

二分量带电胶体悬浮系统的等效硬球模型^{*}

张海燕¹⁾²⁾ G Nägele²⁾ 马红儒¹⁾

¹⁾ 上海交通大学理论物理研究所, 上海 200030)

²⁾ Fachbereich Physik, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-78457 Konstanz, Germany)

(2001 年 11 月 22 日收到)

研究由无限稀薄的靶粒子散布于有限浓度(体积分数为 ϕ)的主粒子悬浮液中而组成的二分量带电胶体系统, 计算了靶粒子的短时间平动和转动自扩散系数. 当系统中的粒子浓度和电解质浓度都不太高时, 只考虑流体力学相互作用对扩散张量的首项两体贡献. 为了计算体系的对分布函数, 在数值计算的基础上发展了一个等效硬球模型, 近似地把主粒子和靶粒子看作等效半径为 δ_{EHS} 的相同硬球粒子. 结果表明, 靶粒子的自扩散系数随两种粒子尺寸比和主粒子体积分数变化的关系可以很好地用等效硬球模型来解释.

关键词: 胶体悬浮系统, 自扩散, 等效硬球, 流体力学作用, 关联函数

PACC: 8270, 8380, 4715

近年来, 随着实验技术的不断进步, 胶体科学的理论研究也不断深入. 胶体悬浮系统动力学性质是一个重要的研究方面. 在胶体的动力学行为研究中, 通常要处理不同时间尺度的物理问题^[1-4]. 在远大于布朗弛豫时间的时间尺度上, 考虑胶体粒子的平动和旋转运动, 那么胶体悬浮系统的动力学完全由粒子空间构型的分布函数 $P(\mathbf{r}^N, \mathbf{n}^N; t)$ 决定, 其随时间的演化满足广义 Smoluchowski 方程(GSE)^[5-7]. 动力学光散射(DLS)是研究胶体悬浮系统的主要实验方法之一^[8,9]. 由 DLS 实验确定的一个重要物理量是动力学结构因子, 平动自扩散的信息就包含在平动关联函数 $G(\mathbf{q}, t)$ 中, 而转动自扩散则由转动关联函数 $G_r(t)$ 确定^[8]. 本文研究二分量带电胶体悬浮系统的平动和转动扩散行为.

考虑由 m 个分量共 N 个球形粒子悬浮在不可压缩流体中组成的悬浮系统, 其第 μ 分量的 N_μ 个粒子是全同的($\mu = 1, \dots, m$), N_μ 显然应该满足 $\sum_{\mu=1}^m N_\mu = N$. 假定每个粒子上有一个固定的光学轴, 对于第 μ 分量的第 j 个粒子, 我们记它的质心位置为 $\mathbf{r}_j^\mu$, 光学轴的方向为 $\mathbf{n}_j^\mu$, 其相应的单位矢量为 $\hat{\mathbf{r}}_j^\mu$ 和 $\hat{\mathbf{n}}_j^\mu$. 悬浮系统的构型用 $6N$ 维超矢量 $(\mathbf{r}^N, \mathbf{n}^N)$ 来描述. 对于多分量胶体悬浮系统, 我们研究靶粒子(用第 γ 分量的一个粒子 1 来表示)的自扩散.

对于粒子间作用势为球对称的两体势情形, 在解耦近似下, 胶体粒子的位置和方向这两个自由度没有关联^[10]. 在短时间, 靶粒子的平动和转动关联函数按指数规律衰减

$$G^\gamma(\mathbf{q}, t) = e^{-q^2 D_{s,\gamma}^t t}; G_r^\gamma(t) = e^{-6 D_{s,\gamma}^r t}, \quad (1)$$

