



# MATHEMATISCHE MODELLIERUNG DES IONENSTROMS DURCH NANOPOREN

BACHELORARBEIT  
zur Erlangung des akademischen Grades  
BACHELOR OF SCIENCE

Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Fachbereich Mathematik und Informatik  
Institut für Numerische und Angewandte Mathematik

Betreuung:  
*Prof. Dr. Martin Burger*  
*Dr. Frank Wübbeling*

Eingereicht von:  
*Katharina Wenzel*

Münster, August 2010



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Nanoporen</b>	<b>3</b>
2.1	Aktuelle Forschungen zur DNA Entschlüsselung . . . . .	4
2.2	Versuche mit Nanoporen . . . . .	5
2.3	Modellierungsansätze . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Modellierung</b>	<b>7</b>
3.1	Die Poisson-Nernst-Planck Gleichungen . . . . .	7
3.2	Das elektrochemische Potenzial . . . . .	8
3.3	Eine Interpretation der Gleichungen . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Das Excess Chemische Potenzial</b>	<b>10</b>
4.1	Die Dichte Funktional Theorie . . . . .	10
4.2	Die lokale Dichteapproximation . . . . .	13
4.3	Die elektrostatische Komponente . . . . .	16
<b>5</b>	<b>Reduktion auf eine Dimension</b>	<b>17</b>
5.1	Die Area Function . . . . .	17
5.2	Einfache Beispiele . . . . .	21
5.3	Ein alternatives rotatorisches System . . . . .	23
<b>6</b>	<b>Blockierung der Pore</b>	<b>24</b>
6.1	Das Löslichkeitsprodukt . . . . .	24
6.2	Vereinfachungen der Differenzialgleichungen . . . . .	26
6.3	Endgültige Differenzialgleichungen . . . . .	28
6.4	Ansätze zum numerischen Lösen . . . . .	29
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>30</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>32</b>



# 1 Einleitung

Nanoporen sind Ionenkanäle in einem biologischen System. Sie steuern biologische und chemische Prozesse in lebenden Organismen. Ihre Öffnung hat einen Durchmesser von wenigen Nanometern. Ein Nanometer (1nm) entspricht  $10^{-9}$ cm. Durch ihre geringe Größe besitzen sie spezielle Eigenschaften, die von großem biologischem, chemischem und physikalischem Interesse sind. Ihre Eigenschaften spielen auch in der medizinischen Forschung eine wichtige Rolle, man verspricht sich DNA-Strukturen anhand des Ionenflusses durch diese Poren ablesen zu können. Allerdings steht die Erforschung der Eigenschaften noch in den Anfängen.

Es gibt verschiedene Arten von Nanoporen, sie variieren in Form, Größe und Ladung der Porenwände. Viele Poren lassen nur eine bestimmte Ionensorte durchfließen, manche sogar kleine DNA-Abschnitte oder MessengerRNA (mRNA). Die Funktion der Nanoporen ist medizinisch und physikalisch von großer Bedeutung, zum Beispiel werden die Muskelkontraktion oder die Blutdruckregelung durch sie gesteuert. Doch auch der tatsächliche Vorgang, der Ionenstrom, muss für ein gutes Verständnis erforscht werden.

Deshalb wird versucht den Ionenstrom durch mathematische Modelle darzustellen. Das Ziel ist die Entwicklung eines Modells, mit dem man den Ionenfluss durch die Pore berechnen kann, ohne allzu großen Rechenaufwand betreiben zu müssen. Je nach Forschungsschwerpunkt werden dazu einzelne Kräfte vernachlässigt und andere zusätzlich eingefügt. Die Grundlagen aller mathematischen Darstellungen sind die Diffusion und der Transport der Ionen durch ein Potenzial.

Vieles im Bereich Nanoporen ist noch unerforscht. Das erschwert die Modellierung erheblich. Die genauen Bedingungen im Innern der Pore basieren auf Vermutungen und Annahmen, die sich in der Forschungspraxis bewährt haben. Mit der Möglichkeit künstliche Poren herzustellen und mit ihrer Hilfe vergleichbare Versuche durchzuführen konnte eine Grundlage geschaffen werden, um valide Aussagen über die physikalischen und chemischen Vorgänge treffen zu können.

Diese Bachelorarbeit versucht, einen ersten Einblick in die Modellierung dieser Nanoporen zu geben und auf einige wichtige Besonderheiten, die für die Berechnungen des Ionenstroms von Bedeutung sind, aufmerksam zu machen. Besonderer Wert wird dabei auf die finiten Größeneffekte, also die Einbeziehung der Größen der Ionen, gelegt. Nach der Einführung in

die Reduzierung auf eine Dimension zur vereinfachten Berechnung wird abschließend noch ein Spezialfall in konischen Poren betrachtet.

### **Aufbau der Arbeit**

Im Anschluss an die Einleitung wird im zweiten Kapitel die Nanopore genauer beschrieben. Ihr biologisches Vorkommen und ihre Relevanz in der Biologie werden erklärt. Dann wird das Augenmerk auf künstliche Nanoporen gelegt und allgemeine Versuchsbedingungen werden definiert, die als Basis für Berechnungen dienen sollen.

Das dritte Kapitel legt die Grundlagen zur Modellierung des Ionenstroms fest und führt in diesem Zusammenhang die Poisson-Nernst-Planck Gleichungen ein. Anhand einiger Vereinfachungen werden ihre Grundaussagen hervorgehoben.

Darauf aufbauend wird im vierten Kapitel die Einbeziehung von externen Größeneffekten in die PNP-Gleichungen durch  $\mu_k^{ex}$  beschrieben. Nach einer Einführung in die Dichtefunktionaltheorie folgt eine alternative Rechenmethode zur Umgehung der Integration durch die lokale Dichteapproximation.

In Kapitel fünf werden Möglichkeiten zur Reduktion der PNP-Gleichungen auf ein vereinfachtes eindimensionales Problem erarbeitet. Dadurch kann man Ionentransportprobleme schneller und einfacher berechnen.

Kapitel sechs betrachtet den Spezialfall einer konischen Pore. Dabei werden die Schwankungen des Ionenstroms durch die Ausfällung eines Feststoffes erklärt. Nach einer Einführung in den chemischen Hintergrund folgt die Modellierung durch Erweiterung der PNP-Gleichungen durch partielle Differentialgleichungen unter Einbeziehung des Löslichkeitsproduktes. Anschließend wird ein numerischer Lösungsansatz dargestellt.

Zuletzt werden in Kapitel sieben die Ergebnisse dieser Arbeit zur vereinfachten Berechnung zusammengefasst und ein abschließendes Fazit dahingehend gezogen, inwieweit die Modelle die Fragestellungen beschreiben. Zusätzlich wird auf noch offene Fragen aufmerksam gemacht. In diesem Zusammenhang sollen auch einige Probleme der Modellierung des Ionenstroms zur Sprache kommen.

## 2 Nanoporen

Nanoporen tauchen in natürlicher Weise in den Zellen aller lebenden Organismen auf. Es sind durchlässige Proteine in der Zellmembran mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern, durch die Ionen fließen können. Sie besitzen (meist negativ-) geladene Porenwände, wodurch es zu einer Selektivität von Ionen kommen kann. Diese Ionen fließen nur in eine Richtung durch die Pore, physikalischen Gesetzen entsprechend.

Durch ihre selbst für Ionen sehr kleine Größe treten bei Nanoporen Besonderheiten auf, die von hohem biologischem und physikalischem Interesse sind. Zum einen sind die Ionen beim Durchfließen immer sehr nahe an den Wänden, was dazu führt, dass Ionen mit entgegengesetzter Ladung angezogen werden. Zum anderen sind einige Poren so klein, dass Ionen sich nicht gegenseitig überholen können, also die Ionen nur nacheinander hindurchfließen können ('single filing'). Weitere Eigenschaften, die in vielen Arbeiten erforscht werden, sind die 'ion current rectification' ([CCAS09; Cer+06]), welche von der Richtung des angelegten Potenzials abhängt, der 'anomalous mole fraction effekt' ([Gil+08]) und die Blockierung von konischen Nanoporen ([Pow+08; Inn+10]), zu der ich im Fortgang der Arbeit in Kapitel 6 kommen werde. Ein biologisch sehr interessanter Forschungsbereich ist außerdem die Wanderung von DNA Abschnitten durch Nanoporen ([MK06; Dek07; Gho07]), welche im nächsten Teilabschnitt näher aufgeführt wird.

Nanoporen kontrollieren den Transport von Ionen oder kurzen DNA- bzw mRNA-Strängen im Innern der Zelle und aus der Zelle heraus. Mit dieser Transportkontrolle beeinflussen sie unter anderem die Reaktion von Nerven und die Muskelkontraktion ([Dek07; Wol08]).

Eine andere Verwendung von Nanoporen findet man bei Viren. Sie produzieren Nanoporen in Zellwände hinein und lassen durch sie hindurch ihre Genome in die Zelle gelangen, um diese zu zerstören oder zu verändern ([Dek07]). Versuche dazu wurden von Pavlović u.a. in [Pav+03] mit dem Hepatitis C virus (HCV) p7 unternommen. Dieser konnte nachweislich Ionenkanäle durch eine Membran erzeugen.

In den meisten Fällen wird der Transport der Ionen kontrolliert und gesteuert durch Öffnen und Schließen des Tunnels. Die Proteine mit den Nanoporen sind meistens verschlossen und öffnen sich nur unter bestimmten Bedingungen, das sogenannte 'gating' ([Wol08]).

### Künstliche Nanoporen

Um die Eigenschaften von Nanoporen präzise zu erforschen, verwendet man bevorzugt künstliche Nanoporen. Diese sind im Gegensatz zu den in der Natur vorkommenden Poren nicht abhängig von pH-Wert, Temperatur oder Druck. Sie variieren nicht in Länge und Durchmesser, sondern behalten ihre Größe bei und sind ständig geöffnet. Zusätzlich haben sie eine längere Lebensdauer, im Gegensatz zu einem lebenden Organismus.

Desweiteren sind künstliche Nanoporen heutzutage sehr einfach und kostengünstig herzustellen. Man beschießt eine Membran aus Silizium, Siliziumnitrid oder Kohlenstoffverbindungen mit Schwerionen und erhält so eine Pore mit beliebigem Durchmesser und in unterschiedlicher Form. Unterschiedliche Methoden der Herstellung sind ausführlich in [Dek07; Ali+10; CCAS09] beschrieben. Der Ionentransport hängt aufgrund der geringen Größe sehr von den Form und Ladung der Porenwände ab. Vergleiche zwischen Nanoporen unterschiedlicher Größe, Form und Ladung sind in [Ram+07; Cer+06] zu finden.

Ein weiterer Vorteil künstlicher Nanoporen besteht darin, dass im Herstellungsprozess negativ geladene Carboxylgruppen,  $COO^-$ , in den Porenwänden entstehen, die eine gewünschte Selektivität der Pore hervorrufen, wenn sie sich in einer elektrolytischen Lösung befinden ([Cer+06]). Sie können aber auch durch eine geeignete Wahl von Lösungen in positiv geladene Ionen umgewandelt werden. Die Poren besitzen dann andere selektive Eigenschaften ([Ali+10]).

Die so entstandenen Nanoporen bieten eine gute Grundlage für allgemeine Forschungen an den Eigenschaften des Ionenflusses.

### 2.1 Aktuelle Forschungen zur DNA Entschlüsselung

Ein eher theoretischer Forschungsbereich versucht den Ionenfluss durch Nanoporen zu verstehen, zu modellieren und zu berechnen. Eine andere, aktuell praktische Fragestellung ist der Versuch, in diesem Ionenfluss DNA-Strukturen entschlüsseln zu können.

