

2 Komponenten: Seite 1: Kolloid
 Seite 2: Bad-Teilchen

volle Zustandssumme:

$$Z = Tr_1 Tr_2 e^{-\beta H}$$

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

$$Z = Tr_1 e^{-\beta H_{eff}}$$

Freie Energie der Badteilchen im externen Feld der Kolloid

$$H_{eff} = H_m - k_B T \ln Tr_2 e^{-\beta (H_{12} + H_{22})}$$

umschreiben:

$$H_{eff} = \sum_{i=1}^N \frac{D_i^2}{2\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i}^{N_1} v_{11} (|\underline{R}_i - \underline{R}_j|) - k_B T \ln \left(\frac{V^{N_2}}{\sqrt{3}^{N_2} N_2!} \right) - k_B T \ln \int d\underline{r} e^{-\beta (V_{12} + V_{22})}$$

Freie Energie eines idealen Gases aus Bad-Teilchen

Konfigurationsintegral

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

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

Näherung durch Virialentwicklung

⇔ Entwicklung in sog. Mayer-Funktion

M. Dijkstra, R. van Roij, R. Evans

Phys. Rev. E 59, 5744 (1999)

Schematisch

zu berechnen

$$-k_B T \ln \frac{1}{V^{N_2}} \int_{\text{Position der Bad-Teilchen}}^{N_1} \dots \int^{N_2} \prod_{i=1}^{N_1} \prod_{j=1}^{N_2} (1 + f_{ij}) \prod_{k=1}^{N_2} \prod_{l=1}^{N_2} (1 + g_{kl})$$

mit $f_{ij} = e^{-\beta U_{12}(|R_i - R_j|)}$

Mayer-Funktion $g_{kl} = e^{-\beta U_{22}(|R_k - R_l|)}$

Einfacher zu behandeln im "semi-großkanonischen" Ensemble:

- N_2 nicht mehr fest, sondern fluktuierend
Mittelwert $\langle N_2 \rangle$ bestimmt durch chem. Potential μ_2
- N_1 bleibt fest

betrachte also

$$-k_B T \ln \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{(e^{\beta \mu_2})^{N_2}}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_3 \left(\prod_{k=1}^{N_2} \text{Mayer-Funktion} \dots \right)$$

Integral wie vorher

Kann formal eine Entwicklung in Potenzen der
 Kapazität $\tilde{Z}_2 = e^{\beta \mu_2}$

Ergebnis:

$$-k_B T \ln \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{(e^{\beta \mu_2})^{N_2}}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_2 e^{-\beta(V_{12} + V_{22})}$$

$$\approx A_0(\rho_1, \langle \rho_2 \rangle, T) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i}^{N_1} \tilde{v}_2(|R_i - R_j|, \rho_1, \langle \rho_2 \rangle, T)$$

$$\rho_1 = N_1/V$$

$$\langle \rho_2 \rangle = \langle N_2 \rangle / V$$

+ Triplet + höhere Beiträge

Bemerkung:

- Abhängigkeit von $\rho_1, \langle \rho_2 \rangle, T$ reflektiert die Zustandsabhängigkeit des effektiven Hamilton
- A_0 ist Konfigurations^{um}abhängig: "Volumenfunktion"
- \tilde{v}_2 : effektive Paarwechselwirkung

Bezug zu den ursprünglichen mikroskop. Hamilton

$$\tilde{v}_2(|R_i - R_j|, \rho_1, \langle \rho_2 \rangle, T) \sim -k_B T \ln \left\langle e^{-\beta \sum_{k=1}^{N_2} (v_{12}(|R_i - R_k|) + v_{22}(|R_j - R_k|))} \right\rangle$$

effektive Paarwechselwirkung

Mittelwert über die Positionen der

Bad-Field

Gesamte effektive Hamiltonian:

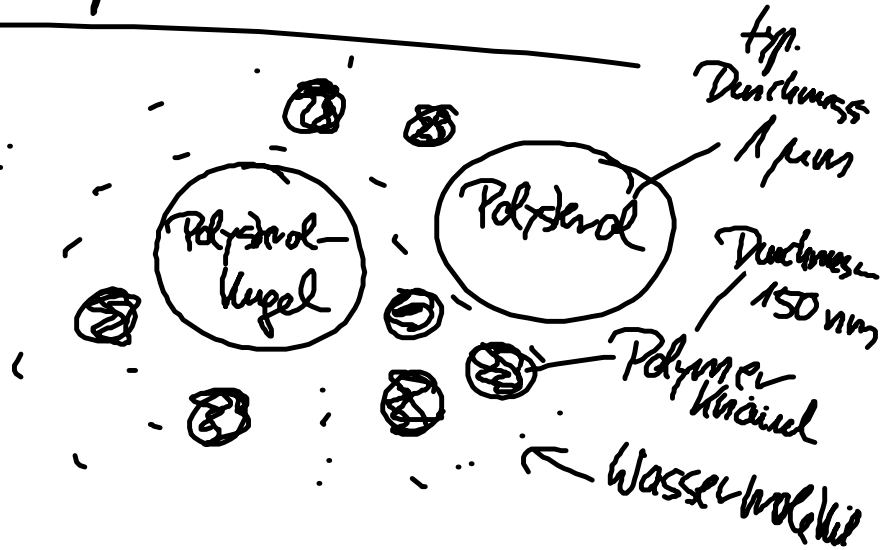
$$H_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} \left(U_{11} (|R_i - R_j|) + \tilde{U}_2 (|R_i - R_j|; S_1, \langle S_2 \rangle, T) \right)$$

gesamte effektive
Barriere-
wirkung

+ $A_0(S_1, \langle S_2 \rangle, T)$ + Tripel- plus höhere Beiträge

II.3. Anwendung: Entropische Attraktion

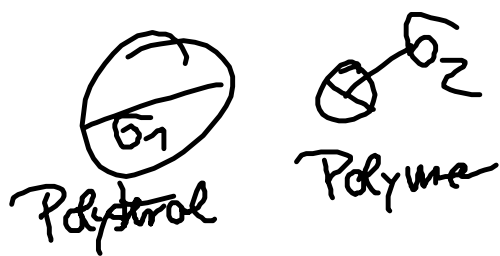
Zugehörige
reale Kolloidsysteme:



~~Es~~ Nehme an, dass ^{Sandkorn} das Polystyrol als auch die Polymerknäuel als harte Kugeln betrachtet werden

Können:

→ mikroskop. Wechselwirkung =



$$U_{11}(R) = \begin{cases} \infty, & R < \sigma_1 \\ 0, & R \geq \sigma_1 \end{cases}$$

Durchmesser

$$U_{22}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_2 \\ 0, & r \geq \sigma_2 \end{cases}$$

Ziel: effektive Wechselwirkung
Zw. Polystyrol-Teilchen?

$$U_{12} = \begin{cases} \infty, & |R-N| < \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \\ 0, & |R-N| > \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \end{cases}$$

^{sädie}
Für harte Kugel-Poteniale kann

$\tilde{U}_2(|R_i - R_j|, S_1, \langle S_2 \rangle, T)$ tatsächlich fest exakt
berechnet werden!

$$\hookrightarrow \tilde{U}_2(R_{ij}) = \begin{cases} -\frac{(1+g)}{2g} \left[3x^2 \eta_2^{ms} + (9x + 12x^2) \eta_2^{ms} \right. \\ \left. + (36x + 30x^2) (\eta_2^{ms})^3 \right], & -1 < x < 0 \\ 0, & x > 0 \end{cases}$$

$$q = \frac{b_2}{b_1} = \frac{2R_2}{2R_1} = \frac{R_2}{R_1}$$

Radienverhältnis

$$q \ll 1$$

Abstand zweier Kollide

$$X = \frac{R_{ij} - (b_1 + b_2)}{b_2}$$

(oder mind. $q < 1$)