式中 $D_{s,\gamma}^t$ 和 $D_{s,\gamma}^r$ 分别为靶粒子的短时间平动和转动自扩散系数. 在 Smoluchowski 动力学中, $D_{s,\gamma}^t$ 和 $D_{s,\gamma}^r$ 可以写成^[11]

$$D_{s,\gamma}^{(r)} = D_{0,\gamma}^{(r)} H_{s,\gamma}^{(r)}, \quad (2)$$

式中靶粒子的短时间约化自扩散系数 $H_{s,\gamma}^t$ 和 $H_{s,\gamma}^r$ 为^[10]

$$H_{s,\gamma}^{(r)} = \frac{1}{3 D_{0,\gamma}^{(r)}} < \text{Tr} \mathbf{D}_{\gamma\gamma}^{(r)} >, \quad (3)$$

式中 $\text{Tr} \mathbf{D}_{\gamma\gamma}$ 表示对扩散张量 $\mathbf{D}_{\gamma\gamma}$ 的对角元求和, 而因子 $1/3$ 是计入了空间各向同性而产生的^[12,13]. 在低密度条件下, 胶体粒子的平均距离较大, 多体相关较弱, 因此可以只考虑扩散张量中的两体流体力学作用项. 自扩散系数的两体贡献项由两体扩散矩阵 $\mathbf{D}^{(2)}(\mathbf{r}_j^\mu, \mathbf{r}_1^\gamma)$ 的迹的系综平均给出^[14]

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu} \sum_{j'} < \text{Tr} \mathbf{D}^{(2)}(\mathbf{r}_j^\mu, \mathbf{r}_1^\gamma) > \\ &= \sum_{\mu} N_{\mu} \left(\frac{n 4\pi}{N-1} \right) \int d\mathbf{r} r^2 g_{\mu}^{(2)}(r) \text{Tr} \mathbf{D}^{(2)} \\ &= 3 \sum_{\mu=1}^m \frac{\phi_{\mu}}{a_{\mu}^3} \int d\mathbf{r} r^2 g_{\mu}^{(2)} \text{Tr} \mathbf{D}^{(2)}, \end{aligned} \quad (4)$$

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19847003 和 19825113)和上海市科学技术委员会、上海市优秀学科带头人基金资助的课题.

式中 ϕ_μ 为第 μ 类粒子的体积分数

$$\phi_\mu = \frac{N_\mu}{V} \frac{4}{3} \pi a_\mu^3 = x_\mu \frac{4}{3} \pi a_\mu^3 n = n_\mu \frac{4}{3} \pi a_\mu^3 \quad (5)$$

式中 n 为系统的总粒子数密度, n_μ 为第 μ 类粒子的数密度, $x_\mu = n_\mu/n$. 假设 ϕ 为体系中所有粒子的总体积分数, 则 $\phi = \sum_\mu \phi_\mu$. 同样地, $n = \sum_\mu n_\mu$. 其中 $g_{\gamma\mu}^{(2)}$ 为两体分布函数的 $\gamma\mu$ 分量, 对于一均匀系统, 它是 $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 的函数.

对于由高度带电的球形胶体粒子组成的足够稀薄的悬浮液, 当系统中的电解质浓度不太高时, 我们可以只考虑远场流体力学动力学张量的首项两体贡献. 在平动自扩散中, 它是 r^{-4} 量级; 在转动自扩散中, 它是 r^{-6} 量级^[14-20], r 为所考虑的两个胶体粒子的距离. 在此近似下, 靶粒子的约化自扩散系数为

$$H_{s,\gamma}^r = 1 - \sum_{\mu=1}^m \phi_\mu \left(\frac{a_\gamma}{a_\gamma + a_\mu} \right)^3 \int_0^\infty dt g_{\gamma\mu}(t) \frac{15}{2t^4}, \quad (6)$$

$$H_{s,\gamma}^t = 1 - \sum_{\mu=1}^m \phi_\mu \frac{a_\gamma}{a_\gamma + a_\mu} \int_0^\infty dt g_{\gamma\mu}(t) \frac{15}{4t^2}, \quad (7)$$

式中 $t = \frac{r}{a_\gamma + a_\mu}$.