Die Idee dahinter ist, dass kurze DNA Abschnitte durch Nanoporen fließen können und durch ihre Größe diese temporär verstopfen, so dass der normale Ionenfluss kurzzeitig unterbrochen oder verringert wird. Man versucht so, bestimmten DNA Strukturen eine Fließmenge an Ionen zuzuordnen. Dadurch verspricht man sich -an Hand des messbaren Ionenflusses- durch die Pore zu erkennen wie die DNA konkret aussehen muss. Der Durchfluss von DNA durch eine Nanopore wird in [Dek07; Gho07; MK06] beschrieben. Die DNA, oder eher kleinere Abschnitte davon, sind im normalen Zustand zusammengerollt. Durch die Pore können sie aber nur in gestrecktem Zustand, so dass jede Base einzeln hindurchfließen muss.

Die meisten Forschungsergebnisse mit einer natürlichen Nanopore, durch die einzelne einstrangige DNA Abschnitte fließen, basieren auf Versuchen mit dem  $\alpha$ -haemolysin Protein (vergleiche die genannten Referenzen).



## 2 Nanoporen

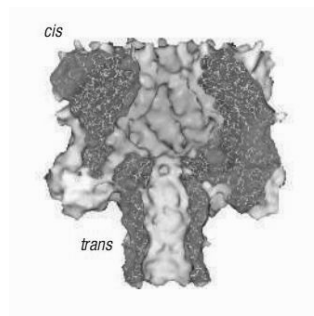


Abbildung 2.1: das  $\alpha$ -haemolysin Protein [Dek07]

Für die Interpretation der Ergebnisse ist es aber wichtig, zuerst die allgemeinen Eigenschaften von Nanoporen zu verstehen, deshalb wird in den Versuchsanordnungen vor allem mit künstlich erzeugten Nanoporen gearbeitet. Neben den schon vorher genannten Vorteilen sind sie von einfacherer Struktur, da Proteine wie das  $\alpha$ -haemolysin häufig einen Einstieg, einen breiteren Bereich auf der Eingangsseite, besitzen (Abbildung 2.1), in dem sich das DNA-Polynom streckt, bevor es in den engeren Tunnel gezogen wird. Für ein grundlegendes Verständnis des Ionenflusses durch Nanoporen kann dieser Eingangsbereich vernachlässigt werden, er spielt aber für den Prozess der DNA-Translokation eine große Rolle ([MK06]).

### 2.2 Versuche mit Nanoporen

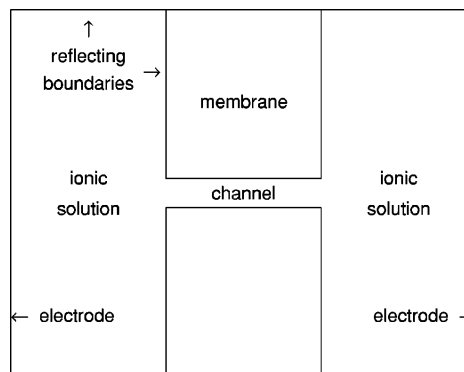


Abbildung 2.2: Skizzierung des Versuchsaufbaus [SNE01]

Um den Ionenfluss durch eine Nanopore zu messen wird folgender Versuch (Abbildung 2.2) aufgebaut:

Zwei Bäder mit Lösungen von gleicher oder verschiedener, aber fester Konzentration werden durch eine Membran mit einer einzelnen Nanopore getrennt. Die zu betrachtenden Ionen werden in Form eines Salzes in die beiden Bäder gegeben und darin gelöst.

In jede Lösung wird eine Elektrode gesetzt und unter elektrische Spannung gebracht. Der Stromfluss dient als Maß für den Ionenfluss. Dabei entspricht ein Ampere einem Coulomb,

welches in einer Sekunde fließt.

Generell ergeben Messungen mit Nanoporen, dass mit steigender Stromstärke auch mehr Ionen fließen. Eine Besonderheit dabei ist die 'ion current rectification' (vgl oben).

### Vereinfachungen

Zur Vereinfachung der Versuchsgrundlagen werden folgende Annahmen gemacht:

- Das System wird als isotherm betrachtet, es gibt also keine Temperaturschwankungen durch Reaktionen.
- Die Lösungen in beiden Bädern bestehen aus den gleichen Ionen mit gleicher Konzentration.
- Die Wassermoleküle, welche zu sehr großen Anteilen in den Lösungen vorhanden sind, werden vernachlässigt. Dies geschieht, in dem angenommen wird, dass die Wassermoleküle von den Ionen verdrängt werden, und somit nur die freien Plätze einnehmen. Somit sind sie am Ionenfluss durch die Nanopore nicht beteiligt.

Dieser Versuchsaufbau bietet die Grundlage für die weiteren Betrachtungen des Ionenflusses durch Nanoporen. Nun gilt es ein Modell aufzustellen, welches diesen Ionenfluss möglichst gut darstellen kann. Dazu muss zunächst festgelegt werden, welche Eigenschaften es enthalten sollte.

### 2.3 Modellierungsansätze

Es gilt also ein Modell zur Beschreibung des Ionenflusses zu finden. Dazu müssen zwei Kräfte betrachtet werden, die die grundlegenden Richtungsbewegungen der Ionen darstellen:

- Die Beschreibung des Flusses der Ionen durch das Potenzial, welches die Ionen in eine bestimmte Richtung drängt.
- Der Drang der Ionen nach Diffusion, sich also voneinander weg in Richtung der niedrigsten Konzentration zu bewegen.

Unter Berücksichtigung dieser beiden Aspekte werden im folgenden Abschnitt die Gleichungen von Poisson und Nernst-Planck betrachtet. Es wird festgestellt, dass diese die geforderten Modellierungsbedingungen erfüllen und somit für die Modellierung des Ionenflusses geeignet sind. Für genauere Beschreibungen des Ionenflusses fehlen allerdings weitere, besonders für Nanoporen interessante Eigenschaften, wie die Größe der Ionen. Solche Erweiterungen folgen in den anschließenden Kapiteln.

## 3 Modellierung

Als Grundlage vieler Modellierungen des Ionenstroms durch Nanoporen werden die Nernst-Planck Gleichungen in Verbindung mit der Poisson Gleichung genutzt. Sie beruhen auf der Annahme, dass der Ionenstrom hauptsächlich durch Diffusion und elektrostatische Wechselwirkungen der Ionen miteinander und mit den Porenwänden beschrieben werden kann.

Im Folgenden werden die einzelnen Teile der Poisson-Nernst-Planck (PNP) Gleichungen dargestellt und ihre Funktion in der Beschreibung des Verhaltens des Ionenstroms verdeutlicht. Der letzte Teil dieses Kapitels ist ein kleiner Ausblick auf die folgenden Kapitel, in denen auf einzelne Aspekte eingegangen werden soll, die in den PNP Gleichungen vernachlässigt werden, aber von größerer Bedeutung für den Ionenfluss in Nanoporen sind.

### 3.1 Die Poisson-Nernst-Planck Gleichungen

Die Poisson-Nernst-Planck Gleichungen setzen sich aus der Poisson Gleichung, mit der man  $\Delta V$  berechnen kann, und den Nernst-Planck Gleichungen, die den Ionentransport beschreiben, zusammen. Eine genauere Erklärung der einzelnen Gleichungen wird im Laufe dieses Kapitels gegeben. Setzt man diese Gleichungen zusammen, so entsteht:

$$-div(\varepsilon \nabla V) = e \sum_{k=0}^m z_k \rho_k \quad (3.1a)$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = div J_k \quad \forall k = 1, \dots, m \quad (3.1b)$$

$$J_k = \frac{1}{k_B T} D_k(x) \rho_k \nabla \mu_k \quad \forall k = 1, \dots, m \quad (3.1c)$$

$$\mu_k = \mu_k^0 + z_k e V + k_B T \ln(\rho_k) + \mu_k^{ex} \quad \forall k = 1, \dots, m. \quad (3.1d)$$

Dabei beschreibt  $V$  das elektrische Potenzial, welches von den Ionen erzeugt wird,  $\rho_k$  ist die Konzentration der  $k$ -ten Spezies,  $z_k$  die entsprechende Ladung.  $e$  ist die Elementarladung eines Elektrons und  $\varepsilon$  der dielektrische Koeffizient.  $T$  steht für die Temperatur. Da das System als isothermisch angesehen wird kann  $T$  als konstant betrachtet werden.  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $D_k$  der jeweilige Diffusionskoeffizient. Dieser ist ein Maß für die Diffusion einer Spezies in Abhängigkeit der Temperatur.  $\mu_k$  steht für das elektrochemische Potenzial und wird weiter unten genauer erklärt.

## Die Poisson Gleichung

Die Poisson Gleichung (3.1a)

$$-div(\varepsilon \nabla V) = e \sum_{k=0}^m z_k \rho_k$$

beschreibt die Divergenz des Gradienten des Potentials als Summe über alle Dichten mal die entsprechenden Ladungen. Es kann durch die Ladungsverteilungen und Konzentrationen der verschiedenen Ionen numerisch berechnet werden.

Die Grundform der Poisson Gleichung ohne Betrachtungen von weiteren Einflüssen ist  $-\nabla V = E$ , wobei  $E$  das elektrische Feld ist. Nach Anwendung der Divergenz folgt  $-\Delta V = div E$ .

## Die Nernst-Planck Gleichungen

Die Gleichungen von Nernst-Planck (3.1b) - (3.1d)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_k}{\partial t} &= div J_k & \forall k = 1, \dots, m \\ J_k &= \frac{1}{k_B T} D_k(x) \rho_k \nabla \mu_k & \forall k = 1, \dots, m \\ \mu_k &= \mu_k^0 + z_k e V + k_B T \ln(\rho_k) + \mu_k^{ex} & \forall k = 1, \dots, m \end{aligned}$$

beschreiben den Fluss der Ionen in Ortsrichtung durch  $\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = div J_k$ . Dabei beschreibt  $J_k$  den Ionenfluss.

Dieser setzt sich zusammen aus dem Diffusionskoeffizienten, der das Maß der Diffusion in Abhängigkeit der Temperatur angibt, der Konzentration der jeweiligen Spezies und dem Gradienten des chemischen Potentials, welches die Richtung angibt.

Eine Herleitung der Nernst-Planck Gleichungen wird in [HEL10; SNE01] gegeben.

## 3.2 Das elektrochemische Potenzial

Das elektrochemische Potenzial  $\mu_k$  setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

- $z_k e V$  beschreibt die elektrostatische Interaktion der Ionen untereinander durch die unterschiedlichen Ladungen,
- $k_B T \ln(\rho_k)$  beschreibt die Diffusion der jeweiligen Spezies,
- $\mu_k^0$  sind externe Kräfte die Einwirken,
- $\mu_k^{ex}$  sind endliche Größeneffekte, welche im folgenden Kapitel genauer untersucht werden.

### 3.3 Eine Interpretation der Gleichungen

Berechnen von  $\nabla\mu_k$  und einsetzen in  $J_k$  ergibt nun:

$$-div(\varepsilon\nabla V) = e \sum_{k=0}^m z_k \rho_k \quad (3.2a)$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = div(D_k(\nabla \rho_k + \frac{ez_k \rho_k}{k_B T} \nabla V + \frac{\rho_k}{k_B T} \nabla \mu_k^{ex} + \frac{\rho_k}{k_B T} \nabla \mu_k^0)). \quad (3.2b)$$

Warum sind dies die gewünschten Gleichungen, die den Ionenfluss beschreiben?

In vereinfachter Form bei Betrachtung eines Teilchens ohne Konstanten und unter Vernachlässigung von externen Größeneffekten und äußeren Einflüssen folgt:

$$\partial \rho_t = \Delta \rho + div(\rho \nabla V).$$

Setzt man nun  $\nabla V$  als konstant, verschwindet beim weiteren Ableiten ein Term und es ergibt sich:

$$\partial \rho_t = \Delta \rho + \nabla V \nabla \rho.$$

Der erste Term ist eine Diffusionsgleichung, sie beschreibt die Diffusion des Ions in Richtung der niedrigsten Konzentration.

