

Effektive Wechselwirkung

Beispiel 1) Binäre Mischung aus grossen (Kolloid-) Teilchen und kleinen (Bad-) Teilchen  
 Beide Seiten sind harte Kugeln mit Diameter (Diameter)  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$

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

Ausintegrieren der Freiheitsgrade der Bad-Teilchen!

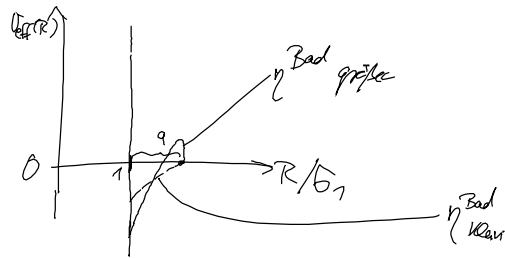
effektive Wechselwirkungspotential

$$V_{\text{eff}}(R) = V_{11}^{\text{Harte Kugel}}(R) + \tilde{V}_2(R)$$

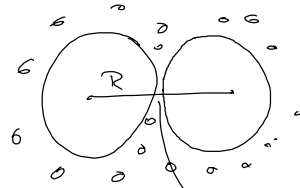
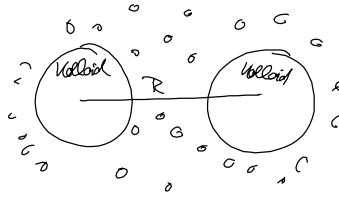
(Abstand zweier Kolloidteilchen)

Zustandsabhängig (dichteabhängig!)

"Entropische Attraktion"



- Reichweite gegeben durch  $q$
- Effektive Attraktion hängt ab von  $\eta$  Bad



meistens z.B. Kolloid-Polymermischung

③ "kleiner" Teilchen

Bad-Teilchen passen meist mehr dazwischen!  
 → effektive Attraktion.

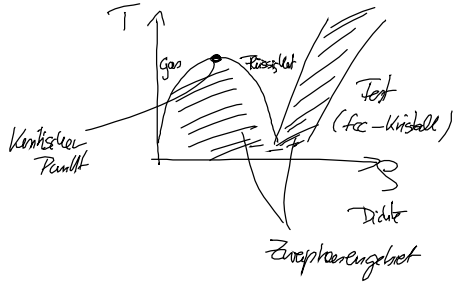
Auswirkung auf das Verhalten?

Entropische Attraktion kann einen Kondensationsähnlichen Phasenübergang erzeugen!

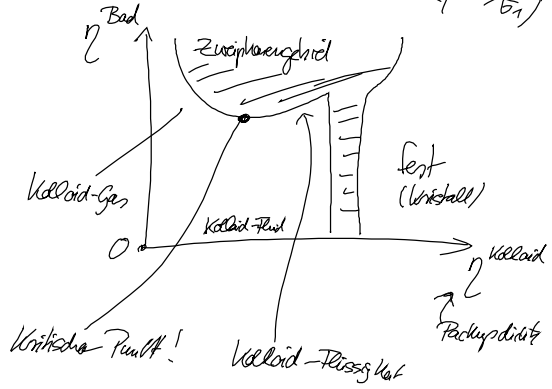
P. Bolhuis et al. Phys. Rev. Lett. (2002)

Monte-Carlo Simulation

Ermengung: Kondensiert in einer atomaren Phase  
z.B. Leonard-Jones Fluid

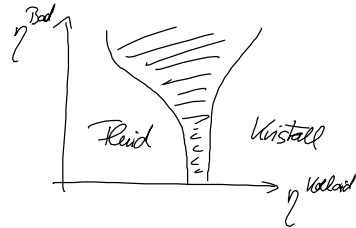


Kolloidales System mit  
größerem Wert der Größenverhältnisse  $q$   
( $q = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ )



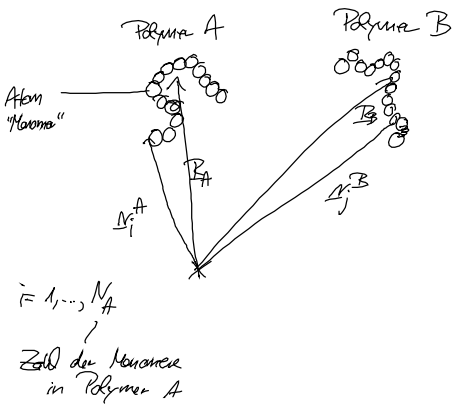
Dichte der Bad-Teilchen  
= Inverse Temperatur!