下面具体考虑一个二分量带电系统, 由浓度为无限稀薄的靶粒子 (T) 散布于有限浓度的主粒子 (H) 悬浮液中组成. 靶粒子和主粒子的半径分别为 a_T 和 a_H , 体积分分数分别为 ϕ_T 和 ϕ_H , 显然 $\phi \approx \phi_H$, $t = \frac{r}{a_T + a_H}$. 现定义两种粒子的尺寸比 λ 和有效电荷数目比 Q 如下:

$$\lambda = \frac{a_T}{a_H}, \quad Q = \frac{Z_T}{Z_H}, \quad (8)$$

式中 Z_T 和 Z_H 分别为靶粒子和主粒子的有效电荷数 (以 e 为单位), 而两种粒子之间的有效对势为 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 势^[21-22],

$$\frac{u_{TH}}{k_B T} = L_B \frac{Z_T Z_H e^{\kappa a_H (1+\lambda)}}{(1 + \kappa a_H) (1 + \lambda \kappa a_H)} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad r > a_H + a_T, \quad (9)$$

式中 $L_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T}$ 称为 Bjerrum 长度, 当溶剂为水时, 在室温下 $L_B \approx 0.71 \text{ nm}$. 而 $\kappa^2 = 4\pi n_c Z_c^2 e^2 / (\epsilon k_B T)$, Z_c 为溶剂中电解质离子的电荷, n_c 为其密度, 由电中性条件 $n_H Z_H + n_T Z_T + n_c Z_c = 0$ 决定. 注意, 几何因子 $\frac{e^{\kappa a_H (1+\lambda)}}{(1 + \kappa a_H) (1 + \lambda \kappa a_H)}$ 是随 λ 增长的单调函数.

作为一个简单直观的物理图像, 我们提出有效硬球模型 (EHS)^[23], 其中硬球的有效半径 a_{EHS} 与实际体系中的粒子浓度有关, 满足 $a_{\text{EHS}} > \max(a_H, a_T)$. 现在把它应用到满足如下条件的二分量带电粒子体系中:

1. $\phi_T < \phi_H < \phi_0$ (ϕ_0 约为 0.05);
2. 体系是无盐或者低盐的;
3. 两种粒子都是高度带电的, 有效电荷在 $200e$ 以上;
4. λ 和 Q 值接近 1.

上述条件 2 和 3 保证了球形靶粒子和主粒子的实际硬核完全被强屏蔽的库仑排斥势所遮盖. 根据条件 2 还可知, Debye 长度 κ^{-1} 大于或近似等于粒子间的几何平均距离 $\bar{r} = n^{-1/3}$, 靶粒子和主粒子将尽可能地互相远离. 因为两体对势 $u_{TH}(r)$ 和 $u_{HH}(r)$ 的作用范围为 κ^{-1} , 可以预计对于满足上述条件 1—4 的系统, $\bar{r}$ 是与其平衡态微结构有关的唯一长度尺度. 假设 r_m 是 $g_{HH}(r)$ 最大值所对应的粒子间距, 由于 $\phi_T \ll \phi_H$, 主粒子基本上“感觉”不到很稀疏的靶粒子的存在, 从而 $g_{HH}(r)$ 几乎不受靶粒子的影响; 相反地, $g_{TH}(r)$ 则强烈依赖于主粒子系统的参量. 在 3% 的精度内, $r_m \approx \bar{r} = n^{-1/3}$. 注意, 极限 $\phi_T/\phi_H \rightarrow 0$ 和 $n_T/n_H \rightarrow 0$ 在物理上是不同的. 由于 $r_m \approx \bar{r}$, 而 $\bar{r}$ 是与系统平衡态微结构有关的唯一长度尺度, 所以 $g_{TH}(r)$ 峰值所对应的粒子间距 r_m^T 应该很接近 r_m . 这一点在我们用二分量体系的 Rogers-Young (RY) 积分方程方法^[24] 计算靶粒子-主粒子间和主粒子-主粒子间的径向分布函数 $g_{TH}(r)$ 和 $g_{HH}(r)$ 时已经证实. 图 1 为一个典型系统的径向分布函数图. 从图 1 中可以看出, $r_m/\bar{r}$ 非常接近 1. 另外, 靶粒子的耦合参量比主粒子大一些.

