

9. Ionische Fluide

9.1 Struktur homogener ionischer Fluide

§1. Unter ionischen Fluiden sollen hier alle Mischungen (siehe Kapitel 8) mit mindestens einer Teilchensorte bestehend aus Ionem verstanden werden.

Beispiele ionischer Fluide sind

- Gasplasmen,
- verdünnte Elektrolytlösungen,
- anorganische Salzschmelzen,
- „room temperature ionic liquids“ (RTILs),
- geladene Kolloide
- Polyelektrolyte

§2. Die direkte Wechselwirkung zwischen zwei Ionen der Teilchensorten i und j an den Positionen \vec{r} und \vec{r}' ist durch das Coulomb-Potential

$$\beta U_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') = z_i z_j \frac{l_B}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1)$$

gegeben, wobei $z_i, z_j \in \mathbb{Z}$ die Valenzen von Teilchen der Sorten i bzw. j sind, und l_B ist die Bjerrum-Länge

$$l_B := \frac{\beta e^2}{4\pi \epsilon_0}. \quad (2)$$

Sie entspricht dem Abstand, in dem die elektrostatische Wechselwirkung zweier Elementarladungen gleich der thermischen Energie ist.

§3. Im Folgenden werden nur Systeme betrachtet, die der Bedingung der globalen Ladungsneutralität genügen.

Es kann gezeigt werden, dass dann der thermodynamische Limes unabhängig von der geometrischen Form des Systems ist (siehe J.L. Lebowitz & E.H. Lieb, Phys. Rev. Lett. 22, 631 (1969) und E.H. Lieb & J.L. Lebowitz, Adv. Math. 9, 316 (1972)).

Allerdings ist die globale Ladungsneutralität dafür nicht notwendig: Formunabhängigkeit ist gewährleistet, sobald für die Gesamtladung Q und das Systemvolumen $|V|$ $|Q||V|^{-2/3} \rightarrow 0$ gilt, d.h. sobald Q genügend langsam divergiert.

§4. Gasplasma und verdünnte Elektrolytlösungen werden häufig im Rahmen der sogenannten Poisson-Boltzmann-Theorie beschrieben.

Sie besteht in der „random-phase approximation“ (RPA, siehe § 4.3.1) der elektrostatischen Wechselwirkung Gt.(1) mit dem idealen Gas als Referenzsystem ($U_{ij}^{int}(\vec{r}, \vec{r}') = 0$):

$$\beta \Omega[\xi] = \int_V d\vec{r} \sum_i s_i(\vec{r}) (\ln(s_i(\vec{r}) \Lambda_i^d) - 1 - \beta \mu_i + \beta V_i(\vec{r})) + \frac{\beta q_s}{2\epsilon} \int_V d\vec{r} \int_V d\vec{r}' \sum_{i,j} \frac{z_i z_j}{|\vec{r} - \vec{r}'|} s_i(\vec{r}) s_j(\vec{r}'). \quad (3)$$

Hierin ist ϵ die Dielektrizitätskonstante des Mediums, z. B. $\epsilon = 1$ (Vakuum) bei Gasplasma und $\epsilon \approx 80$ (Wasser) für wässrige Elektrolytlösungen.

Dieses Dichtefunktional ist zu minimieren unter der Nebenbedingung der globalen Ladungsneutralität (§3):

$$\int_V d\vec{r} \sum_i z_i e s_i(\vec{r}) = 0. \quad (4)$$

$$\Rightarrow \delta \beta \Omega(\xi) = \int_V d^d r \sum_i \delta g_i(\vec{r}) \left(\ln(g_i(\vec{r}) \Lambda_i^{d'}) - \beta \mu_i + \beta V_i(\vec{r}) + z_i \underbrace{\frac{q}{\epsilon} \int_V d^d r' \frac{\sum_j z_j g_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{=: \beta e \phi_{\text{int}}(\vec{r}, \xi)} \right)$$

$$= \beta \lambda \int_V d^d r \sum_i z_i e \delta g_i(\vec{r}) \quad (5)$$

mit dem Lagrange-Multiplikator $\beta \lambda$ und dem internen Potential an der Position \vec{r} , $\phi_{\text{int}}(\vec{r}, \xi)$.

Daraus folgt die ELG

$$g_i(\vec{r}) = \frac{\exp(\beta(\mu_i + z_i e \lambda))}{\Lambda_i^{d'}} \exp(-\beta V_i(\vec{r}) - \beta e z_i \phi_{\text{int}}(\vec{r}, \xi)) \quad (6)$$

§5. Das elektrostatische Potential $\phi_{\text{int}}(\vec{r}, \xi)$ erfüllt das Gaußsche Gesetz

$$-\epsilon \epsilon \vec{\nabla}^2 \phi_{\text{int}}(\vec{r}, \xi) = \sum_i z_i e g_i(\vec{r}), \quad (7)$$

Woraus man mit Gl. (6)

$$-\epsilon \epsilon \vec{\nabla}^2 \phi_{\text{int}}(\vec{r}, \xi) = \sum_i \frac{z_i e}{\Lambda_i^{d'}} \exp(\beta(\mu_i + z_i e \lambda)) \exp(-\beta V_i(\vec{r}) - \beta e z_i \phi_{\text{int}}(\vec{r}, \xi)) \quad (8)$$

erhält.

Typischerweise enthält das externe Potential $V_i(\vec{r})$ auch einen elektrostatischen Beitrag, der von Ladungen außerhalb des Systemvolumens \mathcal{V} stammt:

$$V_i(\vec{r}) = \bar{V}_i(\vec{r}) + z_i e \phi_{\text{ext}}(\vec{r}), \quad (9)$$

$$-\epsilon \epsilon \vec{\nabla}^2 \phi_{\text{ext}}(\vec{r}) = 0 \quad \text{für } \vec{r} \in \mathcal{V}. \quad (10)$$

Mit dem gesamten elektrostatischen Potential

$$\phi(\vec{r}, \{g\}) := \phi_{\text{ext}}(\vec{r}) + \phi_{\text{int}}(\vec{r}, \{g\}) \quad (11)$$

ergibt sich das Dichteprofil Gl. (6) zu

$$g_i(\vec{r}) = \frac{\exp(\beta(\mu_i + z_i e \lambda))}{\Lambda_i^\alpha} \exp(-\beta \bar{V}_i(\vec{r}) - \beta z_i \phi(\vec{r}, \{g\})), \quad (12)$$

wobei $\phi(\vec{r}, \{g\})$ Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung (PBG)

$$-\epsilon \epsilon_0 \nabla^2 \phi(\vec{r}, \{g\}) = \sum_i z_i e \frac{\exp(\beta(\mu_i + z_i e \lambda))}{\Lambda_i^\alpha} \exp(-\beta \bar{V}_i(\vec{r}) - \beta z_i \phi(\vec{r}, \{g\}))$$

ist. (13)

§6. Zur Vereinfachung soll hier statt des allgemeinen PBG Gl. (13) nur der Fall des sogenannten "restricted primitive models" (RPM) ionisches Fluide weiter betrachtet werden.

