

电解液中带电平板与带电胶体球之间的 有效相互作用*

杨 涛^{1)†} 何冬慧¹⁾ 张馨兰¹⁾ 马红孺^{1)‡}

1) 宁夏大学物理电气信息学院, 银川 750021)

2) 上海交通大学理论物理研究所, 上海 200240)

(2005 年 3 月 23 日收到, 2005 年 7 月 20 日收到修改稿)

用 Poisson-Boltzmann 方程, 计算了在具有单价离子的电解质溶液中均匀地带同号电荷的两无限大平行平板间的有效相互作用, 以及用 Derjaguin 近似研究了边界对带电胶体球的影响. 不考虑微离子相互作用时, 两带电平板只有排斥作用, 而且边界条件(面电荷密度)的改变对它们之间的有效相互作用影响不大. 带电平板与带电胶体球之间的相互作用也有类似规律.

关键词: Poisson-Boltzmann 方程, Derjaguin 近似, 双电层, 渗透压

PACC: 8270D, 8245

1. 引 言

电解液中带电物体之间的相互作用是化学物理和胶体科学领域中受到广泛关注的问题. 长期以来, 化学、物理学等领域的研究者对其进行了大量而详细的研究. 悬浮在水溶液中的带电物体表面会形成双电层. 双电层是带电胶体的一个重要性质, 它对于解释带电聚合物溶液的絮凝, 带电胶体溶液的稳定性等一系列性质起着关键作用. 双电层相互作用理论中比较著名的是 Guoy-Chapman^[1,2]理论以及后来 Stern^[3]的推广. Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)理论^[4,5]是带电胶体和双电层理论具有重要里程碑意义的工作, 这一理论主要基于线性化的 Poisson-Boltzmann (PB)方程, 得到了对于双电层的较深入认识.

根据 PB 理论, 平面的双电层之间只有排斥力. 早在 1968 年 Oosawa^[6]就提出双电层之间的力变为吸引力的可能性. 后来 Guldbrand 等^[7]用 Monte Carlo 模拟方法研究了在两个带电平板间的反离子溶液系统, 发现当反离子为二价离子并且表面电荷很高时, 两带电平面间的力为吸引力. 1992 年, Tang 等^[8]又研究了类似的系统, 用密度泛函理论得到了在浓度

很低(1:1)的电解液和低表面电荷情况下, 双电层的相互作用力是排斥力, 这与经典的 PB 理论得出的结果一致. 而当表面电荷和电解液浓度很高时, 存在吸引力. 并且, 对于 2:2 的电解液, 即使在低浓度和低表面电荷的条件下, 也会观察到相似的双电层吸引力.

研究最多的、也是最简单的双电层模型是在电解液中带相同电荷的平行平板间或者胶体球间的有效相互作用, 因为它们可以作为粘土层、生物薄膜等真实系统的理想模型. 本文将利用完整的 PB 方程研究电解液中的两个无限大的带相同电荷的平板之间的相互作用力, 并利用 Derjaguin 近似, 将结果推广到带电平板与带电胶体球间的相互作用.

2. 两无限大带电平板间的有效相互作用

考虑如图 1 所示的系统, 两个无限大的平行平板, 在其表面上均匀分布正电荷, 面电荷数密度为 σ , 两平板中间是单价离子电解质溶液. 为了计算方便, 我们取平板的介电常数与溶液的介电常数相同, 即 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$. 整个系统为电中性, 溶液中存在着与平板表面电荷数量相等而符号相反的离子, 即反离子. 同时, 平板表面电荷与靠近平板处溶液中的反离

* 国家自然科学基金(批准号:10174041)资助的课题.