Der zweite Term ist ein Transportterm, er beschreibt den Transport des Ions in Richtung  $\nabla V$ .

Somit ist ein geeignetes Modell zur Beschreibung des Ionenflusses gefunden, das den Modellierungsbedingungen aus 2.3 fürs erste genügt, da es die geforderten Kräfte beinhaltet.

Wie schon in der Einführung erwähnt, besitzen Nanoporen im Vergleich zu größeren Ionentunneln besondere Eigenschaften. Die einfachen PNP-Gleichungen vernachlässigen diese Besonderheiten. So werden zum Beispiel keine endlichen Größeneffekte der Ionen betrachtet, oder das 'single filing', das bei Nanoporen mit sehr kleinem Durchmesser dazu führen kann, dass nur jeweils ein Ion durch die Pore wandern kann.

In der überwiegenden Zahl wissenschaftlicher Arbeiten werden verschiedene Modelle aufgestellt, die einige dieser Besonderheiten berücksichtigen sollen. Zumeist dienen die Nernst-Planck Gleichungen als Grundlage und werden durch andere Gleichungen erweitert. In der Regel durch die Poisson-Boltzmann ([BS10]) oder Langevin ([SNE01]) Gleichungen. Auch statistische Berechnungen und Wahrscheinlichkeitsdichten sind mögliche Ansätze für die Ionenbewegung ([SNE01; Nad+04; BS10]).

Im folgenden Kapitel wird eine Modifizierung der PNP Gleichungen vorgestellt, die die Größeneinwirkungen der Ionen und die damit verbundenen Kräfte mit berücksichtigt.

## 4 Das Excess Chemische Potenzial

Im klassischen PNP-System werden Ionen durch ihre Dichte beschrieben. Dabei wird vernachlässigt, dass es sich um physikalische Teilchen mit einer eigenen Größe handelt. Dies spielt bei Nanoporen aber eine sehr wichtige Rolle, denn selbst im Vergleich zur Größe eines Ions ist der Tunnel meist relativ schmal. Das führt dazu, dass schon eine geringe Anzahl Ionen zur Überfüllung der Pore führen kann. In sehr kleinen Nanoporen kann es sogar zum 'single filing' kommen, in dem sich zwei Ionen nicht überholen können.

Ein klassischer Ansatz zur Betrachtung der Ionen in Abhängigkeit ihrer Größe sind sogenannte 'hard spheres', Hartschalen. Jedes Ion wird als feste Kugel angesehen, welche einen gewissen Raum in der Pore beansprucht, wenn sie sich dort aufhält. Die Interaktionen zwischen Ionen bezüglich des Platzes werden in sogenannten 'short-range interaction terms' behandelt, die in den PNP Gleichungen durch  $\mu_k^{ex}$  in (3.1d) ausgedrückt werden.

Zur Berechnung der short-range interaction terms wird in diesem Kapitel die Dichte Funktional Theorie (Density Functional Theory, DFT) von Rosenfeld u.a. ([Ros+97]) verwendet. Die short-range interaction terms bestehen aus zwei Teilen, zum einen aus dem hard-sphere (HS) Teil, der die räumlichen Interaktionen beschreibt, und zum anderen aus einer lokalen Berichtigung der elektrostatischen Interaktionen (ES), zum passenden Term ( $z_k eV$ ) aus (3.1d). Im Folgenden wird der HS Teil im Fokus stehen.

### 4.1 Die Dichte Funktional Theorie

Die hier betrachtete Dichte Funktional Theorie basiert auf der 'fundamental measure theory' von Rosenfeld u.a. ([Ros+97; Ros89]). Ihr liegt die Idee zu Grunde, die excess freie Energie durch die freie Energiedichte mit Hilfe von Gewichtsfunktionen zu konstruieren. Eine gute Einführung in die Dichte Funktional Theorie wird in [Rot06] gegeben.

Für den theoretischen Hintergrund und genauere Definitionen sei auf [Ros+97; Ros89] verwiesen. Im Folgenden wird zunächst eine praktische Anwendung der DFT analog zu [GNE02; Arn09; HEL10] betrachtet und später eine alternative Rechenmethode von [Arn09] vorgestellt.

#### 4 Das Excess Chemische Potenzial

Der allgemeine Ansatz basiert auf der Aufteilung des 'grand potential', das das Potenzial im Verhältnis zum idealen Gas darstellt.

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(\{\rho_k(x)\}) &= \mathcal{F}_{id}(\{\rho_k(x)\}) + \mathcal{F}_{HS}(\{\rho_k(x)\}) + \mathcal{F}_{ES}(\{\rho_k(x)\}) \\ &+ \int \rho_k(x) [z_k c_0 V(x) + \mu_k^0(x) - \mu_k(x)] dx.\end{aligned}$$

Hier steht  $\mathcal{F}_{id}$  für den idealen,  $\mathcal{F}_{HS}$  für den hard-sphere (HS), und  $\mathcal{F}_{ES}$  für den lokalen elektrostatischen (ES) Teil. Der letzte Term beschreibt die Miteinbeziehung aller externen Potenziale (elektrostatische (V) und andere ( $\mu_k^0$ )).

Dabei wird der ideale Teil berechnet durch:

$$\mathcal{F}_{id}(\{\rho_k\}) = k_B T \sum_k \int \rho_k(x) [\ln(\rho_k(x)/\rho_{skaliert}) - 1] dx.$$

Das excess chemische Potenzial  $\mu_k^{ex}$  lässt sich dann mit Hilfe des großen Potentials in Abhängigkeit der Dichten darstellen:

$$\begin{aligned}\mu_k^{ex} &= \mu_k^{HS} + \mu_k^{ES} & \mu_k^{ex}(x) &= \frac{\delta \mathcal{F}_{ex}(\{\rho_i(x')\})}{\delta \rho_k(x)} \\ \mu_k^{HS}(x) &= \frac{\delta \mathcal{F}_{HS}(\{\rho_i(x')\})}{\delta \rho_k(x)} & \mu_k^{ES}(x) &= \frac{\delta \mathcal{F}_{ES}(\{\rho_i(x')\})}{\delta \rho_k(x)}.\end{aligned}$$

Als nächster Schritt kommt nun die 'hard-sphere' Komponente hinzu. Nach [Ros+97] wird das große Potenzial mit Hilfe der excess freien Energiedichte  $\Phi_{HS}$  dargestellt, durch:

$$\mathcal{F}_{HS}(\{\rho_i\}) = k_B T \int \Phi_{HS}(\{n_\alpha(x')\}) dx \quad (4.1)$$

$$\Phi_{HS}(\{n_\alpha(x)\}) = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - n_{V1} n_{V2}}{1 - n_3} + \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2} \left(1 - \frac{n_{V2} n_{V2}}{n_2^2}\right)^3 \quad (4.2)$$

$$n_\alpha(x) = \sum_k \int \rho_k(x') \omega_k^{(\alpha)}(x' - x) dx' \quad (\alpha = 0, 1, 2, 3, V1, V2). \quad (4.3)$$

Dabei beschreiben die  $n_\alpha(x)$  die gewichteten und generalisierten Dichten. Somit ist die excess freie Energiedichte  $\Phi_{HS}$  eine Funktion über diese gewichteten Dichten. T ist die Temperatur,  $k_B$  die Boltzmann Konstante. Die  $\omega_k^{(\alpha)}(r)$  sind Gewichtsfunktionen, also charakteristische Funktionen für die Geometrie der Ionen. Sie sind gegeben durch:

$$\begin{aligned}\omega_k^{(3)}(r) &= \theta(|r| - R_k) & \omega_k^{(2)}(r) &= \delta(|r| - R_k) \\ \omega_k^{(1)}(r) &= \frac{1}{4\pi R_k} \omega_k^{(2)}(r) & \omega_k^{(0)}(r) &= \frac{1}{4\pi R_k^2} \omega_k^{(2)}(r) \\ \omega_k^{(V2)}(r) &= \frac{r}{|r|} \delta(|r| - R_k) & \omega_k^{(V1)}(r) &= \frac{1}{4\pi R_k} \frac{r}{|r|} \delta(|r| - R_k).\end{aligned}$$

Dabei ist  $\delta(x)$  die Dirac-delta Funktion, also  $\delta(x) = 1$  für  $x = 0$ , sonst  $\delta(x) = 0$  und  $\theta(x)$  ist die Einheitsschritt Funktion mit  $\theta(x) = 1$  für  $x \leq 0$  und  $\theta(x) = 0$  für  $x > 0$ .  $R_k$  beschreibt den Radius der k-ten Spezies.

Hier beschreibt  $\omega_k^{(3)}(r)$  die charakteristische Funktion des Volumens, und  $\omega_k^{(2)}(r) = |\nabla\omega_k^{(3)}(r)|$  die passende charakteristische Funktion der Oberfläche.  $\omega_k^{(V2)}(r) = -\nabla\omega_k^{(3)}(r)$  ist eine Oberflächen-Vektorfunktion. Die anderen Gewichtsfunktionen sind offensichtlich proportional zu diesen drei (siehe [Ros+97]). Insgesamt beschreiben sie die Geometrie der Ionen.

### Allgemeine Betrachtung der excess freien Energiedichte

Um einen kleinen Einblick in die Idee der DFT zu bekommen, soll nun der 1D Fall wie in [Rot06] untersucht werden. Die excess freie Energiedichte  $\Phi_{HS}(\{n_\alpha(x)\})$  wird, wie oben dargestellt, durch gewichtete Dichten  $n_\alpha$  beschrieben. Daraus ergeben sich im vorliegenden vereinfachten Fall nur noch zwei verschiedene Gewichtsfunktionen:

$$\begin{aligned}\omega_k^0 &= \frac{1}{2}(\delta(x - R_k) + \delta(x + R_k)) \\ \omega_k^1 &= \Theta(R_k - |x|).\end{aligned}$$

Wobei der erste Term als Gewichtsfunktion der Oberfläche betrachtet werden kann und der zweite Term als Gewichtsfunktion, welche das Volumen beschreibt.

Dann berechnet sich die excess freie Energiedichte mit:

$$\Phi_{HS}(\{n_\alpha(x)\}) = -n_0 \ln(1 - n_1).$$

Betrachtet man nun allgemein den 3D Fall, so ergeben sich die excess freien Energiedichten nach [Ros+97; Ros89]:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= -n_0 \ln(1 - n_3) \\ \Phi_2 &= \frac{n_1 n_2 - n_{V1} n_{V2}}{1 - n_3} \\ \Phi_3 &= \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2} \left(1 - \frac{3n_{V2} n_{V2}}{n_2^2}\right).\end{aligned}$$

Nach Rosenfelds Gleichung (27) in [Ros+97] kann zusätzlich  $\Phi_3$  abgeschätzt werden durch die 'antisymmetrized' Version, da sie in den ersten zwei Termen übereinstimmen:

$$\Phi_3 = \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2} \left(1 - \frac{n_{V2} v_{V2}}{n_2^2}\right)^3$$

und mit  $\Phi_{HS} = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3$  erhält man die Gleichung (4.2) von oben. Diese Version der DFT ist laut [GNE02] die im Moment beste Version. Sie wird in [GNE02; Rot06; Arn09] zur Berechnung des excess freien Potentials genutzt.



## Die Berechnung der hard-sphere Komponente

Für die Berechnung der hard-sphere Komponente des excess freien Potenzials  $\mu_k^{HS}$  gibt es mehrere Ansätze. In [GNE02] wird über zwei Komponenten integriert und  $\rho_k$  und  $\partial\Phi_{HS}/\partial n_\alpha(x)$  über diese Komponenten als konstant betrachtet. In [HEL10] wird das System auf den 1D Fall reduziert und mit der finiten Elementenmethode gelöst.

