

# 带电胶体系统中的排空作用<sup>\*</sup>

李春树<sup>1,2)</sup> 肖长明<sup>1)</sup>

1) 湖南师范大学物理系, 长沙 410081)

2) 湖南科技学院物理系, 永州 425100)

(2006 年 8 月 22 日收到, 2006 年 12 月 8 日收到修改稿)

用 Monte Carlo 模拟研究弱带电胶体系统的性质. 在四维超球面欧氏空间中严格表示库仑作用的基础上, 通过接受率法计算带电胶球间的排空势和排空力. 研究了受限于两块平行带电平板之间、淹没于带电小胶球之中的一个或两个带电大胶球系统的排空作用, 并通过与不带电的硬球系统相应结果的分析、对比, 发现静电势能增强带电胶球之间的排空作用.

关键词: 超球面法, 接受率方法, 排空作用, Monte Carlo 模拟

PACC: 8270D, 7115Q

## 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<sup>[1]</sup>. 同时, 由于胶体广泛存在于工业领域和日常生活中, 因此, 研究胶球之间的有效作用有着十分重要的现实意义<sup>[2-12]</sup>. 我们知道, 两个带同种电荷的带电体之间的库仑作用是完全排斥的, 但将其放置在与之带相反电荷的小胶球中时, 情况就完全不同了. 最近已有许多关于在两块平行带电板的约束下带同种电荷的胶球之间可出现相互吸引作用的实验报道<sup>[13-17]</sup>, 这无疑是一个很有意义并充满挑战的研究课题. 已有的研究表明, 硬球系统的排空力 (depletion force) 因几何约束的存在而得到加强<sup>[8-10]</sup>, 可以预见几何约束下带电胶体中的排空力也会得到加强, 这对解释带电胶球之间的吸引有一定的意义. 此外, 胶体系统的动力学行为还会因静电势的存在而受到影响, 因而会表现出某些特殊性, 例如带电胶体系统中小胶球在大胶球附近的分布、胶球之间的排空效应必然不同于硬球系统, 因此对带电系统中胶球间排空力的研究有重要意义. 理论研究常用的方法为密度泛函理论, 它已成功地用来描

述带电小胶球在带电大胶球附近的分布以及带电小胶球在带电平行板之间的分布<sup>[18-20]</sup>. 在分子模拟中, 根据原始模型 (primitive model)<sup>[21]</sup> 知道, 带电胶球间的有效作用来自于胶球间以及胶球与带电板之间的库仑作用和胶球间的排空作用. 由于带电胶球之间的库仑作用是长程的, 常见处理库仑势的方法为库仑势截断加长程校正 (如 Ewald 加和法和反应场法等)<sup>[22-23]</sup>. 由于用它们来处理库仑势存在一定的误差, 为此本文采用有效而能够严格表示库仑作用的四维超球面法<sup>[24-26]</sup>来计算系统的能量. 此外, 为保证仍然能用接受率法来获得胶球之间的排空作用, 在本文中仅研究大小胶球带电量较小、库仑作用较弱的带电胶球系统, 其中胶球的动力学行为类似于硬球.

## 2. 模型及计算方法

不失一般性, 本文研究的系统由一个 ( $i = 1$ ) 或两个 ( $i = 2$ ) 带电量为  $-Ze$  ( $z > 0$ )、半径为  $r_m$  的大胶球和许多带电量为  $qe$ 、半径为  $r_c$  的小胶球以及两块带电荷的平行板组成, 如图 1(a)(c) 所示, 图 1(b) 和 (d) 分别为图 1(a) 和 (c) 在四维超球面中的示意图. 显然, 整个系统呈电中性, 即满足

$$iZ - N_c q + 2\sigma_p S_p = 0 \quad (i = 1, 2), \quad (1)$$

<sup>\*</sup> 湖南省教育厅科研计划 (批准号 06B057, 04C512) 和国家自然科学基金 (批准号: 10375024) 资助的课题.

