Molekularfeldtheorie der Polyelektrolyte

Christian Klix

12/07/2007

Übersicht

Polyelektrolyte

- **Polyacrylsäure**
- Acrylamid
- Diallyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid

-[-CH_2-CH-]-
    |
   COOH

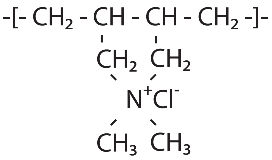
Polyelektrolyte

- Polyacrylsäure
- **Acrylamid**
- Diallyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid

-[-CH_2-CH-]-
C=O
NH_2

Polyelektrolyte

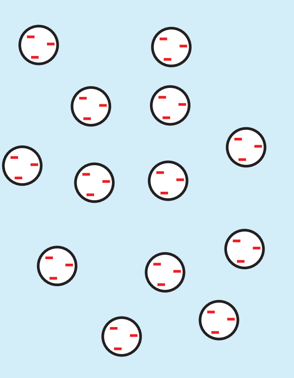
- Polyacrylsäure
- Acrylamid
- **Diallyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid**



Kolloide

µm			
10^{2}			
		Sand	pulverisierte Kohle
10^{1}	↑		
	Dunst und Nebel	Schlick	rote Blutkörper
10^{0}			Dispersionsfarbe Latex
		Lehm	
10^{-1}	↓		
		kolloidales Quarz	
10^{-2}			
		kolloidales Gold	Mizellen
10^{-3}			

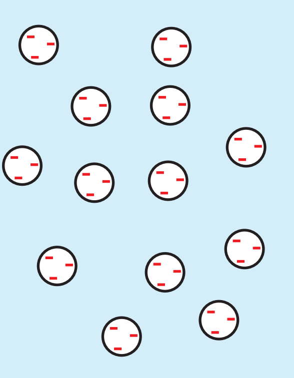
stabile Dispersion



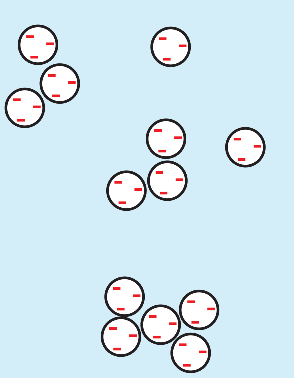
Kolloide

Motivation: Stabilität (Farraday 1856)

stabile Dispersion $\Rightarrow$ Ausflockung



$\xrightarrow{+\text{Salz}}$



Anziehung zwischen Kolloiden: Dipolwechselwirkung

- *Keesom-Anziehung*

$$V_{\mathrm{att}} = -\frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^6}$$

Anziehung zwischen Kolloiden: Dipolwechselwirkung

- *Keesom-Anziehung*

$$V_{\mathrm{att}} = -\frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^6}$$

- *Debye-Anziehung*

$$V_{\mathrm{att}} = -\frac{\alpha\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}$$

Anziehung zwischen Kolloiden: Dipolwechselwirkung

- *Keesom-Anziehung*

$$V_{\mathrm{att}} = -\frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^6}$$

- *Debye-Anziehung*

$$V_{\mathrm{att}} = -\frac{\alpha\mu^4}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}$$

- *London-Dispersion*

$$V_{\mathrm{att}} = -\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{64\pi^2\epsilon^2 r^6}$$

Van-der-Waals-Kräfte

Allgemein:

$$V_{\mathrm{disp}} = -\frac{\lambda}{r^6}$$

Van-der-Waals-Kräfte

Allgemein:

$$V_{\mathrm{disp}} = -\frac{\lambda}{r^6}$$

Integration über alle Dipole in den Volumina V_1, V_2

$$\Rightarrow V_{\mathrm{disp}} = -\frac{A}{6}\left[\frac{2R^2}{h^2+4Rh} + \frac{2R^2}{(h+2R)^2} + \ln\frac{h^2+Rh}{(h+2R)^2}\right]$$

mit $A = \pi^2 \lambda n^2$

Van-der-Waals-Kräfte

Allgemein:

$$V_{\mathrm{disp}} = -\frac{\lambda}{r^6}$$

Integration über alle Dipole in den Volumina V_1, V_2

$$\Rightarrow V_{\mathrm{disp}} = -\frac{A}{6}\left[\frac{2R^2}{h^2+4Rh} + \frac{2R^2}{(h+2R)^2} + \ln\frac{h^2+Rh}{(h+2R)^2}\right]$$

mit $A = \pi^2 \lambda n^2$

Grenzfälle:

$$V_{\mathrm{disp}} \propto \begin{cases} -\frac{1}{h^6} & \text{für } h \gg R \\ -\frac{1}{h} & \text{für } h \ll R. \end{cases}$$

