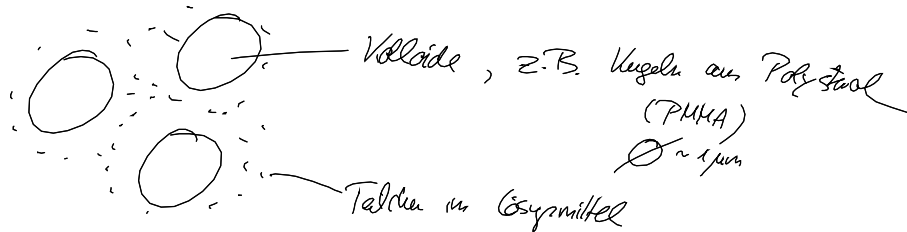


- Angabe der Uhrzeit: jeweils Donnerstag zu Beginn der VL
- Angabe " " ca. 11 Tage später
- Vorklausur des Projekts: ^{Donnerstag} 3. Mai

II. Mikroskopische Modellierung von Kolloidsystemen: Effektive Hamiltonians

Kolloidsysteme bestehen aus mindestens 1 Sorte von Teilchen "mesoskopischer" Größe (1 nm - 1 μ m) und dem "Bad" (Lösungsmittel), das wiederum aus mindestens 1 Sorte sehr viel kleineren Teilchen (Atome, Moleküle, z.B. H_2O) besteht



Minimaler Hamiltonian (Z Teilchensorten insgesamt, keine inneren Freiheitsgrade, keine Wechselwirkung jenseits von Z-Teilchen-Wechselwirkung)

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

1: Kolloidale Teilchen (N_1)
2: Teilchen des Bades (N_2)

$$H_{11} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j \neq i}^{N_1} U_{11}(\underbrace{|\underline{R}_i - \underline{R}_j|}_{\text{Abstand zweier Kolloide}})$$

Position eines kolloidalen Teilchens

$$H_{22} = \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j \neq i}^{N_2} U_{22}(\underbrace{|\underline{R}_i - \underline{R}_j|}_{\text{Position der Badteilchen}})$$

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

Beachte:

Größenunterschied zw. typischen Kolloid- und Badteilchen

$$\begin{array}{lcl} (\text{Kolloid}) & 1 \mu\text{m} & = 10^{-6} \text{ m} \\ (\text{Bad}) & 1 \text{ \AA} & = 10^{-10} \text{ m} \end{array} = 10^4$$

⇒ in den meisten Fällen interessiert man sich nur für die Struktur und Dynamik der Kolloidteilchen !

(Phänomene wie, z.B. Kristallisation, Gel- und Glasbildung, Ordnung an Grenzflächen, Diffusion)

⇒ Wir interessieren uns meist nur für den effektiven Hamiltonian des Untersystems der Kolloide im "Bad" der Lösungsmittelteilchen (implizite Behandlung des Lösungsmittels)

Zu Kartisieren:

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

effektive Wechselwirkung!
≠ der ursprüngl. Wechselwirkung v_M !!

Bemerkung:

- (*) ist bereits ein Ansatz, da Beschränkung auf Zweiteilchen-effektive Wechselwirkungen !
- die effektive Paarwechselwirkung v^{eff} in (*) haben "entropische Anteile": Sie hängt vom thermodyn. Zustand des Systems, insbesondere auch von der Temperatur ab!

typisches Phänomen, wenn man ~~von~~ ausgehend von einem Vielteilchensystem auf das Untersystem (hier: Kolloide) projiziert.

Vorgehensweise im Folgenden:

Wir diskutieren zunächst etablierte Ansätze für $v_{\text{eff}}(R_i - R_j)$
 var. Danach systematische Herleitung ("Coarse-Graining")
 (deutlich Vergrößerung)

II.1. Bestandteil der effektiven Wechselwirkung

in diesem Unterkapitel: Ansätze, von rigorosen Coarse-Graining!

a) van-der-Waals - Wechselwirkungen (Dispersionswechselwirkungen)

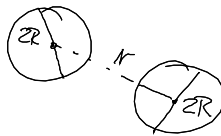
quantenmechanischer Ursprung:

Fluktuation in der Elektronendichte eines (neutralen) Teilchen (Atom, Molekül)
 induzieren ein ^{fluktuierendes} elektrisches Dipolmoment im Nachbarfeldchen. Diese beiden
 Dipole wechselwirken (Bewertung durch quantenmechan. Störungstheorie)
 $\rightarrow$ im Mittel attraktive Wechselwirkung!

