

# 胶体中排空作用的耦合效应<sup>\*</sup>

黄立新 高海峡 肖长明<sup>†</sup>

(湖南师范大学物理系,长沙 410081)

(2008 年 11 月 23 日收到,2008 年 12 月 15 日收到修改稿)

通过 Monte Carlo 模拟和接受率方法研究了限制在圆柱形管道中大胶球之间以及大胶球与管壁之间排空作用的耦合效应. 研究发现,当两个大胶球靠近时,大胶球之间的排空作用因与大胶球与管道壁之间的排空作用耦合而得到加强,同样当大胶球与管道壁靠近时,大胶球与管道壁之间的排空作用也因与另一大胶球之间排空作用的耦合而得到了加强. 此外,研究还发现,随着圆柱形管道直径的减小,胶球之间、胶球与管道壁之间的排空作用的耦合效应是增强的.

关键词:排空作用的耦合效应,接受率方法, Monte Carlo 模拟

PACC: 8270D, 7115Q

## 1. 引 言

在由大小胶球组成的胶体系统中,对小胶球而言,大胶球的周围存在着排斥体积,当大胶球相互靠近时因排斥体积重叠而产生排空作用(depletion interactions). 该排空作用在胶体中起着非常重要的作用<sup>[1-4]</sup>,是胶体科学研究领域的一个重要课题. 近年来,人们已通过理论分析、实验测试以及计算机模拟等手段,对排空作用展开了大量的研究工作,加深了人们对排空作用的机制及特性的认识<sup>[5-12]</sup>,尽管也有关于几何约束下胶体中排空作用性质及特点的讨论,但是这些研究大多停留在对两个大胶球之间单个排空力的研究. 当一个胶球同时受到多个排空力的作用时,胶球的最终受力是否为这些排空力的合力? 由于排空力是众多小胶球作用效果的统计效应,因此排空力之间的关系是值得研究的课题,它包含了排空作用的多体效应以及排空作用的耦合效应. 当胶球同时受到多个排空力的作用时,它们之间是可以相互影响的,即存在着耦合效应,使得胶球的最终受力并不完全等于合力,因此我们认为胶球受到的排空力与各分力的合力的差异即可描述排空作用的耦合效应. 目前,关于排空作用的多体效应或排空作用的耦合效应的研究报道很少. 对排空作用耦

合效应的探讨使我们的研究更加接近于问题的实质. 本文通过研究圆形管道中大胶球之间以及大胶球与管壁之间排空作用的关系揭示排空作用的耦合效应.

## 2. 研究模型与计算方法

本文研究的模型由两个半径为  $R$  的大胶球与直径为  $D$  的圆柱形管道及众多半径为  $r$  的小胶球构成,两个大胶球置于管道的一直径上,与管道上下的壁成对称放置(见图 1(a)和(b)). 在该系统中,大胶球同时受到两个方向相反的排空力的作用,即大胶球与大胶球之间以及大胶球与管道壁之间的排空作用. 显然,当两个大胶球靠近时(见图 1(a)),因大胶球与管道壁之间的距离相对而言比较大,大胶球与管道壁之间的排空作用比较弱,所以大胶球之间的排空作用占主导地位. 反之,当大胶球与管道壁靠近时(见图 1(b)),胶球与管道壁之间的排空作用则占主导地位. 一般而言,作用在胶球上两个排空力因方向相反而抵消或削弱. 但是,当两个大胶球之间排空作用占主导地位时管道壁可以看成是它们的几何约束,同样当大胶球与管道壁之间的排空作用占主导地位时,另一个大胶球也可看成是它们的几何约束. 现有的研究表明,排空作用因约束条件的存在而得

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:10375024,10775018),湖南省教育厅科研基金(批准号:08B028,06B057)和湖南省自然科学基金(批准号:08JJ6043)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: cmxiao@hnu.edu.cn

到加强.因此,通过本文的模型可以研究作用在同一个胶球上两个排空力会因为彼此的存在而受到何种影响,即当一个胶球同时受到两个或多个排空作用时,它们之间是否会产生耦合?我们认为,这是有可能的.图 1(c)和(d)描述的是无耦合效应的大胶球

之间、大胶球与管道壁之间的排空作用.为了揭示排空作用耦合关系的存在,在本文中采用接受率法(acceptance ratio method)同时研究了有耦合与无耦合效应的胶体系统的排空作用.

