie für kleine Deformationen analytische Rechnungen von Reissner [63, 64]. Später wurde von Koiter [65] die Deformation einer Kugelschale durch an den Polen angreifende Punktkräfte untersucht. Das Ergebnis von Koiter ist in erster Näherung mit dem von Reissner identisch. Die dabei auftretenden Gleichungen haben Ähnlichkeiten mit den Gleichungen, die in diesem Kapitel aufgestellt werden, denn auch sie benutzen Kugelflächenfunktionen (bzw. bei rotationssymmetrischen Problemen deren Verwandte, die Legendre-Polynome) zur Darstellung der Abweichungen von der Kugelform. Allerdings basiert die Lösungsidee nicht auf einer

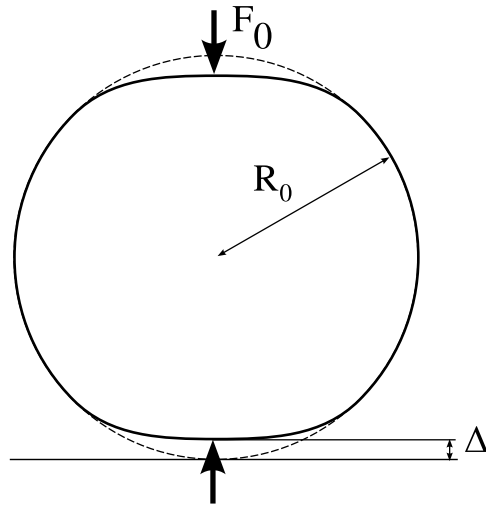


Abbildung 5.1: Zusammendrücken einer anfänglich kugelförmigen Kapsel mit Radius  $R_0$  durch Punktkräfte an den Polen.

Minimierung der freien Energie der Schale sondern auf dem Ausbalancieren aller Spannungen und Biegemomente. Beide Prinzipien sollten bei der Verwendung desselben Zusammenhangs zwischen Verzerrungen und Spannungen äquivalent sein. Die analytischen Rechnungen nach Reissner können den Übergang zu fluiden Vesikeln jedoch nicht beschreiben.

## 5.2 Energie der Kapsel

In diesem Abschnitt soll der Ausdruck für die Energie der Kapsel hergeleitet werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sollen in diesem Kapitel ausschließlich kleine Verformungen betrachtet werden. Deshalb werden hier alle Terme bis zur quadratischen Ordnung in den Verschiebungen  $\alpha$  und  $\beta$  (vgl. Abschnitt 3.2.4) entwickelt, höhere Terme werden vernachlässigt.

Mit der Annahme  $\alpha, \beta, \alpha', \beta' \ll R_0$  erhält man als Entwicklung für die beiden Hauptkrümmungen  $C_1$  (3.31) und  $C_2$  (3.32)

$$C_1 \approx \frac{1}{R_0^2}(R_0 - \alpha - \alpha' \cot \theta) \quad \text{und} \quad C_2 \approx \frac{1}{R_0^2}(R_0 - \alpha - \alpha''),$$

für die Elemente des Verzerrungstensors  $u_j^i$  (3.28)

$$u_1^1 \approx \frac{1}{2}(\alpha + \beta \cot \theta) \quad \text{und} \quad u_2^2 \approx \frac{1}{2}(\alpha + \beta')$$

und für das Flächenelement (3.30)  $dA \approx R_0^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ . Es sei daran erinnert, daß alle Größen nur von der Variable  $\theta$  abhängen und der Apostroph ' mithin die Ableitung nach  $\theta$  bedeutet. Mit den Ersetzungen

$$a \equiv \alpha/R_0, \quad b \equiv \beta/R_0 \quad (5.1)$$

werden die Verschiebungen dimensionslos und es können die Ausdrücke für die Energien der Biegung und Dehnung geschrieben werden:

$$\mathcal{F}_K = \frac{\kappa}{2} \oint dA \frac{1}{R_0^2} (-2a - a' \cot \theta - a'')^2$$

und

$$\mathcal{F}_D = \frac{1}{2} \oint dA (K(2a + b \cot \theta + b')^2 + \mu(b' - b \cot \theta)^2).$$

Skaliert man die Ausdrücke für die Energien mit  $\kappa$  und führt eine neue Funktion  $c$  mit  $b = c'$  ein, kann man die Verformungsenergie  $\mathcal{F} = \mathcal{F}_K + \mathcal{F}_D$  der Schale in skaliertem Form als

$$\mathcal{F}/\kappa = \frac{1}{2} \oint d\Omega [(-2a + L^2 a)^2 + k(2a - L^2 c)^2 + m((L^2 c)^2 - 4c'c'' \cot \theta)] \quad (5.2)$$

schreiben. Dabei bedeutet  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  und

$$k \equiv \frac{KR_0^2}{\kappa}, \quad m \equiv \frac{\mu R_0^2}{\kappa} \quad (5.3)$$

sind der dimensionslose Kompressions- bzw. Schermodul. Die Glg. (5.2) ist jetzt dimensionslos. Der Operator

$$L^2 = - \left( \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)$$

ist das Quadrat des Drehimpulsoperators  $L$  [93,94] für rotationssymmetrische Probleme bzgl.  $\varphi$ . Die Eigenfunktionen des Operators  $L^2$  sind Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(\Omega)$  mit den Eigenwerten  $l(l+1)$ , d. h.

$$L^2 Y_{lm}(\Omega) = l(l+1) Y_{lm}(\Omega). \quad (5.4)$$

Wird die Variable  $m$  als Faktor verwendet, bezeichnet sie den skalierten Schermodul, bei Kugelflächenfunktionen tritt sie dagegen nur als Index auf. Eine Verwechslung beider Fälle ist damit ausgeschlossen.

### 5.3 Entwicklung in Kugelflächenfunktionen

Da die unverformte Schale eine Kugel ist, bietet sich die Entwicklung von  $a$  und  $c$  in Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(\Omega)$  an. Umfangreiche Informationen über Kugelflächenfunktionen findet man unter anderem in [93, 94]. Im Anhang C.1 wird eine kurze Einleitung gegeben. Weil hier nur bzgl.  $\varphi$  rotations-symmetrische Formen betrachtet werden sollen, gilt für den Index  $m = 0$ . Weiterhin soll eine Symmetrie bezüglich der oberen und der unteren Halbkugel bestehen. Dann müssen alle Koeffizienten mit ungeraden Werten von  $l$  verschwinden. Der Grund dafür liegt darin, daß Kugelflächenfunktionen mit geradem  $l$  symmetrisch, mit ungeradem  $l$  hingegen antisymmetrisch im Intervall  $0 \leq \theta \leq \pi$  sind.

Setzt man die Entwicklungen

$$a(\theta) = \sum_l a_l Y_{l0}(\theta), \quad c(\theta) = \sum_l c_l Y_{l0}(\theta) \quad (5.5)$$

in Glg. (5.2) ein, erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{F}/\kappa = & \frac{1}{2} \oint d\Omega \left[ \left( -2 \sum_l a_l Y_{l0}(\Omega) + \sum_l l(l+1) a_l Y_{l0}(\Omega) \right)^2 \right. \\ & + k \left( 2 \sum_l a_l Y_{l0}(\Omega) - \sum_l l(l+1) c_l Y_{l0}(\Omega) \right)^2 \\ & \left. + m \left( \sum_l l(l+1) c_l Y_{l0}(\Omega) \right)^2 \right] \\ & - \frac{1}{2} \oint d\Omega 4m c'' c' \cot \theta \end{aligned} \quad (5.6)$$

Der letzte Term wurde noch nicht in Kugelflächenfunktionen entwickelt, weil er sich nicht mit Hilfe des Operators  $L^2$  schreiben läßt. Man beachte, daß  $Y_{l0}(\Omega) = Y_{l0}^*(\Omega)$  gilt. Unter Ausnutzung der Orthogonalitätsrelation

$$\oint d\Omega Y_{lm}(\Omega) Y_{l'm'}^*(\Omega) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

liefert das Integral über die Paare von Kugelflächenfunktionen nur die Werte 0 oder 1, abhängig davon, welche Kombinationen der Indizes  $l, l'$  auftreten (hier ist der Index stets  $m = m' = 0$ ). Genau aus diesem Grund läßt sich das Problem in quadratischer Ordnung in  $a$  und  $b$  (bzw.  $c$ ) für den rotationssymmetrischen Fall analytisch lösen. Nach Umformen des letzten Integrals in Glg.

(5.6) wie im Anhang C.2 beschrieben, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(a_l, c_l)/\kappa = \frac{1}{2} \sum_l [ & ((l-1)^2(l+2)^2 a_l^2 \\ & + k(a_l^2 + 4l(l+1)a_l c_l + l^2(l+1)^2 c_l^2) \\ & - m c_l^2(l-1)l(l+1)(l+2)] . \end{aligned} \quad (5.7)$$

Diese Gleichung stimmt mit dem in Ref. [92] hergeleiteten Ausdruck für die freie Energie im Falle rotationssymmetrischer Probleme überein.

Ganz allgemein führt die Variation der Funktionen  $a$  und  $c$  zu einer Variation der Verformungsenergie

$$\delta \mathcal{F}_l/\kappa = \sum_l \left( \frac{\partial(\mathcal{F}_l/\kappa)}{\partial a_l} \delta a_l + \frac{\partial(\mathcal{F}_l/\kappa)}{\partial c_l} \delta c_l \right). \quad (5.8)$$

Dabei ist mit  $\mathcal{F}_l$  die Funktion  $\mathcal{F}(a_l, c_l)$  aus Glg. (5.7) bezeichnet.

Nun soll an der Kugel eine äußere Last  $\mathbf{P}$  (mit der Dimension Kraft je Fläche) angreifen, an die im Moment nur Rotationssymmetrie bzgl. der  $z$ -Achse als Bedingung gestellt wird. Durch die externe Last wird die Arbeit

$$Q = \oint dA \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}_Q$$

verrichtet, wobei  $\mathbf{R}_Q = \alpha \mathbf{e}_r + \beta \mathbf{e}_\theta$  die Verschiebung der Kapselwand durch die Last darstellt. Division durch  $\kappa$ , die Substitutionen (5.1) und

$$\mathbf{r}_Q \equiv \mathbf{R}_Q/R_0 = a \mathbf{e}_r + c' \mathbf{e}_\theta, \quad \mathbf{p} \equiv \mathbf{P}R_0^3/\kappa \quad (5.9)$$

führen auf

$$\begin{aligned} q \equiv \frac{Q}{\kappa} &= \oint d\Omega \frac{\mathbf{P}R_0^3}{\kappa} \cdot \frac{\mathbf{R}_Q}{R_0} \\ &= \oint d\Omega \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_Q. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Alle Größen in Glg. (5.10) sind dimensionslos. Mit Glg. (5.9), den Definitionen

$$p^\perp \equiv \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_r \quad \text{und} \quad p^\parallel \equiv \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_\theta$$

sowie der Entwicklung

$$p^\perp(\theta) = \sum_l p_l^\perp Y_{l0}(\theta) \quad \text{und} \quad p^\parallel(\theta) = \sum_l p_l^\parallel Y_{l0}(\theta) \quad (5.11)$$

erhält man durch Integrieren über Paare von Kugelflächenfunktionen für die dimensionslose Arbeit den Ausdruck

$$q = \sum_l \left( p_l^\perp a_l + p_l^\parallel c_l \right). \quad (5.12)$$

Die Variation der Verschiebungen führt zu einer Variation der dadurch verrichteten Arbeit:

$$\delta q = \sum_l \left( p_l^\perp \delta a_l + p_l^\parallel \delta c_l \right). \quad (5.13)$$

Bis jetzt wurden Ausdrücke für die Verformungsenergie und die Arbeit durch eine äußere Last gefunden, die beide Funktionen der Normal- und Tangentialverschiebungen  $a_l$  und  $c_l$  sind. Da die Verformung durch die äußere Last hervorgerufen wird, muß die Variation der Verformungsenergie gleich der Variation der durch die Last geleisteten Arbeit sein, also  $\delta \mathcal{F}/\kappa = \delta q$ . Setzt man die Ausdrücke (5.8) und (5.13) gleich, erhält man für eine Mode  $l$  die Gleichung

$$0 = \left( \frac{\partial(\mathcal{F}/\kappa)}{\partial a_l} - p_l^\perp \right) \delta a_l + \left( \frac{\partial(\mathcal{F}/\kappa)}{\partial c_l} - p_l^\parallel \right) \delta c_l.$$

Diese Gleichung muß für jede Mode  $l$  erfüllt sein. Die Variationen  $\delta a_l$  und  $\delta c_l$  sind unabhängig voneinander, denn die Verschiebungen in Normal- und Tangentialrichtung stehen senkrecht aufeinander. Deshalb verbleiben zwei Gleichungen, die die Koeffizienten  $a_l$  und  $c_l$  der Verformung mit denen der externen Last  $p_l^\perp$  und  $p_l^\parallel$  verknüpfen:

$$p_l^\perp = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial a_l} = (l-1)^2(l+2)^2 a_l + k(4a_l - 2l(l+1)c_l) \quad (5.14)$$

$$p_l^\parallel = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial c_l} = k(-2l(l+1)a_l + l^2(l+1)^2 c_l - 4m(l-1)l(l+1)(l+2)c_l). \quad (5.15)$$

Bis jetzt wurden keine speziellen Annahmen über die Eigenschaften der äußeren Last gemacht, außer, daß sie rotationssymmetrisch bzgl. der  $z$ -Achse ist. Nun sei als Last eine Kraft angenommen, die punktförmig an beiden Polen der Kugel angreift und die Kugel zusammendrückt. Diese Last ist gegeben durch

$$\mathbf{p} = F_0 \mathbf{n}(\delta(\theta = 0, \varphi) + \delta(\theta = \pi, \varphi)) = \mathbf{p}^\perp.$$

Unter Ausnutzung der Identität

$$\oint d\Omega \delta(\Omega - \Omega_0) Y_{lm}^*(\Omega) = Y_{lm}^*(\Omega_0)$$



ergeben sich für die Koeffizienten der Kraft

$$\begin{aligned}
p_l^\perp &= \oint d\Omega \mathbf{p} \cdot \mathbf{n} = \oint d\Omega F_0 (\delta(\theta = 0, \varphi) + \delta(\theta = \pi, \varphi)) Y_{lm}^* \\
&= F_0 (Y_{l0}(\theta = 0, \varphi) + Y_{l0}(\theta = \pi, \varphi)) \\
&= F_0 \left( \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(0) + \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\pi) \right) \\
&= F_0 \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (1 + (-1)^l) \\
&= \begin{cases} 2F_0 \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} & l \text{ gerade} \\ 0 & l \text{ ungerade.} \end{cases} \tag{5.16}
\end{aligned}$$

Hier sind  $P_l$  die Legendre-Polynome der Ordnung  $l$ . Alle Koeffizienten  $p_l^\parallel$  müssen für eine senkrecht zur Membran angreifende Kraft verschwinden. Von jetzt an gelte deshalb  $p_l^\parallel = 0$  und die  $p_l^\perp$  werden  $p_l$  genannt. Das Verschwinden von  $p_l^\parallel$  führt zu einer Kopplung der Moden  $a_l$  und  $c_l$  in Glg. (5.15). Sind die Koeffizienten der Kraft bekannt, können nun die Koeffizienten der Verschiebungen berechnet werden. Löst man die Gleichungen. (5.14) und (5.15) nach  $a_l$  und  $c_l$  auf, erhält man

$$\begin{aligned}
a_l &= p_l \frac{kl(l+1) + m(l-1)(l+2)}{(l-1)(l+2)} \times \\
&\quad \times \frac{1}{k(l-1)l(l+1)(l+2) + m(l-1)^2(l+2)^2 + 4km}, \tag{5.17}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_l &= p_l \frac{2k}{(l-1)(l+2)} \times \\
&\quad \times \frac{1}{k(l-1)l(l+1)(l+2) + m(l-1)^2(l+2)^2 + 4km}. \tag{5.18}
\end{aligned}$$

## 5.4 Ergebnisse

### 5.4.1 Amplitude der Kraft

Die skalierte Eindringtiefe  $\delta \equiv \Delta/R_0$  am Nordpol (siehe Abb. 5.1) ist durch die Verschiebung in Normalenrichtung  $a(\theta = 0)$  gegeben. Sie kann unter Ver-

wendung von Glg. (5.17) durch

$$\begin{aligned}
\delta &= a(\theta = 0) = \sum_l a_l Y_{10}(\theta = 0) = \sum_l a_l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot 1 \\
&= \sum_{l=0,2,4,\dots} \underbrace{2F_0 \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}}_{p_l} \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \times \\
&\quad \times \frac{kl(l+1) + m(l-1)(l+2)}{(l-1)(l+2) [k(l-1)l(l+1)(l+2) + m(l-1)^2(l+2)^2 + 4km]} \\
&= \frac{F_0}{2\pi} \sum_{l=0,2,4,\dots} \frac{2l+1}{(l-1)(l+2)} \times \\
&\quad \times \frac{kl(l+1) + m(l-1)(l+2)}{k(l-1)l(l+1)(l+2) + m(l-1)^2(l+2)^2 + 4km} \tag{5.19} \\
&\equiv a(k, m)F_0
\end{aligned}$$

berechnet werden. In der Summe müssen nur gerade Werte von  $l$  berücksichtigt werden, weil aufgrund der Symmetrie zwischen der oberen und der unteren Halbkugel für alle ungeraden Werte von  $l$  die Koeffizienten  $p_l$  verschwinden.

Der Wert  $F_0$  der Kraft ist linear proportional zur Eindrücktiefe  $\delta$ . Das muß auch so sein, denn am Anfang wurde ein Ansatz für die Energie gewählt, der quadratisch in den Verschiebungen  $a$  und  $b$  ist. Um die Amplitude  $a(k, m)$  zu bestimmen, muß die Summe (5.19) für verschiedene Werte der elastischen Parameter  $k$  und  $m$  gelöst werden.

### 5.4.2 Kapseln ohne Scherelastizität

Zunächst sei der spezielle Fall von Kapseln mit verschwindender Scherelastizität  $m = 0$  betrachtet. Die Glg. (5.19) vereinfacht sich dann zu

$$\begin{aligned}
\delta &= \frac{F_0}{2\pi} \left[ \frac{1}{4(1+k)} + \sum_{l=2,4,\dots}^{\infty} \frac{2l+1}{(l-1)^2(l+2)^2} \right] \\
&= \frac{F_0}{2\pi} \left[ \frac{1}{4(1+k)} + \frac{3+\pi^2}{36} \right] \equiv a(k, m=0)F_0. \tag{5.20}
\end{aligned}$$

Das Ergebnis der Summe

$$\sum_{l=2,4,\dots}^{\infty} \frac{2l+1}{(l-1)^2(l+2)^2} = \frac{3+\pi^2}{36}$$

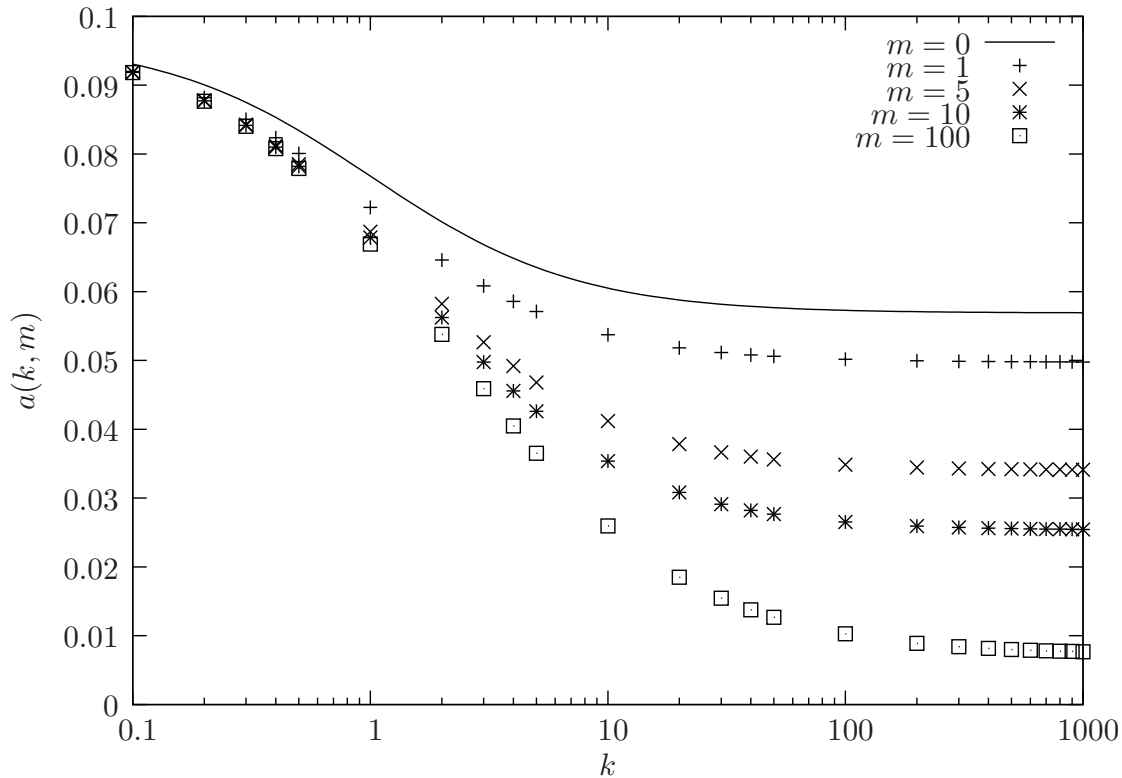


Abbildung 5.2: Amplitude  $a(k, m)$  als Funktion des Kompressionsmoduls  $k$  für verschiedene Werte des Schermoduls  $m$  im Bereich kleiner Deformationen. Die Kurve für  $m = 0$  entspricht der Amplitude aus Glg. (5.20). Die Abszisse ist logarithmisch skaliert.

wurde mit dem Computeralgebrasystem „Mathematica“ berechnet. Ein Blick auf Glg. (5.20) zeigt, daß die Amplitude für verschwindende Scherelastizität mit wachsendem  $k$  von

$$a_0 \equiv a(k = 0, m = 0) = \frac{12 + \pi^2}{72\pi} \simeq 0.097 \tag{5.21}$$

auf

$$a_\infty \equiv a(k \rightarrow \infty, m = 0) = \frac{3 + \pi^2}{72\pi} \simeq 0.057 \tag{5.22}$$

fällt.

### 5.4.3 Elastische Kapseln

Berechnet man die Summe in Glg. (5.19) für verschiedene Werte von  $k$  und  $m$ , kann man daraus die Amplitude  $a(k, m)$  der Kraft ableiten. In Abb. 5.2 ist  $a(k, m)$  als Funktion von  $k$  für verschiedene feste Werte von  $m$  dargestellt.

