



Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Molekularfeldtheorie der Polyelektrolyte

Christian Klix

12/07/2007



Übersicht

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

① Einführung

② Van-der-Waals-Kräfte

③ Debye-Hückel-Theorie

④ Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung für Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

⑤ Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen
Punktladung in Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder - Zylinder
Kugel - Kugel

⑥ DLVO-Theorie

Polyelektrolyte



Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

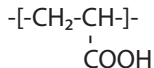
Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

- **Polyacrylsäure**
- Acrylamid
- Diallyl-Dimethyl-
Ammonium-Chlorid





Polyelektrolyte

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

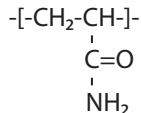
Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

- Polyacrylsäure
- **Acrylamid**
- Diallyl-Dimethyl-
Ammonium-Chlorid





Kolloide

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

μm

10^2

10^1

10^0

10^{-1}

10^{-2}

10^{-3}

↑
Dunst
und
Nebel
↓

Sand

Schlick

Lehm

kolloidales Quarz

kolloidales Gold

pulverisierte Kohle

rote Blutkörper
Dispersionsfarbe
Latex

Mizellen



Kolloide

Motivation: Stabilität (Farraday 1856)

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

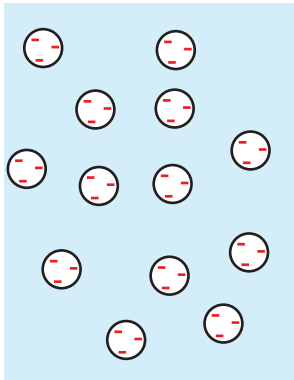
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

stabile Dispersion





Kolloide

Motivation: Stabilität (Farraday 1856)

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

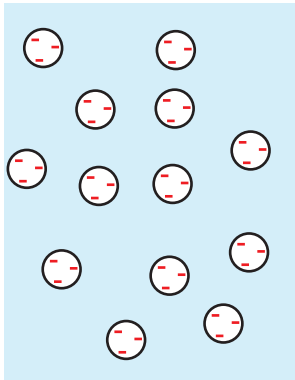
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

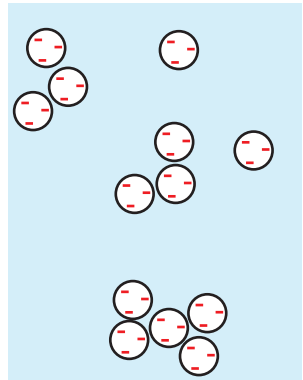
DLVO-Theorie

stabile Dispersion



+Salz
→

⇒ Ausflockung





Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Anziehung zwischen Kolloiden: Dipolwechselwirkung

- *Keesom-Anziehung*

$$V_{\text{att}} = - \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^6}$$



Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Anziehung zwischen Kolloiden: Dipolwechselwirkung

- *Keesom-Anziehung*

$$V_{\text{att}} = -\frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^6}$$

- *Debye-Anziehung*

$$V_{\text{att}} = -\frac{\alpha\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}$$



Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Anziehung zwischen Kolloiden: Dipolwechselwirkung

- *Keesom-Anziehung*

$$V_{\text{att}} = -\frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^6}$$

- *Debye-Anziehung*

$$V_{\text{att}} = -\frac{\alpha\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}$$

- *London-Dispersion*

$$V_{\text{att}} = -\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{64\pi^2 \epsilon^2 r^6}$$



Van-der-Waals-Kräfte

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Allgemein:

$$V_{\text{disp}} = -\frac{\lambda}{r^6}$$

Van-der-Waals-Kräfte

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Allgemein:

$$V_{\text{disp}} = -\frac{\lambda}{r^6}$$

Integration über alle Dipole in den Volumina V_1, V_2

$$\Rightarrow V_{\text{disp}} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{h^2 + 4Rh} + \frac{2R^2}{(h + 2R)^2} + \ln \frac{h^2 + Rh}{(h + 2R)^2} \right]$$

mit $A = \pi^2 \lambda n^2$

Van-der-Waals-Kräfte



Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Allgemein:

$$V_{\text{disp}} = -\frac{\lambda}{r^6}$$

Integration über alle Dipole in den Volumina V_1, V_2

$$\Rightarrow V_{\text{disp}} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{h^2 + 4Rh} + \frac{2R^2}{(h + 2R)^2} + \ln \frac{h^2 + Rh}{(h + 2R)^2} \right]$$

mit $A = \pi^2 \lambda n^2$

Grenzfälle:

$$V_{\text{disp}} \propto \begin{cases} -\frac{1}{h^6} & \text{für } h \gg R \\ -\frac{1}{h} & \text{für } h \ll R. \end{cases}$$



