Elektrotehniški vestnik 73(2–3): 137–142, 2006
Electrotechnical Review, Ljubljana, Slovenija

Prostorska porazdelitev dvovalentnih ionov v vodni raztopini v stiku z naelektreno ploskvijo

Klemen Bohinc[1,2], Veronika Kralj-Iglič[1,3], Tomaž Slivnik[1], Sylvio May[4], Aleš Iglič[1]

[1] *Fakulteta za elektrotehniko, Univerza v Ljubljani, Tržaška 25, 1000 Ljubljana, Slovenija*
[2] *Visoka šola za zdravstvo, Univerza v Ljubljani, Poljanska cesta 26a, 1000 Ljubljana, Slovenija*
[3] *Institut za biofiziko, Medicinska fakulteta, Lipičeva 2, SI-1000 Ljubljana, Slovenija*
[4] *Department of Physics, North Dakota State University, Fargo, USA*
e-pošta: klemen.bohinc@fe.uni-lj.si

Povzetek. Študiramo sistem dvovalentih paličastih ionov v vodni raztopini, ki je v stiku z naelektreno ploskvijo. S pomočjo izračunane povprečne mikroskopske gostote naboja dvovalentnih ionov izpeljemo izraza za efektivno površinsko gostoto naboja na plošči in efektivno prostorninsko gostoto naboja dvovalentnih ionov v vodni raztopini. Pokažemo, da je efektivna gostota naboja dvovalentnih protiionov v obravnavanem sistemu enaka vsoti makroskopske gostote naboja dvovalentnih ionov in kvadrupolnega prispevka. Na koncu izračunamo še elektrostatsko prosto energijo sistema.

Ključne besede: elektrostatika, paličasti ioni, mikroskopska in makroskopska gostota naboja

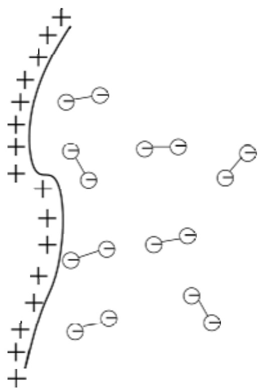
Spatial distribution of divalent rod-like ions in contact with a charged surface

Extended abstract. We study an aqueous solution of divalent rod-like ions in contact with a charged surface. From calculated microscopic charge density of divalent ions we derive the expression for the effective surface charge density and the effective volume charge density of divalent rod-like ions in aqueous solution. We show that there are two contributions to the effective charge density of divalent counterions: the contribution of the macroscopic charge density of divalent ions and the quadrupolar contribution. Also we calculate the electrostatic free energy of the system.

Key words: electrostatics, rod-like ions, microscopic and macroscopic charge densities

1 Uvod

V naravi imajo večvalentni ioni ponavadi notranjo strukturo, kar pomeni, da so razdalje med naboji v posameznem večvalentnem ionu nezanemarljive. Poznamo več ionov take vrste, kot so npr. spermin, spermidin ali poli-lizine [1]. Porazdelitev nabojev v posameznih večvalentnih ionih vpliva na korelacije med naboji v ionu ter na prostorsko porazdelitev teh ionov v vodni raztopini v stiku z naelektreno ploskvijo [2, 3, 4]. Pri dovolj velikih razdaljah med naboji v dvovalentnem ionu lahko postanejo prostorske korelacije med naboji v ionu pomembne. V tem delu uporabimo Poisson-Boltzmannovo teorijo, ki v celoti zanemari korelacije med dvovalentnimi ioni, upošteva pa prostorske korelacije med naboji znotraj posameznega dvovalentnega iona.



Slika 1. Shematski prikaz pozitivno nabite ploskve v stiku z elektrolitsko raztopino divalentnih ionov

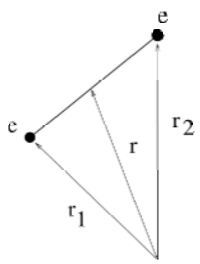
Namen tega dela je izračunati efektivno površinsko in prostorninsko gostoto naboja dvojne plasti, ki je sestavljena iz vodne raztopine dvovalentnih paličastih ionov v stiku z naelektreno površino. Izračunamo tudi elektrostatsko prosto energijo sistema.