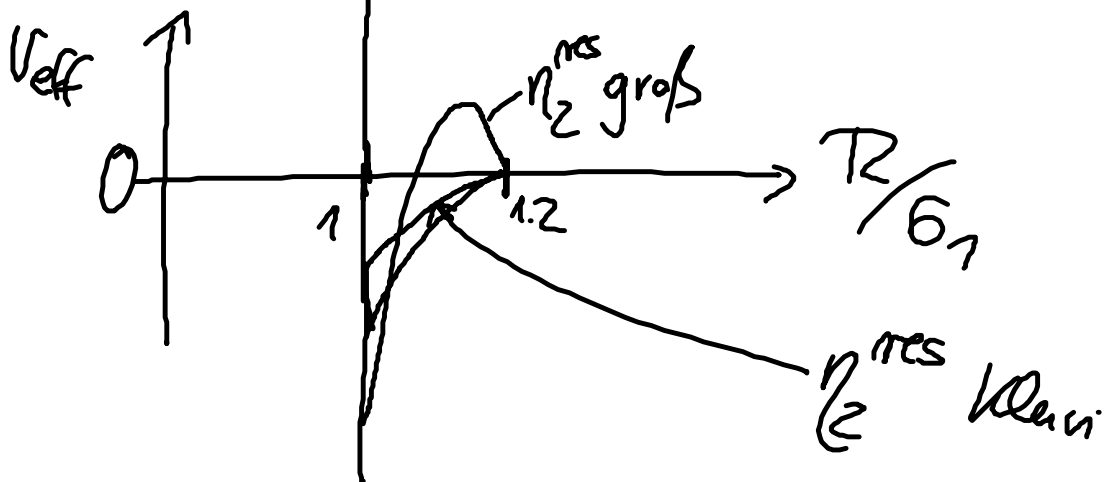
$$X^{\min} = -1$$

$$V_z^{\text{res}} = \frac{\pi}{6} b_2^3 \langle g_2 \rangle$$

mittlere Dichte der Teilchen der Sorte 2
(Reservoir)

totale effektiven Paar-Wechselwirkung

$$V_{\text{eff}}(R_{ij}) = \sigma_{11}^{\text{Hart-Kugel}}(R_{ij}) + \tilde{V}_2(R_{ij})$$



$$q = 0.2$$

man sieht:

• $V_{eff}(R)$ hat die Zeile $\frac{E_1 + E_2}{E_1} = 1 + q$

• V_{eff} ist attraktiv für kleine Abstände

— obwohl die zugrundeliegenden mikroskop. Wechselwirkung (Hartk-Kugel Potential) rein repulsiv sind!

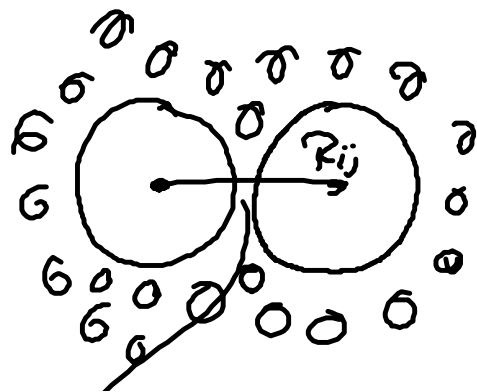
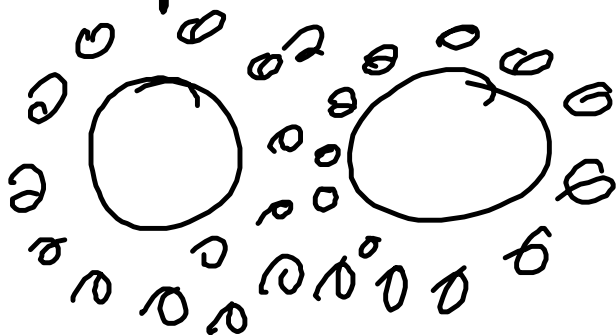
→ entropische Attraktion