Van-der-Waals-Kräfte

Lifshitz-Ansatz (1956)

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Parsegian, 1975: Anziehung zwischen zwei Platten

$$V_{\text{disp}} = -\frac{k_B T}{8\pi d^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{\epsilon_3 + \epsilon_2} \right) \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) (1 + r_n) e^{-r_n}$$

mit $r_n = (8\pi^2 d \sqrt{\epsilon_2} k_B T / h) \cdot n$



Van-der-Waals-Kräfte

Wechsel der Wechselwirkungen

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Attraktion



Repulsion



Debye-Hückel-Theorie

Poisson-Gleichung: Dichte & Potential

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

Totales Potential:

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_j q_j \psi_j(\vec{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i,j; i \neq j} u^{(s)}(r_{ij})$$

mit

$$\psi_j(\vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{4\pi\epsilon |\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$$

Debye-Hückel-Theorie

Gemittelte Poisson-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Teilchen 1 wird an Ort \vec{r}_1 festgehalten $\Rightarrow \psi$ an Ort \vec{r} :

$$\nabla^2 \langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle = -\frac{\langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle}{\epsilon},$$

wobei der kanonische Mittelwert berechnet wird über

$$\begin{aligned} \nabla^2 \langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle &= \frac{\int \dots \int \nabla^2 \psi(\vec{r}) e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}} \\ &= \frac{\int \dots \int \left(-\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon}\right) e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}} \\ &= -\frac{\langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle}{\epsilon}. \end{aligned}$$



Debye-Hückel-Theorie

Mittlere Dichte & Paarverteilungsfunktion

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$\langle \varrho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle = \sum_{s=1}^2 c_s q_s g_s(\vec{r}, \vec{r}_1)$$



Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$\langle \varrho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle = \sum_{s=1}^2 c_s q_s g_s(\vec{r}, \vec{r}_1)$$

Reversible work theorem

$$\Rightarrow g_s(\vec{r}) = e^{-\beta w(\vec{r})}$$

mit $w(\vec{r}) =$ „potential of mean force“; $\vec{r}_1 = 0$

$$\Rightarrow \nabla^2 \langle \psi(\vec{r}) \rangle = -\frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s e^{-\beta w_s(\vec{r})}$$



Debye-Hückel-Theorie

Näherung der Debye-Hückel-Theorie

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

für $\varrho \rightarrow 0$

$$w^{(2)}(r_{12}) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$



Debye-Hückel-Theorie

Näherung der Debye-Hückel-Theorie

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

für $\varrho \rightarrow 0$

$$w^{(2)}(r_{12}) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$

und damit

$$w_s^{(2)}(\vec{r}) = q_s \langle \psi(\vec{r}) \rangle$$



Debye-Hückel-Theorie

nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

aus $\Rightarrow \nabla^2 \langle \psi(\vec{r}) \rangle = -\frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s e^{-\beta w_s(\vec{r})}$ wird

nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\nabla^2 \langle \psi(\vec{r}) \rangle = -\frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s e^{-\beta q_s \langle \psi(\vec{r}) \rangle}$$



Debye-Hückel-Theorie

nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

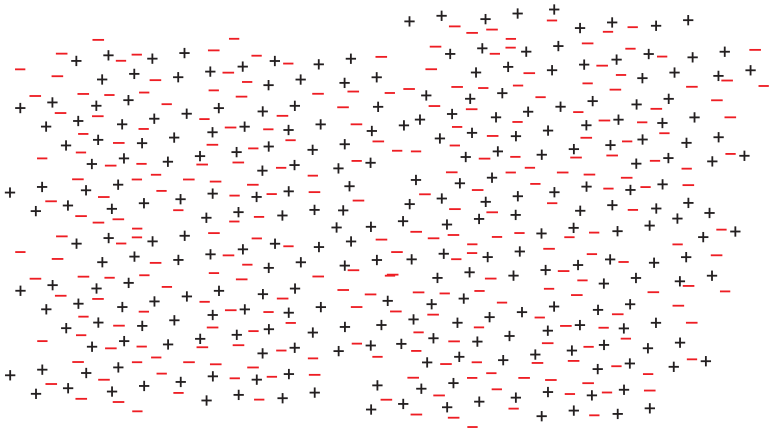
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