Um die Integration von:

$$\mu_k^{HS}(x) = k_B T \sum_\alpha \int \frac{\partial\Phi_{HS}}{\partial n_\alpha}(x') \omega_k^{(\alpha)}(x-x') dx'$$

zu umgehen, stellt Arning ([Arn09]) in ihrer Dissertation eine Abschätzung der gewichteten Dichten mit Hilfe der lokalen Dichteapproximation vor. Der folgende Teil beschäftigt sich mit dieser Approximation als Alternative zur Integration.

## 4.2 Die lokale Dichteapproximation

Das Prinzip der lokalen Dichteapproximation (local density approximation, LDA), wie sie in [Arn09] vorgestellt wird, ist die Abschätzung der gewichteten Dichten  $n_\alpha$  mit Hilfe der lokalen Expansion der Dichten  $\rho_k$  um einen gegebenen Punkt  $x$ . Dabei wird die Annahme gemacht, dass Terme von nicht leitender Ordnung vernachlässigt werden können.

Arning stellt dazu folgende Feststellungen auf:

- $\rho_k \in C^2$ , dies bedeutet, die Dichten sind glatt,
- die Ionenradii sind klein ( $R_k \ll 1$ ),
- $\rho_k R_k^3 = \mathcal{O}(1)$ , wir haben also Überbevölkerung in der Pore,
- $\frac{\nabla\rho_k}{\rho_k} = \mathcal{O}(1) \rightsquigarrow |\nabla\rho_k|R_k^3 = \mathcal{O}(1)$ ,
- $\frac{D^2\rho_k}{\rho_k} = \mathcal{O}(1) \rightsquigarrow |D^2\rho_k|R_k^3 = \mathcal{O}(1)$ .

Dabei beschreibt  $D^2\rho_k$  die Hessematrix, also die zweiten Ableitungen von  $\rho_k$ .

Weiter wird für  $\rho_k$  eine Abschätzung durch die Taylorentwicklung um den Punkt  $x$  gemacht, so dass:

$$\rho_k(x') = \rho_k(x) + \nabla\rho_k(x)(x' - x) + \frac{1}{2}(x' - x)^T (D^2\rho_k)(\xi_k(x, x'))(x' - x)$$

und damit:

$$\rho_k(x') = \rho_k(x) + \nabla \rho_k(\xi_k(x, x'))(x' - x)$$

folgt.

Jetzt sind noch  $B_R(x)$  der Ball mit Radius R um x und  $\partial B_R(x)$  dessen Rand. Dann folgt für die gewichteten Dichten nach Arning:

$$\begin{aligned} n_3(x) &= \sum_k \int \rho_k(x') \theta(|x' - x| - R_k) dx' \\ &= \sum_k \int_{B_{R_k}(x)} \rho_k(x') dx' \\ &= \sum_k \int_{B_{R_k}(x)} [\rho_k(x) + \nabla \rho_k(x)(\xi_k(x, x'))(x' - x)] dx' \\ &= \frac{4}{3}\pi \sum_k \underbrace{[\rho_k(x) R_k^3]}_{\mathcal{O}(1)} + \underbrace{\int_{B_{R_k}(x)} \nabla \rho_k(\xi_k(x, x'))(x' - x) dx'}_{\mathcal{O}(R_k)}. \end{aligned}$$

Die erste Abschätzung folgt aus den Vorüberlegungen, die zweite folgt daraus, dass das Integral von Ordnung  $\mathcal{O}(|\nabla \rho_k| R_k^4) = \mathcal{O}(R_k)$  ist. Deshalb kann es im Verhältnis zum ersten Term vernachlässigt werden, da der erste Term von Ordnung  $\mathcal{O}(1)$  ist. Somit folgt:

$$n_3(x) \approx \frac{4}{3}\pi \sum_k \rho_k(x) R_k^3.$$

Nach dem gleichen Prinzip berechnet sich auch  $n_2(x)$ , wobei hier noch  $\int_{\partial B_{R_k}(x)} (x' - x) d\sigma = 0$  benutzt wird, so dass mit der LDA folgt:

$$\begin{aligned} n_2(x) &= \sum_k \int \rho_k(x') \delta(|x' - x| - R_k) dx' \\ &\approx 4\pi \sum_k \rho_k(x) R_k^2. \end{aligned}$$

Für  $n_1(x)$  und  $n_0(x)$  folgt nach analoger Abschätzung zu  $n_2(x)$ , dass:

$$\begin{aligned} n_1(x) &= \sum_k \frac{1}{4\pi R_k} [4\pi \rho_k(x) R_k^2 + \frac{R_k^4}{2} \int_{\partial B_1(0)} \eta^T (D^2 \rho_k) \eta d\sigma] \\ n_0(x) &= \sum_k \frac{1}{4\pi R_k^2} [4\pi \rho_k(x) R_k^2 + \frac{R_k^4}{2} \int_{\partial B_1(0)} \eta^T (D^2 \rho_k) \eta d\sigma]. \end{aligned}$$

Zu beachten ist hier, dass das Integral über den Ball mit Radius R um x zu einem Integral über den Einheitsball transformiert wurde.

#### 4 Das Excess Chemische Potenzial

Mit Hilfe der Berechnung, dass  $\int_{\partial B_1(0)} \eta^T \eta d\sigma = \frac{4\pi}{3} Id$ , mit  $Id$  als Identität, kann man diese Terme weiter vereinfachen zu:

$$\begin{aligned}
 n_1(x) &\approx \sum_k [\rho_k(x) R_k + \frac{R_k^3}{8\pi} \int_{\partial B_1(0)} \eta^T (D^2 \rho_k) \eta d\sigma] \\
 &= \sum_k [\rho_k(x) R_k + \frac{R_k^3}{8\pi} \frac{4\pi}{3} \text{Spur}((D^2 \rho_k)(x))] \\
 &= \sum_k [\rho_k(x) R_k + \frac{R_k^3}{6} \Delta \rho_k(x)] \\
 n_0(x) &= \sum_k \frac{1}{4\pi R_k^2} \int \rho_k(x') \delta(|x' - x| - R_k) dx' \\
 &\approx \sum_k [\rho_k(x) + \frac{R_k^2}{6} \Delta \rho_k(x)].
 \end{aligned}$$

Auch die gewichteten Dichten  $n_{V2}$  und  $n_{V1}$  lassen sich wie  $n_2$  abschätzen zu:

$$\begin{aligned}
 n_{V2}(x) &\approx \frac{4}{3}\pi \sum_k \nabla \rho_k(x) R_k^3 \\
 n_{V1}(x) &\approx \frac{1}{3}\pi \sum_k \nabla \rho_k(x) R_k^2.
 \end{aligned}$$

Für detaillierte Berechnungen der einzelnen gewichteten Dichten, sowie genauere Angaben der Abschätzungen sei auf [Arn09] verwiesen. Setzt man nun die Ergebnisse für  $n_\alpha(x)$  in die Gleichung (4.2) von  $\Phi_{HS}$  ein, so kann man dort durch Betrachtung der Ordnungen einige Vereinfachungen vornehmen:

- für  $\Phi_2$  gilt  $\mathcal{O}(n_1 n_2) = \mathcal{O}(R_k^{-3})$  wohingegen  $\mathcal{O}(n_{V1} n_{V2}) = \mathcal{O}(R_k^{-1})$ , somit ergibt sich  $\Phi_2 = \frac{n_1 n_2}{1 - n_3}$ ,
- für  $\Phi_3$  gilt  $\mathcal{O}(\frac{n_{V2} n_{V2}}{n_2^2}) = \mathcal{O}(R_k^2)$  also vernachlässigbar im Vergleich zu 1, somit  $\Phi_3 = \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2}$ .

Insgesamt ergibt sich nun:

$$\Phi_{HS}^{LDA}(\{n_\alpha\}) = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2}{1 - n_3} + \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2}$$

für die excess freie Dichte mit der lokalen Dichteabschätzung.

Nun kann man anstelle von:

$$\mu_k^{HS} = k_B T \sum_\alpha \int \frac{\partial \Phi_{HS}^{LDA}}{\partial n_\alpha}(x') \omega_k^{(\alpha)}(x' - x) dx'$$

auch direkt:

$$\mu_k^{HS} = \frac{\delta \mathcal{F}_{HS}(\{\rho_i\})}{\delta \rho_k} = \frac{\delta \Phi_{HS}^{LDA}(\{\rho_i\})}{\delta \rho_k}$$

mit Hilfe der abgeschätzten  $n_\alpha$  berechnen, was Folgendes ergibt:

$$\begin{aligned} \mu_k^{HS} = & -\ln\left(1 - \frac{4\pi}{3} \sum_i \rho_i R_i^3\right) + 4\pi \frac{R_k(\sum_i \rho_i R_i^2) + R_k^2(\sum_i \rho_i R_i) + \frac{1}{3}R_k^3(\sum_i \rho_i)}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_i \rho_i R_i^3} \\ & + \frac{16\pi^2}{3} \frac{R_k^3(\sum_i \rho_i R_i)(\sum_i \rho_i R_i^2) + \frac{3}{2}R_k^2(\sum_i \rho_i R_i^2)^2}{(1 - \frac{4\pi}{3} \sum_i \rho_i R_i^3)^2} \\ & + \frac{64\pi}{9} \frac{R_k^3(\sum_i \rho_i R_i^2)^3}{(1 - \frac{4\pi}{3} \sum_i \rho_i R_i^3)^3}, \end{aligned}$$

wenn man bei  $n_\alpha$  jeweils nur den Term von leitender Ordnung betrachtet, im Falle von  $n_0$  und  $n_1$  also jeweils nur den ersten Term. Die Gleichung folgt dann sofort mit Produkt- Ketten- und Quotientenregel.

Arning vergleicht in ihrer Dissertation ihre Abschätzungen mit den Gleichungen der DFT im 1D Fall und kommt auf Abweichungen von höchstens 3% bei einer kürzeren Rechenzeit (vgl [Arn09]).

In [HEL10] vergleichen Hyon, Eisenberg und Liu die oben genannte DFT Methode mit der 'Lennard-Jones hard sphere repulsion' Methode, die die endlichen Größeneffekte und hard-sphere Eigenschaften mit einem Abstoßungspotenzial berücksichtigen. Obwohl beide Versionen im Ganzen ähnlich gut die Ionenkontrationen darstellen, gibt im Detail die DFT Methode genauere Ergebnisse.

Trotzdem werden laut [HEL10] auch in der DFT Methode nicht alle Effekte mit einbezogen, wie zum Beispiel elektrophoretische und relaxierende Terme, sodass weiterhin nach neuen Ansätzen gesucht werden sollte. Ferner sollte berücksichtigt werden, dass noch nicht alle physikalischen Effekte in Nanoporen bekannt sind und deshalb auch theoretisch keine wirklich exakten Modelle aufgestellt werden können.

### 4.3 Die elektrostatische Komponente

Die andere Komponente des excess chemischen Potenzials ist ein lokaler Korrekturterm zu den elektrostatischen Interaktionen  $\mu_k^{ES}$ . Die eigentlichen elektrostatischen Interaktionen werden im mittleren elektrostatischen Feld in der Poisson Gleichung berücksichtigt. Dieser Korrekturterm ist sehr aufwendig zu berechnen. Deshalb soll an dieser Stelle auf eine Berechnung verzichtet werden. Für Rechenansätze sei auf [GNE02] verwiesen.

Das nächste Kapitel beleuchtet das Problem, das PNP System auf den 1D Fall zu vereinfachen, um es mit weniger Aufwand berechnen zu können.

