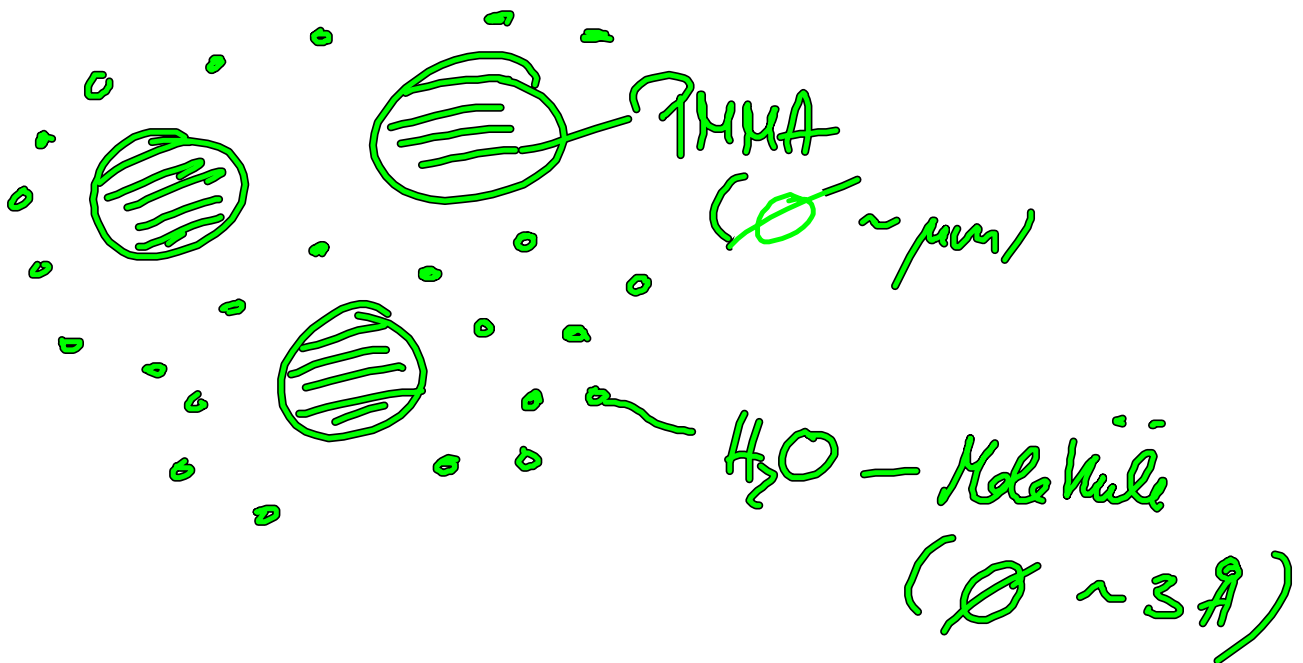


# II. Mikroskopische Modellierung von Kolloidsystemen: Effektivi Hamiltonian

---

Generell:

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



Realität:

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

PMMA-Teilchen verschiedenen Größe,  
entweder "gequollt" oder un-gequollt  
(Polydispersität  $\rightarrow$   $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ )

mikroskopische 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

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

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

# Kolloide allein

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

(Annahme: kein Abstandseffizienz)

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

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

Beachte:

Keiniger Größenunterschied zw. Kolloidteilchen und Best-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 & Grenzfläche.)

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

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

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

$R_1, \dots, R_{N_1}$

Effektiver  
 Zweikörper-Potential  
 weiter!

Beachte:

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

2) Die effektiven Wechselwirkungen sind  
typischerweise temperaturabhängig  
( "es kommt  $k_B T$  darin vor "

→ "entropische Anteile"

---

Vorgehensweise hier

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

II. 1. Potentielle Anteile der  
(effektiven) Wechselwirkungen

Nur Ansätze, wenig Herleitung!

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

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

→ im Mittel <sup>Fluktuations</sup> attraktive Wechselwirkung

Ursprung dieser 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 <sup>atomare</sup> vdw-Wechselwirkung  
über die Kugelvolumina

$$\rightarrow U_{vdw} \sim -A \int_{V_1}^{V_{\text{max}}} \int_{V_2}^{V_{\text{max}}} \frac{1}{(r_1 - r_2)^6}$$

$V_{\text{max}}$ 
Volumenintegral  
 $V_1$ 
 $V_2$

Hamakerkonstante

Z.B. für die beiden Körper

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

Bemerkung:

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

A hängt ab von den Polarisierbarkeiten  $n_1, n_2$  der beiden beteiligten Medien  
 ( $n_2$ : Polarisierbarkeit des Lösungsmittels)

insbesondere gilt:

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

Durch "index matching"

d.h. durch Wahl eines geeigneten

Lösungsmittel, kann man die vdW-Anziehung

untersuchen!