Prejet 21. marec, 2006
Odobren 20. maj, 2006

2 Mikroskopska in makroskopska gostota naboja

Obravnavamo električno dvojno plast, ki nastane ob stiku naelektrene ploskve (s površinsko gostoto naboja σ_0) z vodno raztopino dvovalentnih ionov paličaste oblike in molekul vode. Dvovaletni ioni z nabojem nasprotnega predznaka kot naelektrena ploskev se naberejo v bližini naelektrene ploskve in jih zato imenujemo protiioni. Dvovalentni ioni z enakim predznakom naboja, kot ga ima naelektrena ploskev, pa se oddaljijo od naelektrene ploskve in jih imenujemo koioni.

Najprej se bomo osredotočili na primer, ko vodna raztopina vsebuje le protiione. Predpostavimo, da so dvovalentni paličasti divalentni protiioni sestavljeni iz dveh po velikosti enakih nabojev e na oddaljenosti l. Na koncu bomo v raztopino dodali še koione.



Slika 2. Shema dvovalentnega paličastega iona

Vzamemo, da težišče dvovalentnega paličastega iona podaja krajevni vektor $\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3)$. Naboja takega iona se nahajata na mestih $\mathbf{r}_{1,2} = \mathbf{r} \pm (l/2)\mathbf{t}$, kjer je

$$\mathbf{t} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta) \qquad (1)$$

smerni vektor, ki nam definira orientacijo dvovaletnega iona v prostoru. Gostoto naboja posameznega dvovalentnega iona zapišemo kot [5]

$$\eta(\mathbf{r'}) = e\delta\left(\mathbf{r'} - (\mathbf{r} + \frac{l}{2}\mathbf{t})\right) + e\delta\left(\mathbf{r'} - (\mathbf{r} - \frac{l}{2}\mathbf{t})\right) \quad , \qquad (2)$$

kjer je $\mathbf{r} + \frac{l}{2}\mathbf{t}$ krajevni vektor prvega naboja, $\mathbf{r} - \frac{l}{2}\mathbf{t}$ krajevni vektor drugega naboja dvovalentnega iona in $\delta(\mathbf{r})$ Diracova delta funkcija. Pri dani orientaciji dvovalentnih ionov po prostoru povprečimo gostoto posameznega dvovalentnega iona (2) [5]. Nato seštejemo po vseh dvovalentnih ionih v sistemu in dobimo povprečno mikroskopsko gostoto naboja

$$\langle\eta\rangle = \int \mathrm{d}^3 r' m(\mathbf{r'})\eta(\mathbf{r'}) =$$
$$= em(\mathbf{r} + \frac{l}{2}\mathbf{t}) + em(\mathbf{r} - \frac{l}{2}\mathbf{t}) \quad , \qquad (3)$$

kjer je m prostorninska gostota dvovalentnih ionov in $\langle ... \rangle$ krajevno povprečenje. Pri dovolj majhnih razdaljah l med naboji v dvovalentnih ionih lahko funkciji $m(\mathbf{r} + \frac{l}{2}\mathbf{t})$ in $m(\mathbf{r} - \frac{l}{2}\mathbf{t})$ razvijemo v Taylorjevo vrsto do drugega reda kot funkciji razdalje med nabojema l:

$$m(\mathbf{r} \pm \frac{l}{2}\mathbf{t}) = m(\mathbf{r}) \pm \frac{l}{2}\sum_i t_i \frac{\partial\, m(\mathbf{r})}{\partial r_i} + $$
$$+ \frac{l^2}{8}\sum_{ij} t_i t_j \frac{\partial^2 m(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j} \quad , \qquad (4)$$

