

Resultierende totale Wechselwirkung
 zweier geladener Kolloidteilchen in
 einem Lösungsmittel

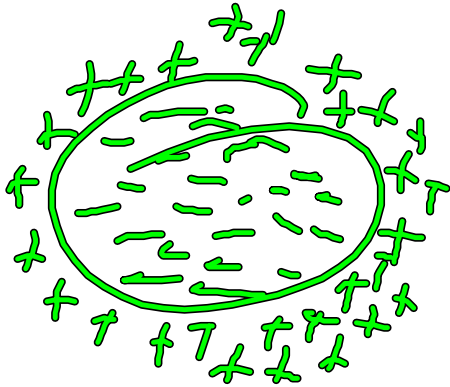
Ansatz:

Kurzstrecke
 (Zugkraft) (Volumenwechsel) Attraktion

$$z \approx 100 - 10000$$

Zugkraft! $-xR$

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



$$\chi = \sqrt{\frac{z^2 \epsilon_0^2 q^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}}$$

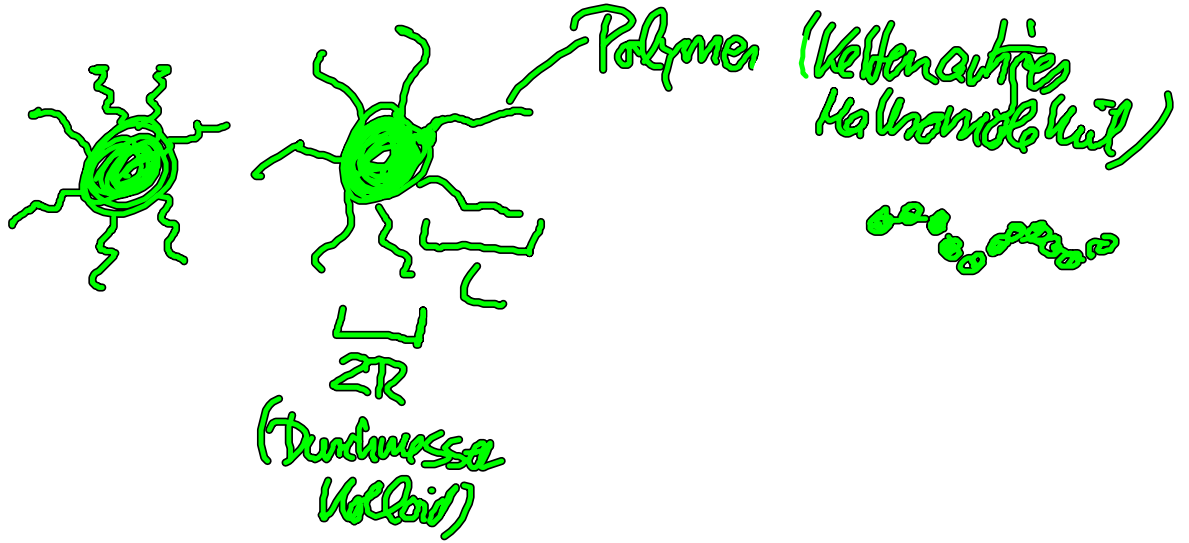
$$\tilde{z} = \frac{z\epsilon_0}{1 + \chi R}$$

Radius der Kolloid

c) "Sterische" Wechselwirkung

→ ~~ist~~ alternative Möglichkeit, die vdw-Wechselwirkungen zu unterdrücken

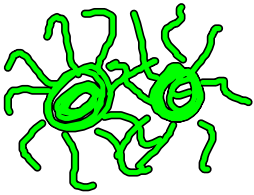
Prinzip:



Abstand der Kolloide

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

$2R \leq N \leq 2(R+L)$: Polymerschichten der Teilchen überlappen



→ Konfiguration der Polymerketten (Konfiguration) werden eingeschränkt

→ Entropie wird vermindert

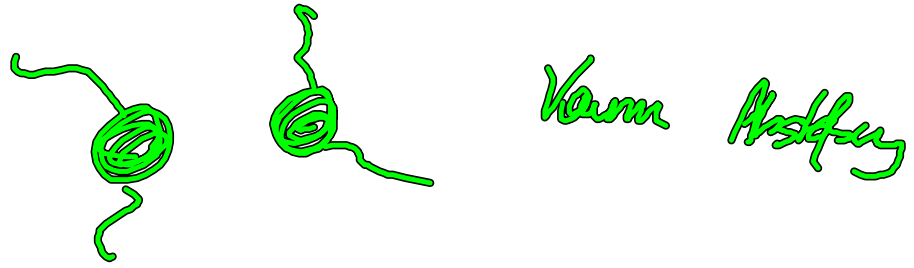
→ "entropische" oder "staische" Abstoßung

einfacher Modell-Ansatz

$$V^{\text{staisch}}(N) = \begin{cases} \infty & , N < 2(R+L) \\ 0 & , N \geq 2(R+L) \end{cases}$$

Man findet:

- Grad der Abstoßung ist beeinflussbar durch die
 Rückendichte von Polymer-Ankerpunkten auf der
 Kolloidoberfläche



aufgrund Einflusses des Lösungsmittels:

Dies beeinflusst die Fluktuation der Kette

Reichweite beeinflusst durch die Kettenlänge L !