Verringerung von  $q \rightarrow$  Verringerung der Reichweite der entropischen Attraktion.  
Bei zu kleinem  $q$  verschiebt der Kritische Punkt!



II.4. Beispiel 2): Effektive Wechselwirkung zwischen zwei großen Makromoleküle

Betrachte 2 Makromoleküle (z.B. lineare Polymere)



$R_A, R_B$  Schwerpunkt der beiden Polymer!

$j = 1, \dots, N_B$

Theorie:  
z.B. harmonische (Feder-) Potential

Voller "mikroskopische" Hamiltonian  
(auf der Ebene aller Atome)

Bindungen zw. den Atomen innerhalb jedes Polymer

$$H = \frac{\mathbf{P}_A^2}{2M_A} + \frac{\mathbf{P}_B^2}{2M_B} + H_{\text{internal},A}^{\text{kin}} + H_{\text{internal},B}^{\text{kin}} + \underbrace{H_{\text{Bond},A}^{\text{Bond}} + H_{\text{Bond},B}^{\text{Bond}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} V(N_i^A - N_j^B)}_{\substack{\text{Kinetische Energie aus} \\ \text{den inneren (atomaren)} \\ \text{Freiheitsgraden}}} + \dots$$

Kinetische Energie der Schwerpunkt  
Kin. Energie aus den inneren (atomaren) Freiheitsgraden  
z.B. Lennard-Jones  
oder einfach: harte Kugeln...

Notation: Alle Atomposition können durch die Schwerpunkt und Relativkoordinaten ausgedrückt werden!

$$N_i^{A(B)} = \mathbf{R}_{A(B)} + \mathbf{q}_i$$

Kanonische Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \frac{1}{N_B! h^{3N_B}} \int d\mathbf{R}_A \int d\mathbf{R}_B \int d\mathbf{q}_1^A \dots \int d\mathbf{q}_{N_A}^A \int d\mathbf{q}_1^B \dots \int d\mathbf{q}_{N_B}^B e^{-\beta V}$$

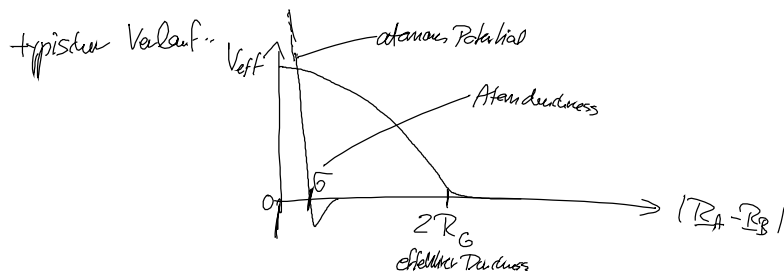
Ziel: Herausintegrieren der "inneren" Freiheitsgrade  $\mathbf{q}_i^A, \mathbf{q}_j^B$   
(atomare Relativpositionen)

(Motivation: Atome sind viel ~~kleiner~~ kleiner als der mittlere Durchmesser der ganzen Polymer, und sie bewegen sich sehr viel schneller!)

$$e^{-\beta H_{\text{eff}}(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)} := \int d\mathbf{q}_1^A \dots \int d\mathbf{q}_{N_A}^A \int d\mathbf{q}_1^B \dots \int d\mathbf{q}_{N_B}^B e^{-\beta V(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{q}_i^A, \mathbf{q}_j^B)}$$

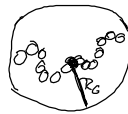
Bedingung für sehr einfache Polymermodelle oder numerisch durch Simulation

typischerweise:  $H_{\text{eff}}(R_A, R_B) = H_{\text{eff}}(|R_A - R_B|) = V_{\text{eff}}(|R_A - R_B|)$



- Merkmale:
- stark weiche Repulsion (da es viele Konfigurationen gibt, bei denen sich die Polymeren gegenseitig durchdringen können)
  - endlicher Wert der Potentialenergie bei rasch wachsendem Abstand

$R_G$ : „Gyrationradius“: Maß für den Durchmesser des fluktuierenden Polymeres (Funktion der Kettenlänge!)