## 5 Reduktion auf eine Dimension

Nanoporen haben im Verhältnis zur Porenlänge einen sehr kleinen Durchmesser, so dass Ionen hauptsächlich nur entlang der Pore fließen können, nicht in andere Richtungen. In speziellen Fällen führt dies zum 'single filing'. Deshalb wird für Berechnungen der Versuch unternommen, den Porendurchgang auf einen 1D Fall zu reduzieren. Dies führt im numerischen Sinne zu vereinfachten und damit schneller durchführbaren Rechenoperationen. Die Berechnungen zeigen eine hohe Validität in der Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen (siehe Referenzen).

### 5.1 Die Area Function

Zur Vereinfachung der dreidimensionalen Gleichungen auf einen eindimensionalen Fall wird der Porendurchgang auf die x-Achse gesetzt. Ionen, die durch die Pore wandern, fließen somit vereinfacht nur in x Richtung. Außerhalb der Pore allerdings können sie sich wieder in alle Richtungen, also dreidimensional, bewegen. Folglich ist es keine ausreichende Approximation, die PNP Gleichungen nur als

$$-\frac{d}{dx} \left( \varepsilon \frac{dV}{dx} \right) = e_0 \sum_{k=1}^m z_k \rho_k$$
$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = \frac{d}{dx} \left( D_k \left( \frac{d\rho_k}{dx} + \frac{e z_k \rho_k}{k_B T} \frac{dV}{dx} + \frac{\rho_k}{k_B T} \frac{d\mu_k^{ex}}{dx} + \frac{\rho_k}{k_B T} \frac{d\mu_k^0}{dx} \right) \right)$$

zu betrachten.

Eine andere Möglichkeit bietet die Einführung einer sogenannten 'area function'  $A(x)$ . Damit reduziert sich der 3D Fall auf ein eindimensionales Problem. Die Idee dahinter ist, dass sogenannte 'shells' senkrecht zu den Porenwänden und zur x-Achse verlaufen. Die Ionen wandern dann senkrecht zu diesen Flächen. Dabei werden die 'shells' im Innern der Pore flach, sodass die Ionen dort tatsächlich nur entlang der x-Achse wandern können, aber außerhalb in alle Richtungen passierbar sind. Die verschiedenen 'shells' sind als Niveauflächen anzusehen ([GNE02; Arn09; Gil+08]).

Zur Reduktion der Poisson und Nernst-Planck Gleichungen werden die Gleichungen getrennt voneinander mit Hilfe ihrer schwachen Formulierung und passender Testfunktionen betrachtet. Dabei wird genutzt, dass die Ionen den Porentunnel nur linear in eine Richtung passieren, also nur in x-Richtung fließen können.

## 5 Reduktion auf eine Dimension

Sei  $\Omega$  der Bereich der Pore. Es wird folgendes vorausgesetzt:

Für die Testfunktion gilt  $\varphi \in C_0^\infty(\Omega)$ . Weiter seien alle Funktionen zweimal stetig differenzierbar.

Für die Reduktion der Poisson-Gleichung sei zunächst  $f := e \sum_{k=0}^m z_k \rho_k$ . Dies führt zu der vereinfachten Form:

$$\begin{aligned} -\operatorname{div}(\varepsilon \nabla V) &= f \\ \Leftrightarrow -\operatorname{div} \varepsilon \nabla V - \varepsilon \Delta V &= f. \end{aligned}$$

Allgemein hängen  $V, \rho, \varepsilon$  und  $f$  von  $(x, y, z, t)$  ab.

Im folgenden Schritt wird das System in seine schwache Form umformuliert. Mit Hilfe einer Testfunktion  $\varphi$  ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} -\int \int \int \operatorname{div} \varepsilon \nabla V \varphi \, dx dy dz - \int \int \int \varepsilon \Delta V \varphi \, dx dy dz &= \int \int \int f \varphi \, dx dy dz \\ \Leftrightarrow -\int \int \int \operatorname{div} \varepsilon \nabla V \varphi \, dx dy dz + \int \int \int (\nabla \varepsilon \nabla V \varphi + \varepsilon \nabla V \nabla \varphi) \, dx dy dz &= \int \int \int f \varphi \, dx dy dz. \end{aligned}$$

Dies folgt durch partielle Integration. Nun wird angenommen, dass, durch den geringen Durchmesser in der Pore, die Ionen dort nur in x-Richtung fließen können. Somit sind die Ableitungen von  $V, \rho, \varepsilon, f$  in y- und z-Richtung Null. Sei außerdem  $\varphi$  nur von x abhängig. Mit  $\int \int dy dz =: A(x)$  verringert sich das Problem zu folgendem:

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow -\int \int \int dy dz \partial_x \varepsilon \partial_x V \varphi \, dx + \int \int \int dy dz \partial_x \varepsilon \partial_x V \varphi \, dx + \int \int \int dy dz \varepsilon \partial_x V \partial_x \varphi \, dx \\ = \int \int \int dy dz f \varphi \, dx \\ \Leftrightarrow -\underbrace{\int A(x) \partial_x \varepsilon \partial_x V \varphi \, dx + \int A(x) \partial_x \varepsilon \partial_x V \varphi \, dx}_{=0} + \int A(x) \varepsilon \partial_x V \partial_x \varphi \, dx = \int A(x) f \varphi \, dx \\ \Leftrightarrow -\int \partial_x (A(x) \varepsilon \partial_x V) \varphi \, dx = \int A(x) f \varphi \, dx, \end{aligned}$$

mit partieller Integration. Daraus ergibt sich für ausreichend glatte Lösungen die starke Formulierung und somit die eindimensionale Poisson Gleichung:

$$\begin{aligned} -\partial_x (A(x) \varepsilon \partial_x V) &= A(x) f \\ \Leftrightarrow -\frac{1}{A(x)} \partial_x (A(x) \varepsilon \partial_x V) &= f = e \sum_{k=0}^m z_k \rho_k. \end{aligned}$$

## 5 Reduktion auf eine Dimension

Die Nernst-Planck Gleichung aus (3.2b), wobei das Index  $k$ , der Übersichtlichkeit halber bei  $D_k, \rho_k, \mu_k^{ex}$  und  $\mu_k^0$  weggelassen wurde, lautet:

$$\begin{aligned}
 \partial_t \rho &= \operatorname{div} \left( D \left( \nabla \rho + \frac{ez}{k_B T} \rho \nabla V + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^{ex} + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^0 \right) \right) \\
 &= \operatorname{div} D \left( \nabla \rho + \frac{ez}{k_B T} \rho \nabla V + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^{ex} + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^0 \right) \\
 &\quad + D \operatorname{div} \left( \nabla \rho + \frac{ez}{k_B T} \rho \nabla V + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^{ex} + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^0 \right) \\
 &= \operatorname{div} D \left( \nabla \rho + \frac{ez}{k_B T} \rho \nabla V + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^{ex} + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^0 \right) \\
 &\quad + D \Delta \rho + \frac{ez}{k_B T} D (\operatorname{div} \rho \nabla V + \rho \Delta V) + \frac{1}{k_B T} D (\operatorname{div} \rho \nabla \mu^{ex} + \rho \Delta \mu^{ex}) \\
 &\quad + \frac{1}{k_B T} D (\operatorname{div} \rho \nabla \mu^0 + \rho \Delta \mu^0).
 \end{aligned}$$

Hier hängen  $\rho, D, V, \mu^{ex}$  und  $\mu^0$  von  $(x, y, z, t)$  ab. Die schwache Form der Gleichung wird analog zur Poisson Gleichung gebildet und mit Hilfe partieller Integration und einer passenden Testfunktion  $\varphi$  berechnet:

$$\begin{aligned}
 \int \int \int \partial_t \rho \varphi \, dx dy dz &= \int \int \int \operatorname{div} D \left( \nabla \rho + \frac{ez}{k_B T} \rho \nabla V + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^{ex} + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^0 \right) \varphi \, dx dy dz \\
 &\quad + \int \int \int D \Delta \rho \varphi \, dx dy dz \\
 &\quad + \frac{ez}{k_B T} \left( \int \int \int D \operatorname{div} \rho \nabla V \varphi \, dx dy dz + \int \int \int D \rho \Delta V \varphi \, dx dy dz \right) \\
 &\quad + \frac{1}{k_B T} \left( \int \int \int D \operatorname{div} \rho \nabla \mu^{ex} \varphi \, dx dy dz + \int \int \int D \rho \Delta \mu^{ex} \varphi \, dx dy dz \right) \\
 &\quad + \frac{1}{k_B T} \left( \int \int \int D \operatorname{div} \rho \nabla \mu^0 \varphi \, dx dy dz + \int \int \int D \rho \Delta \mu^0 \varphi \, dx dy dz \right) \\
 &= \int \int \int \operatorname{div} D \left( \nabla \rho + \frac{ez}{k_B T} \rho \nabla V + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^{ex} + \frac{1}{k_B T} \rho \nabla \mu^0 \right) \varphi \, dx dy dz \\
 &\quad - \int \int \int \nabla \rho \nabla (D \varphi) \, dx dy dz \\
 &\quad + \frac{ez}{k_B T} \left( \int \int \int D \operatorname{div} \rho \nabla V \varphi \, dx dy dz - \int \int \int \nabla V \nabla (D \rho \varphi) \, dx dy dz \right) \\
 &\quad + \frac{1}{k_B T} \left( \int \int \int D \operatorname{div} \rho \nabla \mu^{ex} \varphi \, dx dy dz - \int \int \int \nabla \mu^{ex} \nabla (D \rho \varphi) \, dx dy dz \right) \\
 &\quad + \frac{1}{k_B T} \left( \int \int \int D \operatorname{div} \rho \nabla \mu^0 \varphi \, dx dy dz - \int \int \int \nabla \mu^0 \nabla (D \rho \varphi) \, dx dy dz \right).
 \end{aligned}$$

## 5 Reduktion auf eine Dimension

Nun kann das System vereinfacht werden durch die Annahme, dass der Ionenfluss im Innern der Pore nur in x-Richtung erfolgen kann. Dies ist wie oben beschrieben durch den geringen Durchmesser möglich. Sei  $\iint dydz =: A(x)$  gesetzt, dann folgt:

$$\begin{aligned}
\int A(x) \partial_t \rho \varphi \, dx &= \int A(x) \partial_x D \left( \partial_x \rho + \frac{ez}{k_B T} \rho \partial_x V + \frac{1}{k_B T} \rho \partial_x \mu^{ex} + \frac{1}{k_B T} \rho \partial_x \mu^0 \right) \varphi \, dx \\
&\quad - \int A(x) \partial_x \rho \partial_x (D \varphi) \, dx \\
&\quad + \frac{ez}{k_B T} \left( \int A(x) D \partial_x \rho \partial_x V \varphi \, dx - \int A(x) \partial_x V \partial_x (D \rho \varphi) \, dx \right) \\
&\quad + \frac{1}{k_B T} \left( \int A(x) D \partial_x \rho \partial_x \mu^{ex} \varphi \, dx - \int A(x) \partial_x \mu^{ex} \partial_x (D \rho \varphi) \, dx \right) \\
&\quad + \frac{1}{k_B T} \left( \int A(x) D \partial_x \rho \partial_x \mu^0 \varphi \, dx - \int A(x) \partial_x \mu^0 \partial_x (D \rho \varphi) \, dx \right) \\
&= - \int A(x) \partial_x \rho D \partial_x \varphi \, dx - \frac{ez}{k_B T} \int A(x) \partial_x V D \rho \partial_x \varphi \, dx \\
&\quad - \frac{1}{k_B T} \int A(x) \partial_x \mu^{ex} D \rho \partial_x \varphi \, dx - \frac{1}{k_B T} \int A(x) \partial_x \mu^0 D \rho \partial_x \varphi \, dx \\
&= \int \partial_x (A(x) \partial_x \rho D) \varphi \, dx + \frac{ez}{k_B T} \int \partial_x (A(x) \partial_x V D \rho) \varphi \, dx \\
&\quad + \frac{1}{k_B T} \int \partial_x (A(x) \partial_x \mu^{ex} D \rho) \varphi \, dx + \frac{1}{k_B T} \int \partial_x (A(x) \partial_x \mu^0 D \rho) \varphi \, dx,
\end{aligned}$$

mit partieller Integration. Dadurch ergibt sich wieder für ausreichend glatte Lösungen die starke Formulierung durch:

$$\begin{aligned}
A(x) \partial_t \rho &= \partial_x (A(x) \partial_x \rho D) + \frac{ez}{k_B T} \partial_x (A(x) \partial_x V D \rho) \\
&\quad + \frac{1}{k_B T} \partial_x (A(x) \partial_x \mu^{ex} D \rho) + \frac{1}{k_B T} \partial_x (A(x) \partial_x \mu^0 D \rho) \\
\Leftrightarrow \partial_t \rho &= \frac{1}{A(x)} \partial_x \left( A(x) D \left( \partial_x \rho + \frac{ez}{k_B T} \rho \partial_x V + \frac{1}{k_B T} \rho \partial_x \mu^{ex} + \frac{1}{k_B T} \rho \partial_x \mu^0 \right) \right).
\end{aligned}$$