kjer so t_i $(i = 1, 2, 3)$ komponente vektorja $\mathbf{t}$ (en.(1)). V enačbo (3) vstavimo razvoja (4) in dobimo

$$\langle\eta\rangle = em(\mathbf{r} + \frac{l}{2}\mathbf{t}) + em(\mathbf{r} - \frac{l}{2}\mathbf{t}) =$$
$$= e\left(m + \frac{l}{2}\sum_i t_i \frac{\partial\, m(\mathbf{r})}{\partial r_i} + \frac{l^2}{8}\sum_{ij} t_i t_j \frac{\partial^2 m(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j}\right) +$$
$$+ e\left(m - \frac{l}{2}\sum_i t_i \frac{\partial\, m(\mathbf{r})}{\partial r_i} + \frac{l^2}{8}\sum_{ij} t_i t_j \frac{\partial^2 m(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j}\right) =$$
$$= 2em + \frac{el^2}{4}\sum_{ij} t_i t_j \frac{\partial^2 m(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j} \quad , \qquad (5)$$

kjer je prvi člen v enačbi ($2em$) makroskopska gostota naboja, drugi člen $\frac{el^2}{4}\sum_{ij} t_i t_j \frac{\partial^2 m(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j}$) pa kvadrupolni prispevek k $< \eta >$. Linearna člena, ki sta povezana z gostoto dipolov oz. polarizacijo, se odštejeta.

Uporabimo enačbo (1) ter zapišemo elemente tenzorja $t_i t_j$ v obliki matrike:

$$\begin{pmatrix} \sin^2\theta\cos^2\phi & \sin^2\theta\sin\phi\cos\phi & \sin\theta\cos\theta\cos\phi \\ \sin^2\theta\cos\phi\sin\phi & \sin^2\theta\sin^2\phi & \sin\theta\cos\theta\sin\phi \\ \sin\theta\cos\theta\cos\phi & \sin\theta\cos\theta\sin\phi & \cos^2\theta \end{pmatrix} \qquad (6)$$

3 Energija divalentnega iona v krajevno odvisnem električnem polju

Podobno kot smo razvili v Taylorjevo vrsto prostorninsko gostoto dvovalentnih ionov po l, lahko razvijemo tudi električni potencial

$$\Phi(\mathbf{r} \pm \frac{l}{2}\mathbf{t}) = \Phi(\mathbf{r}) \pm \frac{l}{2}\sum_i t_i \frac{\partial\, \Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i} + $$
$$+ \frac{l^2}{8}\sum_{ij} t_i t_j \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j} \quad . \qquad (7)$$

V enačbo za elektrostatsko interakcijsko energijo divalentnega iona

$$u_{el} = e\Phi(\mathbf{r} + \frac{l}{2}\mathbf{t}) + e\Phi(\mathbf{r} - \frac{l}{2}\mathbf{t}) \qquad (8)$$

vstavimo razvoj (7) in upoštevamo, da se linearna člena odštejeta. Dobimo

$$u_{el} = 2e\Phi(\mathbf{r}) + \frac{el^2}{4}\sum_{ij} t_i t_j \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j} \quad . \tag{9}$$

Enačbo 9 lahko zapišemo tudi z diadnim produktom [4]

$$u_{el}(\mathbf{t}) = 2e\Phi(\mathbf{r}) + \frac{el^2}{4}\mathbf{t}\cdot[\nabla \circ \nabla\Phi(\mathbf{r})]\cdot\mathbf{t} \tag{10}$$