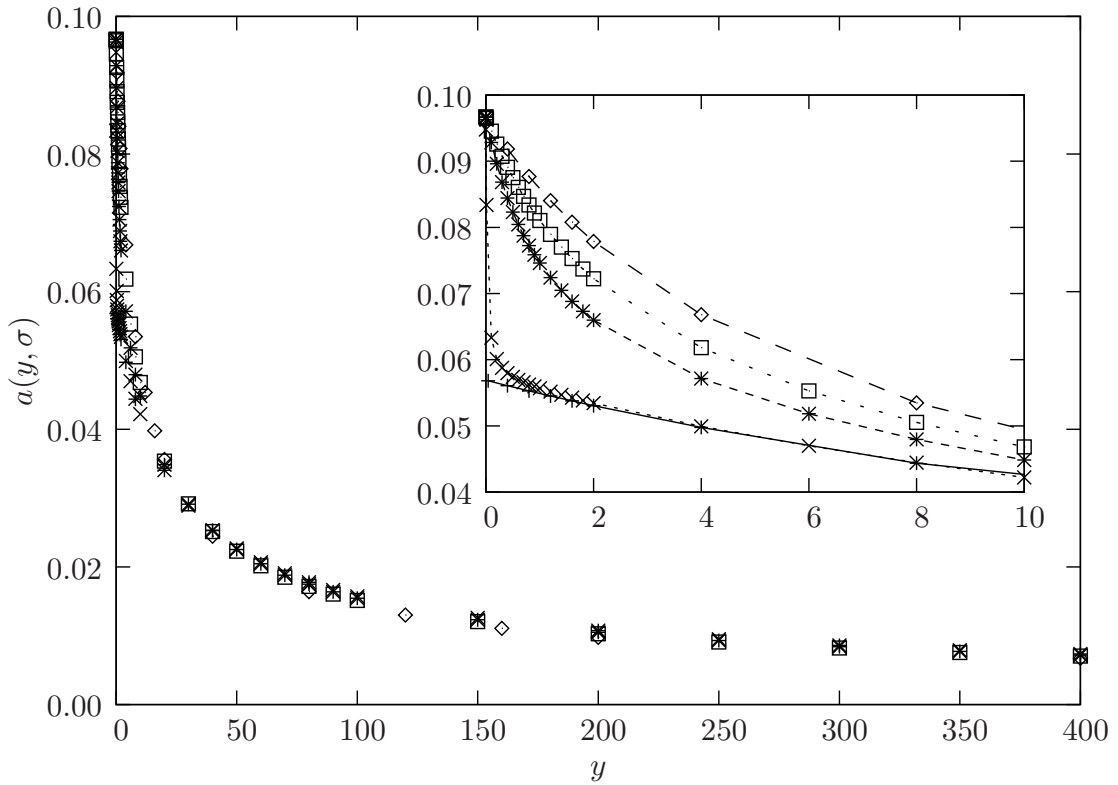


Abbildung 5.3: Amplitude  $a(y, \sigma)$  als Funktion des skalierten Elastizitätsmoduls  $y$  für verschiedene Werte des Poissonverhältnisses  $\sigma$ :  $\sigma = 1$  (+),  $\sigma = 0.99$  ( $\times$ ),  $\sigma = 0.5$  (\*),  $\sigma = 0.0$  ( $\square$ ),  $\sigma = -1.0$  ( $\diamond$ ). Für  $y \gtrsim 10$  fallen alle Punkte fast auf eine Kurve zusammen. Die durchgezogenen Linien dienen nur der besseren Lesbarkeit.

Für  $k = 0$  erreichen alle Werte der Amplitude  $a(k, m)$  unabhängig von  $m$  denselben Wert  $a_0$  aus Glg. (5.21). Mit steigenden Werten von  $k$  nimmt die Amplitude ab und erreicht für  $k \rightarrow \infty$  einen endlichen Wert. Dieser fällt mit zunehmenden Werten von  $m$  ab. Genauso fallen die Werte von  $a(k, m)$  für konstante Werte von  $k$  mit wachsendem  $m$  ab und erreichen für  $m \rightarrow \infty$  einen endlichen Wert, welcher mit steigenden Werten von  $k$  abnimmt. Wenn sowohl  $k$  als auch  $m$  gegen  $\infty$  gehen, hat die Amplitude den Wert null. Ersetzt man  $k$  und  $m$  durch die neuen Parameter

$$y = 4 \frac{km}{k+m} \text{ (Elastizitätsmodul)} \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{k-m}{k+m} \text{ (Poisson-Zahl),}$$

so fallen die Daten aus Abb. 5.2 fast vollständig auf eine Kurve zusammen. Die Amplitude  $a(y, \sigma)$  ist in Abb. 5.3 dargestellt. An diese Daten kann man für den Grenzfall  $k \rightarrow \infty$ , d. h.  $\sigma = 1$ , die Funktion

$$a(y, \sigma) = a_0 \cdot (1 + y/y_c)^\nu \quad (5.23)$$

mit  $a_0$  aus Glg. (5.21),  $y_c \simeq 16.3$  und  $\nu \simeq -0.64$  anpassen.

Reissner [63, 64] hat für dieselbe Art der Deformation bei dünnen Schalen zwischen der Kraft  $F$  und der Eindrücktiefe  $\Delta$  den Zusammenhang

$$F = \frac{4Y_3 h^2}{R_0 \sqrt{3(1 - \sigma^2)}} \Delta \quad (5.24)$$

berechnet. Dabei bezeichnet  $Y_3$  den Elastizitätsmodul in drei Dimensionen und  $h$  die Wandstärke der Kapsel. Mit den Ersetzungen

$$f \equiv \frac{FR_0}{\kappa}, \quad y \equiv \frac{Y_3}{\kappa}, \quad \kappa \equiv \frac{Y_3 h^3}{12(1 - \sigma^2)}, \quad \delta \equiv \frac{\Delta}{R_0}$$

erhält man daraus den dimensionslosen Ausdruck

$$\delta = \frac{1}{8\sqrt{y}} f, \quad (5.25)$$

welcher von der Poisson-Zahl unabhängig ist.

Die Amplitude aus der Rechnung mit Kugelflächenfunktionen in Glg. (5.19) und das (skalierte) Ergebnis nach Reissner (5.25) sind in Abb. 5.4 zum Vergleich jeweils als Reziprokes abgebildet, weil sich auf diese Weise das Verhalten für  $y \rightarrow 0$  besser darstellen läßt. Man erkennt, daß beide Graphen etwas voneinander abweichen. Qualitativ fällt auf, daß die hier berechnete reziproke Amplitude für  $y \rightarrow 0$  einen endlichen Grenzwert erreicht, während Reissners Rechnung eine reziproke Amplitude  $1/a = 8\sqrt{y}$  liefert, die in diesem Fall gegen Null geht. Für große Werte von  $y$  fallen beide Ergebnisse in Abb. 5.4 aufeinander. Das läßt sich auch analytisch belegen. Betrachtet man in Glg. (5.19) den Grenzfall  $y \rightarrow \infty$  und  $\sigma$  konstant, so liefert die reziproke Amplitude aus der Rechnung mit Kugelflächenfunktionen ebenfalls das Ergebnis  $a(y, \sigma) \rightarrow 1/(8\sqrt{y})$ . Im Anhang C.3 ist die Grenzwertbetrachtung für die Rechnung mit Kugelflächenfunktionen genauer nachzulesen. Für  $y \rightarrow \infty$  liefern beide Ergebnisse also denselben Grenzwert.

Da die Koeffizienten  $p_l$  (5.16) der Kraft bekannt sind, können die Koeffizienten  $a_l$  und  $c_l$  der Verschiebungen berechnet werden. Daraus ergeben sich die Verschiebungen  $a$  in Normalenrichtung und  $b$  in Tangentialrichtung zu

$$a(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l Y_{l0}(\theta) \quad (5.26)$$

$$b(\theta) = \frac{\partial c(\theta)}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{l=0}^{\infty} c_l Y_{l0}(\theta) \quad (5.27)$$

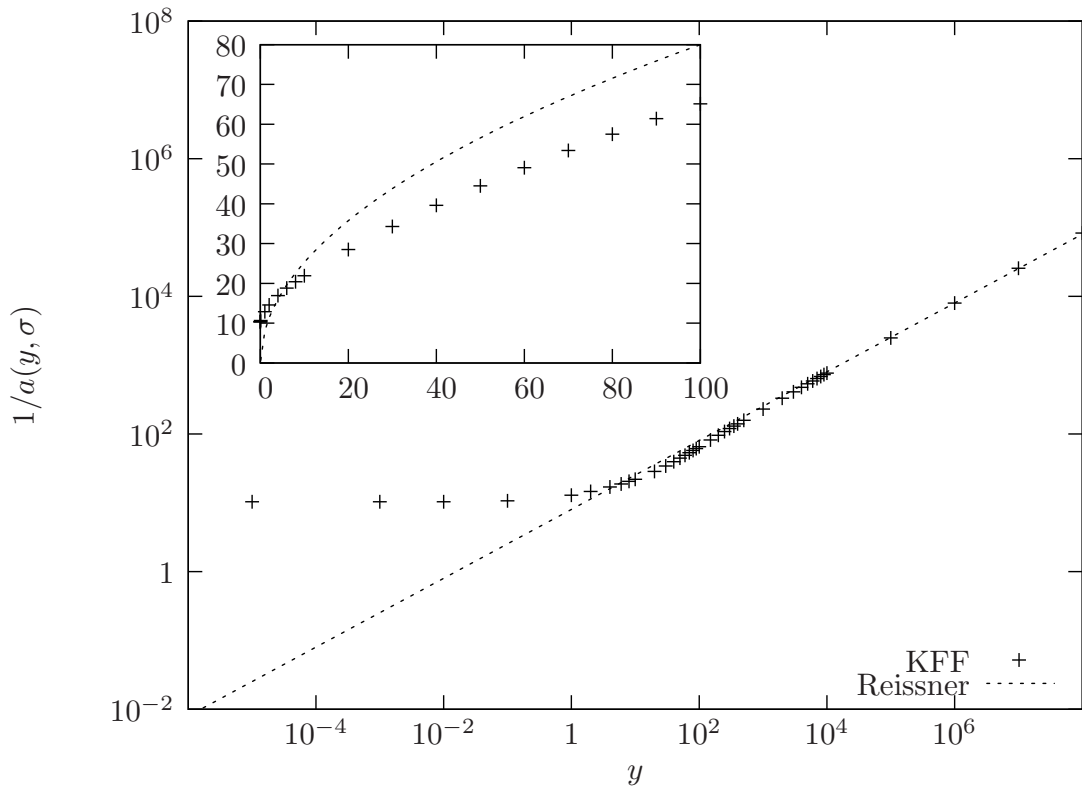


Abbildung 5.4: Vergleich der reziproken Amplituden aus der Rechnung mit Kugelflächenfunktionen (KFF) für  $\sigma = 1/3$  mit dem Ergebnis von Reissner, Glg. (5.25). Für  $y = 0$  wird die reziproke Amplitude  $1/a = 8\sqrt{y}$  nach Reissner null, während die reziproke Amplitude aus der Rechnung mit Kugelflächenfunktionen einen endlichen Wert annimmt. Für  $y \rightarrow \infty$  geht auch das numerisch berechnete Ergebnis (KFF) gegen  $8\sqrt{y}$ . Die Graphen sind im großen Bild doppellogarithmisch aufgetragen, im kleinen Bild linear.

für gerade Werte von  $l$ . Beispielhaft sind in Abb. 5.5 zwei Kurven  $a$  und  $b$  für verschiedene Werte von  $k$  und  $m$  dargestellt. Mit den Verschiebungen kann dann die Form der Kapsel berechnet werden. In Abb. 5.6 sind zwei Formen deformierter Kapseln im Vergleich zur Kugel dargestellt.

## 5.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Form einer Mikrokapsel berechnet, die punktförmig angreifenden und entgegengesetzt wirkenden Kräften an den Polen ausgesetzt ist. Durch eine Näherung des Ausdrucks für die freie Energie der Kapsel bis in quadratischer Ordnung in den Auslenkungen aus der Kugelform und

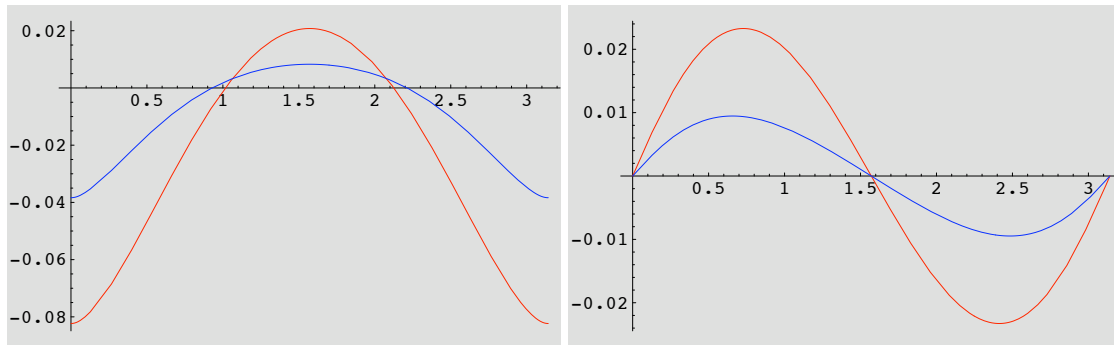


Abbildung 5.5: Normalenverschiebung  $a$  (links) und Tangentialverschiebung  $b$  (rechts) der deformierten Kapsel für  $k = 10$ ,  $m = 5$  (rote Kurve) und  $k = 50$ ,  $m = 25$  (blaue Kurve) für  $F_0 = -2$ . Es wurden Kugelflächenfunktionen bis  $l = 40$  in die Berechnung einbezogen.

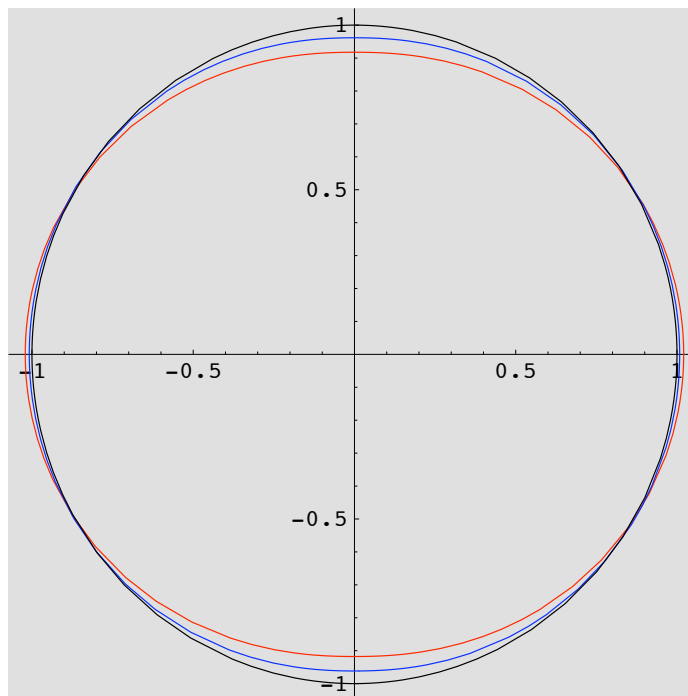


Abbildung 5.6: Form der deformierten Kapsel für  $k = 10$ ,  $m = 5$  (rote Linie) und  $k = 50$ ,  $m = 25$  (blaue Linie) für  $F_0 = -2$  im Vergleich zur Kugel (schwarze Linie). Für die deformierte Kapsel wurden die Kugelflächenfunktionen bis  $l = 40$  in die Berechnung einbezogen.

Entwicklung in Kugelflächenfunktionen kann die Form der Kapsel (fast) ausschließlich analytisch berechnet werden. Wie vorausgesetzt wurde, wächst die Eindrücktiefe linear mit der angreifenden Kraft. Die Amplitude hängt nur von elastischen Parametern ab und kann für beliebige Werte ermittelt werden.

Im Vergleich zum Ergebnis von Reissner [63, 64] gehen beide Amplituden für  $y \rightarrow \infty$  gegen denselben Grenzwert. Für  $y \rightarrow 0$  hingegen weichen beide Ergebnisse voneinander ab. Das Ergebnis von Reissner sagt voraus, daß für verschwindende Scherelastizität keine Kraft zum Zusammendrücken der Kapsel notwendig ist. Damit kann man ein fluides Vesikel zusammendrücken, ohne eine Kraft aufzuwenden. Reissners Ergebnis kann den Übergang zu fluiden Vesikeln also nicht beschreiben. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit hingegen sagt auch für fluide Vesikel eine endliche Kraft für das Zusammendrücken voraus.

Die Rechnung in diesem Kapitel ist nicht auf Punktkräfte an den Polen beschränkt. Für beliebig angreifende rotationssymmetrische Kräfte kann die Deformation der Kapsel berechnet werden, sofern die Kräfte in Kugelflächenfunktionen entwickelbar sind. Dazu ist auch keine Symmetrie bezüglich der Nord- und Südhalbkugel notwendig.



# 6 Mikrokapsel zwischen zwei Platten

## 6.1 Einleitung

In den letzten Jahren wurden vielfältige experimentelle Untersuchungen über die elastischen Eigenschaften von Mikrokapseln angestellt. Unter anderem wurde das Zusammendrücken von Mikrokapseln mit atomaren Kraftmikroskopen untersucht [23, 25, 30, 31, 53, 56, 57]. Bei diesen Untersuchungen wird die Eindringtiefe und die zum Zusammendrücken benötigte Kraft gemessen. Aus dem Zusammenhang zwischen Kraft und Eindringtiefe lassen sich Rückschlüsse auf die elastischen Eigenschaften der Kapseln ziehen.

Aus der Schalentheorie existieren für das Zusammendrücken von Kugelschalen mit einer Punktkraft an den Polen für dünne Schalen analytische Berechnungen. Flacht sich die Kugelkappe bei Belastung etwas ab, spricht man von schwacher Deformation. Beult sie sich hingegen ein, nennt man das starke Deformation. Beide Konfigurationen sind in Abb. 6.1 skizziert. Ist die Deformation schwach, so ist zwischen der aufgebrachten Kraft  $F$  und der Eindringtiefe  $\Delta$  nach Reissner [63, 64] der Zusammenhang

$$F = \frac{4Y_3 h^2}{R_0 \sqrt{3(1 - \sigma^2)}} \Delta \quad (6.1)$$

gegeben. Dabei sind  $Y_3$  der Elastizitätsmodul,  $h$  die Wandstärke der Schale und  $R_0$  deren Radius. Koiter [65] hat für die Deformation von Kugelschalen bei der Belastung durch Punktkräfte an den Polen einen Zusammenhang gefunden, dem das Ergebnis von Reissner in erster Näherung gleich ist.

Ist die Deformation stark, so lautet nach Pogorelov [95] der Zusammenhang

$$F \simeq 1.15 \cdot \frac{3\pi 2^{1/2}}{12^{3/4}} \cdot \frac{Y h^{5/2}}{R_0(1 - \sigma^2)} \Delta^{1/2}. \quad (6.2)$$

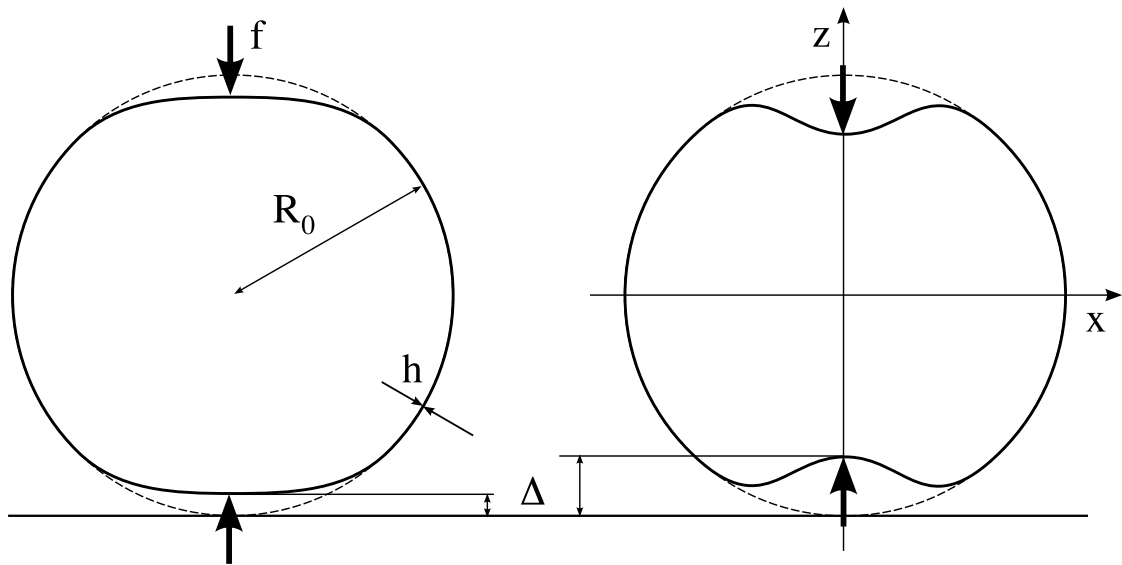


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der beiden Typen von Deformationen von Schalen unter dem Angreifen von Punktkräften: schwache Deformation (links) und starke Deformation (rechts, Einbeulen).

Pogorelov nahm an, daß bei dünnen Schalen im wesentlichen eine isometrische Inversion der Kugelkappe erfolgt und der Hauptanteil der Verformungsenergie in dem schmalen Randstreifen steckt, der den undeformierten Teil der Kugel mit der eingedrückten Kugelkappe verbindet. Analytische Berechnungen für dicke Kugelschalen ergeben, daß das Modell für dünne Schichten anwendbar sein sollte, wenn das Verhältnis von Schalenradius zu Wanddicke nicht geringer als 20 ist [96].

Das Drücken auf Mikrokapseln mit einer Spitze ist experimentell kaum möglich, weil die Kapsel von der Spitze punktiert wird. Motiviert durch die am Anfang des Kapitels erwähnten Experimente, die die mechanischen Eigenschaften von Mikrokapseln durch atomare Kraftmikroskopie untersuchen, soll in diesem Kapitel das Zusammendrücken von Kapseln durch zwei parallele Platten untersucht werden. Der Aufbau ist in Abb. 6.2 dargestellt. Die untersuchten Kapseln sollen *kein* konstantes Volumen besitzen, denn zumindest polyelektrolyte Mehrschichtkapseln besitzen eine permeable Membran, durch die bei Druck das im Inneren befindliche Wasser entweichen kann. Bei den AFM-Experimenten liegen die Kapseln auf einer ebenen Unterlage. Von oben wird mit einer Kugel darauf gedrückt, deren Radius ein Vielfaches des Kapselradius beträgt. Der Aufbau ist in Abb. 2.5 skizziert dargestellt. In erster

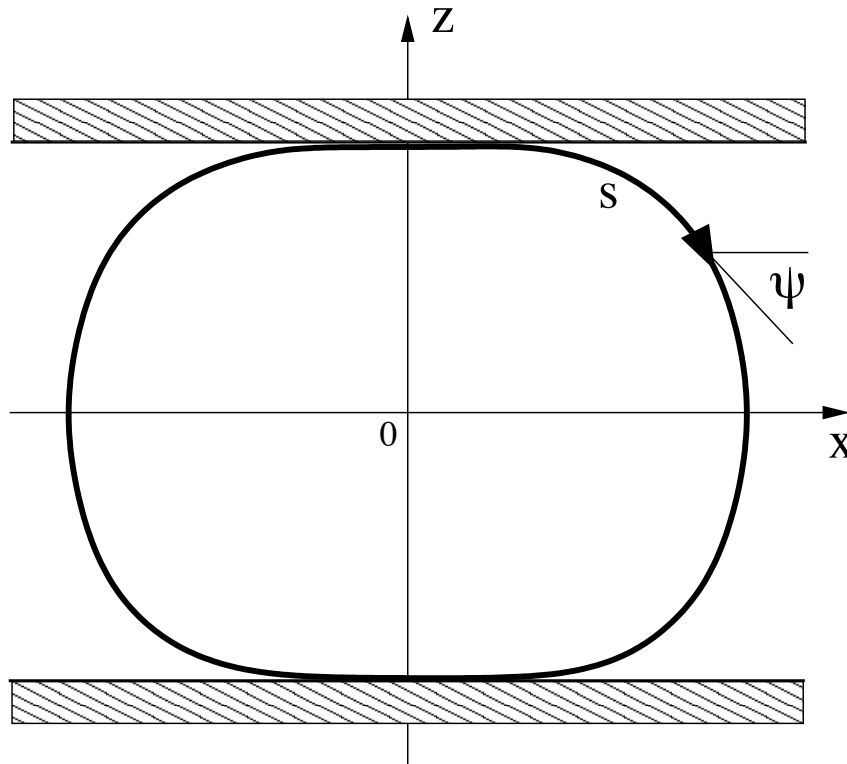


Abbildung 6.2: Eine Mikrokapselformung wird durch zwei Platten zusammengedrückt.