† E-mail: yang_tao215@163.com

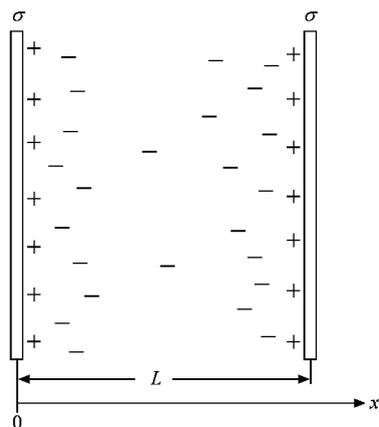


图1 模型系统示意图

子电荷会形成双电层,所以,靠近平板处的微离子(溶液中正离子和负离子)的分布是非均匀的.根据平均场理论,溶液中距平板 r 处的正负离子数的浓度 $\rho_{\pm}(r)$ 与该处的电势 $\Psi(r)$ 有关,满足 Boltzmann 分布^[9],

$$\rho_{\pm}(r) = \rho_0 \exp[\mp \beta e \Psi(r)], \quad (1)$$

式中, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ (T 为绝对温度), ρ_0 为平均离子数浓度.这里,我们只考虑一种最简单的情形,即考虑系统中只存在反号离子的情形.本文的方法也适用于存在同号离子的情形.在只考虑溶液中负离子的情况时,离子数密度

$$\rho(r) = \rho_-(r) = \rho_0 \exp[\beta e \Psi(r)]. \quad (2)$$

电势 $\Psi(r)$ 满足 Poisson 方程

$$\nabla^2 \Psi(r) = - \frac{4\pi \rho(r) \chi - e}{\epsilon}. \quad (3)$$

在图1所示模型中, $\rho(r)$ 和 $\Psi(r)$ 只与 x 方向有关,所以(2)和(3)式成为

$$\rho(x) = \rho_0 \exp[\beta e \Psi(x)], \quad (4)$$

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = - \frac{4\pi \rho(x) \chi - e}{\epsilon}. \quad (5)$$

这就是 PB 方程.它满足边界条件

$$\left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=0} = -4\pi \frac{\sigma e}{\epsilon}, \quad (6)$$

$$\left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=L} = 4\pi \frac{\sigma e}{\epsilon},$$

以及电中性条件

$$-e \int_0^L \rho_0 \exp[\beta e \Psi(x)] dx + 2\sigma e = 0, \quad (7)$$

式中, σ 为面电荷密度, L 为两平行平板间距离.方程(4)–(7)是一个标准的一维边值问题,利用打靶

法容易求得这一方程组的数值解 $\Psi(x)$.

现在我们讨论两个平板之间的有效相互作用.在巨正则系综下,给定系统的体积 V 、温度 T 以及溶液中负离子的化学势

$$\mu_s = k_B T \ln \rho_0 \Lambda^3,$$

系统的巨势可以写为^[10]

$$\beta \Omega = \frac{S \epsilon \beta}{8\pi} \int_0^L \left(\frac{d\Psi(x)}{dx} \right)^2 + S \int_0^L dx \rho(x) \chi \ln(\rho(x) \Lambda^3 - 1) - S \int_0^L dx \rho(x) \beta \mu_s. \quad (8)$$

方程(8)中,等号右端第一项是静电相互作用能量,第二项是熵的贡献(此表达式是理想气体在外场下自由能的精确表达式),第三项是化学势与粒子数的乘积.这里 S 是平板的面积,是一个趋于无穷大的量.将表征密度分布的(4)式代入,方程(8)成为

$$\beta \Omega = \frac{S \epsilon \beta}{8\pi} \int dx \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 + S \int dx \rho_0 \exp[\beta e \Psi] \chi (\beta e \Psi - 1). \quad (9)$$

单位面积上的自由能为

$$\frac{\beta \Omega}{S} = \frac{\epsilon \beta}{8\pi} \int_0^L dx \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 + \int_0^L dx \rho_0 \exp[\beta e \Psi] \chi (\beta e \Psi - 1). \quad (10)$$

离子作用于两平板的渗透压为

$$P = - \frac{\partial \left(\frac{\beta \Omega}{S} \right)}{\partial L}. \quad (11)$$

由于电势 Ψ 也与平板的间距 L 有关,(11)式无法继续化简,实际计算时需要先计算出不同 L 的巨势函数,再进行数值求导.