用简化的 EHS 模型计算径向分布函数时, 我们用等效半径为 $\delta_{\text{EHS}} = \bar{r} = n^{-1/3}$ 的等效硬球来代替带电主粒子和靶粒子, 记 $\delta_H = 2a_H$, 由于

$$\delta_{\text{EHS}} = \delta_H \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \phi^{-1/3}, \quad (10)$$

所以等效粒子的等效体积分分数为

$$\phi_{\text{EHS}} = \phi \left(\frac{\delta_{\text{EHS}}}{\delta_H} \right)^3 = \frac{\pi}{6}. \quad (11)$$

在此模型中, 主粒子和靶粒子被看作相同的粒子. 这样, 一个二分量带电胶体系统被等效成了单分量硬球胶体系统. 我们把 $g_{TH}(r)$ 写成 $g_{\text{EHS}}(r; \phi_{\text{EHS}} = \pi/6)$, 从 (6) 和 (7) 式出发就可以把短时间的靶粒子自

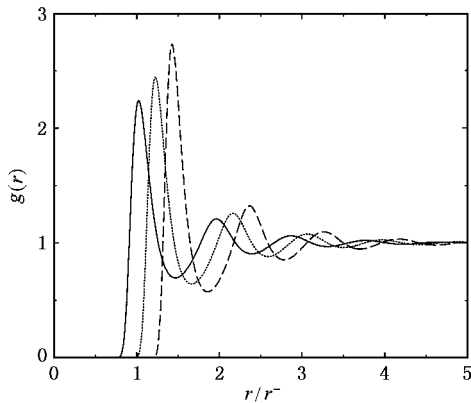


图1 用 Rogers-Young 方法求得的两体分布函数 $g(r)$ 随粒子间距离变化的曲线(这里距离以粒子间的几何平均距离 $\bar{r}$ 作为标度) 系统的参量为:介电常量为 $\epsilon = 78$, 温度为 $T = 300\text{K}$, 代表粒子的直径为 $\sigma_T = 10\text{nm}$, 体积分数为 $\phi_T = 10^{-4}$, 两种粒子尺寸比为 $\lambda = 2.0$, 有效电荷为 $Z_T = 400$, $Z_H = 200$ (以 e 为单位), $\phi_H = 0.05$, 直线表示主粒子之间的分布函数 $g_{HH}(r/\bar{r})$; 点虚线表示主粒子-靶粒子之间的分布函数 $g_{HT}(r/\bar{r})$; 长虚线是靶粒子之间的分布函数 $g_{TT}(r/\bar{r})$

扩散系数写成

$$H_{s,T}^r \approx 1 - \lambda^3 A^r \phi^2 \tag{12}$$

和

$$H_{s,T}^t \approx 1 - \lambda A^t \phi^{4/3}, \tag{13}$$

式中 A^r 和 A^t 是与胶体粒子数密度和电荷无关的量

$$A^r = \frac{15}{16\phi_{\text{EHS}}} \int_0^\infty dx \frac{g_{\text{EHS}}(x; \phi_{\text{EHS}})}{x^4}, \tag{14}$$

$$A^t = \frac{15}{8\phi_{\text{EHS}}^{1/3}} \int_0^\infty dx \frac{g_{\text{EHS}}(x; \phi_{\text{EHS}})}{x^2}, \tag{15}$$

式中 $x = r/\delta_{\text{EHS}}$. 从以上我们看到, 靶粒子的转动自扩散系数 $H_{s,T}^r \sim \phi^2$ 和平动自扩散系数 $H_{s,T}^t \sim \phi^{4/3}$ 的关系是由于粒子间长程强排斥作用势导致 $\delta_{\text{EHS}} \approx \phi^{-1/3}$ 的结果.