Hierzu gibt es nur zwei Ionensorten (Kationen (+) und Anionen (-)), und die Teilchen sind harte Kugeln mit Durchmesser D und einer Punktladung $\pm z e$ im Zentrum.

• Globale Ladungsneutralität Gl. (4) führt für das homogene System ($g_i(\vec{r}) = \text{const} = \bar{g}_i$) auf lokale Ladungsneutralität:

$$0 = \int_V d^d r \sum_i z_i e g_i(\vec{r}) = |V| \sum_i z_i e \bar{g}_i = |V| \sum_i z_i e g_i(\vec{r}). \quad (14)$$

Wegen der Valenzen $z_{\pm} = \pm z$ im RPM ist also $\bar{g}_+ = \bar{g}_-$.

Jonenkonzentrationen werden gewöhnlich durch die Jonenstärke

$$J := \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \bar{g}_i \quad (15)$$

ausgedrückt, die für das RPM durch $J = z^2 \bar{g}_+ = z^2 \bar{g}_-$ gegeben ist.

• An der Position \vec{r}' werde nun ein Ion der Sorte j fixiert. Dies erzeugt ein nicht-elektrostatisches externes Potential

$$\bar{V}_i(\vec{r}) = \begin{cases} \infty & , |\vec{r} - \vec{r}'| \leq D \\ 0 & , |\vec{r} - \vec{r}'| > D \end{cases} \quad (16)$$

und das externe elektrostatische Potential

$$\beta e \phi_{\text{ext}}(\vec{r}) = z_i \frac{e_B}{\epsilon |\vec{r} - \vec{r}'|} + \text{const.} \quad (17)$$

Das Dichteprofil $g_i(\vec{r})$ ist demnach zu lösen als

$$g_i(\vec{r}) = g_{i,j}^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = \bar{g}_i g_{i,j}(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (18)$$

• Globale Ladungsneutralität Gl. (14) fordert

$$-\epsilon \epsilon \bar{\nabla} \phi(\vec{r}, \{g\}) \rightarrow 0 \quad \text{für } |\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty, \quad (19)$$

und für die Wahl

$$\phi(\vec{r}, \{g\}) \rightarrow 0 \quad \text{für } |\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty \quad (20)$$

folgt aus Gl. (12)

$$g_i(\vec{r}) \rightarrow \frac{e \rho(\beta / a_i + z_i e \lambda)}{\Lambda_i^d} = \bar{g}_i = \frac{j}{z^2} \quad \text{für } |\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty. \quad (21)$$

• Die PBG Gl. (13) vereinfacht sich dann für $|\vec{r} - \vec{r}'| > D$ zu

$$\begin{aligned} -\epsilon \epsilon \bar{\nabla}^2 \phi(\vec{r}, \{g\}) &= \sum_i z_i e \bar{g}_i e \rho(-\beta z_i \phi(\vec{r}, \{g\})) \\ &= \frac{e j}{z} \left(\rho(-\beta z \phi(\vec{r}, \{g\})) - \rho(\beta z \phi(\vec{r}, \{g\})) \right) \\ &= -\frac{z e j}{z} \sinh(\beta z \phi(\vec{r}, \{g\})) \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \bar{\nabla}^2 \beta z \phi(\vec{r}, \{g\}) &= \frac{z \beta e^2 j}{\epsilon \epsilon} \sinh(\beta z \phi(\vec{r}, \{g\})). \\ &= \underbrace{\frac{8 \pi e_B^2 j}{\epsilon}}_{=: \kappa^2} \sinh(\beta z \phi(\vec{r}, \{g\})). \end{aligned} \quad (23)$$

Gleichung (23) ist mit den Randbedingungen Gl. (20) und (vgl. Gl. (17))

$$\frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \bar{\nabla} \beta e \phi(\vec{r}, \{g\}) = -\frac{z_i e_B}{\epsilon D^2} \quad \text{für } |\vec{r} - \vec{r}'| = D \quad (24)$$

zu lösen.

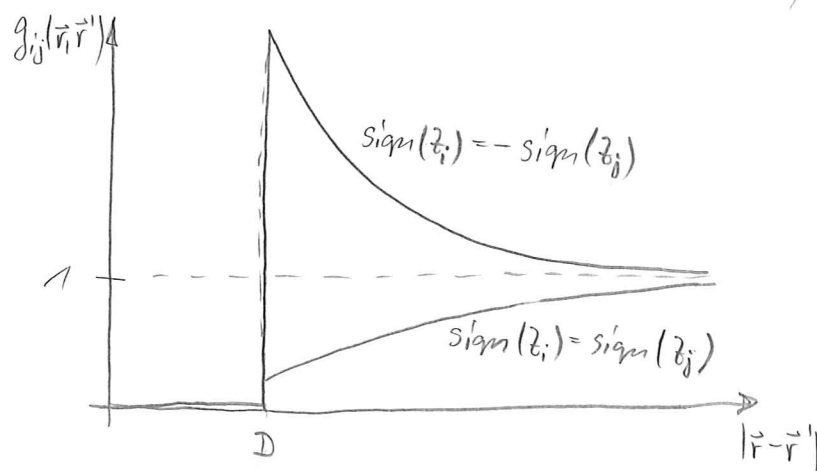
Die in Gl. (23) eingeführte Länge

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon}{8\pi \rho_0}} \quad (25)$$

heißt Debye-Länge.

- Für die Lösungen $\phi(\vec{r}_i | g)$ von Gln. (23), (20) und (24) ergibt sich mit Gln. (12), (18) und (21)

$$g_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}'_j) = \exp(-\beta \bar{V}_i(\vec{r}) - \beta e z_i \phi(\vec{r}_i | g)) \quad (26)$$



§7. Die PBG Gl. (23) muss i.A. numerisch gelöst werden.

