

Resultierende totale Wechselwirkung
 zweier geladener Kolloidteilchen in
 einem Lösungsmittel

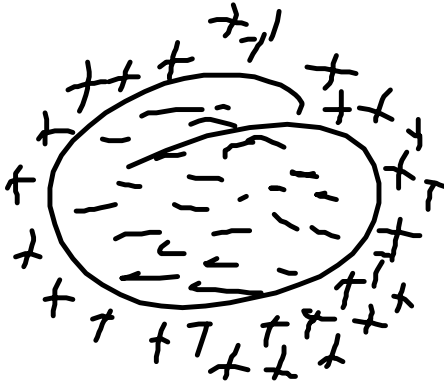
Ansatz:

Kurzreichweitige
 Repulsion (Volumenausschluss)
 Attraktion

$$z \approx 100 - 10000$$

Repulsiiv! $-xR$

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{rep}}(r) + V_{\text{vdW}}(r) + \frac{(ze_0)^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r}$$



$$4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r$$

Radius
 der
 Kolloid

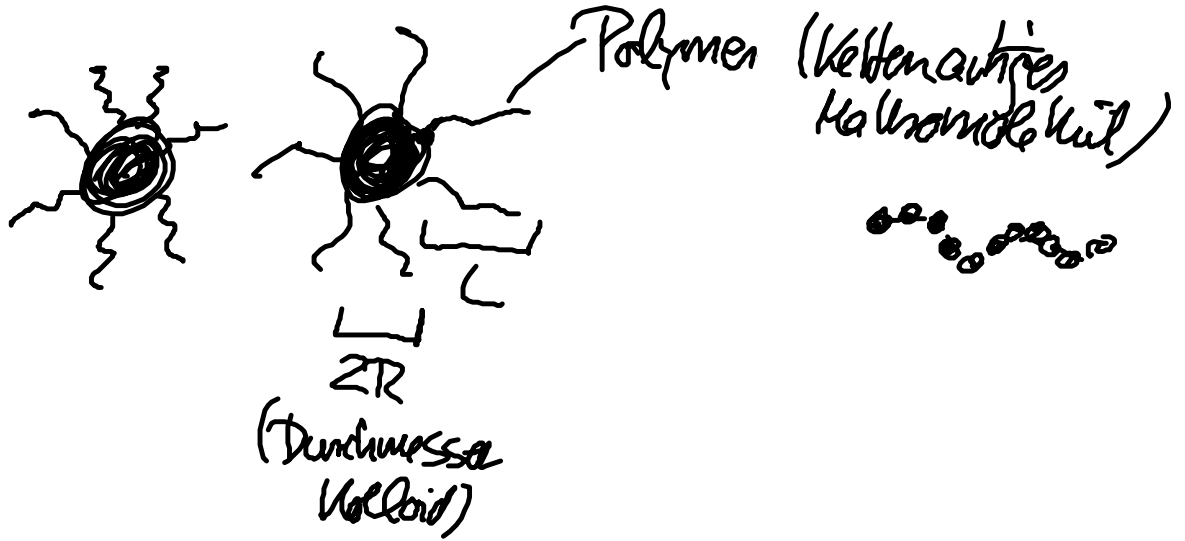
$$\chi = \sqrt{\frac{ze_0^2 \rho_a q_a^2 \epsilon_0^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}}$$

$$\tilde{z} = \frac{ze_0}{1 + \chi R}$$

c) "Sterische" Wechselwirkung

→ ~~we~~ alternative Möglichkeit, die vdw-Wechsel-
 wirkungen zu unterdrücken

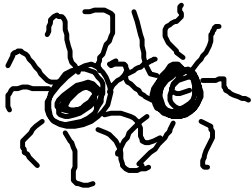
Prinzip:



Abstand der Kolloide

$N > 2(T+L)$: Keine Wechselwirkung

$ZR \leq N \leq 2(T+L)$: Polymerhüllen der Teilchen überlappen



⇒ Konformation der Polymerketten (Konfiguration) werden eingeschränkt

⇒ Entropie wird vermindert

⇒ "entropische" oder "sterische" Abstoßung

einfacher Modell-Ansatz

$$v_{\text{sterisch}}(N) = \begin{cases} \infty & , N < 2(T+L) \\ 0 & , N \geq 2(T+L) \end{cases}$$

Man findet:

- Grad dreier Abstufung ist beeinflussbar durch die
 Reichendichte von Polymer-Ankerpunkten auf dem
 Kolloid oder Keim



aufßerdem Einfluss des Lösungsmittels:

Dieses beeinflusst die Fluktuation der Ketten

• Reichweite beeinflusst durch die Kettenlänge L !

