

- 18a)

- Das hier abgeleitete Potential ist Beispiel eines effektiven Potentials, das durch Herunterspringen \uparrow magnos

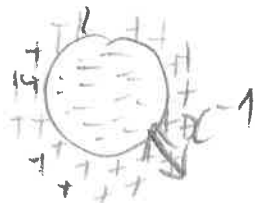
Von Truhegraden (hier: Gegenionen) entsteht!
 Lösungsmittel geht nur über die Hufe x^2 ein!!

→ wird später nochmal ordentlich im Rahmen der DFT gemacht

(Resultierender Ausdruck sieht noch etwas anders aus!)
 $\text{exakte } Z \rightarrow \tilde{Z} = Z \exp(\alpha R) / (1 + \alpha R)$

- Die Länge α^{-1} heißt Debye-Länge,

Interpretation: α^{-1} ist ein Maß für die Dicke der (Ionen-)wolke um ein Teilchen

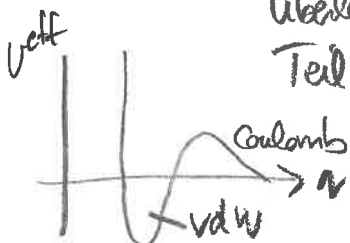


- Resultierende totale Wechselwirkung

$$V_{\text{eff}}(r) = V^{\text{rep}}(r) + V_{\text{vdW}}(r) + \frac{(\tilde{Z}e_0)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_N} e^{-\alpha r}$$

Repulsion bei Überlappung der Teilchen

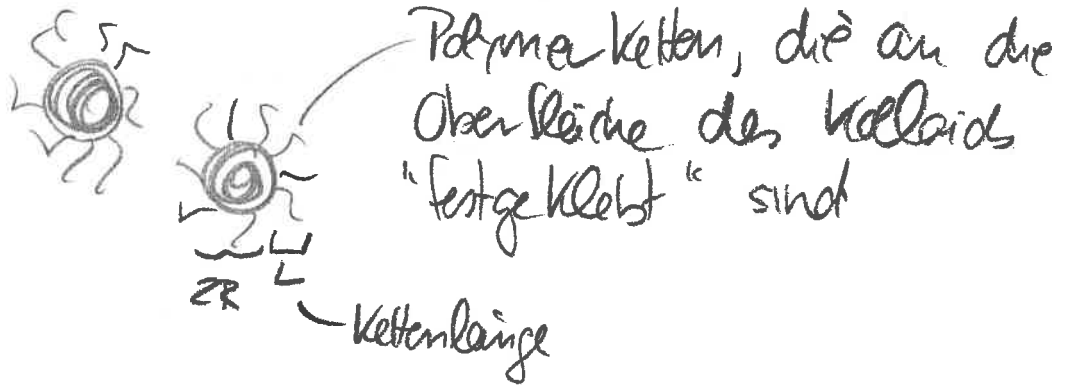
sogenannte Derjaguri-Landau-Vernoy-Orebek (DLVO) Wechselwirkung



c) Sterische Wechselwirkung

→ weitere Möglichkeit, die vdW-Wechselwirkung zu unterdrücken

Prinzip:



Abstand der Kolloide

$N > 2(R+L)$: keine Wechselwirkung

$2R \leq N \leq 2(R+L)$:

⇒ Polymerketten der Teilchen überlappen
→ Rücknahme der Polymerketten werden eingeschränkt

⇒ entropische (oder sterische) Abstoßung!

- Grad dieser Abstoßung ist beeinflussbar durch die Rückweite von Polymer-Anheftungspunkten auf der Kolloidoberfläche (sowie durch das Lösungsmittel: Dies betrifft, wie stark die Polymerketten zurückweichen !!)
- Reichweite beeinflussbar durch die Kettenlänge L



— 18c) —

- Modellierung der sterischen Repulsion typischerweise über Hart-Kugel-Potential

$$U(N) = \begin{cases} \infty & , N < 2(R_1 + R_2) \\ 0 & , N > 2(R_1 + R_2) \end{cases}$$

II.2. Mikroskopische Herleitung effektiver Hamiltonians

Ziel hier: Illustration des Konzepts!

(s. z.B. CN, Likos, Phys. Rep. 348, 267 (2004))

→ Betrachte 2-Komponentiges System aus großen Kolloidteilchen (Satz 1) und kleinen Lösungsmittelteilchen (Satz 2).

Alle Teilchen sind sphärisch und haben keine inneren Freiheitsgrade!

→ voller Hamiltonian:

$$H = H_{11} + H_{22} + H_{12}$$

mit $H_{11} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2M} + V_{11}(\{R\})$ abgehörte Potentiale

Satz der Positionen der Kolloidteilchen

analog..

$$H_{22} = \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2m} + V_{22}(\{r\})$$

$$\sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i}^{N_1} U_{11}(|R_i - R_j|)$$

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

Ziel: Konstruktion des Wechselwirkungsanteils des effektiven Hamiltonians der Kolloide im "Bad" der Lösungsmittelteilchen

Zunächst: Volle Zustandssumme (Kanonisch)

$$Z(N_1, N_2, V, T) = \underbrace{\frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \frac{1}{h^{3N_2} N_2!}}_{\substack{\text{schonisch} \\ T_1, T_2, \dots \\ \text{(Spurbildg.)}}} \int d^3P_1 \int d^3p_2 \int d^3R_1 \int d^3R_2 \times e^{-\beta(H_{11} + H_{12} + H_{22})}$$

(mit Abkürzung $\int d^3R_1 = \int d^3R_1 \int d^3R_2 \dots \int d^3R_{N_i} \quad d\tau_i \int d\tau_j$)