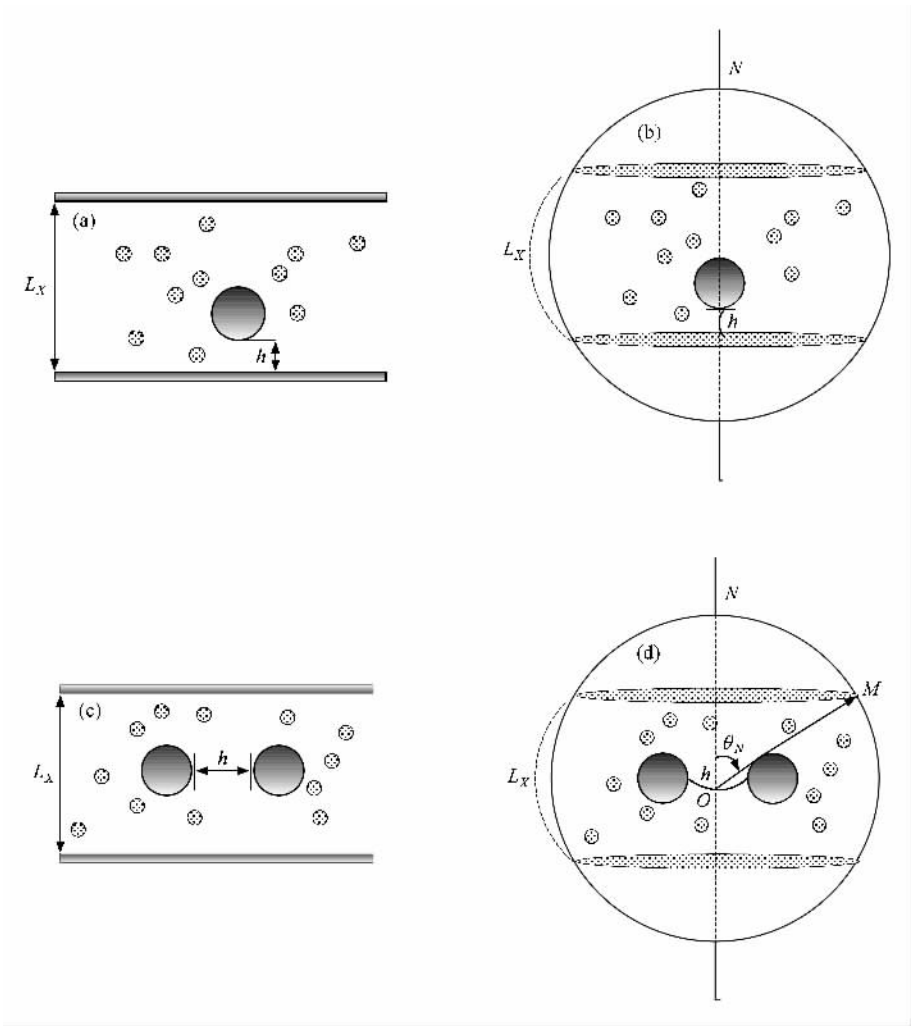


图 1 模型系统示意图 (a)为限制条件下带电大胶球(或大胶球)与带电板(或硬板)之间排空作用模型示意图 (b)为(a)图在  $S_3$  空间的示意图 (c)为限制条件下带电大胶球(或大胶球)之间排空作用模型示意图 (d)为(c)图在  $S_3$  空间的示意图

式中  $N_c$  为小胶球数,  $S_p$  为每块带电平行板的面积,  $\sigma_p$  为板的电密度. 由于小胶球的数量很多, 为满足电中性条件, 带电板所带电荷与大胶球所带电荷性质相同. 用  $V_{mc}$  和  $V_{cc}$  分别表示大球与小球、小球与小球之间的相互作用势, 有

$$V_{mc} = \begin{cases} \infty & (r \leq (d_m + d_c)/2), \\ -\frac{Zqe^2}{4\pi\epsilon r} & (r > (d_m + d_c)/2), \end{cases} \quad (2)$$

$$V_{cc} = \begin{cases} \infty & (r \leq d_c), \\ \frac{q^2 e^2}{4\pi\epsilon r} & (r > d_c), \end{cases} \quad (3)$$

式中  $d_m, d_c$  分别为大、小胶球的直径.

2.1. 四维超球面法

在欧几里德空间中, 一个半径为  $R$  的四维球,

其球面(记为  $S_3$  空间)为封闭的、各向同性的三维空间. 球面上的任何一点都可以用四维球坐标  $(\mu, \nu, \theta)$  来表示<sup>[24-26]</sup>. 令  $z_j (j = 1, 2, 3, 4)$  为单位矢量的笛卡尔坐标分量, 则有如下关系:

$$\begin{aligned} z_1 &= \sin\theta \sin\nu \cos\mu, \\ z_2 &= \sin\theta \sin\nu \sin\mu, \\ z_3 &= \sin\theta \cos\nu, \\ z_4 &= \cos\theta, \\ 0 &\leq \mu \leq 2\pi, \\ 0 &\leq \nu \leq \pi, \\ 0 &\leq \theta \leq \pi. \end{aligned}$$

在四维球中,  $R\theta$  是  $N, M$  两点的球面距离, 其中  $N$  位于球面的极点,  $M$  为球面上的任意点.  $S_3$  空间中的体积元为

$$dV = R^3 \sin^2\theta \sin\nu d\mu d\nu d\theta. \quad (4)$$

与极轴  $ON$  夹角为  $\theta$  的锥体体积  $V(\theta)$  和表面积  $S(\theta)$  分别为

$$\begin{aligned} V(\theta) &= \pi R^3 (2\theta - \sin 2\theta), \\ S(\theta) &= 4\pi R^2 \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (5)$$

