

11. Kolloide

11.1 Phänomenologie

§1. Kolloide sind Teilchen mit Ausdehnungen im Bereich $10\text{nm} \dots 10\mu\text{m}$, die in einem molekularen Lösungsmittel suspendiert sind.

Beispiele sind

- kugelförmige Kolloide aus SiO_2 (Glas) oder PMMA (Plexiglas)
- plättchenförmige Kolloide aus Tonmineralien, z.B. Gibbsit, Montmorillonit, Laponit
- stäbchenförmige Kolloide, z.B. Tabakmosaikvirus, DNA, Böhmit-Nadeln
- synthetische Kolloide, z.B. aus SiO_2 , in einer Vielzahl von Formen

§2. Im Lösungsmittel suspendierte Kolloide Wechselwirken miteinander über

- die sterische Wechselwirkung, die verhindert, dass sich zwei Kolloide durchdringen,
- die abgeschirmte elektrostatische Wechselwirkung (vgl. §9.1.7),
- Van-der-Waals-Kräfte (siehe Abschnitt 11.2) und
- die "solvation force" (vgl. §8.4.5).

- §3. Kolloidale Suspensionen können ein reiches Phasenverhalten zeigen, z. B.
- fluide Phasen (Flüssigkeit, Gas),
 - (ggf. mehrere) Festkörperphasen,
 - flüssigkristalline Phasen (bei anisotropen Teilchen).

Darum und auf Grund der Möglichkeiten Kolloide gericht zu synthetisieren und mit optischen Methoden zu untersuchen sind kolloidale Suspensionen eine populäre Klasse von Systemen weicher Materie.

11.2 DLVO-Theorie

§1. Eine einfache Theorie der Wechselwirkung zwischen Kolloiden geht zurück auf Derjaguin, Landau, Verweij und Overbeek und wird heute als DLVO-Theorie bezeichnet.

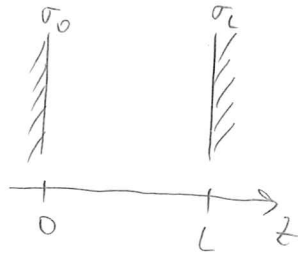
Dabei wird angenommen, dass die "solvation force" vernachlässigbar sei, sodass die Wechselwirkung zwischen zwei kugelförmigen Kolloiden beispielsweise durch

$$U_{DLVO}(r) = \begin{cases} \infty & , r \leq R_1 + R_2 \\ U_e(r) + U_{VDW}(r) & , r > R_1 + R_2 \end{cases} \quad (1)$$

modelliert wird, wobei R_1, R_2 die Radien der Kolloide sind und $U_e(r)$ bzw. $U_{VDW}(r)$ die elektrostatische bzw. die Van-der-Waals-Wechselwirkung bezeichnet.

Es existiert eine Vielzahl von Näherungsmethoden,
um $U_{el}(r)$ und $U_{WS}(r)$ zu bestimmen.
Im Folgenden soll eine Variante vorgeführt werden.

§7. • Zunächst wird die elektrostatische Wechselwirkung für den
Fall geladener planarer Wände im Abstand L betrachtet:



Die Oberflächenladungsdichte bei $z=0$ sei σ_0 und die
bei $z=L$ sei σ_L .

Zwischen den Wänden befindet sich eine Elektrolyt-
Lösung mit Ionenstärke I und Dielektrizitätskonstante ϵ .

- Die Gegenwart der geladenen Wände führt zu einer
Abweichung des elektrostatischen Potentials $\phi(z)$ von seinem
Wert 0 im Reservoir und damit auch zu
Abweichungen $\Delta s_{\pm}(z) := s_{\pm}(z) - \bar{s}_{\pm}$ der Ionendichten von
den Werten \bar{s}_{\pm} im Reservoir.

Die Änderung des großkanonischen Potentials auf Grund
der Gegenwart der Wände lässt sich durch das Dichte-
funktional

$$\beta \Delta \Omega [s_{\pm}] = A \int_0^L dz \left[\sum_{i=\pm} \left(\Delta s_i(z) (\ln(\bar{s}_i \Lambda_i^d) - \beta \mu_i) + \frac{\Delta s_i(z)^2}{2 \bar{s}_i} \right) + \frac{\beta D(z, [s_{\pm}])^2}{2 \epsilon \epsilon} \right] \quad (2)$$

annähern, das sich aus Gl. (9.2.1) durch Entwicklung
bis zur zweiten Ordnung in Δs_{\pm} ergibt und daher
der Debye-Hückel-Näherung (vgl. §9.1.7) entspricht.

