Kanonische Zustandssumme (N_1, N_2, V, T)

$$Z(N_1, N_2, V, T) = \mathrm{Tr}_1 \mathrm{Tr}_2 \, e^{-\beta(H_{11} + H_{22} + H_{12})}$$

$$\mathrm{Tr}_1 \ldots = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int d\{\vec{r}\} \int d\{\vec{p}\} \ldots\ldots$$

$$= \frac{V^{N_1} V^{N_2}}{N_1! \, N_2!} \frac{1}{\lambda_1^{3N_1}} \frac{1}{\lambda_2^{N_2}} Q(N_1, N_2, V, T)$$

Konfigurationsintegral

$$\frac{1}{V^{N_1}} \frac{1}{V^{N_2}} \int d\{\vec{r}\} \int d\{\vec{r}_2\} \, e^{-\beta(V_{11} + V_{22} + V_{12})}$$

Reduzierte Zustandssumme

Definition:

$$Z_2 \equiv \mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta(H_{12}+H_{22})}$$

$$\left(= \frac{V^{N_2}}{\lambda_2^{3N_2} N_2!} \underbrace{\frac{1}{V^{N_2}} \int d\{r\}\, e^{-\beta(V_{12}+V_{22})}}_{Q_2} \right)$$

Erinnerung:

$$V_{12} = V_{12}(\{R\},\{r\}) = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} v_{12}(R_i - r_j)$$

Beachte:

Position der Kolloid

$Z_2 = Z_2(\{R\})$, da V_{12} von $\{R\}$ abhängt!

Vergleiche Def. von Z_2 mit der von Z:

$$Z = \mathrm{Tr}_1 \mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta(H_{11}+H_{22}+H_{12})}$$

$$= \mathrm{Tr}_1\left(e^{-\beta H_{11}}\, Z_2(\{R\}) \right)$$

Definiere nun den sogenannten effektiven Hamiltonian H^{eff}, der nur noch von den Freiheitsgraden der großen Teilchen abhängt, also

$$H^{eff} = H^{eff}(\{\underline{R}\})$$

$$e^{-\beta H^{eff}} \overset{!}{=} \mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta(\overbrace{H_{11}+H_{22}+H_{12}}^{H})}$$

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

$$= e^{-\beta H_{11}}\, Z_2(\{\underline{R}\})$$

Auflösen nach H^{eff}

$$\Rightarrow H^{eff} = H_{11} - \beta^{-1} \ln \mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta(H_{12}+H_{22})}$$

$$= H_{11} - \beta^{-1} \ln Z_2(\{\underline{R}\})$$

$$\boxed{H_{eff}(\{\underline{R}\},\{\underline{P}\}) = H_{11}(\{\underline{R}\},\{\underline{P}\}) - \beta^{-1} \ln Z_2(\{\underline{R}\})} \quad (*)$$

effektiver Hamiltonian, der nur noch von Freiheitsgraden des Kolloid-Subsystems abhängt!

Erinnerung: $H_{11} = \sum_{i=1} \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + H_{11}^{Wechselwirkung}$

Bemerkungen:

- H^{eff} ist eine Variation aus dem reinen Hamiltonian der Kolloide (H_{11})

und einem Beitrag aus der Integration über die Bad-Teilchen

- Dieser 2. Beitrag hat formal die Form einer Freien Energie !!

Erinnerung: $F = -k_B T \ln Z$
(Theo IV)

Helmholtz'sche Freie Energie

Van Vleck:

$-\underset{\sim}{k_B T} \ln Z_2(\{R\})$

β^{-1} $\hat{=}$ Freie Energie der Bad-Teilchen in einem "externen Potential":
Dieses wird gebildet durch V_{12} für eine instantane Konfiguration der Kolloide

denn $Z_2(\{R\}) = Tr_2\, e^{-\beta(H_{12}+H_{22})}$
$\quad H_{12} = V_{12}(\{R\},\{r\})$

$\Rightarrow$ Der effektive Hamiltonian enthält nicht nur Energie (über H_{11}), sondern auch Anteile durch Integration über (Bad-) Konfiguration

$\Rightarrow$ Anteile aus der (Konfigurations-) Entropie!

• Folgerungen:

H^{eff} ist per definitionem zustandsabhängig (im Gegensatz zu einem gewöhnlichen, von dem Energie-definierten Hamiltonian!)

a) direkte Abhängigkeit von der Temperatur

$$\ldots \; -k_B T \ln \mathrm{Tr}_2\, e^{-\frac{1}{k_B T}(H_{12}+H_{22})}$$

b) implizite Abhängigkeit von den Teilchendichten

$$\rho_1 = \frac{N_1}{V}, \quad \rho_2 = \frac{N_2}{V}$$

Begründung:

Wechselwirkung der Badteilchen untereinander und mit den Kolloiden

→ Teilchendichten beeinflussen die möglichen Konfigurationen des Bades!

Beispiel: abgeschirmte Coulomb-WW (2 geladene Kolloide im Bad von Gegenion(en))

$$V_{eff}(R) \sim \frac{e^{-\chi R}}{R}$$

mit $\chi = \chi(\rho, T)$

- Unsere Definition von H^{eff} ist <u>exakt</u> und systematisch

(Umschreiben der Zustandssumme)

$\Rightarrow$ Auch Mittelwerte von Größen, die nur die Kolloide betreffen, können exakt durch H^{eff} berechnet werden!

$A(\{\underline{P}\},\{\underline{R}\})$ (z.B. Gesamtenergie der Molekül)

$$\langle A\rangle = \frac{\mathrm{Tr}_1 \mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta(\overbrace{H_{11}+H_{22}+H_{12}}^{H})} A(\{\underline{P}\},\{\underline{R}\})}{\mathrm{Tr}_1\mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta H}}$$

$$= \frac{\mathrm{Tr}_1\left(A\, \mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta H}\right)}{\mathrm{Tr}_1\mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta H}} = \frac{\mathrm{Tr}_1\left(A\, e^{-\beta H_{11}}\, \mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta(H_{12}+H_{22})}\right)}{\mathrm{Tr}_1 e^{-\beta H_{11}}\left(\mathrm{Tr}_2\, e^{-\beta(H_{12}+H_{22})}\right)}$$

Erinnerung:

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

$$\Rightarrow \langle A\rangle = \mathrm{Tr}_1\, A\, e^{-\beta H^{\mathrm{eff}}}$$

$\mathrm{Tr}_1\, e^{-\beta H_{eff}}$