Parsegian, 1975: Anziehung zwischen zwei Platten

$$V_{\mathrm{disp}} = -\frac{k_B T}{8\pi d^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{\epsilon_3 + \epsilon_2} \right) \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) (1 + r_n) \mathrm{e}^{-r_n}$$

mit $r_n = (8\pi^2 d \sqrt{\epsilon_2} k_B T / h) \cdot n$

Attraktion

Repulsion

Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\varrho}{\epsilon}$$

Totales Potential:

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_j q_j \psi_j(\vec{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i,j;\, i \neq j} u^{(s)}(r_{ij})$$

mit

$$\psi_j(\vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{4\pi\epsilon |\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$$

Teilchen 1 wird an Ort $\vec{r}_1$ festgehalten $\Rightarrow \psi$ an Ort $\vec{r}$:

$$\nabla^2 < \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) >= -\frac{< \varrho(\vec{r}, \vec{r}_1) >}{\epsilon},$$

wobei der kanonische Mittelwert berechnet wird über

$$\begin{aligned}
\nabla^2 < \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) > &= \frac{\int \dots \int \nabla^2 \psi(\vec{r}) \mathrm{e}^{-\beta U_N} \mathrm{d}\vec{r}_2 \dots \mathrm{d}\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int \mathrm{e}^{-\beta U_N} \mathrm{d}\vec{r}_2 \dots \mathrm{d}\vec{r}_{2N}} \\
&= \frac{\int \dots \int (-\frac{\varrho(\vec{r})}{\epsilon}) \mathrm{e}^{-\beta U_N} \mathrm{d}\vec{r}_2 \dots \mathrm{d}\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int \mathrm{e}^{-\beta U_N} \mathrm{d}\vec{r}_2 \dots \mathrm{d}\vec{r}_{2N}} \\
&= -\frac{< \varrho(\vec{r}, \vec{r}_1) >}{\epsilon}.
\end{aligned}$$

$$< \varrho(\vec{r}, \vec{r}_1) >= \sum_{s=1}^{2} c_s q_s g_s(\vec{r}, \vec{r}_1)$$

$$< \varrho(\vec{r}, \vec{r}_1) >= \sum_{s=1}^{2} c_s q_s g_s(\vec{r}, \vec{r}_1)$$

Reversible work theorem

$$\Rightarrow g_s(\vec{r}) = \mathrm{e}^{-\beta w(\vec{r})}$$

mit $w(\vec{r}) =$ „potential of mean force“; $\vec{r}_1 = 0$

$$\Rightarrow \nabla^2 < \psi(\vec{r}) >= -\frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1}^{2} c_s q_s \mathrm{e}^{-\beta w_s(\vec{r})}$$

Debye-Hückel-Theorie

Näherung der Debye-Hückel-Theorie

für $\varrho \rightarrow 0$

$$w^{(2)}(r_{12}) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$

für $\varrho \to 0$

$$w^{(2)}(r_{12}) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$

und damit

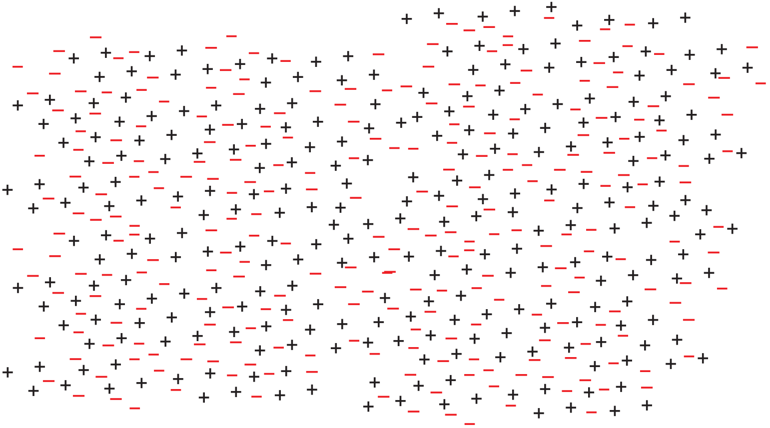
$$w_s^{(2)}(\vec{r}) = q_s < \psi(\vec{r}) >$$

aus $\Rightarrow \nabla^2 < \psi(\vec{r}) >= -\frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1}^{2} c_s q_s \mathrm{e}^{-\beta w_s(\vec{r})}$ wird