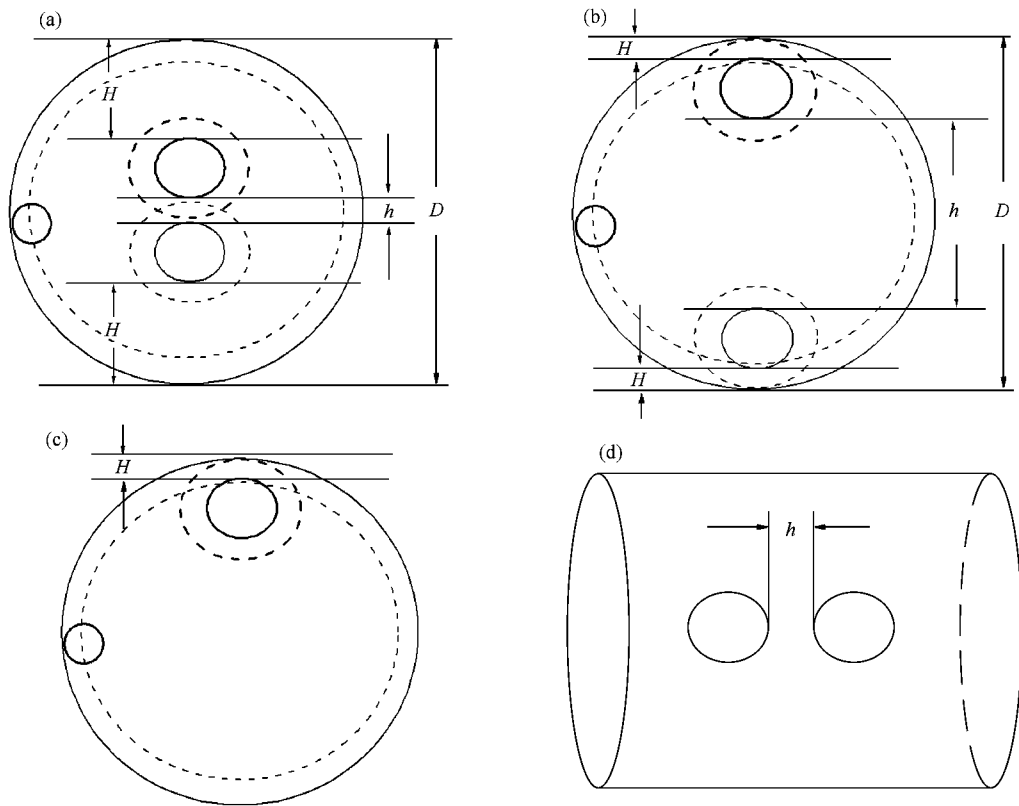


图 1 大、小胶球及圆柱形管道构成的胶体系统  $h$  与  $H$  为大胶球之间以及大胶球与管道壁之间的距离.系统中的大胶球同时受到两个方向相反的分别来自于大胶球之间以及大胶球与管道壁之间的排空力的作用 (a)管道内大胶球与管道壁之间的排空作用占主导地位的情况 (b)管道内大胶球间排空作用占主导地位的情况 (c)管道内大胶球与管道壁之间的排空作用 (d)管道内大胶球间的排空作用

接受率方法在处理硬球系统的排空作用中是非常有效的<sup>[8-14]</sup>.对于硬球系统,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 之间的自由能差.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

$$\beta \Delta F = \beta F_1 - \beta F_0 = - \ln \frac{Q_1}{Q_0}, \quad (1)$$

其中  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $k_B$  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之比变为

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{Q_1}{Q_0} \frac{\int d\bar{r} W(\bar{r}) \exp[-\beta(V_1 + V_0)]}{\int d\bar{r} W(\bar{r}) \exp[-\beta(V_1 + V_0)]}$$

$$= \frac{W \exp(-\beta V_1)_0}{W \exp(-\beta V_0)_1}, \quad (2)$$

其中  $\bar{r}$  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:

$$W \propto \left[ \frac{Q_0}{n_0} \exp(-\beta V_1) + \frac{Q_1}{n_1} \exp(-\beta V_0) \right]^{-1}, \quad (3)$$

