

2 Komponenten: Seite 1 : Kolloid
 Seite 2 : Bad-Teilchen

volle Zustandssumme:

$$Z = Tr_1 Tr_2 e^{-\beta H}$$

$$, H = H_m + H_{22} + H_{12}$$

$$Z = Tr_1 e^{-\beta H_{eff}}$$

Freie Energie der Badteilchen im externen Feld der Kolloid

$$H_{eff} = H_m - k_B T \ln Tr_2 e^{-\beta (H_{22} + H_{12})}$$

umschreiben:

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

pot. Anteil

$$- k_B T \ln \left(\frac{V^{N_2}}{\lambda_2^{3N_2} N_2!} \right) - k_B T \ln \int d\mathbf{r}_2 e^{-\beta (V_{22} + V_{12})}$$

Freie Energie eines idealen Gases aus Bad-Teilchen

Konfigurationsintegral

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

$$V_{22} = \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j \neq i}^{N_2} v_{22} (|R_i - R_j|)$$

Näherung durch Vielteilentwicklung

⇨ Entwicklung in sog. Mayer-Funktion

H. Dijkstra, R. van Roij, R. Evans

Phys. Rev. E 59, 5744 (1999)

Schematisch

zu berechnen

$$-k_B T \ln \frac{1}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{N_2} \prod_{i=1}^{N_1} \prod_{j=1}^{N_2} (1 + f_{ij}) \prod_{k=1}^{N_2} \prod_{l=1}^{N_2} (1 + g_{kl})$$

Position der Bad-Teilchen

mit $f_{ij} = e^{-\beta U_{12}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)}$

Mayer-Funktion $g_{kl} = e^{-\beta U_{22}(|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|)}$

Einfacher zu behandeln im "Semi-grandkanonischen"

- Ensemble:
- N_2 nicht mehr fest, sondern fluktuierend
Mittelwert $\langle N_2 \rangle$ bestimmt durch chem. Potential μ_2
 - N_1 bleibt fest

betrachte also

$$-k_B T \ln \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{(e^{\beta \mu_2})^{N_2}}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_2 \left(\prod_{k=1}^{N_2} \text{Mayer-Funktion} \dots \right)$$

Integral wie vorher

Hadde formal eine Entwicklung in Potenzen der
 Kapazität $\tilde{Z}_2 = e^{\beta \mu_2}$

Ergebnis:

$$-k_B T \ln \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{(e^{\beta \mu_2})^{N_2}}{V^{N_2}} \int d\mathbf{r}_2 e^{-\beta(V_{12} + V_{22})}$$

$$\approx A_0(\rho_1, \langle \rho_2 \rangle, T) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i}^{N_1} \tilde{v}_2(|R_i - R_j|, \rho_1, \langle \rho_2 \rangle, T)$$

$$\rho_1 = N_1/V$$

$$\langle \rho_2 \rangle = \langle N_2 \rangle / V$$

+ Triplet + höhere Beiträge

Bemerkung:

- Abhängigkeit von $\rho_1, \langle \rho_2 \rangle, T$ reflektiert die Zustandsabhängigkeit des effektiven Hamilton
- A_0 ist konfigurationsabhängig: "Volumenkong:"
- \tilde{v}_2 : effektive Paarwechselwirkung

Bezug zu den ursprünglichen mikroskopischen Hamilton

$$\tilde{v}_2(|R_i - R_j|, \rho_1, \langle \rho_2 \rangle, T) \sim -k_B T \ln \left\langle e^{-\beta \sum_{k=1}^{N_2} (v_{2k} |R_i - R_k| + v_{2k} |R_j - R_k|)} \right\rangle$$

effektive
Paarwechselwirkung

→ Mittelwert über die Positionen der

Bad-Feld

Gesamte effektive Hamiltonian:

