

6. Reale Gase, Flüssigkeiten und kolloidale Suspensionen

6.1. Die Systeme und ihre Paarpotentiale

$$V_N(\underline{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{(ij)=1}^N v(\underbrace{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}_{r_{ij}}) \quad (6.1)$$

$v(r)$... Paarpotential, Zentralkräfte

$$\underline{r}^N = \{ \underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N \}$$

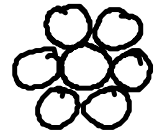
a) Gase, Flüssigkeiten

• verdünnte Gase: keine Ordnung

• dichte Gase/Flüssigkeiten: - kurzreichweitige Korrelationen

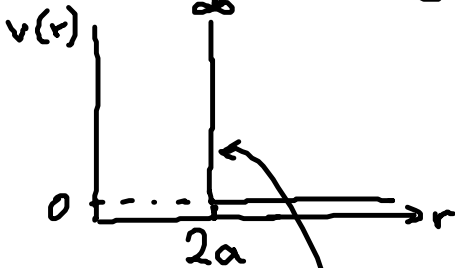
Grund: ausgeschlossenes Volumen

- Stöße



• Flüssigkeit harter Kugeln („hard spheres“)

einfachstes Paarpotential für Atome, Moleküle:



$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \quad \dots \text{ Durchmesser der Kugel} \\ 0, & r > 2a \end{cases} \quad (6.2)$$

„starke Abstoßung“ durch Überlapp der e^- -Hüllen

Bem: (i) gut, falls $v(r)$ von „hartem Kern“ („hard core“)

dominiert.

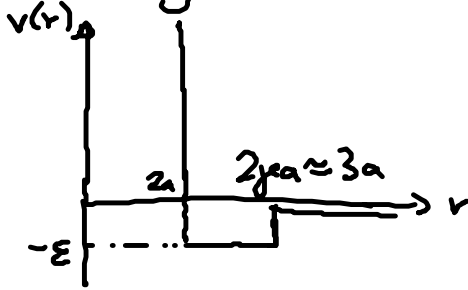
→ erzeugt kurzreichweitige Ordnung, charakt. für Flüssigkeiten

(ii) fest-flüssig Phasenübergang

kein gas-flüssig "

(iii) vielfach untersucht in Comp. Simulationen

• „Square-well“ Flüssigkeit: harte Kugel & rechteckiger Potentialtopf

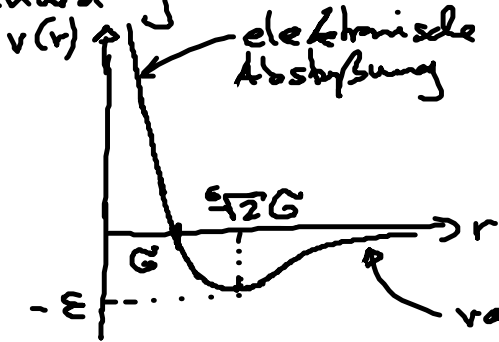


$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \\ -\varepsilon, & 2a < r < 2ya \\ 0, & r > 2ya \end{cases} \quad (6.3)$$

Bem: (i) Anziehung → gas-flüssig Phasenübergang

(ii) Comp. Simulationen

• Lennard-Jones Potential:



$$v(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \quad (6.4)$$

Bsp: Argon

$$G = 0,34 \text{ nm}$$

$$\varepsilon \approx 2,5 k_B T_r$$

Raumtemp.

Bem: (i) gut für Edelgase (Ar, Kr, Xe), kugelförmige Moleküle CH_4

(ii) das Potential für Comp. Sim.

b) Kolloidale Suspensionen

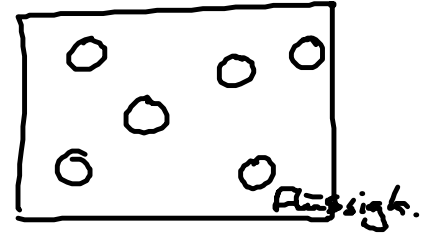
• System: kolloidale Teilchen (Radius: $a = 10\text{nm} - 1\mu\text{m}$) in Flüssigkeit

Bsp: Kunststoff / Polymer - Kugeln

Glas - "

globuläre Proteine

⋮



• Anwendung: Farbe, Tinte, Milch (Fett in Wasser), ...

