

荷电流体中静电关联效应的有效势模型*

康艳霜¹⁾ 孙宗利^{2)†}

1)(河北农业大学理学院, 保定 071001)

2)(华北电力大学科技学院, 保定 071051)

(2014年1月18日收到; 2014年3月20日收到修改稿)

基于Nordholm关于等离子体的库仑关联孔穴的概念, 提出了描述荷电流体的有效库仑势模型. 采用经典密度泛函理论, 计算了受限于纳米微腔中荷电流体的平衡结构. 通过对比计算结果, 研究了粒子间的关联效应对体系平衡密度分布和剩余吸附量的影响. 此外, 计算并研究了较大尺寸受限空间中荷电粒子的关联效应对体系结构的影响. 研究表明: 本文提出的有效两体势模型可有效地预测荷电粒子间的库仑关联对体系结构和物理化学性质的影响. 研究结果可为研究和理解其他复杂的势模型体系中的关联效应提供可能的线索.

关键词: 荷电流体, 关联效应, 有效库仑势, 密度泛函理论

PACS: 61.20.Gy, 61.20.Ne

DOI: 10.7498/aps.63.136101

1 引言

近年来, 电解质溶液、带电胶体及生物蛋白质等荷电体系因其在理论研究和实验领域中的重要性而倍受关注^[1-4]. 在此类体系中, 长程色散作用随粒子间距指数衰减, 故电荷间的库仑静电势是维持体系稳定性的主要因素. 通常情况下, 处理库仑作用的出发点为Poisson-Boltzmann (PB) 方程, 即在Boltzmann近似的前提下, 电荷密度与静电势的关系可由Poisson方程描述. 然而, PB理论中由平均静电能简单地替代平均力势能, 认为离子处于其余离子的时间平均场中, 进而忽略了电荷间的瞬时关联. 此外, PB理论未计及粒子尺寸, 忽略了粒子间的短程排斥作用. PB理论的近似处理在很大程度上忽略粒子间的关联效应, 故仅对电荷密度较小的弱耦合体系最为有效. Oosawa^[5]首先提出粒子间关联效应导致荷电大分子间相互作用由排斥转为吸引的可能性. 其他学者的后续相关研究均证实

了这一观点^[6-8]. 因此, 粒子间的关联效应是决定体系结构和热力学性质的主要因素, 尤其对非均匀体系更为重要.

事实上, 针对粒子间关联所普遍采用的处理手段有权重密度近似和微扰近似. 在权重密度近似方面, Peng等^[9,10]以直接关联函数作为输入条件, 并依此构建权重函数提出平均场权重密度近似. 该方法可准确预测体系的体相特征. 同时, 以其为出发点计算所得的受限体系的密度分布和剩余吸附量与模拟和实验结果符合. 然而, 对于大多数体系而言, 直接关联函数并非精确可知. 因此, Yu^[11]以阶梯函数为权重构建了用于描述关联效应的权重密度近似方法. 其显著特点是不再过度依赖直接关联函数. 这一新颖的处理方法不仅可准确预测体相特征和受限体系的物理化学性质, 而且在计算能力上更占优势. 在微扰近似方面, You等^[12]在处理硬核屏蔽库仑势流体时将长程作用部分视为微扰, 并将该部分所对应的Helmholtz自由能围绕体相进行展开. 该方法因其有效性和简单的形式而被广泛用于

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 13MS105)、保定市科学研究与发展计划 (批准号: 13ZF131, 13ZR036) 和河北省科技计划项目 (批准号: 13213704) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zongli_sun@163.com;

描述存在长程作用的体系.

除上述处理方法之外, Nordholm^[13] 在研究单组份等离子体的热力学性质时, 通过引入库仑关联孔穴的概念来考虑粒子间关联, 并基于 Debye-Hückel 理论给出 Helmholtz 自由能的静电贡献, 即 Debye-Hückel 孔穴 (Debye-Hückel plus Hole, DHH) 理论. DHH 理论考虑到荷电粒子因排斥作用不能无限靠近, 故在粒子周围出现一个排斥孔穴, 从而导致两体关联函数小于平均场结果.

