

Wn:

Def. effektive Hamiltonian:

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

"Ausspannen"
(Auszug) der
Freiheitsgrade des Bads

$$= e^{-\beta H_{11}} \underbrace{\text{Tr}_Z e^{-\beta (H_{12} + H_{22})}}_{Z_Z(\beta)}$$

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

$$= H_{11}(\{R\}, \{P\}) - k_B T \ln Z_Z(\beta)$$

- direkte Abhängigkeit von T !!

(Zeigt "entropische
Charakter")

— indirekte Abhängigkeit von $S_2 = S_{\text{Kollid}}$

$$S_2 = S_{\text{Bad}}$$

Erinnern:

$$\left(\overline{\text{Tr}}_2 e^{-\beta(H_{12} + H_2)} \right)$$

$$-\beta \sum_{\text{paar}} \left(U_{12} + U_{22} \right)$$

Paar-Wechselwirkung

$$\approx \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_2 e^{-\beta H_{\text{eff}}}$$

man kann zeigen:

$$\langle A(\{R\}, \{P\}) \rangle = \dots = \frac{\overline{\text{Tr}}_1 A e^{-\beta H_{\text{eff}}}}{\overline{\text{Tr}}_1 e^{-\beta H_{\text{eff}}}}$$

Bisher alles exakt!!

Aber: Exakte Ausintegrieren ist meist nicht möglich \rightarrow Näherung

Ausgangspunkt:

$$H_{\text{eff}} = H_{11} - \frac{1}{\beta} \ln \overline{\text{Tr}}_2 e^{-\beta(H_{12} + H_2)}$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} v_{ij} (R_i - R_j)$$

$$- k_B T \ln \left(\frac{V^{N_2}}{\Lambda^{3N_2} N_2!} \right) - k_B T \ln \frac{1}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{N_2} e^{-\beta \sum_{i < j} v_{ij} (R_i - R_j)}$$

Freie Energie eines idealen Gases aus Bad-Teilchen!

Konfigurationsintegral der Bad-Teilchen im externen Feld (V_2) der Kolloide

Näherung des letzten Terms durch eine Entwicklung in "Many-body" (Virialentwicklung!)

Systematisch durchgeführt in

M. Dijkstra, R. van Roij, R. Evans

Phys. Rev. E, 59, 5744 (1999)

Zu berechnen:

$$-k_B T \ln Q_2(\mathcal{R}_2) = -k_B T \ln \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{N_2} e^{-\beta \sum_{i < j} v_{ij} (R_i - R_j)}$$

$$= -\beta \frac{\Lambda}{2} \sum_{i < j} v_{ij} (R_i - R_j)$$

xo

führe ein:

$$f_{ij} = e^{-\beta U_{12}(|R_i - R_j|) - 1}$$

Mayer-f-bond

$$g_{ij} = e^{-\beta U_{22}(|r_i - r_j|) - 1}$$

$$\Rightarrow -k_B T \ln Q_2 = -k_B T \ln \frac{1}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{N_2}$$

"kanonisch"

$$\prod_{i=1}^{N_1} \prod_{j=1}^{N_2} (1 + f_{ij}) \prod_{k=1}^{N_2} \prod_{l=1}^{N_2} (1 + g_{kl})$$

Ein Faktor zu handhaben.

"semi-großkanonisches Ensemble"

$$\frac{e^{-\beta(U_{12} + U_{13} \dots U_{21} + U_{23} \dots)}}{\prod_{i=1}^N \left(\prod_{j \neq i} \dots \right) \dots}$$

\Rightarrow Die Teilchenzahl N_2 ist nicht fest, sondern fluktuiert (Bad ist ein "Reservoir")

⇒ Mittelwert $\langle U_2 \rangle$ wird bestimmt durch
das chem. Potential μ_2 !

$$-k_B T \ln Q_2(\{R\}) \rightarrow -k_B T \ln W_2(\{R\})$$

$$\text{mit } W_2 = \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{(e^{\beta \mu_2})^{N_2}}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{N_2} \left(\prod_{i=1}^{N_1} \prod_{j=1}^{N_2} \dots \right)$$

entwickle nun $-k_B T \ln W_2$
in Potenzen der "Fugazität" $e^{\beta \mu_2}$
und sichere die Terme

("Virial-Entwicklung")

Beach: $e^{\beta \mu_2} \leftrightarrow \rho_2$

Was kommt heraus?

