

## II, Mikroskopische Modellierung von Kolloidsystemen: Effektive Hamiltonians

mikroskopisch: teilchenbasiert  
(Ebene der (klass.) Freiheitsgrade der Teilchen)

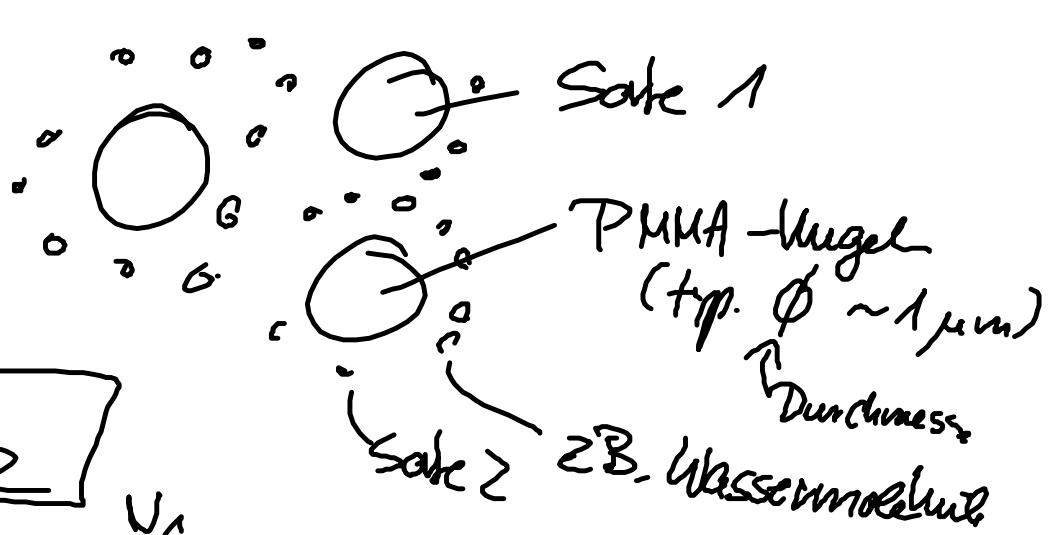
im Unterschied zu einer Kontinuumsbeschreibung

Klassische Beschreibung, da Teilchen groß genug!

### Erinnerung

Kolloidsysteme bestehen aus nano- bis Mikrometern grossen Teilchen in einem Lösungsmittel, das aus viel kleineren

Teilchen besteht



$$H = H_{11} + H_{22} + H_{12}$$

$$H_{11} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} V_{11}(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|)$$

Kinet. Energie  
(ohne interne Freiheitsgrade)

Annahme:  
 $V_{11}$  hängt nur vom Abstand ab

$H_{11}$  ist der Hamiltonian des Linksystems der Vollzahl

analog:

$$H_{22} = \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j \neq i} V_{22}(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)$$

Linksyste  
des  
Lösungsmittels

$$H_{12} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} V_{12}(|\underline{R}_i - \underline{r}_j|)$$

Beachte:

Keinigen Größenunterschied zw. Kollidteilchen und Lösungsmittelteilchen:

$$\frac{1 \mu\text{m}}{1 \text{ \AA}} = \frac{10^{-6} \text{ m}}{10^{-10} \text{ m}} = 10^4$$

→ In den meisten Fällen interessiert man sich nur für die Struktur / Dynamik der Kolloidteilchen  
→ Lösungsmittel soll nur "implizit" behandelt werden!

⇒ Aufgabe:

~~Wird~~ Konstruktion eines effektiven Hamiltonians des Untersystems der Kolloidteilchen im "Bad" der Lösungsmittelteilchen!

$$H^{\text{eff}}(\{P_i\}, \{R_i\}) = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{P_i^2}{2M} + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} v^{\text{eff}}(\{R_i, R_j\})$$

mit  $v^{\text{eff}}$ : Effektive Paarwechselwirkung!

Frage: Wie geht hier das Lösungsmittel ein?

Vorgehensweise

- betrachte zunächst etablierte Ansätze für  $H^{\text{eff}}$
- Herleitung von  $H^{\text{eff}}$  (möglich)

⇒ systematisches Herausintegrieren von Freiheitsgraden (Bad)!