在理论方面, 密度泛函理论已经成为研究非均匀流体相关性质的重要理论工具^[14-16], 且已被广泛用于研究经典流体的结构、相变及其他物理化学性质. 被研究的体系也广泛涉及硬球流体^[17-19]、软核流体^[20,21]、荷电流体^[22-24]、聚物流体^[25]、胶体^[26-28], 甚至包括液晶和生物大分子这一类复杂体系^[29,30]. 因此, 本文将借用 DHH 理论的物理思想, 提出用于描述荷电粒子的有效库仑两体势, 并在密度泛函理论的框架内由基本度量理论^[31] (fundamental measure theory, FMT) 考虑粒子间的排斥体积作用, 从而计算和研究受限荷电体系中关联效应对体系结构及其物理化学性质的影响.

2 有效库仑势模型

考虑荷电流体由荷电量为 q , 直径为 σ 的球形粒子组成, 且受限半径为 R 的纳米微腔中. 为保证体系的电中性, 假设存在具有相同荷电量和体密度的均匀背景电荷. 粒子间的排斥体积作用和库仑作用分别由硬球势和库仑势 (Coulomb potential, CP) $\varphi_{CP}(r) = q/4\pi\epsilon r$ 加以描述, 其中 ϵ 为媒质的介电常数. 因此, 粒子的两体作用势 $\varphi(r)$ 可表示为

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ \varphi_{CP}(r), & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (1)$$

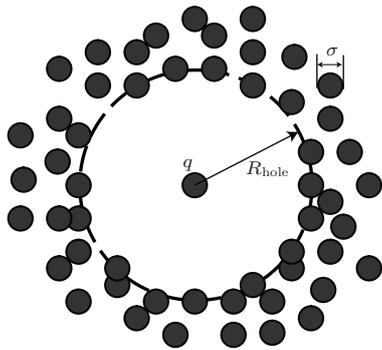


图1 库仑排斥孔穴示意图

根据 DHH 理论的物理思想, 同电性粒子间关联效应将在粒子周围产生一个半径为 R_{hole} 的孔穴, 如图 1 所示. 因此, 在某一短程范围内, 粒子间的两体作用要略低于库仑势. 为考虑粒子间关联对体系的影响, 提出如下有效库仑势 (effective Coulomb potential, ECP) 模型:

$$\varphi_{ECP}(r) = \begin{cases} \frac{q}{4\pi\epsilon R_C} \left[2 - \left(\frac{r}{R_C} \right)^{\frac{1}{n}} \right]^n, & \sigma \leq r < R_C, \\ \varphi_{CP}(r), & r \geq R_C. \end{cases} \quad (2)$$

需要说明的是, ECP 的势函数及其一阶导数在 R_C 处满足连续性的条件. (2) 式中 n 为衡量粒子间关联强度大小的参数. R_C 为考虑关联效应的临界半径, 反映了粒子间存在关联的空间范围, 其数值的确定应基于如下考虑: 在体相结构中, 单个粒子所受到的总的相互作用不应因有效势的引入而改变, 即体系的化学势保持不变. 因此, R_C 可由下式确定:

$$\rho_b \int_{R_{\text{hole}}}^{R_C} g(r) \varphi_{CP}(r) dr = \rho_b \int_0^{R_C} g(r) \varphi_{ECP}(r) dr, \quad (3)$$

其中 ρ_b 为体相密度, $g(r)$ 为体相的径向分布函数, 当 $r > \sigma$ 时, $g(r) = 1$, 否则为零. 值得说明的是, 本文所提出的 ECP 在 $n = 1$ 时与 Forsman^[32] 所提出的有效库仑势是一致的.

由 DHH 理论的微观机理可以看出, 粒子间的库仑排斥和体积排斥是影响孔穴形成的主要因素, 且二者之间存在竞争. 为简单起见, 孔穴半径取作粒子间的平均间距, 即对于给定的荷电量, $R_{\text{hole}} = (3/4\pi\rho_b)^{1/3}$. 因此, 体密度越大, 关联孔穴的尺寸越小, 粒子间的库仑关联范围也越小. 另一方面, 粒子间库仑排斥作用是排斥孔穴形成的原因, 故粒子的荷电量越大, 库仑关联范围越大.