(Dijkstra et al.
PRE 1995)

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2M} \quad \left(\begin{array}{l} \text{in niedrigster} \\ \text{Ordnung} \end{array} \right)$$

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

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} \tilde{v}_2 (|R_i - R_j|, S_1, S_2, T)$$

$$+ Q_0(S_1, S_2, T) + \text{Tripel} + \text{höhere Beiträge!}$$

Term nullter
Ordnung (Freie Energie
eines idealen Gases
aus Bad-Feld)

mit $\tilde{v}_2 (|R_i - R_j|; S_1, S_2, T)$ ^{Kolloid-Position}

$$\sim -k_B T \ln \left\langle e^{-\sum_{k=1}^{N_2} v_{12}(R_i - \underline{r}_{k1})} \right\rangle$$

$$\times e^{-\sum_{k=1}^{N_2} v_{12}(R_j - \underline{r}_{k1})}$$

Mittelwert über die Bad-Teilchen

→ Zustandsabhängig!

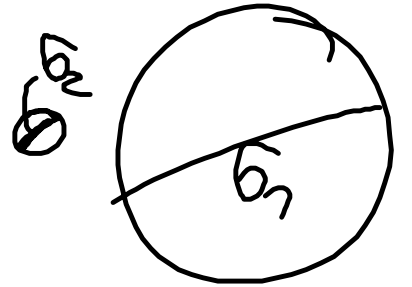
II.3, Anwendung: Entropische Attraktion

Betrachte den Fall, dass beide Teilchen starke Kugeln sind

$$U_{11} = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1 \\ 0, & r > \sigma_1 \end{cases}$$

$$U_{22} = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_2 \\ 0, & r > \sigma_2 \end{cases}$$

$$U_{12} = \begin{cases} \infty, & r < \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right) \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

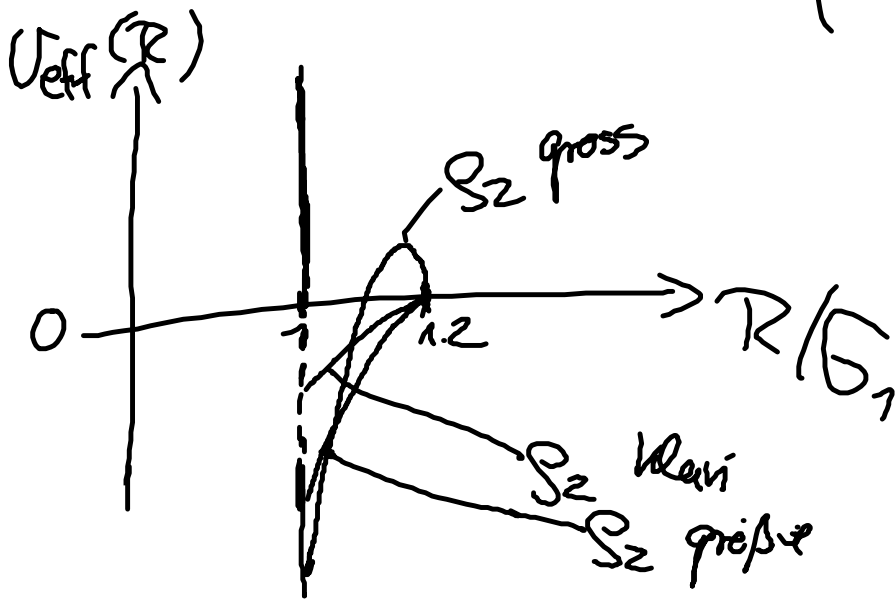


$$q = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \ll 1$$

Für diesen Fall kann \tilde{U}_2 mit

großer Genauigkeit bestimmt werden!

(Dijkstra et al.
PRE, 1999)



$$q = 0.2$$

$$U_{\text{eff}}(R) = U_{11}^{\text{Hartree-Kugel}}(R) + \tilde{U}_2(R), \quad R = |R_1 - R_2|$$

man sieht:

- U_{eff} hat die Reichweite

$$\frac{B_1 + B_2}{B_1} = 1 + q$$

- U_{eff} ist attraktiv für sehr kurze Abstände

→ „entropische Attraktion“

(obwohl die zugrundeliegenden Wechselwirkungen alle repulsiv sind!)

- Die Stärke der Attraktion nimmt zu mit der Dichte des Bodens!