

Bisher alles exakt!

Aber: Exakte Auswertungen meist nicht möglich...!
 → Näherungen

Ausgangspunkt:

$$H_{\text{eff}} = H_{11} - k_B T \ln \int d\mathbf{r}_2 e^{-\beta(H_{12} + H_{22})}$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} U_{11}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$$

$$- k_B T \ln \left(\frac{V^{N_2}}{\Lambda^{3N_2} N_2!} \right) - k_B T \ln \int d\mathbf{r}_2 e^{-\beta(V_{12} + V_{22})}$$

Freie Energie eines
idealen Gases aus
Bad-Teilchen:
 $\frac{F(z)}{T_{id}}$

Konfigurationsintegral der
Bad-Teilchen im externen
Feld (V_{12}) der Kollektoren
 $Q_2(N_2)$

Näherung durch enge Entwicklung in Mayer-f-funktion
 (viral entwickelung!)

M. Dijkstra, R. van Roij, R. Evans
 Phys. Rev. E 59, 5744 (1999)

$$\Rightarrow -k_B T \ln Q_2(\underline{R}_3)$$

Beitrag zur effektiven
Zweiteilchen-Wechselwirkung

$$= Q_0(\underline{g}_1, \underline{g}_2, T) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} \hat{U}_2(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|; \underline{g}_1, \underline{g}_2, T)$$

+ Triplet- und höhere Beiträge !!

Beitrag, der nicht von den (Kollord-) Koordinaten,
aber vom Zustand abhängt!
("Volumeneffekt")

aufpassen: Bezug zum ursprünglichen
(Teil-)Hamiltonian H_{12} :

Erinnerung:

$$H_{12} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} U_{12}(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|)$$

$$\hat{U}_2(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|; \underline{g}_1, \underline{g}_2, T) \sim -k_B T \ln < e^{-\beta U_{12}(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|)} >$$

$$\sim -k_B T \ln < e^{-\beta \left(\sum_{k=1}^{N_2} (U_{12}(|\underline{R}_i - \underline{R}_k|) + U_{12}(|\underline{R}_j - \underline{R}_k|)) \right)} >$$

(Mittelwert über die Bad-Teilchen!
Zustandsabhängig!)

→ Gesamter effektiver Hamiltonian:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} \left(U_{11}(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|) + \hat{U}_2(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|; \underline{g}_1, \underline{g}_2, T) \right)$$

effektive Paar-Wechselwirkung

+ $Q_0(\underline{g}_1, \underline{g}_2, T)$ + Triplet-Beiträge

Zusatz Informationen
Zu den Rechnungen

von Dijkstra, Roij, Evans

(PRE 59, 5744, 1995)

zu berechnen:

$$e^{-k_B T \ln Q_2(\{R\})}$$

$$\rightarrow -k_B T \ln \frac{1}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{N_2} e^{-\beta (V_{12}(\{R\}, \{r\}) + V_{22}(\{r\}))}$$

Erinnerung:

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

$$V_{22} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j \neq i}^{N_2} v_{22}(|r_i - r_j|) = \sum_{i < j}^{N_2} v_{22}(|r_i - r_j|)$$

führe ein:

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

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

Mayer
Funktionen

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

$$= -k_B T \ln \frac{1}{V^{N_2}} \int d\{r\} \prod_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} (1 + f_{ij}) \sum_{k \neq l} (1 + g_{kl})$$

-256-

Einfacher zu behandeln im "semi-großkanonisch" Ensemble
d.h. N_2 ist nicht fest, sondern fluktuierend
Mittelwert $\langle N_2 \rangle$ bestimmt durch chem. Potential μ_2

$$\Leftrightarrow -k_B T \ln Q_2 \rightarrow -k_B T \ln W_2$$

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

entwickle dann $-k_B T \ln W_2$ in Potenzen der
Fugazität $z_2 \sim e^{\beta \mu_2}$ und setze die Terme
(unialentwickeln)

