

Teil 2: Komplexe Flüssigkeiten

8. Mischungen

8.1 Theoretische Beschreibung

§1. Mischungen sind Systeme, die aus mehr als einer Teilchensorte zusammengesetzt sind. Jedes Teilchen einer Mischung besitzt somit nicht nur eine Position \vec{r} und einen Impuls \vec{p} , sondern es gehört zu einer von mehreren Teilchensorten $\alpha \in \{1, \dots, s\}$, $s > 1$. Der zusätzliche Freiheitsgrad α macht Mischungen zu komplexen Fluiden (vgl. §1.2.2).

§2. Der Mikrozustand \mathcal{C} mit N Teilchen lässt sich darstellen als (vgl. Gl. (2.1.1))

$$\mathcal{C} = (\vec{r}_1, \vec{p}_1, \alpha_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \alpha_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N, \alpha_N) \in (\mathcal{U} \times \mathbb{R}^d \times \{1, \dots, s\})^N. \quad (1)$$

Das Standard-Modell einer s -komponentigen Mischung ist gegeben durch die Hamilton-Funktion (vgl. Gl. (2.1.2))

$$H(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^{N(\mathcal{C})} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_{\alpha_i}} + \sum_{i=1}^{N(\mathcal{C})} V_{\alpha_i}(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^{N(\mathcal{C})} U_{\alpha_i, \alpha_j}(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (2)$$

wobei m_{α} die Masse und $V_{\alpha}(\vec{r})$ das externe Potential an der Stelle \vec{r} eines Teilchens der Sorte α ist, und $U_{\alpha, \alpha'}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ das Wechselwirkungspotential zwischen einem Teilchen der Sorte α an der Stelle \vec{r} und einem Teilchen der Sorte α' an der Stelle \vec{r}' angibt.

Für den Fall einer ein-komponentigen „Mischung“ ($s=1$) werden die Indizes α irrelevant und man gewinnt die Gln. (2.1.1) und (2.1.2).

§3. Die in Gl. (2.2.1) eingeführte Einteilchendichte-Observable ist für Mischungen als

$$\tilde{S}_\alpha^{(1)}(\vec{r}, \varrho) := \sum_{i=1}^{N(\varrho)} \delta_{\alpha, \alpha_i(\varrho)} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(\varrho)) \quad (3)$$

zu definieren.

Die Einteilchendichte der Teilchensorte α ist dann (vgl. Gl. (2.2.2))

$$S_\alpha(\vec{r}) := S_\alpha^{(1)}(\vec{r}) := \langle \tilde{S}_\alpha^{(1)}(\vec{r}) \rangle = \text{Tr}_\varrho (\rho(\varrho) \tilde{S}_\alpha^{(1)}(\vec{r}, \varrho)). \quad (4)$$

§4. Entsprechend wird die in Gl. (2.2.4) eingeführte Zweitilchendichte-Observable erweitert zu

$$\tilde{S}_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \varrho) := \sum_{\substack{i \neq j \\ i \neq \alpha \\ j \neq \alpha'}}^{N(\varrho)} \delta_{\alpha, \alpha_i(\varrho)} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(\varrho)) \delta_{\alpha', \alpha_j(\varrho)} \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(\varrho)). \quad (5)$$

Die in Kap. 2 eingeführten 2-Punkt-Größen ergeben sich nun zu

$$S_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') := \langle \tilde{S}_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \rangle = \text{Tr}_\varrho (\rho(\varrho) \tilde{S}_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \varrho)) \quad (6)$$

[Zweitilchendichte von Teilchen der Sorte α bei \vec{r} und von Teilchen der Sorte α' bei \vec{r}' , vgl. Gl. (2.2.5)]

$$g_{\alpha\alpha'}(\vec{r}, \vec{r}') := \frac{S_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')}{S_\alpha^{(1)}(\vec{r}) S_{\alpha'}^{(1)}(\vec{r}')} \quad (7)$$

[(Partielle) Paarverteilungsfunktion von einem Teilchen der Sorte α bei \vec{r} und einem Teilchen der Sorte α' bei \vec{r}' , vgl. Gl. (2.2.8)]

$$S_{\alpha\alpha'}^{(1)}(\vec{r} | \vec{r}') = S_\alpha^{(1)}(\vec{r}) g_{\alpha\alpha'}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (8)$$

[Einteilchendichte von Teilchen der Sorte α bei \vec{r} um ein bei \vec{r}' fixiertes Teilchen der Sorte α' , vgl. Gl. (2.2.13)]

$$G_{\alpha\alpha'}(\vec{r}, \vec{r}') := \langle \tilde{S}_\alpha^{(1)}(\vec{r}) \tilde{S}_{\alpha'}^{(1)}(\vec{r}') \rangle - S_\alpha^{(1)}(\vec{r}) S_{\alpha'}^{(1)}(\vec{r}') \quad (9)$$

[Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion von Teilchen der Sorte α bei \vec{r} und von Teilchen der Sorte α' bei \vec{r}' , vgl. Gl. (2.3.17)]

$$h_{\alpha\alpha'}(\vec{r}, \vec{r}') = g_{\alpha\alpha'}(\vec{r}, \vec{r}') - 1 \quad (10)$$

[(Partielle) Paarkorrelationsfunktion zwischen einem Teilchen der Sorte α bei \vec{r} und einem Teilchen der Sorte α' bei \vec{r}' , vgl. Gl. (2.3.17)].

§5. Unter Verwendung von Gl. (1) zeigt man wie in Abschn. 3.1 die Existenz eines Dichtefunktional $\beta\Omega(\rho_1, \dots, \rho_S)$ von S Einteilchendichten so dass:

- Die Einteilchendichten im Gleichgewicht $\rho_{10}(\vec{r}), \dots, \rho_{S0}(\vec{r})$ minimieren das Dichtefunktional $\beta\Omega(\rho_1, \dots, \rho_S)$.
- $\beta\Omega(\rho_{10}, \dots, \rho_{S0}) = \beta\Omega_0$. (11)

Das exakte Dichtefunktional nicht-wechselwirkender Teilchenmischungen lautet (vgl. Gl. (3.1.21))

$$\beta\Omega^{\text{id}}(\rho_1, \dots, \rho_S) = \int d^d\vec{r} \sum_{\alpha=1}^S \rho_{\alpha}(\vec{r}) \left(\ln(\rho_{\alpha}(\vec{r}) \Lambda_{\alpha}^d) - 1 - \beta\mu_{\alpha} + \beta V_{\alpha}(\vec{r}) \right). \quad (12)$$

Wie in Gl. (3.1.24) ist das Excessfunktional bei wechselwirkenden Teilchenmischungen

$$\beta F^{\text{ex}}(\rho_1, \dots, \rho_S) = \beta\Omega(\rho_1, \dots, \rho_S) - \beta\Omega^{\text{id}}(\rho_1, \dots, \rho_S). \quad (13)$$

Die direkten 1- und 2-Teilchen-Korrelationsfunktionen sind (vgl. Gl. (3.2.1))

$$c_{\alpha}^{(1)}(\vec{r} | \rho_1, \dots, \rho_S) = - \frac{\delta}{\delta \rho_{\alpha}(\vec{r})} \beta F^{\text{ex}}(\rho_1, \dots, \rho_S) \quad \text{bzw.} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} c_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}' | \rho_1, \dots, \rho_S) &= c_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}' | \rho_1, \dots, \rho_S) \\ &= - \frac{\delta^2}{\delta \rho_{\alpha}(\vec{r}) \delta \rho_{\alpha'}(\vec{r}')} \beta F^{\text{ex}}(\rho_1, \dots, \rho_S). \end{aligned} \quad (15)$$

Für Teilchenmischungen lautet die Onstein-Zerlegung-Gleichung (076, vgl. Gl. (3.2.8))

$$h_{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_1', [s_1, \dots, s_s]) = c_{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_1', [s_1, \dots, s_s]) + \sum_{\alpha''} \int_V d^d r'' c_{\alpha\alpha''}(\vec{r}_1, \vec{r}_1'', [s_1, \dots, s_s]) g_{\alpha''\alpha'}(\vec{r}_1'', \vec{r}_1') h_{\alpha''\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_1', [s_1, \dots, s_s]). \quad (16)$$