图 2 中给出 n 取不同值时 ECP 静电能的分布曲线. 通过对比可知, n 的取值越小, 粒子间在短程范围内的关联越强. 然而, 由图 2 插图中的曲线不难发现, 临界半径 R_C 随 n 的增大而增大. 这可由 (3) 式中体系化学势保持不变的条件加以理解. 因此, 当体密度较大时, 粒子间较强的短程作用不利于关联孔穴的形成, 故库仑关联仅存在于短程范围内. 此时对应 n 取值较小的情况. 与此相反, 当粒子荷电量较大时, 对应 n 的取值也应较大.

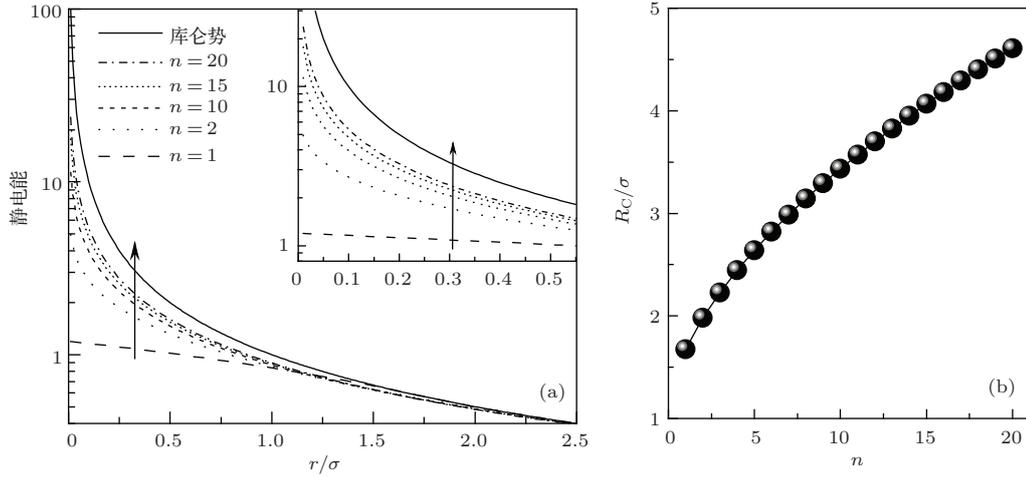


图2 (a) n 取不同值时, 粒子间作用势的比较; (b) 临界半径 R_C 与参数 n 之间的关系

3 密度泛函理论

在经典密度泛函理论的理论框架中^[14-16], 非均匀体系的巨势 $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ 可表示为粒子数密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函, 即

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (4)$$

其中 μ 为化学势, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 为外势, $F[\rho(\mathbf{r})]$ 为体系的固有 Helmholtz 自由能. 通常情况下, $F[\rho(\mathbf{r})]$ 写为理想气体部分 $F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})]$ 和剩余部分 $F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})]$ 之和, 即 $F[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})] + F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})]$. 理想气体贡献 $\beta F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})[\ln(\lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1]d\mathbf{r}$ 精确可知, 其中 λ 为 de Broglie 热波长, 且 $\beta = 1/kT$. 这里 k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度. 因此, 若给定体系的外势和化学势, 问题的关键便只在于构建剩余自由能 $F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})]$. 根据微扰理论, 选取硬球流体为参考体系, 并把静电作用视为微扰. 因此, $F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})]$ 可表示为硬球贡献和静电贡献之和, 即 $F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{ex}}^{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})] + F_{\text{ex}}^{\text{el}}[\rho(\mathbf{r})]$.

权重密度近似在受限硬球流体的结构和物理化学性质的相关研究中取得很大成功. 其中以 Rosenfeld^[31] 基于粒子的基本形状所提出的 FMT 最为有效. 后来, Yu 等学者对该理论进行改进. 根据 FMT 理论的修正版本^[33], 硬球作用对体系 Helmholtz 自由能的贡献表示为

$$\beta F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \Phi[n_\alpha(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (5)$$

其中 $\Phi[n_\alpha(\mathbf{r})]$ 为相应的 Helmholtz 自由能密度, $n_\alpha(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}')\omega^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d\mathbf{r}'$ ($\alpha = 0, 1, 2, 3$,

I, II) 为加权密度, 其中的权重函数 $\omega^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 及其相关计算详见相关文献^[33-36].