II.3. Anwendung 1) Entropische Attraktion

Betrachte den Fall, dass beide Seiten harte Kugeln sind

$$\rightarrow \sigma_{11} = \begin{cases} \infty, & r < b_1 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\sigma_{22} = \begin{cases} \infty, & r < b_2 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\sigma_{12} = \begin{cases} \infty, & r < \frac{b_2 + b_1}{2} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$



$$q = \frac{b_2}{b_1}$$

typische Kolloidsysteme: $q \ll 1$

Ein harte Kugeln kann $\tilde{U}_2(\overbrace{R_{ij}}^{R_{ij}})$ mit großer Genauigkeit berechnet werden analytisch (!)

$$\tilde{U}_2(R_{ij}) = \begin{cases} -\frac{(1+q)}{2q} \left[3x^2 \eta_e^m + (9x + 12x^2) (\eta_e^m)^2 + (36x + 30x^2) (\eta_e^m)^3 \right], & -1 < x < 0 \\ 0, & x > 0 \end{cases}$$

mit

$$x = \frac{R_{ij} - (b_1 + b_2)}{b_2}$$

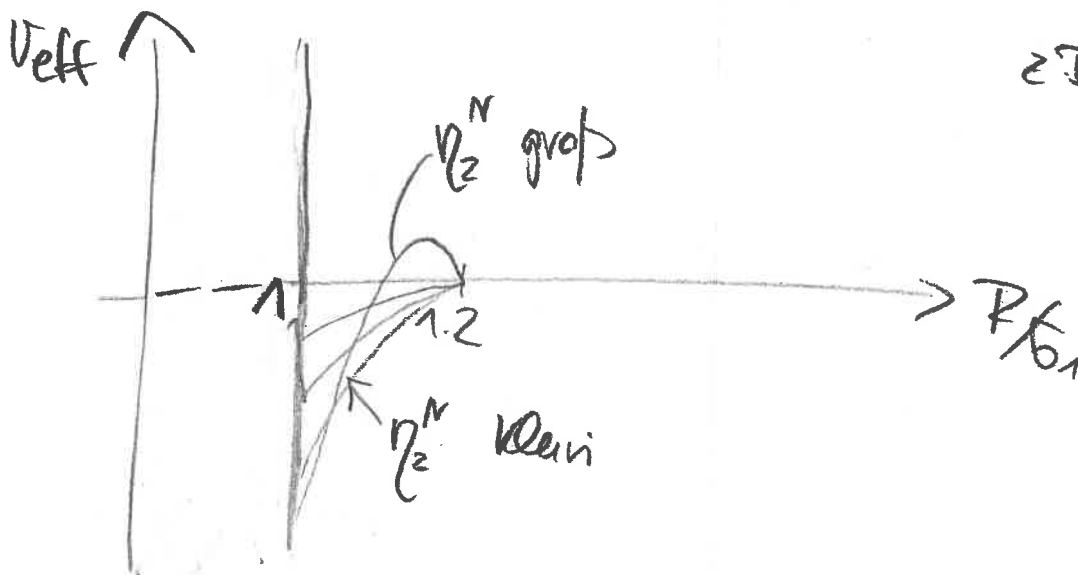
$$\text{und } \eta_2^N = \frac{\pi}{6} \sqrt{b_2^3} S_2^N$$

mittlere Dichte von Teilchen der Sorte 2 im Reservoir

(Erinnerung: Wir sind in "semi-großkanon. Ensemble")

totale effektive Wechselwirkung

$$U_{\text{eff}}(R) = U_{11}^{\text{Harte-Kugel}}(R) + \hat{U}_2^N(R)$$



z.B. $q = 0.2$

man sieht

- ϵ_{eff} hat die Reichweite $\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1} = 1 + 9$
- ϵ_{eff} ist attraktiv für sehr kurze Abstände