V primeru, da je $\Phi(\mathbf{r})$ odvisen samo od komponente $r_3 \equiv x$, torej $\Phi(\mathbf{r}) \equiv \Phi(x)$, preide enačba (9) v:

$$u_{el} = 2e\Phi(x) + \frac{el^2}{4}\Phi''(x)\cos^2\theta. \tag{11}$$

3.1 Energija divalentnega iona v krajevno odvisnem električnem polju v dvodimenzionalnem primeru

Zaradi večje nazornosti energijo divalentnega iona v električnem polju, ki je odvisen samo od $r_3 \equiv x$, izračunamo še direktno z upoštevanjem navora na divalenten ion. Navor, ki deluje na dvovalenten paličasti ion v krajevno odvisnem električnem polju $\mathbf{E} = \mathbf{E}(x)$, je enak

$$\mathbf{M} = \mathbf{r}_1 \times \mathbf{F}_1 + \mathbf{r}_2 \times \mathbf{F}_2, \tag{12}$$

kjer je

$$\mathbf{F}_1 = e\left(E + \frac{\partial E}{\partial x}\left(\frac{l}{2}\cos\vartheta\right)\right) \quad , \tag{13}$$

električna sila, ki deluje na točkasti naboj pri $x = \frac{l}{2}\cos\vartheta$ in

$$\mathbf{F}_2 = e\left(E - \frac{\partial E}{\partial x}\left(\frac{l}{2}\cos\vartheta\right)\right) \quad , \tag{14}$$

je električna sila, ki deluje na točkast naboj pri $x = -\frac{l}{2}\cos\vartheta$. Iz enačb (12-14) sledi:

$$M = \frac{el^2}{4}\frac{\partial E}{\partial x}\sin(2\vartheta) = -\frac{el^2}{4}\Phi''\sin(2\vartheta) \quad , \tag{15}$$

kjer je Φ elektrostatski potencial v težišču divalentnega iona ($x = 0$). Energija enega divalentnega iona v gradientu polja je:

$$\begin{aligned} u_{el} &= 2e\Phi + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta} M d\vartheta = \\ &= 2e\Phi - \frac{el^2}{4}\Phi'' \int_{\frac{\pi}{2}}^{\vartheta} \sin(2\vartheta)d\vartheta = \\ &= 2e\Phi + \frac{el^2}{8}\Phi''(\cos 2\theta + 1) = \\ &= 2e\Phi + \frac{el^2}{4}\Phi''\cos^2\theta \quad . \end{aligned} \tag{16}$$

Kot vidimo, je dobljeni rezultat v 2D limiti poseben primer splošne enačbe (9), glejte še enačbo (11). Dve ekstremni vrednosti energije u_{el} (višja /nižja) sta:

$$\vartheta = \frac{\pi}{2}: \quad U_{\updownarrow} = 2e\Phi \quad , \tag{17}$$

$$\vartheta = 0, \pi: \quad U_{\leftrightarrow} = 2e\Phi + \frac{el^2}{4}\Phi'' = 2e\Phi - \frac{el^2}{4}\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right) \quad . \tag{18}$$

4 Povprečenje mikroskopske gostote naboja po orientacijah

Orientacijsko povprečje povprečne mikroskopske gostote naboja dvovalentnih ionov $\langle\bar{\eta}\rangle$ prek vseh mogočih orientacij je enako

$$\langle\bar{\eta}\rangle = \frac{\int \langle\eta\rangle e^{-u_{\rm el}/kT}\mathrm{d}\Omega}{\int e^{-u_{\rm el}/kT}\mathrm{d}\Omega}, \tag{19}$$

kjer je fazni prostor $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}\phi\,\mathrm{d}\theta\sin\theta$ in $u_{\rm el}$ elektrostatska energija. V limiti visokih temperatur ($u_{\rm el}/kT << 1$) v enačbi (19) razvijemo eksponentne faktorje do prvega reda $e^{-u_{\rm el}/kT} \sim 1 - u_{\rm el}/kT$ in jih vstavimo v enačbo (19) ter dobimo

$$\langle\bar{\eta}\rangle = \frac{\int \langle\eta\rangle\left(1 - \frac{u_{\rm el}}{kT}\right)\mathrm{d}\Omega}{4\pi\left(1 - \frac{1}{4\pi}\int\frac{u_{\rm el}}{kT}\mathrm{d}\Omega\right)}, \tag{20}$$

