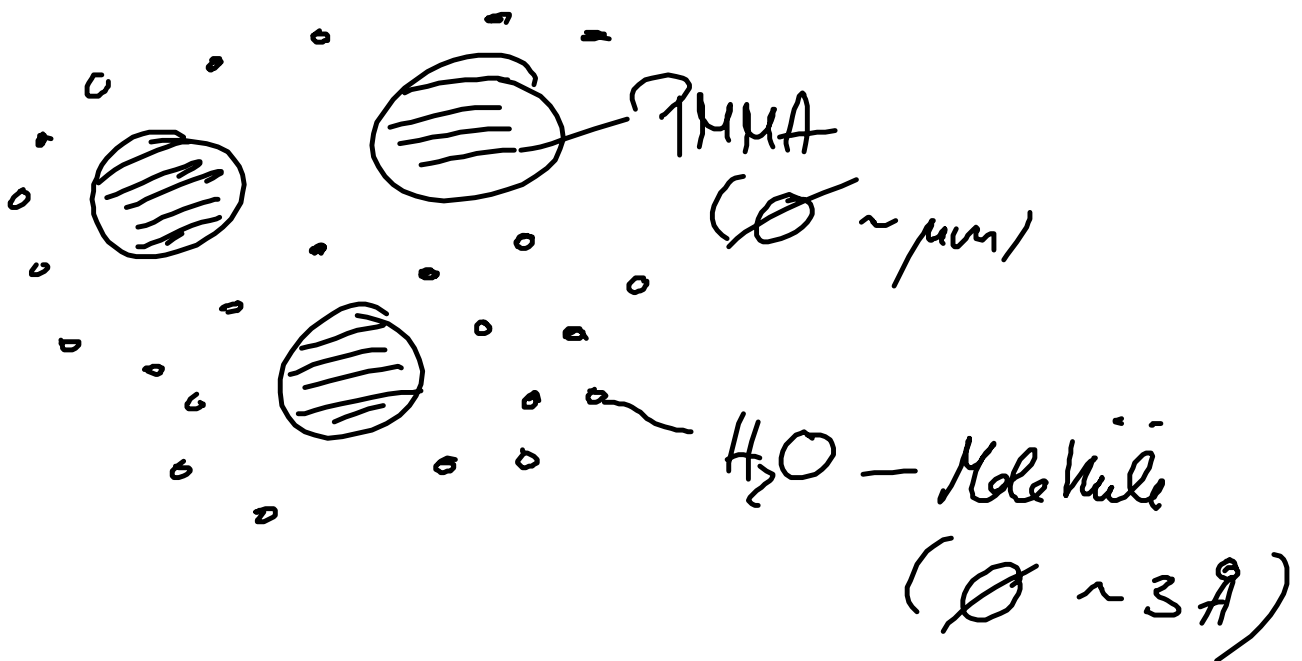


## II. Mikroskopische Modellierung von Kolloidsystemen: Effektive Hamiltonian

---

Generell:

Kolloidsysteme ~~bestehen~~ bestehen aus mindestens einer Sorte von (festen) Teilchen mesoskopischer Größe, die in einem "Bad" (Lösungsmittel), welches wiederum aus mind. 1 Sorte von Teilchen besteht, verteilt sind.



Realität:

H<sub>2</sub>O mit NaCl

PMMA-Teilchen verschiedener Größe,  
entweder "gewollt" oder ungewollt durch Herstellungsprozess  
(Polydispersität  $\rightarrow$  Größenverteilung)

mikroskopischer Hamiltonian

inkludiert alle Freiheitsgrade,  
d.h. sowohl Kolloidteilchen als  
auch "Bad"-Teilchen!

Annahmen: Betrachte nur Wechselwirkung auf der  
Z-Teilchen-Ebene!

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

1 : Kolloide  
2 : Bad-Teilchen

$$H_{11} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_1} v_{11} (|R_i - R_j|)$$

H<sub>11</sub> ist der Hamiltonian der

Kolloide allein

$U_{11}$ : Wechselwirkung zw. den Kolloidteilchen

(Annahme: nur abstandsabhängig)

$$H_{22} = \sum_{i=1}^{N_2} \frac{f_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j \neq i}^{N_2} U_{22}(|r_i - r_j|)$$

$$H_{12} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} U_{12}(|r_i - r_j|)$$

Beachte:

Keiniger Größenunterschied zw. Kolloiden und Bad-Teilchen

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

⇒ In den meisten Fällen interessiert man sich  
 nur für Eigenschaften des Kolloidsystems  
 (Kristallbildung, Struktur an Grenzflächen...)