根据  $S_3$  的几何关系,由(1)(5)式容易确定四维球的半径  $R$  以及两板在  $S_3$  空间与极轴之间形成的夹角  $\theta_N$ . 为方便计算胶球间的库仑作用,根据电中性条件,对任一带电量为  $q$  的点电荷可以引入一电量为  $-q$  且均匀分布在空间的背景电荷. 这样位于超球面  $S_3$  上  $M_0$  点的点电荷所产生的电势  $V_{M_0}$  在  $M$  点满足泊松方程

$$\Delta_{\text{sph}} V_{M_0}(M) = -4\pi \rho_{M_0}(M). \quad (6)$$

这里  $\Delta_{\text{sph}}$  是  $S_3$  空间上的拉氏算子

$$\Delta_{\text{sph}} = \frac{L^2}{R^2}.$$

$\rho_{M_0}(M)$  是  $q$  的背景电荷密度分布,满足

$$\rho_{M_0}(M) = \frac{q}{R^3} (\delta_{\text{sph}}(z, z_0) - \frac{1}{2\pi^2}). \quad (7)$$

假设一个点电荷  $q_N$  位于北极点  $N$ ,它所产生的电场在  $M$  点记为  $E(\theta_M)$ ,满足高斯定理

$$E_{\text{ion}}(\theta_M) S(\theta_M) = Q(\theta_M) (\epsilon_0 \epsilon_r). \quad (8)$$

这里  $\epsilon_0$  和  $\epsilon_r$  分别为真空中的介电常数和相对介电常数,  $S(\theta_M)$  是  $M$  点所处位置锥体部分的面积,  $Q(\theta_M)$  是锥体  $V(\theta_M)$  中的净电荷,它是由  $q_N$  和它的背景电荷组成,

$$Q(\theta_M) = q_N [1 - V(\theta_M) V_T], \quad (9)$$

式中  $V_T$  是  $S_3$  空间的总体积,

$$V_T = 2\pi^2 R^3.$$

这样  $M$  点的电场强度为

$$E_{\text{ion}}(\theta_M) = \frac{q_N}{4\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r R^2} \left( \frac{\pi - \theta_M}{\sin^2 \theta} + \cot \theta_M \right). \quad (10)$$

通过

$$E_{\text{ion}}(\theta) = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} V_{\text{ion}}(\theta),$$

便可得到

$$V_{\text{ion}}(\theta_M) = \frac{q_N}{4\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r R} [(\pi - \theta_M) \cot \theta_M - 0.5]. \quad (11)$$

整个体系的能量包括三部分:胶球与胶球之间的相互作用,胶球与带电板之间的相互作用,带电板之间的相互作用.我们将这三种作用分别记为  $H_{\text{II}}$ ,  $H_{\text{PI}}$ ,  $H_{\text{PP}}$ , 它们的表示如下:

$$\begin{aligned} H_{\text{II}} &= \frac{1}{8\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r R} \sum_{i=1}^{N_i} q_i \sum_{j=1, j \neq i}^N q_j [(\pi - \theta_{ij}) \cot \theta_{ij} - 0.5] \\ &\quad + \frac{N_i q_i^2}{8\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r R} [(\pi - 2\alpha) \cot \alpha + 0.5 - \pi / \sin \alpha], \end{aligned} \quad (12a)$$

$$\begin{aligned} H_{\text{PI}} &= \sum_{i=1}^{N_i} \frac{q_i q_p}{4\pi^2 R \epsilon_0 \epsilon_r} [(\pi - 2\theta_i) \cot \theta_i - 1] \\ &\quad + \frac{q_i q_p}{\pi^2 R \epsilon_0 \epsilon_r} (\theta_N \cot \theta_N - 1), \end{aligned} \quad (12b)$$

$$H_{\text{PP}} = \frac{q_p^2}{4\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r R} [1 + (\pi - 4\theta_N) \cot \theta_N], \quad (12c)$$

式中  $\theta$  由

$$\theta_{MN} = \arccos \frac{\overrightarrow{OM} \cdot \overrightarrow{ON}}{R}$$

确定.由此可见,应用超球面法极大地简化了带电体系静电相互作用的处理,能量的计算只与胶球或者板所对应的角度有关.

## 2.2. 接受率法

接受率法在处理硬球系统的排空作用中取得了很大的成功<sup>[27-30]</sup>,本文将它用来处理带电量较小、库仑作用很弱、动力学行为近似于硬球的弱带电胶体系统.它通过两次模拟(分别对应体系 0 和体系 1)来计算体系 0 和体系 1 间的自由能差.设两体系的势能和配分函数分别为  $V_0, Q_0$  和  $V_1, Q_1$ , 其中  $V_0, V_1$  为大胶球之间不同间隔距离  $h_i$  所对应的外势,则两体系的自由能差为

$$\beta \Delta F = \beta F_1 - \beta F_0 = -\ln \frac{Q_1}{Q_0}, \quad (13)$$

式中  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , 其中  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为温度.引入权重函数  $W(r)$  则两体系的配分函数<sup>[11]</sup>之比为