• Variation führt auf

$$\begin{aligned}
 \delta \beta \Delta \Omega [s_{\pm}] &= A \int_0^L dz \left[\sum_{i=\pm} \delta \Delta s_i(z) \left(\ln(\bar{s}_i \Lambda_i^{\alpha}) - \beta \mu_i + \frac{\Delta s_i(z)}{\bar{s}_i} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \beta \frac{D(z, [s_{\pm}])}{\epsilon \epsilon} \delta D(z, [s_{\pm}]) \right] \\
 &= - \underbrace{\phi'(z, [s_{\pm}])}_{= -(\phi \delta D)' + \phi \delta D'} \\
 &= -(\phi \delta D)' + \phi e \sum_i z_i \delta \Delta s_i \\
 &= A \left(\int_0^L dz \left(\sum_{i=\pm} \delta \Delta s_i(z) \left(\ln(\bar{s}_i \Lambda_i^{\alpha}) - \beta \mu_i + \frac{\Delta s_i(z)}{\bar{s}_i} + \beta e z_i \phi(z, [s_{\pm}]) \right) \right) \right. \\
 &\quad \left. - \beta (\phi(L) \delta D(L) - \phi(0) \delta D(0)) \right) \\
 &= -\delta \sigma_L = 0 \quad = \delta \sigma_0 = 0 \quad (3)
 \end{aligned}$$

und somit auf die ELG

$$\ln(\bar{s}_i \Lambda_i^{\alpha}) - \beta \mu_i + \frac{\Delta s_i(z)}{\bar{s}_i} + \beta e z_i \phi(z) = 0. \quad (4)$$

• Im Reservoir ist $\Delta s_{\pm} = 0$ und $\phi = 0$, also

$$\ln(\bar{s}_i \Lambda_i^{\alpha}) - \beta \mu_i = 0 \quad (5)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta s_i(z)}{\bar{s}_i} + \beta e z_i \phi(z) = 0 \quad (6)$$

$$\Rightarrow \Delta s_i(z) = -\beta e z_i \bar{s}_i \phi(z) \quad (7)$$

$$\Rightarrow -\epsilon \epsilon \phi''(z) = D'(z) = e \sum_i z_i \Delta s_i(z) = -\beta e^2 \underbrace{\sum_i z_i^2 \bar{s}_i}_{=Z} \phi(z) \quad (8)$$

$$\Rightarrow \phi''(z) = \underbrace{\frac{2\beta e^2 Z}{\epsilon \epsilon}}_{= \kappa^2} \phi(z). \quad (9)$$

Die Lösung der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung (Debye-Hückel-Gleichung) Gl. (9) (vgl. auch Gl. (9.1.28)) mit den von Neumann-Randbedingungen

$$\phi'(0) = -\frac{\sigma_0}{\epsilon \epsilon}, \quad \phi'(L) = \frac{\sigma_L}{\epsilon \epsilon} \quad (10)$$

für konstante Wandladungen führt auf

$$\phi(z) = \frac{(\sigma_0 + \sigma_L \exp(-\kappa L)) \exp(-\kappa z) + (\sigma_L + \sigma_0 \exp(-\kappa L)) \exp(-\kappa(L-z))}{2\epsilon\epsilon_0 \kappa (1 - \exp(-2\kappa L))} \quad (11)$$

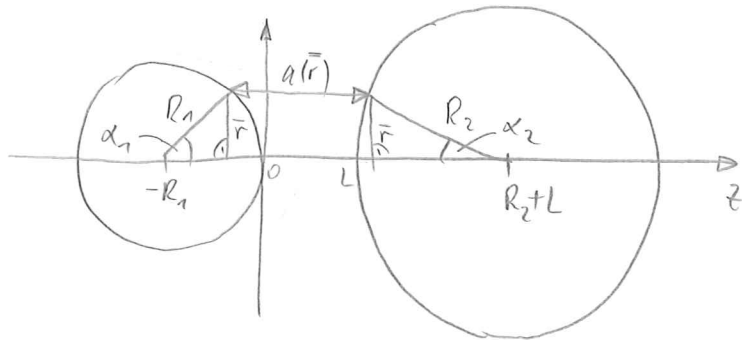
- Einsetzen von Gln. (5), (6) und (11) in Gl. (2) ergibt das großkanonische Potential im Gleichgewicht