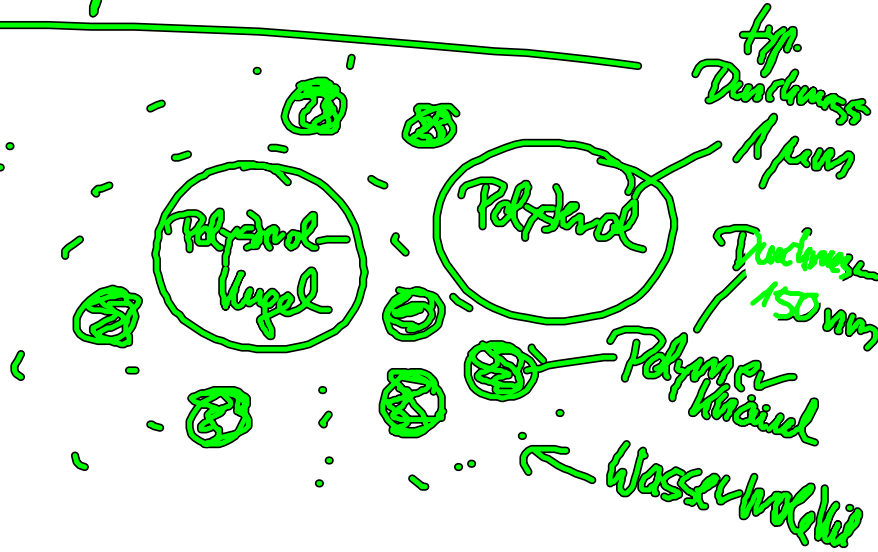
$$H_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i} \left(U_{11}(|R_i - R_j|) + \tilde{U}_2(|R_i - R_j|; S_1, \langle S_2 \rangle, T) \right)$$

gesamte effektive
Potential-
wirkung

+ $A_0(S_1, \langle S_2 \rangle, T)$ + Tjüdel- plus höherer
Beitrag

II.3. Anwendung: Entropische Attraktionen

Zweidrig-
Kugeln Kolloidsysteme:



Es ~~ist~~ ^{sicher} Nehme an, dass das Polystyrol als auch der Polymerkettchen als harte Kugeln betrachtet werden

Können:

→ mikroskop. Wechselwirkung:



$$U_{11}(R) = \begin{cases} \infty, & R < b_1 \\ 0, & R \geq b_1 \end{cases}$$

Durchmesser

$$U_{22}(r) = \begin{cases} \infty, & r < b_2 \\ 0, & r \geq b_2 \end{cases}$$

Ziel: effektive Wechselwirkung
zw. Polystyrol-Teilchen?

$$U_{12} = \begin{cases} \infty, & |R-r| < \frac{b_1+b_2}{2} \\ 0, & |R-r| > \frac{b_1+b_2}{2} \end{cases}$$

^{sollte} für harte Kugel-Potentiale kann

$\tilde{U}_2(|R_i - R_j|, S_1, \langle S_2 \rangle, T)$ tatsächlich fest exakt
berechnet werden!

$$\hookrightarrow \tilde{U}_2(R_{ij}) = \begin{cases} -\frac{(14g)}{2g} [3x^2 \eta_2^{ms} + (9x + 12x^2) \eta_2^{ms} \\ + (36x + 30x^2) (\eta_2^{ms})^3], & -1 < x < 0 \\ 0, & x > 0 \end{cases}$$

$$q = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{Z R_2}{Z R_1} = \frac{R_2}{R_1}$$

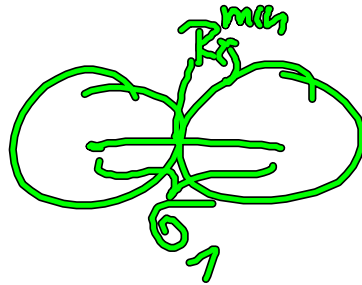
Radialverhältnis

$$q \ll 1$$

Abstand zweier Wellen

$$x = \frac{R_{ij} - (\sigma_1 + \sigma_2)}{\sigma_2}$$

(oder mind. $q < 1$)