• Bei sehr kleinen Objekten (Atome): $V_{\text{vdW}}(r) \sim -\frac{1}{r^6}$ (r Abstand)

• Teilchen endlicher Größe (Kolloid)

Betrachte Z Kugeln mit Radius R , Abstand r



Integriere die vdw-Wechselwirkung über die beiden Kugelvolumina (Bild: die Kugeln bestehen jeweils aus Atomen, deren Verteilung "ausgeschnitten")

$$\int dV_1 \int dV_2 \frac{1}{|r_1 - r_2|^6}$$

$$\rightarrow V_{\text{vdW}}^{\text{Kolloid-Kolloid}}(r) = -\frac{A}{6} \left[\frac{ZR^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{ZR^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \right]$$

Bemerkung:

- attraktive Wechselwirkung

- A : „Hamaker-Konstante“ (typische Werte: 10^{-12} – 10^{-20} J)
(Feststoff-Feststoff)

beachte: A hängt von den Brechungsindizes n_1, n_2 der beiden Medien ab (Kolloid, Lösungsmittel) (da es um induzierte Dipole geht)

insbesondere gilt: für $n_1 = n_2 \Rightarrow A = 0$
„index-matching“

Experimentell: Durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels kann man die vdw-Anziehung zwischen zwei Kolloiden stark unterdrücken!

- Abstandshängigkeit

– für sehr große Abstände: $v_{\text{vdw}}^{\text{Kolloid-Kolloid}}(r) \sim -\frac{1}{r^6}$

– divergiert nach „minus ∞ “

für $r \rightarrow 0$, also bei Kontakt der Teilchen!
 $\uparrow$ Radius

– selbst bei großen Abständen ist ~~da~~ die Wechselwirkung häufig immer noch viel größer als $k_B T$!!

$\Rightarrow$ Falls es nur die van-der-Waals-Wechselwirkung gäbe, dann würde die kolloidalen Teilchen inevitable aggregieren!

(falls kein „index-matching“)

$\Rightarrow$ Man benötigt Stabilisierungsmechanismen

2 stabilisierte Strategien

- Stabilisierung durch abgeschirmte repulsive Coulomb-Wechselwirkung (Ladungsstabilisierung)
- Stabilisierung durch "sterische" Abstoßung

b) Wechselwirkung zwischen geladenen Kolloidteilchen, Ladungsstabilisierung

Betrachte Z Kolloidteilchen mit Ladung, haben gleichnamigen Ladung („Makroion“)

typischerweise: $Z \sim 100 - 10\,000$

Ze°
 / \ e°
 Ladungszahl Elementarladung



Zur Wahrung der globalen Ladungsneutralität müssen die Badteilchen ebenfalls Ladung tragen!

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

wobei Z und q entgegengesetzte Vorzeichen haben!

$$\varphi^{\text{Kolloid}} = \frac{N_1}{V}, \quad \varphi^{\text{Bad}} = \frac{N_2}{V}$$

Teilchendichte des Kolloids

man spricht von „Gegenionen“ im Bad!

Frage: Effektive Wechselwirkung zwischen den geladenen Kolloidteilchen?

Einfachste Theorie: Debye-Hückel-Theorie

Ausgangspunkt:

Kolloid-Kolloid
Ladung

$$= \underbrace{Ze^0}_{\text{Ladung eines Kolloidteilchens}} \cdot \underbrace{\psi(r)}_{\text{elektrostatisches Potential, welches durch ein zweites kolloidales Teilchen im Abstand r erzeugt wird (im Bad!)}}$$

elektrostatisches Potential, welches durch ein zweites kolloidales Teilchen im Abstand r erzeugt wird (im Bad!)

Behaupte $\psi(r)$:

Dies entspricht nicht dem Standard-Coulombpotential ($\psi(r) \neq \frac{Ze^0}{4\pi\epsilon_0 r}$), weil die Gegenionen „abschirmen“!