Näherung kann man annehmen, daß die Kapseln durch zwei parallele Platten zusammengedrückt werden. Für das Zusammendrücken einer Kugelschale mit Platten gibt es noch keine Theorie, die den Zusammenhang zwischen der Kraft und der Eindringtiefe beschreibt. Dies soll in diesem Kapitel untersucht werden.

## 6.2 Modell

Betrachtet sei eine zunächst kugelförmige Kapselformung mit Radius  $R_0$  als ein zweidimensionales Objekt, eingebettet im dreidimensionalen Raum. Dann läßt sich die Deformation der Kapselformung in die zwei Teile Biegung und Dehnung zerlegen. Jedem dieser beiden Teile läßt sich eine entsprechende Energie zuordnen, wie im Kapitel 2 beschrieben.

Um die Kapselformung zu verformen, soll sie von zwei parallelen Platten zusammengedrückt werden, siehe Abb. 6.2. Es wird angenommen, daß die Verformung rotationssymmetrisch bezüglich der  $z$ -Achse sei. Da das Material, aus

dem die Kapsel besteht, als isotrop angenommen wird (nur dann gilt auch das Hooke'sche Gesetz), muß sich auch bezüglich der oberen und unteren Halbkugel eine Symmetrie einstellen. Die beiden Platten werden modelliert durch ein abstoßendes Potential  $V(Z)$ , welches den Beitrag

$$\mathcal{F}_V = \oint dA V(Z) \quad (6.3)$$

zur Gesamtenergie leistet. Die Verwendung eines abstoßenden Potentials kommt der echten physikalischen Situation näher als eine harte Wand.

Anstatt ein abstoßendes Potential vorzugeben, besteht prinzipiell auch die folgende Möglichkeit. Werden die Platten mit einer konstanten Kraft  $F$  zusammengedrückt, wird die Kapsel verformt. Die Platten lassen sich dabei soweit zusammendrücken, bis die der Plattenbewegung entgegenwirkenden elastischen Kräfte der Kapsel so groß sind wie die Kraft  $F$ . Dann hat sich ein Kräftegleichgewicht eingestellt. Diese Gleichgewichtsposition der Platte sei durch  $Z^*$  gegeben. Beim Zusammendrücken der Platten wurde dann die Arbeit

$$W = 2F(R_0 - Z^*)$$

verrichtet. Der Faktor 2 ergibt sich aus der Tatsache, daß von zwei Platten die Arbeit verrichtet wird.

## 6.3 Herleitung der Formgleichungen

### 6.3.1 Energie der Kapsel

Das Aufstellen des Ausdrucks der Energie der Kapsel erfolgt analog zur Herangehensweise in den vorhergehenden Kapiteln. Im Gegensatz zu den Berechnungen zur Adhäsion – dort wurden ausdrücklich nur kleine Deformationen betrachtet – sollen hier auch größere Verformungen in Betracht gezogen werden. Deshalb wird hier zum Hochziehen des Index des Verzerrungstensors (3.19) der Tensor der *verzerrten* Metrik  $\hat{g}^{ij}$  benutzt. Für die Elemente des Verzerrungstensors erhält man dann

$$u_1^1 = 1 - \frac{R_0^2 \sin^2 \theta}{X(\theta)^2}, \quad u_2^2 = 1 - \frac{R_0^2}{S'(\theta)^2}.$$

Die Energie der Kapsel ist durch die drei Terme für die Biegung (3.38), die Dehnung (3.37) und das Potential (6.3) gegeben und lautet

$$\mathcal{F} = \oint dA \left\{ \frac{\kappa}{2} (2H - C_0)^2 + \frac{\lambda}{2} (u_l^i)^2 + \mu (u_k^i)^2 + V(Z) \right\} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta L. \quad (6.4)$$

Einsetzen der Ausdrücke für  $C_0, C_1, C_2$  und  $u_j^i$  liefert für die Lagrange-Funktion den Ausdruck

$$\begin{aligned} L = X S' & \left\{ \frac{\kappa}{2} \left( \frac{\Psi'}{S'} + \frac{\sin \Psi}{X} - C_0 \right)^2 + \frac{K}{8} \left( 2 - \frac{R_0^2 \sin^2 \theta}{X^2} + \frac{R_0^2}{S'^2} \right)^2 \right. \\ & \left. + \frac{\mu}{8} \left( \frac{R_0^2 \sin^2 \theta}{X^2} - \frac{R_0^2}{S'^2} \right)^2 + V(Z) \right\} \\ & + \Gamma(X' - S' \cos \Psi) + \Xi(Z' + S' \sin \Psi). \end{aligned} \quad (6.5)$$

Dabei sind  $X$  und  $Z$  die  $x$ - und  $z$ -Koordinaten eines Punktes auf der Kapsel,  $\Psi$  ist der Winkel zwischen dem Tangentialvektor entlang eines Meridians und der  $x$ -Achse,  $S$  ist die Bogenlänge vom Nordpol aus gemessen und  $K = \lambda + \mu$  ist der Kompressionsmodul. Die geometrischen Größen sind in Abb. 6.2 grafisch dargestellt. Die beiden Lagrange-Parameter  $\Gamma$  und  $\Xi$  stellen die Erfüllung der dazugehörigen geometrischen Nebenbedingungen sicher. Die Integration über  $\varphi$  liefert lediglich einen Faktor  $2\pi$ , da keine Größen von  $\varphi$  abhängen. Wenn man  $\mathcal{F}$  (6.4) durch  $\kappa$  teilt und die Ersetzungen

$$X(\theta) \equiv x(\theta)R_0, \quad Z(\theta) \equiv z(\theta)R_0, \quad S(\theta) \equiv s(\theta)R_0, \quad \Psi(\theta) \equiv \psi(\theta), \quad C_0 \equiv \frac{c_0}{R_0}$$

vornimmt, erhält man einen Ausdruck für die freie Energie in dimensionslosen Größen.

$$\mathcal{F}/\kappa = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \ell = 2\pi \int_0^\pi d\theta \ell \quad (6.6)$$

Die dazugehörige dimensionslose Lagrange-Funktion  $\ell \equiv L/\kappa$  lautet dann

$$\begin{aligned} \ell = x s' & \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\psi'}{s'} + \frac{\sin \psi}{x} - c_0 \right)^2 \right. \\ & \left. + \frac{k}{8} \left( 2 - \frac{\sin^2 \theta}{x^2} - \frac{1}{s'^2} \right)^2 + \frac{m}{8} \left( -\frac{\sin^2 \theta}{x^2} + \frac{1}{s'^2} \right)^2 + v(z) \right] \\ & + \gamma(x' - s' \cos \psi) + \xi(z' + s' \sin \psi) \end{aligned} \quad (6.7)$$

mit den dimensionslosen Größen

$$k \equiv \frac{KR_0^2}{\kappa}, m \equiv \frac{\mu R_0^2}{\kappa}, \gamma \equiv \frac{\Gamma R_0}{\kappa}, \xi \equiv \frac{\Xi R_0}{\kappa}, v(z) \equiv \frac{V(Z)R_0^2}{\kappa}. \quad (6.8)$$

Aufgrund der Symmetrie zwischen der oberen und der unteren Hälfte der Kapsel wird die Integration tatsächlich nur im Bereich  $0 \leq \theta \leq \pi/2$  ausgeführt werden. Für den fehlenden Bereich  $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$  erhält man die Lösung aus dem oberen Teil unter Beachtung der Symmetrie.

### 6.3.2 Externes Potential

Zur Simulation der Platte wird ein modifiziertes WCA-Potential [97]

$$v(z) = \begin{cases} \varepsilon + 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\tilde{\sigma}}{z - z_v - \alpha\tilde{\sigma}} \right)^{12} - \left( \frac{\tilde{\sigma}}{z - z_v - \alpha\tilde{\sigma}} \right)^6 \right] & z \geq z_v \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (6.9)$$

mit dem festen Wert  $\alpha = 2^{1/6}$  benutzt. Das Potential ist in Abbildung 6.3 grafisch dargestellt. Es hängt von den beiden Parametern  $\tilde{\sigma}$  und  $\varepsilon$  ab und ist durch die Randwerte

$$v(z = z_v) = 0 \quad \text{und} \quad v(z \rightarrow z_v + 2^{1/6}\tilde{\sigma}) \rightarrow \infty$$

charakterisiert. Die Breite des von Null verschiedenen Teils des Potentials beträgt  $2^{1/6}\tilde{\sigma}$ . Innerhalb dieses Bereichs wächst das Potential von Null auf Unendlich an. Eine Breite von Null würde einer echten harten Wand entsprechen. Der Parameter  $\varepsilon$  beeinflusst den Anstieg des Potentials. Für das WCA-Potential werden für alle Rechnungen die Parameter  $\tilde{\sigma} = 1/100$  und  $\varepsilon = 1/10$  gewählt. Dieser Wert von  $\tilde{\sigma}$  bedeutet, daß der „weiche“ Bereich an den Platten gerade einmal  $R_0/100$  beträgt und somit die Wand ausreichend hart simuliert wird (kleine Eindringtiefe in das abstoßende Potential). Der Wert von  $\varepsilon$  wurde so gewählt, daß das Problem numerisch lösbar bleibt, weil der Anstieg des abstoßenden Potentials nicht zu steil ist.

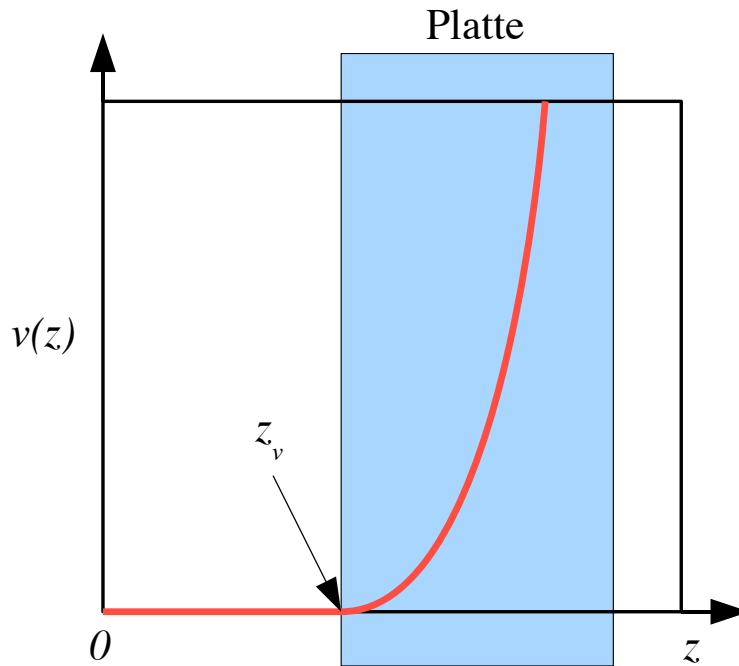


Abbildung 6.3: Zur Simulation der Platten als (fast) harte Wand wird ein modifiziertes WCA-Potential  $v(z)$  (6.9) benutzt.

### 6.3.3 Variationsrechnung

Die Kapsel wird die Form annehmen, bei der ihre Gesamtenergie  $\mathcal{F}$  minimal wird. Dazu muß die erste Variation

$$\delta\mathcal{F}/\kappa = 4\pi \left\{ \int_0^{\pi/2} d\theta \sum_i \left( \frac{\partial \ell}{\partial y_i} - \frac{d}{d\theta} \frac{\partial \ell}{\partial y'_i} \right) \delta y_i + \left( \sum_i \frac{\partial \ell}{\partial y'_i} \delta y_i + \frac{\partial \ell}{\partial \theta} \delta \theta \right)_0^{\pi/2} \right\} \quad (6.10)$$

mit  $y_i = \psi, x, z, s, \gamma, \xi$  verschwinden [85]. Dies führt auf die Euler-Lagrange-Gleichungen

$$0 = \frac{\partial \ell}{\partial y_i} - \frac{d}{d\theta} \frac{\partial \ell}{\partial y'_i} \quad \text{mit } y_i = \psi, x, z, s, \gamma, \xi$$

und die Variationsrandbedingungen

$$0 = \left( \sum_i \frac{\partial \ell}{\partial y'_i} \delta y_i \right)_0^{\pi/2}. \quad (6.11)$$

### 6.3.4 Formgleichungen

Die Euler-Lagrange-Gleichungen liefern als Formgleichungen das folgende gewöhnliche nichtlineare Differentialgleichungssystem 1. Ordnung

$$\psi' = u \quad (6.12)$$

$$u' = -\frac{u}{x}t \cos \psi + \frac{\gamma}{x}t^2 \sin \psi + \frac{\xi}{x}t^2 \cos \psi + \frac{\sin \psi \cos \psi}{x^2}t^2 + \frac{ut}{x^2} \underbrace{\frac{kA_1 + mA_2}{tx'}}_{B} \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} \gamma' = t & \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{u}{t} - c_0 \right)^2 - \frac{\sin^2 \psi}{2x^2} + V(z) \right. \\ & + \frac{k}{8} \left( -3 \frac{\sin^4 \theta}{x^4} - 2 \frac{\sin^2 \theta}{x^2} \left( \frac{1}{t^2} - 2 \right) + \left( \frac{1}{t^2} - 2 \right)^2 \right) \\ & \left. + \frac{m}{8} \left( -3 \frac{\sin^4 \theta}{x^4} + 2 \frac{\sin^2 \theta}{x^2 t^2} + \frac{1}{t^4} \right) \right\} \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$x' = t \cos \psi \quad (6.15)$$

$$\xi' = xt \frac{\partial V(z)}{\partial z} \quad (6.16)$$

$$z' = -t \sin \psi \quad (6.17)$$

$$s' = t \quad (6.18)$$

$$t' = \frac{t^2}{x^2} \cdot \frac{kA_1 + mA_2}{B} \quad (6.19)$$

mit

$$A_1 = -t \cos \theta \sin \theta \left( 2 - \frac{\sin^2 \theta}{x^2} + \frac{1}{t^2} \right) + x \cos \psi \left( 2 + \frac{\sin^2 \theta}{x^2} - \frac{1}{t^2} \right)$$

$$A_2 = (t \cos \theta \sin \theta - x \cos \psi) \left( \frac{\sin^2 \theta}{x^2} + \frac{1}{t^2} \right)$$

$$B = k \left( 2 - \frac{\sin^2 \theta}{x^2} - \frac{3}{t^2} \right) + m \left( \frac{\sin^2 \theta}{x^2} - \frac{3}{t^2} \right).$$

### 6.3.5 Randbedingungen

Die verschiedenen Variablen müssen noch bestimmte Randbedingungen erfüllen. Aufgrund der Symmetrie der oberen und unteren Hälfte der Kapsel werden die Lösungen der Differentialgleichungen nur für die obere Hälfte berechnet,



also für  $0 \leq \theta \leq \pi/2$ . Für die acht Formgleichungen (6.12) bis (6.19) benötigt man acht Randbedingungen. Die Bedingungen

$$\psi(0) = 0, \quad x(0) = 0, \quad s(0) = 0, \quad z(0) = z_v, \quad \psi(\pi/2) = \pi/2, \quad z(\pi/2) = 0$$

sind unmittelbar verständlich. Da bei  $\theta = \pi/2$  sowohl  $x$  also auch  $s$  unbestimmt sind, erhält man aus Glg. (6.11) zwei Variationsrandbedingungen für die Variation von  $x$  und  $s$ , nämlich

$$0 = \frac{\partial L}{\partial x'} = \gamma(\pi/2) \quad \text{und} \quad (6.20)$$

$$0 = \frac{\partial L}{\partial s'} = \xi + xv + \frac{x}{2} \left[ -\frac{\psi'^2}{s'^2} + \left( \frac{1}{x} - c_0 \right)^2 + \frac{k}{4} \left( -\frac{3}{s'^4} + \frac{2}{s'^2} \left( 2 - \frac{1}{x^2} \right) + \left( 2 - \frac{1}{x^2} \right)^2 \right) + \frac{m}{4} \left( -\frac{3}{s'^4} + \frac{2}{x^2 t^2} + \frac{1}{x^4} \right) \right], \quad (6.21)$$

die beide an der Stelle  $\theta = \pi/2$  erfüllt sein müssen. Betrachtet man die „Hamilton-Funktion“

$$\begin{aligned} H &= -\ell + \sum_i y'_i \frac{\partial \ell}{\partial y'_i} \quad \text{mit } y_i = x, z, \psi, s \\ &= \frac{x^2(k(2s'^2 - 1) - m) + (-k + m) \sin^2 \theta}{2xs'^3}, \end{aligned} \quad (6.22)$$

sieht man, daß sie im Fall  $k = m$  nicht von  $\theta$  abhängt. In diesem Fall ist sie bezüglich  $\theta$  eine Erhaltungsgröße.

## 6.4 Numerik

Da ein Randwertproblem mit Bedingungen an beiden Rändern gelöst werden muß, wird für die numerische Berechnung wieder eine Schießmethode verwendet. Die Vorgehensweise wurde bereits im Abschnitt 4.4 ausführlicher erläutert. Wie im vorhergehenden Abschnitt erklärt wurde, müssen die Formgleichungen aus Symmetriegründen nur im Intervall  $0 \leq \theta \leq \pi/2$  gelöst werden.

Da bei  $\theta = 0$  in den Formgleichungen Terme der Form „0/0“ auftreten, müssen die gesuchten Funktionen an dieser Stelle asymptotisch entwickelt

werden. Entwickelt man die Funktionen in Potenzreihen in  $\theta$ , ergibt sich für  $\theta \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}\psi &\simeq 0 + u_0\theta \\ \gamma &\simeq \gamma_0 \\ x &\simeq 0 + t_0\theta \\ s &\simeq 0 + t_0\theta \\ z &\simeq z_0 \\ \delta &\simeq 0 + \frac{1}{2}t_0^2V(z_0)\theta^2.\end{aligned}$$

Die Werte  $u_0, \gamma_0, t_0$  und  $z_0$  werden als Startbedingungen vorgegeben.

## 6.5 Ergebnisse

Für ein festes Potential  $v(z)$  hängt die Lösung des Problems von den drei dimensionslosen Größen

$$k \equiv \frac{KR_0^2}{\kappa}, \quad m \equiv \frac{\mu R_0^2}{\kappa}, \quad z_v \equiv \frac{Z_v}{R_0} \quad (6.23)$$

ab. Dabei ist  $k$  der dimensionslose Kompressionsmodul,  $m$  der dimensionslose Schermodul und  $z_v$  die dimensionslose Position der Platte.

### 6.5.1 Ohne Scherelastizität: Vergleich mit fluiden Vesikeln

Zunächst betrachten wir den Grenzfall für Kapseln ohne Scherelastizität, indem wir  $m = 0$  setzen. Beim Lösen der Formgleichungen stellt sich heraus, daß im Prinzip kein Einbeulen stattfindet – die Kapseln werden einfach flachgedrückt. Ein Beispiel ist in Abb. 6.4 zu sehen. In Abb. 6.5 ist das Verhältnis der Fläche der deformierten Kapsel zu der der Kugel dargestellt. Bei großen Deformationen weichen beide Flächen voneinander ab. Hier werden vermutlich schon nichtlineare Terme wichtig und müßten in den Formgleichungen berücksichtigt werden. Aufgrund der fehlenden Scherspannungen können wir unser Modell mit fluiden Vesikeln vergleichen. Dazu wurden parallel die Formgleichungen für fluide Vesikel zwischen zwei Platten gelöst. Bei den fluiden Vesikeln wurde mit einem Lagrange-Parameter  $\Sigma$  eine Zwangsbedingung

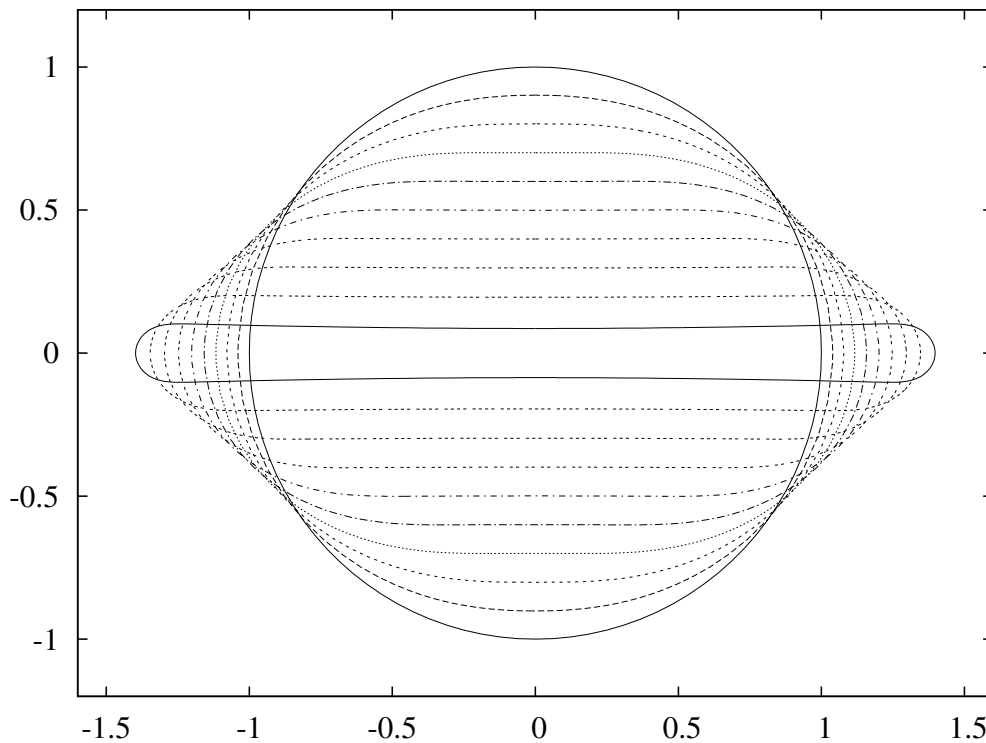


Abbildung 6.4: Form einer elastischen Kapsel mit verschwindender Scherelastizität ( $m = 0$ ) und konstanter Fläche ( $k \rightarrow \infty$ ) zwischen zwei Platten für Eindringtiefen von  $z_v = 0.9$  bis  $0.1$  in Schritten von  $0.1$ . Im Vergleich dazu ist die nicht verformte Kapsel (Kugel) zu sehen. Es tritt (fast) kein Einbeulen auf – die Kapsel wird einfach flachgedrückt.

an die Gesamtfläche gestellt. Die Formgleichungen für fluide Vesikel zwischen zwei Platten und deren Herleitung sind im Anhang D.1 zu finden.

