

## II, Mikroskopische Modellierung von Kolloidsystemen: Effektive Hamiltonians

mikroskopisch: Teilchenbasiert  
(Ebene der (klass.) Freiheitsgrade der Teilchen)

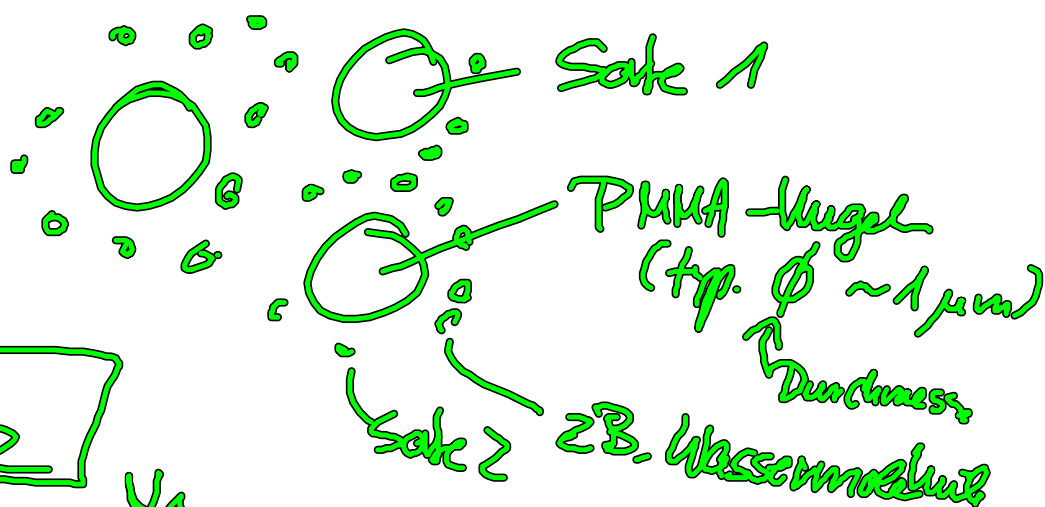
im Unterschied zu einer Kontinuum-Beschreibung

Klassische Beschreibung, da Teilchen groß genug!

### Entstehung

Kolloidsysteme bestehen aus nano- bis Mikrometern grossen Teilchen in einem Lösungsmittel, das aus viel kleineren

# Teilchen besteht



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

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

kin. Energie  
(ohne interne Freiheitsgrade)

Anmerkung:  
 $V_{11}$  hängt nur von Abstand ab

$H_{11}$  ist der Hamiltonian des Linksystems der Kollidier

analog:

$$H_{22} = \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j \neq i}^{N_2} V_{22}(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)$$

Linksyste des Lösungsmittels

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

## Beachte:

Keinigen Größenunterschied zw. Kollidierpartikel und Lösungsmittelpartikel:

$$\frac{1 \mu\text{m}}{1 \text{ \AA}} = \frac{10^{-6} \text{ m}}{10^{-10} \text{ m}} = 10^4$$

→ In den meisten Fällen interessiert man sich nur für die Struktur / Dynamik der Kolloidteilchen  
→ Lösungsmittel soll nur "implizit" behandelt werden

→ Aufgabe:

~~Hier~~ Konstruktion eines effektiven Hamiltonians des Untersystems der Kolloidteilchen im "Bad" der Lösungsmittelteilchen!

$$H^{\text{eff}}(\{P_i\}, \{R_i\}) = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{P_i^2}{2M} + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} v^{\text{eff}}(R_i - R_j)$$

mit  $v^{\text{eff}}$ : Effektive Paarwechselwirkung!

Frage: Wie geht hier das Lösungsmittel ein?

Vorgehensweise

- betrachte zunächst etablierte Ansätze für  $H^{\text{eff}}$
- Herleitung von  $H^{\text{eff}}$  (möglicherweise)

→ systematisches Herausintegrieren von Freiheitsgraden (Bad)!