$$\begin{aligned} \beta \Delta \Omega_0(L) &= A \int_0^L dz \left[\frac{1}{2} \sum_{i=\pm} \Delta g_i(z) (-\beta e z_i) \phi(z) - \frac{\beta}{2} \phi(z) D(z) \right] \\ &= -\beta \phi(z) D(z) \\ &= -A \frac{\beta}{2} \int_0^L dz (\phi(z) D(z))' \\ &= -A \frac{\beta}{2} \left(\phi(L) \underbrace{D(L)}_{-\sigma_L} - \phi(0) \underbrace{D(0)}_{\sigma_0} \right) \\ &= A \frac{\beta}{2} (\sigma_0 \phi(0) + \sigma_L \phi(L)) \\ &= A \frac{\beta}{2\epsilon\epsilon_0 \kappa (1 - \exp(-2\kappa L))} \left(\sigma_0 (\sigma_0 (1 + \exp(-2\kappa L)) + 2\sigma_L \exp(-\kappa L)) \right. \\ &\quad \left. + \sigma_L (2\sigma_0 \exp(-\kappa L) + \sigma_L (1 + \exp(-2\kappa L))) \right) \\ &= A \frac{\beta}{2\epsilon\epsilon_0 \kappa} \frac{(\sigma_0^2 + \sigma_L^2) (1 + \exp(-2\kappa L)) + 4\sigma_0 \sigma_L \exp(-\kappa L)}{1 - \exp(-2\kappa L)} \\ &= A \frac{\beta}{2\epsilon\epsilon_0 \kappa} \left(\sigma_0^2 + \sigma_L^2 + 4\sigma_0 \sigma_L \frac{\exp(-\kappa L)}{1 - \exp(-2\kappa L)} + 2 \left(\frac{\sigma_0^2 + \sigma_L^2}{1 - \exp(-2\kappa L)} \right) \exp(-\kappa L) \right) \end{aligned}$$

- Die beiden geladenen Wände wechselwirken damit effektiv (12) miteinander mit dem Potential pro Wandfläche

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu}(L) &:= \frac{\beta \Delta \Omega_0(L) - \beta \Omega_0(\infty)}{A} \\ &= \frac{\beta}{\epsilon\epsilon_0 \kappa} \frac{2\sigma_0 \sigma_L \exp(-\kappa L) + (\sigma_0^2 + \sigma_L^2) \exp(-2\kappa L)}{1 - \exp(-2\kappa L)} \\ &= -\frac{d}{dL} \left(\frac{\beta}{\epsilon\epsilon_0 \kappa^2} \left(\sigma_0 \sigma_L \ln \frac{1 + \exp(-\kappa L)}{1 - \exp(-\kappa L)} - \frac{\sigma_0^2 + \sigma_L^2}{2} \ln(1 - \exp(-2\kappa L)) \right) \right) \end{aligned} \quad (13)$$

§3. Für den typischen Fall, dass die Debye-Länge κ^{-1} viel kleiner als die beiden Radien R_1 und R_2 in Gl. (11) ist, d.h. $\kappa R_1, \kappa R_2 \gg 1$, kann das Potential $U_d(L)$ der elektrostatischen Wechselwirkung zweier kugelförmiger Kolloide aus dem effektiven Potential $\Phi_d(L)$ der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen planaren Wänden bestimmt werden:



- Der Abstand $a(r)$ gegenüberliegender Punkte auf den Kolloidoberflächen ergibt sich aus

$$a(r) = L + R_1(1 - \cos \alpha_1) + R_2(1 - \cos \alpha_2), \quad (14)$$

$$\bar{r} = R_1 \sin \alpha_1 = R_2 \sin \alpha_2 \quad (15)$$

$$\Rightarrow \cos \alpha_1 = \sqrt{1 - (\sin \alpha_1)^2} = \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{r}}{R_1}\right)^2}, \quad (16)$$

$$\cos \alpha_2 = \sqrt{1 - (\sin \alpha_2)^2} = \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{r}}{R_2}\right)^2} \quad (17)$$

