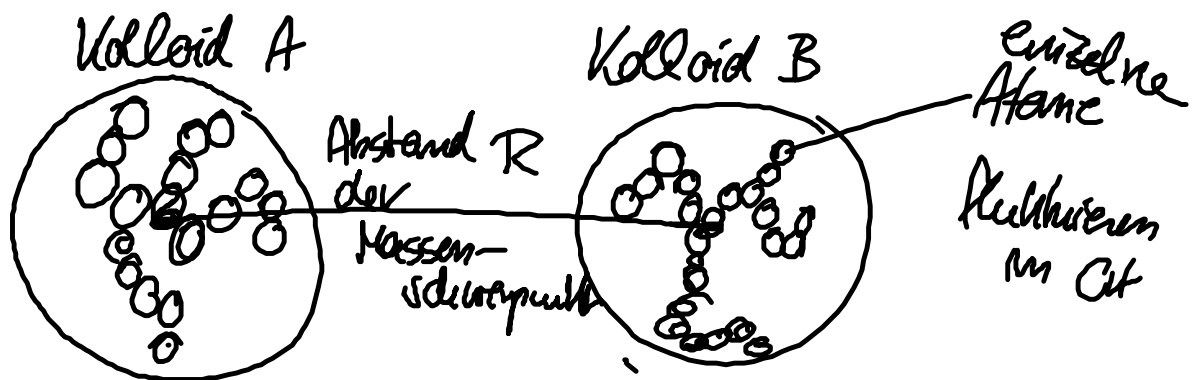


## II.4. Effektive Wechselwirkung zwischen komplexen Kolloiden

Betrachte 2 "komplexe" Teilchen, die inner Freiheitsgrade haben

Beispiel: Makromoleküle, molekulare Aggregate



Vernachlässige hier das Lösungsmittel!

Ziel: Berechnung der effektiven Wechselwirkung

$$U_{\text{eff}}(R),$$

In der dreifachen Fluktuation der inneren Freiheitsgrade nicht mehr direkt eingelen!


Volle mikroskopische Hamiltonian für 2 Kolloide A und B  
(Schematisch)

$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{inter}}^A + H_{\text{inter}}^B + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} v(|\underline{r}_i^A - \underline{r}_j^B|)$$

$\uparrow$  aus dem Impuls der einzelnen Atome  
 $\uparrow$  e.B. von der Waals  
 $\uparrow$  Position eines Atoms in A  
 $\uparrow$  Atom in B

Hintermal: Wechselwirkungen zwischen den Atomen innerhalb einer großen Kolloid

(Bindungswechselwirkungen, ~~oft~~ modelliert man häufig durch Federn)

$$v \sim K |\underline{r}_i^A - \underline{r}_j^B|^2$$


~~plus~~ Elektrostatik

~~Ziel~~: Strategie:

Herausintegrieren der Position der Atome =

Wir drücken die Position relativ zu den Schwerpunkten

$$\underline{r}_i^A, \underline{r}_j^B \text{ aus e.B. } \underline{r}_i^A = \underline{R}^A + \underline{q}_i^A$$

$\uparrow$  Relativkoordinaten  
 $(N_A - 1)$

Varian. Zustandssumme (für 2 Kolloide)

$$Z = \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \frac{1}{N_B! h^{3N_B}} \int d\underline{R}_A \int d\underline{R}_B \int d\underline{q}^A \int d\underline{q}^B \int d(\text{impulse}) e^{-\beta H}$$

Ausintegrieren der Impulse

$$Z = \frac{1}{N_A! \lambda_A^{3N_A}} \frac{1}{N_B! \lambda_B^{3N_B}} \int d\underline{R}_A \int d\underline{R}_B \int d\underline{q}^A \int d\underline{q}^B e^{-\beta H_{\text{pot}}}$$

mit  $H_{\text{pot}} = H_{\text{internal}}^A + H_{\text{internal}}^B + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} v(|r_i^A - r_j^B|)}_{V_{\text{inter}}}$