makroskopisch





Debye-Hückel-Theorie

nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

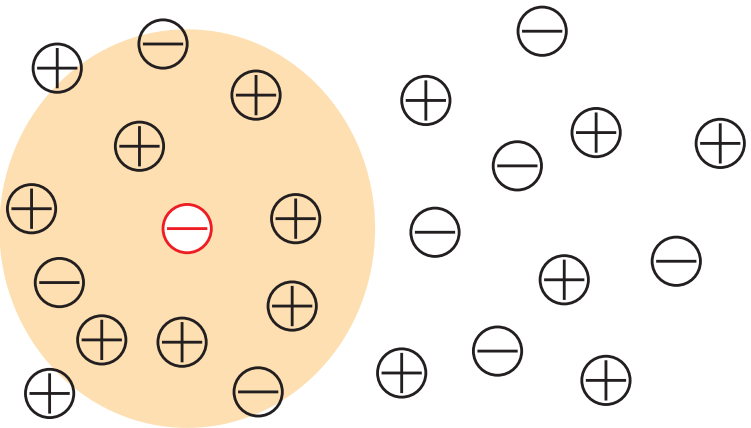
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

mikroskopisch:





Debye-Hückel-Theorie

nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

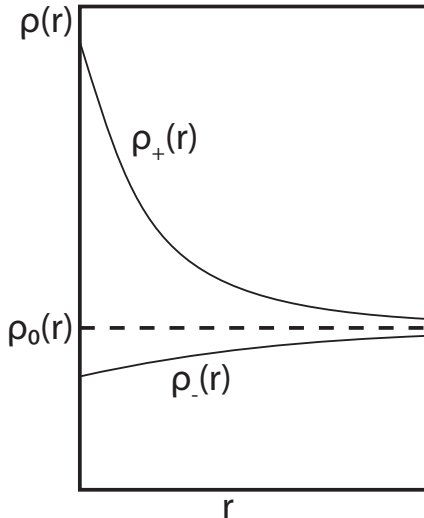
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

resultierender Potentialverlauf:





Unendlich ausgedehnte Wand

Linearisierung der Poisson-Boltzmann-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

für $q_s \psi(\vec{r}) \ll k_B T$: Entwicklung der Exponentialfunktion

$$e^{-\beta q_s \psi(\vec{r})} = 1 - \frac{q_s \psi(\vec{r})}{k_B T} + \dots$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \nabla^2 \psi(\vec{r}) &\approx -\frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s \left(1 - \frac{q_s \psi(\vec{r})}{k_B T} \right) \\ &= -\frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s + \frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s^2 \frac{\psi(\vec{r})}{k_B T}. \end{aligned}$$



Unendlich ausgedehnte Wand

Linearisierung der Poisson-Boltzmann-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = \kappa^2 \psi(\vec{r})$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{\beta}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s^2}$$



Unendlich ausgedehnte Wand

Lösung der linearen Poisson-Boltzmann-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

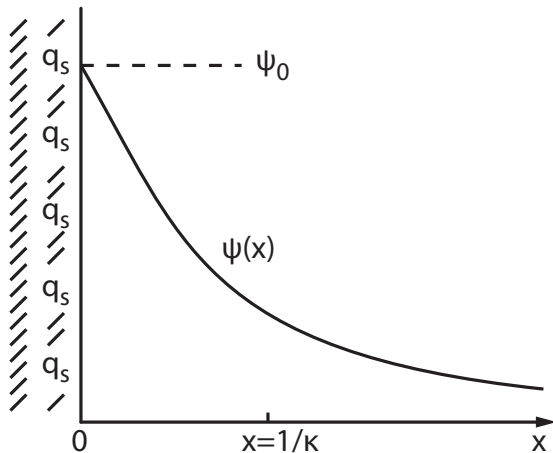
Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie



$$\Rightarrow \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \kappa^2\psi(x)$$



Unendlich ausgedehnte Wand

Lösung der linearen Poisson-Boltzmann-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Ansatz

$$\psi(x) = Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x}$$

mit Randbedingungen

- $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$
- $\psi(x = 0) = \psi_0$

$$\Rightarrow \psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x}$$

mit $\psi_0 = \frac{\sigma}{\kappa \epsilon}$.