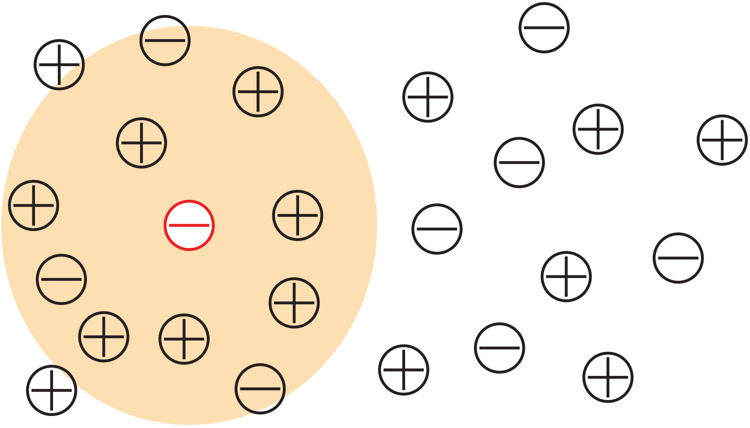
nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\nabla^2 < \psi(\vec{r}) >= -\frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1}^{2} c_s q_s \mathrm{e}^{-\beta q_s < \psi(\vec{r}) >}$$

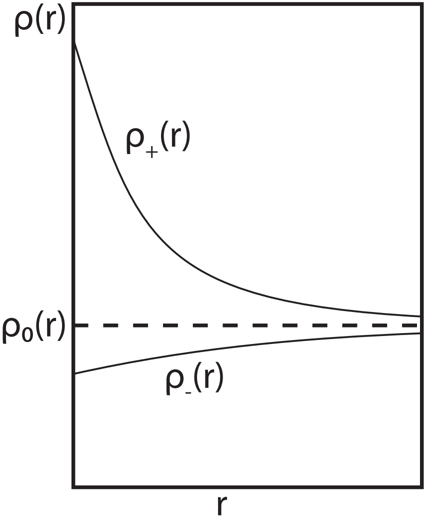
makroskopisch



mikroskopisch:



resultierender Potentialverlauf:



für $q_s\psi(\vec{r}) \ll k_B T$: Entwicklung der Exponentialfunktion

$$\mathrm{e}^{-\beta q_s \psi(\vec{r})} = 1 - \frac{q_s\psi(\vec{r})}{k_B T} + \dots$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \nabla^2\psi(\vec{r}) \quad &\approx \quad -\frac{1}{\epsilon}\sum_{s=1}^{2} c_s q_s \left(1 - \frac{q_s\psi(\vec{r})}{k_B T}\right) \\
&= \quad -\frac{1}{\epsilon}\sum_{s=1}^{2} c_s q_s + \frac{1}{\epsilon}\sum_{s=1}^{2} c_s q_s^2 \frac{\psi(\vec{r})}{k_B T}.
\end{aligned}$$

Linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung

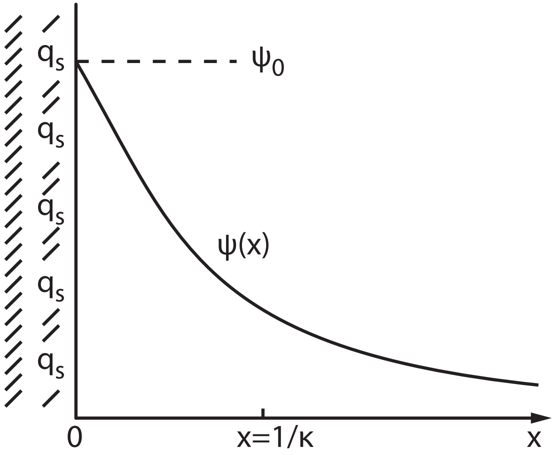
$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = \kappa^2 \psi(\vec{r})$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{\beta}{\epsilon} \sum_{s=1}^{2} c_s q_s^2}$$

Unendlich ausgedehnte Wand

Lösung der linearen Poisson-Boltzmann-Gleichung



$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = \kappa^2\psi(x)$$

Ansatz

$$\psi(x) = A\mathrm{e}^{-\kappa x} + B\mathrm{e}^{\kappa x}$$

mit Randbedingungen

- $\psi(x \to \infty) = 0$
- $\psi(x = 0) = \psi_0$

$$\Rightarrow \psi(x) = \psi_0 \mathrm{e}^{-\kappa x}$$

mit $\psi_0 = \frac{\sigma}{\kappa\epsilon}$.