为计算简单起见, 静电作用对体系 Helmholtz 自由能的贡献采用平均场理论给出

$$F_{\text{ex}}^{\text{el}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{q}{2} \int \varphi_{\text{ECP}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (6)$$

其中粒子间关联对自由能的影响由有效库仑势 $\varphi_{\text{ECP}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ 加以描述.

4 结果与讨论

一旦得到体系的自由能, 根据变分原理可得平衡密度所满足的欧拉方程:

$$\rho(r) = \rho_b \exp \left\{ -\beta \frac{\partial F_{\text{ex}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \beta[\mu - V_{\text{ext}}(r)] \right\}. \quad (7)$$

上式可采用 Picard 迭代方法进行数值求解. 为计算方便起见, 本文引入约化电量 $q^* = q/\sqrt{4\pi\epsilon kT}$ 对静电自由能进行无量纲化. 需说明的是, 文中若无特别说明, 纳米微腔的尺寸均取作 $R = 5\sigma$.

4.1 关联效应对体系结构的影响

对荷电体系而言, 粒子间的排斥体积与长程库仑关联是决定体系结构和热力学性质的主要因素. 粒子间的排斥体积作用使得体系在结构上出现层状结构. 与此同时, 长程的库仑关联又会对体系具体的结构信息产生显著影响. 为了更深入地理解关

联效应对结构的影响, 本文选取不同数值的 ρ_b 和 q 对平衡密度分布进行数值计算, 结果见图 3 和图 4. 为便于比较, 本文在插图中给出各曲线的局部分布. 对比图 3(a) 和 (b) 中两组密度分布曲线可以发现, 当体密度较小时粒子数密度分布振荡平缓, 而

当体密度较大时密度曲线振荡加剧, 且具有更大的接触密度. 通过对比还可发现, 当 $\rho_b^* \equiv \rho_b \sigma^3 = 0.5$ 时微腔中心处的密度曲线恰好为峰值, 这与图 3(b) 中曲线的特点截然不同. 上述特点均说明排斥体积对荷电流体结构的显著影响.

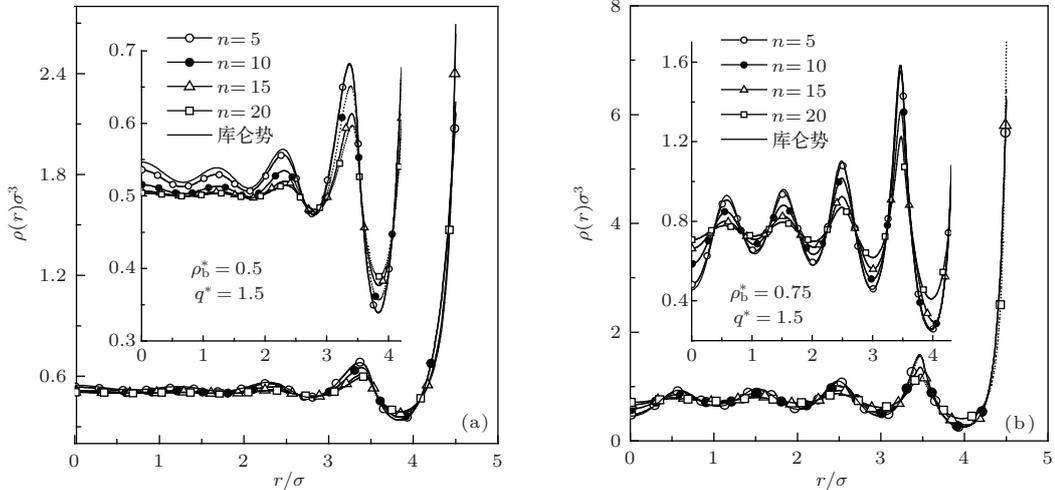


图 3 (a) $\rho_b^* = 0.5, q^* = 1.5, n = 5, 10, 15, 20$ 时, 粒子的平衡密度分布; (b) $\rho_b^* = 0.75, q^* = 1.5, n = 5, 10, 15, 20$ 时, 粒子的平衡密度分布