其中  $n_0$  和  $n_1$  为两个待定常数.这样(2)式变形为

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{n_0 Q_1}{n_1 Q_0} \frac{\left[ 1 + \frac{n_0 Q_1}{n_1 Q_0} \exp[-\beta(V_0 - V_1)] \right]^{-1}_0}{\left[ 1 + \frac{n_1 Q_0}{n_0 Q_1} \exp[-\beta(V_1 - V_0)] \right]^{-1}_1}. \quad (4)$$

假定  $\frac{n_0 Q_1}{n_1 Q_0} = e^{-c}$  ,容易得到

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{\int \beta (V_1 - V_0) + C \int_0}{\int \beta (V_1 - V_0) - C \int_1} e^c ,$$

$$\ln \frac{Q_1}{Q_0} = \ln \frac{\int \beta (V_1 - V_0) + C \int_0}{\int \beta (V_1 - V_0) - C \int_1} + C .$$

这里  $f(x) = [1 + \exp(x)]^{-1}$  是 Fermi 函数,  $C$  是常数. 对于硬球势, 可以取  $C = 0$  则

$$\beta \Delta F = - \ln \frac{Q_1}{Q_0}$$

$$= - \ln \frac{\int \beta (V_1 - V_0) + C \int_0}{\int \beta (V_1 - V_0) - C \int_1}$$

$$= - \ln \frac{N_{10}}{N_{01}} , \tag{5}$$

其中  $N_{10}$  为  $N$  次抽样中产生外势  $V_0$  且  $V_1$  不是无穷大的抽样数;  $N_{01}$  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管壁之间不同位置的排空势差, 排空力则通过对排空势函数的数值微分得到, 由于模拟获得的数据存在统计误差, 为此先对排空势的数据做多项式拟合, 然后再求排空力  $f$ .

### 3. 结果与讨论

对于限制在圆柱形管道中的胶体系统, 采用

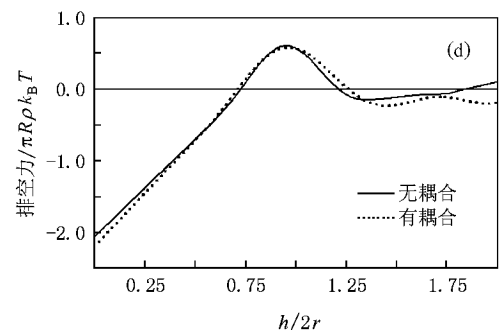
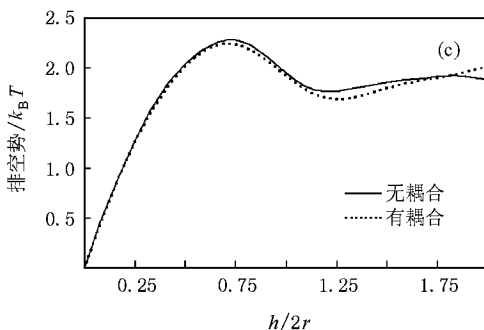
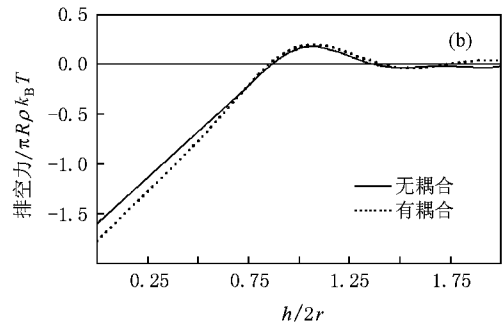
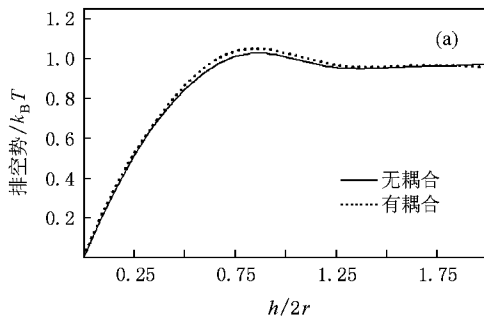


