

4.7.

Poisson-Boltzmann - Theory

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

Wir setzen im folgenden

$$u_{\alpha} \equiv 0.$$

$$\sigma(r) \equiv 0.$$

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

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

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

Referenz-Massendichten für Potential Null

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

Massendichte  
an der Stelle  $r$

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

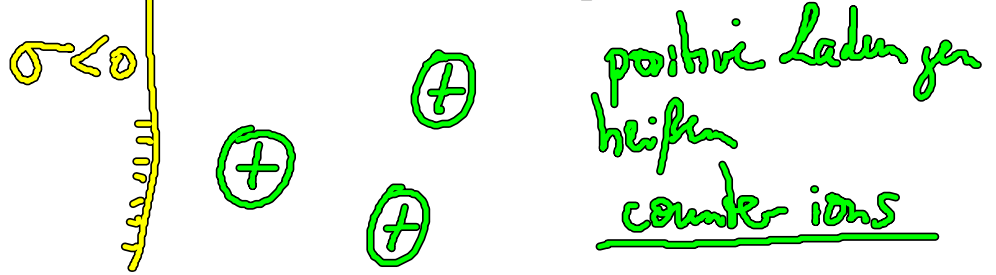
## Klassifizierung

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

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

Ladungsneutralität durch Randbedingungen, z.B.  
negativ geladene Membran





b)  $M=2$ : Symmetrischer Elektrolyt  
 $q_+ = -q_- = q > 0$ , z.B.  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$

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

Dann Ladungserhaltung  $\sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha} = 0 \quad ||$

PB-Gleichung wird

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

$$= \frac{8\pi q n_0}{\epsilon} \sinh[\beta q \phi(r)]$$

Linearisierter, symmetrischer Fall:

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

für  $\frac{q\phi}{kT} \ll 1$

$$\lambda_D \equiv \left( \frac{8\pi q^2 n_0}{k_B T \epsilon} \right)^{-1/2}$$

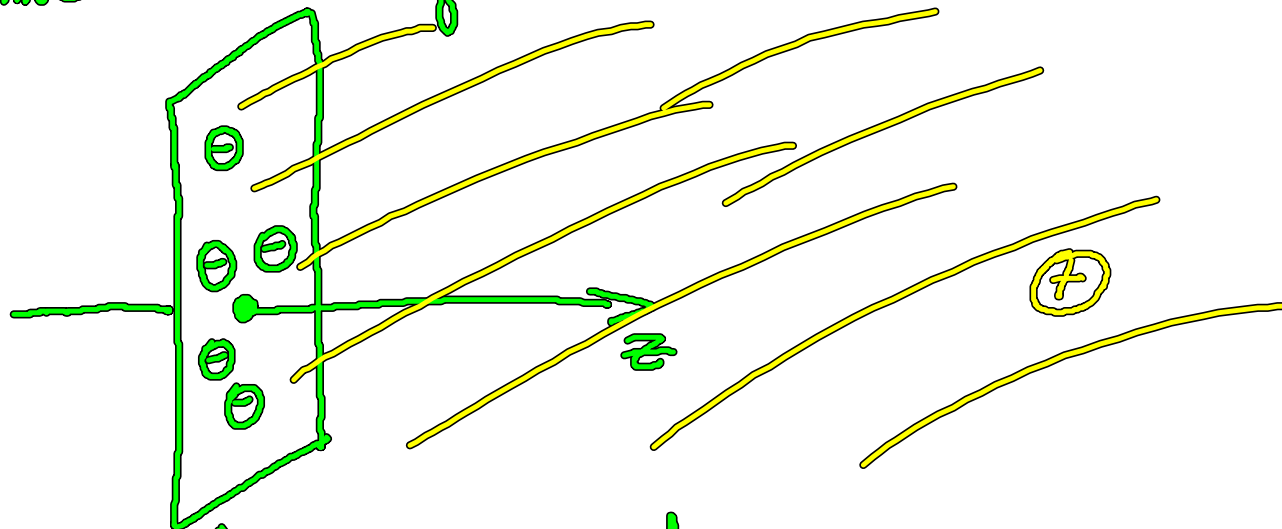
Debye-Hückel-Länge.

ÜA:

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

$$\lambda_D \approx 1 \mu\text{m} \text{ für reines Wasser } \text{H}_2\text{O} \text{ bei pH } 7.$$

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



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

PB für  $z \geq 0$  (Halbraum) lösen.

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

$\phi$  hängt nur von  $z$  ab!