⇒ Man will einen effektiven Hamiltonian, in dem  
 nur Freiheitsgrade der ~~Teil~~ Kolloide vorkommen!

$$H^{\text{eff}}(\{P_i\}, \{R_i\})$$

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

$R_1, \dots, R_{N_1}$

effektive  
 Zweikörper-Wechsel-  
 Wirkung!

Beachte:

1) Das ist nur ein Ansatz, ~~in der~~ bei genauer  
 Herleitung findet man auch Wechselwirkungen höherer  
 Ordnung!

2) Die effektiven Wechselwirkungen sind  
typischerweise temperaturabhängig  
( "es kommt  $k_B T$  <sup>Wert</sup>  $k_B T$   $davon$   $von$  ")

→ "entropische Anteile"

---

Vorgehensweise hier

- diskutieren zunächst die wichtigsten Wechselwirkungen auf molekularer oder effektiver Ebene
- Strategien zur systemat. Herleitung von  $H_{eff}$

II. 1. Bestimmung der  
(effektiven) Wechselwirkungen

nur Ansätze, wenig Herleitung!

a) van-der-Waals-Wechselwirkung  
(vdW)

Ursprung: zeitliche  
Fluktuation in der Elektronendichte  
eines Kolloidteilchens  
→ instantanes Dipolmoment  
→ dieses erzeugt ein Dipolmoment  
im Nachbarteilchen

→ im Mittel attraktive Wechselwirkung

Wenn diese vdw-Wechselwirkung

- bei sehr kleinen Teilchen (Atome)

$$U_{\text{vdw}}(r) \sim -\frac{1}{r^6}$$

- bei endlicher Größe

z.B. zwei Kugeln mit Radius  $R$ ,  
Abstand  $r$

Idee: Integriere die atomaren vdw-Wechselwirkungen  
über die Kugelvolumina

$$\Rightarrow v_{\text{vdw}} \sim -A \int_{V_1}^{V_{\text{volumengrenze}_1}} \int_{V_2}^{V_2} \frac{1}{|r_1 - r_2|^6}$$

Hamakerkonstante

Z.B. für die beiden Körper

$$v_{\text{vdw}}(r) \sim -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln\left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2}\right) \right]$$

Bemerkung:

A typische Wert  $\sim 10^{-19} - 10^{-20} \text{ J}$

A hängt ab von den Brechungsindizes  $n_1, n_2$  der beiden beteiligten Medien

( $n_2$ : Brechungsindex des Lösungsmittels)

insbesondere gilt:

$$A=0 \quad \text{falls } n_1=n_2 \quad !!$$

Durch "index matching"

d.h. durch Wahl eines geeigneten

Lösungsmittels kann man die vdW-Anziehung

unterdrücken!

Zur Abstandsabhängigkeit:

- attraktiv

- sehr große Abstände wie  $-\frac{1}{r^6}$

- Für sehr kleine Abstände divergiert die  
vdW-Wechselwirkung!!

Die Größenordnung dieser vdW-Wechselwirkung

ist ~~viel~~  $\gg k_B T$



→ irreversible Aggregation der Teilchen

→ Stabilisierungsmechanismen

- Ladungsstabilisierung
- sterische Stabilisierung

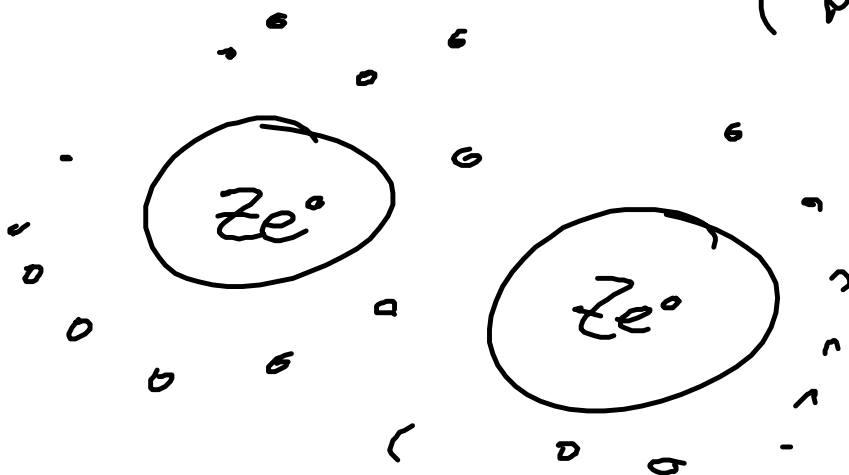
b) Wechselwirkung zw. geladene Kolloidteilchen

betrachtet  $Z$  große Kolloidteilchen mit gleichnamiger Ladung  $Ze^{\circ}$

Die Ladungszahl  $Z$  kann sehr groß sein!

$$Z = 10 - 10000$$

(Mikroton)



Frage: Was ist die effektive Wechselwirkung ~~in~~ infolge der Ladung!