kjer smo upoštevali $\int \mathrm{d}\Omega = 4\pi$. Nato razvijemo imenovalec $1/\left(1 - \frac{1}{4\pi}\int\frac{u_{\rm el}}{kT}\right) = 1 + \frac{1}{4\pi}\int\frac{u_{\rm el}}{kT}$. Enačba (20) tako postane

$$\langle\bar{\eta}\rangle = \frac{1}{4\pi}\Big(\int\langle\eta\rangle\mathrm{d}\Omega - \int\frac{u_{\rm el}}{kT}\langle\eta\rangle\mathrm{d}\Omega +$$

$$+\frac{1}{4\pi}\int\frac{u_{\rm el}}{kT}\mathrm{d}\Omega\int\langle\eta\rangle\mathrm{d}\Omega - \frac{1}{4\pi}\int\frac{u_{\rm el}}{kT}\mathrm{d}\Omega\int\langle\eta\rangle\frac{u_{\rm el}}{kT}\mathrm{d}\Omega\Big). \tag{21}$$

Ker je zadnji člen drugega reda v $u_{\rm el}/kT$, ga zanemarimo. V drugi člen enačbe (21) vstavimo enačbi (5) in (9) in opravimo integracijo po delih, ki ni odvisna od orientacije, ter dobimo

$$\begin{aligned} -\int u_{\rm el}\langle\eta\rangle\mathrm{d}\Omega = \\ -16\pi\, em e\Phi - 2em\int\frac{el^2}{4}\sum_{ij}t_i t_j\frac{\partial\,\Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i\partial r_j}\mathrm{d}\Omega \\ -2e\Phi\int\frac{el^2}{4}\sum_{ij}t_i t_j\frac{\partial\, m(\mathbf{r})}{\partial r_i\partial r_j}\mathrm{d}\Omega \\ -\left(\frac{el^2}{4}\right)^2\int\sum_{ij}t_i t_j\frac{\partial\, m(\mathbf{r})}{\partial r_i\partial r_j}\sum_{ij}t_i t_j\frac{\partial\,\Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i\partial r_j}\mathrm{d}\Omega. \end{aligned} \tag{22}$$

Podobno v tretji člen enačbe (22) vstavimo enačbi (5) in (9) in opravimo integracijo po delih, ki ni odvisna od orientacije, ter dobimo

$$\frac{1}{4\pi}\int u_{\rm el}\mathrm{d}\Omega\int\langle\eta\rangle\mathrm{d}\Omega =$$
$$16\pi\, eme\Phi + 2e\Phi\int\frac{el^2}{4}\sum_{ij}t_it_j\frac{\partial\, m(\mathbf{r})}{\partial r_i\partial r_j}\mathrm{d}\Omega +$$
$$2em\int\frac{el^2}{4}\sum_{ij}t_it_j\frac{\partial\,\Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i\partial r_j}\mathrm{d}\Omega +$$
$$\frac{1}{4\pi}\left(\frac{el^2}{4}\right)^2\int\sum_{ij}t_it_j\frac{\partial\, m(\mathbf{r})}{\partial r_i\partial r_j}\mathrm{d}\Omega\int\sum_{ij}t_it_j\frac{\partial\,\Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i\partial r_j}\mathrm{d}\Omega. \quad (23)$$

Enačbi (22) in (23) vstavimo v enačbo (21). Vidimo, da se večina členov odšteje, člena, ki sta proporcionalna $(\frac{el}{4})^2$, pa zanemarimo.