8.2 Phasenverhalten binärer Mischungen

§1. Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll hier nur eine binäre Mischung, d.h. $s=2$, untersucht werden. Die beiden Teilchensorten seien mit „A“ und „B“ bezeichnet. Die reinen Komponenten A bzw. B seien durch die großkanonische Potentiale (vgl. Gl. (5.1.2)) des Gittergasmodells (vgl. Übungen) mit dem selben Teilchenvolumen b und der gleichen Kopplungsstärke c gegeben:

$$\beta \omega_i(s_i) = s_i (\ln(s_i \Lambda_i^d) - \beta \mu_i) + \left(\frac{b}{b} - s_i\right) \ln(1 - s_i \frac{b}{b}) - \beta c s_i^2, \quad i \in \{A, B\}. \quad (17)$$

Nach Einführung der partiellen Packungsdichte

$$\phi_i := s_i \frac{b}{b}, \quad (18)$$

des effektiven chemischen Potentials

$$\mu_i^* := \beta \mu_i - \ln \frac{\Lambda_i^d}{b} \quad (19)$$

und des effektiven Temperatur

$$T^* := \frac{b}{\beta c} \quad (20)$$

wird aus Gl. (17)

$$\omega_i^*(\phi_i) := \beta \omega_i(s_i) \frac{b}{b} = \phi_i (\ln \phi_i - \mu_i^*) + (1 - \phi_i) \ln(1 - \phi_i) - \frac{\phi_i^2}{T^*}. \quad (21)$$

§2. Der vorletzte Term in Gl. (21) beschreibt einen entropischen Beitrag des freien Volumens $1-\phi$. In einer Mischung ist dieses durch $1-\phi = 1 - \sum_i \phi_i$ mit der (Gesamt-) Packungsdichte

$$\phi := \sum_i \phi_i = \phi_A + \phi_B \quad (22)$$

zu ersetzen.

Neben den A-A- und den B-B-Wechselwirkungen, die hier durch die gleiche Kopplungskonstante c beschrieben wird, tritt in einer Mischung noch eine A-B-Wechselwirkung auf, die im Rahmen der RPA einen Beitrag $\frac{1}{2} \beta \hat{U}_{AB}(0) (s_A s_B + s_B s_A)$ liefert. Eine einfache großkanonische Potentialdichte für eine binäre Mischung ist daher

$$\begin{aligned} \omega_{AB}^*(\phi_A, \phi_B) := & \phi_A (\ln \phi_A - \mu_A^*) + \phi_B (\ln \phi_B - \mu_B^*) + (1-\phi) \ln(1-\phi) \\ & - \frac{1}{T^*} (\phi_A^2 + \phi_B^2) + \underbrace{\frac{\beta \hat{U}_{AB}(0)}{b}}_{=: u} \phi_A \phi_B. \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{T^*} \left(\underbrace{\frac{\beta \hat{U}_{AB}(0) T^*}{b}}_{=: u} + 2 - 2 \right)$$

$$\begin{aligned} = & \phi_A (\ln \phi_A - \mu_A^*) + \phi_B (\ln \phi_B - \mu_B^*) + (1-\phi) \ln(1-\phi) \\ & - \frac{1}{T^*} (\phi_A + \phi_B)^2 + \frac{u+2}{T^*} \phi_A \phi_B. \end{aligned} \quad (23)$$

Statt durch die partiellen Packungsdichten ϕ_A und ϕ_B kann der thermodynamische Zustand auch durch die Packungsdichte ϕ (siehe Gl. (22)) und den Stoffmengenanteil (früher „Molenbruch“ genannt, im Englischen (auch heute noch) „mole fraction“)

$$x := \frac{\phi_A}{\phi} = \frac{s_A}{s_A + s_B} \quad (24)$$

beschrieben werden, so dass

$$\phi_A = \phi x \quad \text{und} \quad \phi_B = \phi(1-x). \quad (25)$$

Gleichung (25) nimmt dann die Form

$$\begin{aligned}
 \omega^*(\phi, x) &:= \omega_{AB}^*(\phi_A, \phi_B) \\
 &= \phi x (\ln(\phi x) - \mu_A^*) + \phi(1-x) (\ln(\phi(1-x)) - \mu_B^*) \\
 &\quad + (1-\phi) \ln(1-\phi) - \frac{\phi^2}{T^*} + \frac{u+2}{T^*} \phi^2 x(1-x) \\
 &= \phi (\ln \phi + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) - (x \mu_A^* + (1-x) \mu_B^*)) \\
 &\quad + (1-\phi) \ln(1-\phi) - \frac{\phi^2}{T^*} + \frac{u+2}{T^*} \phi^2 x(1-x) \quad (26)
 \end{aligned}$$

an. Mit den Abkürzungen

$$\bar{\mu} := \frac{\mu_A^* + \mu_B^*}{2}, \quad \Delta\mu := \mu_A^* - \mu_B^* \quad (27)$$

ist

$$\mu_A^* = \bar{\mu} + \frac{\Delta\mu}{2}, \quad \mu_B^* = \bar{\mu} - \frac{\Delta\mu}{2} \quad (28)$$

$$\Rightarrow x \mu_A^* + (1-x) \mu_B^* = \bar{\mu} + \Delta\mu \left(x - \frac{1}{2}\right) \quad (29)$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \omega^*(\phi, x) &= \phi (\ln \phi - \bar{\mu}) + (1-\phi) \ln(1-\phi) - \frac{\phi^2}{T^*} \\
 &\quad + \phi \left(x \ln x + (1-x) \ln(1-x) - \Delta\mu \left(x - \frac{1}{2}\right) + \frac{u+2}{T^*} \phi x(1-x) \right). \quad (30)
 \end{aligned}$$

§3. Der Gleichgewichtszustand (ϕ_0, x_0) für gegebene Werte der drei thermodynamischen Felder $(T^*, \bar{\mu}, \Delta\mu)$ ist die Lösung der Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\begin{aligned}
 0 = \frac{\partial \omega^*}{\partial \phi}(\phi_0, x_0) &= \ln \frac{\phi_0}{1-\phi_0} - \bar{\mu} - \frac{2\phi_0}{T^*} + x_0 \ln x_0 + (1-x_0) \ln(1-x_0) \\
 &\quad - \Delta\mu \left(x_0 - \frac{1}{2}\right) + \frac{2u+4}{T^*} \phi_0 x_0 (1-x_0) \quad (31)
 \end{aligned}$$

$$0 = \frac{\partial \omega^*}{\partial x}(\phi_0, x_0) = \phi_0 \left(\ln \frac{x_0}{1-x_0} - \Delta\mu + \frac{u+2}{T^*} \phi_0 (1-2x_0) \right) \quad (32)$$

§4. Phasenkoexistenz besteht an den Punkten des dreidimensionalen $T^* - \bar{\mu} - \Delta\mu$ -Phasendiagramms für die Gln. (31), (32) mehrere Lösungen mit den selben Werten $\omega^*(\phi_0, x_0)$ besitzen.