Ansatz

$$\psi(x) = A\mathrm{e}^{-\kappa x} + B\mathrm{e}^{\kappa x}$$

mit Randbedingungen

- $\psi(x \to \infty) = 0$
- $\psi(x = 0) = \psi_0$

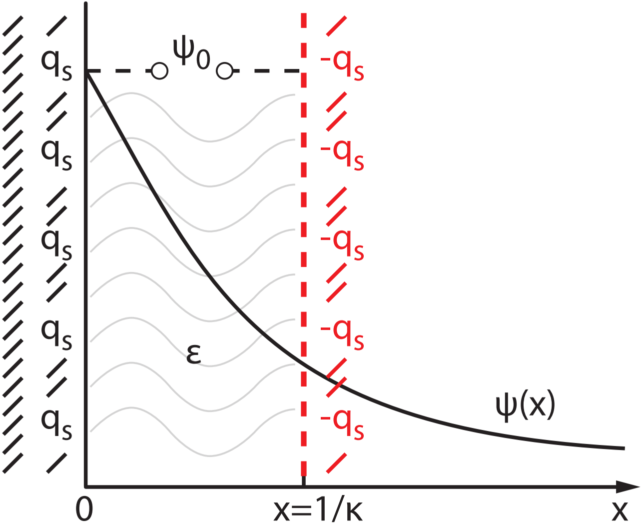
$$\Rightarrow \psi(x) = \psi_0 \mathrm{e}^{-\kappa x}$$

mit $\psi_0 = \frac{\sigma}{\kappa\epsilon}$. Berechnung:

$$-\sigma = \int_0^\infty \mathrm{d}x \; \varrho(x)$$

da Ladungsneutralität. $\varrho(x)$ ist durch Poisson-Gleichung bestimmt.

Debey-Double-Layer als Kondensator: $C = \frac{Q}{U} = \epsilon \frac{A}{d} \mathrel{\widehat{=}} \psi_0 = \frac{\sigma}{\kappa\epsilon}$



$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r\psi(r)\right) = \kappa^2\psi(r)$$

mit Lösung

$$\psi(r) = \frac{\psi_0}{r}\mathrm{e}^{-\kappa r}$$

und

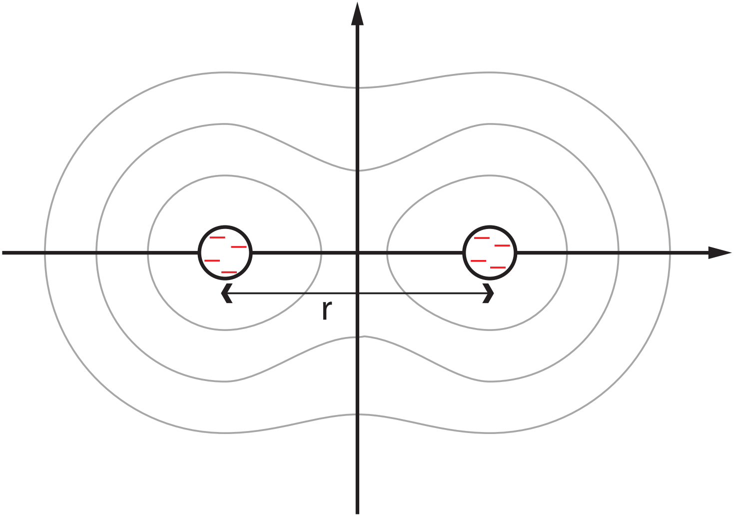
$$\psi_0 = \frac{\sigma R^2}{\epsilon(1+\kappa R)}\mathrm{e}^{\kappa R}$$

$$
\begin{aligned}
\beta e \psi(r) &= \frac{Z}{(1+\kappa R)} \frac{\beta e^2}{4\pi\epsilon} \frac{\mathrm{e}^{-\kappa(r-R)}}{r} \\
&= \frac{Z}{(1+\kappa R)} \frac{l_B}{r} \mathrm{e}^{-\kappa(r-R)} \\
&= \frac{Z\mathrm{e}^{\kappa R}}{(1+\kappa R)} \frac{l_B}{r} \mathrm{e}^{-\kappa r} \\
&= Z^{\mathrm{eff}} \frac{l_B}{r} \mathrm{e}^{-\kappa r}
\end{aligned}
$$