In beiden Modellen gibt es nur noch einen elastischen Parameter. Bei Kapseln ohne Scherelastizität beeinflusst  $k$  das Flächenelement, bei fluiden Vesikeln  $\Sigma$  die Gesamtfläche. Beide Modelle wurden zunächst für den Grenzfall  $k = 0$  bzw.  $\Sigma = 0$  gelöst. In diesem Fall ist die Form nur noch von der Krümmungsenergie bestimmt, jegliche Deformationen kostet keine elastische Energie. Analysiert man die Formgleichungen beider Modelle für diesen Fall, so sind sie äquivalent, siehe Anhang D.2. Das gilt auch für die Randbedingungen. Die Lösungen beider Modelle sind in diesem Fall identisch.

Der andere Grenzfall ist für  $k \rightarrow \infty$  gegeben bzw. eine Wahl von  $\Sigma$ , bei der die Fläche des Vesikels konstant bleibt. Die Bedingung  $k \rightarrow \infty$  bei Kapseln ohne Scherelastizität hat zur Folge, daß das Flächenelement konstant bleibt.

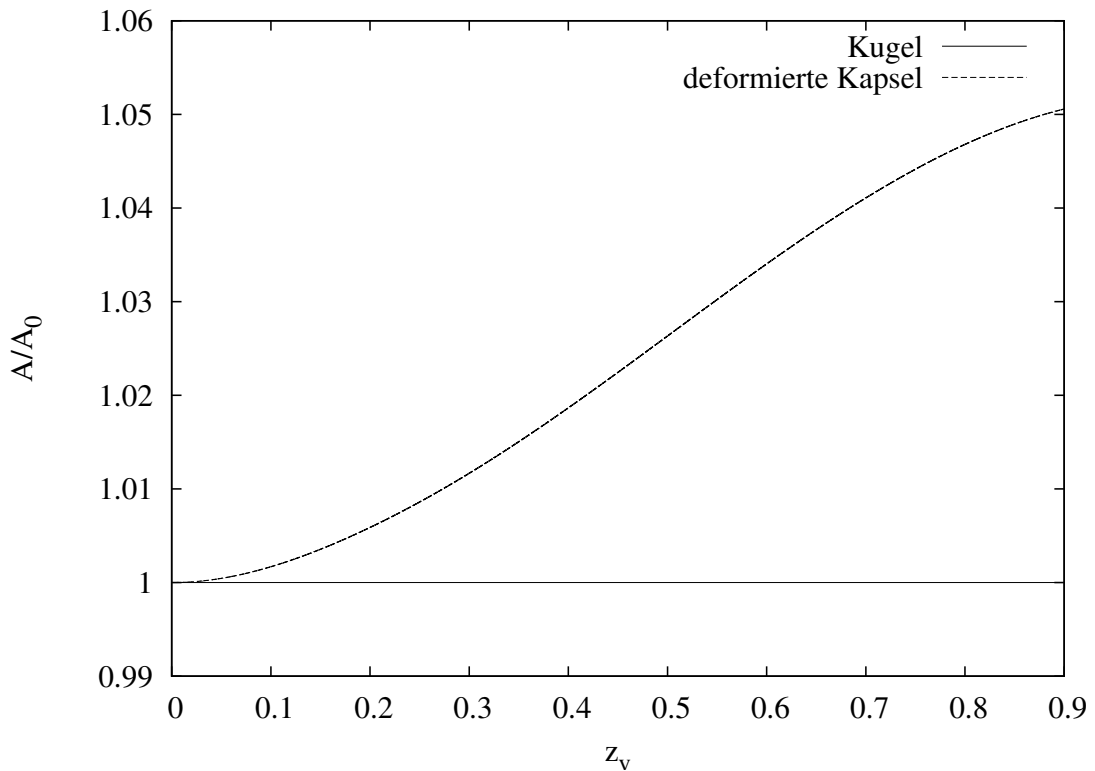


Abbildung 6.5: Fläche  $A$  der in Abb. 6.4 dargestellten deformierten Kapseln in Abhängigkeit von der Eindringtiefe, skaliert mit der Fläche  $A_0$  der Kugel. Obwohl hier die Bedingung  $k \rightarrow \infty$  gilt und die Fläche damit konstant bleiben sollte, steigt die Fläche der Kapsel bei starker Deformation an. Es handelt sich dabei zwar nur um einen Effekt in der Größenordnung von 5 %, jedoch werden schon die nichtlinearen Terme in Glg. (3.17) wichtig, um das Flächenelement und damit die Fläche konstant zu halten.

Damit bleibt dann natürlich auch die Gesamtfläche erhalten. Bei fluiden Vesikeln ist nur die Erhaltung der Gesamtfläche gefordert. Die Lösungen beider Modelle sind in diesem Fall nicht identisch, weichen aber nur gering voneinander ab. Allerdings liegt die Energie der fluiden Vesikel unter der der Kapseln ohne Scherelastizität.

Die benötigte Energie für das Zusammendrücken, bestehend aus der Summe der Energien für Biegung, Dehnung und WCA-Potential, wurden als Funktion der mit  $R_0$  skalierten Eindringtiefe

$$\delta \equiv 1 - z_v \quad (6.24)$$

bestimmt. Die zum Zusammendrücken benötigte (skalierte) Kraft  $f$  wurde durch Ableiten der (skalierten) Energie  $\mathcal{F}/\kappa$  nach der Eindringtiefe berech-

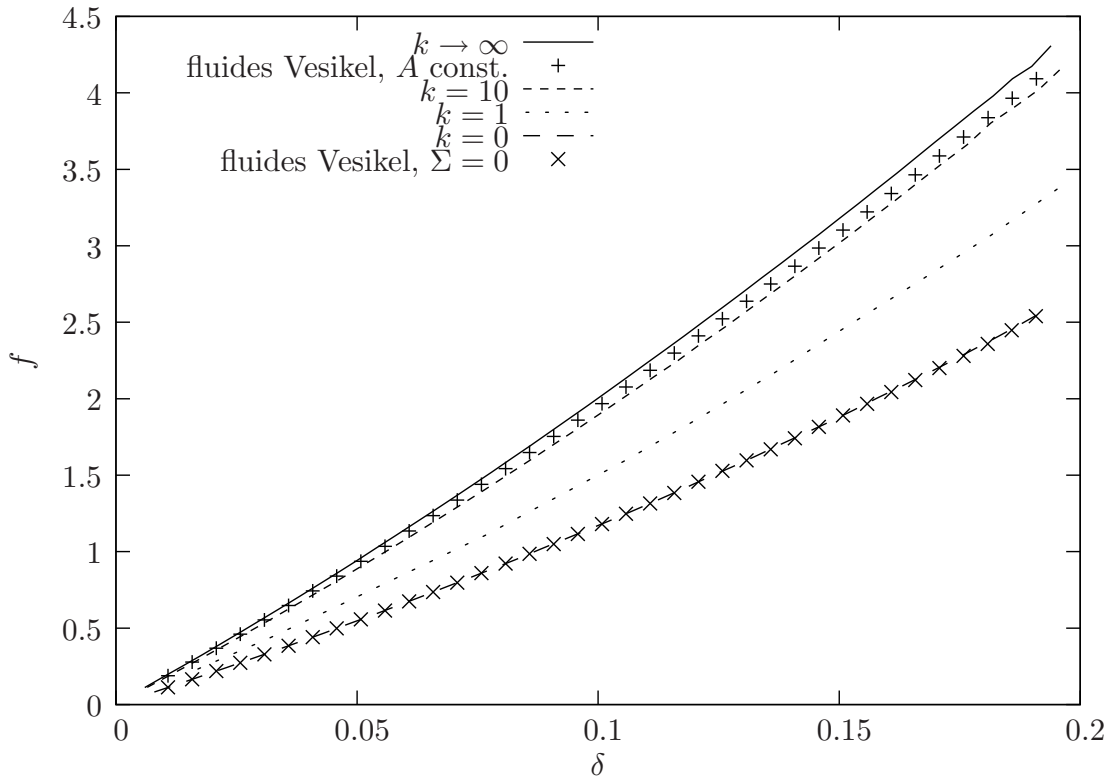


Abbildung 6.6: Zum Zusammendrücken benötigte Kraft  $f$  in Abhängigkeit von der Eindringtiefe  $\delta$  für fluide Vesikel mit und ohne Zwangsbedingung an die Fläche und elastische Kapseln mit verschiedenen  $k$  und  $m = 0$ . Man sieht, daß für  $\Sigma = 0$  und  $k = 0$  die Kurven genau aufeinander fallen. Für große  $k$  nähert sich die Kurve der für fluide Vesikel mit konstanter Fläche an.

net:  $f = \partial(\mathcal{F}/\kappa)/\partial\delta$ . Die Werte für  $f(\delta)$  sind in Abbildung 6.6 grafisch dargestellt. Für kleine Deformationen wächst die Kraft in beiden Modellen etwa linear bzw. die Energie quadratisch mit der Eindringtiefe. Aus den numerischen Daten finden wir im Bereich  $0.01 \leq \delta \leq 0.05$  für die freie Energie den Zusammenhang

$$\mathcal{F} = a(k, m = 0) \cdot \delta^\nu \quad \text{mit } \nu \simeq 2.05$$

Die Amplitude  $a(k, m = 0)$  der Energie wächst mit zunehmendem  $k$  monoton von

$$a(0, 0) \equiv a_0 \simeq 6.1 \quad \text{bis} \quad a(k \rightarrow \infty, 0) \equiv a_\infty \simeq 10.8. \quad (6.25)$$

Für die Amplitude können wir an die numerischen Daten die Funktion

$$a(k, m = 0) \simeq a_\infty - \frac{a_\infty - a_0}{1 + k/k_c}. \quad (6.26)$$

mit  $k_c \simeq 1.6$  anpassen. Für größere Deformationen steigt der effektive Exponent von  $\delta$  weiter an.

Die Daten für kleine Deformationen können mit dem Ergebnis der analytischen Rechnung mit Kugelflächenfunktionen aus dem vorhergehenden Kapitel verglichen werden. Für die analytische Rechnung ist die Amplitude der Kraft durch Glg. (5.20) gegeben. Für die Amplitude der Energie ist diese Gleichung mit  $1/2$  zu multiplizieren. Aus der analytischen Rechnung ergibt sich damit für die Energie die Amplitude

$$\bar{a}(k, m = 0) \simeq \bar{a}_\infty - \frac{\bar{a}_\infty - \bar{a}_0}{1 + k/\bar{k}_c}.$$

mit den Werten

$$\bar{a}_0 \simeq 5.2, \quad \bar{a}_\infty \simeq 8.79, \quad \bar{k}_c \simeq 1.7.$$

Der Vergleich mit Glg. (6.26) zeigt, daß die analytische und die numerische Lösung etwas von einander abweichen. Das liegt unter anderem daran, daß in der numerischen Lösung der Exponent etwas größer als 2 ist. Diese Abweichung führt schon zu einer sichtbaren Verschiebung der Werte für die Amplitude.

### 6.5.2 Übersicht über die Kraftkurve

Nun soll die Lösung des Problems für den allgemeinen Fall eines nichtverschwindenden Schermoduls betrachtet werden. In Abbildung 6.7 ist die (skalierte) Energie der Deformation mit der dazugehörenden (skalierten) Kraft für ein Paar elastischer Parameter exemplarisch dargestellt. Für kleine Deformationen verläuft die Kraft etwa linear mit der Eindringtiefe (Regime 1). Dann steigt der effektive Exponent immer weiter an (Regime 2) bis ein Formübergang erfolgt – die Kapsel beult sich ein – und sich ein Abschnitt mit weniger steilem Anstieg anschließt (Regime 3). Im folgenden werden die drei Regime besprochen werden. Bisher sind aus der Schalentheorie analytische Lösungen für das Zusammendrücken von Kugelschalen unter dem Angreifen von Punktkräften bzw. stark lokalisierten Kräften bekannt [63, 64, 95]. Bei kleinen Deformationen ist die Kraft linear zur Eindringtiefe  $\delta$ , siehe Gleichung (6.1). Wird die Deformation so groß, daß Einbeulen auftritt, sagt die Theorie voraus, daß die Kraft wie  $\delta^{1/2}$  geht, siehe Gleichung (6.2).

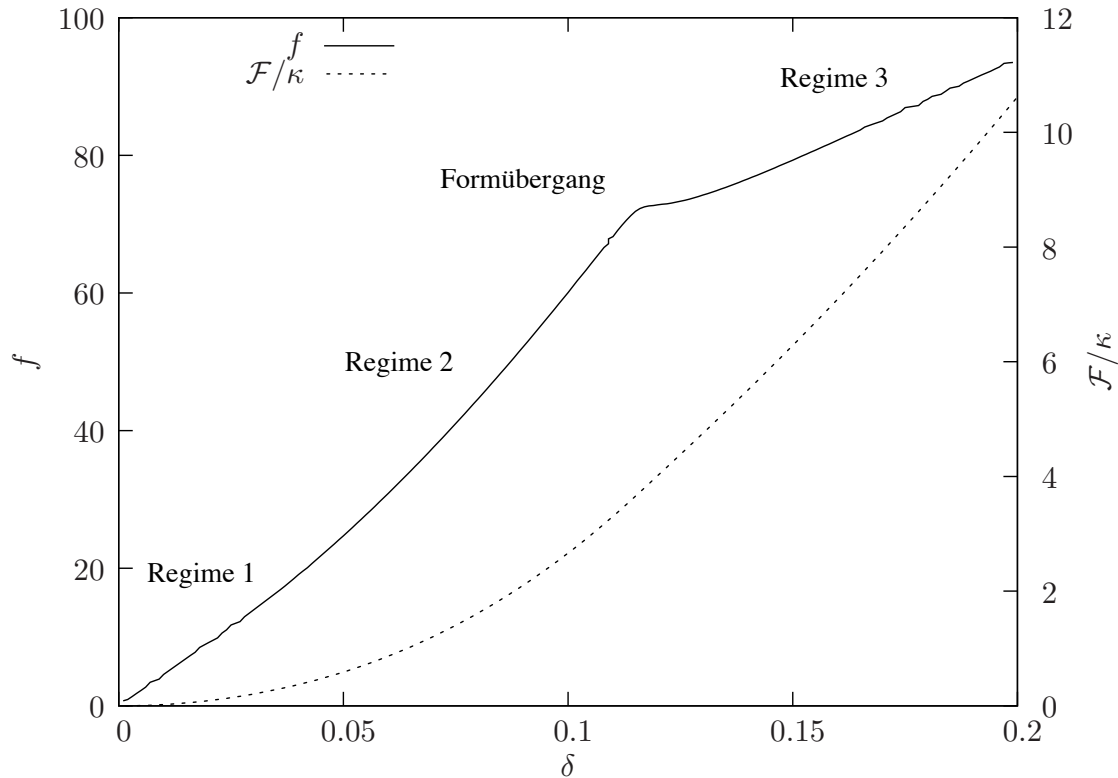


Abbildung 6.7: (Skalierte) Energie  $\mathcal{F}/\kappa$  der Deformation und die sich daraus ergebende (skalierte) Kraft  $f$  für die elastischen Parameter  $\gamma = 4300$  und  $\sigma = 1/3$  als Funktion der (skalierten) Eindringtiefe  $\delta$ .

Wird auf die Kapsel mit einer Platte gedrückt, so sollte das für kleine Deformationen dem Drücken mit einer Spitze ähnlich sein, weil die Platte auch nur in einem sehr kleinen Bereich die Kapsel berührt. Dieses Argument wird mit zunehmender Deformation immer schwächer, weil durch das Abflachen der Kapsel der Bereich des Kontakts zwischen Kapsel und Platte immer größer wird. Im Extremfall kann die Kontaktfläche sehr groß werden, wenn z. B. wie im vorhergehenden Unterkapitel für  $m = 0$  überhaupt kein Einbeulen erfolgt.

### 6.5.3 Kleine Deformationen – lineares Kraftgesetz ?

Die Formgleichungen der Kapsel wurden für kleine Deformationen  $0 \leq \delta \leq 0.05$  für verschiedene Werte der elastischen Parameter  $k$  und  $m$  numerisch gelöst. An die zugehörige Deformationsenergie wurde die Funktion  $\mathcal{F}/\kappa = a(k, m)\delta^\nu$  angepaßt. Für den Exponenten ergab sich aus den numerischen Daten  $\nu \simeq 2$ . Die Amplitude  $a(k, m)$  ist in Abbildung 6.8 als Funktion von  $k$

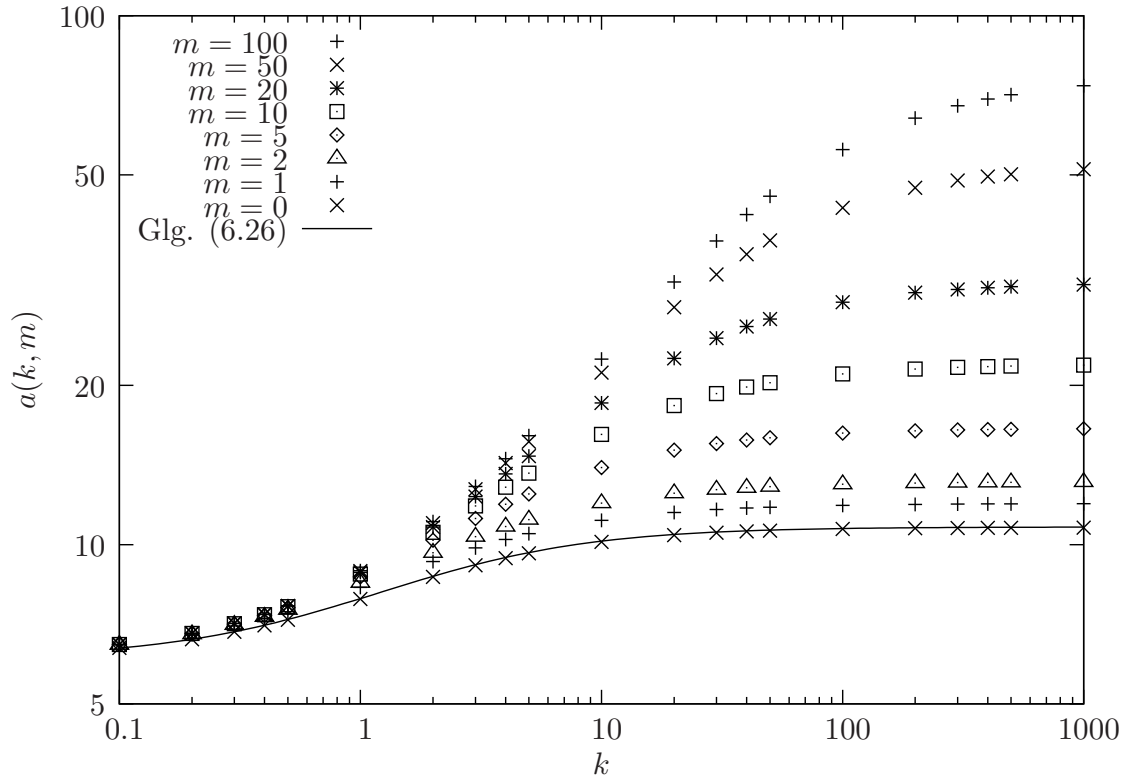


Abbildung 6.8: Amplitude  $a(k, m)$  der Energie als Funktion des Kompressionsmoduls  $k$  für verschiedene Werte des Schermoduls  $m$  im Bereich kleiner Deformationen. Beide Achsen sind logarithmisch skaliert.

für verschiedene aber feste Werte von  $m$  dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt die angepaßte Kurve für  $m = 0$  aus Glg. (6.26). Wie schon im Kapitel über fluide Vesikel erwähnt, wächst die Amplitude für  $m = 0$  mit  $k$  monoton von

$$a(0, 0) \equiv a_0 \simeq 6.1 \quad \text{bis} \quad a(k \rightarrow \infty, 0) \equiv a_\infty \simeq 10.8.$$

Für einen nicht verschwindenden Schermodul  $m \neq 0$  wächst die Amplitude für festes  $k$  mit wachsendem  $m$  monoton und erreicht für  $k \rightarrow \infty$  einen endlichen Grenzwert. Ebenso wächst die Amplitude für festes  $m$  mit wachsendem  $k$  monoton und erreicht für  $m \rightarrow \infty$  einen endlichen Grenzwert. Nur für den Fall, daß sowohl  $k$  als auch  $m$  gegen unendlich gehen, muß die Amplitude divergieren. Löst man die Formgleichungen mit der Nebenbedingung  $k \rightarrow \infty$ , erhält man aus den numerischen Daten die Amplitude

$$a(k \rightarrow \infty, m) \simeq a_\infty (1 + m/m_c)^b \quad (6.27)$$



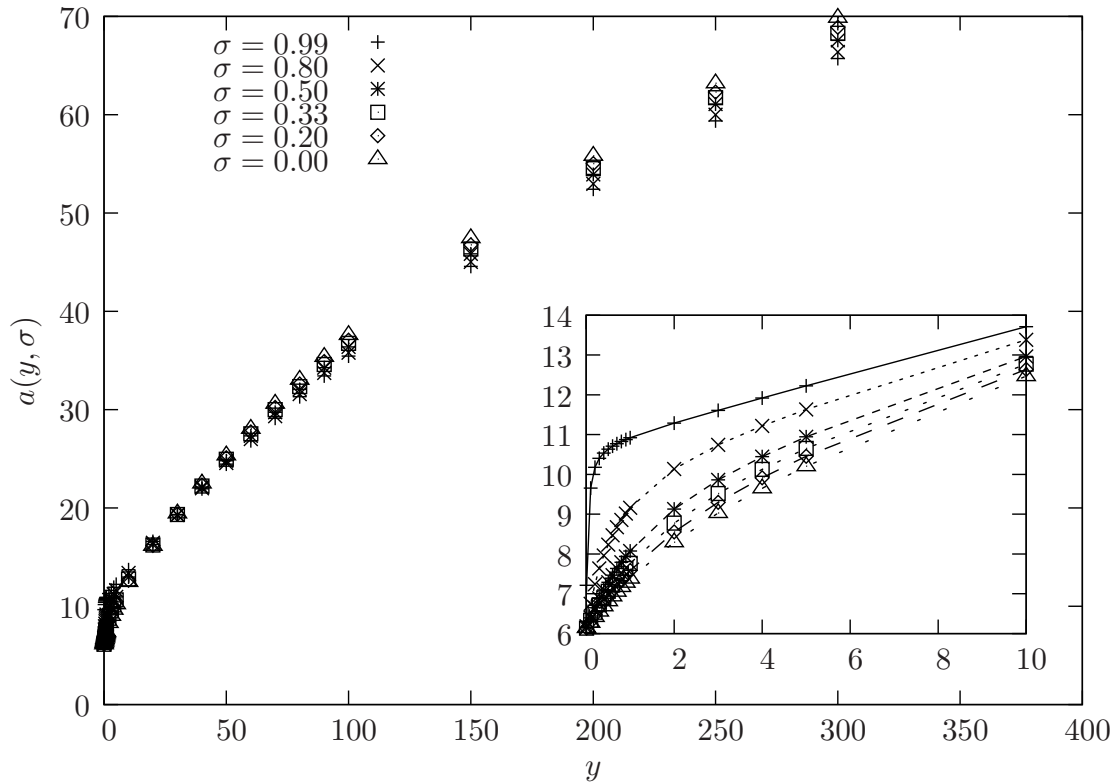


Abbildung 6.9: Amplitude  $a(y, \sigma)$  der Energie als Funktion des Elastizitätsmoduls  $y$  für verschiedene feste Werte der Poissonzahl  $\sigma$  im Bereich kleiner Deformationen. Drückt man die elastischen Parameter  $k$  und  $m$  durch die neuen  $y$  und  $\sigma$  aus, so fallen alle Punkte aus der Abbildung 6.8 fast auf eine Masterkurve zusammen. Die Abhängigkeit von  $\sigma$  ist für Werte  $y \gtrsim 10$  gering. Die durchgezogenen Linien sind keine angepaßten Kurven, sondern dienen nur der besseren Lesbarkeit.

mit  $m_c \simeq 3.7$  und  $b \simeq 0.56$ . Wenn man die elastischen Parameter  $k$  und  $m$  durch die neuen Parameter

$$y = \frac{4km}{k+m} \text{ (2D Elastizitätsmodul)}, \quad \sigma = \frac{k-m}{k+m} \text{ (Poissonzahl)} \quad (6.28)$$

ausdrückt, fallen fast alle Daten auf eine Masterkurve zusammen. Dies ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Amplitude ist fast unabhängig von  $\sigma$ . Nur für Werte von  $0 \leq y \leq 20$  kann man eine stärkere Abhängigkeit beobachten. In diesem Bereich nimmt mit steigenden Werten von  $\sigma$  auch die Amplitude zu. Alle Kurven haben jedoch denselben Grenzwert  $a(y \rightarrow 0, \sigma) \simeq 6.1$ , außer der Kurve für  $\sigma = 1$ . Die beiden Fälle  $k \rightarrow \infty$  und  $m = 0$  gehören beide zu  $\sigma = 1$ . Im ersten Fall ist  $y = 4m$  und die Amplitude läßt sich direkt aus Gleichung (6.27) berechnen. Im Fall  $m = 0$  ist  $y$  stets null und die Amplitude wächst mit

zunehmendem  $k$  von  $a_0$  auf  $a_\infty$ .