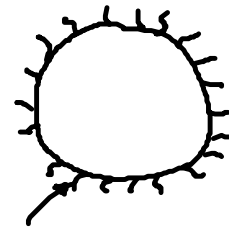
• Modell system für stat. Mechanik
atomare Systeme (im term. G.) } z.B. - interessantes Phasen-
verhalten
- Phaseübergänge

Grund: einstellbares Paarpotential

• Realisierung der Harte - Kugel Flüssigkeit:

PMMA (Polymethylmethacrylat) - Teilchen + Polymerbürste
(= Plexiglas)

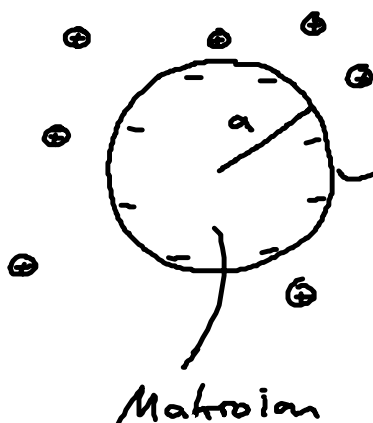
in organischer (unpolaren) Lsg. mittel



Abstoßung, hebt
van der Waals Anziehung auf

• Ladungsstabilisierte Kolloide:

Bsp: Polystyrol - Kugeln in H_2O
bekannter Kunststoff (PS)



Macroion

elektrische Doppelschicht, Dichte $\propto r^{-1}$,
Entropie \uparrow

Gegen- / Mikroion

(i) abgeschirmte elektrostatische / Coulomb-WW = Yukawa-Potential

$$V_{el}(r) = \frac{(ze)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{e^{\kappa a}}{1+\kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \text{mit } \kappa^2 = \frac{\sum_i \rho_{00i} (z_i e)^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}$$

mit $ze \dots$ effektive Ladung der Kolloide
 $\epsilon_r \dots$ dielekt. Konstante der Flüssigkeit
 Bsp: $\epsilon_r = 81$ für H_2O

(6.5)

$\kappa^{-1} \dots$ Debye-Hückel Abschirmlänge
 $z_i e \dots$ Ladung von Mikroionsart i
 $\rho_{00i} \dots$ Teilchendichte " " (weit weg vom Makroion)

Umschreibung:

führe ein: $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \dots$ Bjerrum-Länge

$$(6.5) \rightarrow \beta V_{el}(r) = z^2 \lambda_B \left(\frac{e^{\kappa a}}{1+\kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (6.6)$$

(ii) anziehende van der Waals-WW:

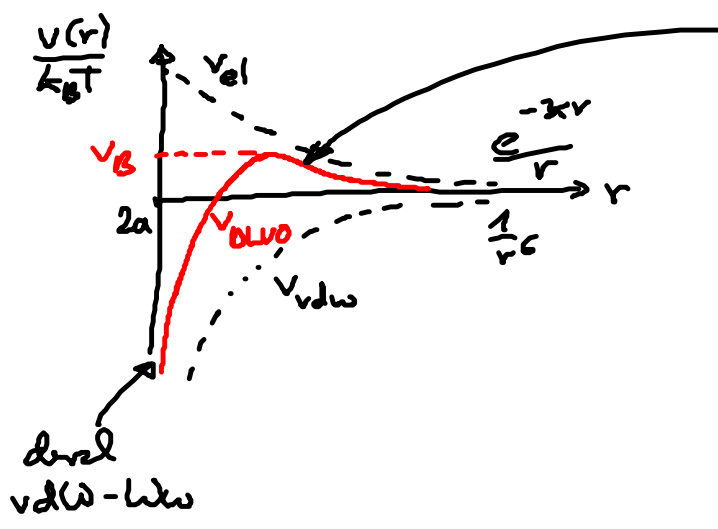
$$V_{vdW}(r) \approx -\frac{A_{eff}}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln\left(1 - \frac{4a^2}{r^2}\right) \right]$$

$$= \begin{cases} \sim -\frac{1}{r^6}, & r \gg 2a \quad \dots \text{Punktteilchen} \\ \sim -\frac{1}{r-2a}, & r \rightarrow 2a \quad \dots \text{„zwei Platten“} \end{cases} \quad (6.7)$$

$A_{eff} \dots$ Hamaker-Konstante (Materialkonstante)
 einige $k_B T$

(i) und (ii) \rightarrow DLVO-Theorie: (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)

$$V_{DLVO} = V_{el} + V_{vdw} \quad (5.8)$$



Potentialbarriere:

- stabilisiert Suspension, verhindert Koagulation der Teilchen falls $V_B \gg k_B T$
- Kontrolle von V_B durch Materialparameter