## II.1. Bestandteile der effektiven Wechselwirkung

→ Vorstellung etablierter Ansätze:

a) van-der-Waals Wechselwirkungen (Dispersions-Wechselw.)  
(vdW) (WW)

Ursprung :

betrachte ursprüngl. neutrales Atom / Molekül

Fluktuation in der Elektronendichteverteilung

→ instantanes, elektr. Dipolmoment (im Mittel null) 

→ kann Dipolmoment in Nachbarpartikel induzieren!  
E-Dynamik

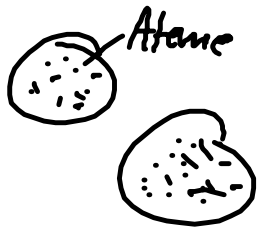
Aus der ~~quantenmechan.~~ Störtheorie kann man die Wechselwirkung dieser fluktuationsinduzierten Dipole berechnen

→ attraktive Wechselwirkung

$$\nu_{\text{vdW}}^{\text{mikro}} \sim -\frac{1}{r^6} \quad \propto \text{Teilchen-Abstand}$$

Teilchen im Nano - Mikrometerbereich

$$\nu_{\text{vdW}}^{\text{Kolloid}} = -\frac{A}{\pi^2} \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 \frac{1}{|r_1 - r_2|^6}$$



Für die vdw-Wechselwirkung zweier gleicher großer Kolloidkügelchen (mit Radius R)

$$\nu_{\text{vdW}}(\text{Abstand } r) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln\left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2}\right) \right]$$

- attraktive Wechselwirkung, geht für große Abstände wie  $-r^{-6}$  !!
  - A: "Hamaker-Konstante" (typische Werte  $10^{-19}$  -  $10^{-20}$  J)
- A hängt ab von Eigenschaften der beteiligten Materialien  
(Brechungsindex)
- d.h.  $A = A(n_1, n_2)$
- insbesondere:  $A = 0$  falls  $n_1 = n_2$
- $n_1$ : Brechungsindex des Kolloidmaterials  
 $n_2$ : Brechungsindex des Lösungsmittels
- "index-matching"
- d.h. durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels kann man die vdW-Wechselwirkung in Kolloidsystemen stark unterdrücken!

Ansonsten ( $A \neq 0$ ):

$$\frac{A}{k_B T} \stackrel{!}{\geq} \frac{\text{Stärke der vdW-WW}}{\text{thermischer Energie}} > 1 \quad \text{bei Raumtemperatur}$$

bedeutet: Wechselwirkung ist attraktiv!

Falls es nur diese WW gäbe, würden die Teilchen irreversibel aggregieren!

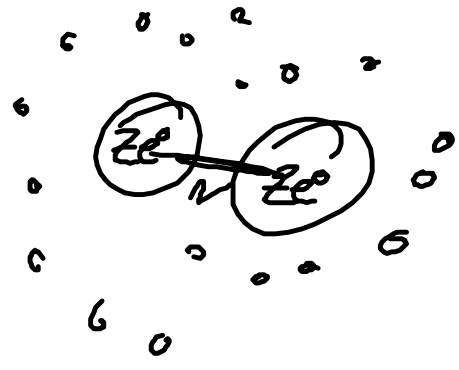
→ man benötigt "Stabilisierungsmechanismen",  
d.h. zusätzlich abstoßende Wechselwirkungen!

b) Wechselwirkungen zwischen geladenen Kolloidteilchen!

betrachte 2 Kolloidteilchen mit gleichnamigen Ladung  $Ze^0$   
 ( $|Z|$ : Anzahl von Elementarladungen)

typischerweise:  $|Z| \sim 100 - 10000$

sog. Makroionen!



Zur Wahrung der globalen Ladungneutralität muss das Lösungsmittel entsprechend Gegenionen beinhalten!

$$\int_{\text{Kolloid}} Ze^0 + \int_{\text{Bad}} qe^0 = 0$$

Ladung eines Gegenions

Teilchendicke  $(\frac{\lambda}{\sqrt{\epsilon}})$

häufig setzt man  $\epsilon=1$

Was ist die effektive Wechselwirkung der beiden Makroionen?

Idee:  $U_{\text{Kolloidladung}}(r) = Ze^0 \psi(r)$

Ladung eines Kolloidteilchens

elektrostatisches Potential erzeugt durch andere Teilchen im Abstand  $r$

(beachte:  $\psi(r) \neq \frac{ze^0}{4\pi} \frac{1}{r}$ , da Gegenionen! anwendend!)

Vielteilcheneffekt?

"Einfache" Theorie dazu: Debye-Hückel-Theorie

Ausgangspunkt (Elektrostatik): Poisson-Gleichung (exakt)

$$\nabla^2 \psi(r) = - \frac{\rho(r)}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{Ladungsdichte}$$

Ansatz für die Ladungsdichte <sup>Energie</sup>

$$\rho(r) = \sum_{\text{Species}} q_a e_0 \tilde{\rho}_a e^{-q_a e_0 \psi(r) / k_B T}$$

(andere Ionenarten, Lösungsmittel) = Teilchendichte

$$\begin{cases} \rho_{\text{Kolloid}} = -ze \\ \rho_{\text{Bad}} = \rho \end{cases}$$

Das ist eine Approximation, denn

- alle Spezies sind „Boltzmann-verteilt“
- Potential wirkt wie effektives Feld  $\psi(r)$
- Korrelationsfelder innerhalb des Lösungsmittels (und durch die Wechselwirkung mit anderen Ionen) werden vernachlässigt!