Eine Vereinfachung ergibt sich bei hohen Temperaturen, für die die Ausdrücke $\exp(-\beta e z_i \phi(\vec{r}_i | g))$ in Gln. (12) und (13) linearisiert werden können (Debye-Hückel-Näherung):

$$\exp(-\beta e z_i \phi(\vec{r}_i | g)) \approx 1 - \beta e z_i \phi(\vec{r}_i | g). \quad (27)$$

Dann erhält man aus Gl. (23) die linearisierte PBG

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}_i | g) = \kappa^2 \phi(\vec{r}_i | g). \quad (28)$$

Für $d=3$ Raumdimensionen lautet Gl. (28)

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \phi(r)) = \kappa^2 \phi(r) \quad (29)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \phi(r)) = \kappa^2 r \phi(r) \quad (30)$$

$$\Rightarrow r \beta \phi(r) = C_1 \exp(\kappa r) + C_2 \exp(-\kappa r) \quad (31)$$

$$\Rightarrow C_1 = 0 \quad \text{da} \quad \phi'(r) \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad r \rightarrow \infty \quad (32)$$

$$\Rightarrow \beta \phi'(D) = -C_2 \left(\frac{1}{D^2} + \frac{\kappa}{D} \right) \exp(-\kappa D) \stackrel{\text{Gl. (24)}}{=} - \frac{z_j \epsilon_B}{\epsilon D^2} \quad (33)$$

$$\Rightarrow \beta \phi(r) = \frac{z_j \epsilon_B}{\epsilon(1+\kappa D)} \frac{\exp(-\kappa(r-D))}{r}, \quad r > D \quad (34)$$

$$\Rightarrow g_{ij}(r) = \exp(-\beta V_i(r)) \left(1 - \frac{z_i z_j \epsilon_B}{\epsilon(1+\kappa D)} \frac{\exp(-\kappa(r-D))}{r} \right). \quad (35)$$

Diskussion:

- Gleichung (35) zeigt, dass Korrelationen in ionischen Fluiden kurzreichweitig sind und für große Abstände auf der Längenskala der Debye-Länge κ^{-1} abfallen.

Für einwertige Salze ($z=1$) und Wasser ($\epsilon \approx 80$) beträgt die Debye-Länge bei Raumtemperatur ($T=300\text{K}$) für eine Ionenstärke $J=1\text{mol/l}$ ca. $\kappa^{-1} \approx 10\text{nm}$.

Gemäß Gl. (25) nimmt sie $\sim 1/\sqrt{J}$ mit J ab.

Für verdünnte Elektrolytlösungen ist die Abklinglänge der Korrelationen damit wesentlich größer als typische anorganische Ionen.

- Gleichung (35) führt bei genügend hohen Temperaturen (großem ϵ_B) zu negativen Werten für $g_{ij}(r)$. Das ist unphysikalisch und hat seinen Ursprung in der Debye-Hückel-Näherung Gl. (27).

- Das elektrostatische Potential um ein geladenes Teilchen (Gl. (34)) fällt ebenfalls auf der Längenskala κ^{-1}

exponentiell ab.

Ionische Fluide schirmen demnach Ladungen und elektrische Felder ab, sodass das Innerer eines Elektrolyt-Lösung feldfrei ist.

Genaue des gleiche Mechanismus führt zur Feldfreiheit im Inneren eines Metalls, in dem das Elektronenplasma die Abschirmung bewirkt.

§8. • Während die Poisson-Boltzmann-Theorie (§6) und die Debye-Hückel-Näherung (§7) für hinreichend verdünnte ionische Fluide anwendbar sind, versagen diese Zugänge bei größeren Ionenstärken.

Der Grund ist der, dass dann die sterische Wechselwirkung, die in der Poisson-Boltzmann-Theorie (§4) vernachlässigt wird, relevant wird.

• Eine einfache Möglichkeit, sterische Effekte zu berücksichtigen, ist im Rahmen einer RPA der Coulomb-Wechselwirkung $G(r)$ mit einem Fluid harter Kugeln als Referenzsystem.

Nach §4.3.1 kann die RPA des RPT dann mit Hilfe der direkten Korrelationsfunktionen

$$c_{ij}(r) = c^{(HK)}(r) + \Delta c_{ij}^{(el)}(r), \quad r = |\vec{r} - \vec{r}'| \quad (36)$$

beschrieben werden, wobei $c^{(HK)}(r)$ eine geeignete Näherung der direkten Korrelationsfunktion des Hard-Kugel-Fluids für die Packungsdichte $\eta = \frac{\pi}{6} D^3 \frac{\rho}{z}$ ist, z.B. der Ausdruck nach Percus und Yevick (PY), und die elektrostatischen Beiträge durch den

RPA-Ausdruck

$$\Delta c_{ij}^{(u)}(r) = \begin{cases} -z_i z_j \frac{k_B}{\epsilon r} & , r > D \\ 0 & , r < D \end{cases} \quad (37)$$

beschrieben werden.

- Zur Bestimmung der partiellen Strukturfaktoren $S_{ij}(q)$, $q = |\vec{q}|$ betrachtet man die 2×2 -Matrix $\underline{c}(q)$ mit (vgl. § 8.3.4)

$$c_{ij}(q) = \frac{1}{z^2} \hat{c}_{ij}(q) = \frac{1}{z^2} (\hat{c}_{ij}^{(u)}(q) + \Delta c_{ij}^{(u)}(q)) \quad (38)$$

Aus Gl. (37) folgt in $d=3$ Raumdimensionen

$$\Delta \hat{c}_{ij}^{(u)}(q) = \frac{4\pi}{q} (-z_i z_j \frac{k_B}{\epsilon}) \int_D^\infty dr \sin(qr) = -z_i z_j \frac{4\pi k_B}{\epsilon} \frac{\cos(qD)}{q^2} \quad (39)$$

wobei $\int_D^\infty \sin(qr) = \text{Im} \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \int_D^\infty dr \exp((- \mu + i q)r) =$

$$= \text{Im} \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \frac{-\exp((- \mu + i q)D)}{-\mu + i q}$$

$$= \text{Im} \left[\frac{\exp(i q D)}{q} \right]$$

$$= \frac{\cos(qD)}{q} \quad (40)$$

benutzt wurde.

Demnach gilt nach Gl. (8.3.18)

$$\underline{c}(q) = \begin{pmatrix} c_{++}(q) & c_{+-}(q) \\ c_{+-}(q) & c_{++}(q) \end{pmatrix} \quad (41)$$

$$\Rightarrow (\underline{1} - \underline{c}(q)) = \begin{pmatrix} 1 - c_{++}(q) & -c_{+-}(q) \\ -c_{+-}(q) & 1 - c_{++}(q) \end{pmatrix} \quad (42)$$

$$\Rightarrow \underline{f}(q) = (\underline{1} - \underline{c}(q))^{-1} = \frac{1}{(1 - c_{++}(q))^2 - c_{+-}(q)^2} \begin{pmatrix} 1 - c_{++}(q) & c_{+-}(q) \\ c_{+-}(q) & 1 - c_{++}(q) \end{pmatrix} \quad (43)$$

- Hier ist es nützlich den Teilchen-Teilchen-Strukturfaktor

$$S_{NN}(\vec{q}) := \frac{1}{N} \langle \sum_i \hat{\rho}_i^{(N)}(\vec{q}) \sum_j \hat{\rho}_j^{(N)}(-\vec{q}) \rangle = \sum_{ij} S_{ij}(\vec{q}) \quad (44)$$

und den Ladungs-Ladungs-Strukturfaktor

$$S_{QQ}(\vec{q}) := \frac{1}{N} \langle \sum_i z_i \hat{\rho}_i^{(N)}(\vec{q}) \sum_j z_j \hat{\rho}_j^{(N)}(-\vec{q}) \rangle = \sum_{ij} z_i z_j S_{ij}(\vec{q}) \quad (45)$$

einzuführen.