Debye-Hückel: Näherung für $\psi(r)$

Ausgangspunkt: Poisson-Gleichung (exakt)

$$\nabla^2 \psi(r) = - \frac{\rho(r)}{\epsilon \epsilon_0}$$

Potential um das Kolloidion

Ladungsdichte um ein Kolloidion
Dielektrizitätskonstante des Bades

Ansatz:

$$\rho(r) = \sum_{\alpha} q_{\alpha} e_0 \tilde{\rho}_{\alpha} e^{-W_{\alpha}(r)/k_B T}$$

⊕

hier: 2 Teilchenarten:

Kolloidion: $q_{\text{kolloid}} = Ze$

Gegenionen: $q_{\text{gegen}} = -e$

$$W_{\alpha}(r) = q_{\alpha} e_0 \psi(r) \quad (\text{Energie})$$

Temperaturabhängigkeit!

Kommentare dazu:

- in $\textcircled{*}$ sind alle Teilchengrößen „Boltzmann-verteilt“:

$$\sim e^{-w/k_B T}$$

- Potential φ wirkt selbst wie ein effektives Feld

- Korrelationseffekte werden vernachlässigt

(inhalt des Lösungsmittels sowie zw. Molekülen!)

$\textcircled{*}$ ist
„meanfield“
- Näherung

Einsetzen von $\textcircled{*}$ in die (exakte) Poisson-Gleichung

$$\Rightarrow \nabla^2 \varphi(r) = -\frac{e_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \tilde{\rho}_{\alpha} e^{-q_{\alpha} e_0 \varphi(r)/k_B T}$$

„Poisson-Boltzmann-Gleichung“

- $\varphi(r)$ kommt auf beiden Seiten der Gleichung vor

$\Rightarrow$ „Selbstkonsistenzgleichung“

- mathematisch: nicht lineare Differentialgleichung (zweiter Ordnung im Ort)

Debye-Hückel-Theorie:

Betrachte auf den Fall kleiner Ladung $q_{\alpha} e_0 \varphi \ll k_B T$

$\Rightarrow$ entwickle die Exponentialfunktion bis zum linearen Term

$$\nabla^2 \varphi(r) \approx -\frac{e_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \tilde{\rho}_{\alpha} + \frac{e_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{\alpha} \frac{\tilde{\rho}_{\alpha} q_{\alpha}^2 e_0}{k_B T} \varphi(r)$$

lineare Differentialgleichung!

Beachte: Erste Term verschwindet!

$$\sum_{\alpha} q_{\alpha} \hat{S}_{\alpha} = q_{\text{Makroion}} \hat{S}_{\text{Makroion}} + q_{\text{Gegenion}} \hat{S}_{\text{Gegenion}} = 0$$

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

$$\text{mit } \chi = \sqrt{\frac{\sum_{\alpha} \hat{S}_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2 \epsilon_0^2}{\epsilon_0 \epsilon_B T}}$$

Lösung für sphärische Geometrie (Kugelkoordinat)

$$\Rightarrow \psi(r) = \frac{Z e e^{-\chi r}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_B r}$$

elektrostatisches Potential
um ein Makroion
(in Debye-Hückel-Theorie)

χ enthält implizit die Information aus dem Bad der Gegenionen!
(Dichte, Temperatur, Ladung)

effektive

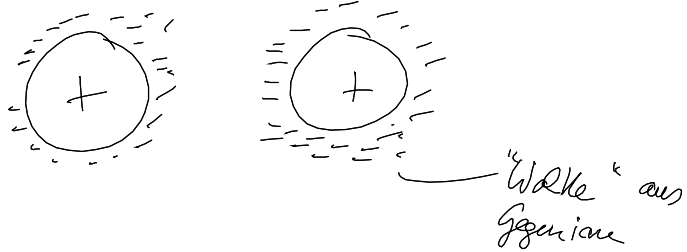
Wechselwirkung zwischen 2 Makroionen

$$\psi_{\text{Kolloid-Kolloid}}(r) = Z e \psi(r) = \frac{(Z e)^2 e^{-\chi r}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_B r}$$

Zustandsabhängig!! über den Parameter χ gehen Temperatur,
Dichte (und weitere Parameter, z.B. Ladung) ein!

→ echte „effektive“ Wechselwirkung!

Physikalisch: Der Faktor $e^{-\chi r}$ reflektiert, dass die reine Coulomb-Repulsion zwischen den beiden Makroionen durch die Anwesenheit der Gegenionen abgeschwächt wird!



$\frac{1}{\chi}$: "Dicke" der Wolke aus Gegenionen!

(mathematisch: $\frac{e^{-\chi r}}{r}$ "Yukawa-Potential" !)