图 2 管道的直径  $D = 32r$  时管道中大胶球之间的排空势和排空力 (a)和(b)体积分数  $\eta = 0.1$  (c)和(d)体积分数  $\eta = 0.2$

Monte Carlo 方法研究两胶球之间以及大胶球与管道壁之间的排空作用. 设模拟单元的尺寸是直径为  $D$  长度为  $L$  的圆柱形管道, 两个大胶球置于管道的一直径上, 与管道上下的壁成对称放置(见图 1(a)和(b)). 对于该系统, 大胶球同时受到两个方向相反的大胶球之间以及大胶球与管道壁之间的排空力的作用. 一般而言, 排空作用的规律是通过大胶球之间或大胶球与管道壁之间的距离来描述的. 为此, 在模拟中两个大胶球在直径上等距离地沿着相反的方向移动, 并保持与管道壁距离的对称性, 显然大球之间的距离  $h$  与大球与管道壁之间距离  $H$  满足如下关系:

$$h = D - 4R - 2H. \tag{6}$$

另外, 假设系统中大、小胶球的半径之比为  $\frac{R}{r} = 5$ . 我们对管道直径  $D = 32r, 34r$  以及体积分  $\eta$  分别为 0.1, 0.2 的系统进行了研究. 在模拟中, 我们用  $1.0 \times 10^5$  个 Monte Carlo 步(MCS)来使系统平衡, 用  $3.0 \times 10^5$  个 MCS 来统计数据, 模拟结果中的物理量均采用约化单位, 即排空势、排空力的单位分别为  $k_B T, \pi R \rho k_B T^{[10]}$ , 其中  $\rho$  为小胶球的粒子数密度, 长度的单位为  $2r$ . 对该系统中大胶球之间(图 1(a))以及大胶球与管道壁之间(图 1(b))的排空作用的模拟结果如图 2—图 5 所示. 为了便于揭示排空作用



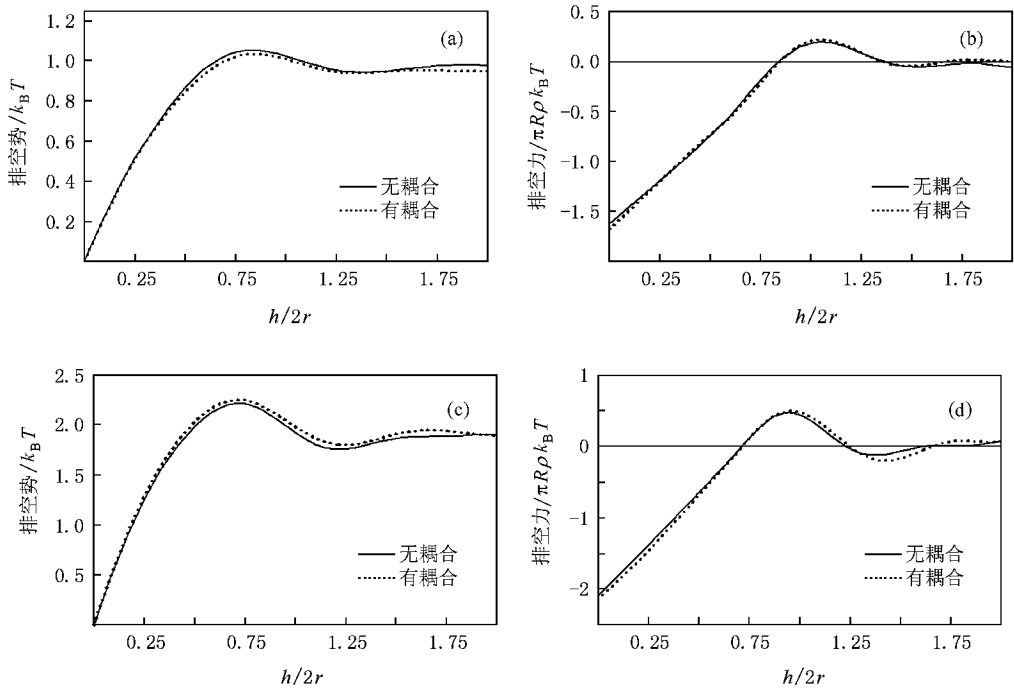


图3 管道的直径  $D = 34r$  时管道中大胶球之间的排空势和排空力 (a)和(b)体积分数  $\eta = 0.1$  (c)和(d)体积分数  $\eta = 0.2$

