

Izpeljava Langevin Poisson-Boltzmannove enačbe za točkaste ione s pomočjo variacije proste energije sistema

Ekaterina Gongadze¹, Veronika Kralj-Iglič², Ursula van Rienen¹, Aleš Iglič^{3,†}

¹*Institute of General Electrical Engineering, University of Rostock, Justus-von-Liebig Weg 2, 18059 Rostock, Nemčija*

²*Laboratorij za klinično biofiziko, Medicinska fakulteta, Univerza v Ljubljani, Lipičeva 2, 1000 Ljubljana, Slovenija*

³*Laboratorij za biofiziko, Fakulteta za elektrotehniko, Univerza v Ljubljani, Tržaška 25, 1000 Ljubljana, Slovenija*

† *E-pošta: ales.iglic@fe.uni-lj.si*

Povzetek. Ob stiku elektrolita z naelektreno površino nastane električna dvojna plast. Pričujoči članek podaja izpeljavo Langevin Poisson-Boltzmannovega modela za opis električne dvojne plasti. V izpeljavi variramo prosto energijo sistema, kjer obravnavamo ione elektrolita kot točkaste, dipole vodnih molekul pa kot Langevinove dipole. V članku pokažemo, da se zaradi urejanja vodnih dipolov dielektrična konstanta elektrolita ob naelektreni površini zmanjša.

Ključne besede: Langevin Poisson-Boltzmannova enačba, točkasti ioni, orientacijsko urejanje vodnih dipolov, dielektrična konstanta, variacija proste energije

Derivation of the Langevin Poisson-Boltzmann equation for point-like ions using the functional density theory

The Langevin Poisson-Boltzmann equation for point-like ions describing an electrolyte solution in contact with a planar charged surface is derived within the functional density theory. In the model, the water molecules are considered as the Langevin dipoles. It is shown that due to the increased orientational ordering of the water dipoles, the dielectric permittivity of the electrolyte close to the charged surface is decreased.

1 UVOD

Na stiku naelektrene površine z elektrolitsko raztopino se kationi in anioni v elektrolitski raztopini preporazdelijo tako, da nastane tako imenovana električna dvojna plast (EDP) [1], [2], [3], [4]. V primeru negativno naelektrene površine se kationi naberejo ob naelektreni površini, anionov pa je tam veliko manj. Daleč stran od naelektrene površine je koncentracija kationov in anionov enaka, saj se tam zaradi senčenja električnega polja naelektrene površine ne čuti.

Večina teoretičnih modelov električne dvojne plasti [1], [5], [6], [7], [8] tudi v bližini naelektrene površine predpostavlja krajevno neodvisno dielektrično konstanto. Poskusi pa kažejo, da dielektrična konstanta v bližini naelektrene plošče zaradi orientacije vodnih dipolov lahko močno variira z razdaljo od naelektrene plošče [8]. V pričujočem članku s pomočjo minimizacije

proste energije sistema izpeljemo Langevin Poisson-Boltzmannovo enačbo, ki upošteva tudi orientacijsko urejanje vodnih dipolov v bližini naelektrene plošče. V predstavljenem modelu je krajevna odvisna dielektrična konstanta odvisna od orientacije vodnih molekul v bližini naelektrene površine. Vodne molekule obravnavamo kot Langevinove dipole [9], [10], [11], kar je zelo grob opis dielektričnih lastnosti elektrolitske raztopine v stiku z naelektreno površino [7], [11]. V modelu ne upoštevamo končnih volumnov ionov in molekul vode, kar vodi do predpostavke o konstantni gostoti vode po vsej elektrolitski raztopini [12].