Dobimo povprečno mikroskopsko gostoto naboja množice dvovalentnih ionov v prvem redu razvoja po $u_{\rm el}/kT$:

$$\langle\bar\eta\rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\sin\theta\langle\,\eta\rangle. \quad (24)$$

V enačbo (24) vstavimo (5) ter dobimo

$$\langle\bar\eta\rangle = 2em +$$
$$+\frac{1}{4\pi}\frac{el^2}{4}\left(\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\sin\theta\sum_{ij}t_it_j\right)\frac{\partial^2\,\Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i\partial r_j}. \quad (25)$$

Nazadnje vstavimo tenzor (6) v enačbo (25), izračunamo integrale ter dobimo

$$\langle\bar\eta\rangle = 2em + \frac{el^2\triangle m}{12} \quad , \quad (26)$$

kjer prvi člen $2em$ pomeni makroskopsko gostoto naboja dvovalentnih ionov, medtem ko je drugi člen $(el^2\triangle m/12)$ kvadrupolni prispevek k povprečni mikroskopski gostoti naboja $\langle\bar\eta\rangle$.

5 Efektivna površinska in prostorninska gostota naboja

V nadaljevanju s pomočjo povprečne mikroskopske gostote naboja divalentnih ionov $\langle\bar\eta\rangle$ izpeljemo izraza za efektivno površinsko in prostorninsko gostoto naboja.

V Maxwellovo enačbo [5]

$$\varepsilon\nabla\cdot\mathbf{E} = \langle\bar\eta\rangle \quad (27)$$

vstavimo gostoto naboja $\langle\bar\eta\rangle$ (en. 26) ter dobimo:

$$\varepsilon\nabla\cdot\mathbf{E} = 2em + \frac{el^2}{12}\triangle m, \quad (28)$$

kjer definiramo $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$, ε_0 je influenčna konstanta in ε_r dielektričnost raztopine. Enačbo (28) lahko prepišemo v obliko

$$\nabla\cdot(\varepsilon\mathbf{E} - \frac{el^2}{12}\nabla m) = 2em \quad , \quad (29)$$

od koder razberemo, da je gostota električnega polja enaka:

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} - \frac{el^2}{12}\nabla m \quad . \quad (30)$$

Zapišimo robna pogoja za sistem raztopine dvovalentnih ionov v stiku z naelektreno površino s površinsko gostoto naboja σ_0. Upoštevamo, da je normalna komponenta gostote električnega polja povezana s površinsko gostoto naboja z enačbo

$$\mathbf{D}\cdot\mathbf{n} = \sigma_0, \quad (31)$$

kjer je $\mathbf{n}$ normala na površino. V enačbo (31) vstavimo gostoto električnega polja (30) ter dobimo

$$\varepsilon E_n - \frac{el^2}{12}\frac{\partial m}{\partial n} = \sigma_0 \quad (32)$$

oziroma

$$-\,\varepsilon\frac{\partial\Phi}{\partial n} = \sigma_0 + \frac{el^2}{12}\frac{\partial m}{\partial n} \quad , \quad (33)$$

kjer parcialni odvod $\partial/\partial n$ označuje odvajanje v smeri pravokotno na naelektreno površino. Uporabili smo definicijo električnega potenciala

$$E_n = -\frac{\partial\Phi}{\partial n}. \quad (34)$$

Elektrostatsko energijo sistema raztopine dvovalentnih ionov in nabite površine izračunamo tako, da upoštevamo interakcijo dvovalentnih ionov s povprečnim elektrostatskim poljem vseh dvovalentnih ionov in nabite površine

$$U_{el} = \int\frac{1}{2}\,\varepsilon(\nabla\Phi)^2\,\mathrm{d}V.$$

Uporabimo še Greenov integralski izrek $\left(\int_V(\Phi\triangle\Phi + (\nabla\Phi)^2)\,\mathrm{d}V = \int_A\Phi\nabla\Phi\,\mathrm{d}\mathbf{A}\right)$ in dobimo

$$U_{el} = \frac{\varepsilon}{2}\int(\Phi\nabla\Phi)\,\mathrm{d}\mathbf{A} - \frac{\varepsilon}{2}\int\Phi\triangle\Phi\,\mathrm{d}V. \quad (35)$$