mit $Ze = 4\pi\sigma R^2$

Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen

Überlappung der Debye-Double-Layer



Annahme: $r \gg \kappa^{-1}$, ungestörte Potentiale

Annahme: $r \gg \kappa^{-1}$, ungestörte Potentiale

$$\begin{aligned}
\beta V_{\mathrm{int}}(r) &= (\beta\psi(r)) \cdot Q \\
&= \left(\frac{Z^{\mathrm{eff}}}{e}\frac{l_B}{r}\mathrm{e}^{-\kappa r}\right) \cdot Z^{\mathrm{eff}} e \\
&= \left(Z^{\mathrm{eff}}\right)^2 \frac{l_B}{r}\mathrm{e}^{-\kappa r} \\
&= \frac{Z^2}{(1+\kappa R)^2}\frac{l_B}{r}\mathrm{e}^{-\kappa(r-2R)}.
\end{aligned}$$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

$$\vec{F} = \vec{F}_{\mathrm{body}} + \vec{F}_{\mathrm{surf}} = m\vec{a} = \int_V \mathrm{d}\vec{r}\ \varrho\vec{a}$$

$$\vec{F} = \vec{F}_{\mathrm{body}} + \vec{F}_{\mathrm{surf}} = m\vec{a} = \int_V \mathrm{d}\vec{r}\ \varrho\vec{a}$$

mit

$$\vec{F}_{\mathrm{body}} = \int_V \vec{F}_{\mathrm{ex}}\varrho\, \mathrm{d}\vec{r}$$

$$\vec{F}_{\mathrm{surf}} = \int_A \vec{\Pi}\, \mathrm{d}\vec{A} = \int_V \vec{\nabla}\vec{\Pi}\, \mathrm{d}\vec{r}$$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

$$\varrho\vec{a} = \varrho\vec{F}_{\mathrm{ex}} + \vec{\nabla}\vec{\Pi}$$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

$$\varrho\vec{a} = \varrho\vec{F}_{\mathrm{ex}} + \vec{\nabla}\vec{\Pi}$$

Im Gleichgewicht

$$0 = -\varrho\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\vec{r}} + \vec{\nabla}\vec{\Pi}$$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

$$\varrho \vec{a} = \varrho \vec{F}_{\mathrm{ex}} + \vec{\nabla} \vec{\Pi}$$

Im Gleichgewicht

$$0 = -\varrho \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\vec{r}} + \vec{\nabla} \vec{\Pi}$$

Eindimensional

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = \varrho \frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x} \Leftrightarrow \mathrm{d}p = \varrho \, \mathrm{d}\psi$$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

Aus Debye-Hückel-Theorie: Dichte bekannt als

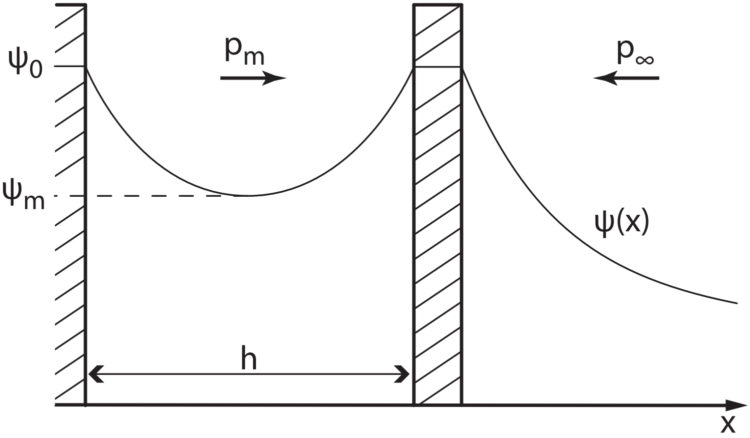
$$\varrho(x) = \sum_{s=1}^{2} c_s q_s \mathrm{e}^{-\beta q_s \psi(x)}$$

Aus Debye-Hückel-Theorie: Dichte bekannt als

$$\varrho(x) = \sum_{s=1}^{2} c_s q_s \mathrm{e}^{-\beta q_s \psi(x)}$$

Symmetrisches Elektrolyt:

$$\varrho(x) = 2cq \left(\mathrm{e}^{\beta q \psi(x)} - \mathrm{e}^{-\beta q \psi(x)} \right) = 2cq \ \sinh(\beta q \psi(x))$$



ψ_0
p_m
p_∞
ψ_m
$\psi(x)$
h
x

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

$$F_R = p_m - p_\infty = \int_{p_m}^{p_\infty} \mathrm{d}p = 2k_B T c \left[\cosh\left(\frac{q\psi_m}{k_B T} - 1\right)\right]$$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung von zwei unendlich ausgedehnten, geladenen Wänden

$$F_R = p_m - p_\infty = \int_{p_m}^{p_\infty} \mathrm{d}p = 2k_B Tc \left[\cosh\left(\frac{q\psi_m}{k_B T} - 1\right)\right]$$