Koexistenz von p Phasen $(\phi_0^{(1)}, x_0^{(1)}), \dots, (\phi_0^{(p)}, x_0^{(p)})$ verlangt also das Bestehen der $p-1$ Gleichungen

$$\omega^*(\phi_0^{(1)}, x_0^{(1)}) = \omega^*(\phi_0^{(2)}, x_0^{(2)}) = \dots = \omega^*(\phi_0^{(p)}, x_0^{(p)}) \quad (33)$$

d.h. p -Phasenkoexistenz tritt im Phasendiagramm auf Mannigfaltigkeiten der Dimension

$$3 - (p-1) = 4-p \quad (34)$$

auf; dies ist die bekannte Gibbssche Phasenregel für binäre Mischungen. Demnach findet man

2-Phasen-Koexistenz

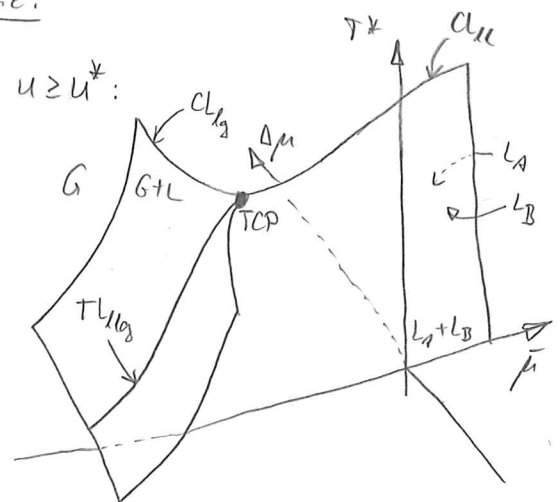
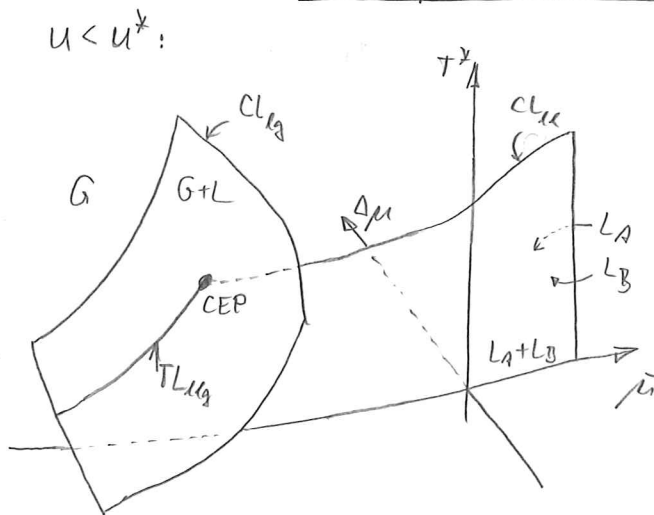
3-Phasen-Koexistenz (Tripelpunkte)

4-Phasen-Koexistenz (Quadrupelpunkte)

auf Flächen,
entlang Linien und
an einzelnen Punkten

im T^y - μ - A_μ -Phasendiagramm.

§5. Abhängig vom Kopplungsparameter $u = \frac{\bar{U}_{AB}(0)}{c} > -2$ findet man zwei qualitativ verschiedene T^y - μ - A_μ -Phasendiagramme:



G: Gas, L_A : A-reiche Flüssigkeit, L_B : B-reiche Flüssigkeit
 CL: Linie kritischer Punkte, TL: Linie von Tripelpunkten
 CEP: kritischer Endpunkt, TCP: tri-kritischer Punkt

- Die Koexistenz-Fläche $L_A + L_B$ einer A-reichen Flüssigkeit L_A mit einer B-reichen Flüssigkeit L_B liegt in der Ebene $\Delta\mu = 0$. Sie wird in $\bar{\mu}$ -Richtung nach unten durch die Linie von Tripelpunkten TL_{lg} und in T^* -Richtung nach oben durch die Linie kritischer Punkte CL_{kk} begrenzt.

Für $\Delta\mu = 0$ erhält man aus Gln. (30) - (32)

$$\omega^*(\phi, x) = \phi(\ln \phi - \bar{\mu}) + (1-\phi)\ln(1-\phi) - \frac{\phi^2}{T^*} + \phi(x \ln x + (1-x)\ln(1-x)) + \frac{u+2}{T^*} \phi x(1-x), \quad (35)$$

$$0 = \ln \frac{\phi}{1-\phi} - \bar{\mu} - \frac{2\phi}{T^*} + x \ln x + (1-x)\ln(1-x) + 2 \frac{u+2}{T^*} \phi x(1-x), \quad (36)$$

$$0 = \ln \frac{x}{1-x} + \frac{u+2}{T^*} \phi(1-2x) \quad (37)$$

Mit (ϕ, x) ist auch $(\phi, 1-x)$ eine Lösung von Gln. (36), (37) und beide Lösungen besitzen den gleichen Wert von ω^* :

$\omega^*(\phi, x) = \omega^*(\phi, 1-x)$. Daher sind koexistierende Zustände $L_A(\phi, x_A)$ und $L_B(\phi, x_B)$ durch $x_A = 1 - x_B > 0$ verbunden. Auf CL_{kk} wird $L_A = L_B$, also $x_A = 1 - x_B = x_B$, d.h. $x_{c,kk} = \frac{1}{2}$. Aus Gl. (37) folgt dann für CL_{kk} die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \omega^*}{\partial x^2}(\phi, x_{c,kk}) = 0 &\Leftrightarrow \frac{1}{x_{c,kk}} + \frac{1}{1-x_{c,kk}} - 2 \frac{u+2}{T_{c,kk}^*} \phi \\ &\Leftrightarrow T_{c,kk}^*(\phi) = \left(1 + \frac{u}{2}\right) \phi \end{aligned} \quad (38)$$

Mit Gl. (36) ist dann

$$0 = \ln \frac{\phi}{1-\phi} - \bar{\mu} - \frac{2\phi}{T_{c,kk}^*(\phi)} + \underbrace{x_{c,kk} \ln x_{c,kk} + (1-x_{c,kk}) \ln(1-x_{c,kk})}_{= -\frac{2}{1+\frac{u}{2}} \ln 2} + \underbrace{2 \frac{u+2}{T_{c,kk}^*(\phi)} \phi x_{c,kk} (1-x_{c,kk})}_{= 1}$$

$$= \ln \frac{\phi}{1-\phi} - \bar{\mu} - \frac{4}{u+2} - \ln 2 + 1$$

$$\Rightarrow \frac{\phi}{1-\phi} = 2 \exp\left(\bar{\mu} + \frac{4}{u+2} - 1\right)$$

$$\Rightarrow \phi = \frac{2 \exp\left(\bar{\mu} + \frac{4}{u+2} - 1\right)}{1 + 2 \exp\left(\bar{\mu} + \frac{4}{u+2} - 1\right)} = \frac{2}{2 + \exp\left(-\bar{\mu} - \frac{4}{u+2} + 1\right)} \quad (39)$$

Die Linie kritischer Punkte CL_u ist dann wg. Gl. (38) gegeben durch

$$T_{c,u}^*(\bar{\mu}) = \frac{u+2}{2 + \exp(-\bar{\mu} - \frac{4}{u+2} + 1)}, \quad \Delta\mu = 0 \quad (40)$$

- Für $u < u^*$ endet die Linie CL_u in einem kritischen Endpunkt CEP. Dort konsistiert die kritische $L_A + L_B$ -Mischung mit dem Gas G mit $x = \frac{1}{2}$. Für $x = \frac{1}{2}$ erhält man aus Gl. (30)

$$\begin{aligned} \omega^k(\phi, \frac{1}{2}) &= \phi(\ln \phi - \bar{\mu}) + (1-\phi)\ln(1-\phi) - \frac{\phi^2}{T^*} + \phi(-\ln 2 + \frac{u+2}{4T^*}\phi) \\ &= \phi \ln \phi + (1-\phi)\ln(1-\phi) + \frac{1}{T^*}\phi(1-\phi)\left(1 - \frac{u+2}{4}\right) \\ &\quad - \phi\left(\bar{\mu} + \ln 2 + \frac{1}{T^*}\left(1 - \frac{u+2}{4}\right)\right). \end{aligned} \quad (41)$$

Dies entspricht einem 1-komponentigen Gittergasmodell (s. Übungen zu Physik der Flüssigkeiten I) mit der Flüssigkeit-Gas-Konsistenz für

$$\begin{aligned} \bar{\mu} + \ln 2 + \frac{1}{T^*}\left(1 - \frac{u+2}{4}\right) &= 0 \\ \Rightarrow T^* &= \frac{\frac{u+2}{4} - 1}{\bar{\mu} + \ln 2}. \end{aligned} \quad (42)$$

Zusammen mit Gl. (40) ist der CEP bestimmt durch

$$T_{CEP}^* = \frac{u+2}{2 + \exp(-\bar{\mu}_{CEP} - \frac{4}{u+2} + 1)} = \frac{\frac{u+2}{4} - 1}{\bar{\mu}_{CEP} + \ln 2}, \quad \Delta\mu_{CEP} = 0. \quad (43)$$