V zadnjem členu upoštevamo Poissonovo enačbo (glej en. 27)

$$\triangle\Phi = -\frac{\langle\bar\eta\rangle}{\varepsilon} \quad (36)$$

ter dobimo

$$U_{el} = \frac{\varepsilon}{2}\int(\Phi\nabla\Phi)\mathrm{d}\mathbf{A} + \frac{1}{2}\int\langle\bar\eta\rangle\Phi\mathrm{d}V. \quad (37)$$

Vidimo, da lahko elektrostatsko energijo zapišemo kot integral prispevka po površini U_σ in integral prispevka po prostornini U_ρ :

$$U_{el} = U_\sigma + U_\rho. \tag{38}$$

Zapišimo površinski člen v enačbi (35) v obliki

$$U_\sigma = \frac{\varepsilon}{2} \int (\Phi \nabla \Phi) \mathrm{d}\mathbf{A} = -\frac{\varepsilon}{2} \int \Phi \frac{\partial \Phi}{\partial n} \mathrm{d}A \quad . \tag{39}$$

Če v enačbo (39) vstavimo robni pogoj (33), dobimo:

$$U_\sigma = \frac{1}{2} \int \Phi \left(\sigma_0 + \frac{el^2}{12} \frac{\partial m}{\partial n} \right) \mathrm{d}A \quad . \tag{40}$$

V prostorninskem členu enačbe (35) upoštevamo Poissonovo enačbo (36) in enačbo (26) ter dobimo

$$U_\rho = \frac{1}{2} \int \Phi \left(2em + \frac{el^2}{12} \triangle m \right) \mathrm{d}V \quad . \tag{41}$$

Elektrostatsko energijo U_{el} lahko tako zapišemo kot vsoto površinskega (40) in prostorninskega prispevka (41) v obliki:

$$U_{el} = \frac{1}{2} \int \Phi \, \sigma^{ef} \, \mathrm{d}A + \frac{1}{2} \int \Phi \, \rho^{ef} \, \mathrm{d}V \quad , \tag{42}$$

kjer smo definirali efektivno površinsko gostoto naboja:

$$\sigma^{ef} = \sigma_0 + \frac{el^2}{12} \frac{\partial m}{\partial n} \quad , \tag{43}$$

ter efektivno prostorninsko gostoto naboja:

$$\rho^{ef} \equiv \langle \bar{\eta} \rangle = 2em + \frac{el^2}{12} \triangle m \quad . \tag{44}$$

Izračun smo naredili za protiione. Podobno bi lahko postopek ponovili za raztopino, ki je sestavljena iz protiionov s prostorninsko gostoto dvovalentnih ionov m_- in koionov s prostorninsko gostoto dvovalentnih ionov m_+ ter dobili efektivno površinsko gostoto naboja

$$\sigma^{ef} = \sigma_0 + \frac{el^2}{12} \left(\frac{\partial m_+}{\partial n} - \frac{\partial m_-}{\partial n} \right) \tag{45}$$

ter efektivno prostorninsko gostoto naboja sistema protiionov in koionov:

$$\rho^{ef} \equiv \langle \bar{\eta} \rangle = 2e(m_+ - n_-) + \frac{el^2}{12} \left(\triangle m_+ - \triangle m_- \right) \quad . \tag{46}$$

6 Prosta energija sistema

Elektrostatsko prosto energijo za en dvovalenten ion izračunamo iz fazne vsote q (povprečenje po vseh mogočih orientacijah):

$$q = \left(\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \sin\theta e^{-U_{el}/kT} \right) \tag{47}$$

tako, da v enačbo $f_{el} = -kT \ln q$ vstavimo (47)

$$f_{el} = -kT \ln \left(\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \sin\theta e^{-U_{el}/kT} \right) . \tag{48}$$

V limiti visokih temperatur lahko $e^{-U_{el}/kT}$ eksponent razvijemo ter dobimo

$$f_{el} = -kT \ln \left(\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \sin\theta \left(1 - \frac{u_{el}}{kT} \right) \right) . \tag{49}$$