Unendlich ausgedehnte Wand

Lösung der linearen Poisson-Boltzmann-Gleichung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Ansatz

$$\psi(x) = Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x}$$

mit Randbedingungen

- $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$
- $\psi(x = 0) = \psi_0$

$$\Rightarrow \psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x}$$

mit $\psi_0 = \frac{\sigma}{\kappa \epsilon}$. Berechnung:

$$-\sigma = \int_0^{\infty} dx \varrho(x)$$

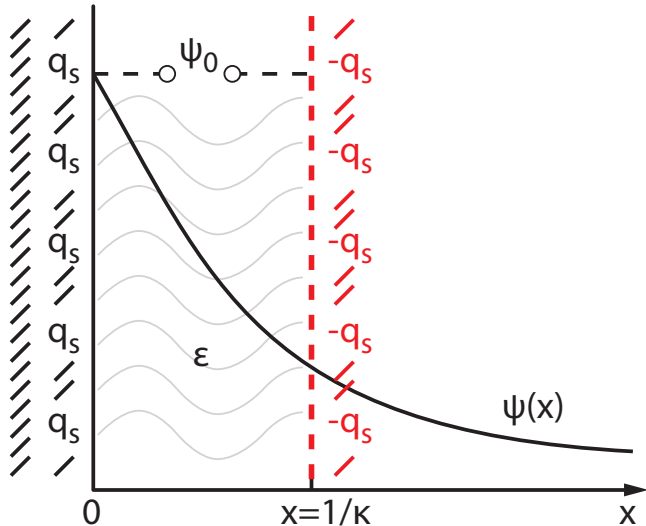
da Ladungsneutralität. $\varrho(x)$ ist durch Poisson-Gleichung bestimmt.



Unendlich ausgedehnte Wand

Lösung der linearen Poisson-Boltzmann-Gleichung

Debye-Double-Layer als Kondensator: $C = \frac{Q}{U} = \epsilon \frac{A}{d} \hat{=} \psi_0 = \frac{\sigma}{\kappa \epsilon}$



Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie



einzelne Kugel

Lineare Poisson-Boltzmann-Gleichung in Kugelkoordinaten

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi(r)) = \kappa^2 \psi(r)$$

mit Lösung

$$\psi(r) = \frac{\psi_0}{r} e^{-\kappa r}$$

und

$$\psi_0 = \frac{\sigma R^2}{\epsilon(1 + \kappa R)} e^{\kappa R}$$



einzelne Kugel

Potential einer einzelnen Kugel

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$\begin{aligned}\beta e\psi(r) &= \frac{Z}{(1 + \kappa R)} \frac{\beta e^2}{4\pi\epsilon} \frac{e^{-\kappa(r-R)}}{r} \\ &= \frac{Z}{(1 + \kappa R)} \frac{l_B}{r} e^{-\kappa(r-R)} \\ &= \frac{Ze^{\kappa R}}{(1 + \kappa R)} \frac{l_B}{r} e^{-\kappa r} \\ &= Z^{\text{eff}} \frac{l_B}{r} e^{-\kappa r}\end{aligned}$$

mit $Ze = 4\pi\sigma R^2$



Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen

Überlappung der Debye-Double-Layer

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

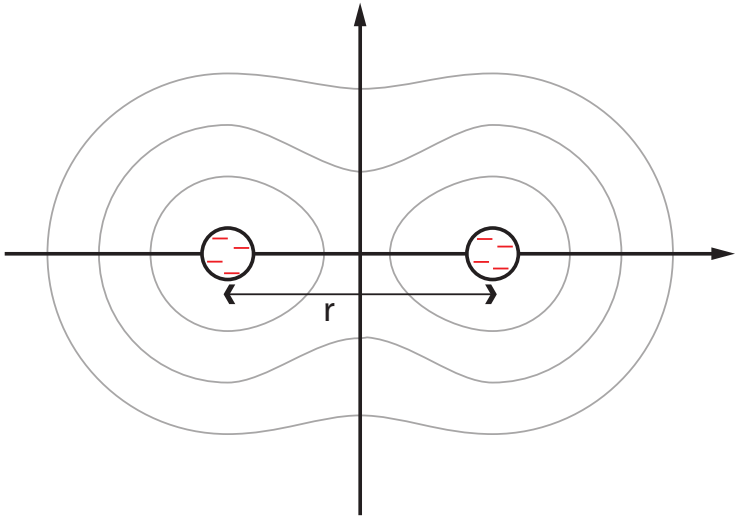
Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie





Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen

Punktladung im Potential einer Kugel

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

**Punktladung in
Kugelpotential**

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Annahme: $r \gg \kappa^{-1}$, ungestörte Potentiale



Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen

Punktladung im Potential einer Kugel

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

**Punktladung in
Kugelpotential**

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Annahme: $r \gg \kappa^{-1}$, ungestörte Potentiale

$$\begin{aligned}\beta V_{\text{int}}(r) &= (\beta\psi(r)) \cdot Q \\ &= \left(\frac{Z^{\text{eff}}}{e} \frac{l_B}{r} e^{-\kappa r} \right) \cdot Z^{\text{eff}} e \\ &= \left(Z^{\text{eff}} \right)^2 \frac{l_B}{r} e^{-\kappa r} \\ &= \frac{Z^2}{(1 + \kappa R)^2} \frac{l_B}{r} e^{-\kappa(r-2R)}.\end{aligned}$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$\vec{F} = \vec{F}_{\text{body}} + \vec{F}_{\text{surf}} = m\vec{a} = \int_V d\vec{r} \rho \vec{a}$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$\vec{F} = \vec{F}_{\text{body}} + \vec{F}_{\text{surf}} = m\vec{a} = \int_V d\vec{r} \rho \vec{a}$$

mit

$$\vec{F}_{\text{body}} = \int_V \vec{F}_{\text{ex}} \rho d\vec{r}$$

$$\vec{F}_{\text{surf}} = \int_A \vec{n} d\vec{A} = \int_V \vec{\nabla} \vec{n} d\vec{r}$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$\rho \vec{a} = \rho \vec{F}_{\text{ex}} + \vec{\nabla} \Pi$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Im Gleichgewicht

$$\rho \vec{a} = \rho \vec{F}_{\text{ex}} + \vec{\nabla} \vec{\pi}$$

$$0 = -\rho \frac{d\psi}{d\vec{r}} + \vec{\nabla} \vec{\pi}$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$\rho \vec{a} = \rho \vec{F}_{\text{ex}} + \vec{\nabla} \vec{\Pi}$$

Im Gleichgewicht

$$0 = -\rho \frac{d\psi}{d\vec{r}} + \vec{\nabla} \vec{\Pi}$$

Eindimensional

$$\frac{d\rho}{dx} = \rho \frac{d\psi(x)}{dx} \Leftrightarrow d\rho = \rho d\psi$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Aus Debye-Hückel-Theorie: Dichte bekannt als

$$\rho(x) = \sum_{s=1}^2 c_s q_s e^{-\beta q_s \psi(x)}$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Aus Debye-Hückel-Theorie: Dichte bekannt als

$$\rho(x) = \sum_{s=1}^2 c_s q_s e^{-\beta q_s \psi(x)}$$

Symmetrisches Elektrolyt:

$$\rho(x) = 2cq \left(e^{\beta q \psi(x)} - e^{-\beta q \psi(x)} \right) = 2cq \sinh(\beta q \psi(x))$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

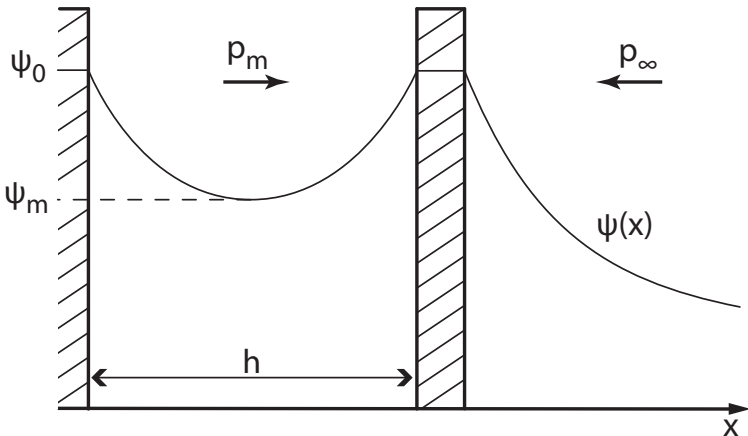
Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie





Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$F_R = p_m - p_\infty = \int_{p_m}^{p_\infty} dp = 2k_B T c \left[\cosh \left(\frac{q\psi_m}{k_B T} - 1 \right) \right]$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$F_R = p_m - p_\infty = \int_{p_m}^{p_\infty} dp = 2k_B T c \left[\cosh \left(\frac{q\psi_m}{k_B T} - 1 \right) \right]$$