- Der Schnittpunkt von CL_u mit der Ebene $\Delta\mu = 0$ entspricht dem kritischen Punkt des 1-komponentigen Gittergasmodells Gl. (42):

$$\frac{T^*}{1 - \frac{u+2}{4}} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow T^* = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{u+2}{4}\right) = \frac{1}{2} - \frac{u+2}{8}, \quad (44)$$

$$\bar{\mu} = -2 - \ln 2 \quad (45)$$

Für $u \rightarrow u^*$ konvergiert dieser Punkt gegen den CEP Gl. (43):

$$\frac{u^*+2}{2 + \exp(2 + \ln 2 - \frac{4}{u^*+2} + 1)} = \frac{\frac{u^*+2}{4} - 1}{-2} \Leftrightarrow \frac{1}{1 + \exp(3 - \frac{4}{u^*+2})} = \frac{1}{4}\left(\frac{4}{u^*+2} - 1\right) \quad (46)$$

Gleichung (46) besitzt offensichtlich die Lösung

$$\frac{4}{u^*+2} = 3 \Rightarrow u^* = -\frac{2}{3} \quad (47)$$

- Für $u \geq u^* = -\frac{2}{3}$ endet CL_{11} in einem tri-kritischen Punkt TCP, an dem drei Phasen (L_A, L_B, G) identisch werden.

- Für $|\Delta\mu| \gg 1$ liegt asymptotisch das Phasenverhalten eines 1-komponentigen Gittergases vor, das durch die Koexistenz von Flüssigkeit und Gas mit einem kritischen Punkt $T_{c,lg}^* = \frac{1}{2}$ und der Binodalen

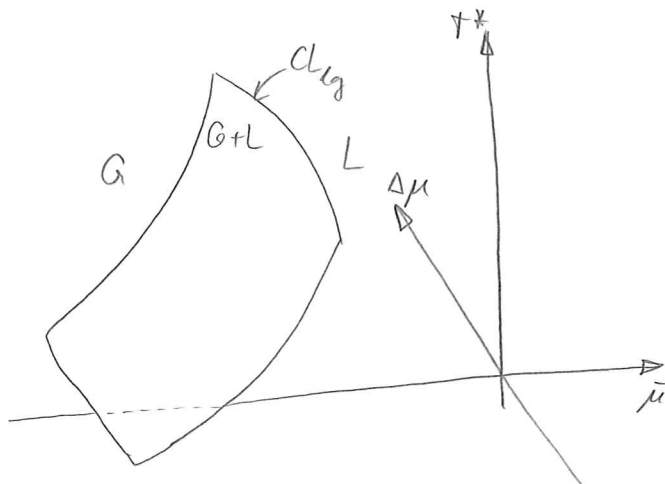
$$\mu_{A,B} = \bar{\mu} \pm \frac{\Delta\mu}{2} = -\frac{1}{T^*} \quad \text{für } |\Delta\mu| \gg 1, T^* \leq T_{c,lg}^* \quad (48)$$

d.h.

$$\bar{\mu}_{lg}(\Delta\mu) \approx -\frac{1}{2}|\Delta\mu| - \frac{1}{T^*}, \quad |\Delta\mu| \gg 1, T^* \leq \frac{1}{2} \quad (49)$$

gekennzeichnet ist.

- §6. Für Kopplungsparameter $u = \frac{U_{AB}(0)}{c} < -2$ tritt keine Phasenseparation in zwei Flüssigkeiten auf, weil nun die A-B-Wechselwirkung gegenüber den A-A- und den B-B-Wechselwirkungen bevorzugt wird und beide Komponenten „mischen wollen“.



8.3 Partielle Strukturfaktoren

§1. Wiederholt man die Überlegungen in §6.1.4 für eine s -komponentige Mischung, so findet man für den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{(1 - \frac{1}{2}(\sin\theta)^2) k_0^4}{32\pi^2} \left\langle \left| \sum_{i=1}^s \alpha_i \hat{S}_i^{(1)}(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle. \quad (1)$$

$$= \sum_{i,j=1}^s \alpha_i \alpha_j \left\langle \hat{S}_i^{(1)}(\vec{q}) \hat{S}_j^{(1)}(-\vec{q}) \right\rangle$$

Strukturelle Information über die Mischung ist in dem partiellen Strukturfaktoren

$$S_{ij}(\vec{q}) := \frac{1}{N} \left\langle \hat{S}_i^{(1)}(\vec{q}) \hat{S}_j^{(1)}(-\vec{q}) \right\rangle, \quad i, j \in \{1, \dots, s\}, \vec{q} \neq 0 \quad (2)$$

enthalten, wobei $N = \sum_{i=1}^s N_i$ die Gesamtteilchenzahl ist.

Wegen

$$S_{ij}(\vec{q})^* = S_{ij}(-\vec{q}) = S_{ji}(\vec{q}) \quad (3)$$

gibt es im Prinzip $\frac{1}{2}s(s+1)$ unabhängige partielle Strukturfaktoren, die mit Hilfe von Gl. (1) bestimmt werden können.

Dies lässt sich durch Messung von $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)$ mit $\frac{1}{2}s(s+1)$ verschiedenen Wellenlängen $\frac{2\pi}{k_0}$ erreichen, da die Polarisierbarkeiten α_i wellenlängenabhängig sind.

§2. Mit Hilfe von §8.1.4 sieht man für $\vec{q} \neq 0$

$$N S_{ij}(\vec{q}) = \int d^d r \int d^d r' \left\langle \hat{S}_i^{(1)}(\vec{r}) \hat{S}_j^{(1)}(\vec{r}') \right\rangle \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}'))$$

$$= \hat{S}_{ij}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') + \delta_{ij} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{S}_i^{(1)}(\vec{r})$$

$$= \int d^d r \int d^d r' S_i^{(1)}(\vec{r}) S_j^{(1)}(\vec{r}') g_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')) + \delta_{ij} N_i \quad (4)$$

Da $s_i^{(1)}(\vec{r})$, $s_j^{(1)}(\vec{r})$ und $g_{ij}(\vec{r}, \vec{r}')$ räumlich nicht beliebig schnell variieren können verschwindet das Integral in Gl. (4) für $|\vec{q}| \rightarrow \infty$, sodass (vgl. § 6.2.1)

$$\lim_{|\vec{q}| \rightarrow \infty} N S_{ij}(\vec{q}) = \delta_{ij} N_i \quad (5)$$

Mit dem Stoffmengenanteil („Molenbruch“, mole fraction)

$$x_i := \frac{N_i}{N} \quad (6)$$

ist also

$$\lim_{|\vec{q}| \rightarrow \infty} S_{ij}(\vec{q}) = \delta_{ij} x_i \quad (7)$$

Für $\vec{q} \rightarrow 0$ werden die partiellen Strukturfaktoren Gl. (2) stetig fortgesetzt (vgl. Gl. (6.2.4)):

$$S_{ij}(0) := \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} S_{ij}(\vec{q}) \quad (8)$$

§ 3. Für ein homogenes System ($s_i(\vec{r}) = \text{const}$) folgt aus Gl. (4) für $\vec{q} \neq 0$

$$\begin{aligned} S_{ij}(\vec{q}) &= \frac{1}{N} \left(s_i s_j |V| \int d^d \vec{r} \underbrace{g_{ij}(\vec{r})}_{= h_{ij}(\vec{r}) + 1} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) + \delta_{ij} N_i \right) \quad (9) \\ &= \hat{h}_{ij}(\vec{q}) + (2\pi)^d \underbrace{\delta(\vec{q})}_{= 0 \text{ für } \vec{q} \neq 0} \end{aligned}$$

Mit $s_i = \frac{N_i}{|V|} = \frac{x_i N}{|V|} = x_i s$, $s := \frac{N}{|V|}$ ist dann (auch für $\vec{q} = 0$)

$$S_{ij}(\vec{q}) = x_i \delta_{ij} + x_i x_j s \hat{h}_{ij}(\vec{q}) \quad (10)$$

Die partiellen Strukturfaktoren hängen also mit den Fourier-Transformierten der partiellen Paarkorrelationen zusammen.