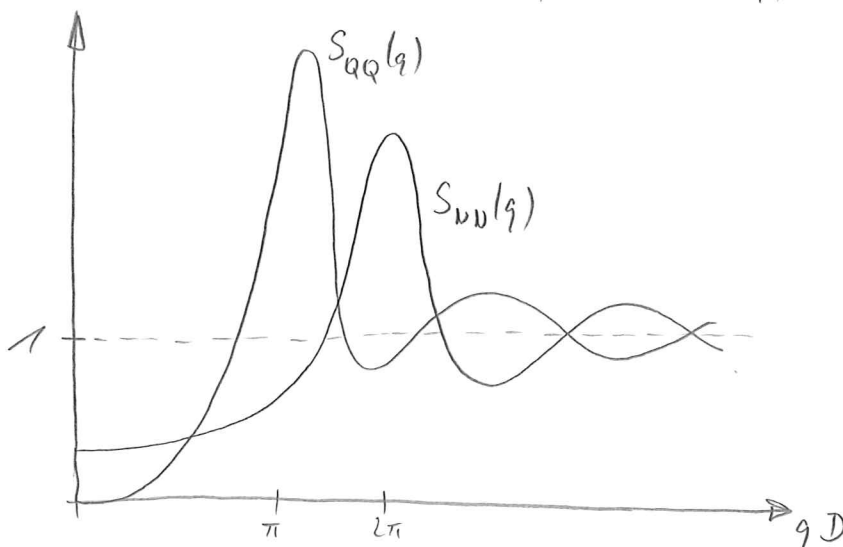
Sie beschreiben die Korrelationen in der Gesamtteilchendichte $\sum_i \hat{\rho}_i^{(N)}(\vec{r}_i, t)$ bzw. der Ladungsdichte $e \sum_i z_i \hat{\rho}_i^{(N)}(\vec{r}_i, t)$.

- Aus Gl. (44) findet man

$$\begin{aligned} S_{NN}(q) &= \frac{1}{Z} \sum_{ij} S_{ij}(q) = \frac{1 - \mathcal{L}_{++}(q) + \mathcal{L}_{-}(q)}{(1 - \mathcal{L}_{++}(q))^2 - \mathcal{L}_{-}(q)^2} = \frac{1}{1 - \mathcal{L}_{++}(q) - \mathcal{L}_{-}(q)} \\ &= \frac{1}{1 - \frac{2J}{z^2} \hat{C}^{(LK)}(q)} = S^{(LK)}(q) \end{aligned} \quad (46)$$

und

$$\begin{aligned} S_{QQ}(q) &= \frac{1}{Z} \sum_{ij} z_i z_j S_{ij}(q) = \frac{1 - \mathcal{L}_{++}(q) - \mathcal{L}_{-}(q)}{(1 - \mathcal{L}_{++}(q))^2 - \mathcal{L}_{-}(q)^2} = \frac{1}{1 - \mathcal{L}_{++}(q) + \mathcal{L}_{-}(q)} \\ &= \frac{1}{1 - \frac{2J}{z^2} \Delta C_{++}(q)} = \frac{1}{1 - \frac{2J}{z^2} \left(-z^2 \frac{4\pi k_B}{\epsilon} \right) \frac{\cos(qD)}{q^2}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{8\pi k_B J}{\epsilon} \frac{\cos(qD)}{q^2}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{K}{q} \right)^2 \cos(qD)} \end{aligned} \quad (47)$$



• Diskussion:

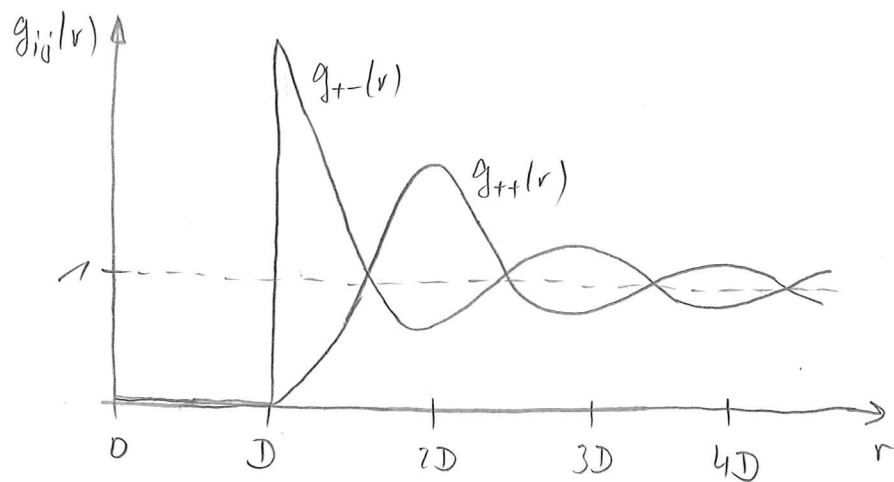
i) Der Teilchen-Teilchen-Strukturfaktor $S_{TT}(q)$ des RPT ist hier identisch mit dem Strukturfaktor $S^{(L,K)}(q)$ des Hard-Kugel-Fluids, d.h. eines einfachen Flüssigkeit.

Sein Hauptpeak bei $qD \approx \pi$ weist auf eine Schichtbildung im Abstand $\frac{2\pi}{q} \approx D$ hin.

ii) Der Hauptpeak des Ladungs-Ladungs-Strukturfaktors $S_{QQ}(q)$ befindet sich bei $qD \approx \pi$.

Daraus folgt eine Oszillation der Ladungsdichte um ein fixiertes Teilchen mit Wellenlänge $\frac{2\pi}{q} = 2D$.

Zusammen mit der Schichtstruktur im Abstand D (siehe i)) ergibt sich somit eine alternierende Besetzung der einzelnen Schichten mit gleich- oder entgegengesetzt geladenen Ionen:



§9. Der in Gl. (45) definierte Ladungs-Ladungs-Strukturfaktor $S_{QQ}(\vec{q})$ besitzt einen interessanten Zusammenhang mit der nichtlokalen statischen dielektrischen Funktion $\epsilon(\vec{r}-\vec{r}')$, die durch

$$\vec{D}(\vec{r}) = \int d^d r' \epsilon(\vec{r}-\vec{r}') \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}') \quad (48)$$

definiert ist.

Fouriertransformation liefert

$$\hat{\vec{D}}(\vec{q}) = \hat{\epsilon}(\vec{q}) \epsilon_0 \hat{\vec{E}}(\vec{q}) \quad (49)$$

und somit

$$\frac{i\vec{q} \cdot \hat{\vec{D}}(\vec{q})}{\hat{\epsilon}(\vec{q})} = \epsilon_0 i\vec{q} \cdot \hat{\vec{E}}(\vec{q}). \quad (50)$$

Der Ausdruck $i\vec{q} \cdot \hat{\vec{D}}(\vec{q})$ ist die Fouriertransformierte des externen Ladungsdichte (Gaußsches Gesetz).