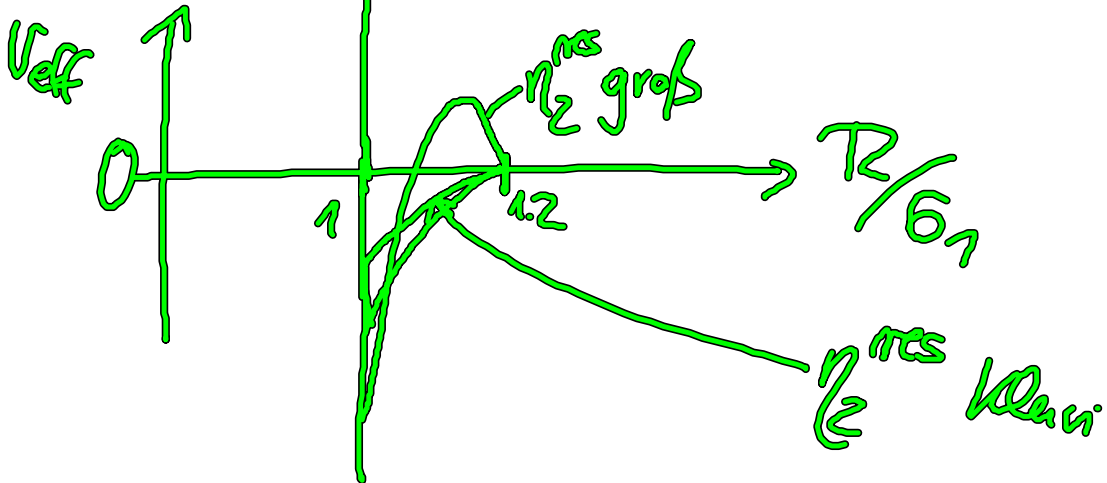
$$x^{\min} = -1$$

$$r_z^{\text{res}} = \frac{T}{6} \sigma_2^3 \langle S_z \rangle$$

mittlere Dicke der Teile der Saite Z
(Reservoir)

totale effektiven Paar-Wechselwirkung

$$V_{\text{eff}}(R_{ij}) = \sigma_{11}^{\text{Hertz-Kugel}}(R_{ij}) + \hat{V}_Z(R_{ij})$$



$$q = 0.2$$

man sieht:

• $\eta_{eff}(R)$ hat die Zeile $\frac{b_1 + b_2}{b_1} = 1.9$

• η_{eff} ist attraktiv für kleine Abstände

— durch die zugrundeliegenden mikroskop. Wechselwirkung (Hart-Kugel Potential) von repulsi. sind!

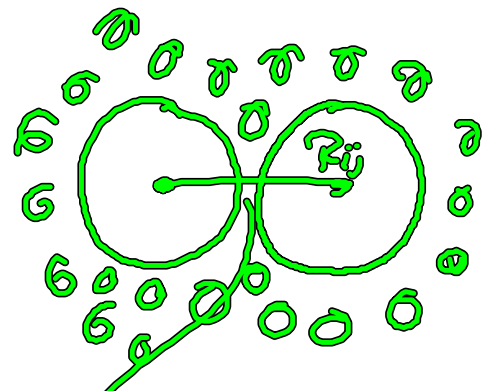
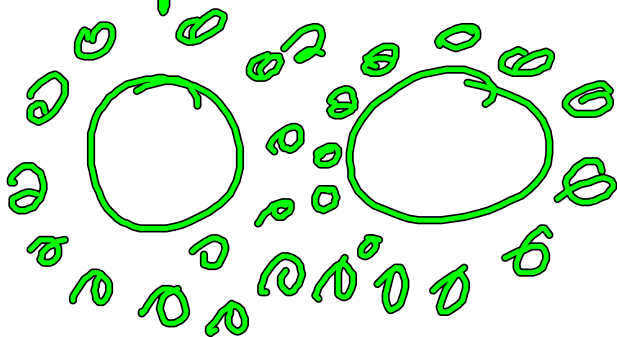
→ entropische Attraktion