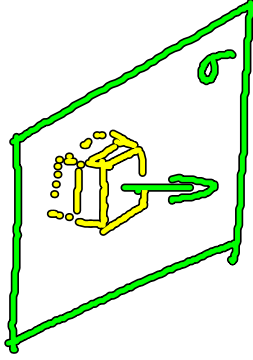
$$\frac{d^2}{dz^2} \phi(z) = - \frac{4\pi q_+ n_0 e^{-\beta q_+ \phi(z)}}{\epsilon}$$

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

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

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

$\sigma$  Flächenlad.-dichte



$$\operatorname{div} \underline{E} = 4\pi \rho$$

Gauß'sches Gesetz

(iA) Elektrostatik

$$\text{dabei: } E(z < 0) = 0$$

Kannke DGL

$$\text{Ansatz } \phi(z) = a \ln|z+b| + c$$

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \phi''(z) &= -\frac{a}{(z+b)^2} = -\frac{4\pi q_t}{\epsilon} n_0 e^{-\beta q_t [a \ln(z+b) + c]} \\ &= -\frac{4\pi q_t}{\epsilon} n_0 e^{-\beta q_t c} (z+b)^{-\underbrace{(\beta q_t a)}_{=2}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow 2 = \beta q_t a \Rightarrow a = \frac{2}{\beta q_t}$$

$$\Rightarrow e^{-\beta q_t c} \frac{4\pi q_t}{\epsilon} n_0 = a. \text{ Damit } \Leftarrow$$

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

$$[b = -\frac{\epsilon}{4\pi\sigma} a = -\frac{\epsilon}{4\pi\sigma} \frac{z}{\beta q_t} = \frac{\epsilon}{2\pi|\sigma|\beta q_t}]$$

Govy-Clapman-Länge

$$\phi_0 = -\frac{1.2}{\beta q_t} \ln \left( \frac{\epsilon}{2\pi q_t n_0 \beta q_t} \right)^{1/2}$$

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

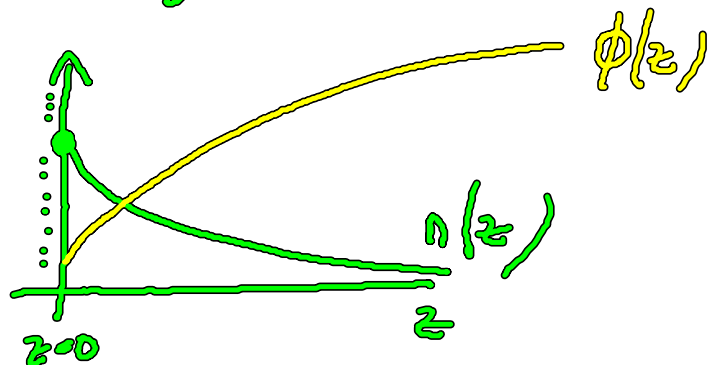
$$\lambda_D = \left( \frac{8\pi n_0 q_t^2}{\epsilon k_B T} \right)^{-1/2} \quad \text{Debye-Hückel-Länge}$$

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

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

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

$$l \equiv \frac{q_t^2}{\epsilon k_B T} = \frac{1}{8\pi n_0 \lambda_D^2} \quad \text{Bjerrum-Länge}$$



# Längenskalen

1) Jouy - Chapman - Länge:

$$b = \frac{k_B T \epsilon}{2\pi l_0 q_+}$$

Betrachte homogen geladene Platte mit Ladungsdichte  $\sigma$ . Dann ist das E-Feld (iA)


$$E_\sigma = \frac{2\pi l_0 \sigma}{\epsilon}$$

Definiere  $b$  über

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

Arbeit = „Weg · Kraft“

Ladungserhaltung

$$\int_0^\infty dz q_+ n(z) = l_0$$

$$\int_0^b dz q_+ n(z) = \frac{l_0}{2}$$

(iA)

Im Abstand  $b$  wird die Hälfte der Flächenladung kompensiert.

2) Bjerrum - Länge  $l$

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

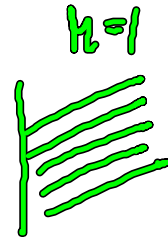
Potential  $\phi_r = \frac{qt}{\epsilon r}$

Energie einer weiteren Ladung  $qt$  in diesem Potential ist

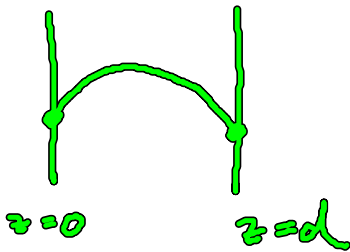
$\frac{qt^2}{\epsilon r}$ . Jetzt  $l$  so, dass

$$\left\| \frac{qt^2}{\epsilon l} = k_B T \right\|$$

$l$  hat, in fgs. zu  $b$ , keine geometrische Bedeutung.



$n=2$



Shooting-Methode

Ende