Andererseits gilt $\vec{D}(\vec{r}) = -\epsilon_0 \epsilon \vec{\nabla} \phi_{\text{ext}}(\vec{r})$, also

$$i\vec{q} \cdot \hat{\vec{D}}(\vec{q}) = \epsilon_0 \epsilon \vec{q}^2 \hat{\phi}_{\text{ext}}(\vec{q}). \quad (51)$$

Das gesamte elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r})$ wird erzeugt durch die externen und die interne Ladungsverteilung, sodass

$$\epsilon_0 \epsilon i\vec{q} \cdot \hat{\vec{E}}(\vec{q}) = \epsilon_0 \epsilon \vec{q}^2 \hat{\phi}_{\text{ext}}(\vec{q}) + \hat{Q}(\vec{q}) \quad (52)$$

mit der induzierten Ladungsdichte

$$Q(\vec{r}) = e \sum_j z_j \rho_j(\vec{r}). \quad (53)$$

Damit bekommt man aus Gl. (50)

$$\frac{\epsilon}{\hat{\epsilon}(\vec{q})} = 1 + \frac{\hat{Q}(\vec{q})}{\epsilon_0 \epsilon \vec{q}^2 \hat{\phi}_{\text{ext}}(\vec{q})}. \quad (54)$$

Die induzierte Ladungsdichte $Q(\vec{r})$ ergibt sich aus dem externen Potential $\phi_{\text{ext}}(\vec{r})$ aus

$$Q(\vec{r}) = \int d^d r' \chi(\vec{r}-\vec{r}') \phi_{\text{ext}}(\vec{r}') \quad (55)$$

mit

$$\chi(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{\delta Q(\vec{r})}{\delta \phi_{\text{ext}}(\vec{r}')} \quad (56)$$

Mit der Yvon-Gleichung Gl. (2.3.16) und Gl. (9) folgt

$$\chi(\vec{r}-\vec{r}') = \sum_j e z_j \frac{\delta \rho_j(\vec{r})}{\delta \phi_{\text{ext}}(\vec{r}')} \beta e z_k = -\beta e^2 \sum_{jk} z_j z_k G_{jk}(\vec{r}-\vec{r}'). \quad (57)$$

Mit

$$\begin{aligned}\hat{G}_{jk}(\vec{q}) &= \frac{1}{|\Omega|} \int d^d r \int d^d r' \underbrace{G_{jk}(\vec{r}-\vec{r}')}_{\tilde{S}_j^{(n)}(\vec{r}) \tilde{S}_k^{(n)}(\vec{r}')} \exp(-i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')) \\ &= \langle \tilde{S}_j^{(n)}(\vec{r}) \tilde{S}_k^{(n)}(\vec{r}') \rangle - \bar{S}_j \bar{S}_k\end{aligned}$$

$$\stackrel{\vec{q} \neq 0}{=} \frac{1}{|\Omega|} \langle \tilde{S}_j^{(n)}(\vec{q}) \tilde{S}_k^{(n)}(-\vec{q}) \rangle$$

$$= \frac{N}{|\Omega|} S_{jk}(\vec{q})$$

(58)

ist nach Gl. (55) und (57)

$$\frac{\hat{Q}(\vec{q})}{\hat{\chi}_{\text{el}}(\vec{q})} = \hat{\chi}(\vec{q}) = -\beta e^2 \sum_{jk} z_j z_k \frac{N}{|\Omega|} S_{jk}(\vec{q}) = -\beta e^2 \frac{N}{|\Omega|} S_{\text{RR}}(\vec{q}). \quad (59)$$

Damit findet man aus Gl. (54) den Zusammenhang

$$\frac{\varepsilon}{\hat{\varepsilon}(\vec{q})} = 1 - \underbrace{\frac{\beta e^2 N}{\varepsilon \varepsilon |\Omega|}}_{= \kappa^2} \frac{S_{\text{RR}}(\vec{q})}{q^2} = 1 - \left(\frac{\kappa}{|\vec{q}|} \right)^2 S_{\text{RR}}(\vec{q}). \quad (60)$$

§10. Für $q \rightarrow 0$ findet man in Gl. (47)

$$S_{\text{RR}}(q) = \left(\frac{q}{\kappa} \right)^2 + \mathcal{O}(q^4) \quad (61)$$

und daher mit Gl. (60)

$$\frac{\varepsilon}{\hat{\varepsilon}(q)} = 1 - \left(\frac{\kappa}{q} \right)^2 \left(\left(\frac{q}{\kappa} \right)^2 + \mathcal{O}(q^4) \right) = \mathcal{O}(q^2). \quad (62)$$

Demnach divergiert $\hat{\varepsilon}(q)$ in einem ionischen Fluid gemäß

$$\hat{\varepsilon}(q \rightarrow 0) \sim \frac{1}{q^2}. \quad (63)$$

Nach Gl. (49) ist das Ausdruck des Abschirmverhaltens von externen elektrischen Feldern ($\vec{D}(\vec{r})$) durch ionische Fluide.

§11. Nach Gl. (8.3.10) gilt für $d=3$ Raumdimensionen

$$\begin{aligned}
 S_{RR}(q) &= \sum_{ij} z_i z_j (x_i \delta_{ij} + x_i x_j \underbrace{g_{ij}^{\wedge}(q)}_{=1 - \frac{1}{6}(qr)^2 + \mathcal{O}(q^4)}) \\
 &= \sum_{ij} z_i z_j (x_i \delta_{ij} + 4\pi x_i x_j \underbrace{g_{ij}(q)}_{=1 - \frac{1}{6}(qr)^2 + \mathcal{O}(q^4)}) \\
 &= \sum_{ij} z_i z_j (x_i \delta_{ij} + 4\pi x_i x_j \left(\int_0^{\infty} dr r^2 h_{ij}(r) - \frac{q^2}{6} \int_0^{\infty} dr r^4 h_{ij}(r) + \mathcal{O}(q^4) \right)).
 \end{aligned} \tag{64}$$

Vergleicht man dies mit Gl. (61), so findet man

$$\sum_{ij} z_i z_j (x_i \delta_{ij} + 4\pi x_i x_j \int_0^{\infty} dr r^2 h_{ij}(r)) \stackrel{!}{=} 0 \tag{65}$$

$$\sum_{ij} z_i z_j 4\pi x_i x_j \left(-\frac{1}{6}\right) \int_0^{\infty} dr r^4 h_{ij}(r) \stackrel{!}{=} \frac{1}{\kappa^2} \tag{66}$$

und wegen $h_{ij} = g_{ij} - 1$ und $\sum_i z_i x_i = 0$

$$\sum_i z_i x_i \int d^3 r \sum_j z_j x_j g_{ij}(\vec{r}) = - \sum_i z_i^2 x_i \tag{67}$$

$$\sum_i z_i x_i \int d^3 r \sum_j z_j x_j g_{ij}(\vec{r}) \vec{r}^2 = -\frac{6}{\kappa^2} \tag{68}$$

Die Gleichungen (67) und (68) nennt man die Stückinger-Lovett-Summenregeln.