zu

$$\begin{aligned} a(\bar{r}) &= L + R_1 \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{r}}{R_1}\right)^2}\right) + R_2 \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{r}}{R_2}\right)^2}\right) \\ &= L + R_1 \left(1 - \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{r}}{R_1}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\bar{r}}{R_1}\right)^4\right)\right)\right) \\ &\quad + R_2 \left(1 - \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{r}}{R_2}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\bar{r}}{R_2}\right)^4\right)\right)\right) \\ &= L + \frac{\bar{r}^2}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\bar{r}}{R_1}\right)^3, \left(\frac{\bar{r}}{R_2}\right)^3\right). \end{aligned} \quad (18)$$

- Für $\kappa R_1, \kappa R_2 \gg 1$ ist

$$|\Phi_d(L + R_1)|, |\Phi_d(L + R_2)| \ll |\Phi_d(L)|, \quad (19)$$

d.h. $U_{\alpha}(l)$ wird dominiert durch die Beiträge $\bar{r} \ll R_1, R_2$.
 Für die Kraft $-U'_{\alpha}(r)$ erhält man dann mit Hilfe der Derjaguin-Näherung, bei der nur die Beiträge gegenüberliegender Punkte berücksichtigt werden und dafür die Ausdrücke für ebene Wände verwendet werden,

$$-\beta U'_{\alpha}(r) \approx 2\pi \int_0^{\infty} d\bar{r} \bar{r} (-\Phi'_{\alpha}(a(\bar{r}))) \quad (20)$$

Die obere Integrationsgrenze ist wegen Gl. (19) irrelevant.

- Verwendet man gemäß Gl. (18) $a(\bar{r}) \approx L + \frac{\bar{r}^2}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$, so folgt aus Gl. (20)

$$\begin{aligned} -\beta U'_{\alpha}(r) &= -2\pi \int_0^{\infty} d\bar{r} \bar{r} \Phi'_{\alpha} \left(L + \underbrace{\frac{\bar{r}^2}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}_{=s} \right) \\ &= -\frac{2\pi}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} \int_L^{\infty} ds \Phi'_{\alpha}(s) \\ &= \frac{2\pi}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} \Phi_{\alpha}(L) \\ &= \frac{2\pi}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} \Phi_{\alpha}(r - R_1 - R_2) \quad \text{für } r > R_1 + R_2 \quad (21) \end{aligned}$$

- Mit Gl. (13) ist schließlich

$$\beta U_{\alpha}(R_1 + R_2 + L) = \frac{2\pi\beta}{6\epsilon\kappa^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left(\sigma_1 \sigma_2 \ln \frac{1 + \wp(-\kappa L)}{1 - \wp(-\kappa L)} - \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{2} \ln(1 - \wp(-2\kappa L)) \right) \quad (22)$$

- Für den Spezialfall gleichartiger Kolloide ($R_1 = R_2 = R$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$) ist

$$\beta U_{\alpha}(2R + L) = -\frac{2\pi\beta\sigma^2 R}{6\epsilon\kappa^2} \ln(1 - \wp(-\kappa L)) \quad (23)$$

§4. • Die Van-des-Waals-Wechselwirkung $U_{vdw}(r)$ in Gl. (1) folgt aus drei verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen zwischen zwei Molekülen M_1 und M_2 :

i) Falls M_1 und M_2 beide ein permanentes Dipolmoment besitzen findet eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung statt. Für feste Orientierungen der beiden Dipole ist diese Wechselwirkung zwar $\sim \frac{1}{r^3}$, allerdings führen thermische Fluktuationen der Orientierungen zu einer Abhängigkeit

$$W_{ori}(r) \sim \frac{1}{r^6}$$

ii) Ein permanentes Dipolmoment eines der Moleküle, z.B. M_1 , führt zu einem induzierten Dipolmoment $\sim \frac{1}{r^3}$ des anderen Moleküls M_2 . Die Wechselwirkung zwischen dem permanenten Dipol von M_1 und dem induzierten Dipol von M_2 hat daher eine Abstandsabhängigkeit $W_{ind}(r) \sim \frac{1}{r^6}$.

iii) Analog zu ii) induziert auch ein durch Fluktuationen der Elektronendichte von M_1 entstandenes Dipolmoment in M_2 ein Dipolmoment der Stärke $\sim \frac{1}{r^3}$, was zur Dispersionswechselwirkung $W_{dis}(r) \sim \frac{1}{r^6}$ führt.