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_0} &= \frac{Q_1}{Q_0} \frac{\int dr W(r) \exp[-\beta(V_1 + V_0)]}{\int dr W(r) \exp[-\beta(V_1 + V_0)]} \\ &= \frac{W \exp(-\beta V_1)_0}{W \exp(-\beta V_0)_1}, \end{aligned} \quad (14)$$

式中  $r$  代表系统中所有粒子的坐标,下标 0 和 1 表示对应  $V_0$  和  $V_1$  的统计平均.考虑到权重函数的任意性,为此我们按照使运算量减少的原则来选取如下的权重函数:

$$W \propto \left[ \frac{Q_0}{n_0} \exp(-\beta V_1) + \frac{Q_1}{n_1} \exp(-\beta V_0) \right]^{-1},$$

(15)

式中  $n_0$  和  $n_1$  为两个待定常数. 这样 (14) 式变形为

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{n_0 Q_1}{n_1 Q_0} \times \frac{\left[ 1 + \frac{n_0 Q_1}{n_1 Q_0} \exp[-\beta(V_0 - V_1)] \right]^{-1}_0}{\left[ 1 + \frac{n_1 Q_0}{n_0 Q_1} \exp[-\beta(V_1 - V_0)] \right]^{-1}_1},$$

(16)

假定

$$\frac{n_0 Q_1}{n_1 Q_0} = \exp(-C),$$

容易得到

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{\int_0^{\beta(V_1 - V_0) + C} f(x) dx}{\int_0^{\beta(V_1 - V_0) - C} f(x) dx} \exp(C),$$
$$\ln \frac{Q_1}{Q_0} = \ln \frac{\int_0^{\beta(V_1 - V_0) + C} f(x) dx}{\int_0^{\beta(V_1 - V_0) - C} f(x) dx} + C.$$

这里  $f(x) = [1 + \exp(x)]^{-1}$  是 Fermi 函数,  $C$  是常数. 对于硬球势或近似硬球势, 我们取  $C = 0$  则有

$$\begin{aligned} \beta \Delta F &= - \ln \frac{Q_1}{Q_0} \\ &= - \ln \frac{\int_0^{\beta(V_1 - V_0) + C} f(x) dx}{\int_0^{\beta(V_1 - V_0) - C} f(x) dx} \\ &= - \ln \frac{N_{10}}{N_{01}}, \end{aligned}$$

(17)

式中  $N_{01}$  为  $N$  次抽样中产生外势  $V_0$  且  $V_1$  不是无穷大的抽样数,  $N_{10}$  为  $N$  次抽样中产生外势  $V_1$  但  $V_0$  不是无穷大的抽样数. 显然, 体系的自由能差就是大胶球与大胶球之间或大胶球与平板之间不同位置的排空势差, 排空力则通过对排空势的数值微分得到, 由于模拟获得的数据存在统计误差, 为此先对数据做多项式拟合, 然后再求排空力.

3. 结果及讨论

我们首先研究大胶球与带电板之间的排空作用 (见图 1(a)). 为了更好地揭示带电胶体中排空作用的规律, 我们同时研究粒子数相同的带电及不带电的系统, 它们分别置于两块带电的平板和不带电的平板约束下. 在模拟中模拟单元的尺寸均为  $L_x \times L_y \times L_z$  的长方体, 两块平行带电或不带电板置于  $X$  方向, 其坐标为  $x_1 = -L_x/2$  和  $x_2 = L_x/2$ , 大胶球置

于  $YZ$  面的中央, 且靠近其中一块板. 大小胶球的半径之比为 5、带电量之比为 100. 系统中小胶球数量由体积分数  $\eta = N_c V_c / (V - V_m)$  确定, 式中  $V_m, V_c$  分别为每个大、小胶球的体积,  $V = L_x \times L_y \times L_z$  为模拟盒的体积. 假定带电小胶球带一个单位的电量, 并设当大胶球与平板接触时  $h = 0$ . 在模拟过程中, 无论是带电系统还是硬球系统, 模拟单元的大小均取  $L_x = 36r_c$  和  $L_y = L_z = 18r_c$ , 其中  $r_c$  为小胶球的半径. 由于整个系统中大、小球的半径、带电量均保持不变, 为保持系统的电中性, 平板的带电量会随小胶球数的变化而变化. 对于带电系统和不带电系统, 我们均研究了体积分数为  $\eta = 0.1, 0.125$  和  $0.15$  三种情况. 系统的参数  $\eta, L_x, L_y, L_z$  一旦给定, 就可以运用 Monte Carlo 方法进行模拟.