§4. Man betrachte für ein homogenes System die sxs-Matrizen

$$\underline{f} = (f_{ij}) \quad , \quad f_{ij} = \frac{S_{ij}(\bar{q})}{\sqrt{x_i x_j}} \quad (11)$$

$$\underline{\chi} = (\chi_{ij}) \quad , \quad \chi_{ij} = \rho \sqrt{x_i x_j} \hat{h}_{ij}(\bar{q}) \quad (12)$$

$$\underline{e} = (e_{ij}) \quad , \quad e_{ij} = \rho \sqrt{x_i x_j} \hat{c}_{ij}(\bar{q}) \quad (13)$$

Gleichung (10) lautet dann (benutze $x_i \delta_{ij} = \sqrt{x_i x_j} \delta_{ij}$)

$$\underline{f} = \underline{1} + \underline{\chi} \quad (14)$$

während die DZG (8.1.16) die Form

$$\underline{\chi} = \underline{e} + \underline{e} \underline{\chi} \quad (15)$$

annimmt. Aus Gl. (15) folgt

$$(\underline{1} - \underline{e}) \underline{\chi} = \underline{e} \quad (16)$$

$$\Rightarrow \underline{\chi} = (\underline{1} - \underline{e})^{-1} \underline{e} = (\underline{1} - \underline{e})^{-1} (\underline{e} - \underline{1} + \underline{1}) = -\underline{1} + (\underline{1} - \underline{e})^{-1} = -(\underline{1} - \underline{e}) \quad (17)$$

Damit findet man den Zusammenhang

$$\underline{f} = \underline{1} + \underline{\chi} = (\underline{1} - \underline{e})^{-1} \quad (18)$$

der die Verallgemeinerung von Gln. (6.2.7) und (6.2.9) auf s-komponentige homogene Mischungen darstellt. Für bekannte direkte Korrelationsfunktionen $\hat{c}_{ij}(\bar{q})$, z.B. aus einer DFT, gewinnt man mit Gl. (18) die partiellen Strukturfaktoren $S_{ij}(\bar{q})$ und Paarkorrelationsfunktionen $\hat{h}_{ij}(\bar{q})$.

8.4 Inhomogene Mischungen

§1. Nach der Diskussion des Phasenverhaltens (Abschn. 8.2) und der Struktur (Abschn. 8.3) sollen hier Eigenschaften von Mischungen in der Nähe einer Wand und zwischen zwei Wänden besprochen werden.

Hierzu sei eine binäre Mischung der Teilchensorten A und B betrachtet, deren großkanonische Potentialedichte $\omega_{AB}^*(\phi_A, \phi_B)$ aus Gl. (8.2.23) durch quadratische Näherung um den Gleichgewichtszustand (ϕ_{A0}, ϕ_{B0}) gegeben ist:

$$\begin{aligned} \omega_{AB}^*(\phi_A, \phi_B) &= \omega_{AB}^*(\phi_{A0}, \phi_{B0}) + \frac{1}{2} \left(\frac{(\phi_A - \phi_{A0})^2}{\phi_{A0}} + \frac{(\phi_B - \phi_{B0})^2}{\phi_{B0}} + \frac{(\phi - \phi_0)^2}{1 - \phi_0} \right) \\ &\quad - \frac{1}{T^*} \left((\phi_A - \phi_{A0})^2 + (\phi_B - \phi_{B0})^2 \right) + \frac{u}{T^*} (\phi_A - \phi_{A0})(\phi_B - \phi_{B0}) \\ &= \underbrace{\omega_{AB}^*(\phi_{A0}, \phi_{B0})}_{=: \omega_{AB0}^*} + \underbrace{\left(\frac{1}{2\phi_{A0}} + \frac{1}{2(1-\phi_0)} - \frac{1}{T^*} \right)}_{=: \frac{p}{2}} (\phi_A - \phi_{A0})^2 \\ &\quad + \underbrace{\left(\frac{1}{2\phi_{B0}} + \frac{1}{2(1-\phi_0)} - \frac{1}{T^*} \right)}_{=: \frac{q}{2}} (\phi_B - \phi_{B0})^2 + \underbrace{\left(\frac{1}{1-\phi_0} + \frac{u}{T^*} \right)}_{=: r} (\phi_A - \phi_{A0})(\phi_B - \phi_{B0}) \\ &= \omega_{AB0}^* + \frac{p}{2} \Delta\phi_A^2 + \frac{q}{2} \Delta\phi_B^2 + r \Delta\phi_A \Delta\phi_B. \end{aligned} \quad (1)$$

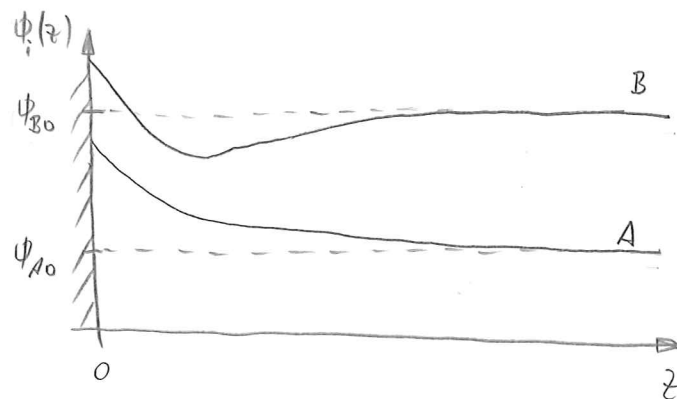
Stabilität des Gleichgewichtszustands $\Delta\phi_A = 0, \Delta\phi_B = 0$ verlangt, dass die Jacobi-Matrix

$$\mathbb{J} := \left(\frac{\partial^2 \omega_{AB}^*}{\partial \phi_i \partial \phi_j}(\phi_{A0}, \phi_{B0}) \right)_{ij} = \begin{pmatrix} p & r \\ r & q \end{pmatrix} \quad (2)$$

positiv definit ist, d.h.

$$p > 0, \quad q > 0, \quad pq - r^2 > 0. \quad (3)$$

§2. Zunächst sei der Fall der binären Mischung aus §1 an einem eindeutigen planaren Wand betrachtet.



- Im Rahmen einer Cahn-Hilliard-Näherung mit lokalen Wandpotentials $\beta V_i(z) = -l_i \delta(z)$, $i \in \{A, B\}$ lautet ein einfaches Dichtefunktional (vgl. Gl. (7.2.1))

$$\beta \Omega[\phi_A, \phi_B] b = A \left(\int_0^\infty dz \left(\omega_{AB}^*(\phi_A(z), \phi_B(z)) + \frac{k}{2} (\phi_A'(z)^2 + \phi_B'(z)^2) \right) - l_A \phi_A(0) - l_B \phi_B(0) \right), \quad k > 0 \quad (4)$$

mit $\omega_{AB}^*(\phi_A, \phi_B)$ aus Gl. (1).

$$\delta \beta \Omega[\phi_A, \phi_B] b = A \left(\int_0^\infty dz \left(p \Delta \phi_A \delta \phi_A + q \Delta \phi_B \delta \phi_B + r (\Delta \phi_A \delta \phi_B + \Delta \phi_B \delta \phi_A) + k (\phi_A' \delta \phi_A' + \phi_B' \delta \phi_B') \right) - l_A \delta \phi_A(0) - l_B \delta \phi_B(0) \right)$$

$$= (\phi_A' \delta \phi_A)' - \phi_A'' \delta \phi_A + (\phi_B' \delta \phi_B)' - \phi_B'' \delta \phi_B$$

$$\stackrel{\uparrow}{=} A \left(\int_0^\infty dz \left(\delta \phi_A (p \Delta \phi_A + r \Delta \phi_B - k \phi_A'') + \delta \phi_B (q \Delta \phi_B + r \Delta \phi_A - k \phi_B'') \right) - \delta \phi_A(0) (k \phi_A'(0) + l_A) - \delta \phi_B(0) (k \phi_B'(0) + l_B) \right)$$

$$\begin{aligned} \phi_i(\infty) &= \phi_{i0} \\ \Rightarrow \phi_i'(\infty) &= 0, \\ \delta \phi_i(\infty) &= 0 \end{aligned}$$

$$\stackrel{!}{=} 0$$

(5)