Alle drei Mechanismen besitzen also die gleiche Abstandsabhängigkeit $\sim \frac{1}{r^6}$, sodass für die Van-des-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen M_1 und M_2 das Potential

$$W_{vdw}(r) = - \frac{C}{r^6} \quad (24)$$

mit dem Van-des-Waals-Energiekoeffizient C wirkt.

- Für supermolekulare Objekte, wie z.B. Kolloide, wird im Rahmen der Helmholtz-Theorie für die Van-des-Waals-Wechselwirkung $U_{vdw}(r)$ eine Superposition aus Paarbeiträgen $W_{vdw}(r)$ zwischen den Molekülen des Objekts angenommen.

Für zwei kugelförmige Kolloide mit Radien R_1 bzw. R_2 und Teilchenzahldichten ρ_1 bzw. ρ_2 des konstituierenden Moleküls ist dann

$$U_{vdw}(\vec{r}) = -C_{\rho_1 \rho_2} \int_{|\vec{r}_1| \leq R_1} d^3 r_1 \int_{|\vec{r}_2| \leq R_2} d^3 r_2 \frac{1}{|\vec{r} + \vec{r}_1 - \vec{r}_2|^6} \quad (25)$$

Der Koeffizient wird typischerweise durch die Hamaker-Konstante

$$A := \pi^2 C_{\rho_1 \rho_2} \quad (26)$$

ausgedrückt, die für verschiedene Materialien tabelliert ist.

Das Doppelintegral in Gl. (25) lässt sich elementar ausrechnen und führt auf

$$U_{vdw}(r) = -\frac{A}{6} \left(\ln \frac{r^2 - (R_1 + R_2)^2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} + 2R_1 R_2 \left(\frac{1}{r^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{1}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} \right) \right). \quad (27)$$

• Für den Spezialfall gleichstarker Kolloide ($R_1 = R_2 = R$) ist

$$\beta U_{vdw}(r) = -\frac{\beta A}{6} \left(\ln \left(1 - \left(\frac{2R}{r} \right)^2 \right) + 2R^2 \left(\frac{1}{r^2 - 4R^2} + \frac{1}{r^2} \right) \right). \quad (28)$$

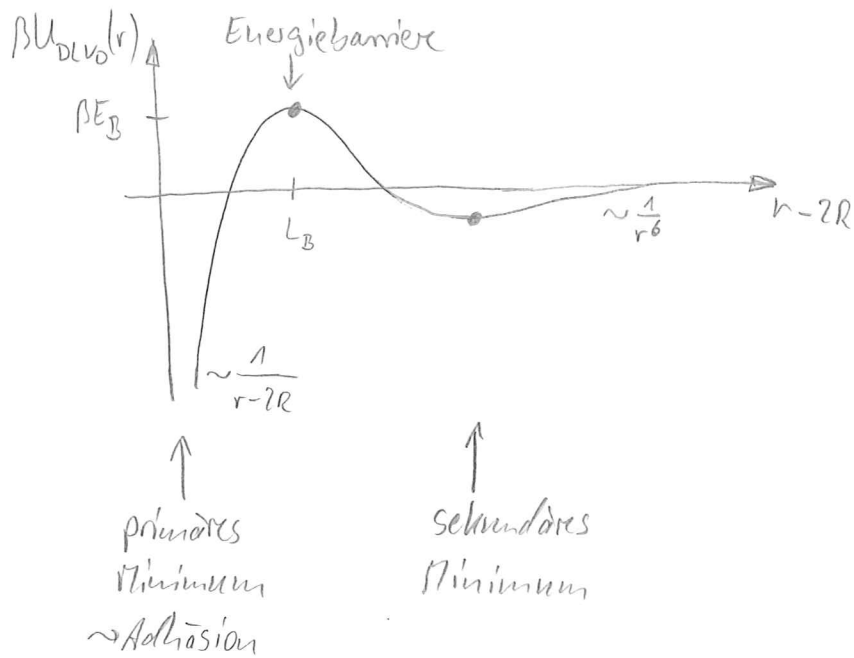
Für $r \gg 2R$ ist

$$\beta U_{vdw}(r) \approx -\beta A \left(\frac{4R^3}{3} \right)^2 \frac{1}{r^6} \quad (29)$$

und für $r \rightarrow 2R$ ist

$$\beta U_{vdw}(r) \approx -\frac{\beta A}{12} \frac{R}{r - 2R} \quad (30)$$

§5. Kombination des Glm. (23) und (28) für $\beta U_{cl}(r)$ bzw. $\beta U_{vdw}(r)$ zweier gleichstarker kugelförmiger Kolloide ($R_1 = R_2 = R$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$) ergibt mit Gl. (11) folgendes DLVO-Potential $\beta U_{DLVO}(r)$:



Diskussion:

- Für große und für kleine Abstände $r-2R$ zwischen den Kolloidoberflächen dominiert die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung $U_{VDW}(r)$ über die repulsive elektrostatische Wechselwirkung $U_{el}(r)$ und führt so zum primären Minimum bei $r=2R$ und zum sekundären Minimum.
- Für mittlere Abstände $r-2R$ dominiert die repulsive elektrostatische Wechselwirkung $U_{el}(r)$, was zur Energiebarriere zwischen dem primären und dem sekundären Minimum führt.
- Während das sekundäre Minimum nur wenige kT tief ist und daher zwei Kolloide nicht dauerhaft aneinander binden kann, ist das primäre Minimum sehr tief, was eine praktisch irreversible Adhäsion zweier Kolloide im Abstand $r=2R$ gleichkommt.

- Unterschreitet in einer kolloidalen Suspension mit Teilchenzahldichte ρ der mittlere Abstand zwischen zwei Kolloiden ($\sim \rho^{-1/3}$) den Abstand $r_B = 2R + L_B$ an der Energiebarriere, so findet Koagulation, d.h. die Bildung quasi-permanenter Aggregate aus Kolloiden, statt.

Die bei der Koagulation gebildeten Aggregate flocken anschließend typischerweise aus.

Die Grenzdichte ρ_{ccc} oberhalb der Koagulation stattfindet wird kritische Koagulationskonzentration (engl. CCC = critical coagulation concentration) genannt.

- Auch für $\rho < \rho_{ccc}$ finden sich (kleine) Aggregate in einer Kolloidlösung, da die Energiebarriere auf Grund thermischer Fluktuationen überwunden werden kann.

Die Anzahl und Größe solcher Aggregate nimmt mit der Höhe βE_B der Energiebarriere exponentiell ab.

- Aus Gl. (23) ist zu erkennen, dass βE_B mit der Größe der Oberflächenladungsdichte σ der Kolloide und mit zunehmender Debye-Länge $\frac{1}{\kappa}$ zunimmt.

Zur Vermeidung einer ausgeprägten Aggregatbildung können also hochgeladene Kolloide in stark verdünnten Elektrolyt-Lösungen verwendet werden; diese Strategie nennt man Ladungs-Stabilisierung einer kolloidalen Suspension.

- Eine zweite gängige Methode der Verhinderung von Koagulation ist die sterische Stabilisierung einer kolloidalen Suspension, für die Polymerketten an der Oberfläche der Kolloide

angebracht werden, die zwei Kolloide auf Abständen
 $r > r_B$ haben.

M.3 Kolloid-Polymer-Mischungen

§1. Eine sehr intensiv studierte Klasse kolloidaler Suspensionen sind Mischungen aus Kolloiden, z.B. Kugeln mit Radien R_c , mit Packungsdichte γ_c und Polymeren, die Knäule mit Radien R_p bildet, mit Teilchendichte ρ_p . Entscheidend für die Verwendung der Polymeren ist die Eigenschaft, dass sich zwei Polymerknäule durchdringen können, während Kolloide sowohl für andere Kolloide als auch für Polymerknäule undurchdringlich sind.