首先, 根据所需要的条件构造粒子的初始位型, 然后按照标准的 Metropolis 算法进行抽样, 被选中的小胶球给予一个随机尝试位移. 对于硬球系统, 新位置下小胶球只要不与大胶球、其他小胶球和两块平板发生重叠, 则该尝试位移是允许的. 对于带电体系, 在满足上述条件的同时还要考虑体系能量的变化  $\Delta E$  对体系演化的影响, 即满足  $\text{rand}(\cdot) < \exp(-\beta \Delta E)$  (其中  $\text{rand}(\cdot)$  为随机函数), 则接受小球的移动, 否则, 小球保持在原来的位置. 结合所研究的模型, 在  $X$  方向应用固定边界条件, 在  $Y, Z$  方向应用周期性边界条件. 整个抽样过程通过调节小胶球的随机移动步长来改变小球的接受率. 胶球的移动与三维空间中的过程完全相同, 我们只是通过将移动后的系统映射到四维超球面上来计算系统的能量. 在我们所做的模拟中, 对于硬球系统用  $1.0 \times 10^5$  个 Monte Carlo 步 (MCS) 使系统平衡, 用  $3.0 \times 10^5$  个 MCS 统计数据. 对于带电系统, 由于超球面法的有效性, 文献 [24] 只用了  $2.5 \times 10^3$  MCS 使系统平衡, 用  $1.0 \times 10^4$  MCS 收集数据. 在本文中我们用  $2.0 \times 10^4$  个 MCS 使系统平衡, 用  $6.0 \times 10^4$  个 MCS 统计数据. 模拟中的物理量均采用约化单位, 排空势的单位为  $k_B T$ , 排空力的单位为  $\pi R \rho k_B T^{[29]}$ , 其中  $\rho$  为小胶球的粒子数密度, 长度的单位为  $2r_c$ . 模拟结果如图 2—图 4 所示, 图中的实线、虚线分别表示带电系统 (记为 CG)、不带电的硬球系统 (记为 HD) 的排空势或排空力.

图 2(a)、图 3(a)、图 4(a) 给出的是三种不同体

积分数的带电系统与硬球系统排空势的对比. 在  $h < r_c$  的范围内, 两个系统的排空势几乎没有区别. 但随着大胶球与平板的距离不断增加, 两个系统排空势的区别逐渐显露出来. 在此范围内, 硬球系统的排空势大于带电系统的排空势. 随着距离的进一步增加, 这种差别基本上保持不变. 很明显, 排空势受到了静电势的影响. 图 2(a) 图 3(a) 图 4(a) 是带电系统与硬球系统排空力的对比, 同样发现排空力也受到静电势的影响. 在  $h < r_c$  范围内, 标识带电系统与硬球系统的排空力曲线几乎重合, 随着距离的增加, 静电势对排空力的影响逐步显示出来, 带电系统排空力曲线的波峰和波谷的绝对值均大于硬球系

统. 表明这时带电系统的排斥相互作用要大于硬球系统中的排斥相互作用. 在第二个吸引区域内, 带电系统中的吸引相互作用也较硬球系统中的排斥作用强. 这一结论是合理的, 因为在  $h < r_c$  的范围内, 胶球之间的相互作用主要是硬核碰撞. 这样无论是带电系统, 还是硬球系统, 粒子所受到的相互作用均来自碰撞. 因此, 在这个范围内, 两个系统的排空作用区别不是很明显. 但随着大胶球与带电板距离的增加, 静电相互作用将超过碰撞相互作用, 从而使得排空作用受到静电势的影响显著地表现出来. 另外, 从图 2—图 4 还可以看出, 随着系统体积分数  $\eta$  值的增加, 静电势对系统排空相互作用的影响也逐步增强.