II 2. Systematische Herleitung effektiver Hamiltonians

Ziel: Illustration der Konzepte

Siehe z.B. C.U. Licos

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

Behandlung:

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

Der Einfachheit halber:

Alle Teilchen sind
sphärisch, keine inneren
Freiheitsgrade!

voller Hamiltonian

$$H = H_{N_1} + H_{N_2} + H_{N_2}$$

Subsystem
der Kollide

$$H_{N_1} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2M} + \underbrace{V_{N_1}(\{R\})}_{R_1, \dots, R_{N_1}}$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i}^{N_1} U_{N_1}(|R_i - R_j|)$$

analog

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

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

volle Zustandssumme (kanonisch)

Konstante Größen:

T

(Temperatur)

V

(Volumen)

N_1

Teilchenzahl

Satz 1

N_2

"

Satz 2

$$Z(N_1, N_2, V, T) = \frac{\text{Trace}(\rho)}{V_1 V_2} e^{-\beta H}$$

Boltzmannfakt

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

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

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

mit $Q(..) = \frac{1}{V^{N_1}} \frac{1}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{r}_3$

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

chemische Wellenlänge

$e^{-\beta(V_{N_1} + V_{N_2} + V_{12})}$
potenzieller Anteil vor H

Ziel: Heruntergreifen der Freiheitsgrade der Seite Z (Bohr)!

definiere nun reduzierte Zustandssumme

$$Z_2(\{R\}) = \frac{V^{N_2}}{\lambda_2^{3N_2} N_2!} \underbrace{\frac{1}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r} e^{-\beta(V_{12}(\{R\}, \mathbf{r}_2) + V_2(\mathbf{r}_2))}}_{Q_2(\{R\})}$$

hängt wegen der Kolloid-Bad-Wechselwirkung (d.h. $V_{12}(\{R\}, \mathbf{r}_2)$) noch von $\{R\}$ ab

Durch Vergleich mit \textcircled{P} sieht man

$$Z(N_1, N_2, V, T) = \text{Tr}_1 \left[e^{-\beta H_1} Z_2(\{R\}) \right]$$

volle Zustandssumme $\textcircled{**}$ $\left(\text{Tr}_2 e^{-\beta(H_{12} + H_2)} \right)$

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

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

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

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

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

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

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

originaler
Hamiltonian
des Kolloids

Beitrag aus dem
Herausintegrieren des
Lösungsmittels

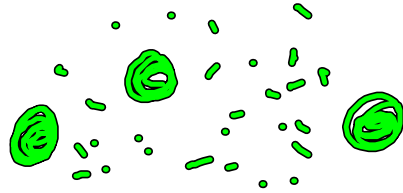
Remarken:

- Der 2. Beitrag hat drei Terme einer Helmholtz'sche freien Energie (Einerlei: $F = -k_B T \ln Z$)

Korrekter:

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

$\hat{=}$ Freie Energie der Badteilchen
in einem externen Feld, das durch die
(instantane) Konfiguration der Kolloidteilchen
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
geschuldeten Hamiltonian!)

- man sieht sofort: Abhängigkeit von $k_B T$
~~ist~~ → temperaturabhängig!

- $$-k_B T \ln z e^{-\beta(\mu_1 + \mu_2)}$$

hängt implizit ab von μ_1, μ_2, V

→ implizite Abhängigkeit von den Teilchendichten

$$p_1 = \frac{\mu_1}{V}$$

$$p_2 = \frac{\mu_2}{V}$$

Beachte:

Unsere bisherige Definition von H_{eff} ist exakt

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

Beweis: bedingte kanonische Mittelwert einer
Größe $A(\{B\}, \{R\})$

$$\langle A \rangle = \frac{\overline{V_1 V_2} e^{-\beta H}}{\overline{V_1 V_2} e^{-\beta H}} A(\{B\}, \{R\})$$

kanon. Ensemble mitlerwert

$$= \frac{\overline{V_1} A(\{B\}, \{R\}) e^{-\beta H_1} \overline{V_2} e^{-\beta(H_2+H_3)}}{\overline{V_1} e^{-\beta H_1} \overline{V_2} e^{-\beta(H_2+H_3)}}$$

benutze:

$$e^{-\beta H_{eff}} = e^{-\beta H_1} \overline{V_2} e^{-\beta(H_2+H_3)}$$

$$\rightarrow \langle A \rangle = \frac{\overline{V_1} A e^{-\beta H_{eff}}}{\overline{V_1} e^{-\beta H_{eff}}} \quad \text{q.e.d.}$$

↙ diese statistische Größen (\Rightarrow 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!

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

Ausgangspunkt:

$$H_{eff} = H_{11} - k_B T \ln T_2 e^{-\beta(H_{12} + H_{22})}$$
$$= \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} V_{ij} (|R_i - R_j|)$$

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

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

Frei Energie eines
idealen Gases aus Bad-Teilchen

$$- k_B T \ln \frac{1}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_2 e^{-\beta(V_{12}(R_1, \mathbf{r}_2) + V_{22}(\mathbf{r}_2))}$$

Konfigurationsintegral
der Bad-Teilchen im externen
Feld der Kollektive!