Gleichung (67) folgt auch schon aus der Bedingung der globalen Ladungsneutralität:

$$z_i e + \sum_j z_j e x_j \int d^3 r \underbrace{g_{ji}(\vec{r})}_{=g_{ij}(\vec{r})} = 0. \tag{69}$$

Der Term $\frac{D_z(z)^2}{2\epsilon\epsilon_0}$ ist die Energiedichte des elektrostatischen Felds, und $AUD_z(0)$ ist die Arbeit, die die Spannungsquelle leisten muss, um die Oberflächenladungsdichte $\sigma = D_z(0)$ zu generieren.

Nach dem Gaußschen Gesetz gilt

$$D_z'(z) = e \sum_i z_i s_i(z) \quad (2)$$

und daher

$$D_z(\infty) - D_z(0) = \int_0^\infty dz e \sum_i z_i s_i(z). \quad (3)$$

Für $z \rightarrow \infty$ konvergieren die Dichteprofile $s_i(z)$ gegen die Dichten im homogenen Fluid,

$$\lim_{z \rightarrow \infty} s_i(z) = \bar{s}_i \quad (4)$$

wobei dort lokale Ladungsneutralität besteht:

$$e \sum_i z_i \bar{s}_i = 0 \quad (5)$$

§3. Die Variation von Gl. (1) mit Nebenbedingung Gl. (3) ergibt

$$\begin{aligned} \delta\beta\Omega(\rho) &= A \left(\int_0^\infty dz \left(\sum_i \delta s_i(z) (\ln(s_i(z)\lambda_i^d) - \beta\mu_i) + \frac{\beta D_z(z)}{\epsilon\epsilon_0} \delta D_z(z) \right) - \beta U \delta D_z(0) \right) \\ &= -\beta\phi(z) \\ &= -\beta \left((\phi(z)\delta D_z(z))' - \phi(z)\delta D_z'(z) \right) \\ &= -\beta \left((\phi(z)\delta D_z(z))' - e\phi(z) \sum_i z_i \delta s_i(z) \right) \\ &= A \left(\int_0^\infty dz \sum_i \delta s_i(z) (\ln(s_i(z)\lambda_i^d) - \beta\mu_i + \beta e z_i \phi(z)) - \beta\phi(\infty)\delta D_z(\infty) + \beta(\phi(0) - U)\delta D_z(0) \right) \\ &\stackrel{!}{=} A\beta\lambda \left(-\delta D_z(\infty) + \delta D_z(0) + \int_0^\infty dz e \sum_i z_i \delta s_i(z) \right) \quad (6) \end{aligned}$$

wobei $A\beta\lambda$ der Lagrange-Multiplikator der Nebenbedingung Gl. (3) ist.

Daraus ergeben sich die ELG

$$\ln(s_i(z) \Lambda_i^{\alpha_i}) - \beta \mu_i + \beta e z_i \phi(z) = \beta e z_i \lambda, \quad (7)$$

$$\phi(\infty) = \lambda, \quad (8)$$

$$\phi(0) - U = \lambda. \quad (9)$$

§4. Da das elektrostatische Potential $\phi(z)$ nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist, kann z.B. $\phi(\infty) := 0$ gewählt werden, was nach Gl. (8) $\lambda = 0$ und dann nach Gl. (9) $\phi(0) = U$ zur Folge hat.

Damit findet man mit Gl. (7)

$$s_i(z) = \frac{\exp(\beta \mu_i)}{\Lambda_i^{\alpha_i}} \exp(-\beta e z_i \phi(z)). \quad (10)$$

Nach Gl. (4) folgt dann

$$\lim_{z \rightarrow \infty} s_i(z) = \frac{\exp(\beta \mu_i)}{\Lambda_i^{\alpha_i}} = \bar{s}_i, \quad (11)$$

also

$$s_i(z) = \bar{s}_i \exp(-\beta e z_i \phi(z)). \quad (12)$$

Gleichung (2) führt dann auf die Gouy-Chapman-Gleichung

$$-\epsilon \epsilon_0 \phi''(z) = e \sum_i z_i \bar{s}_i \exp(-\beta e z_i \phi(z)), \quad (13)$$

die mit den Randbedingungen

$$\phi(0) = U, \quad \phi(\infty) = 0 \quad (14)$$

zu lösen ist.

§5. Beispiel: Einwertiges Salz ($z_+ = 1, z_- = -1, \bar{s}_+ = \bar{s}_- = 1$)

Gleichung (13) vereinfacht sich zu

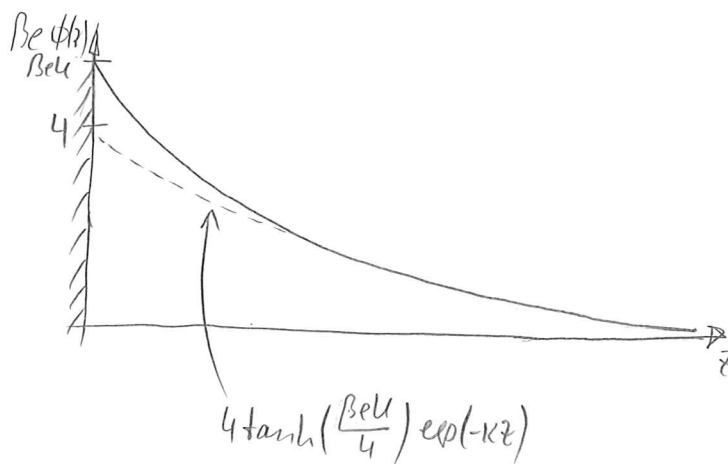
$$\begin{aligned} -\epsilon_0 \epsilon \phi''(z) &= e \sum (\exp(-\beta e \phi(z)) - \exp(\beta e \phi(z))) \\ &= -2e \sum \sinh(\beta e \phi(z)) \end{aligned} \quad (15)$$

$$\Leftrightarrow \beta e \phi'(z) = \frac{2 \beta e^2 \sum}{\epsilon_0 \epsilon} \sinh(\beta e \phi(z)). \quad (16)$$

$\underbrace{\hspace{2cm}}_{=k^2}$

Mit den Randbedingungen Gl. (14) ergibt sich die Lösung

$$\beta e \phi(z) = 4 \operatorname{artanh} \left(\tanh \left(\frac{\beta e U}{4} \right) \exp(-kz) \right). \quad (17)$$



§6. Multiplikation von Gl. (13) mit $\phi'(z)$ ergibt

$$-\epsilon_0 \epsilon \phi'(z) \phi''(z) = e \sum_i z_i \bar{s}_i \exp(-\beta e z_i \phi(z)) \phi'(z) \quad (18)$$

$$\Leftrightarrow \left(-\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon \phi'(z)^2 \right)' = \left(-\frac{1}{\beta} \sum_i z_i \bar{s}_i \exp(-\beta e z_i \phi(z)) \right)' \quad (19)$$

Wegen $\phi(\infty) = 0$ und daher $\phi'(\infty) = 0$ ist dann

$$-\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon \phi'(0)^2 = -\frac{1}{\beta} \sum_i z_i \bar{s}_i (\exp(-\beta e z_i \phi(0)) - 1). \quad (20)$$

Bachtet man schließlich $\phi(0) = U$ und $\phi'(0) = -\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon}$,

so erhält man die Grahame-Gleichung

$$\sigma^2 = \frac{2 \epsilon \epsilon_0}{\beta} \sum_i \bar{s}_i (\exp(-\beta e z_i U) - 1). \quad (21)$$

Sie liefert den Zusammenhang zwischen der Wandladung σ und dem Wandpotential U .

