

Effektive Wechselwirkung

Beispiel 1) Binäre Mischung aus grossen (Kolloid-) Teilchen und kleinen (Bad-) Teilchen
 Beide Seiten sind harte Kugeln mit Diameter (Durchmesser) σ_1 und σ_2

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

Ausintegrieren der Freiheitsgrade der Bad teilehen!

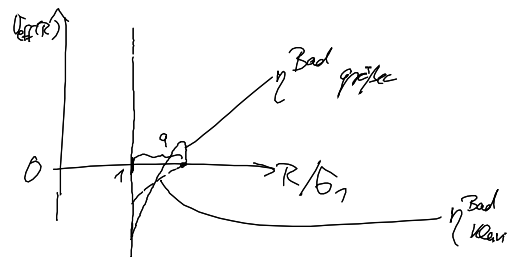
effektives Wechselwirkungspotential

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

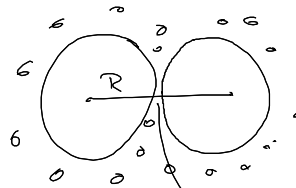
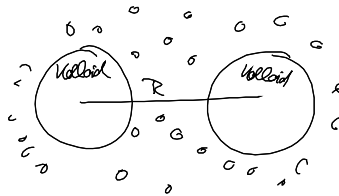
(Abstand zweier Kolloidteilchen)

Zustandsabhängig (dichtabhängig!)

"Entropische Attraktion"



- Reichweite gegeben durch q
- Effektive Attraktion hängt ab von q Bad



meÙbar z.B. Kolloid-Polymermischung

③ "kleinen" Teilchen

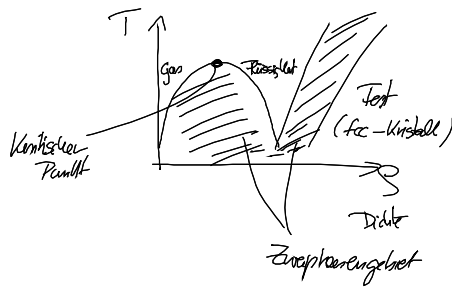
Bad-Teilchen passen nicht mehr dazwischen!
 → effektive Attraktion.

Auswirkung auf das Verdichtungsverhalten?

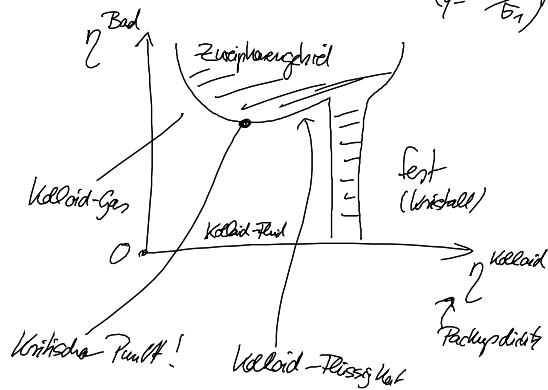
Entropische Attraktion kann einen Kondensations-ähnlichen Phasenübergang erzeugen!

P. Bolhuis et. al. Phys. Rev. Lett. (2002)
 Monte-Carlo Simulation

Erklärung: Kondensation in einer atomaren Phase
z.B. Leonard-Jones-Fluid

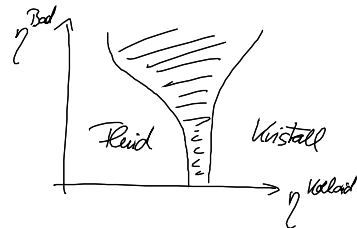


Kolloidales System mit
größerem Wert des Größenverhältnisses q
($q = \frac{b_2}{b_1}$)



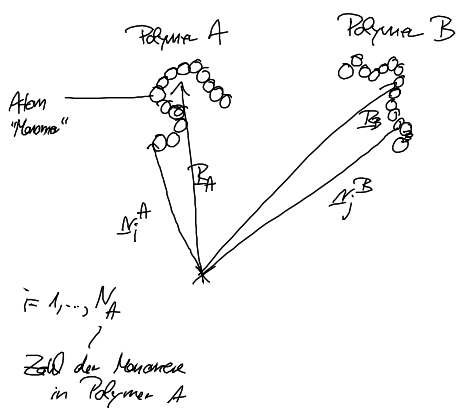
Dichte der Bad-Teilchen
≙ inverse Temperatur!