§2. Ein einfaches Modell, um diese Eigenschaften nachzubilden ist das Asakura-Oosawa-Vrij-Modell mit den Wechselwirkungspotentialen

$$\beta U_{cc}(r) = \begin{cases} 0 & , r > 2R_c \\ \infty & , r \leq 2R_c \end{cases} \quad (\text{Kolloid-Kolloid}), \quad (1)$$

$$\beta U_{cp}(r) = \begin{cases} 0 & , r > R_c + R_p \\ \infty & , r \leq R_c + R_p \end{cases} \quad (\text{Kolloid-Polymer}), \quad (2)$$

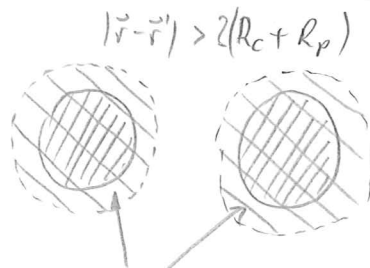
$$\beta U_{pp}(r) = 0 \quad (\text{Polymer-Polymer}), \quad (3)$$

d.h. $\beta U_{cc}(r)$ und $\beta U_{cp}(r)$ entspricht der Wechselwirkung harter Kugeln, während zwei Polymerknäule nicht miteinander wechselwirken (ideales Gas).

§3. Für zwei Kolloide an den Positionen \vec{r} und \vec{r}' ergibt sich das großkanonische Potential des Polymerknäule zu

$$\beta\Omega_p(\vec{r}, \vec{r}') = -\beta p_p V_p(\vec{r}, \vec{r}') = -s_p V_p(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (4)$$

wobei die Zustandsgleichung $\beta p_p = s_p$ des nicht-wechselwirkenden Polymerknäule verwendet wurde und $V_p(\vec{r}, \vec{r}')$ das für Polymerknäule zugängliche Volumen ist, falls die Kolloide an den Positionen \vec{r} und \vec{r}' liegen:



Anschlussvolumen für Polymerknäule

$$\Rightarrow V_p(\vec{r}, \vec{r}') = V - \frac{8\pi}{3}(R_c + R_p)^3$$



Anschlussvolumen für Polymerknäule

$$\Rightarrow V_p(\vec{r}, \vec{r}') > V - \frac{8\pi}{3}(R_c + R_p)^3$$

Es zeigt sich, dass das großkanonische Potential $\beta\Omega_p(\vec{r}, \vec{r}')$ abnimmt, wenn $|\vec{r} - \vec{r}'| < 2(R_c + R_p)$, d.h. wenn die Anschlussvolumina um die einzelnen Kolloide überlappen, und der Kolloidabstand $|\vec{r} - \vec{r}'| > 2R_c$ abnimmt.

Dies entspricht einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Kolloiden mit der Reichweite $2R_p$.

Sie entsteht dadurch dass keine Polymerknäule in den Bereich zwischen den Kolloiden eindringen können, wenn dieses schmäler als der Knäuldurchmesser $2R_p$ ist, und daher der osmotische Druck des Polymerknäule auf die gegenüberliegende Seite des Kolloids nicht kompensiert werden kann.

Wegen dieser Verdrängung des Polymerknäuels nennt man die effektive Kolloid-Kolloid-Wechselwirkung „depletion interaction“.

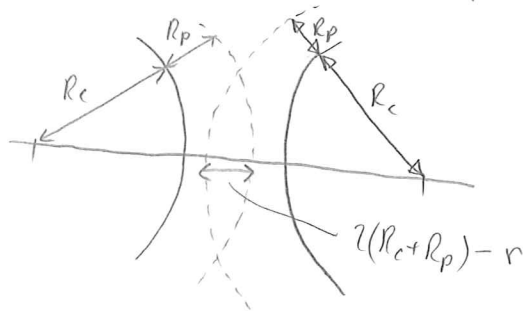
§4. Das effektive Wechselwirkungspotential kann als

$$\beta\Phi(r > 2R_c) = -g_p \left(V_{ex}(r) - \frac{8\pi}{3} (R_c + R_p)^3 \right) \quad (5)$$

geschrieben werden, wobei $V_{ex}(r)$ das Ausschlussvolumen für Polymerknäuel ist, wenn die Kolloide einen Abstand r zwischen den Zentren haben.

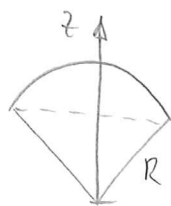
Offensichtlich ist $\beta\Phi(r \geq 2(R_c + R_p)) = 0$.