- Für das Beispiel des einseitigen Salzes in §5 lautet die Grahame-Gleichung

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{2 \epsilon \epsilon_0}{\beta} \left[\exp(-\beta e U) + \exp(\beta e U) - 2 \right] \\ &= \frac{4 \epsilon \epsilon_0}{\beta} (\cosh(\beta e U) - 1) \\ &= \frac{8 \epsilon \epsilon_0}{\beta} \sinh^2\left(\frac{\beta e U}{2}\right) \end{aligned} \quad (22)$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{\frac{8 \epsilon \epsilon_0}{\beta}} \sinh\left(\frac{\beta e U}{2}\right) = \frac{2 \epsilon \epsilon_0 e}{\beta e} \sinh\left(\frac{\beta e U}{2}\right) \quad (23)$$

- Das Wandpotential U unterscheidet sich von dem experimentell (z. B. mit einem Voltmeter) bestimmbar Spannungen U_{exp} um eine Konstante K , d.h.

$$U = U_{\text{exp}} + K, \quad (24)$$

welche von der verwendeten Referenzelektrode, z. B. einer Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE = standard hydrogen electrode), abhängt.

Man drückt daher U in Gl. (23) durch das sogenannte „potential of zero charge“ (pzc) aus, das durch die Spannung $U_{\text{exp}}^{\text{pzc}}$ definiert ist, für die $\sigma = 0$ gilt.

Nach Gl. (21) ist

$$U^{\text{pzc}} = U_{\text{exp}}^{\text{pzc}} + K = 0 \quad (25)$$

$$\Rightarrow K = -U_{\text{exp}}^{\text{pzc}} \quad (26)$$

Damit lautet die Grahame-Gleichung Gl. (21)

$$\sigma^2 = \frac{2\epsilon\epsilon_0}{\beta} \sum_i \bar{s}_i \left(\exp(-\beta e z_i (U_{\text{exp}} - U_{\text{exp}}^{\text{pzc}})) - 1 \right) \quad (27)$$

und Gl. (23) für das einwertige Salz

$$\sigma = \sqrt{\frac{8\epsilon\epsilon_0}{\beta}} \sinh\left(\frac{\beta e (U_{\text{exp}} - U_{\text{exp}}^{\text{pzc}})}{2}\right) = \frac{2\epsilon\epsilon_0}{\beta e} \sinh\left(\frac{\beta e (U_{\text{exp}} - U_{\text{exp}}^{\text{pzc}})}{2}\right) \quad (28)$$

§7. Experimentell zugänglich ist die differentielle Kapazität

$$C := \frac{d\sigma}{dU} \quad (29)$$

Sie gibt die Änderung der Oberflächenladungsdichte σ bei Änderung des Wandpotentials U .

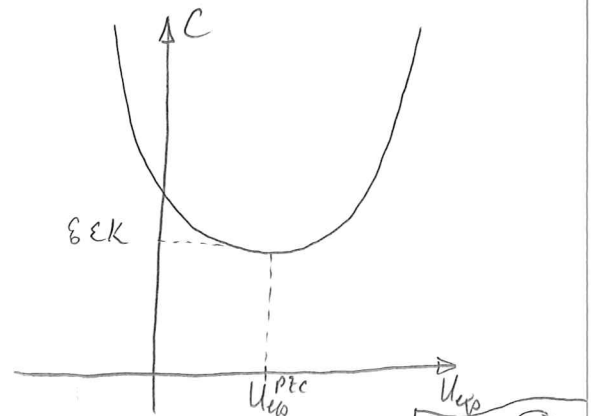
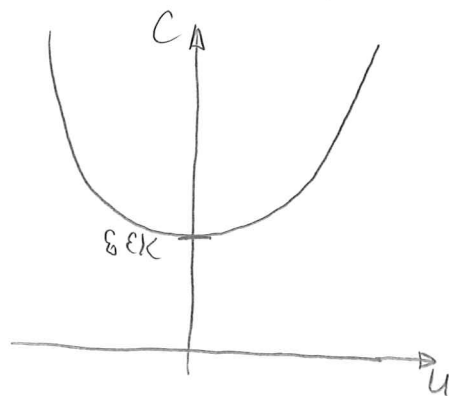
Gemessen werden kann C über den Strom, der in Reaktion auf eine Spannungsänderung auftritt.

Die differentielle Kapazität C ist stets positiv.

Für das einwertige Salz folgt aus Glan. (23) und (28)

$$C = \epsilon\epsilon_0 K \cosh\left(\frac{\beta e U}{2}\right) = \epsilon\epsilon_0 K \cosh\left(\frac{\beta e (U_{\text{exp}} - U_{\text{exp}}^{\text{pzc}})}{2}\right) \quad (30)$$

Die differentielle Kapazität C besitzt also am pzc ein Minimum von $\epsilon\epsilon_0 K$, was einem Plattenkondensator mit Plattenabstand von einer Debye-Länge κ^{-1} und einem Dielektrikum im Inneren mit Dielektrizitätskonstante ϵ entspricht.



§8. Nach Gl. (7.2.7) ist die Grenzflächenspannung bzgl. der Grenzflächenposition z_0 gegeben durch

$$\beta \gamma(z_0) = \frac{\beta \Omega_0 + \beta p[V(z_0)]}{A} = \frac{\beta \Omega(z_0) + \beta p[V(z_0)]}{A} \quad (130)$$

Für die Änderung der Grenzflächenspannung $\gamma(z_0)$ mit dem Wandpotential U findet man dann mit Gl. (1) und (6)

$$\begin{aligned} \delta \gamma(z_0) &= \frac{\partial \gamma(z_0)}{\partial U} \delta U \\ &= \frac{1}{\beta A} \left(\underbrace{\delta \beta \Omega(z_0)}_{=0} - \beta A \underbrace{\frac{\partial z(0)}{\partial U} \delta U}_{=\sigma} \right) \\ &= -\sigma \delta U. \end{aligned} \quad (132)$$

Daraus ergibt sich die erste Lippmann-Gleichung

$$\frac{\partial \gamma(z_0)}{\partial U} = -\sigma. \quad (133)$$

Sie entspricht der Gibbsschen Adsorptionsisothermen Gl. (7.2.11) für die Ladungsträger in der Elektrode (meistens Elektronen).