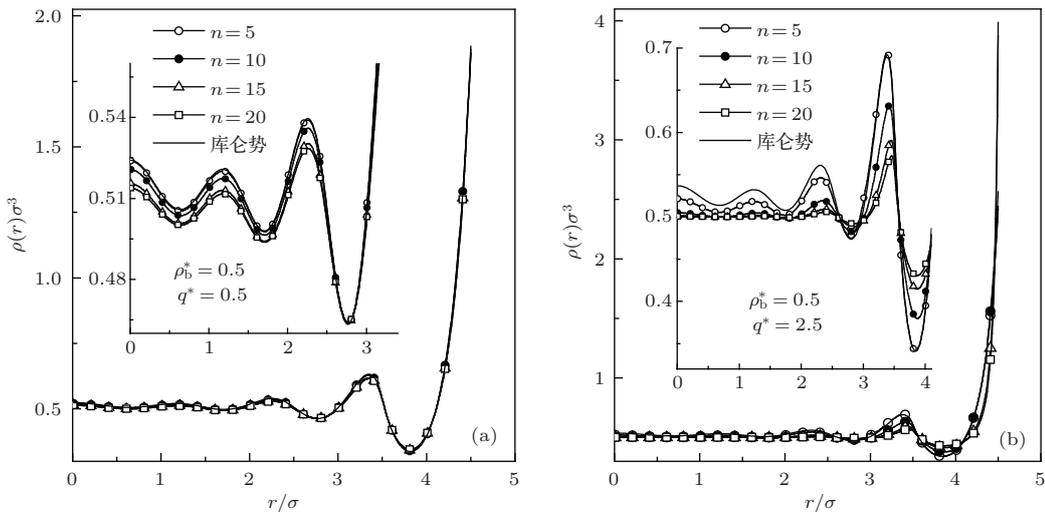


图 4 (a) $\rho_b^* = 0.5, q^* = 0.5, n = 5, 10, 15, 20$ 时, 粒子的平衡密度分布; (b) $\rho_b^* = 0.5, q^* = 2.5, n = 5, 10, 15, 20$ 时, 粒子的平衡密度分布

由图 3(a) 和 (b) 还可发现, 调整参数 n 不会改变密度曲线的峰值数目及其位置, 但会对密度曲线的振荡幅度产生影响, 尤其是在远离腔壁的区域. 具体地说, 当 n 较小时, 密度曲线振荡较显著. 随着 n 的变大, 中心区域的密度趋于均匀且渐近于体密度. 结合图 2 可知, 参数 n 的大小与荷电粒子的关联强度和范围密切相关. 与硬球排斥体积相比, 荷电粒子在短程范围内的库仑关联对体系结构的影响并不明显. 然而, 当 n 较大时, 粒子间的关联扩展

到长程范围, 这必将削弱排斥作用所导致的密度振荡趋势, 从而使曲线变得较为平缓. 因此, 有效库仑势中长程范围内的库仑关联对体系结构的影响远比短程范围内的关联显著.

在给定体密度的情况下, 图 4(a) 和 (b) 对比了粒子荷电量不同时体系的密度分布曲线. 由图中结果不难发现, 当粒子荷电量较小时, 密度分布曲线的形式及其振荡幅度均未随参数 n 的调整而产生显著的变化. 然而, 当荷电量足够大时, 参数 n 的变

大使得曲线振荡趋于平缓,并在中心区域接近体密度.如前所述,粒子间库仑关联的强度是随荷电量的变大而增强的.当长程范围内的关联强度足够强时,体系的层状结构将变得不再明显.

4.2 受限尺寸较大时体系结构的变化

体系所处的受限空间是影响其结构和热力学性质的又一关键因素.为进一步清晰地理解不同外势情况下粒子间的关联效应,计算了 $\rho_b \sigma^3 = 0.5$, $R = 10\sigma$ 时的密度分布曲线,结果见图 5(a) 和 (b).