Vergleicht man die Amplituden  $a(k, m)$  (Abb. 5.2 und Abb. 6.8) und  $a(y, \sigma)$  (Abb. 5.3 und Abb. 6.9) aus der analytischen Rechnung mit Kugelflächenfunktionen und der numerischen Rechnung in diesem Kapitel, so sind die Werte aus der numerischen Rechnung etwa 20 % größer als die analytisch bestimmten Werte.

### 6.5.3.1 Vergleich mit klassischer Schalentheorie

Jetzt können die Resultate für die Amplitude für kleine Deformationen mit analytischen Rechnungen aus der Schalentheorie verglichen werden. Aus  $y$  und  $\sigma$  kann man für dünne Schichten durch den Zusammenhang

$$y = 12(1 - \sigma^2)R_0^2/h^2 \quad (6.29)$$

das Verhältnis von  $R_0$  zur Wandstärke  $h$  der dreidimensionalen Kapsel bestimmen. Damit läßt sich das zweidimensionale Modell auf ein dreidimensionales Objekt abbilden. Aus Gleichung (6.1) erhält man nach Reissner für die Energie der Verformung

$$\mathcal{F} = \frac{4Yh^2}{R_0\sqrt{12(1 - \sigma^2)}}\Delta^2. \quad (6.30)$$

Das Umschreiben dieser Gleichung auf dimensionslose Größen liefert

$$\mathcal{F}/\kappa = 4\sqrt{12(1 - \sigma^2)}R_0/h\delta^2 = 4\sqrt{y}\delta^2. \quad (6.31)$$

Man beachte, daß die Energie nach Reissner nicht von der Poissonzahl  $\sigma$  abhängt. Dies wurde ebenfalls in den numerischen Ergebnissen für große  $y$  näherungsweise beobachtet, siehe Abb. 6.9. Für einen konkreten Vergleich beider Modelle sei  $y = 4300$ . Das entspricht einem Verhältnis von  $R_0/h \approx 20$ . Für das Modell von Reissner ergibt sich dann  $\mathcal{F}/\kappa \approx 262\delta^2$ . Beide Energien sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Man sieht, daß die Energien in beiden Modellen in etwa gleich sind. Man beachte, daß Reissners Modell eine Amplitude von  $a(y = 0, \sigma) = 0$  vorhersagt. Es kann somit fluide Vesikel nicht beschreiben.

### 6.5.4 Größere Deformationen – Formübergang

Bisher wurde das Verhalten der Kapsel für kleine Deformationen betrachtet. Nun soll untersucht werden, was passiert, wenn man die Platten noch

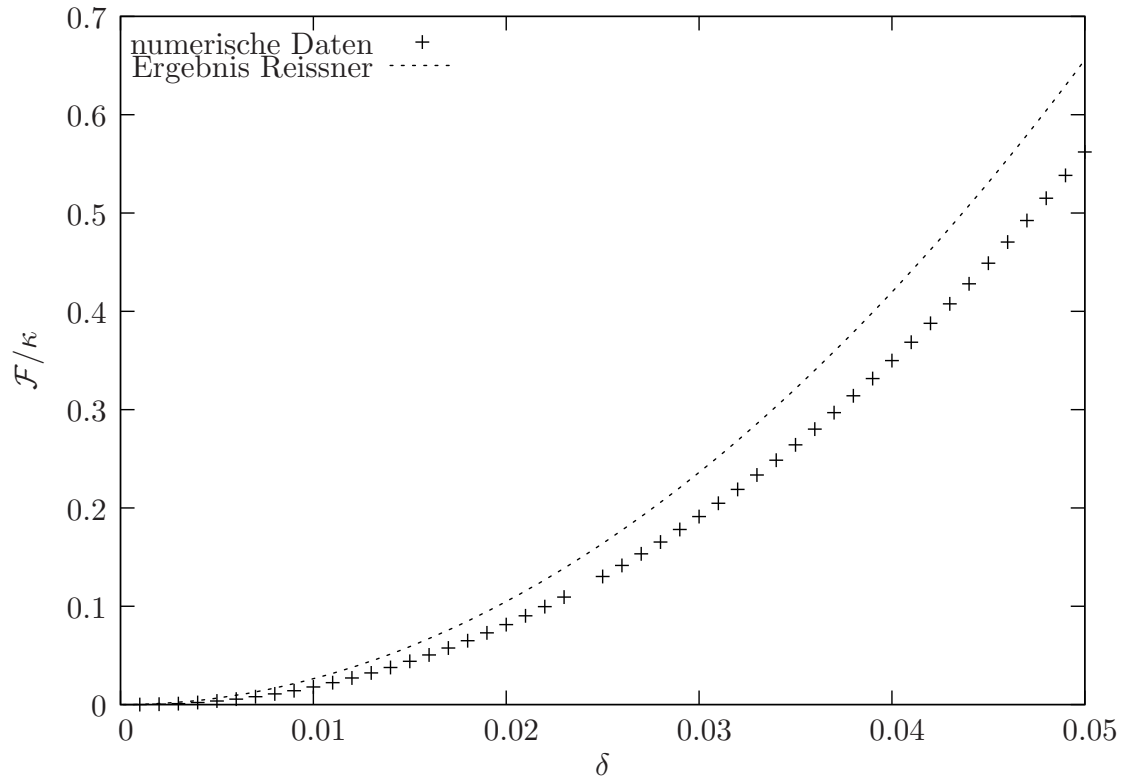


Abbildung 6.10: Vergleich der skalierten Energie  $\mathcal{F}/\kappa$  (Biegung + Dehnung + ext. Potential) der verformten Kapsel mit der Energie, die durch das Modell von Reissner vorhergesagt wird, siehe Glg. (6.31), als Funktion der Eindrücktiefe  $\delta$ .

weiter zusammendrückt. In Abbildung 6.11 ist die Kraft für das Zusammendrücken von Kapseln mit verschiedenen Werten von  $y$  und  $\sigma = 1/3$  in Abhängigkeit von  $\delta/h$  dargestellt. Die Skalierung der Eindrücktiefe mit der Wanddicke bewirkt, daß die verschiedenen Kraftkurven beinahe aufeinander fallen. Die spezielle Wahl der Werte von  $y$  ist bedingt durch das Verhältnis  $R_0/h$ , welches sie nach Gleichung (6.29) repräsentieren. So erhält man für  $y = 1000, 4300, 10000$  bei  $\sigma = 1/3$  die Verhältnisse  $R_0/h \simeq 10, 20, 30$ .

Der zunächst lineare Zusammenhang zwischen der Kraft und der Eindrücktiefe am Beginn der Deformation geht beim weiteren Zusammendrücken verloren und die Kraft wächst mehr als linear. Um dies zu veranschaulichen wurde der effektive Exponent  $\nu$  aus dem Zusammenhang  $f \propto \delta^\nu$  aus den numerischen Daten berechnet und in Abbildung 6.12 für verschiedene Werte von  $y$  dargestellt. Nach dem linearen Teil wächst  $\nu$  von 1 auf etwa 1.4 an. Dann findet bei Werten von  $\delta/h \simeq 2.5$  ein Übergang statt. Dabei wechselt die Kapsel von einem Zustand mit flachgedrückter Kappe zu einem, bei dem sich

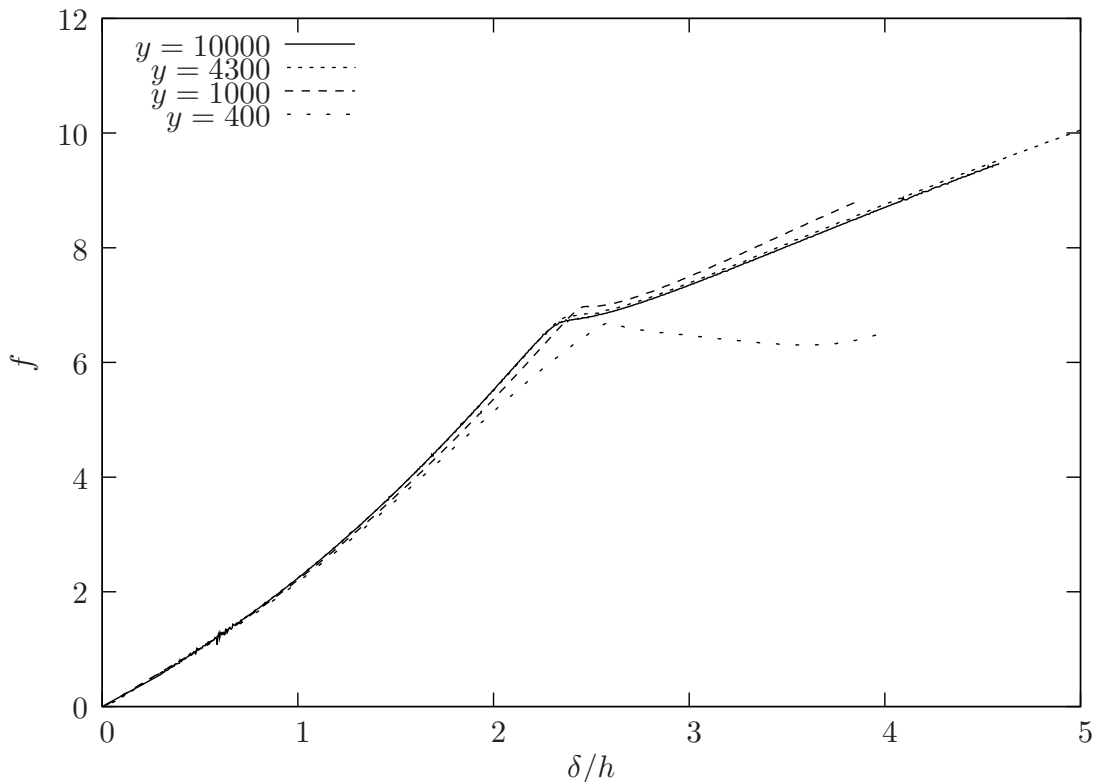


Abbildung 6.11: Kraft  $f$  in Abhängigkeit von der skalierten Eindringtiefe  $\delta/h$  für verschiedene Werte von  $y$  mit  $\sigma = 1/3$ .

die Kappe invertiert. Wenn dieser Übergang kontinuierlich erfolgt, so sinkt der effektive Exponent ab (eventuell bis auf null). Das bedeutet, daß die Kraft beim weiteren Zusammendrücken nur wenig ansteigt (oder sogar konstant bleibt). Erfolgt der Übergang hingegen diskontinuierlich, so sinkt der effektive Exponent unter Null ab. Das bedeutet dann, daß trotz weiteren Zusammendrückens die Kraft abnimmt. Ist der Übergang erfolgt, so stabilisiert sich  $\nu$  bei ca. 0.6. Diese beiden Phänomene lassen sich gut in den Abbildungen 6.11 und 6.12 erkennen.

Betrachtet man Abb. 6.12 genau, stellt man fest, daß im Bereich kleiner Deformationen der Exponent bei großen Werten von  $y$  nicht eins beträgt. Statt dessen scheint er mit abnehmender Eindringtiefe sogar zuzunehmen. Der Grund dafür liegt in dem Größenverhältnis zwischen der Eindringtiefe des Potentials und der Wandstärke der Kapsel. Die Eindringtiefe des WCA-Potentials hat einen konstanten Wert  $R_0/100$ , siehe Abschnitt 6.3.2. Steigende Werte von  $y$  entsprechen jedoch abnehmenden Wandstärken der Kapsel, für  $y = 10000$  beträgt sie etwa  $R_0/30$ . Für große  $y$  ist die Wand dann nicht mehr

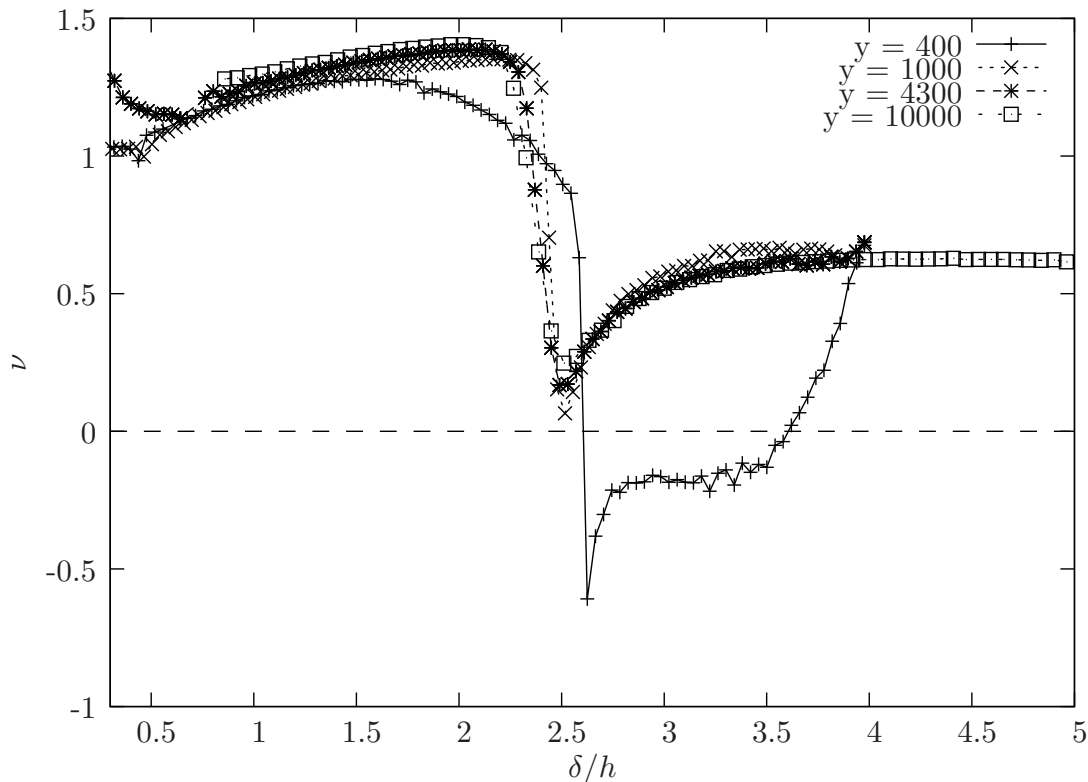


Abbildung 6.12: Effektiver Exponent  $\nu$  in Abhängigkeit von der skalierten Eindringtiefe  $\delta/h$  für verschiedene Werte von  $y$  und  $\sigma = 1/3$ .

hart und die Kapsel dringt beim Beginn des Zusammendrückens der Kugel erst ein Stück in das Potential ein, bevor eine Deformation der Kugel stattfindet. Dieses anfängliche Eindringen in das Potential verfälscht den Exponenten.

Man sieht, daß sich der Punkt des Formübergangs mit abnehmendem  $y$  von  $\delta/h \simeq 2.5$  zu größeren Werten verschiebt. Bei den Kurven für  $y = 1000$ ,  $y = 4300$  und  $y = 10000$  erfolgt der Übergang kontinuierlich. Für Werte von  $y < 1000$  erfolgt der Übergang diskontinuierlich. Übertragen auf das dreidimensionale Modell bedeutet dies, daß Kapseln mit geringen Schichtdicken den kontinuierlichen Übergang zeigen und Kapseln mit großen Schichtdicken den diskontinuierlichen. Allerdings ist für sehr dickwandige Kapseln das Modell auch nicht mehr gut anwendbar. Ein Beispiel für Formen schwacher und starker Deformation ist in Abbildung 6.13 grafisch dargestellt.

Um den Formübergang noch besser zu veranschaulichen, wurde der Abstand zwischen dem Nordpol der Kapsel und der Platte gegen die Verschiebung der Platte aufgetragen und in der Abbildung 6.14 grafisch dargestellt.

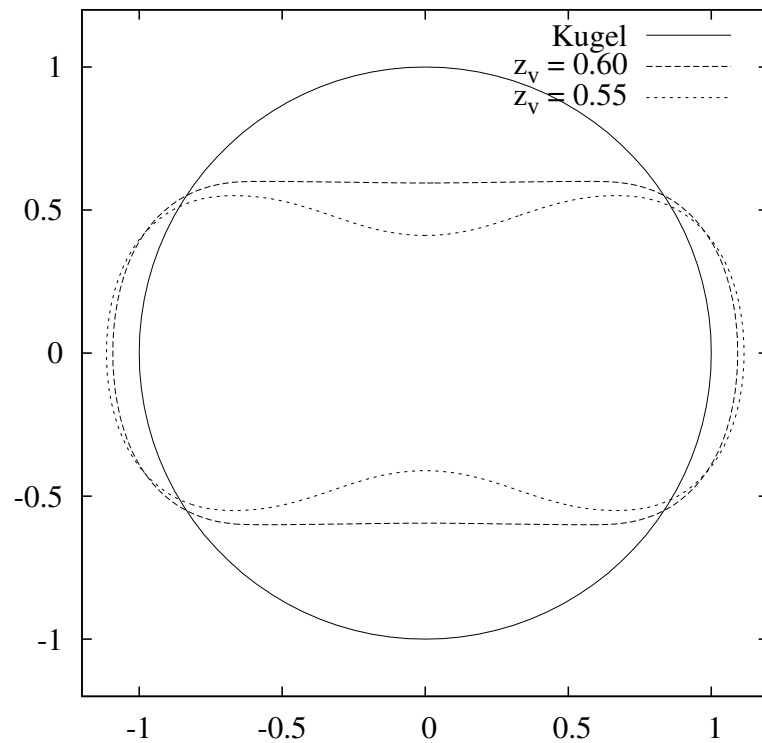


Abbildung 6.13: Formen einer Kapsel mit  $y = 400$  und  $\sigma = 1/3$  für verschiedene Werte der Plattenposition  $z_v$ . Man sieht in diesem Beispiel die Kapsel vor und nach dem Formübergang.

Man sieht sehr gut, daß bis zum kritischen Punkt der Nordpol der Kapsel an der Platte anliegt, d. h.  $\delta/h = (1 - z(0))/h$ . Nach dem Formübergang beult sich die Kapsel ein und der Nordpol löst sich von der Platte. Die Verteilung der Energiedichte für Biegung und Dehnung über der Kapsel ist in Abb. 6.15 dargestellt.

#### 6.5.4.1 Vergleich mit klassischer Schalentheorie

Aus den Glg. (6.1) und (6.2) lassen sich die dazugehörigen Ausdrücke für die Deformationsenergie beim Angreifen von Punktkräften für die schwache und die starke Deformation

$$\mathcal{F} = \frac{2Y_3 h^2}{R_0 \sqrt{3(1 - \sigma^2)}} \Delta^2 \quad (\text{Reissner}) \quad (6.32)$$

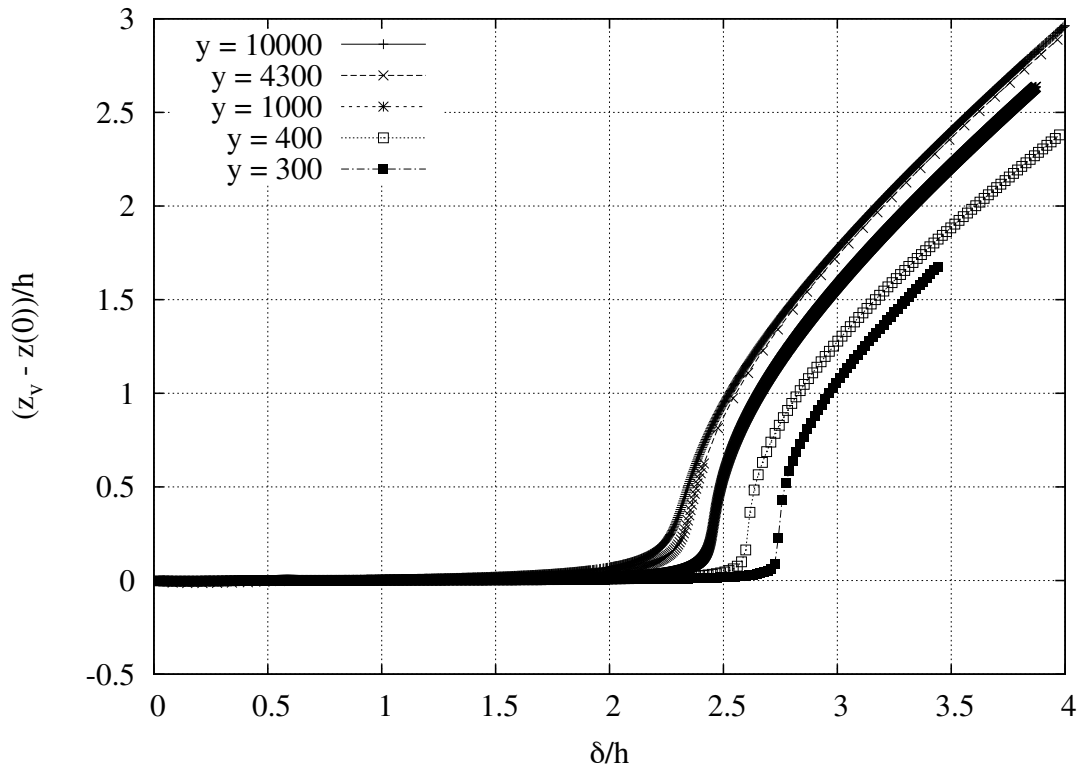


Abbildung 6.14: Skaliertes Nordpol-Abstand von der Platte als Funktion der skalierten Eindringtiefe  $\delta/h$ . Man sieht, daß für kleine  $\delta/h$  der Nordpol der Kapsel an der Platte anliegt und sich dann von der Platte löst, wenn der Formübergang stattgefunden hat. Für große  $y$  ist der Formübergang kontinuierlich, für kleine diskontinuierlich.

und

$$\mathcal{F} \simeq 1.15 \cdot \frac{\pi 2^{3/2}}{12^{3/4}} \cdot \frac{Y_3 h^{5/2}}{R_0(1-\sigma^2)} \Delta^{3/2} \quad (\text{Pogorelov}) \quad (6.33)$$

ableiten. Trägt man beide Energien als Funktion von  $\Delta$  auf, schneiden sie sich in einem Punkt. An diesem Punkt findet der Übergang von der einen Konfiguration zur anderen statt. Setzt man beide Energien aus Glg. (6.32) und (6.33) gleich, erhält man für den Übergangspunkt

$$\left(\frac{\Delta}{h}\right)_c \simeq \frac{1.373}{\sqrt{1-\sigma^2}} \simeq 2.12 \quad \text{für } \sigma = 1/3. \quad (6.34)$$

Liegt die skalierte Eindringtiefe unterhalb des kritischen Wertes, also  $\Delta/h < (\Delta/h)_c$ , so verhält sich die Energie wie  $\mathcal{F} \sim \Delta^2$  und die Kraft wie  $F \sim \Delta$ . Liegt sie über dem kritischen Wert, so sagt die Schalentheorie das Verhalten  $\mathcal{F} \sim \Delta^{3/2}$  und  $F \sim \Delta^{1/2}$  voraus.

