

33. *Kolloid-Polymer-Mischungen*

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

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

Betrachten Sie nun zwei Kolloide an den Positionen \mathbf{r} und \mathbf{r}' in einer Polymerlösung.

(a) Zeigen Sie, dass das großkanonische Potential der Polymerknäule durch

$$\beta \Omega_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\rho_p V_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4)$$

gegeben ist, wobei $V_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ die Größe des für die Polymerknäule zugänglichen Volumens ist, falls sich die Kolloide an den Positionen \mathbf{r} und \mathbf{r}' befinden.

(b) Skizzieren Sie den für die Polymerknäule *unzugänglichen* Raumbereich (Ausschlussvolumen) für die Fälle

i. $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < 2(R_c + R_p)$ und

ii. $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > 2(R_c + R_p)$,

und beschreiben Sie damit qualitativ die Abhängigkeit von $V_p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ und die von $\beta \Omega_p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ vom Abstand der Kolloide $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$.

(c) Die Abhängigkeit von $\beta \Omega_p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ vom Kolloidabstand $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ führt zu einer effektiven Kolloid-Kolloid-Wechselwirkung mit Potential

$$\beta \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) := \beta \Omega_p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - \beta \Omega_p(\infty). \quad (5)$$

Begründen Sie, dass $\beta \Phi(r) = 0$ für $r > 2(R_c + R_p)$ gilt, und zeigen Sie für $r \in (2R_c, 2(R_c + R_p))$

$$\beta \Phi(r) = -\eta_p \left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right)^3 \left(1 - \frac{3}{2(1+\epsilon)} \frac{r}{2R_c} + \frac{1}{2(1+\epsilon)^3} \left(\frac{r}{2R_c}\right)^3\right) \quad (6)$$

mit der Polymerpackungsdichte $\eta_p := \frac{4\pi}{3} \rho_p R_p^3$ und dem Radienverhältnis $\epsilon := R_p/R_c$.

Fortsetzung auf Seite 2

- (d) Skizzieren Sie $\beta\Phi(r)$ als Funktion von r .
- (e) Während das Radienverhältnis ϵ die Reichweite der “depletion interaction” $\beta\Phi(r)$ festlegt, spielt die Polymerpackungsdichte η_p die Rolle einer Kopplungsstärke bzw. einer inversen Temperatur $T^* := 1/\eta_p$.
Skizzieren und diskutieren Sie ein vollständiges T^* - η_c -Phasendiagramm, wie Sie es auf Grund einer Wechselwirkung $\beta\Phi(r)$ erwarten würden.

34. Fraktale Dimension

Ein klassisches Beispiel einer fraktalen Kurve im 2-dimensionalen Raum ist die Koch-Kurve \mathcal{K} , die sich als “Limes” $n \rightarrow \infty$ der Iterierten \mathcal{K}_n der Generation $n \geq 0$ ergibt, wobei der Initiator $\mathcal{K}_0 := \{(x, y) | x \in [0, 1], y = 0\}$ gewählt wird und sich \mathcal{K}_{n+1} aus \mathcal{K}_n dadurch ergibt, dass jede Verbindungslinie in \mathcal{K}_n durch den Linienzug ersetzt wird, der durch Skalierung und Rotation des Generators



mit der Eckpunktfolge $(0, 0), (1/3, 0), (1/2, \sqrt{3}/6), (2/3, 0), (1, 0)$ entsteht. So ergibt sich für $\mathcal{K}_1, \dots, \mathcal{K}_4$ die Folge



Gegeben sei ein Kreis mit Radius R , in dessen Inneren sich N Verbindungslinien von \mathcal{K} befinden. Aus der Konstruktion ist ersichtlich, dass sich bei Verdreifung des Suchkreisradius R die Anzahl an Verbindungslinien im Inneren vervierfacht. Skalieren also N und R gemäß $N \sim R^D$ mit der fraktalen Dimension D , so ist auch $4N \sim (3R)^D$ und daher $4 = 3^D$. Daraus folgt die fraktale Dimension der Koch-Kurve \mathcal{K} zu $D = \ln(4)/\ln(3) \approx 1.262$.