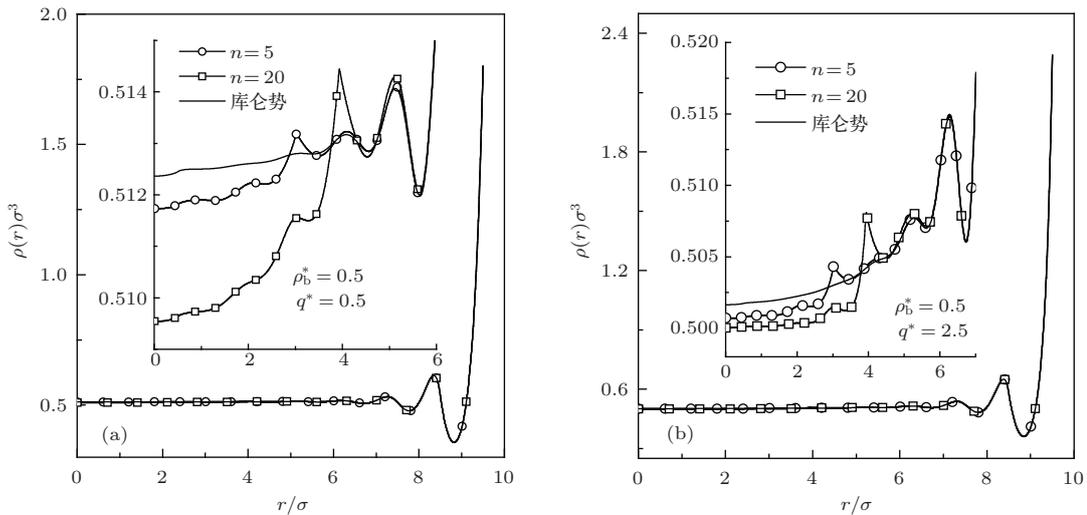


图5 球腔尺寸 $R = 10\sigma$ 时,粒子的平衡密度分布 (a) $\rho_b^* = 0.5, q^* = 0.5$; (b) $\rho_b^* = 0.5, q^* = 2.5$

此外,分别对比两组曲线中的插图均可发现,当粒子间两体势取作 $\varphi_{CP}(r)$ 时,中心区域的密度几乎按线性规律变化.然而,当两体势取作 $\varphi_{ECP}(r)$ 时,该区域的密度呈现微弱的振荡结构.事实上,振荡结构是粒子间的排斥体积与库仑排斥在局域内相互竞争的结果.对处于平衡的荷电流体,二者在力学上达到平衡.但是, $\varphi_{ECP}(r)$ 的引入导致径向分布函数的减小,且粒子与间距处于区间 $[\sigma, R_C]$ 的其他粒子的库仑作用将被削弱.这在一定程度上使得排斥体积作用在竞争中取得优势,从而在结构上导致振荡结构的出现.

4.3 关联效应对剩余吸附的影响

剩余吸附量是物理化学领域中重要的物理量,且与体系的结构变化密切相关.为了更加全面地理解荷电流体中的粒子关联对体系的影响,采用(8)式分别计算了 $\varphi_{CP}(r)$ 和 $n = 5, 10, 12, 15, 18, 20$

对比图中两组曲线不难发现,在微腔中较大的区域内,粒子的密度均趋于体密度且无明显的振荡结构.进一步对比其中的插图可发现,随参数 n 的变大,中心区域的密度将变小且渐近于体相密度,而临近微腔内壁的区域内并无明显差别.这主要是由于此时体系尺寸已足够大,腔壁提供的外势在中心区域产生的影响被明显削弱.与此同时,腔壁的几何限制作用使得与腔壁附近粒子存在库仑关联的其他粒子变少,故 R_C 的变化并未在腔壁附近引起结构上的明显变化.

的 $\varphi_{ECP}(r)$ 等情况下的剩余吸附量 Γ 为

$$\Gamma = \frac{1}{4\pi R^2} \int [\rho(r) - \rho_b] dr, \quad (8)$$

结果见图 6. 计算中选取 $q = 2.5, R = 5\sigma$. 由图中结果可以发现,对任一给定的 $\rho_b, \varphi_{CP}(r)$ 对 Γ 的预测值最大.而在 $\varphi_{ECP}(r)$ 中, Γ 随 n 值的变大而减小.回顾图 3 至图 5 中结果均可发现,外势的存在使得腔壁附近的聚集的粒子最多.从粒子间相互作用角度来看,这些粒子与微腔内部其他粒子的相互作用是决定体系剩余吸附量的主要因素.较强的库仑排斥作用将迫使粒子向微腔内部转移,从而形成对剩余吸附量的贡献.同时最外层粒子的库仑势还有助于封闭微腔内部的粒子并使其滞留于体系内部.而在 $\varphi_{ECP}(r)$ 体系中,被削弱的两体势使得外层粒子对体系内部粒子的限制作用也被减弱,从而导致体系剩余吸附量的减小.