下面我们给出一些数值结果.计算中,电势的单位为 V,能量单位为 J,长度单位取 nm,压强单位是 N/nm²,面电荷数密度 σ 的单位为 nm⁻²,电解质溶液中离子数密度 ρ 的单位为 nm⁻³.

图2给出了两平板距离 $L = 50$, $\sigma_0 = \sigma_L = 2$ 和 0.01 情况下电解质溶液中电势的分布.在得到电势分布后,利用(4)式可以计算出溶液中反离子的密度分布.从图2可见,平板的面电荷密度很高时,离子主要集中在两个平板附近,随着与平板距离的增加,离子密度和电势都急剧下降.图3是两平板距离 $L = 0.2$,平板的面电荷密度 $\sigma_0 = \sigma_L = 1$ 时,反离子的空间分布.进而,我们计算溶液中的负离子在两平板上产生的渗透压,亦即两平板间的有效相互作用力.对于 $\sigma_0 = \sigma_L = 1, 2$ 两种情形,我们计算了巨势函数

随两个平板之间距离的变化,利用数值求导方法得到了渗透压,其结果示于图 4.从图 4 可以看出,两个平板之间的相互作用是排斥力,随着平板间距的增大相互作用很快趋向于零.

在两平板的面电荷密度 $\sigma = 1$ 和 $\sigma = 2$ 时,两者的有效相互作用差别不大,这个结果与文献 [11] 的结论是一致的.

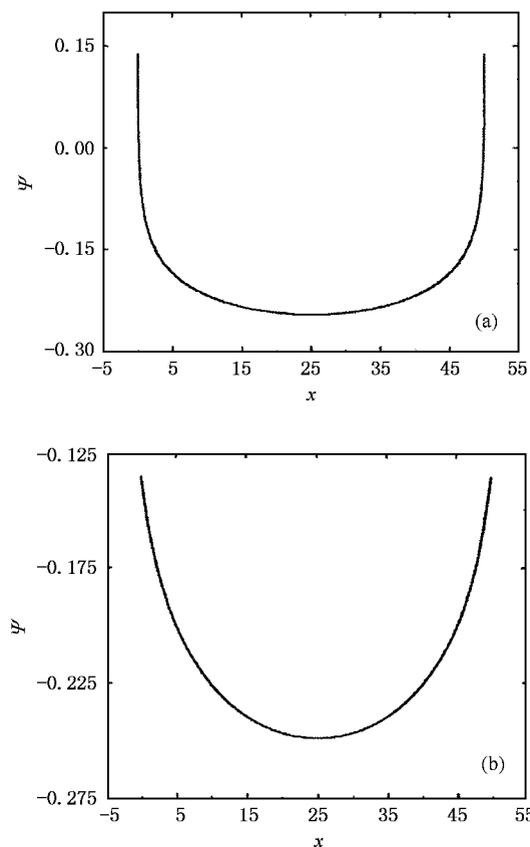


图 2 当两侧平板面电荷密度 $\sigma = 2, 0.01$ 时,电解质溶液中静电势的分布 $L = 50$. (a) $\sigma = 2$ (b) $\sigma = 0.01$