Schreiben Sie ein Computerprogramm, das für eine beliebige (endliche) Eckpunktfolge die Iterierte \mathcal{K}_n bestimmt. Stellen Sie für die Generatoren mit den folgenden Eckpunktfolgen $\mathcal{K} \approx \mathcal{K}_n$ für genügend großes $n > 0$ graphisch dar und bestimmen Sie die fraktale Dimension D :

- (a) $(0, 0), (1/2, 1/10), (1, 0)$,
 (b) $(0, 0), (1/2, 3/10), (1, 0)$,
 (c) $(0, 0), (\ell, 0), (1/2, \ell/2), (1/2, -\ell/2), (1 - \ell, 0), (1, 0)$ mit $\ell := 2 - \sqrt{3}$.

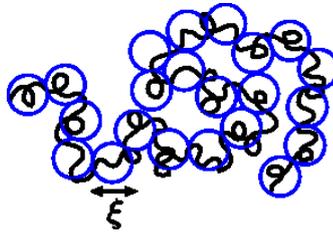
35. Skalenverhalten von Polymeren

In der Vorlesung wurde gezeigt, dass der Polymerisationsgrad N und der mittlere End-zu-End-Abstand R einer *freien* Polymerkette über die Skalenrelation $R \approx \ell N^\nu, \nu = 1/D$ zusammenhängen, dass die fraktale Dimension einer idealen Polymerkette $D = 2$ beträgt und dass für reale Polymerketten $D < 2$ gilt.

Ist die Polymerkette dagegen einem *äußeren Einfluss* ausgesetzt, z.B. durch Zug an den beiden Kettenenden oder durch räumliche Einschränkungen, so werden dadurch einige Freiheitsgrade beschränkt, wohingegen andere Freiheitsgrade ungehindert fluktuieren können.

Fortsetzung auf Seite 3

Auf genügend kleinen Längenskalen verhält sich ein Polymer wie eine freie Monomerkette, d.h. die End-zu-End-Abstände ξ genügend kurzer Teilketten aus g Monomeren skalieren gemäß $\xi \approx \ell g^\nu$. Die größten Teilketten, für die noch das freie Skalenverhalten $\xi \approx \ell g^\nu$ gezeigt wird, werden als “Blob” bezeichnet und die gesamte Polymerkette wird als eine Kette von Blobs angesehen:



Einschränkungen betreffen nur die Positionsfreiheitsgrade (“Schwerpunkt”) der Blobs aber nicht die Freiheitsgrade der individuellen Monomere innerhalb der Blobs.

Entsprechend dem Äquipartitionstheorem kostet die Fixierung der Position eines Blobs die freie Energie $\frac{3}{2}k_B T$. Für N/g Blobs erhöht sich daher die freie Energie des eingeschränkten Polymers gegenüber dem freien Polymer um $\Delta F \approx k_B T N/g$. Dieser Betrag an freier Energie muss bei Einschränkung eines freien Polymers als Arbeit geleistet werden.

Im Folgenden soll das Skalenverhalten eines Polymers unter Zug an den Enden und bei Einschränkung auf einen zylindrischen Hohlraum untersucht werden.

- (a) Gegeben sei eine Polymerkette, deren Enden auf einen Abstand L auseinander gezogen wurden. Die Polymerkette lässt sich als Aneinanderreihung von N/g Blobs der Größe ξ beschreiben, sodass $L = \xi N/g$ gilt. Zeigen Sie, dass für ein Polymer unter Zug

$$\Delta F_{\text{Zug}}(L) \approx k_B T \left(\frac{L}{R} \right)^{\frac{1}{1-\nu}} \quad (7)$$

mit dem freien End-zu-End-Abstand $R \approx \ell N^\nu$ gilt und diskutieren Sie diese Beziehung.

- (b) Nun sei eine Polymerkette gegeben, die in einem zylindrischen Hohlraum mit Durchmesser D eingeschlossen ist. Die Blobgröße beträgt $\xi = D$. Zeigen Sie, dass für das eingeschlossene Polymer

$$\Delta F_{\text{Zyl}}(D) \approx k_B T \left(\frac{R}{D} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (8)$$

gilt und diskutieren Sie diese Beziehung.