2 TEORIJA

Obravnavamo ravno in negativno naelektreno površino v stiku z vodno raztopino monovalentnih ionov (protiionov in koionov). Površinsko gostoto naboja naelektrene površine označimo s σ . V okviru samousklajenega statistično mehanskega modela orientacijskega urejanja opišemo vodno molekulo ali pa majhen skupek vodnih molekul kot Langevinov dipol z dipolnim momentom (\mathbf{p}). S pomočjo minimizacije proste energije sistema ob uporabi variacijskega računa izračunamo koncentracijski profil protiionov in koionov in povprečno orientacijo Langevinovih dipolov v odvisnosti od razdalje od naelektrene površine. Prosto energijo sistema F zapišemo

v obliki :

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} &= \frac{1}{8\pi l_B} \int (\Psi')^2 dV \\ &+ \int \left[n_+(x) \ln \frac{n_+(x)}{n_0} - (n_+(x) - n_0) \right. \\ &+ \left. n_-(x) \ln \frac{n_-(x)}{n_0} - (n_-(x) - n_0) \right] dV \\ &+ \int n_w \langle \mathcal{P}(x, \omega) \ln \mathcal{P}(x, \omega) \rangle_\omega dV \quad (1) \\ &+ \int \left[\eta(x) (\langle \mathcal{P}(x, \omega) \rangle_\omega - 1) \right] dV, \end{aligned}$$

kjer je povprečje po prostorskem kotu Ω definirano kot:

$$\langle F(x) \rangle_\omega = \frac{1}{4\pi} \int F(x, \omega) d\Omega, \quad (2)$$

pri čemer je ω kot med vektorjem Langevinovega dipola \mathbf{p} in vektorjem $\mathbf{n} = \nabla\phi/|\nabla\phi|$, $\phi(x)$ je električni potencial, $d\Omega = 2\pi \sin\omega d\omega$ je infinitezimalni element prostorskega kota, n_w konstantna številska gostota Langevinovih dipolov, $n_+(x)$ in $n_-(x)$ pa številski gostoti protiionov in koionov,

$$\Psi(x) = e_0\phi(x)/kT, \quad (3)$$

je reducirani (normalizirani) električni potencial, Ψ' prvi odvod reduciranega električnega potenciala Ψ po koordinati x v smeri pravokotno na naelektreno površino, e_0 je osnovni naboj, kT termična energija, n_0 številska gostota protiionov in koionov daleč stran od naelektrene površine, kjer predpostavljamo $\phi(x \rightarrow \infty) = 0$, $dV = A dx$ je infinitezimalni volumski element debeline dx , kjer je A površina. Bjerrumova dolžina je definirana kot $l_B = e_0^2/4\pi\epsilon_0 kT$, kjer je ϵ_0 influenčna konstanta, ki se nanaša na lastnost praznega prostora. Prvi člen v enačbi (1) opisuje elektrostatsko energijo sistema. Druga in tretja vrstica v enačbi (1) opisujeta konfiguraciono prosto energijo protiionov in koionov. Četrta vrstica v enačbi (1) opisuje prispevek orientacijske entropije Langevinovih dipolov k prosti energiji sistema, $\mathcal{P}(x, \omega)$ pa verjetnost, da je Langevinov dipol na mestu x zasukan za kot ω glede na normalo na ravno naelektreno površino. Zadnja vrstica v enačbi (1) pa je lokalna vez, ki se nanaša na orientacije Langevinovih dipolov (veljavna za poljuben pozitiven x):

$$\langle \mathcal{P}(x, \omega) \rangle_\omega = 1, \quad (4)$$

kjer je $\eta(x)$ lokalni Lagrangeov prameter.

Kot rezultat variacije zgoraj opisane proste energije sistema elektrolitske vodne raztopine v stiku z naelektreno površino dobimo :

$$n_+(x) = n_0 \exp(-\Psi), \quad (5)$$

$$n_-(x) = n_0 \exp(\Psi), \quad (6)$$

$$\mathcal{P}(x, \omega) = \Lambda(x) \exp(-p_0|\Psi'| \cos(\omega)/e_0), \quad (7)$$

kjer je $\Lambda(x)$ konstanta pri izbranem x .