首先, 作为粗略的近似, 对等效硬球粒子的 $g_{\text{EHS}}(r)$ 采用阶跃函数形式

$$g_{\text{EHS}}(r) \approx \theta(r - \delta_{\text{EHS}}), \tag{16}$$

把两体分布函数写成变量 t 的表达式

$$g_{\text{EHS}}(t) \approx \theta\left(t - \frac{\delta_{\text{EHS}}}{a + a_T}\right) = \theta\left(t - \frac{c\phi^{-1/3}}{1 + \lambda}\right), \tag{17}$$

式中 $c = (4\pi/3)^{1/3} \approx 1.612$. 结合 (12) 和 (14) 式得到

$$\begin{aligned} H_{s,T}^r &= 1 - \phi \left(\frac{\lambda}{1 + \lambda} \right)^3 \frac{15}{2} \int_{\frac{c\phi^{-1/3}}{1 + \lambda}}^\infty dt \frac{1}{t^4} \\ &= 1 - \phi \left(\frac{\lambda}{1 + \lambda} \right)^3 \left(\frac{1 + \lambda}{c} \right)^3 \frac{15}{6} \phi \end{aligned}$$

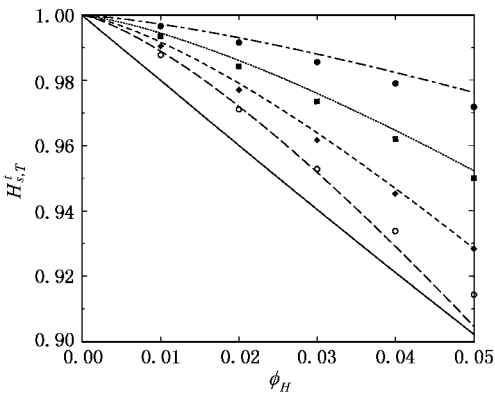


图2 归一化的短时平动自扩散系数 $H_{s,T}^t = D_{s,T}^t/D_0^t$ 随主粒子的体积分数 ϕ_H 而变化的图形 实心圆表示 $\lambda = 0.5$ 的情况, 长短相间的虚线是对应的 EHS 模型给出的结果; 实心方块表示 $\lambda = 1.0$ 的情况, 点虚线是对应的 EHS 模型给出的结果; 实心菱形表示 $\lambda = 1.5$ 的情况, 短虚线是对应的 EHS 模型给出的结果; 空心圆表示 $\lambda = 2.0$ 的情况, 长虚线是对应的 EHS 模型给出的结果; 实线是对于 $\lambda = 2.0$ 的硬球粒子系统的短时平动自扩散系数

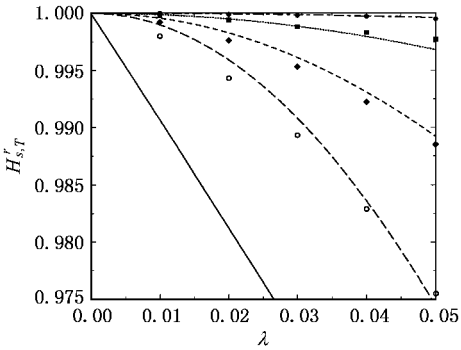


图3 归一化的短时转动自扩散系数 $H_{s,T}^r = D_{s,T}^r/D_0^r$ 随主粒子的体积分数 ϕ_H 而变化的图形 实心圆表示 $\lambda = 0.5$ 的情况, 长短相间的虚线是对应的 EHS 模型给出的结果; 实心方块表示 $\lambda = 1.0$ 的情况, 点虚线是对应的 EHS 模型给出的结果; 实心菱形表示 $\lambda = 1.5$ 的情况, 短虚线是对应的 EHS 模型给出的结果; 空心圆表示 $\lambda = 2.0$ 的情况, 长虚线是对应的 EHS 模型给出的结果; 实线是对于 $\lambda = 2.0$ 的硬球粒子系统的短时转动自扩散系数