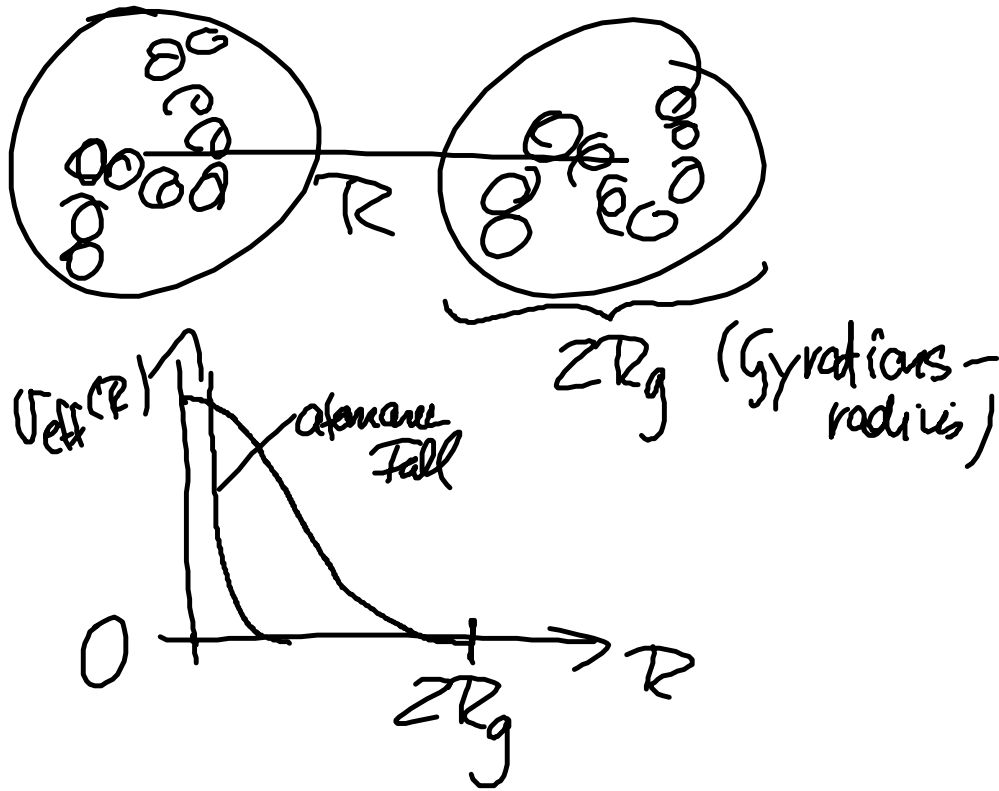
definiere effektiven Hamiltonian:

$$e^{-\beta H_{\text{eff}}(\underline{R}_A, \underline{R}_B)} = \int d\underline{q}^A \int d\underline{q}^B e^{-\beta H_{\text{pot}}}$$

$$\Rightarrow Z \sim \int d\underline{R}_A \int d\underline{R}_B e^{-\beta H_{\text{eff}}(\underline{R}_A, \underline{R}_B)}$$

Diese Strategie wird tatsächlich benutzt, hauptsächlich im Rahmen von Computersimulationen

typischer Verlauf der resultierenden effektiven Wechselwirkung



Wechselwirkung ist rein repulsiv, aber typischerweise sehr viel "weiche" als atomare Repulsion

### III. Klassische Dichtefunktionaltheorie (DFT)

→ mikroskopische Theorie zur Berechnung der Struktur (und damit zusammenhängender Eigenschaften) in inhomogenen Flüssigkeiten

"mikroskopisch"  $\hat{=}$  basierend auf einem (als bekannt vorausgesetzten) Hamiltonian, ~~das~~ dieser kann auch bereits effektive Wechselwirkungen beinhalten

$$H = H^{\text{kin}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \overset{(\text{eff})}{V}(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \Phi_{\text{ext}}(r_i)$$

z.B. van-der-Waals, DLVO, entrop. Attraktion, ~~etc~~

Anwesenheit einer Wand, Grenzfläche, Geometrie

### typische Anwendungen:

- Berechnung der Struktur von Kolloidalen oder atomaren Fluiden an Grenzflächen oder in Nanoporen, Mikrotuben
- Berechnung von räumlichen Korrelationsfunktionen, Struktur faktoren etc
- Kollidierung von strukturellen Phasenübergängen  
z.B. flüssig - fest  
isotrop - nematisch

# Zentrale Größe

Ertaltdensichte im großkanonischen

Ensemble  
(festes  $T, V, \mu$ )

$$g(\underline{N}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\underline{N} - \underline{N}_i) \right\rangle$$

für Teilchen  
ohne innere  
Freiheitsgrade

Mittelwert im großkanonischen Ensemble

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_{GN}} \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta \mu}}{\Lambda^3} \right)^N \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta H}$$