由图 6 还可以发现,由 $\varphi_{CP}(r)$ 计算所得的剩余吸附等温线在 ρ_b 的取值范围内几乎呈线性规律变

化. 然而, 当两体势取作 $\varphi_{\text{eff}}(r)$ 时, 曲线仅在 ρ_b 较小的区域呈线性变化. 随着体密度的进一步增大, 剩余吸附的增长加快. 当 ρ_b 足够大时, $\varphi_{\text{ECP}}(r)$ 对剩余吸附的预测值与 $\varphi_{\text{CP}}(r)$ 的预测值将变得几乎相同. ρ_b 的大小直接决定粒子间排斥体积作用的强弱, 同时决定聚集在最外层的粒子数目. ρ_b 的增大将同时增强排斥体积和库仑作用, 并导致更多的粒子被束缚于体系内部. 然而, 当 ρ_b 足够大时, 关联效应所产生的孔穴的尺寸变小, 并使 $\varphi_{\text{ECP}}(r)$ 与 $\varphi_{\text{CP}}(r)$ 在长程范围内的差别减小, 这导致在考虑最外层粒子对体系内部粒子的束缚作用时, 二者并无太大差异.

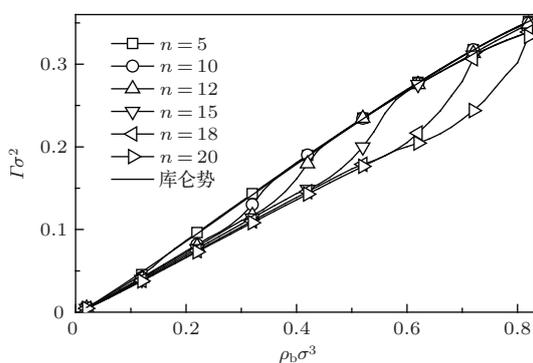


图6 参数 n 取不同值时, 体系的剩余吸附等温线的对比

5 结 论

基于库仑关联孔穴的概念, 本文提出一种描述荷电流体关联效应的有效两体势模型. 该模型在形式上可满足势函数及其一阶导数的连续性, 且粒子间关联的强弱和关联范围的大小可通过惟一参数进行调节. 在密度泛函理论的框架内计算并分析了荷电粒子间的库仑关联对体系平衡结构和剩余吸附的影响. 计算结果表明, 关联效应的引入不会引起密度曲线中峰值的位置, 但关联范围的增大会削弱密度曲线的振荡幅度. 计算结果还表明, 关联范围对体系结构的影响比短程范围内的关联强度的影响更加显著. 计算了粒子间关联对剩余吸附量的影响, 结果表明体密度较小时, 排斥体积和库仑作用使得剩余吸附随体密度线性增加. 但是, 随着体密度的增大, 较小的库仑排斥孔穴减小了库仑势和有效库仑势在短程范围内的差异, 并使得两种情况下剩余吸附量的预测值趋于一致. 上述结果可为深入地研究和理解荷电流体的其他性质提供有价值的理论方法, 并可为研究诸如电解质溶液, 荷电胶体和生物大分子等更为复杂的体系提供理论线索.