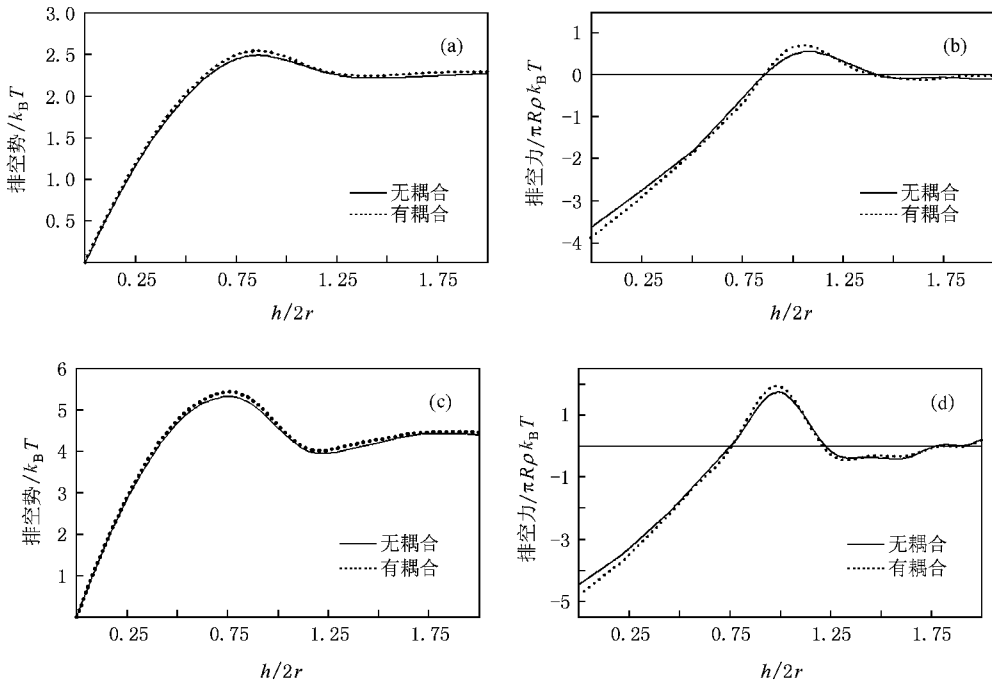


图4 管道的直径  $D = 32r$  时大胶球与管道壁之间的排空势和排空力 (a)和(b)体积分数  $\eta = 0.1$  (c)和(d)体积分数  $\eta = 0.2$