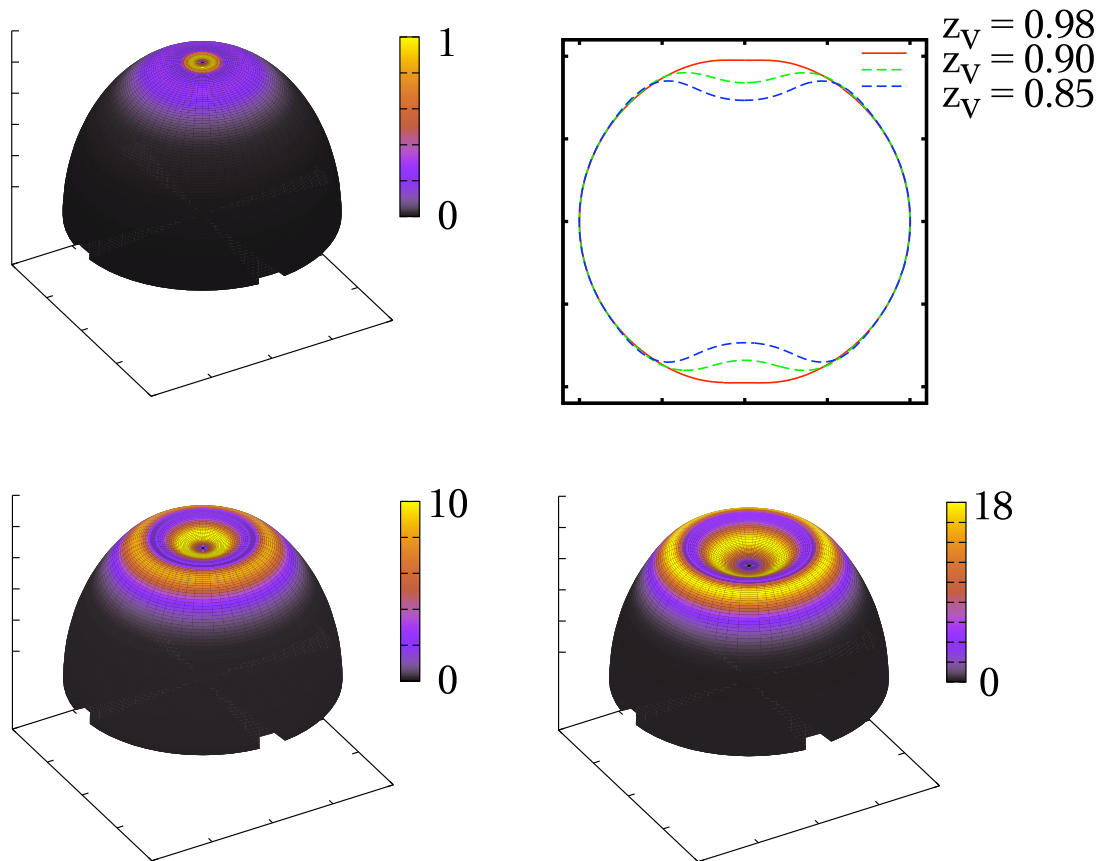


Abbildung 6.15: Formen von Kapseln für  $y = 10000$  und  $\sigma = 1/3$  für Werte der Plattenposition  $z_v = 0.98, 0.9$  und  $0.85$ . *Rechts oben:* Querschnitt durch die Kapsel. *Sonst:* Darstellung der oberen Hälfte der Kapsel. Farblich kodiert ist die Energiedichte der Summe von Dehnung und Biegung in beliebigen Einheiten. Man erkennt gut, wie sich bei eingebaulten Formen die Energie zum einen in dem Kreisring zwischen der invertierten Kugelkappe und dem nichtverformten Rest der Kapsel konzentriert. Dies rührt von der starken Krümmung im Kreisring. Zum anderen ist die Energie in der invertierten Kugelkappe konzentriert. Dies wird durch die Änderung des Vorzeichens der Krümmung bei der Invertierung hervorgerufen.



## 6.6 Vergleich mit experimentellen Daten

Verglichen mit der Theorie über das Zusammendrücken dünner Schalen mit punktförmigen Kräften [63, 64, 95] zeigt das hier vorgestellte Modell des Zusammendrückens mit Platten qualitative und quantitative Ähnlichkeiten. So sind kleine Deformationen linear zur Eindrücktiefe, die dazugehörige Amplitude ist in etwa dieselbe (siehe Abb. 6.10). Der Übergang zwischen schwacher und starker Deformation erfolgt, wenn die Kapsel um etwa das Doppelte der Wandstärke zusammengedrückt wurde. Es gibt jedoch auch Unterschiede. So wächst die Kraft bei größeren Deformationen etwas stärker als linear und im Falle der eingebeulten Kapsel etwas stärker als mit dem Exponenten  $1/2$  (siehe Abb. 6.12).

Die Ergebnisse aus der numerischen Lösung des Modells sollen nun mit experimentellen Daten verglichen werden. Weil der Bereich des Übergangs zwischen der flachgedrückten und der eingebeulten Konfiguration ungefähr bei Deformationen, die der doppelten Wandstärke der Kapsel entsprechen, stattfinden, werden experimentelle Daten benötigt, die in diesem Bereich kleiner Deformationen eine ausreichend hohe Auflösung besitzen.

Zwei verschiedene Experimente sollen zum Vergleich herangezogen werden. Zum einen das Experiment von Pauchard et al. [98], in dem das Zusammendrücken von halben Tennis- und Tischtennisbällen zwischen zwei Platten untersucht wurde. Zum anderen das Experiment von Elsner et al. [25] über das Zusammendrücken von polyelektrolyten Mehrschichtkapseln mit einem atomaren Kraftmikroskop. Es existieren weitere experimentelle Daten, in denen die Kraft als Funktion der Eindrücktiefe für Mikrokapseln gemessen wurde [30, 53]. Aber in diesen Experimenten wurden die Kapseln nicht in der Größenordnung ihrer Wandstärke sondern in der ihres Radiuses verformt. Aus diesen Daten läßt sich der für einen Vergleich mit der numerischen Lösung benötigte Bereich kleiner Verformungen nicht geeignet extrahieren.

### 6.6.1 Experiment von Pauchard et al. [98]

Zunächst soll der Vergleich der numerischen Rechnung mit dem Experiment von Pauchard et al. [98] erfolgen. In diesem Experiment wurde ein halbgeschnittener Tennis- bzw. Tischtennisball mit Platten zusammengedrückt. Das

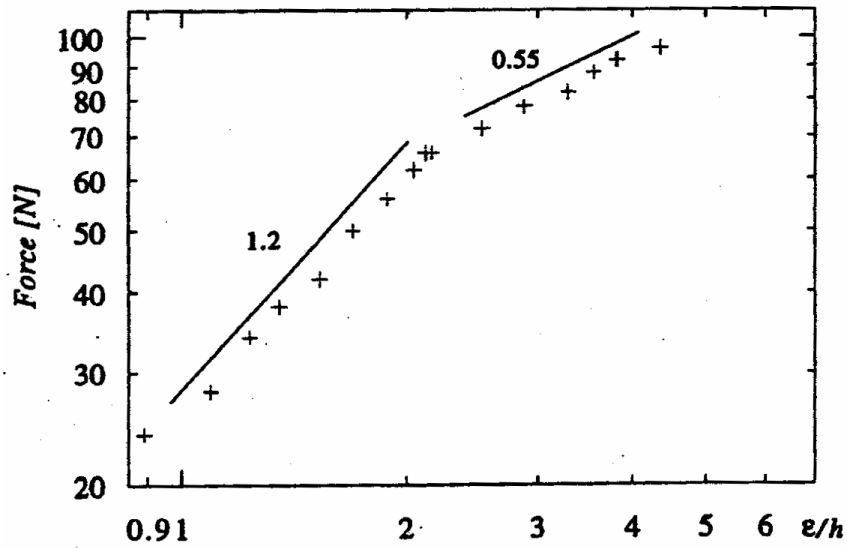


Abbildung 6.16: Für das Zusammendrücken der Platten benötigte Kraft als Funktion der skalierten Eindrücktiefe  $\varepsilon/h$  für den Tennisball mit einer Wandstärke  $h = 1/10 R_0$ . Die mit  $\varepsilon$  bezeichnete Eindrücktiefe wird in der vorliegenden Arbeit mit  $\delta$  bezeichnet. Das Bild ist der Ref. [98] entnommen, dort ist es die Abb. 3.

Verhältnis  $R_0/h$  beträgt 10 bzw. 50. Pauchard et al. geben in ihrem Experiment für den Tennisball für die Kraft Exponenten der Eindrücktiefe von 1.2 für schwache Deformation und 0.55 für starke Deformation an und sehen den Formübergang bei  $\delta/h \approx 2$ , siehe Abb. 6.16. Diese Exponenten sind gemittelte Werte für die Bereiche  $1 \leq \delta/h \leq 2$  und  $3 \leq \delta/h \leq 4$ .

Wird aus den numerischen Daten der Rechnung der vorliegenden Arbeit über die eben angegebenen Bereiche ein gemittelter Exponent berechnet, erhält man Werte von 1.28 für schwache Deformationen bzw. 0.64 für starke für ein Verhältnis  $R_0/h \approx 10$ . Der Formübergang findet in etwa bei  $\delta/h \approx 2.5$  statt. Soweit stimmen die Daten der Rechnung recht gut mit den experimentellen Messungen überein. Für die Kraft erhält man für  $f = a(y, \sigma) \cdot \delta^\nu$  für den Bereich  $1 \leq \delta/h \leq 2$  die Werte

$y$	$\sigma$	$R_0/h$	Bereich $\delta$	$a(y, \sigma)$	$\nu$
1000	1/3	10	0.1 ... 0.2	428	1.28
4300	1/3	20	0.05 ... 0.1	1089	1.25
10000	1/3	30	0.033 ... 0.066	2304	1.36

und für den Bereich  $3 \leq \delta/h \leq 4$  die Werte

$y$	$\sigma$	$R_0/h$	Bereich $\delta$	$a(y, \sigma)$	$\nu$
1000	1/3	10	0.3 ... 0.4	169	0.64
4300	1/3	20	0.15 ... 0.2	244	0.60
10000	1/3	30	0.1 ... 0.133	324	0.62

Nun soll geprüft werden, ob die Amplituden übereinstimmen. Wenn man an die Daten aus Abb. 6.16 für  $1 \leq \delta/h \leq 2$  die Funktion  $F = A_{exp} \cdot (\delta/h)^\nu$  anpaßt, erhält man

$$A_{exp} \approx 25.7 \text{ N} \quad \text{und} \quad \nu \approx 1.22.$$

Diese Daten stammen von der Deformation des Tennisballs, dessen Parameter angegeben sind mit  $Y_3 \approx 10^7 \text{ N/m}^2$ ,  $R_0 = 35 \text{ mm}$  und  $h = 3.7 \text{ mm}$ . Skaliert man die Kraft mit  $R_0/Y_3/h^3$ , so erhält man für die skalierte Amplitude  $\tilde{A}_{exp} = A_{exp}R_0/Y_3/h^3 \approx 1.8$ . Geht man andererseits von der Amplitude  $a(y, \sigma)$  aus den numerischen Daten in obigen Tabellen aus, so kann man schreiben

$$\frac{FR_0}{Y_3h^3} = \frac{f}{12(1-\sigma^2)} = \frac{ah^\nu}{12(1-\sigma^2)} \left(\frac{\delta}{h}\right)^\nu = \tilde{A} \left(\frac{\delta}{h}\right)^\nu \quad (6.35)$$

und für  $y = 1000$ ,  $\sigma = 1/3$ ,  $h = 1/10$  und  $\nu = 1.28$  ergibt sich  $\tilde{A} \approx 2.2$ . Somit erhält man mit Werten von 1.8 für die skalierte Amplitude  $\tilde{A}_{exp}$  aus dem Experiment und 2.2 aus den numerischen Daten gut übereinstimmende Werte.

Es bleibt anzumerken, daß es nicht gelungen ist, die beiden Abbildungen 3 und 4 in Ref. [98] konsistent mit der dort angegebenen Skalierung in Einklang zu bringen. Die skalierte Amplitude in Abbildung 4 ist mehr als doppelt so groß, wie sie sein sollte. Den Autoren mag hier ein Fehler unterlaufen sein.

### 6.6.2 Experiment von Elsner et al. [25]

In diesem Experiment wurden polyelektrolyte Mehrschichtkapseln mit Hilfe eines atomaren Kraftmikroskops zusammengedrückt und die Kraft als Funktion der Eindringtiefe gemessen. Dazu wurden die Kapseln in Wasser auf einer Glasplatte angelagert. Auf die Kapseln wurde dann mit einer an einen AFM-Kantilever geklebten Glaskugel gedrückt. Der Radius der Kugel beträgt das Vierfache des Kapselradius. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 2.5 (c) skizziert. Da der Radius der Glaskugel viel größer als der der Kapsel ist, kann

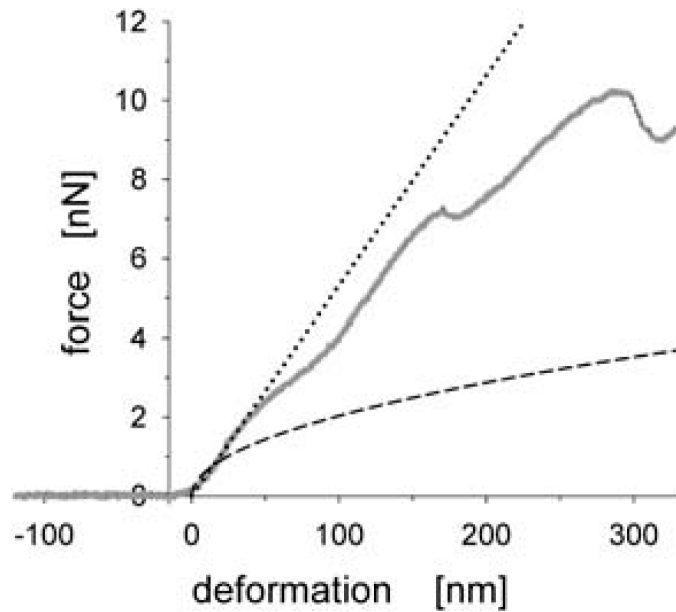


Abbildung 6.17: Kraft des AFM-Kantilevers in Abhängigkeit von der Eindringtiefe für das Zusammendrücken von Mikrokapseln mit einem Radius  $R_0 = 7.9 \mu\text{m}$  und einer Wandstärke von 25 nm in trockenem Zustand (ca. 30 nm in nassem Zustand). Die Abb. wurde Ref. [25] entnommen.

der Vorgang näherungsweise als Drücken mit einer Platte betrachtet werden. Auf die Unterseite drückt ja tatsächlich eine Glasplatte. Die mit dem AFM gemessene Kraft in Abhängigkeit von der Eindringtiefe ist in Abb. 6.17 dargestellt.

Für die dort vermessenen Kapseln wurde in getrocknetem Zustand eine Wandstärke von 25 nm gemessen. Für das AFM-Experiment werden die Kapseln in Wasser gebracht. Dabei kommt es zu einem Aufquellen der Polyelektrolyt-Schichten und die Wanddicke nimmt zu. Elsner et al. geben an, daß sie für die Kapseln in Wasser mit einer Zunahme der Wanddicke um etwa 20% rechnen. Dann hätten diese Kapseln eine Wanddicke von etwa 30 nm. Mit  $R_0 = 7.9 \mu\text{m}$ ,  $h = 30 \text{ nm}$  und  $\sigma = 1/3$  erhält man für die eingezeichnete Gerade nach Glg. (6.1) den Elastizitätsmodul  $Y_3 \approx 173 \text{ MPa}$ .

Trägt man die skalierte Kraft  $FR_0/(Y_3h^3) = f/12/(1 - \sigma^2)$ , siehe Glg. (6.35), über  $\delta/h$  auf, so fallen die Kurven unserer Rechnung mit den experimentellen Daten zumindest für kleine Deformationen recht gut auf eine Masterkurve zusammen. Das ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Der Formübergang erfolgt im Experiment schon bei etwas kleineren Werten von  $\delta/h$ . Das kann mehrere Ursachen haben. Zum einen zeigen die Kapseln durch elektrostatische Kräfte

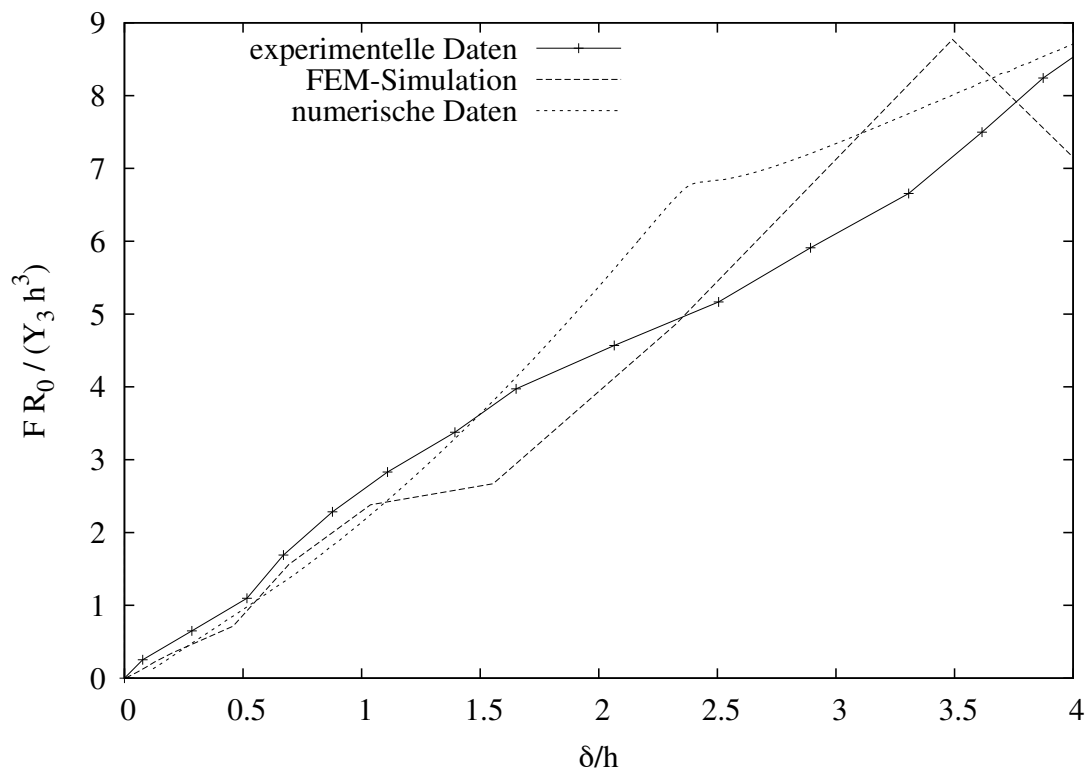


Abbildung 6.18: Kraft auf die Platte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe. Aufgetragen sind die Resultate der numerischen Rechnung für  $R_0/h = 20$  ( $y = 4.3k$ ), die Meßdaten und die Rechnung per FEM aus [25]. Allerdings ist der experimentelle Aufbau in Elsner et al. nicht ganz mit unserem Modell identisch, da dort die Kapsel auf einer Unterlage adhärirt ist. Möglicherweise hat die Kapsel deshalb schon eine Kontaktfläche ausgebildet, ohne daß eine Kraft des AFM wirkt.

schon Adhäsion auf der Glasplatte, ohne daß eine Kraft vom AFM wirkt, vgl. [41]. Da sie so schon vor dem Angreifen der Kraft deformiert sind, muß mit dem AFM nicht mehr so weit zusammengedrückt werden, bis das Einbeulen erfolgt, wie es bei Kapseln nötig wäre, die tatsächlich noch kugelförmig sind.

Zum anderen ist sowohl in den Abb. 6.11, 6.12 und 6.14 als auch in Abb. 4 in Ref. [98] zu erkennen, daß der Punkt  $\delta/h$  des Übergangs zwischen beiden Konfigurationen mit abnehmender Wandstärke  $h$  bzw. in dimensionslosen Größen mit größerem  $y$  kleinere Werte annimmt. Das Verhältnis  $R_0/h$  beträgt im Experiment etwa 300. In der numerischen Rechnung konnten solche Werte nicht erreicht werden. Theoretisch denkbar wäre auch noch, daß die Kapsel Defekte aufweist und nicht die Stabilität einer perfekten Schale besitzt oder daß nicht-lineare Effekte eine Rolle spielen. Eine plastische Verformung der Kapsel kann

man ausschließen, weil im Experiment im angegebenen Bereich die Kapseln bis zu 100 mal verformt wurden, ohne daß die Kapsel systematisch weicher oder härter wurde oder plastische Deformationen aufwies. In Abb. 6.17 ist auch das Ergebnis einer FEM-Rechnung aus Ref. [25] abgebildet.

## 6.7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Form einer elastischen Mikrokapsel berechnet, die zwischen zwei Platten zusammengedrückt wird. Die zum Zusammendrücken benötigte Kraft wurde als Funktion der Eindrücktiefe bestimmt. Man beobachtet drei Regime: Für sehr kleine Deformationen ist die Kraft zur Eindrücktiefe linear. Wird die Kapsel weiter zusammengedrückt, wächst die Kraft mit einem etwas größeren Exponenten als eins, bis ein kritischer Punkt erreicht wird. An diesem Punkt vollzieht die Kapsel einen Formübergang und beginnt sich einzubeulen. Die Kraft wächst nun mit einem etwas größeren Exponenten als einhalb mit der Eindrücktiefe. Dieser Formübergang verläuft für Kapseln mit einem (skalierten) Elastizitätsmodul  $y \geq 1000$  kontinuierlich, ansonsten diskontinuierlich.

Die Ergebnisse der numerischen Rechnung wurden mit experimentellen Daten verglichen. Sowohl für die Exponenten als auch die Amplituden wurde eine recht gute Übereinstimmung gefunden.