## II.1. Bestandteile der effektiven Wechselwirkung

→ Vorstellung etablierter Ansätze:

a) van-der-Waals Wechselwirkungen (Dispensions-Wechselwirkung) (vdW)

Ursprung :

beobachtet ursprüngl. neutralen Atome / Moleküle

Fluktuation in der Elektronendichteverteilung

→ instantane, elektrische Dipolmomente (im Mittel null) 

→ kann Dipolmoment in Nachbarteilchen induzieren!  
E-Dynamik

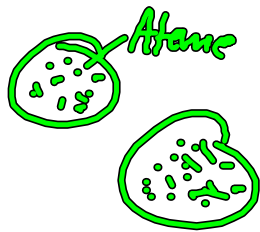
Aus der Quantenmechan. Störtheorie kann man die Wechselwirkung dieser fluktuationsinduzierten Dipole berechnen

→ attraktive Wechselwirkung

$$\sigma_{vdw}^{\text{mikro}} \sim -\frac{1}{4\epsilon} \quad \propto \text{Teilchen-Abstand}$$

Teilchen im Nano- bis Mikrometerbereich

$$\sigma_{vdw}^{\text{Kolloid}} = -\frac{A}{\pi^2} \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 \frac{1}{|r_1 - r_2|^6}$$



Für die vdw-Wechselwirkung zweier gleicher großer Kolloidkügelchen (mit Radius R)

$$\sigma_{vdw}(\text{Abstand } r) = -\frac{A}{\epsilon} \left[ \frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln\left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2}\right) \right]$$

- attraktive Wechselwirkung, geht für große Abstände wie  $-V^6$  !!
  - A: „Hamaker-Konstante“ (typische Werte  $10^{-19}$ – $10^{-20}$  J)  
A hängt ab von Eigenschaften der beteiligten Materialien  
(Brechungsindex)  
d.h.  $A = A(n_1, n_2)$   
insbesondere  $A = 0$  falls  $n_1 = n_2$   
„index-matching“  
d.h. durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels kann man die vdW-Wechselwirkung in Kolloidsystemen stark unterdrücken!
- $n_1$ : Brechungsindex des Kolloidmaterials  
 $n_2$ : Brechungsindex des Lösungsmittels

Ansatz ( $A \neq 0$ ):

$$\frac{A}{k_B T} \stackrel{\Delta}{=} \frac{\text{Stärke der vdW-WW}}{\text{thermischer Energie}} > 1 \quad \text{bei Raumtemperatur}$$

bedeutet: Wechselwirkung ist attraktiv!

Falls es nur diese WW gäbe, würden die Teilchen irreversibel aggregieren!

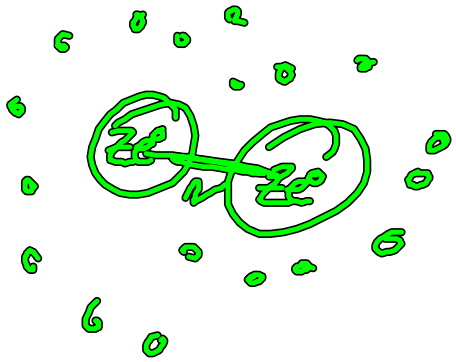
→ man benötigt „Stabilisierungsmechanismen“,  
d.h. zusätzlich abstoßende Wechselwirkungen!

## b) Wechselwirkungen zwischen geladenen Kolloidteilchen!

betrachte 2 Kolloidteilchen mit gleichnamigen Ladung  $Ze^{\circ}$   
 ( $|Z|$ : Anzahl von Elementarladungen)

typischerweise:  $|Z| \sim 100 - 10000$

Sog. Makroionen!



Zur Wahrung der globalen Ladungsneutralität muss das Lösungsmittel entsprechend Gegenionen beinhalten!

$$\int_{\text{Kolloid}} Ze^{\circ} + \int_{\text{Bad}} qe^{\circ} = 0$$

Tendendicke  $\left(\frac{\lambda}{\sqrt{\epsilon}}$

Ladung eines Gegenions  
 heißt es ist man  $q=1$

Was ist die effektive Wechselwirkung der beide Makroionen?

Idee:  $\underbrace{q_{\text{Kolloid}}}_{\text{Ladung eines Kolloidteilchens}}(r) = Ze^{\circ} \psi(r)$

Ladung eines Kolloidteilchens

elektrostat. Potential erzeugt durch andere Teilchen im Abstand  $r$

(beachte:  $\varphi(r) \neq \frac{Ze^0}{4\pi r}$ , da Gegenionen!)

Vielteilchenfall?