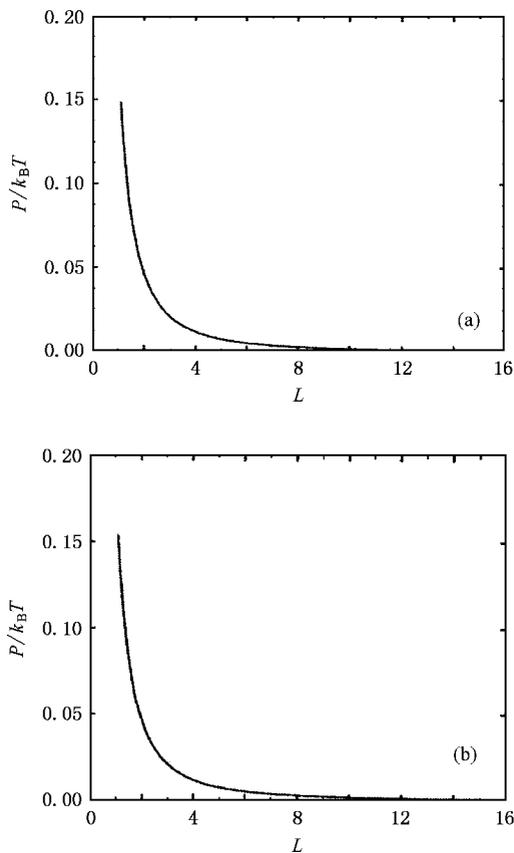


图 4 渗透压随两平板间距离的变化 (a) $\sigma_0 = \sigma_L = 1$ (b) $\sigma_0 = \sigma_L = 2$

当固定一个平板的电荷密度,改变另一个平板的电势时,计算的结果定性地与固定两个板的电荷密度的计算结果一致.图 5 给出了在固定右侧平板的面电荷密度 $\sigma = 2$,而左侧平板的电势 $\psi = 0.1, 0.2$ 时,两平板之间的相互作用.从图 5 可以看出,在这两种情形下,两平板间的有效相互作用差别不大.其原因在于当距离足够远时,平板上的电荷和电势都被反号离子所屏蔽,因此平板已经很难影响到反离子.这一特征也可以从图 2 看出,在平板中间的很大一个区域反号离子基本上是均匀分布的.因此,当两平板距离稍远时,相互之间基本上没有影响,作用力几乎为零,而且改变平板上面的电荷分布对它们之间的有效作用影响不大.