Während bei kleinen Deformationen durch punktförmig an den Polen angreifende Kräfte im eingebeulten Zustand eine Rotationssymmetrie herrscht, ist bekannt, daß diese bei größeren Deformationen gebrochen wird [98]. Statt einer invertierten Kugelschale bilden sich mehrere Segmente, die durch scharfe Knicke (d-cones) voneinander abgetrennt sind. Der Grund dafür liegt darin, daß insbesondere bei sehr dünnwandigen Schalen das Ausbilden der recht scharfen Knicke bei gleichzeitiger Verringerung der Dehnung der zwischen den Knicken liegenden Schalenstücke eine geringere Deformationsenergie erfordert als das rotationssymmetrische Einbeulen. Die Biegesteifigkeit wächst mit der dritten Potenz der Wandstärke und kann bei dünnwandigen Schalen sehr klein werden.

Auch für das Zusammendrücken mit Platten kann man einen solchen Symmetriebruch im eingebeulten Zustand erwarten. Um diesen zu modellie-

ren, müßte in der Rechnung auf eine Rotationssymmetrie verzichtet werden. Dann würde das Problem von zwei Variablen, z. B. zwei Winkeln, abhängen und als Formgleichungen partielle Differentialgleichungen liefern. Bei deren Lösung könnte die Schwierigkeit auftreten, die Form des globalen Minimums der Energie zu finden. Im hier verwendeten Verfahren wurde das Verschwinden der ersten Variation der Energie der Kapsel gefordert. Diese Forderung liefert ein lokales Minimum der Energie, das nicht zwangsläufig das globale sein muß. Aus diesem Grund wird in anderen Arbeiten für unsymmetrische Probleme auch eine Diskretisierung der Membran durch ein Gittermodell benutzt und die Minimierung der Energie durch eine „Conjugate Gradient“-Methode vollzogen [73,74,99].





# A Einfluß thermischer Fluktuationen

In dieser Arbeit werden thermische Fluktuationen der Kapselmembran vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, wenn die zum Biegen oder Dehnen der Membran benötigte Energie viel größer als die Energie der thermischen Anregungen ist. Die thermische Energie der fluktuierenden Membran ist durch

$$\mathcal{F}_T \sim k_B T$$

gegeben [87]. Dabei ist  $k_B \simeq 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Die Biegeenergie (3.38) ist unter Vernachlässigung der Gauß'schen Krümmung proportional zur Biegesteifigkeit  $\kappa$ . Während für die Doppellipidmembranen von Vesikeln für  $\kappa$  Werte von 10-20  $k_B T$  gemessen wurden [87], liegt der Wert z. B. für polyelektrolyte Mehrschichtkapseln deutlich höher. Für dünnwandige Schalen, ist die Biegesteifigkeit durch

$$\kappa = \frac{Y_3 h^3}{12(1 - \sigma^2)}$$

gegeben [35]. Dabei ist  $Y_3$  der Elastizitätsmodul des Kapselmaterials,  $h$  die Wandstärke der Kapsel und  $\sigma$  die Poissonzahl. Für eine typische Kapsel kann man die Werte  $Y_3 = 400$  MPa,  $h = 25$  nm und  $\sigma = 1/3$  annehmen [25]. Mit diesen Werten erhält man für die Biegesteifigkeit

$$\kappa \simeq 6 \cdot 10^{-16} \text{ J} \simeq 1.4 \cdot 10^6 k_B T \quad (\text{A.1})$$

bei  $T = 293$  K.

Die thermischen Fluktuationen der Membran können keine kurzwelligen Verformungen hervorrufen, denn dann wäre die Membran lokal stark gekrümmt und die Krümmungsenergie wäre sehr hoch. Deshalb werden die

Fluktuationen eher langwellig sein. Als einfacher Vergleich wird hier die Biegeenergie für die langwelligste Mode, d. h. Änderung des Radius der Kapsel, berechnet und mit der thermischen Energie verglichen. Anfänglich soll die Kapsel kugelförmig mit dem Radius  $R_0$  sein und dann den Radius auf  $R_0 + r$  ändern. Dafür wird nach Glg. (3.38) die Energie

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_K &= \frac{\kappa}{2} \oint dA (2H - C_0)^2 \\ &= \frac{\kappa}{2} \oint dA \left(2\frac{2}{R_0 + r} - \frac{2}{R_0}\right)^2 \\ &= \frac{\kappa}{2} \pi (R_0 + r)^2 \frac{4r^2}{R_0^2 (R_0 + r)^2} \\ &= 2\kappa \frac{r^2}{R_0^2}\end{aligned}$$

benötigt. Vergleicht man  $\mathcal{F}_T$  und  $\mathcal{F}_K$  miteinander und drückt die Biegesteifigkeit (A.1) in Einheiten von  $k_B T$  aus, stellt man fest, daß die Änderung des Radius durch thermische Anregung bei Raumtemperatur

$$r \sim 6 \cdot 10^{-4} R_0$$

beträgt. Das bedeutet, daß die Energie der thermischen Anregung nur ausreicht, um den Radius der Kugel minimal zu ändern. Deshalb erscheint das Vernachlässigen thermischer Fluktuationen in dieser Arbeit gerechtfertigt.

## B Startbedingung aus der Variationsrandbedingung

Da aus technischen Gründen die Euler-Lagrange-Gleichungen sowohl vom Nordpol als auch von  $\theta^*$  bis zum Äquator integriert werden, steht man vor dem Problem, aus den Randbedingungen bei  $\theta^*$  Anfangsbedingungen für die numerische Integration zu gewinnen. Folgende Randbedingungen sind zu erfüllen:  $x = x_2$ ,  $\psi = \pi$  und die Variationsrandbedingungen für  $\theta$ ,  $s$  und  $x$ .

Zuerst wird der Kontaktteil aufintegriert. Dann stehen  $x_2$  und  $x'_2$  bei  $\theta^*$  fest. Aus der Variationsrandbedingung für  $\theta$  (Gleichung (4.24)) kann dann  $s'$  bestimmt werden. Man sieht leicht, daß  $s' = -x'_2$  die Gleichung erfüllt. Unter Umständen sind aber noch weitere Lösungen für  $s'$  möglich. Dazu sei Glg. (4.24) betrachtet. Im allgemeinen ist  $x(\theta^*) \neq 0$ . Dann bekommt die Gleichung die Form

$$0 = s'^5 + cs'^3 + x_2'^5 + cx_2'^3 = g(s') + g(x_2') \quad \text{mit } c = \frac{-2k + (k - m) \frac{x^2}{\sin^2 \theta}}{k + m}$$

Dabei ist  $c < 0$ . Aus physikalischen Überlegungen heraus muß bei  $\theta^*$  immer  $x'_2 < 0$  und  $s' > 0$  gelten. Für den Fall  $g(x_2') > 0$  treten zwei Lösungen für  $s' > 0$  auf. Eine davon ist die bereits bekannte und immer auftretende  $s' = -x'_2$ . Die andere entsteht aus dem Koordinatenursprung.



# C Entwicklung in Kugelflächenfunktionen

## C.1 Kugelflächenfunktionen

Für  $m \geq 0$  sind die komplexwertigen Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(\theta\varphi)$  mit  $l = 0, 1, 2, \dots$  und  $m = -l, \dots, l$  definiert durch

$$Y_{lm}(\theta\varphi) = (-1)^m \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right)^{1/2} P_{lm}(\cos\theta) e^{im\varphi},$$

und für  $m \leq 0$  benutzt man

$$Y_{l(-m)} = (-1)^m Y_{lm}(\theta\varphi)^*.$$

Der Stern \* bezeichnet das konjugiert Komplexe.  $P_{lm}(\cos\theta)$  ist die dazugehörige Legendre-Funktion. Sie ist definiert durch

$$P_{lm}(x) = (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx}\right)^m P_l(x),$$

wobei  $P_l(x)$  ein Legendre-Polynom ist, welches für  $x$  im Bereich  $(-1,1)$  definiert ist. Es ist gegeben durch

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx}\right)^l (x^2-1)^l.$$

Kugelflächenfunktionen bilden ein vollständiges Orthonormalsystem und erfüllen die Orthogonalitätsrelation

$$\oint d\Omega Y_{lm}(\Omega) Y_{l'm'}^*(\Omega) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Jede beliebige von  $\Omega = \theta\varphi$  abhängige Funktion kann durch

$$f(\Omega) = \sum_{lm} f_{lm} Y_{lm}(\Omega)$$

in Kugelflächenfunktionen entwickelt werden. Die Entwicklungskoeffizienten erhält man durch

$$f_{lm} = \oint d\Omega f(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega). \quad (\text{C.1})$$

Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen des Quadrats des Drehimpulsoperators

$$L^2 = - \left( \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

zu den Eigenwerten  $l(l+1)$ , d. h.

$$L^2 Y_{lm}(\Omega) = l(l+1) Y_{lm}(\Omega). \quad (\text{C.2})$$

Aufgrund der Rotationssymmetrie bezüglich  $\varphi$  finden in dieser Arbeit nur Kugelflächenfunktionen mit  $m=0$  Anwendung.

## C.2 Hilfe zur Herleitung von Glg. (5.7)

Zunächst wird das letzte Integral in Glg. (5.6) berechnet

$$\begin{aligned} I &= \oint d\Omega c'' c' \cot \theta \\ &= \int d\varphi \int d\theta c''(\theta) c'(\theta) \cot \theta \\ (\text{part. Int.}) &= \int d\varphi \left[ (c')^2 \cot \theta \Big|_0^\pi - \int_0^\pi c' (c'' \cos \theta - f' \sin \theta) \right] \\ (c'(0) = b(0) = 0) &= \int d\varphi \int d\theta ((c')^2 \sin \theta - c'' c' \cos \theta) \end{aligned}$$

und man erhält daraus den Zusammenhang

$$\oint d\Omega c'' c' \cot \theta = \frac{1}{2} \oint d\Omega (c')^2. \quad (\text{C.3})$$

Dann kann man  $c'$  in Kugelflächenfunktionen entwickeln und erhält

$$\begin{aligned} c'(\theta) &= \sum_l c_l \frac{\partial}{\partial \theta} Y_{l0}(\theta) = \sum_l c_l \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_{l0} \right) \\ &= \sum_l c_l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{\partial}{\partial \theta} P_{l0} = \sum_l c_l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (-P_{l1}) \end{aligned}$$

und mit

$$\int d\theta \sin \theta P_{lm} P_{l'm'} = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'}$$

aus [93] läßt sich schließlich das letzte Integral aus Glg. (5.6) lösen:

$$\begin{aligned}
 I &= \oint d\Omega c'' c' \cot \theta \\
 &= \frac{1}{2} \oint d\Omega (c')^2 \\
 &= \frac{1}{2} \oint d\Omega \left( \sum_l c_l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (-P_{l1}) \right)^2 \\
 &= \frac{1}{2} \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} c_l^2 \oint d\Omega P_{l1}^2 \\
 &= \frac{1}{2} \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} c_l^2 2\pi \frac{2}{2l+1} \frac{(l+1)!}{(l-1)!} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_l \frac{2l+1}{2} c_l^2 \frac{2}{2l+1} l(l+1) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_l l(l+1) c_l^2
 \end{aligned}$$

### C.3 Amplitude der Kraft für $y \rightarrow \infty$

Wird die Amplitude der Kraft für das Zusammendrücken einer kugelförmigen Kapsel durch Punktkräfte an den Polen, Glg. (5.23), mit dem Ergebnis von Reissner, Glg. (5.25), verglichen, ergeben sich leichte Unterschiede. In der Abb. 5.4 werden diese Abweichungen sichtbar. Insbesondere für  $y \rightarrow 0$  ergeben sich qualitative Unterschiede. Aus diesem Grund soll die Amplitude  $a(k, m)$  aus Glg. (4.29) für den Fall  $y \rightarrow \infty$  untersucht werden [100].

Dazu sei  $m \equiv \alpha k$  und das Verhältnis  $m/k \equiv \alpha$  sei konstant, d. h. die Poisson-Zahl  $\sigma$  ist konstant. Weiterhin wird eine Größe

$$\varepsilon \equiv (4m)^{-4} = (4\alpha k)^{-4}$$

eingeführt, welche für große Werte von  $y$  bzw.  $k$  und  $m$  klein ist. Die Größen  $\alpha$  und  $\varepsilon$  sind in diesem Abschnitt nur durch die soeben gegebenen Definitionen gekennzeichnet und nicht mit gleichnamigen Größen anderer Kapitel zu verwechseln. Werden die Definitionen für  $\alpha$  und  $\varepsilon$  in die Glg. (5.23) eingesetzt,

erhält man

$$\begin{aligned}
 a(k, m) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{l=0,2,4,\dots} \frac{2l+1}{(l-1)(l+2)} \times \\
 &\quad \times \frac{kl(l+1) + m(l-1)(l+2)}{k(l-1)l(l+1)(l+2) + m(l-1)^2(l+2)^2 + 4km} \\
 &= \frac{1}{2\pi} \varepsilon^4 \sum_{l=0,2,4,\dots} \frac{2l+1}{(l-1)(l+2)} \times \\
 &\quad \times \frac{l(l+1) + \alpha(l-1)(l+2)}{\varepsilon^4(l-1)l(l+1)(l+2) + \alpha\varepsilon^4(l-1)^2(l+2)^2 + 1} \\
 (\text{mit } x \equiv l\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi} \varepsilon^2 \sum_{l=0,2,4,\dots} \varepsilon \frac{2x + \varepsilon}{(x - \varepsilon)(x + 2\varepsilon)} \times \\
 &\quad \times \frac{x(x + \varepsilon) + \alpha(x - \varepsilon)(x + 2\varepsilon)}{(x - \varepsilon)x(x + \varepsilon)(x + 2\varepsilon) + \alpha(x - \varepsilon)^2(x + 2\varepsilon)^2 + 1}
 \end{aligned}$$

Im letzten Schritt der Umformung wurde eine reellwertige Größe  $x \equiv l\varepsilon$  definiert und in den Ausdruck eingesetzt. Für  $y \rightarrow \infty$  gilt  $\varepsilon \rightarrow 0$ . In diesem Fall kann man die vorhergehende Summe im Sinne der Riemann'schen Approximation als ein Integral auffassen und statt dessen schreiben:

$$\begin{aligned}
 a(\alpha, \varepsilon) &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2\pi} \varepsilon^2 \int_0^\infty \frac{2x}{x^2} \cdot \frac{x^2 + \alpha x^2}{x^4 + \alpha x^4 + 1} \\
 &= \frac{1}{2\pi} \varepsilon^2 \int_0^\infty \frac{(1 + \alpha)x}{(1 + \alpha)x^4 + 1}.
 \end{aligned}$$

Der Faktor  $1/2$  vor dem Integral ergibt sich aus der Tatsache, dass in der Summe nur gerade Indizes Beachtung finden. Das Integral lässt sich bestimmen (z. B. Mathematica) und man erhält

$$a(\alpha, \varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \varepsilon^2 \cdot \frac{\pi}{4} \sqrt{1 + \alpha} = \frac{1}{8} \varepsilon^2 \cdot \sqrt{1 + \alpha}.$$

Rücksubstitution der Ausdrücke für  $\alpha$  und  $\varepsilon$  ergibt für die Amplitude

$$\begin{aligned}
 a(k, m) &= \frac{1}{8} \frac{1}{\sqrt{4m}} \sqrt{1 + \frac{m}{k}} \\
 &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{k+m}{4km}} \\
 &= \frac{1}{8\sqrt{y}} = a(y).
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck entspricht exakt dem Ergebnis von Reissner in dimensionslosen Größen, Glg. (5.25).



# D Kapsel zwischen zwei Platten

## D.1 Formgleichungen für fluide Vesikel zwischen zwei Platten

In diesem Kapitel werden die Formgleichungen für fluide Vesikel zwischen zwei Platten hergeleitet. Die Herleitung geschieht im Prinzip genauso wie in der Arbeit von Seifert et al. [32], berücksichtigt aber die Besonderheiten, die sich durch die Platten ergeben. Dieses Modell soll zum Vergleich mit Kapseln mit der Scherelastizität  $m = 0$  benutzt werden.

Formen fluider Vesikel werden bestimmt durch das Minimum ihrer freien Energie, d. h. der Krümmungsenergie der Form in Abhängigkeit von Zwangsbedingungen an die Fläche und das Volumen der Vesikel. Die freie Energie des Vesikels ist gegeben durch

$$\mathcal{F} = \frac{\kappa}{2} \oint dA (2H - C_0)^2 + \Sigma \oint dA + P \int dV + \oint dA V(Z). \quad (\text{D.1})$$

Die Form des Vesikels wird parametrisiert durch die Bogenlänge  $S$ , den Tangentialwinkel  $\Psi(S)$  und die beiden Koordinaten  $X(S)$  und  $Z(S)$ . Eine Skizze dazu ist in Abb. 6.2 dargestellt. Mit den Ausdrücken für die beiden Hauptkrümmungen

$$C_1 = \dot{\Psi}(S) \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{\sin \Psi(S)}{X(S)}$$

ist der Ausdruck für die freie Energie gegeben durch

$$\mathcal{F} = 2\pi\kappa \int_0^{S^*} dS L$$

mit der Lagrange-Funktion

$$L = \frac{1}{2} X \left[ \dot{\Psi} + \frac{\sin \Psi}{X} - C_0 \right]^2 + \bar{\Sigma} X + \bar{P} X^2 + \bar{V}(Z) X. \quad (\text{D.2})$$

und den skalierten Größen  $\bar{\Sigma} = \Sigma/\kappa$ ,  $\bar{P} = P/\kappa$  und  $\bar{V}(Z) = V(Z)/\kappa$ . Die hier betrachteten Vesikel sollen kein konstantes Volumen besitzen. Deshalb wird  $\bar{P} = 0$  gesetzt. Das Potential  $V(z)$  beschreibt die beiden Platten, durch die das Vesikel zusammengedrückt werden soll.

Werden alle Größen dimensionslos gemacht, wie in Kapitel 6.3.1 beschrieben, so erhält man für die Energie des fluiden Vesikels zwischen zwei Platten

$$\mathcal{F}/\kappa = 2\pi \int_0^{s^*} ds \left[ \frac{x}{2} \left( \dot{\psi} + \frac{\sin \psi}{x} - c_0 \right)^2 + \sigma x + xv(z) \right. \\ \left. + \gamma(\dot{x} - \cos \psi) + \chi(\dot{z} + \sin \psi) \right]$$

mit den dimensionslosen Größen

$$\gamma \equiv \frac{\Gamma R_0}{\kappa}, \quad \chi \equiv \frac{\Xi R_0}{\kappa}.$$

Damit die freie Energie minimal wird, muß die erste Variation von  $\mathcal{F}$  verschwinden. Daraus ergeben sich, wie schon in Kapitel 6.3.1 gezeigt, die Euler-Lagrange-Gleichungen

$$0 = \frac{\partial \ell}{\partial y_i} - \frac{d}{ds} \frac{\partial \ell}{\partial \dot{y}_i} \quad \text{mit} \quad y_i = \psi, x, z$$

und die Variationsrandbedingungen

$$0 = \left( \sum_i \frac{\partial \ell}{\partial \dot{y}_i} \delta y_i + \frac{\partial \ell}{\partial \dot{s}} \delta s \right)_0^{s^*}.$$

Einsetzen der Lagrange-Funktion  $\ell$  liefert ein System gewöhnlicher nichtlinearer Differentialgleichungen, die so genannten Formgleichungen.

$$\dot{\psi} = u \tag{D.3}$$

$$\dot{u} = -\frac{u}{x} \cos \psi + \frac{\gamma}{x} \sin \psi + \frac{\chi}{x} \cos \psi + \frac{\sin \psi \cos \psi}{x^2} \tag{D.4}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{2} (u - c_0)^2 - \frac{\sin^2 \psi}{2x^2} + V(z) + \sigma \tag{D.5}$$

$$\dot{x} = \cos \psi \tag{D.6}$$

$$\dot{\chi} = x \frac{\partial V(z)}{\partial z} \tag{D.7}$$

$$\dot{z} = -\sin \psi. \tag{D.8}$$

Die Randbedingungen

$$\psi(0) = 0, \quad x(0) = 0, \quad z(0) = z_v, \quad \psi(s^*) = \pi/2, \quad z(\pi/2) = 0$$

sind unmittelbar verständlich. Außerdem sind die Werte von  $s^*$  und  $x(s^*)$  frei und die Variationsrandbedingungen dafür lauten

$$0 = x \left( -\frac{1}{2}u^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\sin(\psi)}{x} - c_0 \right)^2 + \sigma + v \right) \quad (\text{D.9})$$

$$-\gamma \cos(\psi) + \chi \sin(\psi)$$

$$0 = \gamma(s^*). \quad (\text{D.10})$$

Anstatt der Randbedingung (D.9) kann auch die äquivalente Bedingung  $\gamma(0) = 0$  verwendet werden [32].

## D.2 Vergleich der Formgleichungen

In diesem Abschnitt werden die Formgleichungen für Kapseln und Vesikel zwischen zwei Platten miteinander verglichen. Gehen die Formgleichungen für Kapseln mit der Scherelastizität  $m = 0$  für bestimmte Fälle in die Gleichungen für fluide Vesikel über? Der Unterschied zwischen beiden Modellen liegt darin, daß die freie Energie fluider Vesikel nur von deren äußerer Form (und somit auch Fläche und Volumen) abhängt. Bei elastischen Kapseln hingegen können bei derselben äußeren Form durch Verschiebung von Materialpunkten innerhalb der Kapselmembran verschiedene Konfigurationen erzeugt werden, die sich durch die Verteilung der Spannungen im Material unterscheiden.

Aus diesem Grund kann die Form einer elastischen Kapsel im rotations-symmetrischen Fall auch nicht durch die Bogenlänge parametrisiert werden, wie es bei Vesikeln möglich ist.