$$= 1 - \frac{15}{6c^3} \lambda^3 \phi^2. \tag{18}$$

经过简单运算并把 c 值代入, 可以计算出 $A^r \approx 0.600$. 相应地, 对于平动自扩散

$$\begin{aligned} H_{s,T}^t &= 1 - \phi \frac{\lambda}{1 + \lambda} \frac{15}{4} \int_{\frac{c\phi^{-1/3}}{1 + \lambda}}^\infty dt \frac{1}{t^2} \\ &= 1 - \phi \frac{\lambda}{1 + \lambda} \frac{1 + \lambda}{c} \frac{15}{4} \phi^{1/3} \\ &= 1 - \frac{15}{4c} \lambda \phi^{1/3}. \end{aligned} \tag{19}$$

同样可以算出 $A' \approx 2.33$.

其次,作为较高级的近似,运用 Percus-Yevick 方法求出等效硬球粒子系统两体分布函数的数值解,再通过半解析方法可以计算出^[23]

$$A' \approx 1.12, \quad A' \approx 3.02. \quad (20)$$

现在我们把此结果用于分析文献 10 中系统的数值计算结果.如前所述,我们研究了二分量带电粒子悬浮系统的短时间自扩散系数随两种粒子的尺寸比 λ , 它们的体积分数 ϕ_H 和 ϕ_T , 以及所带有效电荷 Z_T 和 Z_H 变化的关系.计算中用的是两种粒子悬浮在水中的胶体系统,即 $\epsilon = 78$, 温度为 $T = 300\text{K}$.我们固定靶粒子的直径为 $\sigma_T = 100\text{nm}$, 体积分数为 $\phi_T = 10^{-5}$, 并选取有效电荷为 $Z_T = Z_H = 200$ (以 e 为单位).计算中,我们通过 λ 的变化来改变主粒子的尺寸,研究了 $\lambda = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ 时,自扩散系数随主粒子体积分数 ϕ_H 变化的情况;另外,还研究了对于不同的 ϕ_H 值,自扩散系数随两种粒子的尺寸比 λ 值而变化的情况.

图 2 和图 3 分别表示出了对于不同 λ 值,短时间的平动和转动自扩散系数随主粒子的体积分数 ϕ_H 而变化的情况.为便于比较,我们还在图 3 和图 4 中画出了对应的硬球粒子系统的自扩散系数.图 4 和图 5 则分别表示出了对于不同的 ϕ_H 值,短时间的平动和转动自扩散系数随两种粒子的尺寸比 λ 值而变化的情况.我们采用(20)式的结果,代入(12)和(13)式就可以把短时间的靶粒子自扩散系数写成

$$\begin{aligned} \lambda = 0.5 : H'_{s,T} &\approx 1 - 0.14\phi^2, H'_{s,T} \approx 1 - 1.51\phi^{4/3}; \\ \lambda = 1.0 : H'_{s,T} &\approx 1 - 1.12\phi^2, H'_{s,T} \approx 1 - 3.02\phi^{4/3}; \\ \lambda = 1.5 : H'_{s,T} &\approx 1 - 3.78\phi^2, H'_{s,T} \approx 1 - 4.53\phi^{4/3}; \\ \lambda = 2.0 : H'_{s,T} &\approx 1 - 8.96\phi^2, H'_{s,T} \approx 1 - 6.04\phi^{4/3} \end{aligned} \quad (21)$$

和

$$\begin{aligned} \phi = 0.01 : H'_{s,T} &\approx 1 - 0.000112\lambda^3, H'_{s,T} \approx 1 - 0.00651\lambda; \\ \phi = 0.05 : H'_{s,T} &\approx 1 - 0.00280\lambda^3, H'_{s,T} \approx 1 - 0.163\lambda. \end{aligned} \quad (22)$$

我们把这些函数的曲线也画在相应的图中.可以看到,由非常简单的 EHS 模型得到的公式可以较好地拟合数值计算结果.显然,对于 λ 接近于 1 和 ϕ 较小的情形,其拟合相对而言更好.