当平板上的电荷密度比较小时,屏蔽效应较弱,从而板间的相互作用随板上的电荷密度变化比较明显;当板上的电荷密度比较大时,由于屏蔽效应,平

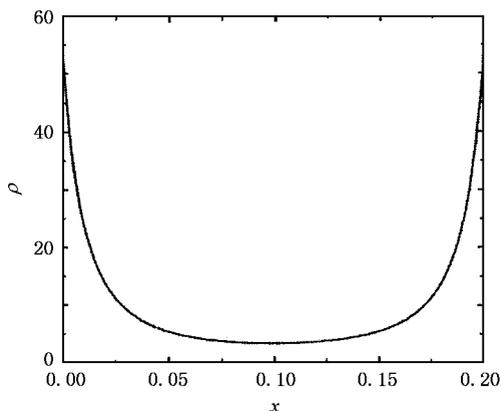


图 3 反离子的密度分布 $L = 0.2, \sigma_0 = \sigma_L = 1.0$

对于图 4 中表述的两种情形, σ 的数值皆较大,反号离子的屏蔽作用很强,从而使得相互作用对平板上面电荷密度的大小不敏感.从图 4 还可以看出,

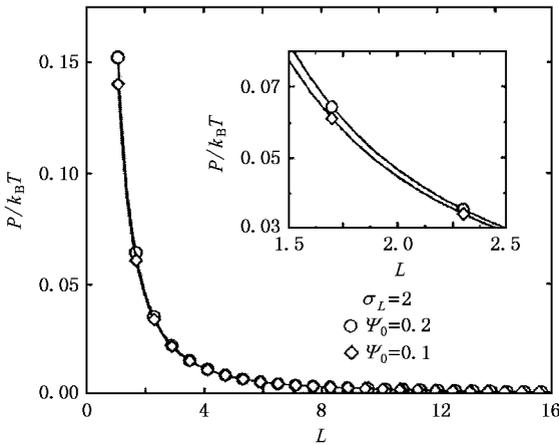


图 5 一侧平板面电荷密度相同而另一侧电势不同时, 溶液中负离子对平板压强的比较

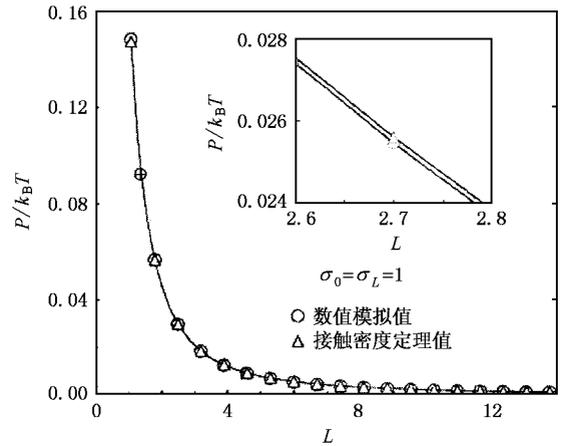


图 7 数值计算和接触密度定理得到的 $P-L$ 关系的比较

板间的相互作用基本上不随平板上电荷密度的改变而变化. 图 6 给出了平板间距离 $L = 2.1$ 时, 压强随平板上电荷密度的变化关系. 进一步的计算表明, 当 $\sigma > 0.5$ 时压强的变化非常缓慢.

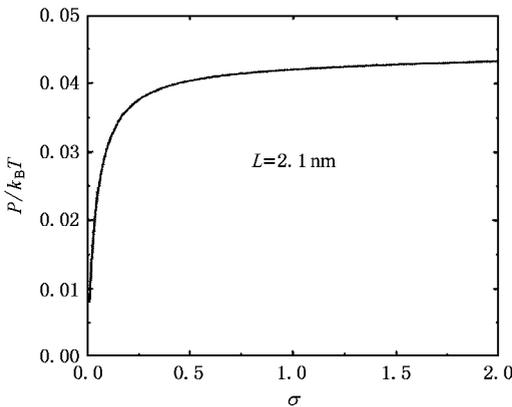


图 6 渗透压随平板面电荷密度的变化

为保证结果的正确性, 我们用接触定理检查了计算结果. 接触定理是一个严格的求和关系, 对于本文研究的问题, 这一定理可表述为^[12]

$$\beta P = \alpha(x) - \frac{\epsilon\beta}{8\pi} \left[\frac{d\Psi(x)}{dx} \right]^2. \quad (12)$$

这里 x 为平板中的任意一点. 我们分别利用平板中点(此处的电场强度 $-\frac{d\Psi(x)}{dx} = 0$) 和边界点进行了计算, 得到的压强值是相同的. 同时, 我们还把由接触定理给出的压强与数值求导得到的压强作了比较, 两者基本上是一致的. 图 7 是用这两种方法求得的 $P-L$ 关系的比较. 从图 7 可以看出, 两条曲线几乎是重合的.

3. 带电平板与带电胶体球之间的有效相互作用

在上述关于两带电平板间有效相互作用研究的基础上, 我们进一步研究了一个带电胶体球与一个带电平板之间的相互作用, 其计算模型如图 8 所示. 我们采用 Derjaguin 近似进行计算, 在这个近似中, 通过把胶体球的球面近似看成一系列平面的合成, 并利用平板之间相互作用的结果得到平板与胶体球之间的相互作用. 如图 8 所示, 胶体球的球面可以被划分为很窄的平行环面, 环的半径为 r , 环的面积可以表示为 $dS = 2\pi r dr$. 板和环面之间的距离 x_1 可表述为

$$\begin{aligned} x_1 &= x + \left(R = \sqrt{R^2 - r^2} \right) \\ &= x + \frac{r^2}{R + \sqrt{R^2 - r^2}} \approx x + \frac{r^2}{2R}. \end{aligned} \quad (13)$$

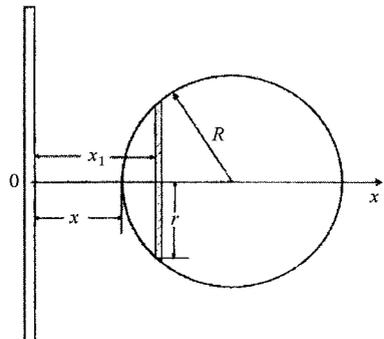


图 8 在无限大平板附近半径为 R 的胶体球的 Derjaguin 近似应用示意图

对(13)式求导后得

$$dx_1 = \frac{2rdr}{2R}$$

所以

$$dS = 2\pi R dx_1 \tag{14}$$

结合(10)式 带电平板和带电小球之间的巨势可以通过下列积分得到：

$$\beta\Omega = \int ds \frac{\beta\Omega}{S} = \int_x^{x=2R} dx_1 \frac{\beta\Omega}{S} 2\pi R \tag{15}$$