Električni naboji protiionov, koionov ter Langevinovih dipolov prispevajo k povprečni mikroskopski volumski gostoti elektrolitske raztopine:

$$\varrho(x) = e_0 (n_+(x) - n_-(x)) - \frac{dP}{dx}, \quad (8)$$

kjer je polarizacija P podana z enačbo:

$$P(x) = n_{0w} \langle \mathbf{p}(x, \omega) \rangle_B. \quad (9)$$

Tukaj je \mathbf{p} dipolni moment posameznega Langevinovega dipola, $\langle \mathbf{p}(x, \omega) \rangle_B$ pa njegova povprečna vrednost v termičnem ravnovesju. V našem primeru ($\sigma < 0$) vzamemo, da je $P(x)$ negativen, ker kaže projekcija vektorja \mathbf{P} na x -os izbranega koordinatnega sistema v nasprotni smeri od smeri osi x (glejte še sliko 1). S pomočjo enačbe (7) lahko izračunamo $\langle \mathbf{p}(x, \omega) \rangle_B$, kot sledi :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}(x, \omega) \rangle_B &= \frac{\int_0^\pi p_0 \cos\omega \mathcal{P}(x, \omega) 2\pi \sin\omega d\omega}{\int_0^\pi \mathcal{P}(x, \omega) 2\pi \sin\omega d\omega} = \\ &= -p_0 \mathcal{L} \left(\frac{p_0 |\Psi'|}{e_0} \right). \quad (10) \end{aligned}$$

Funkcija $\mathcal{L}(u) = (\coth(u) - 1/u)$ se imenuje Langevinova funkcija, kjer $\mathcal{L}(p_0|\Psi'|/e_0)$ določa povprečno velikost dipolnega momenta Langevinovega dipola pri danem x . V gornji izpeljavi predpostavljamo azimutno simetrijo.

Če vstavimo Boltzmannovi porazdelitveni funkciji za obe vrsti ionov (enačbi (5) in (6)) in izraz za polarizacijo (enačbi (9) in (10)) v enačbo (8), dobimo volumsko gostoto naboja v obliki :

$$\begin{aligned} \varrho(x) &= -2e_0 n_0 \sinh \Psi + \\ &+ n_{0w} p_0 \frac{d}{dx} \left[\mathcal{L}(p_0|\Psi'|/e_0) \right]. \quad (11) \end{aligned}$$

V nadaljevanju vstavimo izraz za volumsko gostoto naboja $\varrho(x)$ (en.(11)) v Poissonovo enačbo :

$$\Psi'' = -4\pi l_B \varrho/e_0, \quad (12)$$

in kot rezultat dobimo Langevin Poisson-Boltzmannovo enačbo za točkaste ione :

$$\begin{aligned} \Psi'' &= 4\pi l_B \left(2n_0 \sinh \Psi - \right. \\ &\left. - n_{0w} \frac{p_0}{e_0} \frac{d}{dx} \left[\mathcal{L}(p_0|\Psi'|/e_0) \right] \right), \quad (13) \end{aligned}$$

kjer je Ψ'' drugi odvod električnega potenciala Ψ po koordinati x . Izpeljana Langevin Poisson-Boltzmannova diferencialna (13) se rešuje ob upoštevanju dveh robnih pogojev. Prvi robni pogoj dobimo s pomočjo integracije diferencialne enačbe (13) :

$$\begin{aligned} \Psi'(x=0) &= -\frac{4\pi l_B}{e_0} \left[\sigma + \right. \\ &\left. + n_{0w} p_0 \mathcal{L}(p_0|\Psi'|/e_0) \Big|_{x=0} \right]. \quad (14) \end{aligned}$$

Na podlagi predstavljenega Langevin Poisson-Boltzmannovega modela elektrolitske raztopine v stiku z naelektreno površino za primer točkastih ionov lahko povzamemo, da se zaradi orientacijskega urejanja vodnih dipolov v močnem električnem polju ob naelektreni površini efektivna dielektričnost ob naelektreni površini zmanjša. Naj za konec dodamo, da se efektivna dielektričnost ob naelektreni površini še dodatno zmanjša zaradi izpodrivanja vodnih molekul ob naelektreni površini kot posledica kopičenja protonov, kar je bilo pokazano pred kratkim [11], [14].

Ekaterina Gongadze je diplomirala leta 2006 na Fakulteti za inženjering Tehniške univerze v Sofiji ter magistrirala leta 2008 na Fakulteti za elektrotehniko in računalništvo Univerze v Rostocku. Trenutno je mlada raziskovalka na Fakulteti za elektrotehniko in računalništvo Univerze v Rostocku v okviru doktorskega programa *Welisa*, kjer končuje svoje doktorsko delo s področja modeliranja električne dvojne plasti ob površinah kovinskih implantov.