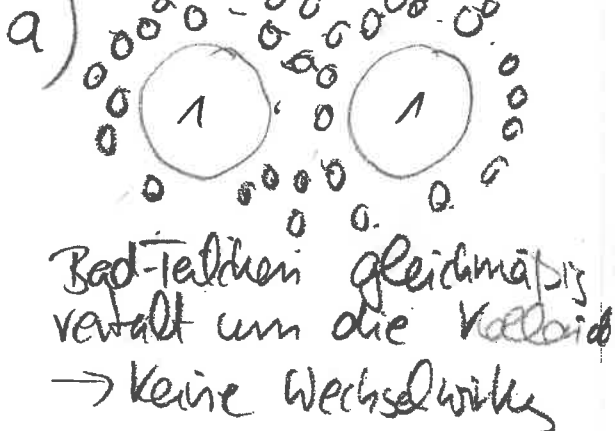
— obwohl die zugrundeliegenden
 mikroskop. Wechselwirkungen (Henk-Kugel-Potential)
 rein repulsiv sind !!!

→ „entropische Attraktion“

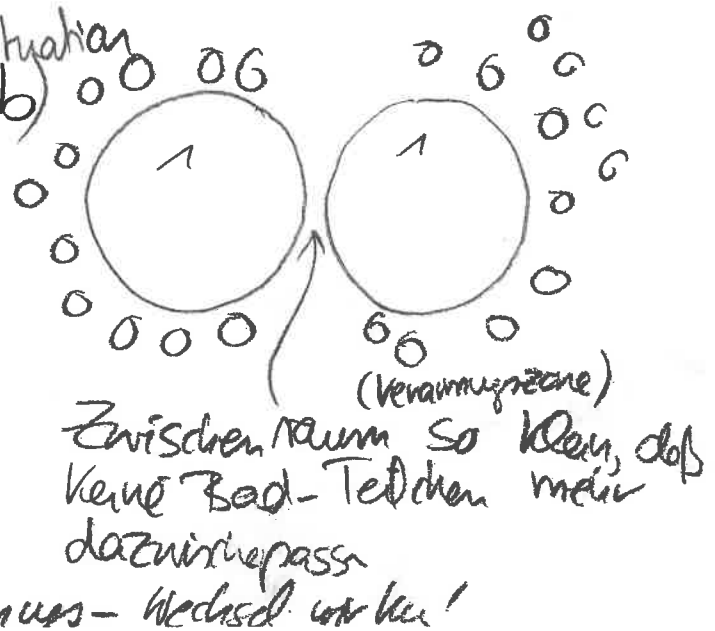
- Die Stärke der Attraktion hängt von der
 Bad-Dichte ρ_2^* ab

Anschauliche Erklärung der Attraktion

Situation



Situation



Situation b)

"Freies Volumen" für die Bad-Teilchen (relativ zum Gesamtvolumen) ist größer als in Situation a)!

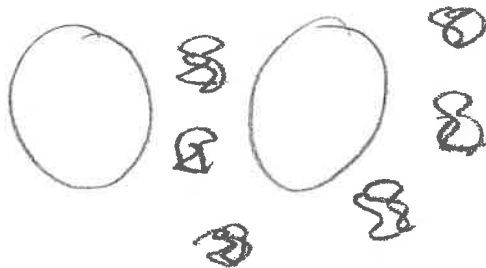
⇒ Konfigurationsentropie des Bades nimmt zu

→ attraktive Wechselwirkung!
(*"Verarmungwechselwirkung"*)

Alternative Interpretation:

Zugehörige Reale Systeme: ?

⇒ Kolloid-Polymer-Mischungen



z.B.

- $R_1 \approx 3 \mu\text{m}$ (Polystyrol)
- $R_2 \approx 150 \text{ nm}$ (Polyethylenoxid)

Kleine Kugeln sind Polymerknäuel

typisch: $q \approx 0.05$

Verarmungwechselwirkungen sind experimentell messbar

→ Total internal reflection microscopy (TIRM)

z.B. D. Rudhard, C. Becheringer, P. Leiderer PRL (1998)