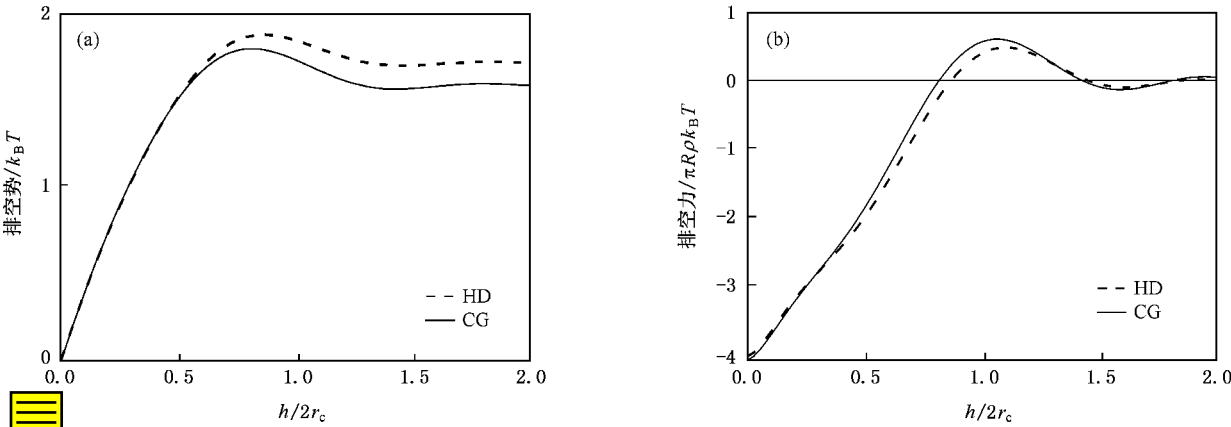


图 2 体积分数为 0.1 时带电系统与硬球系统中大胶球与平板之间的排空势和排空力 (a) 排空势 (b) 排空力

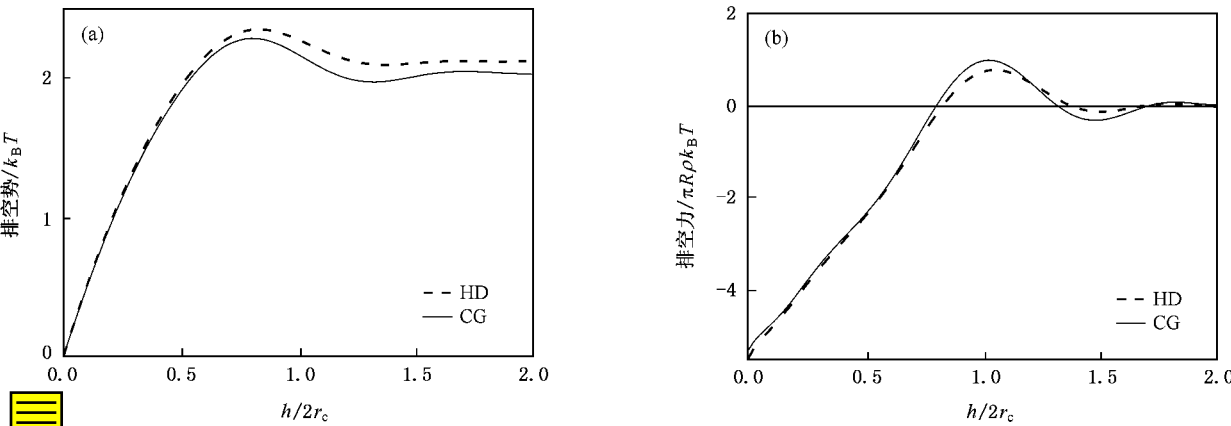


图 3 体积分数为 0.125 时带电系统与硬球系统中大胶球与平板之间的排空势和排空力 (a) 排空势 (b) 排空力

此外, 根据同样的方法和步骤, 我们还研究了由两个带电大胶球、两块带电板以及带电小胶球组成、体积分数  $\eta = 0.1$  和  $0.15$  的系统 (图 1(c)) 中大胶球之间的排空作用. 大胶球沿  $x$  方向置于两板的中间, 其球心的连线与板平行. 所得结果见图 5、图 6,

图中的实线、虚线分别表示带电系统 (记为 CG)、不带电的硬球系统 (记为 HD) 的排空势或排空力.

从图 5、图 6 容易得到与图 2—图 4 相同的结论, 即带电大胶球之间的排空作用因带电板、带电小胶球的存在而得到加强. 因此, 在带电系统中, 无论

是大胶球与平板之间还是大胶球之间,其排空作用都因静电作用的存在而得到了加强.此外,从图 2—

图 6 还可发现,随着系统体积分数的增加,静电势对排空作用的影响也是增加的.