⇒ ELG

$$\begin{aligned}\phi_A''(z) &= \frac{1}{k} (p \Delta\phi_A(z) + r \Delta\phi_B(z)), & \phi_A'(0) &= -\frac{h_A}{k}, & \phi_A(\infty) &= \phi_{A0} \\ \phi_B''(z) &= \frac{1}{k} (r \Delta\phi_A(z) + q \Delta\phi_B(z)), & \phi_B'(0) &= -\frac{h_B}{k}, & \phi_B(\infty) &= \phi_{B0}\end{aligned}\quad (6)$$

• Mit der Abkürzung

$$\underline{\Delta\phi}(z) = \begin{pmatrix} \Delta\phi_A(z) \\ \Delta\phi_B(z) \end{pmatrix} \quad (7)$$

und Gl. (2) lautet die ELG

$$\underline{\Delta\phi}''(z) = \frac{1}{k} \underline{J} \underline{\Delta\phi}(z), \quad \underline{\Delta\phi}'(0) = -\frac{1}{k} \begin{pmatrix} h_A \\ h_B \end{pmatrix}, \quad \underline{\Delta\phi}(\infty) = 0. \quad (8)$$

Mit dem Eigenwerten

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} (p+q \pm \sqrt{(p-q)^2 + 4r^2}), \quad \lambda_+ \geq \lambda_- \quad (9)$$

und den orthogonalen Eigenvektoren

$$\underline{v}_+ := \begin{cases} \begin{pmatrix} p-q + \sqrt{(p-q)^2 + 4r^2} \\ 2r \end{pmatrix}, & p \geq q \\ \begin{pmatrix} -2r \\ p-q - \sqrt{(p-q)^2 + 4r^2} \end{pmatrix}, & p < q \end{cases} \quad (10)$$

$$\underline{v}_- := \begin{cases} \begin{pmatrix} -2r \\ p-q + \sqrt{(p-q)^2 + 4r^2} \end{pmatrix}, & p \geq q \\ \begin{pmatrix} p-q - \sqrt{(p-q)^2 + 4r^2} \\ 2r \end{pmatrix}, & p < q \end{cases} \quad (11)$$

der Jacobi-Matrix \underline{J} , d.h. $\underline{J} \underline{v}_{\pm} = \lambda_{\pm} \underline{v}_{\pm}$, $\underline{v}_+ \cdot \underline{v}_- = 0$, kann

$\underline{\Delta\phi}(z)$ in der Form

$$\underline{\Delta\phi}(z) = \underbrace{\frac{\underline{\Delta\phi}(z) \cdot \underline{v}_+}{\underline{v}_+^2}}_{=: \eta_+(z)} \underline{v}_+ + \underbrace{\frac{\underline{\Delta\phi}(z) \cdot \underline{v}_-}{\underline{v}_-^2}}_{=: \eta_-(z)} \underline{v}_- \quad (12)$$

geschrieben werden und Gl. (8) nimmt die Gestalt

$$\Delta\psi''(z) = \Gamma_+(z)v_+ + \Gamma_-(z)v_- \stackrel{!}{=} \frac{\sigma}{k} \Delta\psi(z) = \frac{\lambda_+}{k} \Gamma_+(z)v_+ + \frac{\lambda_-}{k} \Gamma_-(z)v_- \quad (13)$$

$$\Delta\psi'(0) = \Gamma_+'(0)v_+ + \Gamma_-'(0)v_- \stackrel{!}{=} -\frac{\sigma}{k} \begin{pmatrix} h_A \\ h_B \end{pmatrix} =: -\frac{\sigma}{k} \underline{h} \quad (14)$$

$$\Delta\psi(\infty) = \Gamma_+(\infty)v_+ + \Gamma_-(\infty)v_- \stackrel{!}{=} 0 \quad (15)$$

an. Wegen $v_+ \cdot v_- = 0$ folgt daraus

$$\Gamma_{\pm}''(z) = \frac{\lambda_{\pm}}{k} \Gamma_{\pm}(z), \quad \Gamma_{\pm}'(0) = -\frac{\sigma}{k} \frac{h \cdot v_{\pm}}{v_{\pm}^2}, \quad \Gamma_{\pm}(\infty) = 0 \quad (16)$$

mit der Lösung

$$\Gamma_{\pm}(z) = \frac{1}{\sqrt{k\lambda_{\pm}}} \frac{h \cdot v_{\pm}}{v_{\pm}^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}} z\right). \quad (17)$$

- Gleichungen (12) und (17) zeigen, dass die Profile $\Delta\psi_A(z)$ und $\Delta\psi_B(z)$ eine Linearkombination aus zwei exponentiell abfallenden Beiträgen sind.

Asymptotisch für $z \rightarrow \infty$ fällt $\Delta\psi_{\pm}(z) \sim \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}} z\right)$

auf der Längenskala $\sqrt{\frac{k}{\lambda_{\pm}}}$ ab, während der zweite exponentielle Beitrag nur auf der kleineren Längenskala $\sqrt{\frac{k}{\lambda_{\pm}}}$ wirksam ist.

Der kurzreichweitige Beitrag kann allerdings einen großen Koeffizienten besitzen und so ggf. zu nicht-monotonen Profilen $\Delta\psi_A(z)$, $\Delta\psi_B(z)$ führen.

- §3. Wie in §7.2.6 kann man die Bedeckung (Excess adsorption) für jede Teilchensorte definieren:

$$\Gamma_i(z_0) = \int dz (s_i(z) - s_i(\infty)) \Theta(z - z_0) \quad (18)$$

Die Berzungsflächenposition z_0 kann noch beliebig gewählt werden.

Für das Beispiel in §2 bzgl. der Berzungsposition $z_0 = 0$ findet man

$$\begin{pmatrix} \Gamma_{Ab} \\ \Gamma_{Bb} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} dz \Delta\phi(z) = \frac{1}{\lambda_+} \frac{h_+ v_+}{v_+^2} v_+ + \frac{1}{\lambda_-} \frac{h_- v_-}{v_-^2} v_- \quad (19)$$

§4. Zur Illustration soll der Spezialfall $p=q$ in §2 betrachtet werden.

Dann sind die Eigenwerte von \underline{J} gegeben durch $\lambda_{\pm} = p \pm |r|$ mit den Eigenvektoren

$$v_+ = \begin{pmatrix} 2|r| \\ 2r \end{pmatrix}, \quad v_- = \begin{pmatrix} -2r \\ 2|r| \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Die Koeffizientenfunktionen Gl. (17) ergeben sich dann zu

$$M_+(z) = \frac{1}{\sqrt{k\lambda_+}} \frac{h_A |r| + h_B r}{4r^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_+}{k}} z\right) \quad (21)$$

$$M_-(z) = \frac{1}{\sqrt{k\lambda_-}} \frac{-h_A r + h_B |r|}{4r^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} z\right) \quad (22)$$

Die Profile $\Delta\phi_A(z)$ und $\Delta\phi_B(z)$ in Gl. (12) folgen damit als

$$\Delta\phi_A(z) = \frac{h_A + \text{sign}(r)h_B}{2\sqrt{k\lambda_+}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_+}{k}} z\right) + \frac{h_A - \text{sign}(r)h_B}{2\sqrt{k\lambda_-}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} z\right) \quad (23)$$

$$\Delta\phi_B(z) = \frac{\text{sign}(r)h_A + h_B}{2\sqrt{k\lambda_+}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_+}{k}} z\right) + \frac{-\text{sign}(r)h_A + h_B}{2\sqrt{k\lambda_-}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} z\right) \quad (24)$$

und die Bedingungen sind nach Gl. (19)

$$\Gamma_A^b = \frac{h_A + \text{sign}(r)h_B}{2\lambda_+} + \frac{h_A - \text{sign}(r)h_B}{2\lambda_-}, \quad (25)$$

$$\Gamma_B^b = \frac{\text{sign}(r)h_A + h_B}{2\lambda_+} + \frac{-\text{sign}(r)h_A + h_B}{2\lambda_-}. \quad (26)$$