Annahme: $r \gg \kappa^{-1}$, ungestörte Potentiale

$$\psi_m = 2 \cdot \psi \left(\frac{h}{2} \right) = 2 \cdot \psi_0 e^{-\kappa \frac{h}{2}}$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$F_R = p_m - p_\infty = \int_{p_m}^{p_\infty} dp = 2k_B Tc \left[\cosh \left(\frac{q\psi_m}{k_B T} - 1 \right) \right]$$

Annahme: $r \gg \kappa^{-1}$, ungestörte Potentiale

$$\psi_m = 2 \cdot \psi \left(\frac{h}{2} \right) = 2 \cdot \psi_0 e^{-\kappa \frac{h}{2}}$$

Entwickeln des cosh

$$F_R \approx 2k_B Tc \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{q\psi_m}{k_B T} \right)^2 - 1 \right] = \frac{4q^2 c}{k_B T} \psi_0^2 e^{-\kappa h}$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei unendlich langen Zylindern

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

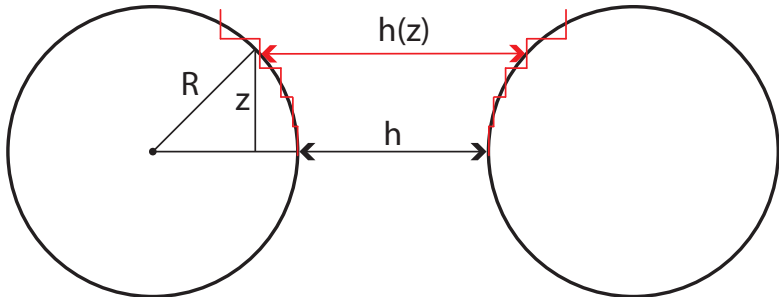
Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie





Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei unendlich langen Zylindern

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$F_R^Z = 2B \int_0^R e^{-\kappa h(z)} dz = 2B \int_0^R e^{-\kappa(h+2(R-\sqrt{R^2-z^2}))} dz$$

$$\text{mit } B = 2\kappa^2 \epsilon \psi_0^2$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei unendlich langen Zylindern

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klis

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

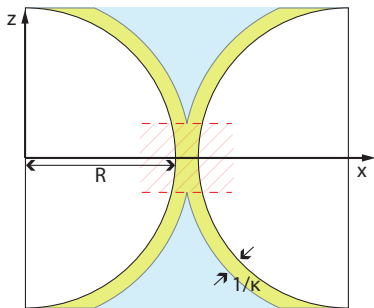
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$F_R^Z = 2B \int_0^R e^{-\kappa h(z)} dz = 2B \int_0^R e^{-\kappa(h+2(R-\sqrt{R^2-z^2}))} dz$$

$$\text{mit } B = 2\kappa^2 \epsilon \psi_0^2$$

Beiträge nur aus dem Bereich
 $z \approx 0$





Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei unendlich langen Zylindern

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klis

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

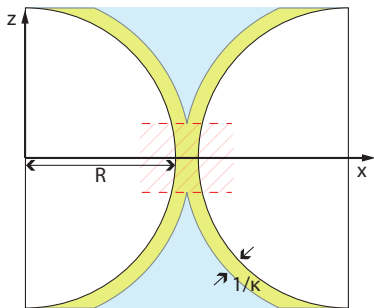
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$F_R^Z = 2B \int_0^R e^{-\kappa h(z)} dz = 2B \int_0^R e^{-\kappa(h+2(R-\sqrt{R^2-z^2}))} dz$$

$$\text{mit } B = 2\kappa^2 \epsilon \psi_0^2$$

Beiträge nur aus dem Bereich
 $z \approx 0$



$$\Rightarrow F_R^Z \approx 2\kappa^2 \epsilon \psi_0^2 \left(\frac{\pi R}{\kappa} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\kappa h}$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

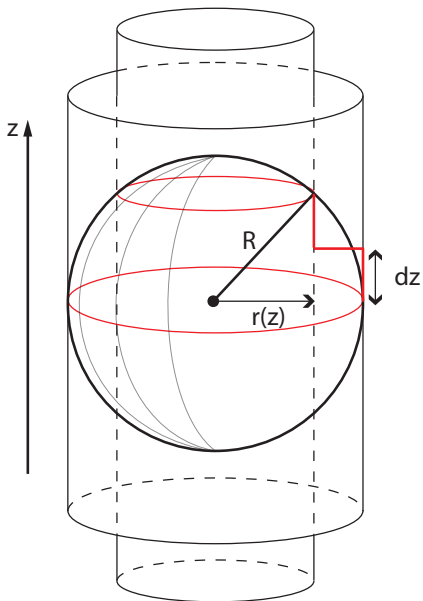
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie





Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$F_R^S = 2B \left(\frac{\pi}{\kappa} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^R (R^2 - z^2)^{\frac{1}{4}} e^{-\kappa(h+2(R-\sqrt{R^2-z^2}))} dz$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$F_R^S = 2B \left(\frac{\pi}{\kappa}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^R (R^2 - z^2)^{\frac{1}{4}} e^{-\kappa(h+2(R-\sqrt{R^2-z^2}))} dz$$

Ausintegration

$$F_R^S = B\pi \left(\frac{R}{\kappa} - \frac{1}{8\kappa^2}\right) e^{-\kappa h}$$

Für $\kappa R \gg 1/8$ (wahr für fast alle Kolloide, da R groß)

$$F_R^S \approx \frac{B\pi R}{\kappa} e^{-\kappa h} = 2\pi\kappa\epsilon R\psi_0^2 e^{-\kappa h}$$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Potential über $F = -\partial V(h)/\partial h$



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Potential über $F = -\partial V(h)/\partial h$

Potential der Derjaguin-Näherung

$$V_R(r) = 2\pi R\epsilon\psi_0^2 e^{-\kappa(r-2R)}$$



DLVO-Theorie

Verbindung der VDW-Wechselwirkungen mit Derjaguin-Näherung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

DLVO-Potential

$$V_{\text{int}}(h) = V_{\text{disp}}(h) + C e^{-\kappa h}$$



DLVO-Theorie

Verbindung der VDW-Wechselwirkungen mit Derjaguin-Näherung

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte
für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

DLVO-Potential

$$V_{\text{int}}(h) = V_{\text{disp}}(h) + C e^{-\kappa h}$$

C kann von h abhängen, je nach verwendeter Näherung:

- Punktladung im Potential einer Kugel: $C(h) = \frac{Z^2}{1+\kappa R^2} \frac{l_B}{h+2R}$



Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

DLVO-Potential

$$V_{\text{int}}(h) = V_{\text{disp}}(h) + C e^{-\kappa h}$$

C kann von h abhängen, je nach verwendeter Näherung:

- Punktladung im Potential einer Kugel: $C(h) = \frac{Z^2}{1+\kappa R^2} \frac{l_B}{h+2R}$
- Derjaguin-Näherung: $C = 2\pi R \epsilon \psi_0^2$



DLVO-Potential

$$V_{\text{int}}(h) = V_{\text{disp}}(h) + C e^{-\kappa h}$$

C kann von h abhängen, je nach verwendeter Näherung:

- Punktladung im Potential einer Kugel: $C(h) = \frac{Z^2}{1+\kappa R^2} \frac{l_B}{h+2R}$
- Derjaguin-Näherung: $C = 2\pi R \epsilon \psi_0^2$
- „nichtlineare“ Derjaguin-Näherung: $C = 64\pi c R \frac{\gamma^2}{\kappa^2}$ mit
 $\gamma = \tanh\left(\frac{\beta q \psi_0}{4}\right)$



DLVO-Potential

$$V_{\text{int}}(h) = V_{\text{disp}}(h) + C e^{-\kappa h}$$

C kann von h abhängen, je nach verwendeter Näherung:

- Punktladung im Potential einer Kugel: $C(h) = \frac{Z^2}{1+\kappa R^2} \frac{l_B}{h+2R}$
- Derjaguin-Näherung: $C = 2\pi R \epsilon \psi_0^2$
- „nichtlineare“ Derjaguin-Näherung: $C = 64\pi c R \frac{\gamma^2}{\kappa^2}$ mit $\gamma = \tanh\left(\frac{\beta q \psi_0}{4}\right)$
- ungleich große Kugeln:
$$V = \frac{4\pi\epsilon R_1 R_2 \psi_0^2}{R_1 + R_2} \ln\left(1 + \exp\left\{\frac{-2\kappa(h - R_1 - R_2)}{R_1 + R_2}\right\}\right)$$
- ...