求得巨势函数后,通过数值求导就可以得到平板对小球的作用力 F . 图 9 是在不同边界条件下,采用这一方法计算得到的半径 $R = 15$ 的带电胶体球与无限大平板之间的相互作用力.从图 9 可以看出,胶体球与平板之间只有排斥力.而且,随着平板与胶体球之间距离增大,它们之间的相互作用力很快趋于零,这与两无限大带电平板之间的有效相互作用类似.这是因为当胶体粒子表面与平板靠得很近 ($x \ll R$) 时,表面的弯曲部分可以被忽略,它们之间的作用就相当于两平板间的相互作用.所以靠近平板附近时,胶体粒子所受的力很大,然后随距离增大

而迅速减少.图 10 是对两种不同大小胶体球的计算结果.从图 10 可以看出,胶体粒子越大所受力也越大.图 11 计算了平板电势分别为 0.1 和 0.2 时,平板与胶体球的相互作用力.从图 11 可见,这两种情况下的结果非常接近,其物理原因来自于反号离子对平板静电势的屏蔽作用.

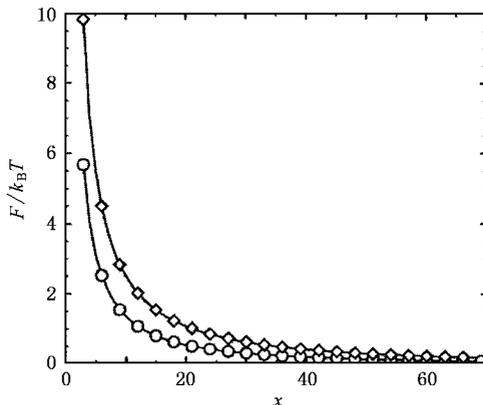


图 10 平板对不同半径的带电胶体球的有效相互作用随距离 x 的变化关系 平板电势 $\Psi_0 = 0.1$ 胶体球面电荷密度 $\sigma = 2$. 圆圈表示胶体球半径 $R = 15$, 菱形表示 $R = 25$

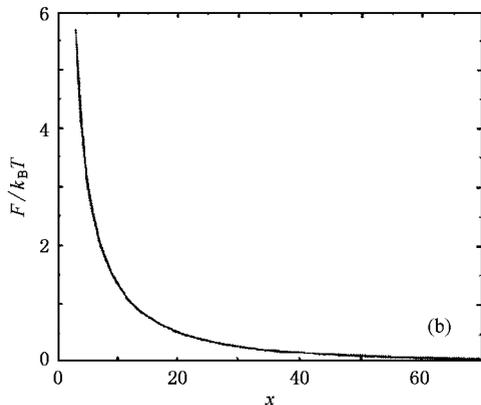
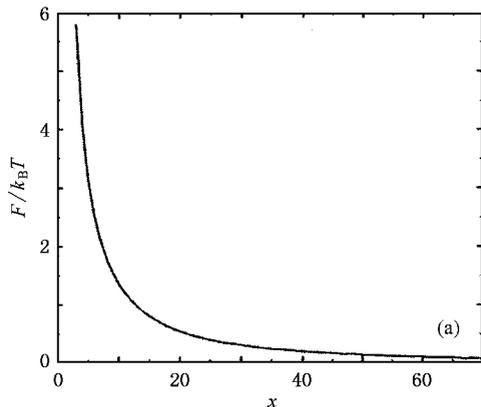


图 9 不同边界条件下,平板与小球的有效相互作用随它们表面距离的变化关系 $2R = 30$. (a) $\sigma_0 = \sigma_L = 2$ (b) $\Psi_0 = 0.1$ $\sigma_L = 2$