- Für $h_A = h_B =: h$ ist

$$\Delta\psi_A(z) = \Delta\psi_B(z) = \begin{cases} \frac{h}{\sqrt{k\lambda_+}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_+}{k}} z\right) & , r > 0 \text{ (A-B-Repulsion)} \\ \frac{h}{\sqrt{k\lambda_-}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} z\right) & , r < 0 \text{ (A-B-Attraktion)} \end{cases} \quad (27)$$

$$\Gamma_A b = \Gamma_B b = \begin{cases} \frac{h}{\lambda_+} & , r > 0 \\ \frac{h}{\lambda_-} & , r < 0 \end{cases} \quad (28)$$

- Für $h_A = -h_B =: h$ ist

$$\Delta\psi_A(z) = -\Delta\psi_B(z) = \begin{cases} \frac{h}{\sqrt{k\lambda_-}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} z\right) & , r > 0 \\ \frac{h}{\sqrt{k\lambda_+}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_+}{k}} z\right) & , r < 0 \end{cases} \quad (29)$$

$$\Gamma_A b = -\Gamma_B b = \begin{cases} \frac{h}{\lambda_-} & , r > 0 \\ \frac{h}{\lambda_+} & , r < 0 \end{cases} \quad (30)$$

- Für $h_B = 0$ ist

$$\Delta\psi_A(z) = \frac{h_A}{2\sqrt{k}} \left(\frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} z\right)}{\sqrt{\lambda_-}} + \frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_+}{k}} z\right)}{\sqrt{\lambda_+}} \right) \quad (31)$$

$$\Delta\psi_B(z) = -\operatorname{sign}(v) \frac{h_A}{2\sqrt{k}} \left(\frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} z\right)}{\sqrt{\lambda_-}} - \frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_+}{k}} z\right)}{\sqrt{\lambda_+}} \right) \quad (32)$$

Gleichung (32) zeigt, dass selbst bei unverändertem h_B sich das Profil $\Delta\psi_B(z)$ durch Variation von h_A ändert.

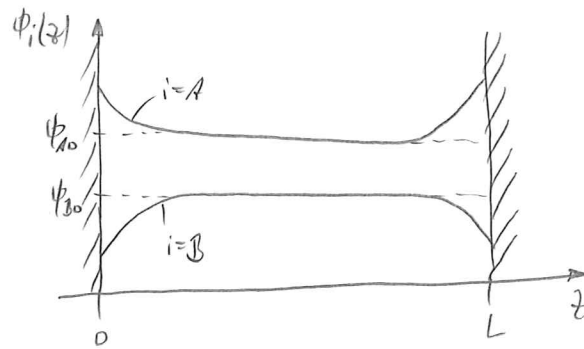
- Für $|h_A| > |h_B|$ folgt aus Gl. (23) $\operatorname{sign}(\Delta\psi_A(z)) = \operatorname{sign}(h_A)$ für alle z .

Ist nun

$$\frac{\operatorname{sign}(v)h_A + h_B}{\operatorname{sign}(v)h_A - h_B} > \sqrt{\frac{\lambda_+}{\lambda_-}} \quad (33)$$

so ist $\Delta\psi_B(z)$ nach Gl. (24) nicht-monoton.

§5. Nun soll der Fall der binären Mischung aus §1 zwischen zwei planaren Wänden betrachtet werden:



• Statt Gl. (4) hat man hier

$$\begin{aligned} \mathcal{B}\Omega[\phi_A, \phi_B]_b = A \left(\int_0^L dz \left(\omega_{AB}^*(\phi_A(z), \phi_B(z)) + \frac{k}{2} (\phi_A'(z)^2 + \phi_B'(z)^2) \right) \right. \\ \left. - (L_A^{(0)} \phi_A(0) + L_A^{(L)} \phi_A(L)) - (L_B^{(0)} \phi_B(0) + L_B^{(L)} \phi_B(L)) \right) \quad (34) \end{aligned}$$

was zu dem ELG (vgl. Gl. (6))

$$\phi_A''(z) = \frac{\sigma}{k} (p \Delta \phi_A(z) + r \Delta \phi_B(z)), \quad \phi_A'(0) = -\frac{L_A^{(0)}}{k}, \quad \phi_A'(L) = \frac{L_A^{(L)}}{k} \quad (35)$$

$$\phi_B''(z) = \frac{\tau}{k} (r \Delta \phi_A(z) + q \Delta \phi_B(z)), \quad \phi_B'(0) = -\frac{L_B^{(0)}}{k}, \quad \phi_B'(L) = \frac{L_B^{(L)}}{k} \quad (36)$$

führt. Daraus folgt mit Gl. (1)

$$\begin{aligned} \omega_{AB}^*(\phi_A(z), \phi_B(z)) &= \frac{\Delta \phi_A(z)}{2} (p \Delta \phi_A(z) + r \Delta \phi_B(z)) + \frac{\Delta \phi_B(z)}{2} (r \Delta \phi_A(z) + q \Delta \phi_B(z)) \\ &= \frac{k}{2} (\Delta \phi_A(z) \phi_A''(z) + \Delta \phi_B(z) \phi_B''(z)) \\ &= \frac{k}{2} \left((\Delta \phi_A(z) \phi_A'(z))' + \Delta \phi_B(z) \phi_B'(z) \right)' \\ &\quad - (\phi_A'(z)^2 + \phi_B'(z)^2) \end{aligned} \quad (37)$$

aus Gln. (34), (35) und (36)

$$\begin{aligned} \mathcal{B}\Omega_b = A \left(\frac{k}{2} \int_0^L dz \left(\Delta \phi_A(z) \phi_A'(z) + \Delta \phi_B(z) \phi_B'(z) \right)' - (L_A^{(0)} \phi_A(0) + L_A^{(L)} \phi_A(L) \right. \right. \\ \left. \left. + L_B^{(0)} \phi_B(0) + L_B^{(L)} \phi_B(L) \right) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\beta \Omega_0 \Omega &= A \left(\frac{k}{2} \left(\Delta \psi_A(L) \phi_A'(L) + \Delta \psi_B(L) \phi_B'(L) - \Delta \psi_A(0) \phi_A'(0) - \Delta \psi_B(0) \phi_B'(0) \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(h_A^{(L)} \phi_A(L) + h_B^{(L)} \phi_B(L) + h_A^{(0)} \phi_A(0) + h_B^{(0)} \phi_B(0) \right) \right) \\
&= A \left(h_A^{(L)} \left(\frac{1}{2} \Delta \psi_A(L) - \phi_A(L) \right) + h_B^{(L)} \left(\frac{1}{2} \Delta \psi_B(L) - \phi_B(L) \right) \right. \\
&\quad \left. + h_A^{(0)} \left(\frac{1}{2} \Delta \psi_A(0) - \phi_A(0) \right) + h_B^{(0)} \left(\frac{1}{2} \Delta \psi_B(0) - \phi_B(0) \right) \right) \\
&= -\frac{A}{2} \left(h_A^{(L)} (\Delta \psi_A(L) + 2\phi_{A0}) + h_B^{(L)} (\Delta \psi_B(L) + 2\phi_{B0}) + h_A^{(0)} (\Delta \psi_A(0) + 2\phi_{A0}) \right. \\
&\quad \left. + h_B^{(0)} (\Delta \psi_B(0) + 2\phi_{B0}) \right) \quad (38)
\end{aligned}$$