II.2. Systematische Herleitung effektiver Hamiltonians

Ziel: Illustration der Konzepte

Siehe z.B. C.N. Likos

Phys. Rep. 348, S.267
 (2001)

Betrachte:

2-Komponentiges System aus grossen Kolloidpartikeln (Seite 1)
 und kleinen Lösungsmittelpartikeln (Seite 2)

Der Einfachheit halber: Alle Teilchen sind
 sphärisch, haben einen
 Freiheitsgrade!

voller Hamiltonian

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

Subsystem
 der Kollide

$$H_{11} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2m} + \underbrace{V_{11}(\{R\})}_{\substack{R_1, \dots, R_{N_1}}} \\ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i}^{N_1} U_{11}(|R_i - R_j|)$$

analog

$$H_{22} = \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2m} + V_{22}(\{r\})$$

$$H_{12} = V_{12}(\{R\}, \{r\}) = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} U_{12}(|R_i - r_j|)$$

volle Zustandssumme (kanonisch)

Konstante Größen: T (Temperatur)
 V (Volumen)
 N_1 Teilchenzahl Seite 1
 N_2 " " Seite 2

$$Z(N_1, N_2, V, T) = \frac{\text{Trace (span)}}{h^{N_1} h^{N_2}} \underbrace{e^{-\beta H}}_{\text{Boltzmannfaktor}}$$

$$\text{mit } \overline{V}_1 \dots = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \underbrace{\int d\underline{p}_1 \dots \int d\underline{p}_N}_{\int d\underline{p}_3} \underbrace{\int d\underline{R}_1 \dots \int d\underline{R}_2}_{\int d\underline{R}_3} \dots$$

$$\overline{V}_2 \dots = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int d\underline{p}_3 \int d\underline{r}_3 \dots$$

Klass.: Auslösen der Impulsintegration (Gauß-Integrale)

$$Z(N_1, N_2, V, T) = \frac{V^{N_1} V^{N_2}}{N_1! N_2!} \frac{1}{\lambda_1^{3N_1}} \frac{1}{\lambda_2^{3N_2}} Q(N_1, N_2, V, T)$$

(*)

— Konfigurationsintegral

$$\text{mit } Q(\dots) = \frac{1}{V^{N_1}} \frac{1}{V^{N_2}} \int d\underline{r}_3 \int d\underline{r}_3$$

$$\lambda_n = \sqrt{h^2 \pi M k_B T}$$

thermische
Wellenlänge

$$e^{-\beta(V_{11} + V_{22} + V_{12})}$$

potenzieller
Anteil von H

Ziel: Heranzuführen der Freiheitsgrade
der Seite Z (Bad)!

definiere nun reduzierte Zustandssumme

$$Z_2(\{R\}) = \frac{V^{N_2}}{\Lambda_2^{3N_2} N_2!} \underbrace{\frac{1}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}^{N_2} e^{-\beta(V_{12}(\{R\}, \mathbf{r}^{N_2}) + V_{22}(\mathbf{r}^{N_2}))}}_{Q_2(\{R\})}$$

hängt wegen der Kolloid-Bad-Wechselwirkung (d.h. $V_{12}(\{R\}, \mathbf{r}^{N_2})$) noch von $\{R\}$ ab

Durch Vergleich mit $\textcircled{*}$ sieht man

$$Z(N_1, N_2, V, T) = \text{Tr}_1 \left[e^{-\beta H_{11}} Z_2(\{R\}) \right]$$

volle Zustandssumme $\textcircled{**}$ $\left(\text{Tr}_2 e^{-\beta(H_{12} + H_{22})} \right)$

definiere nun den sogenannten "effektiven" Hamiltonian, der nur noch von den Freiheitsgraden der Kolloide abhängt

$$e^{-\beta H_{\text{eff}}} \stackrel{!}{=} \text{Tr}_2 e^{-\beta (H_{11} + H_{12} + H_{22})}$$

$$= e^{-\beta H_{11}} \text{Tr}_2 e^{-\beta (H_{12} + H_{22})}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\Rightarrow H_{\text{eff}} = H_{\text{eff}}(\{P\}, \{R\})$$

$$= H_{11}(\{P\}, \{R\}) - \beta^{-1} \ln \text{Tr}_2 e^{-\beta (H_{12} + H_{22})}$$

$$\Leftrightarrow H_{\text{eff}}(\{P\}, \{R\}) = H_{11}(\{P\}, \{R\}) - k_B T \ln Z_2(\{R\})$$

originalen
Hamiltonian
des Kolloids

Beitrag aus dem
Herausintegrieren des
Lösungsmittels

Bemerkungen:

- Der 2. Beitrag hat die Form einer (Helmholtz'schen) freien Energie (Einerlei: $F = -k_B T \ln Z$)

Kontroll:

$$-k_B T \ln Z_2(\{R\}) = -k_B T \ln \text{Tr}_2 \left[e^{-\beta (H_{12} + H_{22})} \right]$$

$\hat{=}$ freie Energie der Badteilchen
in einem externen Feld, das durch die
(instantane) Konfiguration der Vollortteilchen
gegeben ist



\Rightarrow Der effektive Hamiltonian enthält also nicht nur
Energie-Beiträge (H_n), sondern auch
Entropie-Beiträge! (Konfigurationsentropie)

$$\text{Thermodyn.:}$$
$$F = E - TS$$

Folgerung:

H_{eff} ist "zustandsabhängig" (im Gegensatz zu
gewöhnlichen Hamiltonians!)

- man sieht sofort: Abhängigkeit von V_B
~~ist~~ → temperatur abhängig!

$$\bullet \quad -k_B T \ln z e^{-\beta(H_{N_1} + H_{N_2})} \Rightarrow \text{implizite Abhängigkeit von den Teilchendichten}$$

hängt implizit ab von N_1, N_2, V

$$p_1 = \frac{N_1}{V}$$

$$p_2 = \frac{N_2}{V}$$

Beachte:

Unsere bisherige Definition von H_{eff} ist exakt

→ Auch ^{statistische} Mittelwerte von Größen, die sich auf die Kollidatorkette beziehen, können mit H_{eff} exakt berechnet werden!

Beweis: betrachte kanonische Mittelwert einer Größe $A(\{P\}, \{R\})$

$$\langle A \rangle = \frac{\overline{V}_1 \overline{V}_2 e^{-\beta H} A(\{P\}, \{R\})}{\overline{V}_1 \overline{V}_2 e^{-\beta H}}$$

Kanon. Ensemble mittelwert

$$= \frac{\overline{V}_1 A(\{P\}, \{R\}) e^{-\beta H_1} \overline{V}_2 e^{-\beta(H_2+H_2)}}{\overline{V}_1 e^{-\beta H_1} \overline{V}_2 e^{-\beta(H_2+H_2)}}$$

benutze:

$$e^{-\beta H_{\text{eff}}} = e^{-\beta H_1} \overline{V}_2 e^{-\beta(H_2+H_2)}$$

$$\rightarrow \langle A \rangle = \frac{\overline{V}_1 A e^{-\beta H_{\text{eff}}}}{\overline{V}_1 e^{-\beta H_{\text{eff}}}} \quad \text{q.e.d.}$$

⇐

direkte statistische Größen (\Leftrightarrow Größen, die als Ensemble-Mittelwerte ausgedrückt werden können)

wie z.B. Dichten, Druck, Korrelationsfunktionen etc können direkt über H_{eff} berechnet werden!

Bisher alles exakt!

Aber: in der Praxis sind
meist Näherungen nötig, um wirklich mit
Heff zu arbeiten

Ausgangspunkt:

$$H_{eff} = H_{in} - k_B T \ln T_{r_2} e^{-\beta(H_{r_2} + H_{z_2})}$$

$$= \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j \neq i} V_{ij} (|R_i - R_j|)$$

$$- k_B T \ln \left(\frac{V^{N_2}}{2^{N_2} N_2!} \right)$$

*Freie Energie eines
idealen Gases aus Bad-Teilchen*

$$- k_B T \ln \frac{1}{V^{N_2}} \int d\underline{r_3} e^{-\beta(V_{r_2}(\underline{R}, \underline{r_3}) + V_{z_2}(\underline{r_3}))}$$

Konfigurationsintegral
der Bad-Teilchen im externen
Feld der Kollektive!