从上述过程看出, $H'_{s,T} - \lambda^3$ 和 $H'_{s,T} - \lambda$ 关系是由于方程(6)和(7)中所用的动力学张量的首项远场贡献而得到的.显然,对于胶体粒子体积分数较大和

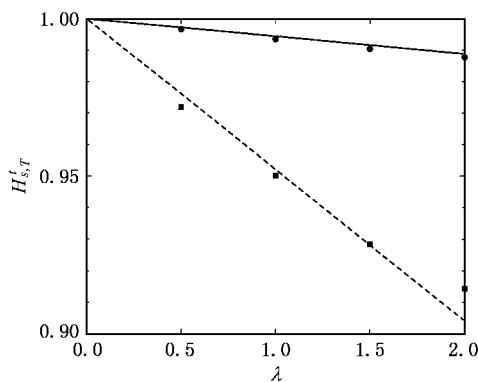


图 4 归一化的短时平动自扩散系数 $H'_{s,T}$ 随两种粒子的尺寸比 λ 值而变化的图形. 实心圆表示 $\phi_H = 0.01$ 的情况, 直线是对应的 EHS 模型给出的结果; 实心方块表示 $\phi_H = 0.05$ 的情况, 虚线是对应的 EHS 模型给出的结果

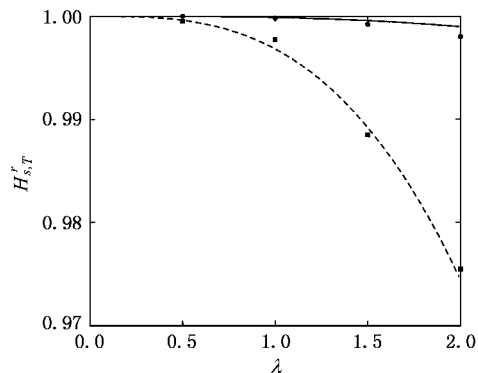


图 5 归一化的短时转动自扩散系数 $H'_{s,T}$ 随两种粒子的尺寸比 λ 值而变化的图形. 实心圆表示 $\phi_H = 0.01$ 的情况, 直线是对应的 EHS 模型给出的结果; 实心方块表示 $\phi_H = 0.05$ 的情况, 虚线是对应的 EHS 模型给出的结果

(或)含相当数量盐的悬浮系统,应当考虑动力学张量的远场展开式的更多项贡献,可以预计,自扩散系数对 λ 的依赖关系也要相应改变.

作为总结,对于由无限稀薄的靶粒子散布于有限浓度的主粒子悬浮液中而组成的二分量带电胶体系统,我们在数值计算的基础上发展了一个等效硬球模型,并且只考虑流体力学相互作用对扩散张量的首项两体贡献.用简化的 EHS 模型计算径向分布函数时,主粒子和靶粒子被看作相同的粒子.即一个二分量带电胶体系统被等效成了单分量硬球胶体粒子系统.靶粒子的自扩散系数随两种粒子尺寸比和主粒子体积分数变化的关系可以定性用等效硬球模型来解释;当系统满足一定条件时,在定量方面,理论计算结果与 EHS 模型也较好地符合.