Annahme: $r \gg \kappa^{-1}$, ungestörte Potentiale

$$\psi_m = 2 \cdot \psi\left(\frac{h}{2}\right) = 2 \cdot \psi_0 \mathrm{e}^{-\kappa \frac{h}{2}}$$

$$F_R = p_m - p_\infty = \int_{p_m}^{p_\infty} \mathrm{d}p = 2k_B Tc \left[\cosh\left(\frac{q\psi_m}{k_B T} - 1\right)\right]$$

Annahme: $r \gg \kappa^{-1}$, ungestörte Potentiale

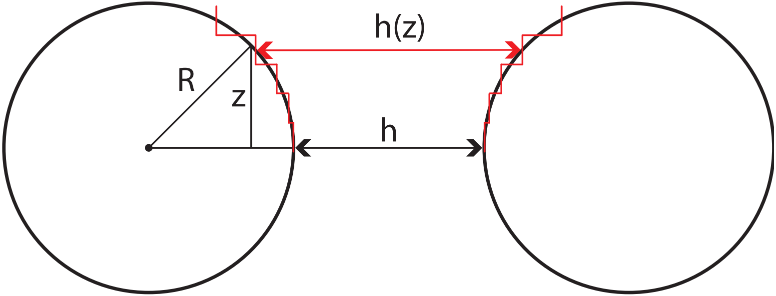
$$\psi_m = 2 \cdot \psi\left(\frac{h}{2}\right) = 2 \cdot \psi_0 \mathrm{e}^{-\kappa \frac{h}{2}}$$

Entwickeln des cosh

$$F_R \approx 2k_B Tc \left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{q\psi_m}{k_B T}\right)^2 - 1\right] = \frac{4q^2 c}{k_B T}\psi_0^2 \mathrm{e}^{-\kappa h}$$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei unendlich langen Zylindern



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei unendlich langen Zylindern

$$F_R^{\mathrm{Z}} = 2B \int_0^R \mathrm{e}^{-\kappa h(z)}\,\mathrm{d}z = 2B \int_0^R \mathrm{e}^{-\kappa(h+2(R-\sqrt{R^2-z^2}))}\,\mathrm{d}z$$

mit $B = 2\kappa^2\epsilon\psi_0^2$

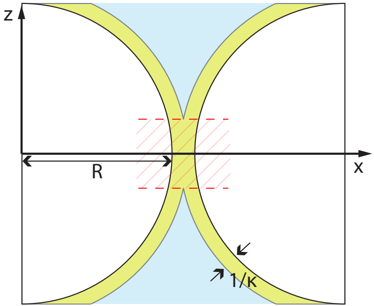
Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei unendlich langen Zylindern

$$F_R^Z = 2B \int_0^R \mathrm{e}^{-\kappa h(z)}\,\mathrm{d}z = 2B \int_0^R \mathrm{e}^{-\kappa(h+2(R-\sqrt{R^2-z^2}))}\,\mathrm{d}z$$

mit $B = 2\kappa^2 \epsilon \psi_0^2$

Beiträge nur aus dem Bereich $z \approx 0$



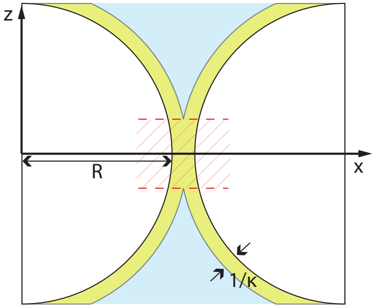
Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei unendlich langen Zylindern

$$F_R^Z = 2B \int_0^R \mathrm{e}^{-\kappa h(z)}\,\mathrm{d}z = 2B \int_0^R \mathrm{e}^{-\kappa\left(h+2\left(R-\sqrt{R^2-z^2}\right)\right)}\,\mathrm{d}z$$

mit $B = 2\kappa^2 \epsilon \psi_0^2$

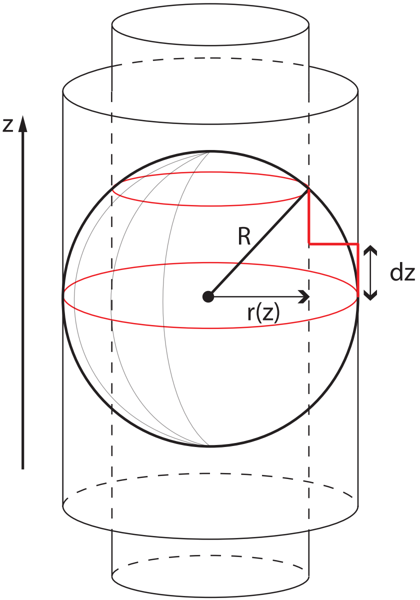
Beiträge nur aus dem Bereich $z \approx 0$



$$\Rightarrow F_R^Z \approx 2\kappa^2 \epsilon \psi_0^2 \left(\frac{\pi R}{\kappa}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{-\kappa h}$$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln



Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln

$$F_R^{\mathrm{S}} = 2B \left(\frac{\pi}{\kappa}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^R (R^2 - z^2)^{\frac{1}{4}} \mathrm{e}^{-\kappa(h+2(R-\sqrt{R^2-z^2}))} \mathrm{d}z$$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln

$$F_R^{\mathrm{S}} = 2B\left(\frac{\pi}{\kappa}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^R (R^2 - z^2)^{\frac{1}{4}} \mathrm{e}^{-\kappa(h+2(R-\sqrt{R^2-z^2}))} \mathrm{d}z$$

Ausintegration

$$F_R^{\mathrm{S}} = B\pi\left(\frac{R}{\kappa} - \frac{1}{8\kappa^2}\right)\mathrm{e}^{-\kappa h}$$

Für $\kappa R \gg 1/8$ (wahr für fast alle Kolloide, da R groß)

$$F_R^{\mathrm{S}} \approx \frac{B\pi R}{\kappa}\mathrm{e}^{-\kappa h} = 2\pi\kappa\epsilon R\psi_0^2\mathrm{e}^{-\kappa h}$$

Potential über $F = -\partial V(h)/\partial h$

Derjaguin-Näherung

Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln

Potential über $F = -\partial V(h)/\partial h$

Potential der Derjaguin-Näherung

$$V_R(r) = 2\pi R \epsilon \psi_0^2 \mathrm{e}^{-\kappa(r-2R)}$$

DLVO-Potential

$$V_{\mathrm{int}}(h) = V_{\mathrm{disp}}(h) + C\mathrm{e}^{-\kappa h}$$

DLVO-Potential

$$V_{\mathrm{int}}(h) = V_{\mathrm{disp}}(h) + C\mathrm{e}^{-\kappa h}$$

C kann von h abhängen, je nach verwendeter Näherung:

- Punktladung im Potential einer Kugel: $C(h) = \frac{Z^2}{1+\kappa R^2}\frac{l_B}{h+2R}$

DLVO-Potential

$$V_{\mathrm{int}}(h) = V_{\mathrm{disp}}(h) + C\mathrm{e}^{-\kappa h}$$

C kann von h abhängen, je nach verwendeter Näherung:

- Punktladung im Potential einer Kugel: $C(h) = \frac{Z^2}{1+\kappa R^2}\frac{l_B}{h+2R}$
- Derjaguin-Näherung: $C = 2\pi R\epsilon\psi_0^2$

DLVO-Potential

$$V_{\mathrm{int}}(h) = V_{\mathrm{disp}}(h) + C\mathrm{e}^{-\kappa h}$$

C kann von h abhängen, je nach verwendeter Näherung:

- Punktladung im Potential einer Kugel: $C(h) = \frac{Z^2}{1+\kappa R^2} \frac{l_B}{h+2R}$
- Derjaguin-Näherung: $C = 2\pi R \epsilon \psi_0^2$
- „nichtlineare“ Derjaguin-Näherung: $C = 64\pi c R \frac{\gamma^2}{\kappa^2}$ mit $\gamma = \tanh\left(\frac{\beta q \psi_0}{4}\right)$