⇒ molekularfeldartige Theorie!

Setze Ansatz für  $g(r)$  in die Poisson-Gleichung ein

→ Selbstkonsistenzgleichung (Poisson-Boltzmann-Gl.)

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \tilde{\rho}_{\alpha} e^{-q_{\alpha} \psi(r) / k_B T}$$

Betrachte nun den Fall nicht zu großer Ladungen!

→ entwickle die e-Funktion bis zum linearen Term

(ist natürlich nicht universell gerechtfertigt, da  $z \gg 1$ !)

$$\nabla^2 \psi(r) \approx -\frac{\epsilon_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \tilde{\rho}_{\alpha} + \frac{\epsilon_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} \frac{\tilde{\rho}_{\alpha} q_{\alpha}^2 e_0}{k_B T} \psi(r)$$

0-te Ordnung                      linearer Term



restwert

$$\sum \tilde{p}^{\text{Kellwand}} \epsilon_0 + q \tilde{p}^{\text{Bad}} \epsilon_0 = 0 \quad (\text{Ladungsneutralität!})$$

$$\Rightarrow \nabla^2 \varphi(r) = \frac{\epsilon_0^2}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} \frac{\tilde{p}_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2}{k_{BT}} \varphi(r)$$

$\chi^2$  (kappa)

lineare Gleichung

$$\nabla^2 \varphi(r) = \chi^2 \varphi(r)$$

Lösung für sphärische Geometrie benutze Laplace  
(in Kugel-  
Koordinaten)

$$\varphi(r) \sim \frac{e^{-\chi r}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r}$$

(Zeit wird festgelegt durch Randbedingungen!)

→ Wechselwirkung zwischen zwei Matrizen  
im Bad der Gegenion

$$V_{\text{Coulomb}}(r) = Ze_0 \varphi(r)$$

$$\sim + \frac{e^{-\chi r}}{r}$$

abgeschwächtes Coulombpotential

Bemerkung:

- Die reine Coulombrepulsion zw. den beiden Natrium Ionen wird durch die Anwesenheit der Gegenionen im Lösungsmittel geschwächt.

⇒ Beispiel eines Vorkörpereffekt

- Man sieht, in dem effektiven Potential

$$V_{\text{Coulomb}}(r) \sim \frac{e^{-\chi r}}{r} \text{ geht das Lösungsmittel}$$

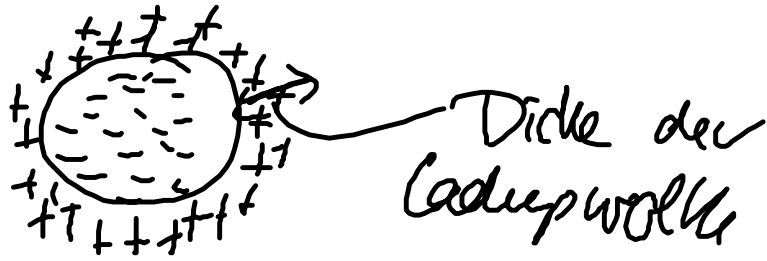
nicht mehr explizit ein, sondern nur noch implizit

$$\chi^2 = \frac{\sum \tilde{\rho}_\alpha q_\alpha^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{ST}}}$$

hängt von Ladung und Dichte der Gegenionen ab!

- Die Länge  $\chi^{-1}$  heißt "Debye-Länge".

Maf<sub>s</sub> für den Abschirmungseffekt,  
 genauer für die Dichte der Gegenionenwolke  
~~um~~ um ein Maßzeichen



- Je größer  $\kappa$ , desto steiler ist der Abschirmungseffekt, d.h. desto kleiner ist die Reichweite der elektrom. Wechselwirkung!

$\kappa$  ist zusätzlich beeinflussbar durch  
 Zugabe von Salz im Lösungsmittel

Resultierende <sup>effektive</sup> totale Wechselwirkung

$$V_{eff}(r) = V_{rep}(r) + V_{idw}(r) + \frac{B e^{-\kappa r}}{r}$$

Überlappung der Teilchen  
 → später

Wird nachgeliefert!  
 $-\kappa r$   
 abgeschwächte Coulomb-Wk