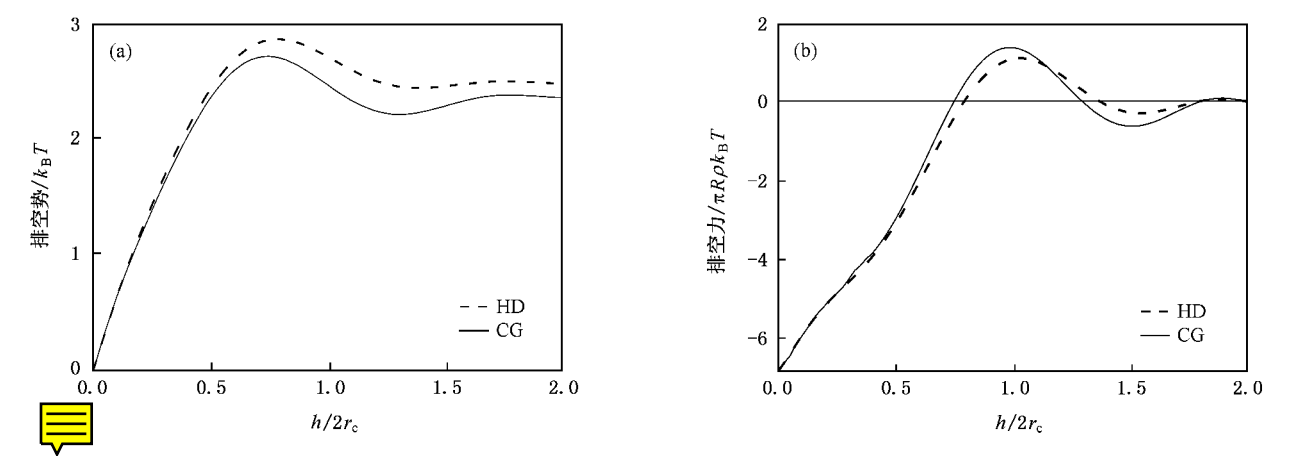


图 4 体积分数为 0.15 时带电系统与硬球系统中大胶球与平板之间的排空势和排空力 (a)排空势 (b)排空力

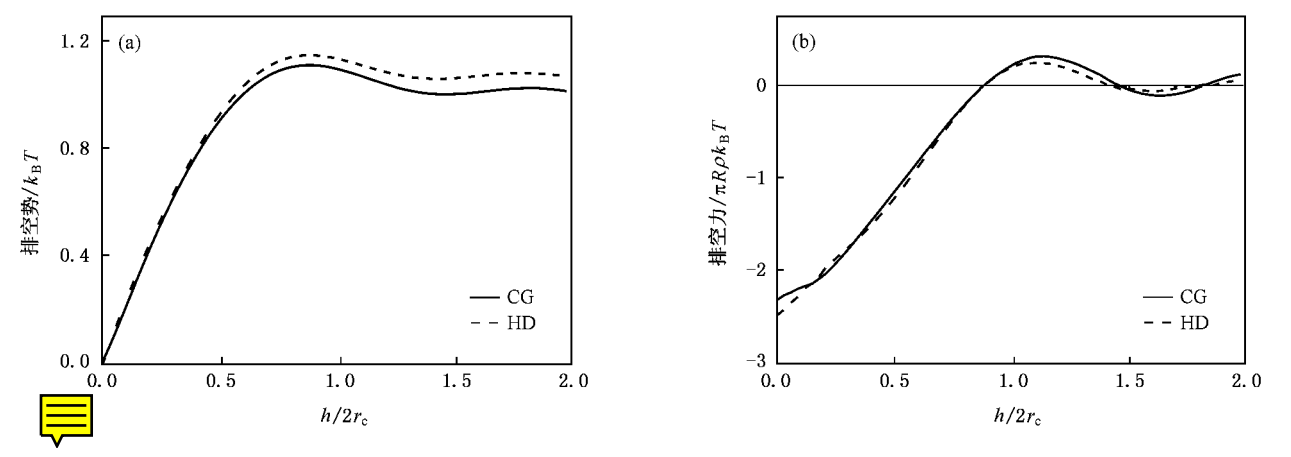


图 5 体积分数为 0.1 时带电系统与硬球系统中大胶球之间的排空势和排空力 (a)排空势 (b)排空力

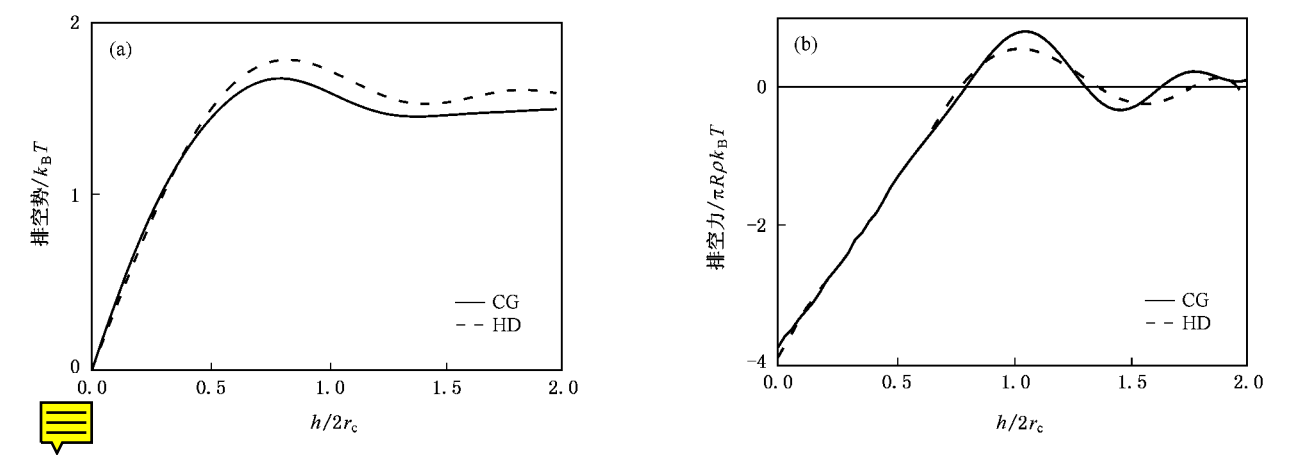


图 6 体积分数为 0.15 时带电系统与硬球系统中大胶球之间的排空势和排空力 (a)排空势 (b)排空力

## 4. 结 论

综上所述,我们采用四维超球面法处理库仑长程作用,通过接受率法研究了在两块带电板约束下弱带电系统中大胶球与平板之间以及大胶球之间的排空作用.通过研究发现,在  $r_c-4r_c$  范围内,静电势对体系中的排空作用存在着较大的影响,排空作

