4.7.

Poisson-Boltzmann-Theory

$$\Delta \phi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\left[\sum_{\alpha=1}^{M} \Lambda_\alpha^{-3} q_\alpha e^{\beta(\mu_\alpha - u_\alpha(r) - q_\alpha \phi(r))} + \sigma(r)\right]$$

Wir setzen im folgenden $u_\alpha \equiv 0$.

$\sigma(r) \equiv 0$.

$$\Delta\phi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\sum_{\alpha} q_\alpha n_\alpha(r)$$

$$n_\alpha(r) \equiv \Lambda_\alpha^{-3} e^{\beta(\mu_\alpha - q_\alpha \phi(r))}$$

$\phi = 0$: $\quad \| \; n_{\alpha,0} \equiv \Lambda_\alpha^{-3} e^{\beta\mu_\alpha}$

<u>Referenz-Massendichten</u> für Potential Null

$$n_\alpha(r) = n_{\alpha,0}\, e^{-\beta q_\alpha \phi(\underline{r})}$$

Massendichte an der Stelle $\underline{r}$

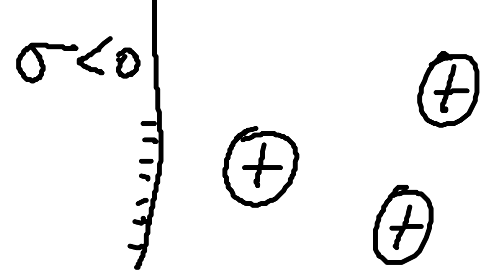
Damit $$\Delta\phi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\sum_{\alpha=1}^{M} q_\alpha n_{\alpha,0}\, e^{-\beta q_\alpha \phi(r)}$$

Klassifizierung

a) $M = 1$, d.h. nur eine Ionensorte mit Ladung q_1, z.B. positiv
$q_+ = |e|$, $|e| = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C

$$\rightarrow \quad \Delta\phi(r) = -\frac{4\pi q_+}{\varepsilon} n_{0+}\, e^{-\beta q_+ \phi(r)}$$

Ladungsneutralität durch Randbedingungen, z.B. negativ geladene Membran



positive Ladungen heißen counter ions

b) $M = 2$: Symmetrischer Elektrolyt

$$q_+ = -q_- = q > 0 \,, \quad \text{z.B. } Na^+ \; Cl^-$$

$$n_{0+} = n_{0-} = n_0$$

Dann Ladungsneutralität $\sum_\alpha q_\alpha n_{0\alpha} = 0$ ‖

PB-Gleichung wird

$$\Delta \phi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} q n_0 \left[e^{-\beta q \phi(r)} - e^{\beta q \phi(r)} \right]$$

$$= \boxed{\frac{8\pi q n_0}{\varepsilon} \sinh\left[\beta q \phi(r)\right]}$$

Linearisierter, symmetrischer Fall :

$$\Delta \phi(r) = \frac{8\pi q n_0}{\varepsilon} \sinh \underbrace{\beta q \phi(r)}_{\ll 1} \approx \underbrace{\frac{8\pi q^2 n_0}{k_B T \, \varepsilon}}_{\left(\frac{1}{\lambda_D}\right)^2} \phi(r)$$

für $\frac{q\phi}{kT} \ll 1$

$$\lambda_D \equiv \left(\frac{8\pi q^2 n_0}{kT \, \varepsilon} \right)^{-1/2}$$

Debye-Hückel-Länge.

ÜA:

$\lambda_D \approx 3\,\text{Å}$ für 1M NaCl

$\lambda_D \approx 1\,\mu m$ für reines Wasser H_2O bei pH 7.

Fall $\eta = 1$, negativ geladene Fläche $z = 0$ mit Flächenladungsdichte $\sigma < 0$

Randbedingung bei $z = 0$
Counterions in $z > 0$

PB für $z \geq 0$ (Halbraum) lösen.

$$\Delta \phi(r) = -\frac{4\pi q_+}{\varepsilon} n_0 e^{-\beta q_+ \phi(r)}, \quad n_0 \equiv \Lambda_+^{-3} e^{\beta \mu_+}.$$

ϕ Hängt nur von z ab!

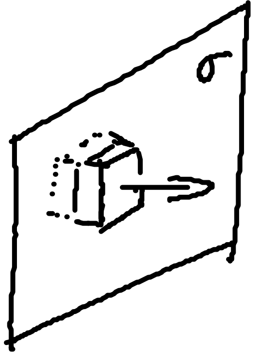
$$\boxed{\frac{d^2}{dz^2}\phi(z) = -\frac{4\pi q_+}{\varepsilon} n_0 e^{-\beta q_+ \phi(z)}}$$

Wir brauchen Randbedingungen! Halbraum $[0, \infty]$

$$E(z = \infty) = 0$$

$$E(z = 0) = -\phi'(z = 0) = \frac{4\pi}{\varepsilon}\sigma$$

σ Flächenlad.dichte



$\operatorname{div} \underline{E} = 4\pi\rho$ Gauß'sches Gesetz

(ÜA) Elektrostatik

dabei $E(z<0) = 0$

Kamke DGL

Ansatz $\phi(z) = a \ln(z+b) + c$

$$\Rightarrow \phi'(z) = \frac{a}{z+b} \Rightarrow -\frac{a}{b} = \frac{4\pi}{\varepsilon}\sigma$$

$$\Rightarrow \phi''(z) = -\frac{a}{(z+b)^2} = -\frac{4\pi q_+}{\varepsilon} n_0 \, e^{-\beta q_+ [a \ln(z+b) + c]}$$