参考文献

- [1] Evans D F, Wennerström H 1994 *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet* (New York: Wiley-VCH) pp87–130
- [2] Hansen J P, Löwen H 2000 *Annual Rev. Phys. Chem.* **51** 209
- [3] Zhong C, Chen Z Q, Yang W G, Xia H 2013 *Acta Phys. Sin.* **2013** **62** 214207 (in Chinese)[钟诚, 陈智全, 杨伟国, 夏辉 2013 物理学报 **62** 214207]
- [4] Zhang C L, Kong W, Yang F, Liu S F, Hu B L 2013 *Acta Phys. Sin.* **2013** **62** 095201 (in Chinese)[张崇龙, 孔伟, 杨芳, 刘松芬, 胡北来 2013 物理学报 **62** 095201]
- [5] Oosawa F 1968 *Biopolymers* **6** 1633
- [6] Gulbrand L, Jönsson B, Wennerström H, Linse P 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 2221
- [7] Valleau J P, Ivkov R, Torrie G M 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 520
- [8] Tang Z X, Scriven L E, Davis H T 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 9528
- [9] Peng B, Yu Y X 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 15407
- [10] Peng B, Yu Y X 2008 *Langmuir* **24** 12431
- [11] Yu Y X 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 024704
- [12] You F Q, Yu Y X, Gao G H 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 3512
- [13] Nordholm S 1984 *Chem. Phys. Lett.* **105** 302
- [14] Evans R 1979 *Adv. Phys.* **28** 143
- [15] Henderson D 1992 *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, (New York: Dekker) pp85–175
- [16] Hansen J P, McDonald I R 2006 *Theory of Simple Liquids* (London: Academic) pp55–57
- [17] Kierlik E, Rosinberg M L 1990 *Phys. Rev. A* **42** 3382
- [18] Kroll D M, Laird B B 1990 *Phys. Rev. A* **42** 4806
- [19] Mulero A 2008 *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems* (Berlin: Springer) p-p248–253
- [20] Zhou S Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3812
- [21] Xiang Y T, Jamnik A, Yang K W 2010 *Chin. Phys. B* **19** 110505
- [22] Gillespie D, Nonner W, Eisenberg R S 2003 *Phys. Rev. E* **68** 031503
- [23] Peng B, Yu Y X 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 134703
- [24] Wang K, Yu Y X, Gao G H 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 185101
- [25] Yu Y X, Gao G H, Wang X L 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 14418
- [26] Harnau L, Dietrich S 2005 *Phys. Rev. E* **71** 011504
- [27] Esztermann A, Reich H, Schmidt M 2006 *Phys. Rev. E* **73** 011409
- [28] Zhou S Q, Sun H W 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 6397
- [29] Velasco E, Mederos L, Sullivan D E 2002 *Phys. Rev. E* **66** 021708
- [30] Cinacchi G, Schmid F 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 12223
- [31] Rosenfeld Y 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 980
- [32] Forsman J 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 9236
- [33] Yu Y X, Wu J Z 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10156
- [34] Yu Y X, Wu J Z 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 7094
- [35] Yu Y X, Wu J Z 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 2368
- [36] Sun Z L, Kang Y S 2012 *Chin. Phys. B* **21** 066103

Effective potential model for the electrostatic correlation in charged fluids*

Kang Yan-Shuang¹⁾ Sun Zong-Li^{2)†}

1) (*College of Science, Agriculture University of Hebei, Baoding 071001, China*)

2) (*Science and Technology College, North China Electric Power University, Baoding 071051, China*)

(Received 18 January 2014; revised manuscript received 20 March 2014)

Abstract

Based on the Nordholm's concept of Coulomb repulsive hole for plasma, a model of effective Coulomb potential is proposed to describe the charged fluids. Employing the classical density functional theory, the equilibrium structures of charged fluids confined in nano-cavities are calculated. Through the comparison with the numerical results, the effect of Coulomb correlation on the structure and excess adsorption is studied. In addition, the influence of Coulomb correlation on the structure is also calculated and studied under the condition of larger confinement. It is shown that the effective pair potential proposed here can be successfully used to predict the effects of Coulomb correlation on the structure and other physical chemical properties. Results obtained can provide some useful clues to the understanding of the correlation in other complex model potential system.

Keywords: charged fluids, correlation effect, effective Coulomb potential, density functional theory

PACS: 61.20.Gy, 61.20.Ne

DOI: [10.7498/aps.63.136101](https://doi.org/10.7498/aps.63.136101)

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 13MS105), the Scientific Research and Development Program of Baoding, China (Nos. 13ZF131, 13ZR036), and the Technology Research and Development Program of Hebei, China (Grant No. 13213704).

† Corresponding author. E-mail: zongli_sun@163.com;