Verringerung von $q \rightarrow$ Verringerung der Reichweite der entgegenseitigen Anziehung
Bei zu kleinen q verschiebt der kritische Punkt!



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

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 "mikroskopischer" Hamiltonian
(auf der Ebene aller Atome)

Brücken zw. den
Atomen innerhalb
jedes Polymer

$$H = \frac{\mathbf{P}_A^2}{2M_A} + \frac{\mathbf{P}_B^2}{2M_B} + H_{\text{internal},A}^{\text{kin}} + H_{\text{internal},B}^{\text{kin}} + \underbrace{H_{\text{internal},A}^{\text{Bond}} + H_{\text{internal},B}^{\text{Bond}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} V(\mathbf{r}_i^A - \mathbf{r}_j^B)}_{\substack{\text{kinetische Energie aus} \\ \text{den inneren (atomaren)} \\ \text{Freiheitsgraden}}} \quad \checkmark \quad \text{z.B. Lennard-Jones}$$

kinetische Energie der Schwerpunkt
oder einfach: harte Kugeln...

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

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

Kanonische Zustandssumme

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

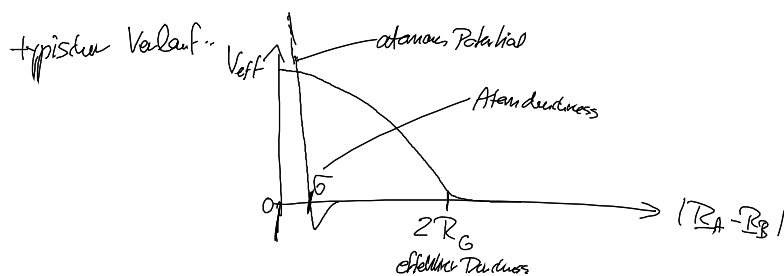
Ziel: Herausintegrieren der "inneren" Freiheitsgrade $\mathbf{q}_i^A, \mathbf{q}_j^B$
(atomare Relativpositionen)

(Motivation: Atome sind viel ~~kleiner~~ kleiner als das mittlere Durchmesser des 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: $H_{\text{eff}}(R_A, R_B) = H_{\text{eff}}(|R_A - R_B|) = V_{\text{eff}}(|R_A - R_B|)$

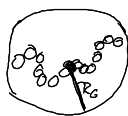


Merkmale:

- starke weiche Repulsion (da es viele Konfigurationen gibt, bei denen sich die Polymeren gegenseitig durchdringen können)

- endlicher Wert des Potentials bei verschwindendem 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 Dreiteilchentheorie (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:
$$H = H^{\text{kin}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \Phi_{\text{ext}}(r_i)$$

Labels: $V(r_i, r_j)$ is labeled "Wechselwirkung (echt oder effektiv)", $\Phi_{\text{ext}}(r_i)$ is labeled "externes Potential".

typischen Anwendungen der DFT:

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

Zentrale Größe

mittlere Einteilchendichte des Systems im grosskanonischen Ensemble (T, V, μ) Temperatur Volumen chem. Potential

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

(für System von Teilchen ohne innere Freiheitsgrade)

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

(grosskanonische Zustandssumme)

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

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. Vektorpotential)

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

$$E[n_0] = E_0 \quad \text{erste Grundzustandseigenschaft}$$

erste Dichte der Elektronen im Grundzustand

$$\text{und } E[n(r) + n_0(r)] \geq E_0$$

führt auf Variationsprinzip!

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

Hohenberg-Kohn-Theorem:

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

Beachte:

Alle Grundzustandseigenschaften des Elektronensystems kann auf Basis von $n_0(r)$ berechnet werden

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

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

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

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

→ Selbstkonsistenzgleichung für die Elektronendichte (auf Basis des Variationsprinzips)

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

→ Anwendung des Konzepts der DFT auf klassische Systeme!

— Zentrale Größe: klass. Teilchendichte (anstatt Elektronendichte)

— Zentrale Funktional:

graphoanische Freie Energie (statt Energie)
(T, ρ, μ)

• 1998: Nobelpreis für Chemie an Walter Kohn