DVLO-Theorie

Potentialverlauf

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

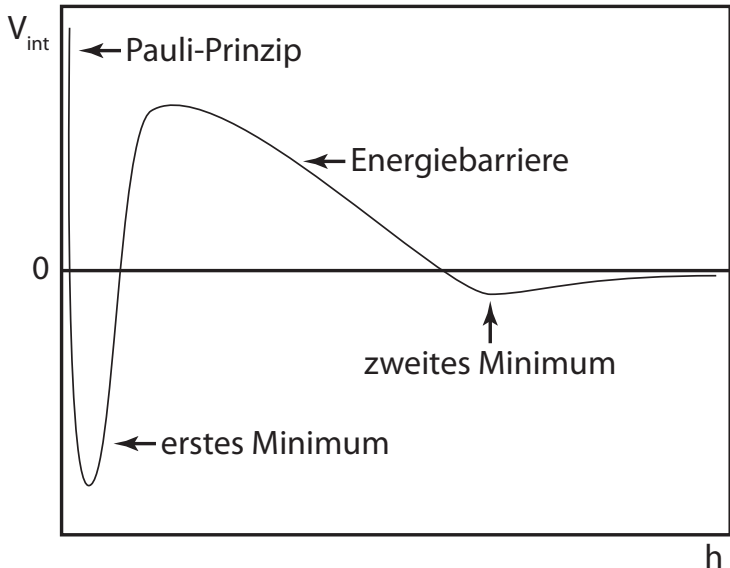
Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

Derjaguin und Landau (1941), Verwey und Overbeek (1948)





DLVO-Theorie

Potentialverlauf unter Einfluss der Ionendichte

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential

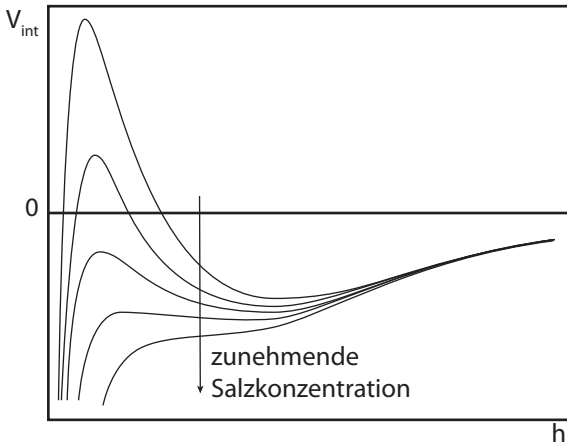
Wand - Wand

Zylinder -
Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

$$\kappa = \sqrt{\frac{\beta}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s^2}$$





Molekularfeldtheorie der Polyelektrolyte

Zusammenfassung

Molekularfeldtheorie der Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-Waals-Kräfte

Debye-Hückel-Theorie

Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung für Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen

Punktladung in Kugelpotential

Wand - Wand

Zylinder - Zylinder

Kugel - Kugel

DLVO-Theorie

- Überlagerung von Wechselwirkungen im betrachteten System (VdW, elektrostatisch, ...)
- keine Coulomb-Form da Elektrolyt: Debye-Double-Layer κ^{-1}
- Überlappung der Debye-Double-Layer: Derjaguin-Näherung
- Mehrere Ansätze/Näherungen möglich
- DLVO-Potential der Form $V_{\text{int}}(h) = V_{\text{disp}}(h) + C e^{-\kappa h}$

Reversible work theorem

mit \vec{r}_1, \vec{r}_2 fix:

$$\begin{aligned} - \left\langle \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} U(\vec{r}^N) \right\rangle \Big|_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} &= \frac{- \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_1} e^{-\beta U(\vec{r}^N)}}{\int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}^N)}} \\ &= k_B T \frac{\frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}^N)}}{\int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}^N)}} \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \left[\ln \left(\int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta U} \right) \right] \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \left[\ln \left(\frac{V^2}{Z_U} \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta U} \right) \right] \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \ln g(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\ \Rightarrow \ln g(r) &= -\beta \int_{\infty}^r d\vec{r}' \left\langle \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} U(\vec{r}^N) \right\rangle_{\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}'} \\ &:= -\beta w(r) \end{aligned}$$

Molekularfeld-
theorie der
Polyelektrolyte

Christian Klix

Einführung

Van-der-
Waals-Kräfte

Debye-Hückel-
Theorie

Lösung der
Poisson-
Boltzmann-
Gleichung für
Polyelektrolyte

für Wand
für Kugel

Wechselwirkung
zwischen zwei
Teilchen

Punktladung in
Kugelpotential
Wand - Wand
Zylinder -
Zylinder
Kugel - Kugel

DLVO-Theorie