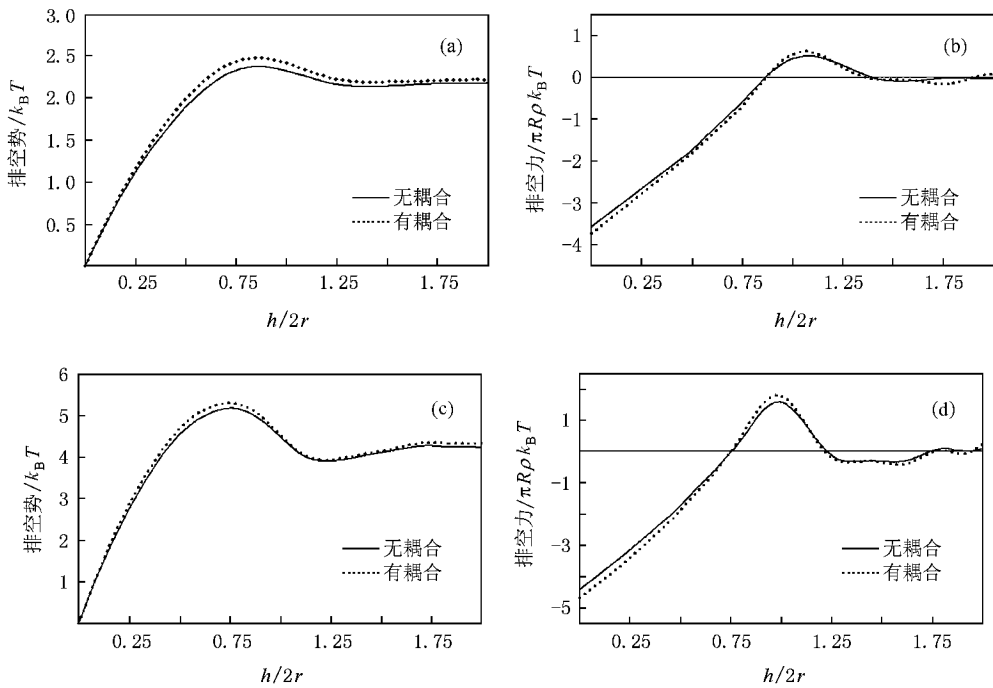


图5 管道的直径  $D = 34r$  时大胶球与管道壁之间的排空势和排空力 (a)和(b)体积分数  $\eta = 0.1$  (c)和(d)体积分数  $\eta = 0.2$

的耦合效应,我们模拟计算了无耦合情形的大胶球与管道壁之间(图1(c))以及大胶球之间(图1(d))的排空作用,在模拟中,同样取  $D = 32r, 34r, \eta = 0.1, 0.2$ ,研究结果也图示于图2—图5中.在这些图形中,实线、虚线分别描述无耦合、有耦合情形的排空势或排空力.通过图2—图5发现:无论是  $D = 32r, 34r$ ,当  $\eta = 0.1, 0.2$ 时,虚线表示的存在耦合关系的大胶球之间以及大胶球与管道壁之间的排空作用都比实线描述的无耦合关系的排空作用大,即排空作用因耦合而得到加强.为了进一步显示排空作用的耦合效应,我们将图2—图5中有耦合和无耦合情形的管道中大胶球与管道壁接触处它们之间的排空力以及管道中央两个大胶球接触处的排空力的大小列入表1和表2中.在本文中排空作用的耦合效应则用有耦合时与无耦合时排空力之差  $f^c - f^{unc}$  表示.从表1和表2中我们得到,对于  $D = 34r$ ,当  $\eta$

$= 0.1$  时大胶球与管道壁之间的耦合效应  $f^c - f^{unc} = 0.20$ ,大胶球之间的耦合效应  $f^c - f^{unc} = 0.08$ ;当  $\eta = 0.2$  时,大胶球与管道壁之间的耦合效应  $f^c - f^{unc} = 0.24$ ,大胶球之间的耦合效应  $f^c - f^{unc} = 0.12$ .对于  $D = 32r$ ;当  $\eta = 0.1$  时大胶球与管道壁之间的耦合效应  $f^c - f^{unc} = 0.26$ ,大胶球之间的耦合效应  $f^c - f^{unc} = 0.16$ ;当  $\eta = 0.2$  时,大胶球与管道壁之间的耦合效应  $f^c - f^{unc} = 0.38$ ,大胶球之间的耦合效应  $f^c - f^{unc} = 0.12$ .通过这些数据我们发现排空作用确实可以耦合,而且还发现随着管道直径的增大,胶球之间或胶球与管道壁之间排空作用的耦合效应是随之减弱的,对于相同的管道尺寸以及相同的体积分数,大胶球与管道壁之间排空作用的耦合效应大于大胶球之间的耦合效应;此外,排空作用的耦合效应随着系统体积分量的变化也有一定的变化.

通过排空作用的耦合效应的研究揭示了一个非

表1 管道中大胶球与管道壁接触处的排空力(单位为  $\pi R_0 k_B T$ )

体积分数 $\eta$	无耦合时管道壁与大胶球之间的排空力 $f^{unc}$		有耦合时管道壁与大胶球之间的排空力 $f^c$	
	$D = 34r$	$D = 32r$	$D = 34r$	$D = 32r$
0.1	3.58	3.66	3.78	3.92
0.2	4.40	4.42	4.64	4.80

表 2 管道中央两个大胶球接触时的排空力(单位为  $\pi R_0 k_B T$ )

体积分数 $\eta$	无耦合时大胶球之间的排空力 $f^{unc}$		有耦合时大胶球之间的排空力 $f^c$	
	$D = 34r$	$D = 32r$	$D = 34r$	$D = 32r$
0.1	1.62	1.62	1.70	1.78
0.2	2.08	2.08	2.15	2.20

常有趣且有重要应用价值的问题,即因耦合而使得胶球受到的排空作用加强.该现象的合理性可以归结为几何约束对排空作用的影响,但是对该问题的研究目前尚处在计算机模拟和实验测试阶段.由于问题的复杂性,理论上的分析还停留在定性分析上,即依据 Asakura 与 Oosawa 的几何关系的分析,因而是相当粗糙的,需要进一步的定量分析.