"Einfache" Theorie dazu: Debye-Hückel-Theorie

Ausgangspunkt (Eletrostatik): Poisson-Gleichung (exakt)

$$\nabla^2 \varphi(r) = - \frac{\rho(r)}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{Ladungsdichte}$$

Ansatz für die Ladungsdichte  $\rho(r) = \sum_{\alpha} q_{\alpha} e_0 \hat{\rho}_{\alpha} e^{-\frac{q_{\alpha} e_0 \varphi(r)}{k_B T}}$

Speziell (andere Ionenarten, Lösungsmittel)  $\hat{\rho}_{\alpha}$  = Teildichtedichte

$$\begin{cases} q_{\text{Kation}} = +e \\ q_{\text{Anion}} = -e \end{cases}$$

Das ist eine Approximation, denn

- alle Spezies sind „Boltzmann-verteilt“
- Potential wirkt wie effektives Feld  $\psi(r)$
- Korrelationsfelder innerhalb des Lösungsmittels sind durch die Wechselwirkung mit anderen Ionenfaktoren zu vernachlässigen!

→ molekularfeldartige Theorie!

Setze Ansatz für  $g_{ij}$  in die Poisson-Gleichung ein

→ Selbstkonsistenzgleichung (Poisson-Boltzmann-Gl.)

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{\rho_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha} e^{-q_{\alpha} e \psi(r) / k_B T}$$

Betrachte nun den Fall nicht zu großer Ladungen!

→ entwickle die  $e$ -Funktionen bis zum linearen Term

(ist natürlich nicht universell gültig, da  $z \gg 1$ !)

$$\nabla^2 \psi(r) \approx -\frac{\rho_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha} + \frac{\rho_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} \frac{\hat{\rho}_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2 e^2}{k_B T} \psi(r)$$

0.ter Ordnung
linearen Term



Kondensat

$$\sum \hat{p}^{\text{Kondensat}} \epsilon_0 + q \hat{p}^{\text{Bad}} \epsilon_0 = 0 \quad (\text{Ladungsneutralität!})$$

$$\Rightarrow \nabla^2 \varphi(r) = \frac{e_0^2}{\epsilon \epsilon_0} \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{\hat{p}_{\alpha} q_{\alpha}}{k_B T}}_{\chi^2 \text{ (Kappa)}} \varphi(r)$$

Lineare Gleichung

$$\nabla^2 \varphi(r) = \chi^2 \varphi(r)$$

Lösung für sphärische Geometrie (benutze Laplace  
in Kugel-  
Koordinaten)

$$\varphi(r) \sim \frac{e^{-\chi r}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r}$$

(Zust wird festgelegt durch Randbedingungen!)

→ Wechselwirkung zwischen zwei Ionen  
im Bad der Gegenionen

$$U_{\text{Coulomb}}(r) = Z e_0 \varphi(r) \\ \sim + \frac{e^{-\chi r}}{r}$$

abgeschwächtes Coulombpotential

Bemerkung:

- Die reine Coulombrepulsion zw. den beiden Makroanionen wird durch die Anwesenheit der Gegenionen im Lösungsmittel geschwächt.

→ Beispiel eines Hofmeister-Effekts

- Man sieht, in dem effektiven Potential

$$U_{\text{Coulomb}}(r) \sim \frac{e^{-\chi r}}{r} \text{ geht das Lösungsmittel}$$

nicht mehr explizit ein, sondern nur noch implizit

$$\chi^2 = \frac{\sum_i \tilde{\rho}_i q_i^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T}$$

hängt von Ladung und Dichte der Gegenionen ab!

- Die Länge  $\chi^{-1}$  heißt "Debye-Länge".

Maf<sub>s</sub> bei den Abstimmungsregeln,  
 genauer bei der Dichte der Gegenionen  
~~mit~~ um ein Malhoion



- Je größer  $\kappa$ , desto dünner ist die  
 Abstimmungsregel, d.h. desto kleiner ist die  
 Reichweite der elektischen Wechselwirkung!

$\kappa$  ist zusätzlich beeinflussbar durch  
 Zugabe von Salz im Lösungsmittel

Resultierende <sup>effektive</sup> totale Wechselwirkung

$$V_{eff}(r) = V_{rep}(r) + V_{idw}(r) + \frac{B e^{-\kappa r}}{r}$$

Überlappung der  
 Teilchen  
 → späte

Wird  
 nachgelöst!  
 $-\kappa r$   
 abgeleitete Coulomb-W