• Die Stelle der Attraktion hängt ab von der (mittleren) Teilchendichte des Zeds $\rho_2^{N_0}$

Woher kommt die Attraktion? :-

2 Erklärungsmodelle

1)



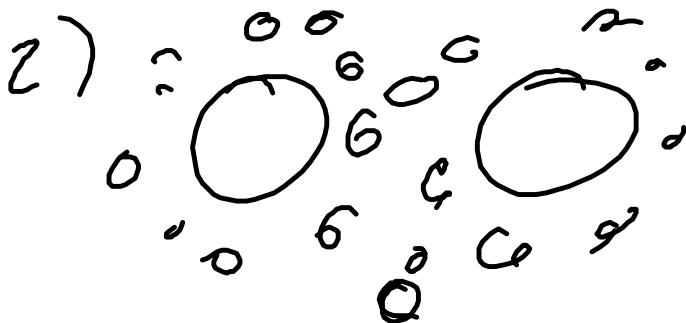
Kolloide weit auseinander,
 Bad-Teilchen sind gleichförmig
 um die Kolloide verteilt

→ Keine Wechselwirkung

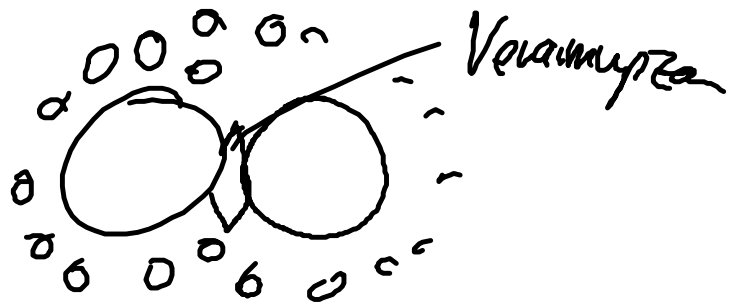
(Abstand T_2 ist
 so, dass keine
 Bad-Teilchen mehr
 zwischen die Kolloide
 passen
 (Verarmungszone)

Druck der Bad-Teilchen auf die
 Kolloide ist nicht mehr gleichförmig

→ Kolloide werden effektiv zusammen-
 gedrückt



Bad-Teilchen können sich
 auf Volumen \tilde{V} verteilen

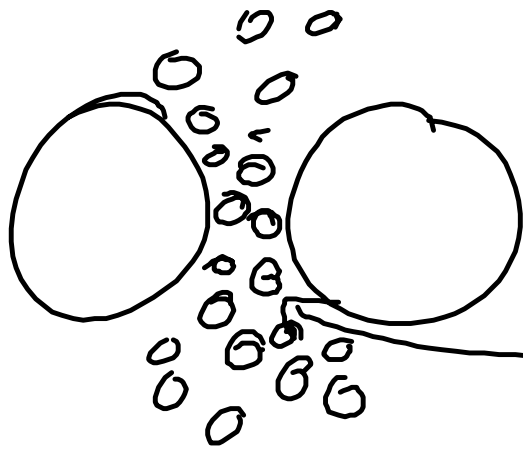


Zugängliche Volumen:
 $\tilde{V} + \Delta\tilde{V}$

$$H_{\text{eff}} = H_n - k_B T \ln T_2 e^{\frac{H_{\text{eff}}}{k_B T}}$$

$$= H_n + \text{Freie Energie}$$

$$F = E - TS$$



↳ wächst mit
freibewegenden Völkern

Schwänkebildung der kleinen
Teilchen zwischen der Oberfläche
der großen Teilchen



• ~~4~~ Entropische Attraktion ist experimentell möglich!

D. Rudhard, C. Bechinger, P. Leiderer
Phys. Rev. Lett. (1998)