Nato v enačbi (49) razvijemo naravni logaritem $\ln(1-x) \sim -x$ in dobimo

$$f_{el} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \sin\theta \, u_{el}. \tag{50}$$

V enačbo (50) vstavimo (9) ter dobimo

$$f_{el} = 2e\Phi + \frac{el^2 \triangle \Phi}{12}. \tag{51}$$

7 Sklep

Predstavili smo izpeljavo efektivne površinske in prostorninske gostote naboja elektrolitske raztopine, sestavljene iz protiionov, koionov in molekul vode. Ioni so paličaste oblike. Omenjena izpeljava je izhodišče za izpeljavo modificirane Poisson-Boltzmannove teorije. S pomočjo le-te lahko med drugim izračunamo interakcijsko energijo med dvema makroionoma, ki sta v stiku z zgoraj opisano elektrolitsko raztopino.

8 Literatura

[1] O. Alvarez, M. Brodwick, R. Latorre, A. Mclaughlin, S. Mclaughlin and G. Szabo. Large divalent-cations and electrostatic potentials adjacent to membranes - experimental results with hexamethonium.

[2] W. M. Gelbart, R. F. Bruinsma, P. A. Pincus and V. A. Parsegian. DNA-Inspired Electrostatics, *Physics today*, 53: 38-42, 2000.

[3] A.Y. Grosberg, T.T. Nguyen and B.I. Shklovskii. The physics of charge inversion in chemical and biological systems. *Mod. Rev. Phys.*, 74: 329-345, 2002.

[4] K. Bohinc, A. Iglič and S. May. Interaction between macroions mediated by divalent rod-like ions. *Europhys. Lett.*, 68(4):494-500, 2004.

[5] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley, New York, 1998.

Klemen Bohinc je diplomiral in magistriral s področja fizike na Oddelku za fiziko Univerze v Ljubljani, doktoriral pa je s področja elektrotehnike na FE. Zaposlen je na Visoki šoli za zdravstvo, Univerza v Ljubljani. V naziv docent za področje elektrotehnike je bil izvoljen na FE. Je član Laboratorija za

fiziko na FE. Ukvarja se z elektrostatiko in statistiňo fiziko ter biomehaniko.

Veronika Kralj-Iglič je diplomirala, magistrirala in doktorirala iz fizike na Oddelku za fiziko Univerze v Ljubljani. Zaposlena je na Medicinski fakulteti, kjer je bila izvoljena v naziv izredni profesor za biofiziko. Predava tudi na FE. Ukvarja se s statistično fiziko ter elektrostatiko organskih in anorganskih nanostruktur ter biofiziko sklepnih površin.

Tomaž Slivnik je diplomiral iz elektrotehnike na fakulteti za elektrotehniko ter iz matematike na Oddelku za matematiko, Univerza v Ljubljani. Magistriral in doktoriral je s področja elektrotehnike na FE, kjer kot redni profesor poučuje matematične in elektrotehnične predmete. Trenutno je tudi dekan FE. Ukvarja se z uporabo matematičnih metod v elektrotehniki.

Sylvio May je diplomiral in doktoriral iz fizike na Friedrich-Schiller Universität, Jena, Nemčija. Zaposlen je na Oddelku za fiziko, North Dakota State University, Fargo, ZDA. Ukvarja se z elektrostatiko, biofiziko membran ter interakcijo biopolimerov z lipidnimi membranami.

Aleš Iglič je diplomiral, magistriral in doktoriral iz fizike na Oddelku za fiziko Univerze v Ljubljani. Doktoriral je tudi s področja elektrotehniških znanosti na FE. Od leta 1991 je zaposlen na FE, kjer predava Fiziko I in II ter Izbrana poglavja iz fizike mehke snovi. Je tudi predstojnik Laboratorija za fiziko na prej omenjeni fakulteti. Ukvarja se s statistično fiziko ter elektrostatiko organskih in anorganskih nanostruktur ter biofiziko sklepnih površin.