$$= -\frac{4\pi q_+}{\varepsilon} n_0 \, e^{-\beta q_+ c} (z+b)^{-\underbrace{\beta q_+ a}_{=2}}$$

$$\Rightarrow 2 = \beta q_+ a \Rightarrow a = \frac{2}{\beta q_+}$$

$$\Rightarrow e^{-\beta q_+ c} \frac{4\pi q_+}{\varepsilon} n_0 = a.$$ Damit $\in$

$$\phi(z) = \frac{2}{\beta q_+} \ln(z+b) + \phi_0$$

$$\boxed{b = -\frac{\varepsilon}{4\pi\sigma} a = -\frac{\varepsilon}{4\pi\sigma}\frac{2}{\beta q_+} = \frac{\varepsilon}{2\pi|\sigma|\beta q_+}}$$

Gouy-Chapman-Länge

$$\phi_0 = -\frac{1\cdot 2}{\beta q_+} \ln \left(\frac{\varepsilon}{2\pi q_+ n_0 \beta q_+}\right)^{1/2}$$

$$\phi(z) = \frac{2}{\beta q_+} \ln \frac{z+b}{2\lambda_D}$$

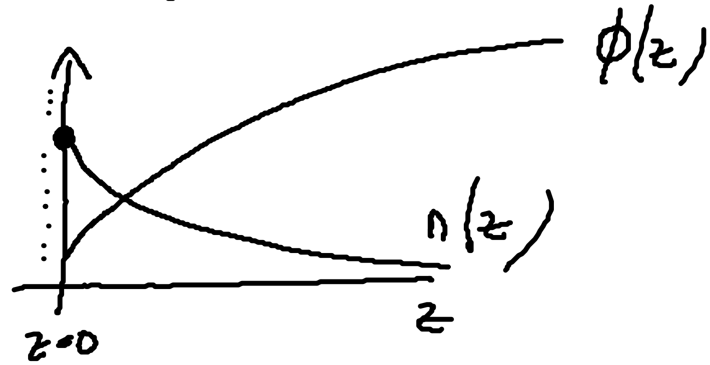
$$\lambda_D \equiv \left(\frac{8\pi n_0 q_+^2}{\varepsilon k_B T}\right)^{-1/2}$$ Debye-Hückel-Länge

$$\phi''(z) = -\frac{4\pi q_+}{\varepsilon} n(z), \quad n(z) = n_0 e^{-\beta q_+ \phi(z)}$$

$$\Rightarrow \quad n(z) = n_0 e^{-\beta q_+ \frac{2}{\beta q_+} \ln \frac{z+b}{2\lambda_D}}$$

$$= n_0 \frac{4\lambda_D^2}{(z+b)^2} = \frac{1}{2\pi l}\frac{1}{(z+b)^2}$$

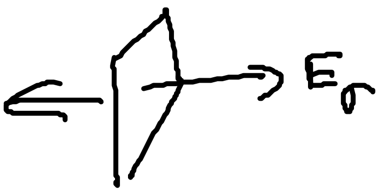
$$l \equiv \frac{q_+^2}{\varepsilon k_B T} = \frac{1}{8\pi n_0 \lambda_D^2}$$ Bjerrum-Länge



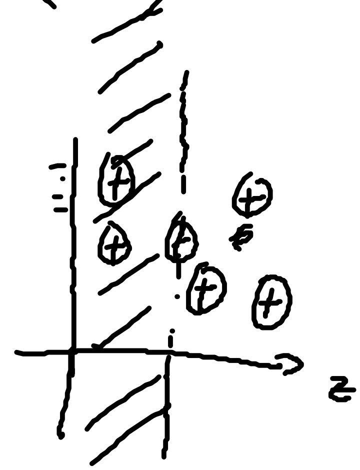
Längenskalen

1) Gouy-Chapman-Länge: $b = \frac{k_B T \varepsilon}{2\pi |\sigma| q_+}$

Betrachte homogen geladene Platte mit Ladungsdichte σ. Dann ist das E-Feld (ÜA)



$$E_\sigma = \frac{2\pi|\sigma|}{\varepsilon}$$



Definiere b über

$$b \cdot q_+ E_\sigma = k_B T$$

Arbeit = „Weg · Kraft"

Ladungsneutralität $\int_0^\infty dz\, q_+ n(z) = |\sigma|$ (ÜA)

$$\int_0^b dz\, q_+ n(z) = \frac{|\sigma|}{2}$$

Im Abstand b wird die Hälfte der Flächenladung kompensiert.

2) Bjerrum-Länge l

$$l \equiv \frac{q_+^2}{\varepsilon k_B T} = \frac{1}{8\pi n_0 \lambda_D^2}$$

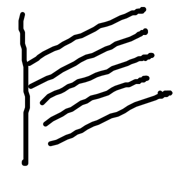
Potential $\phi_r = \frac{q_+}{\varepsilon r}$

Energie einer weiteren Ladung q_+ in diesem Potential ist $\frac{q_+^2}{\varepsilon r}$. Jetzt l so, dass

$$\frac{q_+^2}{\varepsilon l} = k_B T$$

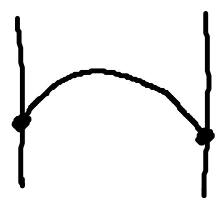
l hat, im Ggs. zu b, keine geometrische Bedeutung.

$n=1$



$n=2$

$n=2$



$z=0$ $z=d$

shooting-Methode

Ende