- [1] Pusey P N in 1989 *Liquids , Freezing and Glass Transition . II* , Les Houches Sessions , eds J-P Hansen , D Levesque and J Zinn-Justin (North-Holland , Amsterdam ,1991) pp763—942
- [2] Dhont J K G 1996 *An Introduction to Dynamics of Colloids* (Elsevier , Amsterdam)
- [3] Nägele G 1996 *Phys. Rep.* **272** 215
- [4] Klein R 'Interacting Brownian Particles : The Dynamics of Colloidal Suspensions ' in 1997 *The Physics of Complete Systems* , eds F Mal-lamace and H E Stanley (Amsterdam :North-Holland) p301
- [5] Jones R B 1988 *Physica A* **150** 339
- [6] Felderhof B U 1983 *Physica A* **118** 69
- [7] Felderhof B U and Jones R B 1983 *Physica A* **119** 591
- [7] Felderhof B U and Jones R B 1987 *Physica A* **146** 417
- [8] Berne B J and Pecora R 1976 *Dynamic Light Scattering* (New York : Wiley)
- [9] Pusey P N and Tough R J A in 1985 *Dynamic Light Scattering :Ap-plication of Photon Correlation Spectroscopy* , ed R Pecora (New York :Plenum)
- [10] Zhang H Y , Nägele G and Ma H R 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1810 (in Chinese) 张海燕、G Nägele、马红孺 2001 物理学报 **50** 1810]
- [11] Koenderink G H , Zhang H Y , Lettinga M P and Philipse A P 2001 *Phys. Rev. E* **64** 022401
- [12] Jones R B and Pusey P N 1991 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42** 137
- [13] Degiorgio V , Piazza R and Jones R B 1995 *Phys. Rev. E* **52** 2707
- [14] Hansen J P and McDonald I R 1990 *Theory of Simple Liquids* 2nd edition (London :Academic Press)
- [15] Zhang H Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 449 (in Chinese) 张海燕 2002 物理学报 **51** 449]
- [16] Mazur P and van Saarloos W 1982 *Physica A* **115** 21
- [17] Batchelor G K 1976 *J. Fluid Mech.* **74** 1
- [18] Schmitz R and Felderhof B U 1982 *Physica A* **113** 90 and 103
- [19] Jones R B and Schmitz R 1988 *Physica A* **149** 373
- [20] Jeffrey D J and Onishi Y 1984 *J. Fluid Mech.* **139** 261
- [21] Verwey and Overbeek J T G 1948 *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (New York :Elsevier)
- [22] Verwey E J W and Overbeek J T G 1946 *Trans. Faraday. Sol.* **B 42** 117
- [23] Watzlawek M and Nägele G 1997 *Phys. Rev. E* **56** 1258
- [24] Rogers F J and Young D A 1984 *Phys. Rev. A* **30** 999

Effective hard sphere model of two-component charged colloidal suspensions *

Zhang Hai-Yan¹⁾²⁾ G Nägele²⁾ Ma Hong-Ru¹⁾

¹⁾*Institute of Theoretical Physics , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China)*

²⁾*Fachbereich Physik , Universität Konstanz , Postfach 5560 , D-78547 Konstanz , Germany)*

(Received 22 November 2001)

Abstract

The charge-stabilized binary colloidal suspensions composed of the host particles (with volume fraction ϕ and radius a_H) and tracers (the density of which is very dilute and the radius is a_T) are studied. We have obtained the numerical results of the short-time translational and rotational tracer-diffusion coefficients , $H_{s,T}^t$ and $H_{s,T}^r$, respectively. In this paper , we would give a plain physical picture of the numerical calculations and therefore use some approximations. Firstly , only the leading two-body hydrodynamic interaction term of the diffusion tensor is taken into account for systems with low particle density and low salinity. Secondly , we develop an effective hard sphere (EHS) model to calculate the pair distribution function of the system in which the particles are strongly charged and the size ratio of the two particles $\lambda = \frac{a_T}{a_H}$ is not largely different from 1. That is , both the host and tracer particles are regarded as the same hard spheres with the ϕ -dependent effective diameter δ_{EHS} . The EHS model indicates the interesting nonlinear scaling relations $H_{s,T}^r \approx 1 - \lambda^3 A^r \phi^2$ and $H_{s,T}^t \approx 1 - \lambda A^t \phi^{4/3}$. Here A^r and A^t are two factors which are independent of the particle densities and charges , and can be determined by approximating the pair distribution function with step function or with Percus-Yevick equation and semi-analytical methods. The calculated results show that these relations fit quite well with the numerical results.

Keywords : colloidal suspension , self-diffusion , EHS model , hydrodynamic interaction , correlation function

PACC : 8270 , 8380 , 4715

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 19847003 and 19825113) and by the Shanghai Science and Technology Committee , China.