Zur Wahrung der globalen Ladungsneutralität müssen die Lösungsmittelfelder ebenfalls Ladungsträger!

ein Bad-Teil der  $q e^0$

Annahme  
Setze  $q=1$

Ladungsneutralität:

$$Z \rho^{\text{Kolloid}} + q \rho^{\text{Bad}} = 0$$

$\rho^{\text{Kolloid}}$  Teilchendichte der Kolloide ( $\rho^{\text{Kolloid}} = \frac{N_K}{V}$ )  
 $\rho^{\text{Bad}}$  Teilchendichte Lösungsmittel ( $\rho^{\text{Bad}} = \frac{N_B}{V}$ )

$\Rightarrow$   $q$  und  $Z$  müsse verschiedene Vorzeichen haben!

Frage: Ladungsinduzierte Wechselwirkung  
Zw. den Kolloide?

(ohne Löseymittel:  
 $V_{\text{Ladung}}(r) \stackrel{?}{=} \text{Coulomb-Abstoßung!}$ )

$$V_{\text{Ladung}}(r) = \underbrace{Ze_0}_{\text{Ladung des Kolloids}} \underbrace{\psi(r)}_{\text{elektrost. Potential, was durch ein zweites Kolloidteilchen im Abstand } r \text{ im Bad des Löseymittels erzeugt wird.}}$$

## Debye-Hückel-Theorie:

Ausgangspunkt

Poisson-Gleichung (exakt)

$$\Delta \psi(r) = - \frac{\rho(r)}{\epsilon \epsilon_0}$$

$\rho$ : lokale Ladungsdichte

Dielektrizitätskonstante des Mediums!

$$\frac{\text{Ansatz}}{g(\underline{r})} = \sum_{\text{Species } \alpha} q_{\alpha} e^{\circ} \hat{p}_{\alpha} e^{-W_{\alpha}(\underline{r})/k_B T}$$

hier:  $\alpha = Z$

$$q_1 = Z \quad (\text{Makroion})$$

$$q_2 = q = 1 \quad (\text{Bad-Teilchen})$$

Gegenionen

$W_{\alpha}(\underline{r})$ : "effektives Feld" ~~in dem~~, das die Teilchen spüren  
(Dimension: Energie)

Konkret:

$$W_{\alpha}(\underline{r}) = q_{\alpha} e^{\circ} \psi(\underline{r})$$

Dieser Ansatz entspricht einer AA Molekularfeld- ("meanfield")

Näherung, denn

• Potential  $\psi$  wirkt wie ein effektives Feld

- Es gibt keine Korrelationsfunktion!
- Alle Spezies sind Boltzmann-verteilt!

Kombiniere:

$$\Delta \psi(\underline{r}) = - \frac{\rho(\underline{r})}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$= - \frac{e^0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \tilde{\rho}_{\alpha} e^{-q_{\alpha} e^0 \psi(\underline{r}) / k_B T}$$

„Poisson-Boltzmann-Gleichung“

⇒ Selbstkonsistenzgleichung für  $\psi(\underline{r})$

Nächstes Vorgehen: <sup>weil die daraus resultierende Energie</sup>  
 Ladungen sind nicht groß  
 gegen  $k_B T$

$$q e^{\phi} \ll k_B T$$

$\Rightarrow$  Exponentialfunktion entwickeln!

Ergebnis bis zum linearen Term:

$$\Delta \psi(r) \approx -\frac{e^{\phi}}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha}^{-1} + \frac{e^{\phi}}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha}^{-1} \frac{e^{\phi}}{k_B T} \psi(r)$$

erster Term auf der rechten Seite

ist Null wegen globaler  
 Ladungsneutralität!

$$\Delta \psi(r) \approx \chi \psi(r)$$

$$\text{mit } \lambda^2 = \frac{\sum \hat{Q}_k q_k^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{eff}}}$$

Lösung mit Randbedingung  $\psi(r \rightarrow \infty) = 0$   
 $\psi(r \rightarrow 0) = Ze_0$

elektrost. Potential:

$$\begin{aligned} \psi(r) &\stackrel{!}{=} \psi(r) \quad -r \\ &= \frac{Ze^0 e^{-\lambda r}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon N} \end{aligned}$$

→ Wechselwirkung zweier Nukleonen

$$V_{\text{Ladung}}(r) = Ze_0 \psi(r) = \frac{(Ze^0)^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \frac{e^{-\lambda r}}{N}$$

→ abgeschirmtes Coulombpotential

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_{\alpha} q_{\alpha}^2 \bar{\rho}_{\alpha} e^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T}}$$

---