Somit haben wir für die PNP-Gleichungen eine Transformation erhalten, die den Ionenfluss im Innern der Pore in x-Richtung beschreibt. Insgesamt ist dies:

$$- \frac{1}{A(x)} \frac{d}{dx} \left( \varepsilon A(x) \frac{dV}{dx} \right) = e_0 \sum_{k=1}^m z_k \rho_k \tag{5.1a}$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = \frac{1}{A(x)} \frac{d}{dx} \left( D_k A(x) \left( \frac{d\rho_k}{dx} + \frac{ez_k \rho_k}{k_B T} \frac{dV}{dx} + \frac{\rho_k}{k_B T} \frac{d\mu_k^{ex}}{dx} + \frac{\rho_k}{k_B T} \frac{d\mu_k^0}{dx} \right) \right). \tag{5.1b}$$



Wichtig ist es hier noch einmal zu erwähnen, dass die Dichten  $\rho_k$  noch immer dreidimensional sind, aber nur noch von der x-Richtung abhängen. Entsprechende eindimensionale Dichten ergeben sich durch  $\rho_k^{(1D)} = A(x)\rho_k$ .

## 5.2 Einfache Beispiele

Um das  $A(x)$  exemplarisch an einer konischen Pore auszurechnen sei eine Situation wie oben gegeben. Die Pore liegt entlang der x-Achse, sodass die Pore durch Rotation der Funktion über den Radius um die x-Achse dargestellt werden kann.

Es seien folgende Variablen eingeführt:  $a_L$  und  $a_R$  seien der linke bzw der rechte Porenradius,  $d$  sei die Länge der Pore.

Als Beispielwerte dienen  $a_L = 20nm$ ,  $a_R = 200nm$  und  $d = 20\mu m = 20000nm$ . Der Radius an der Stelle x ergibt sich als Geradengleichung durch:

$$a(x) = \frac{a_R - a_L}{d}(x) + a_L.$$

Allgemein ergibt sich dann für die Area-Function:

$$A(x) = \pi a(x)^2.$$

In Abbildung 5.1 ist für diesen Fall einer konischen Pore mit den gegebenen Maßen  $a(x)$  und  $A(x)$  mit 1000 Iterationsschritten ausgerechnet worden.

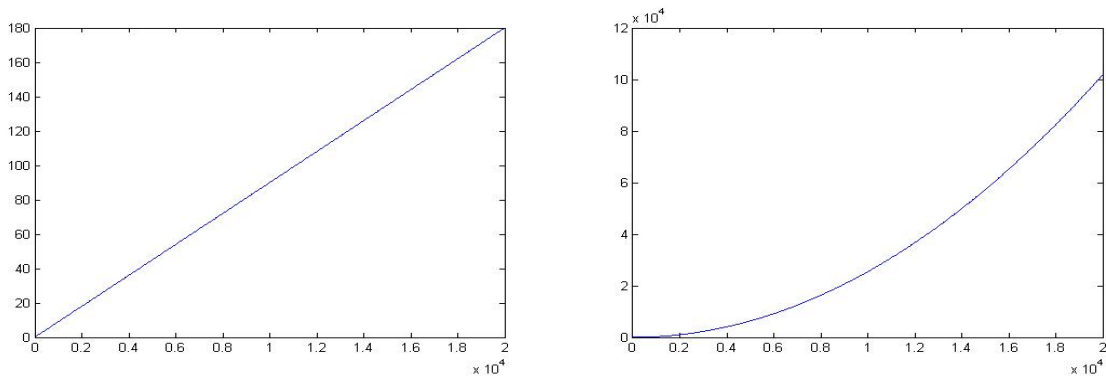


Abbildung 5.1: Porenradius  $a(x)$  und Flächeninhalt  $A(x)$  einer konischen Pore

Messungen haben laut [Ram+08; Ali+10] ergeben, dass bei der Herstellung von konischen Nanoporen Ungenauigkeiten auftreten können, die zur Bildung von 'bullet-like' Nanoporen führen. Diese Poren haben andere Transporteigenschaften, da die Form der Pore, wegen des geringen Radius eine sehr große Rolle spielt.

## 5 Reduktion auf eine Dimension

Zur Berechnung des Porenradius einer 'bullet-like' Nanopore wird in den oben genannten Referenzen folgende Gleichung benutzt:

$$a(x) = \frac{a_R - a_L \exp[-(d/h)^n] - (a_R - a_L) \exp[-(x/d)^n (d/h)^n]}{1 - \exp[-(d/h)^n]},$$

dabei geben die positiven Parameter  $n$  und  $d/h$  die Form an. Für genaue Eigenschaften sei auf [Ram+08; Ali+10] verwiesen. Typische Werte für eine 'bullet-like' Pore sind  $n = 1$  und  $d/h = 2, 3, 4$ . Für  $n > 1$  ändert sich zusätzlich die Wölbung.

In den folgenden Abbildungen 5.2 und 5.3 sind  $a(x)$  und  $A(x)$  für zwei verschiedene Werte für  $n$  und  $d/h$  mit 1000 Iterationsschritten berechnet worden.

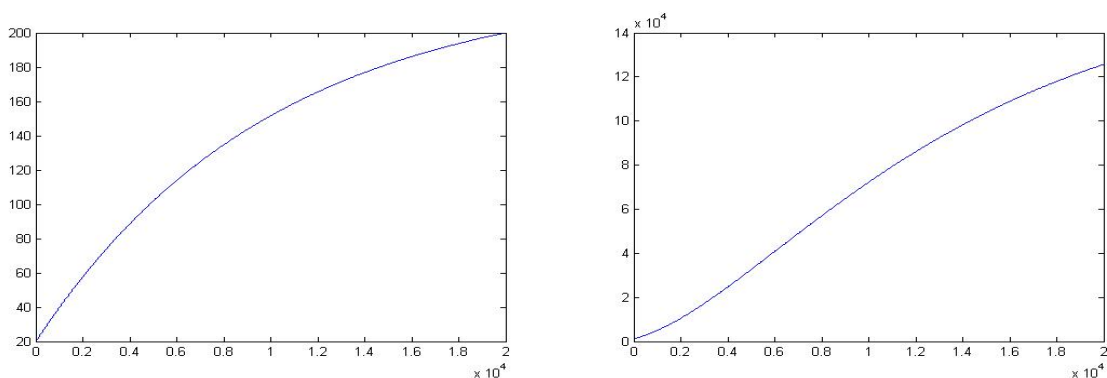


Abbildung 5.2: Porenradius  $a(x)$  und Flächeninhalt  $A(x)$  einer Pore für  $n = 1$  und  $d/h = 2$

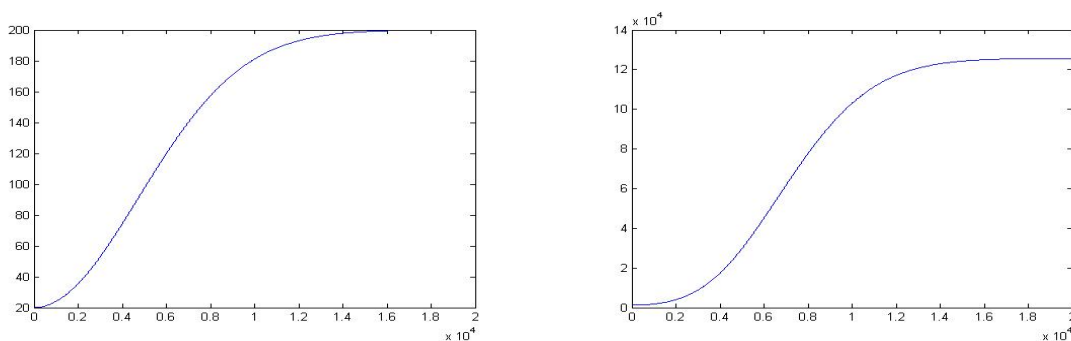


Abbildung 5.3: Porenradius  $a(x)$  und Flächeninhalt  $A(x)$  einer Pore für  $n = 2$  und  $d/h = 3$

### 5.3 Ein alternatives rotatorisches System

Eine andere Möglichkeit eine gute Approximation zum eindimensionalen Fall zu bekommen, ist die Beschreibung des Tunnels durch ein rotatorisches System mit:

$$\Omega_\varepsilon = \{(x, y, z) : 0 < x < 1; y^2 + z^2 < g^2(x, \varepsilon)\},$$

wobei  $g$  eine glatte Funktion ist, welche die Porenwände beschreibt mit maximalem Porenradius  $\varepsilon \ll 1$ . Dabei ist die  $x$ -Achse skaliert auf  $[0, 1]$ .

Für  $\varepsilon \rightarrow 0$  mit  $g_0(x) = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon}(x, 0)$  folgt:

$$-\frac{1}{g_0^2(x)} \frac{d}{dx} \left( \varepsilon g_0^2(x) \frac{dV}{dx} \right) = e_0 \sum_{k=1}^m z_k \rho_k$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = \frac{1}{g_0^2(x)} \frac{d}{dx} \left( D_k g_0^2(x) \left( \frac{d\rho_k}{dx} + \frac{e z_k \rho_k}{k_B T} \frac{dV}{dx} + \frac{\rho_k}{k_B T} \frac{d\mu_k^{ex}}{dx} + \frac{\rho_k}{k_B T} \frac{d\mu_k^0}{dx} \right) \right).$$

Setzt man aber nun  $A(x) = \pi g_0^2$ , sieht man, dass beide Ansätze dem gleichen eindimensionalen PNP-System entsprechen. Dieses System kann bei der Berechnung in Proteinen zu Problemen führen, da dort die Pore nicht unbedingt rotationssymmetrisch ist.

In manchen Fällen wird eine 3-dimensionale Lösung anhand von Koordinatentransformation berechnet. Für den Ansatz mit trigonometrischen Funktionen siehe ([CSR05; Cer+06]).

## 6 Blockierung der Pore

Im Folgenden wird der Spezialfall einer konischen Pore mit negativ geladenen Porenwänden betrachtet. Die negative Elektrode (Kathode) befindet sich auf der Seite der weiteren Öffnung. Die Lösung enthält eine erhöhte Konzentration von divalenten Kationen, also positiven Ionen, die zwei negative Elektronen binden können. Bei der Messung des Stromflusses gegen die Zeit mit großer negativer Spannung treten sehr starke Schwankungen auf (Abbildung 6.1).

Eine Vermutung ist die temporäre Verstopfung der Pore.

In der Analyse dieses Problems beschreiben Powell u.a. in [Pow+08] mehrere Experimente zur Unterstützung dieser These und suchen Begründungen für die Verstopfung. Sie entsteht zum einen durch die höhere Konzentration von Kationen in der Pore, welche durch die negativ geladenen Porenwände angezogen werden. Zum anderen fließen negativ geladene Anionen durch die Pore in das Bad mit der Anode, angezogen durch das von außen angelegte Potenzial.