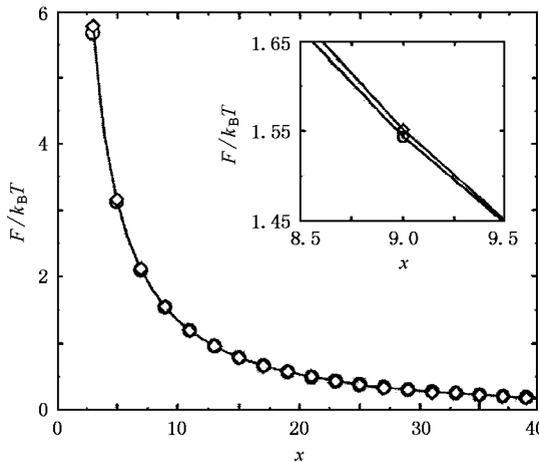


图 11 在不同边界条件下,带电胶体球与平板间的有效相互作用随距离变化的关系 胶体球半径 $R = 15$, 面电荷密度 $\sigma = 2$. 圆圈表示平板电势 $\Psi_0 = 0.1$ 菱形表示 $\Psi_0 = 0.2$

4. 结 论

我们用数值方法严格求解了 PB 方程,得到了在单价离子的电解质溶液中两无限大带电平板间的有效相互作用,又采用 Derjaguin 近似,计算了无限

大带电平板对带电胶体球的作用力. 整个计算皆局限于 PB 方程, 因此完全忽略了电解质溶液中反号离子的关联. 在很高的精度下, 计算结果满足接触定理, 这表明在所取的参数范围, 忽略关联并不带来大的误差. 计算结果也表明, 在所取参数范围内两平板以及平板与胶体球之间只有排斥力. 改变两平板的

电荷分布, 对它们之间的有效相互作用影响不大. 同样, 平板的电势或者电荷分布的改变对它与胶体球之间的相互作用影响也不大.

本文所采用的计算带电平板与带电胶体球之间有效相互作用的方法简单、方便, 计算结果具有很高的精度, 所以此方法具有实际应用价值.

- [1] Guoy G 1910 *J. Phys.* **9** 457
 [2] Chapman D L 1913 *Phil. Mag.* **25** 475
 [3] Stern O 1924 *Z. Elektrochem.* **30** 508
 [4] Derjaguin B V, Landau L D 1941 *Acta Physicochim.* **14** 633
 [5] Verwey E J W, Overbeek J T G 1948 *Theory of Stability of Lyophobic Colloids* (Amsterdam : Elsevier)
 [6] Oosawa F 1968 *Biopolymers* **6** 1633
 [7] Guldbrand L, Jonsson B, Wennerstrom H *et al* 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 2221
 [8] Tang Z X, Scriven L E, Davis H T 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 9528
 [9] Russ C, von Grunberg H H, Dijkstra M *et al* 2002 *Phys. Rev. E* **66** 011420
 [10] Belloni L 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** R549
 [11] Attard P, Mitchell D J, Ninham B W 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 4987
 [12] Dean D S, Horgan R R 2003 *Phys. Rev. E* **68** 061106

Effective interaction between charged plane and charged colloidal particle in electrolyte^{*}

Yang Tao^{1,†} He Dong-Hui¹) Zhang Qing-Lan¹) Ma Hong-Ru^{1,2})

1) *School of Physics and Electrical Information, Ningxia University, Yinchuan 750021, China*

2) *Institute of Theoretical Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*

(Received 23 March 2005 ; revised manuscript received 20 July 2005)

Abstract

The effective interaction between two infinite, uniformly charged planes immersed in electrolyte solution having only monovalent counterions is calculated using Poisson-Boltzmann equation. Meanwhile, the influence of the boundary (a infinite, uniform charged plane) on a charged colloid sphere is investigated using the Derjaguin approximation. It is found that there is only repulsive force between two charged planes in the absence of microion correlation. Furthermore, the variation in the boundary condition has little effect on their effective interaction. The conclusions are similar with that of the charged-plane and charged-colloid-sphere system.

Keywords : Poisson-Boltzmann equation, Derjaguin approximation, double layers, osmotic pressure

PACC : 8270D, 8245

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174041).

[†] E-mail : yang_tao215@163.com