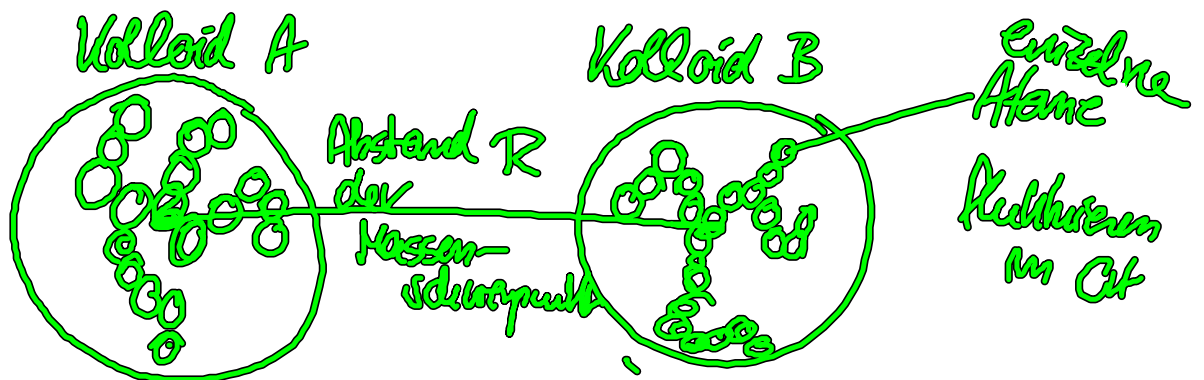


II.4. Effektive Wechselwirkung zwischen komplexen Kolloiden

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 drei Freiheitsgrade der inneren Freiheitsgrade nicht mehr direkt eingelen!

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

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

\uparrow aus den Impulsen der einzelnen Atome
 \uparrow Position eines Atoms in A
 \uparrow Atom in B
 e.B. van der Waals

H_{int}^A : Wechselwirkungen zwischen den Atomen innerhalb einer großen Kolloids

(Zündungswirkungen, ~~oft~~ modelliert man häufig durch Federn

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

~~plus~~ Elektrostatik

~~Ziel~~ Strategie:

Heraus integrieren der Position der Atome:

Wir drücken die Position relativ zu den Schwerpunkten

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

Relativkoordinaten
($N_A - 1$)

Varian. Zustandssumme (für 2 Kolloide)

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

Ausintegrieren der Impulse

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

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

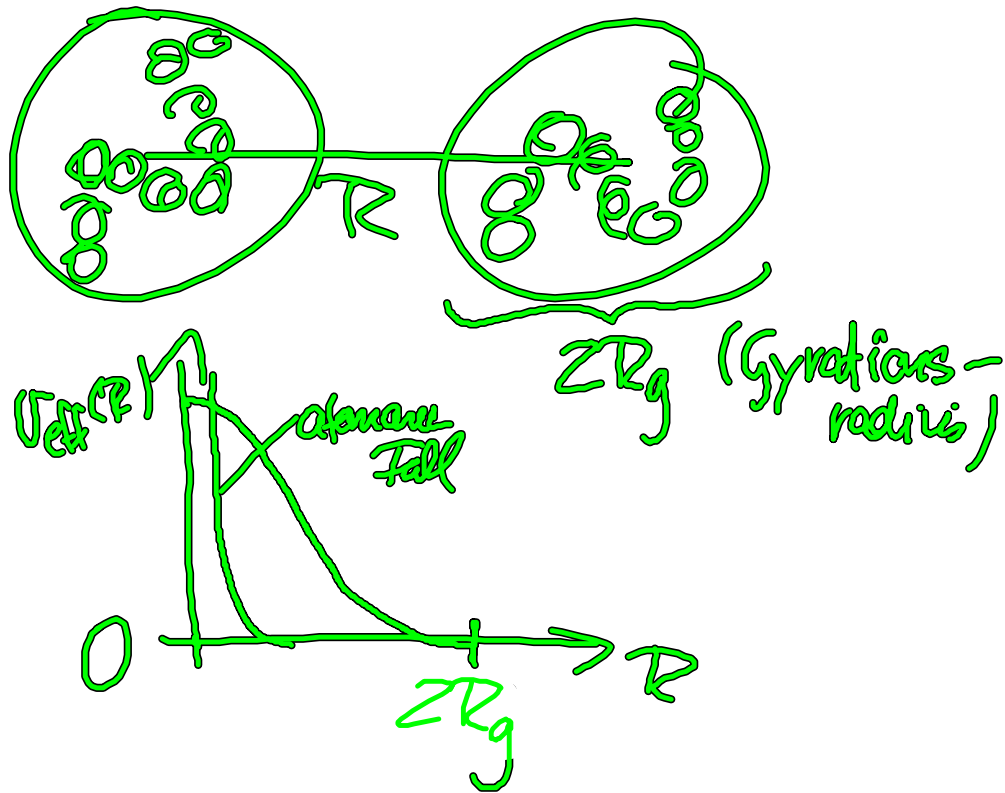
definiere effektiven Hamiltonian:

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

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

Diese Strategie wird fast ausschließlich benutzt, hauptsächlich im Rahmen von Computersimulationen

typischer Verlauf der realistisch effektiven Wechselwirkung



Wechselwirkung ist nicht 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~~ diese kann auch bereits effektive Wechselwirkungen beinhaltet

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

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

Anwesenheit einer Wand, Grenzfläche, Geometrie

typische Anwendungen:

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

Zentrale Größe

Erhaltungsdichte im großkanonischen

Ensemble
(festes T, V, μ)

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

für Teilchen
ohne innere
Freiheitsgrade

Mittelwert im großkanonischen Ensemble

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