Beispiel: Flory-Theorie für lineare Polymere (1950er-Jahre)

$$V_{\text{eff}}(R) \sim e^{-\left(\frac{R}{2R_G}\right)^2} \quad \text{Gausspotential}$$

### III. Klassische Dreifunktionaltheorie (DFT)

→ mikroskopische Theorie zur Berechnung der Strukturen (und anderer statistischer Eigenschaften) in inhomogenen Fluiden aus Kolloiden, Atomen, ...

„mikroskopisch“  $\Leftrightarrow$  basierend auf dem Hamiltonian des Systems (Teilchenebene)

Der Hamiltonian kann auch bereits effektive Wechselwirkungen enthalten!

typische Form:

$$H = H_{\text{kin}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N U(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \Phi_{\text{ext}}(r_i)$$

Wechselwirkung (echt oder effektiv)
externes Potential

Typische Anwendungen der DFT:

- Strukturen an Grenzflächen und in eingeschränkten Geometrien (Poren, Kanäle, ...)
  - Strukturen der Grenzfläche koexistierender Phasen (flüssig-kristallin)
  - Lokalisierung von Phasenübergängen (z.B. flüssig-fest, isotrop-nematisch)
  - Erweiterung möglich in Richtung Dynamik → später
- } statische Phänomene

### Zentrale Größe

mittlere Einzellendichte des Systems im großkanonischen Ensemble ( $T, V, \mu$ )

Temperatur  $T$ , Volumen  $V$ , chem. Potential  $\mu$

$$\rho(\underline{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\rangle$$

(für System von Teilchen ohne innere Freiheitsgrade)

mit  $\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta \mu N}}{\Lambda^3} \right)^N \int d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N e^{-\beta H}$

großkanonische Zustandssumme

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta \mu N}}{\Lambda^3} \right)^N \int d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N e^{-\beta H}$$

### III.1. Zur Geschichte der DFT

• 1964: Walter Kohn

→ beweist (zusammen mit P. Hohenberg) ein Variationsprinzip für die mittlere Elektronendichte

Phys. Rev. B. 136,  
864 (1964)

$$n(\underline{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\underline{r}) | \Psi \rangle$$

(Operator zur Elektronendichte)

Vielteilchenzustand (Grundzustand) ( $T=0$ )!

- $n(\underline{r})$  ist eindeutig mit dem externen Potential  $\phi_{\text{ext}}(\underline{r})$  verknüpft (z.B. Kernpotenzial)

- Es existiert ein Energie-Funktional  $E[n]$  mit dem Eigenschaft

$$E[n_0] = E_0 \quad \text{erste Grundzustandsenergie} \quad \text{und} \quad E[n(x) \neq n_0(x)] \geq E_0$$

erste Dichte der Elektronen im Grundzustand

führt auf Variationsprinzip!

Bemerkung: "Funktional" ist eine Größe, die nicht nur von einer oder mehreren Variablen, sondern von einer ganzen Funktion abhängt!

Hohenberg-Vahn-Theorem:

$$E[n] \text{ ist } \underline{\text{minimal}} \text{ für } n(x) = n_0(x) !$$

Beachte:

Alle Grundzustandseigenschaften des Elektronensystems können auf Basis von  $n_0(x)$  berechnet werden

⇒ Berechnung von  $n_0(x)$  ist eine Alternative ~~zur~~ zur Lösung der N-Teilchen-Schrödinger-Gleichung bzw. Näherung dazu (Hartree-Fock)

- 1965: N.D. Mermin Phys. Rev. A, 137, 1441 (1965)

→ Familien des Variationsprinzips für Elektronengase bei  $T > 0$

- 1965: Vahn und Sham Phys. Rev. A 140, 1133 (1965)

→ Selbstkonsistenzgleichung für die Elektronendichte (auf Basis des Variationsprinzips)

- 1976: Sham, Ehm Phys. Rev. A. (Band 13), 2266 (1976)

→ Anwendung des Konzeptes der DFT auf klassische Systeme!

- zentrale Größe: klass. Teilchendichte (anstatt Elektronendichte)

- zentrale Funktional:

$$\text{graphoanische Freie Energie} \quad (\text{statt Enthalpie})$$

$$(T, \nu, \mu)$$

• 1998: Nobelpreis für Chemie an Walter Kohn