Die Formgleichungen für fluide Vesikel lauten (vgl. Kapitel D.1)

$$\ddot{\psi} = -\frac{\dot{\psi}}{x} \cos \psi + \frac{\gamma}{x} \sin \psi + \frac{\chi}{x} \cos \psi + \frac{\sin \psi \cos \psi}{x^2} \quad (\text{D.11})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{2} (\dot{\psi} - c_0)^2 - \frac{\sin^2 \psi}{2x^2} + V(z) + \sigma \quad (\text{D.12})$$

$$\dot{x} = \cos \psi \quad (\text{D.13})$$

$$\dot{\chi} = x \frac{\partial V(z)}{\partial z} \quad (\text{D.14})$$

$$\dot{z} = -\sin \psi. \quad (\text{D.15})$$

Mit der Kettenregel erhält man

$$\psi'' = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} = \left( \frac{\partial^2 s}{\partial \theta^2} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial s^2} + \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial^2 s}{\partial \theta^2} = s'^2 \ddot{\psi} + \dot{\psi} s'' \quad (\text{D.16})$$

bzw. umgeformt

$$\ddot{\psi} = \frac{\psi''}{s'^2} - \frac{\dot{\psi}}{s'^2} s''. \quad (\text{D.17})$$

Die Formgleichungen für Kapseln lauten (vgl. Kapitel 6.3.4):

$$\frac{\psi''}{s'^2} - \frac{\dot{\psi}}{s'^2} s'' = \ddot{\psi} = -\frac{\dot{\psi}}{x} \cos \psi + \frac{\gamma}{x} \sin \psi + \frac{\chi}{x} \cos \psi \quad (\text{D.18})$$

$$+ \frac{\sin \psi \cos \psi}{x^2} \quad (\text{D.19})$$

$$\frac{\gamma'}{s'} = \dot{\gamma} = \frac{1}{2} (\dot{\psi} - c_0)^2 - \frac{\sin^2 \psi}{2x^2} + V(z) \quad (\text{D.20})$$

$$+ \frac{k}{8} \left( 5 \frac{x^4}{\sin^4 \theta} + 6 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} (t^2 - 2) + (t^2 - 2)^2 \right) \quad (\text{D.21})$$

$$+ \frac{m}{8} \left( 5 \frac{x^4}{\sin^4 \theta} - 6 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} t^2 + t^4 \right)$$

$$\frac{x'}{s'} = \dot{x} = \cos \psi \quad (\text{D.22})$$

$$\frac{\chi'}{s'} = \dot{\chi} = x \frac{\partial V(z)}{\partial z} \quad (\text{D.23})$$

$$\frac{z'}{s'} = \dot{z} = -\sin \psi \quad (\text{D.24})$$

$$s'' = \frac{1}{s'x} \frac{kA_1 + mA_2}{B} \quad (\text{D.25})$$

mit

$$A_1 = -s'^3 \cos \psi \left( 3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + s'^2 - 2 \right) + \frac{x^3}{\sin^3 \theta} \cos \theta \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + 3s'^2 - 2 \right)$$

$$A_2 = -s'^3 \cos \psi \left( -3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + s'^2 \right) + \frac{x^3}{\sin^3 \theta} \cos \theta \left( \frac{x^2}{\sin^2 \theta} - 3s'^2 \right)$$

$$B = k \left( 3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + 5s'^2 - 6 \right) + m \left( -3 \frac{x^2}{\sin^2 \theta} + 5s'^2 \right).$$

Man sieht, daß die Gleichungen für  $\psi$ ,  $x$ ,  $z$  und  $\chi$  mit denen für fluide Vesikel identisch sind. In der Gleichung für  $\gamma$  verschwindet der Term nach  $k$  sowohl für  $k = 0$  als auch für  $k \rightarrow \infty$ , weil dann die Klammer verschwindet. Das

unterscheidet sich für den Term des Parameter  $\sigma$  bei fluiden Vesikeln, der nur für  $\sigma = 0$  verschwindet. Der Grund liegt darin, daß  $\sigma$  die Gesamtfläche des Vesikels konstant hält,  $k \rightarrow \infty$  aber das Flächenelement lokal konstant hält. Ein lokal konstantes Flächenelement bedingt eine konstante Gesamtfläche, die Umkehrung dieser Behauptung ist allerdings nicht i. a. gültig. Für Kapseln mit  $m = 0$  geht  $k$  nur in die Gleichung für  $\gamma$  ein.

### D.3 Vergleich der Randbedingungen

In diesem Abschnitt sind die zu den Formgleichungen des vorhergehenden Abschnitts gehörenden Randbedingungen nachzulesen – wieder für fluide Vesikel als auch für elastische Kapseln. An den Polen der Kugel treten Terme der Form „0/0“ auf. Deshalb muß für  $s \rightarrow 0$  bzw.  $\theta \rightarrow 0$  eine asymptotische Entwicklung erfolgen.

Asymptotische Lösung für  $s \rightarrow 0$  für fluide Vesikel.

$$\psi = 0 + \dot{\psi}_0 s \tag{D.26}$$

$$\dot{\psi} = \dot{\psi}_0 \tag{D.27}$$

$$\gamma = \gamma_0 + (-\dot{\psi}_0 c_0 + 1/2c_0^2 + V(z_0))s \quad \text{mit} \quad \gamma_0 = 0 \tag{D.28}$$

oder alternativ Glg. (D.28)

$$x = 0 + s \tag{D.29}$$

$$\chi = 0 + 1/2\partial V(z)/\partial z s^2 \tag{D.30}$$

$$z = z_0 - \dot{\psi}_0 s^2 \tag{D.31}$$

Asymptotische Lösung für  $\theta \rightarrow 0$  für elastische Kapseln.

$$\psi = 0 + \psi'_0 \theta + 1/2 \psi'_0 s'_0 \gamma_0 \theta^2 \quad (\text{D.32})$$

$$\psi' = \psi'_0 + \psi'_0 s'_0 \gamma_0 \theta \quad (\text{D.33})$$

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 + \\ &\quad \left( -\psi'_0 c_0 + 1/2 s'_0 c_0^2 + s'_0 V(z_0) + k/2(1 - 4s'^2_0 + 3s'^4_0) \right) \theta \end{aligned} \quad (\text{D.34})$$

$$x = 0 + s'_0 \theta \quad (\text{D.35})$$

$$s = 0 + s'_0 \theta \quad (\text{D.36})$$

$$s' = s'_0 \quad (\text{D.37})$$

$$\chi = 0 + 1/2 s'^2_0 \partial V(z) / \partial z \theta^2 \quad (\text{D.38})$$

$$z = z_0 - 1/2 \psi'_0 s'_0 \theta^2 \quad (\text{D.39})$$

Randbedingungen für fluide Vesikel am Äquator.

$$\psi = \pi/2 \quad (\text{D.40})$$

$$\gamma = 0 \quad (\text{D.41})$$

$$z = 0 \quad (\text{D.42})$$

$$0 = H = \chi + x \left( -\frac{1}{2} \dot{\psi}^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{x} - c_0 \right)^2 + V(z) + \sigma \right) \quad (\text{D.43})$$

$$\text{oder alternativ} \quad \gamma_0 = 0 \quad (\text{D.44})$$

Randbedingungen für elastische Kapseln am Äquator.

$$\psi = \pi/2 \quad (\text{D.45})$$

$$\gamma = 0 \quad (\text{D.46})$$

$$z = 0 \quad (\text{D.47})$$

$$\begin{aligned} 0 &= \chi + x \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{\psi'}{s'} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{x} - c_0 \right)^2 + V(z) \right) \\ &\quad + \frac{k}{8} (5s'^4 + 6s'^2(x^2 - 2) + (x^2 - 2)^2) \end{aligned} \quad (\text{D.48})$$

Die Randbedingungen  $\gamma_0 = 0$  in (D.28) und Glg. (D.43) sind jeweils alternativ zueinander. Der Grund liegt in der Erhaltung der „Hamilton-Funktion“  $H$  bei fluiden Vesikeln [32]. Da  $H$  am Äquator null ist, muß  $H$  auch überall sonst null sein, auch am Nordpol.

# Literaturverzeichnis

- [1] *Brockhaus-Enzyklopädie in 24 Bänden, 21. Auflage*. Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, Mannheim, 2006.
- [2] H. Rehage, M. Husmann, and A. Walter. From two-dimensional model networks to microcapsules. *Rheol. Acta*, 41:292–306, 2002.
- [3] F. Risso and M. Carin. Compression of a capsule: Mechanical laws of membranes with negligible bending stiffness. *Phys. Rev. E*, 69:061601, 2004.
- [4] J. Lidmar, L. Mirny, and D. Nelson. Virus shapes and buckling transitions in spherical shells. *Phys. Rev. E*, 68:051910, 2003.
- [5] I. L. Ivanovska, P. J. de Pablo, G. Sgalari, F. C. MacKintosh, J. L. Carrasco, C. F. Schmidt, and G. J. L. Wuite. Bacteriophage capsids: Tough nanoshells with complex elastic properties. *Proc. Natl Acad Sci*, 101:7600–7605, 2004.
- [6] G. A. Vliegenthart and G. Gompper. Mechanical deformation of spherical viruses with icosahedral symmetry. *Biophys. J.*, 91:834–841, 2006.
- [7] S. A. Safran, N. Giv, A. Nicolas, U. S. Schwarz, and T. Tlusty. Physics of cell elasticity, shape and adhesion. *Physica A*, 352:171–201, 2005.
- [8] D. H. Turkenburg, A. A. Antipov, M. B. Thatagar, G. Rothenberg, G. B. Sukhorukov, and E. Eiser. Palladium nanoclusters in microcapsule membranes: From synthetic shells to synthetic cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:2237, 2005.
- [9] G. I. Bell. Models for the specific adhesion of cells to cells. *Science*, 200:618, 1978.

- [10] F. Lim and A. M. Sun. Microencapsulated islets as bioartificial endocrine pancreas. *Science*, 210:908, 1980.
- [11] T. M. S. Chang. Artificial cells and bioencapsulation in bioartificial organs. *Ann. NY Acad. Sci.*, 831:249–259, 1997.
- [12] T. M. S. Chang. Artificial cells with emphasis on cell encapsulation of genetically engineered cells. *Artif. Organs*, 22:958–965, 1998.
- [13] M. Löhr, Z. T. Bago, H. Bergmeister, and et al. Cell therapy using microencapsulated 293 cells transfected with a gene construct expressing cyp2b1, an ifosfamide converting enzyme, instilled intra-arterially in patients with advanced-stage pancreatic carcinoma: a phase i/ii study. *J. Mol. Med.*, 77:393, 1999.
- [14] P. Aebischer, M. Schlupe, N. Deglon, J. M. Joseph, L. Hirt, B. Heyd, M. Goddard, J. P. Hammang, A. D. Zurn, A. C. Kato, F. Regli, and E. E. Baetge. Intrathecal delivery of cntf using encapsulated genetically modified xenogeneic cells in amyotrophic lateral sclerosis patients. *Nat. Med.*, 2:696, 2001.
- [15] T. M. S. Chang. Hemoglobin corpuscles. research report for honors physiology, medical library, mcgill university, 1957. reprinted as 30 anniversary in artificial red blood cells research. *J. Biomater. Artif. Cells Artif. Organs*, 16:1–9, 1988.
- [16] T. M. S. Chang. Hemoglobin-based red blood cell substitutes. *Artif. Organs*, 28:789–794, 2004.
- [17] R. Langer. Drug delivery and targeting. *Nature*, 392:5–10, 1998.
- [18] P. Cirone, M. Potter, H. Hirte, and P. Chang. Immuno-isolation in cancer gene therapy. *Current Gene Therapy*, 6:181–191, 2006.
- [19] K. Miyazawa, I. Yajima, I. Kaneda, and T. Yanaki. Preparation of a new soft capsule for cosmetics. *J. Cosm. Sci*, 51:239–252, 2000.
- [20] B. F. Gibbs, S. Kermasha, I. Ali, and C. N. Mulligan. Encapsulation in the food industry: a review. *Int. J. Food Sci Nutr.*, 50:213–224, 1999.



- [21] T. Marx. *Thermo- bzw. photosensitive Mikrokapseln für den Einsatz in Tonern für Laserdrucker*. Herbert Utz Verlag, 1999.
- [22] J. I. Kroschwitz. *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 5th Edition*. John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [23] A. Fery, F. Dubreuil, and H. Möhwald. Mechanics of artificial microcapsules. *New J. Phys*, 6:1–12, 2004.
- [24] O. I. Vinogradova, O. V. Lebedeva, and B.-S. Kim. Mechanical behaviour and characterization of microcapsules. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 36:143–178, 2006.
- [25] N. Elsner, F. Dubreuil, R. Weinkamer, M. Wasicek, F. D. Fischer, and A. Fery. Mechanical properties of freestanding polyelectrolyte capsules: a quantitative approach based on shell theory. *Progr Colloid Polym Sci*, 132:117–123, 2006.
- [26] V. V. Lulevich, I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, and O. I. Vinogradova. Deformation properties of nonadhesive polyelectrolyte microcapsules studied with the atomic force microscope. *J. Phys. Chem. B*, 107:6434, 2003.
- [27] E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, and H. Möhwald. Neuartige polymerhohlkörper durch selbstorganisation von polyelektrolyten auf kolloidalen templatzen. *Angew. Chem.*, 110(16):2323, 1998.
- [28] O. I. Vinogradova, D. Adrienko, V. V. Lulevich, S. Nordschild, and G. B. Sukhorukov. Young's modulus of polyelectrolyte multilayers from microcapsule swelling. *Macromolecules*, 37:1113–1117, 2004.
- [29] C. Gao, E. Donath, S. Moya, V. Dudnik, and H. Möhwald. Elasticity of hollow polyelectrolyte capsules prepared by the layer-by-layer technique. *Eur. Phys. J. E*, 5:21–27, 2001.
- [30] V. V. Lulevich, I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, and O. I. Vinogradova. Mechanical properties of polyelectrolyte microcapsules filled with a neutral polymer. *Macromolecules*, 36:2832, 2003.

- [31] F. Dubreuil, N. Elsner, and A. Fery. Elastic properties of polyelectrolyte capsules studied by atomic-force microscopy and rcm. *Eur. Phys. J. E*, 12:215–221, 2003.
- [32] U. Seifert, K. Berndl, and R. Lipowsky. Shape transformations of vesicles: Phase diagram for spontaneous-curvature and bilayer-coupling models. *Phys. Rev. A*, 44:1182, 1991.
- [33] W. Helfrich. Elastic properties of lipid bilayers: theory and possible experiments. *Z. Naturforsch. C*, 28:693–703, 1973.
- [34] E. Evans and W. Rawicz. Elasticity of fuzzy biomembranes. *Phys. Rev. Lett.*, 79(12):2379, 1997.
- [35] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band VII: Elastizitätstheorie*. Akademie-Verlag Berlin, 1990.
- [36] R. Skalak, A. Tozeren, R. P. Zarda, and S. Chien. Strain energy function of red blood-cell membranes. *Biophys. J.*, 13:245–280, 1973.
- [37] O. H. Yeoh. Some forms of the strain-energy function for rubber. *Rubber Chem. and Technol.*, 66:754, 1993.
- [38] I. Doghri. *Mechanics of Deformable Solids*. Springer-Verlag, 2000.
- [39] M. Carin, D. Barthes-Biesel, F. Edwards-Levy, C. Postel, and D. C. Andrei. Compression of biocompatible liquid-filled hsa-alginate capsules: Determination of the membrane mechanical properties. *Biotech.. Bioeng.* ???, 82:207–212, 2003.
- [40] L. Pauchard and S. Rica. Contact and compression of elastic shells: the physics of a ‘ping-pong’ ball. *Phil Mag B*, 78(2):225–233, 1998.
- [41] N. Elsner, F. Dubreuil, and A. Fery. Tuning of microcapsule adhesion by varying the capsule wall thickness. *Phys. Rev. E*, 69:031802, 2004.
- [42] P. Graf, R. Finken, and U. Seifert. Adhesion of microcapsules. *Langmuir*, 22:7117, 2006.

- 
- [43] J. Li, H. Möhwald, Z. An, and G. Lu. Molecular assembly of biomimetic microcapsules. *Soft Matter*, 1:259–264, 2005.
- [44] A. Walter, H. Rehage, and H. Leonhard. Shear-induced deformations of polyamide microcapsules. *Colloid Polym. Sci.*, 278:169–175, 2000.
- [45] J. Hotz and W. Meier. Vesicle-templated polymer hollow spheres. *Langmuir*, 14:1031–1036, 1998.
- [46] C. Pozrikidis (Herausgeber). *Modeling and Simulation of Capsules and Biological Cells*. Chapman & Hall/CRC, 2003.
- [47] K.-K. Liu. Deformation behaviour of soft particles. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39:R189–R199, 2006.
- [48] B. F. Ju, K. T. Wan, and K. K. Liu. Indentation of a square elastomeric thin film by a flat-ended cylindrical punch in the presence of long-range intersurface forces. *J. Appl. Phys.*, 96:6159, 2004.
- [49] Z. Zhang, R. Sanders, and C. R. Thomas. Mechanical strength of single microcapsules determined by a novel micromanipulation technique. *J. Microencapsulation*, 16:117–124, 1999b.
- [50] A. Rehor, L. Canaple, Z. Zhang, and D. Hunkeler. The compressive deformation of multicomponent microcapsules: Influence of size, membrane thickness, and compression speed. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, 12:157–170, 2001.
- [51] M. Rachik, D. Barthes-Biesel, M. Carin, and F. Edwards-Levy. Identification of the elastic properties of an artificial capsule membrane with the compression test: Effect of thickness. *J. Colloid Interface Sci.*, 301:217–226, 2006.
- [52] B. J. Briscoe, K. K. Liu, and D. R. Williams. Adhesive contact deformation of a single microelastic sphere. *J. Colloid Interf. Sci.*, 200:256–254, 1998.
- [53] O. I. Vinogradova, O. V. Lebedeva, K. Vasilev, H. Gong, J. Garcia-Turiel, and B.-S. Kim. Multilayer dna/poly(allylamine hydrochloride) mi-

- crocapsules: Assembly and mechanical properties. *Biomacromolecules*, 6:1495–1502, 2005.
- [54] V. V. Lulevich and O. I. Vinogradova. Effect of ph and salt on the stiffness of polyelectrolyte multilayer microcapsules. *Langmuir*, 20:2874, 2004.
- [55] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930, 1986.
- [56] J. Heuvingh, M. Zappa, and A. Fery. Salt softening of polyelectrolyte multilayer capsules. *Langmuir*, 21:3165–3171, 2005.
- [57] R. Mueller, K. Köhler, R. Weinkamer, G. B. Sukhorukov, and A. Fery. Melting of pdadmac/pss capsules investigated with afm force spectroscopy. *Macromolecules*, 38:9766–9771, 2005.
- [58] G. Wiegand, K. R. Neumaier, and E. Sackmann. Microinterferometry: three-dimensional reconstruction of surface microtopography for thin-film and wetting studies by reflection interference contrast microscopy (ricm). *Appl. Optics*, 37:6892–6905, 1998.
- [59] H. Reissner. Spannungen in kugelschalen (kuppeln). in: *Müller-Breslau-Festschrift, Alfred-Kröner-Verlag Leipzig*, page 181, 1912.
- [60] E. Schwerin. Über spannungen in symmetrisch und unsymmetrisch belasteten kugelschalen (kuppeln), insbesondere bei belastung durch winddruck. *Dissertation*, pages 1–33, 1917.
- [61] W. Flügge. *Statik und Dynamik der Schalen*. Springer-verlag Berlin, 1962.
- [62] W. Flügge. *Tensor Analysis and Continuum Mechanics*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1972.
- [63] E. Reissner. Stresses and small displacements of shallow spherical shells. ii. *J Math Phys*, 25:80, 1946.
- [64] E. Reissner. Stresses and small displacements of shallow spherical shells. i. *J Math Phys*, 25:279, 1946.

- 
- [65] W. T. Koiter. A spherical shell under point loads at its poles. *Progr. Appl. Mech.*, The Prager Anniversary Volume:155–169, 1963.
- [66] C. Gao, S. Leporatti, S. Moya, E. Donath, and H. Möhwald. Stability and mechanical properties of polyelectrolyte capsules obtained by stepwise assembly of poly(styrenesulfonate sodium salt) and poly(diallyldimethyl ammonium) chloride onto melamine resin particles. *Langmuir*, 17:3491, 2001.
- [67] A.-S. Smith, B. G. Lorz, S. Goennenwein, and E. Sackmann. Force-controlled equilibria of specific vesicle-substrate adhesion. *Biophys. J.*, 90:L52–L54, 2006a.
- [68] K.-K. Liu, V. Chan, and Z. Zhang. Capsule-substrate contact deformation: determination of adhesion energy. *Med. Biol. Eng. Comput.*, 39:491–495, 2006.
- [69] U. Seifert and R. Lipowsky. Adhesion of vesicles. *Phys. Rev. A*, 42:4768, 1990.
- [70] U. Seifert. Adhesion of vesicles in two dimensions. *Phys. Rev. A*, 43:6803–6814, 1991.
- [71] M. E. R. Shanahan. Adhesion of a liquid-filled spherical membrane. *J. Adh.*, 79:881–891, 2003.
- [72] J. E. Lennard-Jones. The equation of state of gases and critical phenomena. *Physica*, 4:941, 1937.
- [73] K. Tamura, S. Komura, and T. Kato. Adhesion induced buckling of spherical shells. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:L421–L428, 2004.
- [74] S. Komura, K. Tamura, and T. Kato. Buckling of spherical shells adhering onto a rigid substrate. *Eur. Phys. J. E*, 18:343–358, 2005.
- [75] A.-S. Smith and U. Seifert. Effective adhesion strength of specifically bound vesicles. *Phys. Rev. E*, 71:061902, 2005.

- [76] A.-S. Smith, B. G. Lorz, U. Seifert, and E. Sackmann. Antagonist-induced adhesion of specifically adhered vesicles. *Biophys. J.*, 90:1064–1080, 2006.
- [77] D. Barthes-Biesel. Motion of a spherical microcapsule freely suspended in a linear shear flow. *J. Fluid Mech.*, 100:831–853, 1980.
- [78] E. Evans and W. Rawicz. Entropy-driven tension and bending elasticity in condensed-fluid membranes. *Phys. Rev. Lett.*, 64(17):2094, 1990.
- [79] R. M. Hochmuth. Micropipette aspiration of living cells (review). *J. Biomech.*, 33:15–22, 2000.
- [80] G. Pieper, H. Rehage, and D. Barthes-Biesel. Deformation of a capsule in a spinning drop apparatus. *J. Colloid Interface Sci.*, 202:293–300, 1998.
- [81] M. A. Peterson. An instability of the red blood cell shape. *J. Appl. Phys.*, 57(6):1739, 1984.
- [82] U. Seifert. Configurations of fluid membranes and vesicles. *Adv. Phys.*, 46:13–137, 1997.
- [83] W. Hackenbusch, H. R. Schwarz, and E. Zeidler. *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 1996.
- [84] S. Flügge. *Encyclopedia of Physics*. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958.
- [85] L. E. Elsgolc. *Variationsrechnung*. Bibliographisches Institut Mannheim, 1970.
- [86] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C, second edition*. Cambridge University Press, 1995.
- [87] D. Boal. *Mechanics of the Cell*. Cambridge University Press, 2002.
- [88] U. Seifert. The concept of effective tension for fluctuating vesicles. *Z. Phys. B*, 97:299–309, 1995.

- 
- [89] U. Seifert. Fluid membranes in hydrodynamic flow fields: Formalism and an application to fluctuating quasispherical vesicles in shear flow. *Eur. Phys. J. B*, 8:405–415, 1999.
- [90] Z. Ou-Yang and W. Helfrich. Bending energy of vesicle membranes: General expressions for the first, second, and third variation of the shape energy and applications to spheres and cylinders. *Phys. Rev. A*, 39:5280, 1989.
- [91] S. A. Safran. Fluctuations of spherical microemulsions. *J. Chem. Phys.*, 78:2073, 1983.
- [92] Z. Zhang, H. T. Davis, and D. M. Kroll. Scaling behaviour of self-avoiding tethered vesicles. *Phys. Rev. E*, 48:R651, 1993.
- [93] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantenmechanik, Band 2*. de Gruyter, 1999.
- [94] C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids*. Oxford University Press, 1984.
- [95] A. V. Pogorelov. *Bendings of Surfaces and Stability of Shells*. American Mathematical Society, 1988.
- [96] R. D. Gregory, T. I. Milac, and F. Y. M. Wan. A thick hollow sphere compressed by equal and opposite concentrated axial loads: An asymptotic solution. *SIAM J Appl Math*, 59:1080, 1999.
- [97] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Anderssen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J Chem Phys*, 54(12):5237–5247, 1971.
- [98] L. Pauchard, Y. Pomeau, and S. Rica. Deformation of elastic shells. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 324:411–418, 1997.
- [99] T. Gruhn and R. Lipowsky. Temperature dependence of vesicle adhesion. *Phys. Rev. E*, 71:011903, 2005.
- [100] Persönliches Gespräch mit Reimar Finken. 2007.