Man beachte, dass $\gamma(z_0)$ von der Wahl der Grenzflächenposition z_0 abhängt, σ dagegen nicht.

Für das einwertige Salz hat man mit Gl. (13)

$$\begin{aligned} \gamma(U) - \gamma(0) &= \int_0^U du' \frac{\partial \gamma}{\partial U}(u') = - \int_0^U du' \sigma(u') \\ &= -\frac{4 \epsilon \epsilon_K}{\beta^2 e^2} \left(\cosh\left(\frac{\beta e U}{2}\right) - 1 \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta e U \ll 1 \\ \cong -\frac{1}{2} \epsilon \epsilon_K U^2. \end{aligned} \quad (134)$$

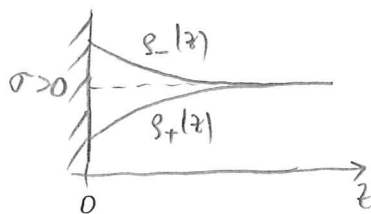
§9. Erneute Ableitung von Gl. (33) nach U liefert mit Gl. (29) die zweite Lippmann-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \gamma(z_0)}{\partial U^2} = -C. \quad (35)$$

So kann man nach Messung von $C(U)$ durch zweimalige Integration die Grenzflächenspannung $\gamma(z_0)$ bestimmen.

Die erste Lippmann-Gleichung Gl. (33) und die zweite Lippmann-Gleichung Gl. (35) zeigen, dass die sogenannte Elektrokapazitätskurve $\gamma(U)$ am pzc ein Maximum annimmt.

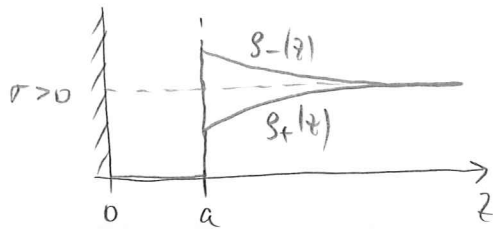
§10. Die bisher besprochene Gouy-Chapman-Theorie Gl. (17) geht von der Vorstellung aus, dass sich die Ionen der Wand bis $z=0$ nähern können:



Dies ist natürlich nur so lange vertretbar wie die Ionen als punktförmige Teilchen angesehen werden können.

Diese Voraussetzung gilt nur für stark verdünnte Elektrolytlösungen, für die die Debye-Länge κ^{-1} sehr viel größer ist als die Größe der Ionen.

Eine Verbesserung stellt das sogenannte "basic Stern model" (BSM) dar, in dem sich die Ionen der geladenen Wand nur bis auf einen Abstand a ("Ionenradius") nähern können:



Der Bereich $z \in (0, a)$ heißt „Stern-Schicht“ (nach Otto Stern) oder „kompakte Schicht“, während der Bereich $z > a$ „diffuse Schicht“ heißt.

Wegen der Ladungsfreiheit in der kompaten Schicht wird dort das elektrostatische Potential $\phi(z)$ linear sein.

In Wandnähe unterscheiden sich die dielektrischen Eigenschaften des Mediums von denen im Bulk, sodass in der kompaten Schicht eine andere, i. A. unbekannte, Dielektrizitätskonstante ϵ_k angenommen wird.

Damit hat man

$$\phi(0) - \phi(a) = \frac{\sigma a}{\epsilon_0 \epsilon_k} = \frac{\sigma}{C_H} \quad (36)$$

mit der sogenannten Helmholtz-Kapazität

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_k}{a}. \quad (37)$$

Ableitung von Gl. (36) nach σ liefert

$$\frac{\partial \phi(0)}{\partial \sigma} - \frac{\partial \phi(a)}{\partial \sigma} = \frac{1}{C_H}. \quad (38)$$

Der Ausdruck $\frac{\partial \phi(a)}{\partial \sigma} = \frac{1}{C_{GC}}$ ist das Reziproke der Gouy-Chapman-Kapazität in der diffusen Schicht, z. B. für ein einwertiges Salz (vgl. Gl. (30))

$$C_{GC} = \epsilon_0 \epsilon_k \coth\left(\frac{\beta e \phi(a)}{2}\right). \quad (39)$$

Entsprechend ist $\frac{\partial \psi(x)}{\partial \sigma} = \frac{\partial U}{\partial \sigma} = \frac{1}{C}$ das Reziproke der differentiellen Kapazität

der gesamten Anordnung.

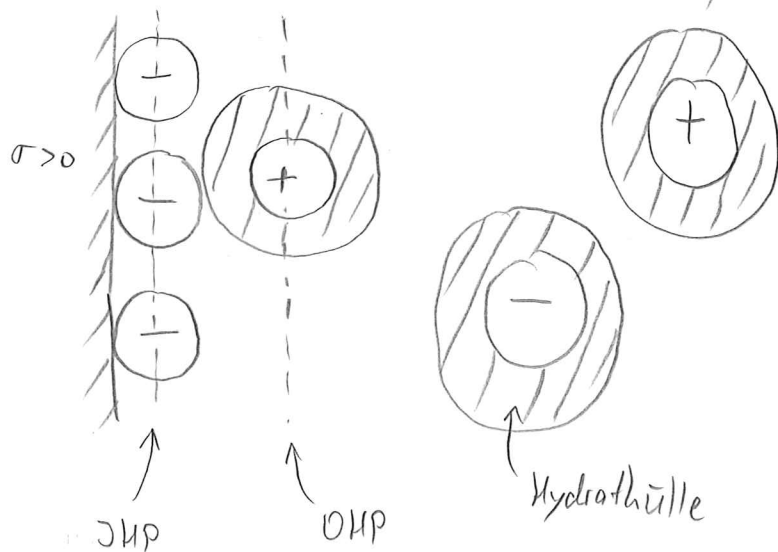
Gleichung (38) ergibt

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (40)$$

was einer Reihenschaltung zweier Plattenkondensatoren entspricht.

§11. Eine weitere Verfeinerung stellt die Berücksichtigung spezifischer Adsorption, d.h. das Abstreifen der Hydrathülle und Anlagern von Ionen an der Wand.

Hierbei entsteht innerhalb der Stern-Schicht eine Ladungsverteilung auf der sogenannten inneren Helmholtz-Ebene (IHP = inner Helmholtz plane), während in diesem Zusammenhang die Grenze der diffusen Schicht, bis zu der hydratisierte Ionen vorbringen können äußere Helmholtz-Ebene (OHP = outer Helmholtz plane) heißt.



Kompakte
bzw. Stern-
Schicht

diffuse
Schicht