• Das Analogon von Gl. (16)

$$\eta_{\pm}''(z) = \frac{\lambda_{\pm}}{k} \eta_{\pm}(z), \quad \eta_{\pm}'(0) = -\frac{1}{k} \frac{h^{(0)} \cdot v_{\pm}}{v_{\pm}^2}, \quad \eta_{\pm}'(L) = \frac{1}{k} \frac{h^{(L)} \cdot v_{\pm}}{v_{\pm}^2} \quad (39)$$

hat die Lösung

$$\eta_{\pm}(z) = \frac{\sqrt{\frac{k}{\lambda_{\pm}}}}{1 - \exp(-2\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L)} \left(-(\eta_{\pm}'(0) - \eta_{\pm}'(L) \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L)) \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}z) \right. \\
\left. + (\eta_{\pm}'(0) \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L) + \eta_{\pm}'(L)) \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}(L-z)) \right), \quad (40)$$

sodass gemäß Gl. (12)

$$\Delta \psi(0) = \eta_+(0) v_+ + \eta_-(0) v_- \quad (41)$$

$$\Delta \psi(L) = \eta_+(L) v_+ + \eta_-(L) v_- \quad (42)$$

mit

$$\begin{aligned}
\eta_{\pm}(0) &= \sqrt{\frac{k}{\lambda_{\pm}}} \frac{-\eta_{\pm}'(0)(1 + \exp(-2\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L)) + 2\eta_{\pm}'(L) \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L)}{1 - \exp(-2\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L)} \\
&= \sqrt{\frac{k}{\lambda_{\pm}}} \left(-\eta_{\pm}'(0) + \frac{2 \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L) (\eta_{\pm}'(L) - \eta_{\pm}'(0) \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L))}{1 - \exp(-2\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L)} \right) \quad (43)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta_{\pm}(L) &= \sqrt{\frac{k}{\lambda_{\pm}}} \frac{-2\eta_{\pm}'(0) \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L) + \eta_{\pm}'(L)(1 + \exp(-2\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L))}{1 - \exp(-2\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L)} \\
&= \sqrt{\frac{k}{\lambda_{\pm}}} \left(\eta_{\pm}'(L) - \frac{2 \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L) (\eta_{\pm}'(0) - \eta_{\pm}'(L) \exp(-\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L))}{1 - \exp(-2\sqrt{\frac{\lambda_{\pm}}{k}}L)} \right) \quad (44)
\end{aligned}$$

- Das großkanonische Potential $\beta\Omega_0$ ist eine Funktion des Wandabstands L , die gemäß Gl. (38)

$$\beta\Omega_0(L)/b = -\frac{A}{2} \left(\underline{h}^{(0)} \cdot \Delta\phi(0) + \underline{h}^{(L)} \cdot \Delta\phi(L) + 2(\underline{h}^{(0)} + \underline{h}^{(L)}) \cdot \begin{pmatrix} \phi_{A0} \\ \phi_{B0} \end{pmatrix} \right) \quad (45)$$

lautet, sodass die Wände effektiv durch das Potential

$$\begin{aligned} \Phi(L) &:= \frac{\beta\Omega_0(L) - \beta\Omega_0(\infty)}{A} \\ &= -\frac{1}{2b} \sqrt{\frac{k}{\lambda}} 2 \left(\eta_-(L) \underline{h}^{(0)} - \eta_-(0) \underline{h}^{(L)} \right) \cdot \underline{v}_- \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} L\right) \\ &\quad + \mathcal{O}\left(\exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_+}{k}} L\right), \exp\left(-2\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} L\right)\right) \\ &= -\frac{2 \left(\underline{h}^{(0)} \cdot \underline{v}_-\right) \left(\underline{h}^{(L)} \cdot \underline{v}_-\right)}{b \sqrt{k\lambda_-} \underline{v}_-^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} L\right) \\ &\quad + \mathcal{O}\left(\exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_+}{k}} L\right), \exp\left(-2\sqrt{\frac{\lambda_-}{k}} L\right)\right) \quad (46) \end{aligned}$$

miteinander wechselwirken.

- Diese effektive Wand-Wand-Wechselwirkung wird durch die Mischung als Medium vermittelt.

Die Wechselwirkung zwischen den Wänden und dem Fluid, beschrieben durch die Stärke des Wandpotentials $\underline{h}^{(0)}$ und $\underline{h}^{(L)}$, basiert auf denselben chemischen Mechanismen, die auch für das Lösungsverhalten von Teilchen in Lösungsmitteln verantwortlich sind.

Daher bezeichnet man die durch das effektive Potential $\Phi(L)$ beschriebene Kraft $-\Phi'(L)$ als "solvation force".

- Für symmetrische Randbedingungen

$$\text{sign}(\underline{h}^{(0)} \cdot \underline{v}_-) = \text{sign}(\underline{h}^{(L)} \cdot \underline{v}_-) \quad (47)$$

ist die "solvation force" attraktiv, d.h. $\Phi(L) < 0$.

Für antisymmetrische Randbedingungen

$$\text{sign}(h_2^{(0)} \cdot v_-) = - \text{sign}(h_1^{(0)} \cdot v_-) \quad (48)$$

ist die "solvation force" repulsiv, d.h. $\Phi(L) > 0$.

- Ein reales Beispiel sind zwei kolloidale Teilchen (siehe Kapitel 11) in einer Wasser-Öl-Mischung.

Nimmt man vereinfacht die Situation von §4 an mit $r > 0$, so ist

$$h_1^{(0)} \cdot v_- = -2r(h_A^{(0)} - h_B^{(0)}) \quad (49)$$

$$h_2^{(0)} \cdot v_- = -2r(h_A^{(0)} - h_B^{(0)}) \quad (50)$$

Bevorzugen beide Kolloide („Wände“) die gleiche Komponente, d.h. $\text{sign}(h_A^{(0)} - h_B^{(0)}) = \text{sign}(h_A^{(0)} - h_B^{(0)})$, so liegen symmetrische Randbedingungen und daher eine attraktive „solvation force“ vor.

Bevorzugen die Kolloide dagegen unterschiedliche Komponenten der Mischung, d.h. $\text{sign}(h_A^{(0)} - h_B^{(0)}) = - \text{sign}(h_A^{(0)} - h_B^{(0)})$, so liegen antisymmetrische Randbedingungen, also eine repulsive „solvation force“ vor.

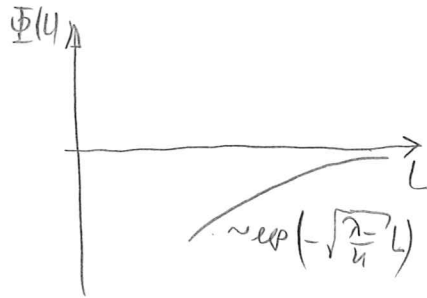
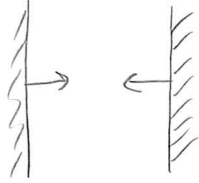
- Gemäß Gl. (46) fällt das Potential der „solvation force“ auf der Längenskala $\sqrt{\frac{\kappa}{\lambda}}$ exponentiell mit dem Wand-Wand-Abstand z ab.

Bei Annäherung an einen kritischen Punkt divergiert diese Längenskala ($\sqrt{\frac{\kappa}{\lambda}} \rightarrow \infty$), sodass die „solvation force“ langreichweitig wird.

Diese Phänomene nennt man den „kritischen Casimir-Effekt“.

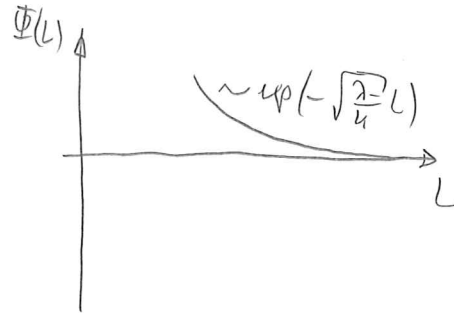
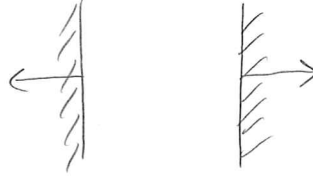
Er wurde z.B. für kolloidale Teilchen in Wasser-Öl-Mischungen experimentell nachgewiesen (siehe z.B. C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich & C. Bechinger, Nature 451, 172 (2008)).

$$\underline{h} \cdot \underline{v} \geq 0 \quad \underline{h}^{(L)} \cdot \underline{v} \geq 0$$



symmetrische
Randbedingungen

$$\underline{h}^{(0)} \cdot \underline{v} \geq 0 \quad \underline{h}^{(L)} \cdot \underline{v} \leq 0$$



antisymmetrische
Randbedingungen