Veronika Kralj-Iglič je diplomirala, magistrirala in doktorirala na Oddelku za fiziko Univerze v Ljubljani. Je izredna profesorica biofizike, ki predava biofiziko študentom veterine. Področje njenega raziskovalnega dela obsega elektrostatiko, mehaniko in statistično fiziko bioloških membran in celic. Je predstojnica Laboratorija za klinično biofiziko na Medicinski fakulteti v Ljubljani.

LITERATURA

- [1] O. Stern, Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, *Zeitschrift für Elektrochemie*, Vol. 30, pp. 508–516, 1924.
- [2] M. G. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Radium*, pp. 457–468, 1910.
- [3] D. L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philos. Mag.*, Vol. 6, 1913.
- [4] H. Helmholtz, Studien über elektrische Grenzschichten, *Ann. Phys.*, pp. 337–382, 1879.
- [5] S. McLaughlin, The Electrostatic properties of membranes, *Ann. Rev. Biophys. Chem.*, Vol. 18, pp. 113–136, 1989.
- [6] J.N. Israelachvili, H. Wennerström, Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions, *Nature*, Vol. 379, pp. 219–225, 1996.
- [7] S. Lamperski, C.W. Outhwaite, Exclusion volume term in the inhomogeneous Poisson-Boltzmann theory for high surface charge, *Langmuir*, Vol. 18, pp. 3423–3424, 2002.
- [8] H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH Verlag, 2003.
- [9] C.W. Outhwaite, A treatment of solvent effect in the potential theory of electrolyte solution, *Mol. Phys.* Vol. 31, pp. 1345–1357, 1976.
- [10] C.W. Outhwaite, Towards a mean electrostatic potential treatment of an ion-dipole mixture or a dipolar system next to a plane wall, *Mol. Phys.* Vol. 48, pp. 599–614, 1983.
- [11] A. Iglič, E. Gongadze, K. Bohinc, Excluded volume effect and orientational ordering near charged surface in solution of ions and Langevin dipoles, *Bioelectrochemistry* 79 (2010) 223–227.
- [12] V. Kralj-Iglič, A. Iglič, A simple statistical mechanical approach to the free energy of the electric double layer including the excluded volume effect, *J. Phys. II*, Vol. 6, France, pp. 477–491, 1996.
- [13] A. Abrashkin, D. Andelman, H. Orland, Dipolar Poisson-Boltzmann equation: ions and dipoles close to charge surface, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 99, 077801–4, 2007.
- [14] E. Gongadze, K. Bohinc, U. van Rienen, V. Kralj-Iglič, A. Iglič, Spatial variation of permittivity near the charged membrane in contact with electrolyte solution, In: *Advances in Planar Lipid Bilayer and Liposomes* (ed. A. Iglič), Elsevier, Amsterdam, vol.11, pp. 101–126, 2010.
- [15] M.Z. Bazant, M.S. Kilic, B. Storey, A. Ajdari, Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions, *Adv. Colloid Interface Sci.* Vol. 152, pp. 48–88, 2009.

Ursula van Rienen je diplomirala s področja matematike na Univerzi v Bonnu ter doktorirala iz matematike in računalniških simulacij na Tehniški univerzi v Darmstadtu. Od leta 1997 je redna profesorica teoretičnih osnov elektrotehnike na Univerzi v Rostocku in ena izmed vodij doktorskega programa *Welisa* (www.welisa.uni-rostock.de). Trenutno je tudi prorektorica za raziskovalno delo. Njeno raziskovalno delo obsega dela s področja računsko intenzivnih metod v elektromagnetiki z aplikacijami v elektrotehniko in konstrukciji pospeševalnikov.

Aleš Iglič je diplomiral, magistriral in doktoriral na Oddelku za fiziko Univerze v Ljubljani. Doktoriral je tudi na Fakulteti za elektrotehniko Univerze v Ljubljani. Je redni profesor na Fakulteti za elektrotehniko, kjer vodi tudi Laboratorij za biofiziko.