Durch die große Anzahl von Ionen im Innern der Pore ist dort die Konzentration höher als in den Bädern. Eine chemische Reaktion zu einem Feststoff könnte einen Ausfall hervorrufen, welcher die schmale Seite der Pore verstopft.

Dieser Niederschlag eines Feststoffes in einer Lösung wird charakterisiert durch das Löslichkeitsprodukt. Nach einer kurzen Einführung in den chemischen Hintergrund wird ein Modell zur Beschreibung des Ionenflusses mit Hilfe der PNP Gleichungen aufgestellt, welches die Blockierung der Pore mit berücksichtigt.

### 6.1 Das Löslichkeitsprodukt

Das Ausfällen von Kobaltdihydrogenphosphat ( $CoHPO_4$ ) in einer Kaliumchloridlösung ( $KCl$ ) soll als Beispiel für eine Ausfällung herangezogen werden([Pow+08; Inn+10]):

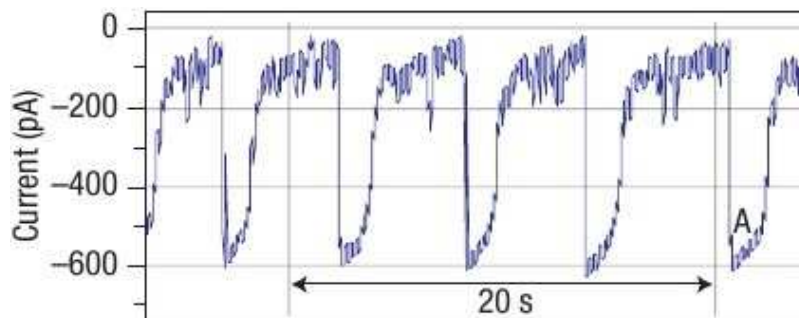
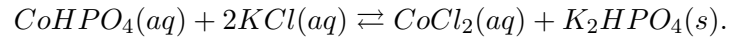


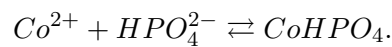
Abbildung 6.1: Ionenfluss/Zeit [Pow+08]

## 6 Blockierung der Pore

Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Bildung und den Zerfall von  $CoHPO_4$ . Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, also eine Reaktion, die in beide Richtungen erfolgen kann:



Hier steht (aq) für 'in Wasser gelöst' (aqueous) und (s) für 'fest' (solid). Die Salze treten als Ionen im Wasser auf, somit zum Beispiel  $CoCl_2 \rightleftharpoons Co^{2+} + 2Cl^-$ . Deshalb kann man die Gleichung verkürzt schreiben, wobei nur alle direkt an der Reaktion beteiligten Ionen berücksichtigt werden:



In Lösung löst sich ein Feststoff zunächst in Ionen auf, also verschiebt sich die Reaktionsgleichung auf die linke Seite. Wenn eine bestimmte Menge Ionen vorhanden ist und die Lösung damit 'gesättigt' ist, können keine Ionen mehr in Lösung gehen. Der Feststoff fällt aus. Die Gleichung verschiebt sich auf die rechte Seite.

Das Maß für die Menge an Ionen, die in einer Lösung vorhanden sein können, ist das Löslichkeitsprodukt. Wenn ein Gleichgewicht hergestellt ist, gilt:

$$K_{sp} = \frac{a_{Co^{2+}} a_{HPO_4^{2-}}}{a_{CoHPO_4}}.$$

Dabei beschreibt  $a_k$  die Aktivität der k-ten Ionensorte in Abhängigkeit der Konzentration und Temperatur,  $a_k = \gamma_k \rho_k$ , und  $\gamma_k$  ist der sogenannte Aktivitätskoeffizient, welcher stark temperaturabhängig ist. Da es sich hier um ein isothermes System handelt, kann der Aktivitätskoeffizient als konstant betrachtet werden. Für eine genauere Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten sei auf [Pow+08] und die darin enthaltenden Referenzen verwiesen.

Weiterhin ist die Aktivität eines Feststoffes konstant =1. Deshalb hängt die rechte Seite der Gleichung nur von den Aktivitäten der Ionen ab.

Wird nun das Produkt der Aktivitäten größer als der Wert von  $K_{sp}$ :

$$K_{sp} < a_{Co^{2+}} a_{HPO_4^{2-}},$$

so fällt  $CoHPO_4$  als Feststoff aus.

Sinkt er wieder, löst sich der Feststoff in seine Ionen auf.

Die Konzentrationsänderung der jeweiligen Ionensorte soll nun in Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes modelliert werden. Dazu werden die Niederschlagsrate und die Auflösungsrate beschrieben durch  $k_p$  und  $k_d$  (precipitation/Niederschlag, dissolution/Auflösung).

Die Bildung des Feststoffes kann dann durch folgende partielle Differenzialgleichungen dargestellt werden ([WBS10; Wol08]):

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_{Co^{2+}}}{\partial t} &= -k_p \rho_{Co^{2+}} \rho_{HPO_4^{2-}} + k_d \rho_{CoHPO_4} \\ \frac{\partial \rho_{HPO_4^{2-}}}{\partial t} &= -k_p \rho_{Co^{2+}} \rho_{HPO_4^{2-}} + k_d \rho_{CoHPO_4} \\ \frac{\partial \rho_{CoHPO_4}}{\partial t} &= +k_p \rho_{Co^{2+}} \rho_{HPO_4^{2-}} - k_d \rho_{CoHPO_4}.\end{aligned}$$

Sie beschreiben die Veränderung der Konzentrationen in der Zeit, in Abhängigkeit davon, wie viele Ionen sich zu einem Feststoff binden, und wie viele durch Auflösen eines Feststoffes frei werden.

Nun sollen diese Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes in die PNP-Gleichungen einbezogen und weitere Vereinfachungen der Gleichungen vorgenommen werden, um sie anschließend numerisch berechnen zu können.

## 6.2 Vereinfachungen der Differenzialgleichungen

Um die Aussagen über die Veränderungen von Konzentrationen zu verallgemeinern bezeichnet man die Ionenkonzentrationen in den Lösungen mit  $\rho_1, \rho_2$ .  $\rho_3$  sei der Feststoff und  $\rho_4, \dots, \rho_m$  alle übrigen in Lösung vorkommenden Ionen, die nicht betrachtet werden.

Im dargestellten Beispiel wird zwischen den Ionen  $k = 1, 2$ ,  $k = 3$  und  $k = 4, \dots, m$  unterschieden. Ihnen werden dadurch unterschiedliche Eigenschaften zugeschrieben. Deswegen können im Folgenden auch weitere Vereinfachungen vorgenommen werden:

- Es muss beachtet werden, dass ein Feststoff keine Ladung besitzt:  $z_3 = 0$ .
- Der Diffusionskoeffizient  $D_k$  hängt im Innern der Pore nur von  $\rho_3$ , also von der Dichte des Feststoffs ab, da sich die Ionen in einer verstopften Pore nicht frei bewegen können.
- In [Wol08; WBS10] wird der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von  $\rho_3$  modelliert durch:

$$D_k(\rho_3(x), x) = \tilde{D}_k(x) m(\rho_3(x)) \quad \text{wobei} \quad m(\rho) = 2 \frac{e^{-\gamma \rho}}{1 + e^{-\gamma \rho}}.$$

Dieser fällt und steigt exponentiell mit steigender bzw. sinkender Menge des Feststoffes.  $\tilde{D}_k(x)$  steht dabei für die Diffusivität in der Pore und in den Bädern.

- Weiterhin werden in diesem Modell keine finiten Größeneffekte betrachtet, außer denen, die durch  $D_k$  modelliert sind. Deshalb werden zur weiteren Vereinfachung  $\mu_k^{ex} = \mu_k^0 = 0$  gesetzt.

## 6 Blockierung der Pore

Wenn man diese Vereinfachungen und Überlegungen in den PNP-Gleichungen (3.1) berücksichtigt, ergeben die modifizierten Poisson Nernst-Planck Gleichungen ([WBS10; Wol08]):

$$-div(\varepsilon \nabla V) = e(z_1 \rho_1 + z_2 \rho_2 + \sum_{k=4}^m z_k \rho_k) \quad (6.2a)$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = div[D_1(\rho_3)(\nabla \rho_1 + \frac{e z_1 \rho_1}{k_B T} \nabla V)] - a(x) k_p \rho_1 \rho_2 + (1 - a(x)) k_d \rho_3 \quad (6.2b)$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = div[D_2(\rho_3)(\nabla \rho_2 + \frac{e z_2 \rho_2}{k_B T} \nabla V)] - a(x) k_p \rho_1 \rho_2 + (1 - a(x)) k_d \rho_3 \quad (6.2c)$$

$$\frac{\partial \rho_3}{\partial t} = div[D_3(\rho_3)(\nabla \rho_3)] + a(x) k_p \rho_1 \rho_2 - (1 - a(x)) k_d \rho_3 \quad (6.2d)$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = div[D_k(\rho_3)(\nabla \rho_k + \frac{e z_k \rho_k}{k_B T} \nabla V)] \quad k = 4, \dots, m. \quad (6.2e)$$

Dabei ist  $a(x)$  abhängig von der Aktivität der Lösung:

$$a(x) = \begin{cases} 1 & a_1(x) a_2(x) > K_{sp} \\ 0 & a_1(x) a_2(x) < K_{sp}. \end{cases}$$

Die Konzentration verringert sich, wenn  $K_{sp}$  überschritten wird, und steigt, sobald die Aktivitäten wieder gesunken sind.

### Randbedingungen

Um am vorliegenden Modell numerische Berechnungen durchführen zu können, müssen Randbedingungen festgelegt werden. Dabei müssen zwei Ränder unterscheiden werden ([WBS10; Wol08]):

- In der Pore werden die Ladungen der Carboxylgruppen durch Neumann Randbedingungen modelliert. Somit:

$$\varepsilon \frac{\partial V}{\partial \nu} = \sigma \quad \forall x \in \Gamma_p, \quad (6.3)$$

dabei ist  $\sigma$  die Oberflächenladung.

- In den Bädern werden Dirichlet Randbedingungen vorausgesetzt, um die Ionenkonzentrationen und Spannung festzulegen:

$$\begin{aligned} \rho_k &= \eta_k & \forall x \in \Gamma_D \\ V &= U & \forall x \in \Gamma_D. \end{aligned}$$

- Der restliche Rand wird durch homogene Neumann Randbedingungen beschrieben. Hier ist  $\eta_k$  die feste, vorher gegebene Konzentration der jeweiligen Ionenspezies und  $U$  die von außen angelegte Spannung.

## Skalierung

Damit die modifizierten PNP-Gleichungen vereinfacht berechnet werden können, müssen sie auf eine einheitslose Einheitslänge gebracht werden. Dies gelingt durch die Skalierung aus [WBS10; Wo108]:

- $x = Lx_s$ , wobei  $L$  die typische Länge beschreibt.
- $V = \tilde{V}V_s$ , wobei  $\tilde{V}$  typische Voltzahl ist.
- $\sigma = \tilde{\sigma}\sigma_s$ , wobei  $\tilde{\sigma}$  die typische Oberflächenladung darstellt.

Damit ergibt sich für die Dirichlet Randbedingung (6.3):

$$\left( \frac{\varepsilon \tilde{V}}{\tilde{\sigma} L} \right) \frac{\partial V_s}{\partial n_s} = \sigma_s.$$

Folgende Konstanten werden gesetzt:

$$\lambda^2 = \frac{\varepsilon \tilde{V}}{\tilde{\sigma} L} \quad \kappa = \frac{eL\tilde{\rho}}{\tilde{\sigma}} \quad c = \frac{eV}{k_B T},$$

dabei ist  $\tilde{\rho}$  die typische Ionenkonzentration.