Für den Fall $2R_c \leq r < 2R_c + 2R_p$ ist



$$V_{ex}(r) = \frac{8\pi}{3} (R_c + R_p)^3 - 2 V_{cap}(R_c + R_p, R_c + R_p - \frac{r}{2}) \quad (6)$$

mit dem Volumen $V_{cap}(R, h)$ einer Kugelkappe der Höhe h einer Kugel mit Radius R :



$$V_{cap}(R, h) = \pi \int_{R-h}^R dz (R^2 - z^2) = \pi \left(R^2 z - \frac{z^3}{3} \right) \Big|_{z=R-h}^R$$

$$= \pi \left(\frac{2R^3}{3} - R^2(R-h) + \frac{1}{3}(R-h)^3 \right) \quad (7)$$

$$\Rightarrow \beta\Phi(r \in (2R_c, 2R_c + 2R_p)) = -2g_p V_{cap}(R_c + R_p, R_c + R_p - \frac{r}{2})$$

$$= -2\pi g_p \left(\frac{2}{3} (R_c + R_p)^3 - (R_c + R_p)^2 \frac{r}{2} + \frac{r^3}{24} \right) \quad (8)$$

$$\Rightarrow \beta\Phi(r \in (2R_c, 2R_c + 2R_p)) = -\frac{4\pi}{3} \rho_p R_p^3 \left(1 + \frac{R_c}{R_p}\right)^3 \left(1 - \frac{3}{2(1 + \frac{R_p}{R_c})} \frac{r}{2R_c} + \frac{1}{2(1 + \frac{R_p}{R_c})^3} \left(\frac{r}{2R_c}\right)^3\right) \quad (9)$$

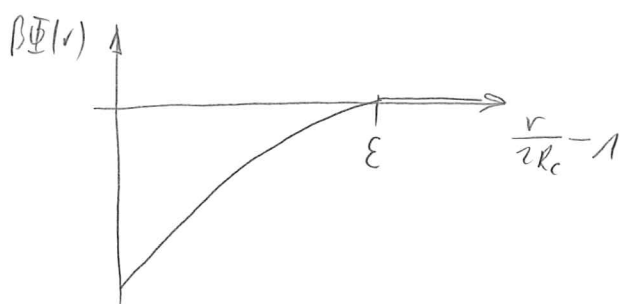
Mit den Abkürzungen

$$\eta_p := \frac{4\pi}{3} \rho_p R_p^3 \quad (\text{Polymerspachungsdichte})$$

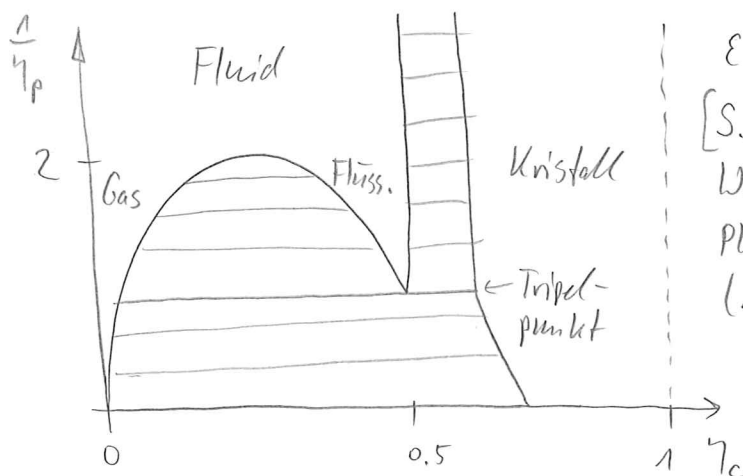
$$\varepsilon := \frac{R_p}{R_c}$$

ist dann

$$\beta\Phi\left(\frac{r}{2R_c} \in (1, 1 + \varepsilon)\right) = -\eta_p \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right)^3 \left(1 - \frac{3}{2(1 + \varepsilon)} \frac{r}{2R_c} + \frac{1}{2(1 + \varepsilon)^3} \left(\frac{r}{2R_c}\right)^3\right) \quad (10)$$



§5. Während das Radiusverhältnis $\varepsilon = \frac{R_p}{R_c}$ die Reichweite der „depletion interaction“ festlegt, spielt die Polymerspachungsdichte η_p die Rolle einer Kopplungsstärke bzw. einer inversen Temperatur:



$\varepsilon = 0.57$
 [S. M. Jell, A. Droock,
 W.C.K. Poon, P.N. Pusey,
 Phys. Rev. E 51, 1344
 (1995)]

Die Kolloide verhalten sich demnach wie eine einfache Flüssigkeit, deren "Temperatur" η_p durch die Polymerekonzentration bestimmt wird.