Zur Abstandshängigkeit:

- attraktiv

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

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

Die Größenordnung dieser vdW-Wechselwirkung  
ist ~~klein~~  $\gg k_B T$



→ Irreversible Aggregation der Teilchen

→ Stabilisierungsmechanismen

- Ladungsstabilisierung
- sterische Stabilisierung

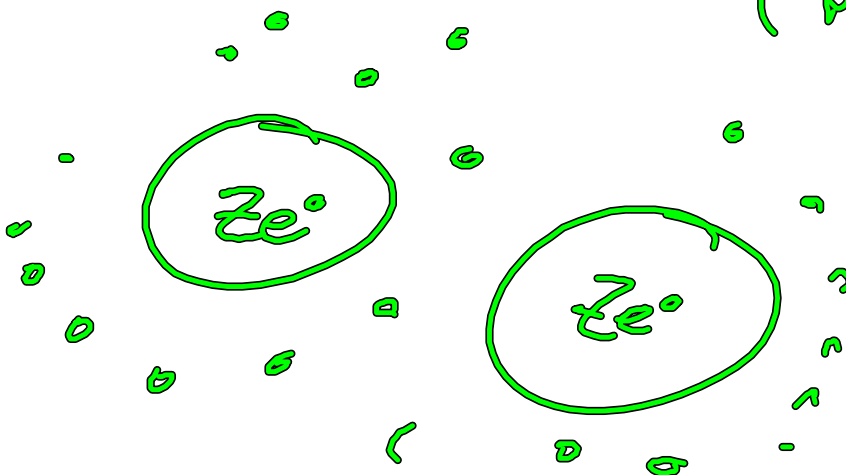
b) Weselschulky zw. geladene Kolloidteilchen

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

Die Ladungszahl  $Z$  kann sehr groß sein!

$$Z = 10 - 10000$$

(Elektronen)



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

Zur Wahrung der globalen Ladungsneutralität müssen die Lösungsmittelfelder ebenfalls Ladungsträger!

ein Bad-Feld der  $q e^0$   
 Annahme  
 Setze  $q=1$

Ladungsneutralität:

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

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

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

Frage: Ladungsinduzierte Wechselwirkung zw. den Kolloiden?

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

$$\psi_{\text{Ladung}}(r) = \underbrace{Ze^0}_{\text{Ladung des Kolloids}} \underbrace{\varphi(r)}_{\text{elektrost. Potential, was durch ein zweites Kolloidteilchen im Abstand r im Bad des Löseymittels erzeugt wird!}}$$

## Debye-Hückel-Theorie:

Anfangspunkt

Poisson-Gleichung (erweit.)

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

$\rho$ : Ladungsdichte

Dielektrizitätskonstante des Mediums!

$$\frac{\text{Ansatz}}{Z(N)} = \sum_{\text{Species } \alpha} q_{\alpha} e^{\beta \hat{p}_{\alpha}} e^{-W_{\alpha}(N)/k_B T}$$

hier:  $\alpha = Z$

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

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

Gegenionen

$W_{\alpha}(N)$ : "effektives Feld" ~~ist das~~, das die Teilchen spüren  
(Dimension: Energie)

Konkret

$$W_{\alpha}(N) = q_{\alpha} e^{\beta \psi(N)}$$

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!

Kombinierte:

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

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

„Poisson-Boltzmann-Gleichung“

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

Nächste Näherung:  
 Ladungen sind nicht groß  
 gegen  $k_B T$

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

⇒ Exponentialfunktion entwickeln!

Ergebnis bis zum linearen Term:

$$\Delta\psi(r) \approx -\frac{e^{\phi}}{\epsilon\epsilon_0} \sum q_k \hat{\rho}_k + \frac{e^{\phi}}{\epsilon\epsilon_0} \sum q_k \hat{\rho}_k \frac{e^{\phi}}{k_B T} \quad (\psi(r))$$

erster Term auf der rechten Seite

ist Null wegen globaler  
 Ladungsneutralität!

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

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

Lösung mit Randbedingung  $\psi(r \rightarrow \infty) = 0$   
 $\psi(r \rightarrow 0) = Z e_0$

elektrost. Potential.

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

→ Wechselwirkung zweier Nukleonen

$$V_{\text{Ladung}}(r) = Z e_0 \psi(r) = \frac{(Z e^0)^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \frac{e^{-\lambda r}}{N}$$

→ abgeschirmtes Coulombpotential

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_k q_k^2 \bar{\rho}_k e^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T}}$$