Daraus ergeben sich die in (6.2) vorkommenden Gleichungen skaliert, mit den obigen Konstanten (wobei  $_s$  vernachlässigt wird).

## 6.3 Endgültige Differenzialgleichungen

$$-\lambda^2 \Delta V = \kappa [(z_1 \rho_1 + z_2 \rho_2) + \sum_{k=4}^m z_k \rho_k] \quad (6.4a)$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \operatorname{div}[D_1(\rho_3)(\nabla \rho_1 + cz_1 \rho_1 \nabla V)] - a(x)k_d \rho_1 \rho_2 + (1 - a(x))k_d \rho_3 \quad (6.4b)$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \operatorname{div}[D_2(\rho_3)(\nabla \rho_2 + cz_2 \rho_2 \nabla V)] - a(x)k_d \rho_1 \rho_2 + (1 - a(x))k_d \rho_3 \quad (6.4c)$$

$$\frac{\partial \rho_3}{\partial t} = \operatorname{div}[D_3(\rho_3)(\nabla \rho_3)] + a(x)k_d \rho_1 \rho_2 - (1 - a(x))k_d \rho_3 \quad (6.4d)$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = \operatorname{div}[D_k(\rho_3)(\nabla \rho_k + cz_k \rho_k \nabla V)] \quad k = 4, \dots, m \quad (6.4e)$$



## 6.4 Ansätze zum numerischen Lösen

### Die Gleichungen

Mit den Gleichungen aus (6.4) erhält man ein System aus numerisch berechenbaren partiellen Differenzialgleichungen, denn:

- mit der Poisson Gleichung (6.4a) kann das Potential numerisch berechnet werden;
- die Nernst-Planck Gleichungen (6.4b) - (6.4e) sind Diffusionsgleichungen mit Transportterm in Richtung  $\nabla V$  (siehe Kapitel 3):

$$\rho_t = \Delta\rho + \nabla\rho\nabla V + \rho\Delta V.$$

Deshalb ist eine Lösung mit bekannten numerischen Verfahren möglich.

### Lösungsprinzip

Folgende Schritte sind zum Berechnen der Gleichungen in jedem Zeitschritt notwendig:

- Berechnen der Poisson Gleichung um  $V$  zu erhalten.
- Nernst-Planck Gleichungen lösen, in dem man jedes  $\rho_k$  in Abhängigkeit von der Zeit iterativ berechnet mit:

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{1,j} - \rho_{1,j-1}}{\Delta t} - \operatorname{div}[D_1(\rho_{3,j-1})(\nabla\rho_{1,j} + cz_1\rho_{1,j}\nabla V)] \\ = (-a(x)k_p(x)\rho_{1,j-1}\rho_{2,j-1} + (1 - a(x))k_d\rho_{3,j-1}(x)). \end{aligned}$$

Analog folg dies für alle weiteren  $\rho_k$ . Dabei beschreibt  $\Delta t = t_j - t_{j-1}$  die Zeitschritte.

Für numerische Ergebnisse zum Verhalten des Ionenflusses unter temporärer Blockierung sei auf [WBS10; Wol08; Pow+08; Inn+10] verwiesen. In [WBS10; Wol08] wurden die numerischen Simulationen mit der Gummel Methode berechnet. Andere Gleichungen zur Berücksichtigung der Ausfällung benutzen Powell u.a. in [Pow+08], die für den 1D-Fall berechnet wurden. Innes u.a. ([Inn+10]) berechneten ihre Gleichungen zur Berechnung der Ausfällung bestimmter Salze mit Monte Carlo und Molekulardynamik.

## 7 Schlussfolgerungen

Abschließend sollen die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst werden.

Zunächst wurde eine Einleitung in das Thema Nanoporen gegeben, danach das grundlegende Gerüst, die Poisson-Nernst-Planck Gleichungen, zur Modellierung des Ionenstroms vorgestellt und erläutert. Diese Gleichungen beschreiben zwar den Ionenfluss mit Diffusion und Transport, vernachlässigen aber, dass in Nanoporen, anders als in größeren Ionenkanälen, bestimmte Besonderheiten gelten. Die Einbeziehung mancher Eigenschaften, wie zum Beispiel die Größe der Ionen, wurde in Kapitel 4 vorgenommen. Zusätzlich gab es eine Einführung in eine alternative Rechenmethode unter Zuhilfenahme der lokalen Dichteapproximation. Um vereinfacht den Ionenstrom berechnen zu können, wurden anschließend Methoden zur Reduzierung auf den eindimensionalen Fall herangezogen. Zuletzt wurde der Spezialfall der temporären Blockierung einer konischen Pore betrachtet und darauf zurückgeführt, dass sich durch die gegebenen Verhältnisse ein Feststoff bildet, der die Pore verstopft. In diesem Zusammenhang wurde ein passendes Modell hergeleitet, welches die Ausfällung berücksichtigt. Numerische Lösungsvorschläge zur Berechnung des modifizierten PNP-Systems wurden dargestellt.

Die Arbeit konnte deutlich machen, dass es für eine mathematische Modellierung sinnvoll ist, nicht alle Kräfte zu berücksichtigen. Auf der einen Seite werden die Berechnungen sonst länger und schwerer, je mehr Einzelheiten zusätzlich eingeführt werden. Das System berücksichtigt dann zwar genauer die physikalischen Kräfte, wird aber schnell zu aufwändig für Berechnungen. Auf der anderen Seite fehlt in vielen Fällen das nötige chemische und biologische Wissen, um Vorgänge genau beschreiben zu können. Die Verhältnisse im Innern der Pore basieren auf Vermutungen. So ist zum Beispiel nicht geklärt, ob die Löslichkeitskonstante im Innern der Pore sinkt und somit ein Ausfällen begünstigt wird. Auch steht nicht fest, welche Rolle der Druck spielt. Ob er in der Pore steigen kann und somit die Vorgänge beeinflusst, ist noch nicht geklärt. Eine weitere Frage beschäftigt sich damit, aus welchen chemischen oder physikalischen Gründen sich die Pore langsamer schließt als sie sich öffnet.

Ein weiterer Punkt, der zu berücksichtigen ist, beinhaltet die Frage, inwiefern die theoretischen Methoden auf biologische Nanoporen übertragen werden können. Diese sind in ihrem Aufbau viel komplizierter als zylindrische, konische oder 'bullet-like' Nanoporen. Zudem sind sie instabiler und können ihre Form, Größe oder Ladung durch äußere Einflüsse verändern. Dadurch wird eine genauere Berechnung wesentlich komplizierter als bei künstlichen Nanopo-

## 7 Schlussfolgerungen

ren. Inwiefern die Gleichungen dort akzeptable Ergebnisse liefern muss noch erforscht werden.

Es bleibt also ausreichend Forschungsraum mit Nanoporen. Das Ziel wird weiterhin bleiben, für konkrete Probleme Modelle aufzustellen, die die einzelne Situation möglichst präzise darstellen und trotzdem numerisch sinnvoll lösbar sind. Diese Arbeit leistet hierzu einen ersten Beitrag, indem neben dem Grundgerüst für die Berechnung des Ionenstroms auch Lösungsvorschläge für einige Besonderheiten in Nanoporen herangeführt wurden. Nächste Schritte könnten die Verifizierung der Modelle anhand von Vergleichen mit anderen Lösungsansätzen und deren Berechnungen, sowie die Kopplung der Modelle mit anderen bereits bekannten Gleichungen sein.

## 8 Literaturverzeichnis

- [Ali+10] M. Ali u. a. „Layer-by-Layer assembly of polyelectrolytes into ionic current rectifying solid-state nanopores: Insights from theory and experiment“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), S. 8338–8348.
- [Arn09] K. Arning. „Mathematical Modelling and Simulation of Ion Channels“. Diss. Linz, 2009.
- [BS10] M. Burger und B. Schlake. *Nonlinear Poisson-Nernst Planck equations for ion flux through confined geometries*. 2010.
- [CCAS09] E. R. Cruz-Chu, A. Aksimentiev und K. Schulten. „Ionic current rectification through silica nanopores“. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), S. 1850–1862.
- [Cer+06] J. Cervera u. a. „Ionic conduction, rectification, and selectivity in single conical nanopores“. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), S. 104706.
- [CSR05] J. Cervera, B. Schiedt und P. Ramirez. „A Poisson/Nernst-Planck model for ionic transport through synthetic conical nanopores“. In: *Europhys. Lett.* 71 (2005), S. 35–41.
- [Dek07] C. Dekker. „Solid-state nanopores“. In: *Nature Nanotechnology* 2 (2007), S. 209–215.
- [Gho07] S. Ghosal. „Electrokinetic-flow-induced viscous drag on a tethered DNA inside a nanopore“. In: *Phys. Rev. E* 76.6 (2007), S. 061916.
- [Gil+08] D. Gillespie u. a. „Synthetic nanopores as a test case for ion channel theories: The anomalous mole fraction effect without single filing“. In: *Biophys. J.* 95 (2008), S. 609–619.
- [GNE02] D. Gillespie, W. Nonner und R. S. Eisenberg. „Coupling Poisson-Nernst-Planck and density functional theory to calculate ion flux“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), S. 12129–12145.
- [HEL10] Y. Hyon, B. Eisenberg und C. Liu. *A mathematical model for the hard sphere repulsion in ionic solutions*. IMA preprint series 2318. 2010.
- [Inn+10] L. Innes u. a. „Precipitation-induced voltage-dependent ion current fluctuations in conical nanopores“. In: *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), S. 8126–8134.
- [MK06] M. Muthukumar und C. Y. Kong. „Simulation of polymer translocation through protein channels“. In: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006), S. 5273–5278.

- [Nad+04] B. Nadler u. a. „Ionic diffusion through confined geometries: from Langevin equations to partial differential equations“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004), S2153–S2165.
- [Pav+03] D. Pavlovic u. a. „The hepatitis C virus p7 protein forms an ion channel that is inhibited by long-alkyl-chain iminosugar derivatives“. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 100 (2003), S. 6104–6108.
- [Pow+08] M. P. Powell u. a. „Nanoprecipitation-assisted ion current oscillations“. In: *Nature Nanotechnology* 3 (2008), S. 51–57.
- [Ram+07] P. Ramirez u. a. „Ion transport and selectivity in nanopores with spatially inhomogeneous fixed charge distributions“. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 194703.
- [Ram+08] P. Ramirez u. a. „Pore structure and function of synthetic nanopores with fixed charges: tip shape and rectification properties“. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 315707.
- [Ros89] Y. Rosenfeld. „Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing“. In: *Phys. Rev. Lett.* 63.9 (1989), S. 980–983.
- [Ros+97] Y. Rosenfeld u. a. „Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing“. In: *Phys. Rev. E* 55.4 (1997), S. 4245–4263.
- [Rot06] R. Roth. *Introduction to Density Functional Theory of classical systems: Theory and applications*. Lecturenotes. 2006.
- [SNE01] Z. Schuss, B. Nadler und R. S. Eisenberg. „Derivation of Poisson and Nernst-Planck equations in a bath and channel from a molecular model“. In: *Phys. Rev. E* 64.3 (2001), S. 036116.
- [WBS10] M.-T. Wolfram, M. Burger und Z. S. Siwy. „Mathematical modeling and simulation of nanopore blocking by precipitation“. Submitted to: JPCM. 2010.
- [Wol08] M.-T. Wolfram. „Forward and Inverse Solvers for Electrodifusion Systems“. Diss. University of Linz, 2008.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, *Katharina Wenzel*, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Gedanklich, inhaltlich oder wörtlich übernommenes habe ich durch Angabe von Herkunft und Text oder Anmerkung belegt bzw. kenntlich gemacht. Dies gilt in gleicher Weise für Bilder, Tabellen, Zeichnungen und Skizzen, die nicht von mir selbst erstellt wurden.

Münster, 26. August 2010

---

Vorname Nachname