Ausklammern der Impuls-Integrationen (Gauß-Integrale!)

$$\Rightarrow Z(N_1, N_2, V, T) = \frac{V^{N_1} V^{N_2}}{N_1! N_2!} \frac{1}{\lambda_1^{3N_1}} \frac{1}{\lambda_2^{3N_2}} \underbrace{Q(N_1, N_2, V, T)}_{\text{Konfigurationsintegral}}$$

(*)

mit

$$Q(N_1, N_2, V, T) = \frac{1}{V_1^{N_1}} \frac{1}{V_2^{N_2}} \int d^3R_1 \int d^3R_2 \dots e^{-\beta(V_{11}(dR_1) + V_{22}(dR_2) + V_{12}(dR_1, dR_2))}$$

Zellmembran
enthält nur potentielle
Energie in Epouh!

definiere nun reduzierte Zustandssumme bzw. Konfigurationsintegral

$\hat{=}$ integriere nur über das "Bad"

$$Z_2(d\mathcal{R}_3) \equiv \frac{V^{N_2}}{\Lambda_2^{3N_2} N_2!} \underbrace{\frac{1}{N_2^{N_2}} \int d\mathcal{R}_3 e^{-\beta(V_{12}(\mathcal{R}_3, \mathcal{R}_3) + V_{22}(\mathcal{R}_3))}}_{Q_2(d\mathcal{R}_3)}$$

hängt wegen der Wechselwirkung V_{12} noch von \mathcal{R}_3 ab!

beachte: ^{äquivalent kann man schreiben:}
 $Z_2 = \text{Tr}_2 e^{-\beta(H_{12} + H_{22})}$

Durch Vergleich mit (*) sieht man:

$$Z = Z(N_1, N_2, V, T)$$

$$= \text{Tr}_1 \left[e^{-\beta H_{11}} \underbrace{Z_2(d\mathcal{R}_3)}_{\text{Tr}_2 e^{-\beta(H_{12} + H_{22})}} \right]$$

definiere nun den sog. effektiven Hamiltonian, der nur von den Freiheitsgrade der großen Teilchen abhängen soll

$$\begin{aligned} e^{-\beta H_{\text{eff}}} &= \text{Tr}_2 e^{-\beta (H_{11} + H_{12} + H_{22})} \\ &= e^{-\beta H_{11}} \text{Tr}_2 e^{-\beta (H_{12} + H_{22})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow H_{\text{eff}} &= H_{\text{eff}}(\mathcal{R}_3) \\ &= H_{11}(\mathcal{R}_3) - N^{-1} \ln \text{Tr}_2 (e^{-\beta (H_{12} + H_{22})}) \end{aligned}$$

$$H_{\text{eff}}(\mathcal{R}_3) = H_{11}(\mathcal{R}_3) - k_B T \ln Z_2(\mathcal{R}_3)$$

effektiver Hamiltonian der Kolloidteilchen

Bemerkungen:

- man sieht: H_{eff} ist eine Kombination aus dem reinen Hamiltonian der Kolloide und einem $k_B T$ Beitrag aus der Integration der Bad-Teilchen

- Dieser 2. Beitrag hat die Form einer freien Energie! (Erinnerung: $F = -k_B T \ln Z$)
Theo. Phys. IV

Konkret:

$-k_B T \ln Z_2(\lambda R_3) \stackrel{\wedge}{=} \text{freie Energie der Badteilchen}$
 $\underbrace{\quad}_{T_{1/2} e^{-\beta(H_{1/2} + H_2)}}$
 in einem externen Potential, das durch die instantane Konfiguration der Kollektivteilchen bestimmt ist!

nämlich V_{12}

⇒ Der effektive Hamiltonian enthält also nicht nur Energie(n), sondern auch Anteil aus der (Konfigurations-) Entropie!

- Folgerung:

H_{eff} ist "zustandsabhängig", denn:

im Gegensatz zu gewöhnlichen Hamiltonians!

- direkte Abhängigkeit von $k_B T$
- implizite Abhängigkeit von den Dichten ρ_1, ρ_2

Beispiel:
DLVO-Potential: $\chi(x, y, z)$

→ diese bestimmen die mögliche Konfiguration der Bad-Teilchen!

- Unsere bisherige Definition von H_{eff} ist exakt (umschreiben der Zustandssumme)

→ auch Mittelwerte von Größen, die die Vollbild-Teilchen betreffen, bleiben exakt erhalten!

Beweis:

betrachte den Mittelwert einer Größe $A(\underline{P}_3, \underline{R}_3)$

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr}_1 \text{Tr}_2 e^{-\beta(\frac{H_{11} + H_{12} + H_{22}}{H})} A(\underline{P}_3, \underline{R}_3)}{\text{Tr}_1 \text{Tr}_2 e^{-\beta H}}$$

$$= \frac{\text{Tr}_1 A(\underline{P}_3, \underline{R}_3) \text{Tr}_2 e^{-\beta H}}{\text{Tr}_1 \text{Tr}_2 e^{-\beta H}}$$

$$= \frac{\text{Tr}_1 A e^{-\beta H_{11}} \text{Tr}_2 e^{-\beta(H_{12} + H_{22})}}{\text{Tr}_1 e^{-\beta H_{11}} \text{Tr}_2 e^{-\beta(H_{12} + H_{22})}}$$

$$= \frac{\text{Tr}_1 A e^{-\beta H_{\text{eff}}}}{\text{Tr}_1 e^{-\beta H_{\text{eff}}}}$$

q.e.d.!

diverse statische Größen, wie etwa

⇒ Dichteten, Kondensationsfunktion, Druck können direkt über H_{eff} berechnet werden