• Die Stärke der Attraktion hängt ab von der (mittleren) Teilchendichte des Zeds $\rho \approx \rho_0$

Woher kommt die Attraktion? :-)

2 Erklärungsmodelle

1)



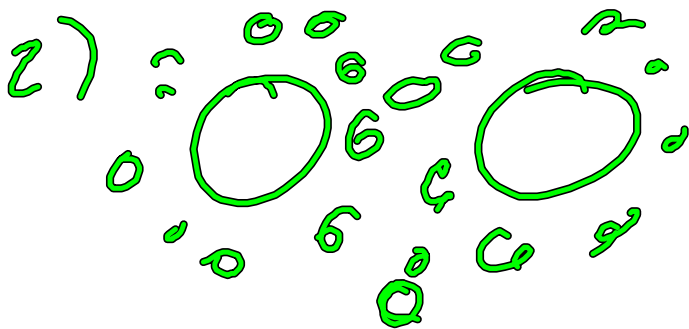
Kolloide weit auseinander,
 Bad-Teilchen sind gleichförmig
 um die Kolloide verteilt

→ keine Wechselwirkung

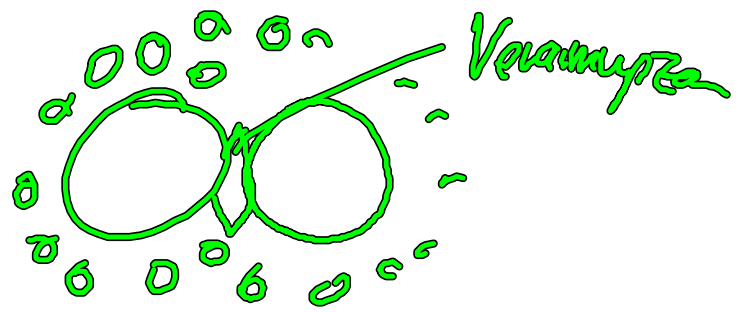
(Abstand T_2 ist
 so, dass keine
 Badteilchen mehr
 zwischen die Kolloide
 passen
 (Verdrängung))

Druck der Badteilchen auf die
 Kolloide ist nicht mehr gleichförmig

→ Kolloide werden effektiv zusammen-
 gedrückt



Bad-Teilchen können sich
 auf Volumen \tilde{V} verteilen

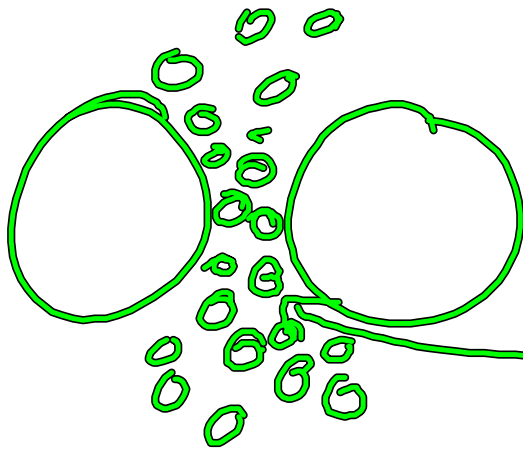


Zugängliche Volumen:
 $\tilde{V} + \Delta\tilde{V}$

$$H_{\text{eff}} = H_n - k_B T \ln T_2 e^{\frac{H_{\text{eff}}}{k_B T}}$$

$$= H_n + \text{Freie Energie}$$

$$F = E - TS$$



↳ wächst mit
freierbindenden Mole

Schichtbildung der kleinen
Teilchen zwischen der Oberfläche
der großen Teilchen



• ~~Die~~ Entropische Attraktion ist experimentell möglich!

D. Rudhard, C. Bechinger, P. Leiderer
Phys. Rev. Lett. (1998)