用因静电作用的存在而在一定程度上得到了加强.这对揭示带同种电荷的胶球可能出现的吸引作用有一定的意义.此外,由于在四维超球面欧氏空间中能够严格表示库仑作用,采用四维超球面法不但提高了模拟研究结果的可靠性,同时还减少了模拟过程中的计算量.因此,对于带电胶体系统,采用四维超球面法是非常有效的.

- 
- [ 1 ] Gast A P , Russel W B 1998 *Phys. Today* **51** 24
  - [ 2 ] Croker J C , Grier D G 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 352
  - [ 3 ] Alexander S , Chaikin P M , Grant P *et al* 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 5776
  - [ 4 ] Levin Y 1999 *Physica A* **265** 432
  - [ 5 ] Goulding D , Hansen J P 1999 *Europhys. Lett.* **46** 407
  - [ 6 ] Rouzina I , Bloomfield V A 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 9977
  - [ 7 ] Li W H , Song X , Ma H R 2001 *J. Shanghai Jiaotong Univ.* **6** 126
  - [ 8 ] Xiao C M , Guo J Y , Li C S 2006 *Europhys. Lett.* **73** 443
  - [ 9 ] Guo J Y , Li C S , Xiao C M 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1267
  - [ 10 ] Guo J Y , Huang L X , Xiao C M 2006 *Chin. Phys.* **15** 1638
  - [ 11 ] Yang T , He D H , Zhang Q L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5937 ( in Chinese ) [ 杨 涛、何冬慧、张馨兰等 2005 物理学报 **54** 5937 ]
  - [ 12 ] Carbajal-Tinoco M D , Castro-Roman F , Arauz-Lara J L 1996 *Phys. Rev. E* **53** 3745
  - [ 13 ] Croker J C , Grier D G 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 352
  - [ 14 ] Kepler G M , Fraden S 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 356
  - [ 15 ] Croker J C , Grier D G 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1897
  - [ 16 ] Larsen A E , Grier D G 1997 *Nature* **385** 230
  - [ 17 ] Grier D G 1998 *Nature* **393** 621
  - [ 18 ] Yu Y X , Wu J , Xin Y X *et al* 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 1535
  - [ 19 ] Yu Y X , Wu J , Gao G H 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 7223
  - [ 20 ] Yu Y X , Wu J , Gao G H 2004 *Chin. J. Chem. Eng.* **12** 688
  - [ 21 ] Allahyarov E , Amico I D , Lowen H 1999 *Phys. Rev. E* **60** 3199
  - [ 22 ] Wood W W , Parker F R 1957 *J. Chem. Phys.* **27** 720
  - [ 23 ] Ewald P P 1921 *Ann. Phys.* **64** 253
  - [ 24 ] Delville A , Pellenq R J M , Caillol J M 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 7275
  - [ 25 ] Caillol J M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1455
  - [ 26 ] Kratky K W 1980 *J. Chem. Phys.* **37** 205
  - [ 27 ] Bennett C H 1976 *J. Comput. Phys.* **22** 245
  - [ 28 ] Frenkel D , Smit B 1996 *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications* ( New York : Academic Press ) pp165—193
  - [ 29 ] Li W H , Ma H R 2002 *Phys. Rev. E* **66** 61407
  - [ 30 ] Li W H , Ma H R 2005 *J. Eur. Phys. E* **16** 225

# Depletion interactions in charged colloidal system <sup>\*</sup>

Li Chun-Shu<sup>1 2)</sup> Xiao Chang-Ming<sup>1)</sup>

<sup>1</sup> *Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha 410081, China*

<sup>2</sup> *Department of Physics, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425100, China*

( Received 22 August 2006 ; revised manuscript received 8 December 2006 )

## Abstract

The weakly charged colloidal system consisting of one or two charged large-spheres immersed in charged small-spheres confined between two charged plates are studied through Monte Carlo simulation. The electrostatic energy of the system is analytically calculated using the hyper-sphere method, and the depletion interactions between the charged large-sphere and the charged plate, and that between two charged large-spheres, are obtained using the acceptance ratio method. Compared with the corresponding uncharged hard sphere systems, it is found that, in the charged systems, the depletion forces between the charged spheres and the two charged plates are strengthened by the electrostatic interactions.

**Keywords :** hyper-sphere method, acceptance ratio method, depletion interaction, Monte Carlo simulations

**PACC :** 8270D, 7115Q

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Scientific Research Program of the Education Bureau of Hunan Province, China ( Grant Nos. 06B057, 04C512 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10375024 ).