#### 4. 结 论

综上所述,在研究的系统中,大胶球同时受到两

个方向相反的排空力的作用.通过 Monte Carlo 模拟和接受率方法研究发现,这两个方向相反的排空力非但相互抵消,它们之间因耦合而使得排空作用增强.当大胶球与大胶球靠近时,因胶球与管道壁之间的排空作用,大胶球之间的排空作用会得到加强,同样当大胶球与管道壁靠近时,因胶球之间的排空作用,大胶球与管道壁之间的排空作用也得到了加强.此外,我们还发现,随着管道直径的减小,胶球之间或胶球与管道壁之间的排空作用耦合效应是增强的.

- [ 1 ] Asakura S ,Oosawa F 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1255
- [ 2 ] Roth R ,Even R ,Dietrich S 2000 *Phys. Rev. E* **62** 5360
- [ 3 ] Kinoshita M 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 3493
- [ 4 ] Bryk P ,Roth R ,Schoen M ,Dietrich S 2003 *Europhys. Lett.* **63** 233
- [ 5 ] Attard P 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 4790
- [ 6 ] Han Y ,Grier D G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 038302
- [ 7 ] Allahyarov E ,Amico I D ,Lowen H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1334
- [ 8 ] Xiao C G ,Guo J Y ,Li C S 2006 *Europhys. Lett.* **73** 443
- [ 9 ] Xiao C M ,Guo J Y ,Hu P 2006 *Phys. Rev. E* **73** 061403
- [ 10 ] Zhu D M ,Li W H ,Ma H R 2003 *J. Phys. C* **15** 8281
- [ 11 ] Li C S ,Xiao C M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2434 ( in Chinese ) [ 李春树、肖长明 2007 物理学报 **56** 2434
- [ 12 ] Yang T ,He D H ,Zhang Q L ,Ma H R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5937 ( in Chinese ) [ 杨涛、何冬慧、张馨兰、马红孺 2005 物理学报 **54** 5937
- [ 13 ] Bennett C H 1976 *J. Comput. Phys.* **22** 245
- [ 14 ] Frenkel D ,Smit B 1996 *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications* ( New York : Academic Press )

# Coupling effects of depletion interactions in colloidal system<sup>\*</sup>

Huang Li-Xin Gao Hai-Xia Xiao Chang-Ming<sup>†</sup>

( *Department of Physics ,Hunan Normal University ,Changsha 410081 ,China* )

( Received 23 November 2008 ; revised manuscript received 15 December 2008 )

## Abstract

The colloidal system consisting of two large spheres confined in a cylindrical pipeline and immersed in the sea of small spheres is considered in this paper. In this system ,the depletion interactions between the large spheres and the wall of cylindrical pipeline are studied by Monte Carlo simulation and acceptance ratio method. The numerical results show that the depletion forces are coupled ,i.e. ,the depletion force between the two large spheres is strengthened by the depletion force between one of the large spheres and the wall of the cylindrical ,meanwhile ,the depletion force between one large sphere and the wall of the cylindrical is also strengthened by the depletion force of the two large spheres. Furthermore ,through the numerical results ,we found that the coupling effect is increased with the decrease of the diameter of the cylindrical pipeline.

**Keywords** : coupling effect of depletion interactions , acceptance ratio method , Monte Carlo simulation

**PACC** : 8270D , 7115Q

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10375024 , 10775018 ) , the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Hunan Province , China ( Grant Nos. 08B028 , 06B057 ) and the Natural Science Foundation of Hunan Province , China ( Grant No. 08JJ6043 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : cmxiao@hunnu.edu.cn