DLVO-Theorie

Verbindung der VDW-Wechselwirkungen mit Derjaguin-Näherung

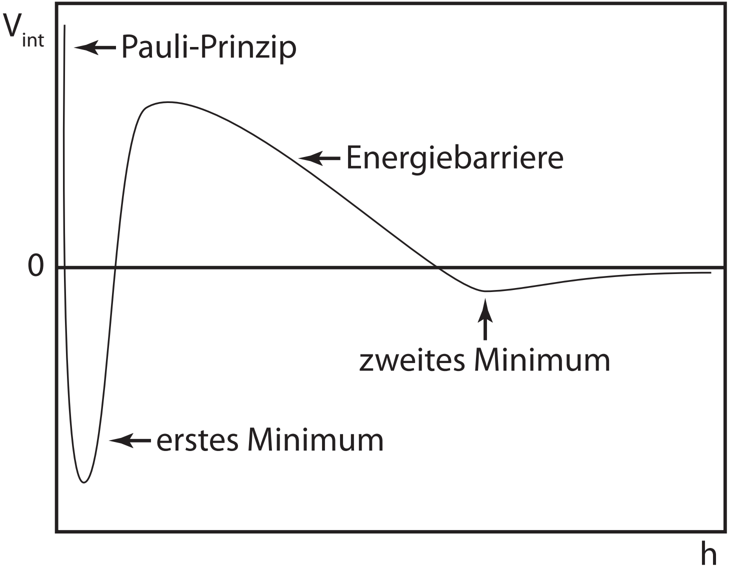
DLVO-Potential

$$V_{\mathrm{int}}(h) = V_{\mathrm{disp}}(h) + C\mathrm{e}^{-\kappa h}$$

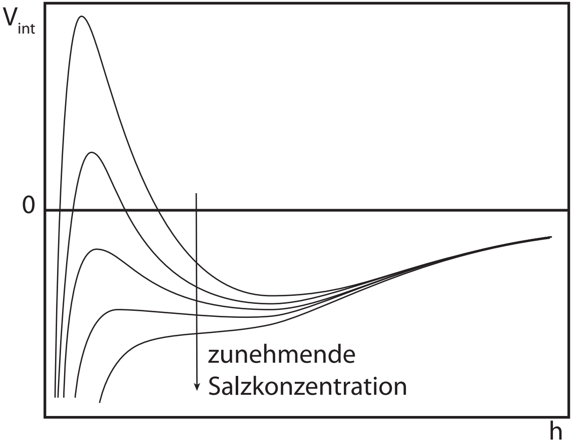
C kann von h abhängen, je nach verwendeter Näherung:

- Punktladung im Potential einer Kugel: $C(h) = \frac{Z^2}{1+\kappa R^2}\frac{l_B}{h+2R}$
- Derjaguin-Näherung: $C = 2\pi R \epsilon \psi_0^2$
- „nichtlineare" Derjaguin-Näherung: $C = 64\pi c R \frac{\gamma^2}{\kappa^2}$ mit $\gamma = \tanh\left(\frac{\beta q \psi_0}{4}\right)$
- ungleich große Kugeln: $V = \frac{4\pi\epsilon R_1 R_2 \psi_0^2}{R_1+R_2} \ln\left(1 + \exp\left\{\frac{-2\kappa(h-R_1-R_2)}{R_1+R_2}\right\}\right)$
- ...

Derjaguin und Landau (1941), Verwey und Overbeek (1948)



$$\kappa = \sqrt{\frac{\beta}{\epsilon}\sum_{s=1}^{2} c_s q_s^2}$$



- Überlagerung von Wechselwirkungen im betrachteten System (VdW, elektrostatisch, ...)
- keine Coulomb-Form da Elektrolyt: Debye-Double-Layer κ^{-1}
- Überlappung der Debye-Double-Layer: Derjaguin-Näherung
- Mehrere Ansätze/Näherungen möglich
- DLVO-Potential der Form $V_{\mathrm{int}}(h) = V_{\mathrm{disp}}(h) + C\mathrm{e}^{-\kappa h}$

Reversible work theorem

mit $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ fix:

$$
\begin{aligned}
-\left\langle \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} U\left(\vec{r}^N\right)\right\rangle\Big|_{\vec{r}_1,\vec{r}_2} &= \frac{-\int \mathrm{d}\vec{r}_3 \ldots \int \mathrm{d}\vec{r}_N \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_1} \mathrm{e}^{-\beta U(\vec{r}^N)}}{\int \mathrm{d}\vec{r}_3 \ldots \int \mathrm{d}\vec{r}_N \mathrm{e}^{-\beta U(\vec{r}^N)}} \\
&= k_B T \frac{\frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \int \mathrm{d}\vec{r}_3 \ldots \int \mathrm{d}\vec{r}_N \mathrm{e}^{-\beta U(\vec{r}^N)}}{\int \mathrm{d}\vec{r}_3 \ldots \int \mathrm{d}\vec{r}_N \mathrm{e}^{-\beta U(\vec{r}^N)}} \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \left[\ln\left(\int \mathrm{d}\vec{r}_3 \ldots \int \mathrm{d}\vec{r}_N \mathrm{e}^{-\beta U}\right)\right] \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \left[\ln\left(\frac{V^2}{Z_U} \int \mathrm{d}\vec{r}_3 \ldots \int \mathrm{d}\vec{r}_N \mathrm{e}^{-\beta \right.\right. \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \ln g(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\
\Rightarrow \ln g(r) &= -\beta \int_\infty^r \mathrm{d}\vec{r}' \left\langle \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} U(\vec{r}^N)\right\rangle_{\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}'} \\
&:= -\beta w(r)
\end{aligned}
$$