

胶体排空相互作用理论与计算

马红孺

Theory and calculations of colloidal depletion interaction

Ma Hong-Ru

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 184701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.184701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.184701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

分散介质和温度对纳米二氧化硅胶体剪切增稠行为的影响

[Influences of medium and temperature on the shear thickening behavior of nano fumed silica colloids](#)

山磊, 田煜, 孟永钢, 张向军

物理学报.2015, 64(6): 068301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.068301>

专题: 软物质研究进展

胶体排空相互作用理论与计算*

马红孺^{1)2)†}

1)(上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240)

2)(上海交通大学, 人工结构及量子调控教育部重点实验室, 上海 200240)

(2016年7月13日收到; 2016年8月12日收到修改稿)

胶体悬浮液由1 nm到1 μm 大小的颗粒悬浮在液体中构成. 胶体颗粒之间具有体积排斥相互作用和其他相互作用, 体积排斥导致排空效应. 当大硬球处于小球构成的胶体中时, 大球周围有小球中心不能进入的排空层. 在大的硬球相互接近时, 其排空层重合, 使小球的自由体积增加, 从而熵增加, 导致大球之间的等效相互作用, 这个相互作用称为排空相互作用. 本文介绍了胶体排空相互作用的概念和图像, 简要介绍了计算硬球排空相互作用的接受比率方法、Wang-Landau方法、密度泛函理论方法等数值方法; 以Asakura-Oosawa模型为例, 介绍了Derjaguin近似方法. 利用这个近似方法, 推导了小硬球胶体中一对硬球、硬球和硬墙之间的排空相互作用, 以及一对硬球在细棒胶体和薄盘胶体中的排空相互作用的近似公式.

关键词: 胶体, 排空相互作用

PACS: 47.57.J-, 47.57.E-, 83.80.Hj

DOI: 10.7498/aps.65.184701

1 引言

“胶体”一词由英国科学家Graham^[1]在1861年引入. Graham定义尺寸在1 nm—1 μm 之间的颗粒分散在连续液体中的系统为胶体. 在Graham之前的1827年, 植物学家Robert Brown利用当时最好的显微镜观察到了悬浮在水中的花粉颗粒的无规运动, 这种运动后来被称为布朗运动^[2]. 直到1905年前后, 爱因斯坦等才建立起布朗运动的理论^[3]. 布朗颗粒的尺寸处于Graham定义的胶体颗粒的上限附近, 其无规运动来自于热运动的水分子对于布朗颗粒碰撞作用在各个方向上的涨落. 或者, 布朗颗粒参与热运动并与水达到热平衡. 在此意义下, 布朗颗粒本质上就是参与热运动的大的“分子”, 只是它足够大, 可以在显微镜下观察.

胶体颗粒的形状可以是球形、柱状或其他形状. 由于颗粒比原子的尺度大很多, 量子效应并不重要, 但同时又足够小, 在常温下可以表现出布朗

运动, 从而不会在重力的作用下很快沉淀. 胶体悬浮系统广泛存在于自然界, 例如牛奶就是日常生活中最常见到的胶体悬浮系统之一. 胶体悬浮系统是一个多相系统, 胶体颗粒的形状多种多样, 大小不一, 且大小的分布也随体系而异, 是极其复杂的系统. 从物理学的观点对胶体颗粒的相互作用、结构和性质等进行精确定量的理论研究非常困难. 在过去的三十多年, 随着制备技术的不断进步, 目前已经可以制备出大小十分均匀的球形胶体颗粒^[4,5], 也能够制备其他形状的胶体颗粒^[6], 以及具有特殊性质的胶体颗粒^[7,8]. 对于这些仔细制备的胶体系统的实验和理论研究大大深化了人们对于胶体的相互作用、结构、动力学行为的认识. 在适当的实验条件下, 胶体颗粒可以处于气态、液态和固态这些原子系统可以达到的状态, 而且由于可以通过改变制备条件, 或对胶体颗粒进行再加工等方式改变胶体颗粒的性质, 因此胶体系统可以表现出更为丰富的结构和对称性. 近几十年来, 物理学家对于胶体

* 国家自然科学基金(批准号: 11304169)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hrma@sjtu.edu.cn

物理的研究兴趣逐步增强,一批非常细致的实验和理论研究成果开始涌现,对于胶体物理的理解也在不断深化.关于胶体物理,已经有不少很好的专著和总结性的文章^[9-15].

胶体系统的平衡性质与原子系统有很大的相似性.在与溶剂处于热平衡后,溶剂分子的作用可以消除掉,其作用可以看作是为胶体颗粒提供一个热背景,而胶体颗粒通过已经计入了溶剂分子影响的有效相互作用势构成一个系统.这样,胶体系统的一系列平衡态性质可以类比原子系统而得到.当然,胶体系统与原子系统也有一些显著的区别,特别突出的是其相互作用.原子系统的相互作用通常比较简单和基本,以各向同性的二体势为主.而胶体颗粒的等效相互作用则复杂很多,通过选择胶体颗粒的类型、改变颗粒的表面、改变温度、加入高分子或其他胶体颗粒,都能显著改变胶体颗粒的有效相互作用.通过以各种方式外加不同的电场或磁场,也可以有效调控胶体系统的行为.自20世纪70年代以来,对于在胶体中加入非吸附的聚合物或小的胶体颗粒做了大量系统的研究,发现通过这种加入,可以改变胶体的有效相互作用,并进而改变胶体系统的相行为.与此相关的一个重要概念是所谓排空相互作用及其效应^[15].

胶体颗粒的显著特点之一是其具有特定的大小和形状,在空间可以占有一定的体积,从而完全排斥其他颗粒.这种体积上的完全排斥在理论上以无穷大的排斥相互作用来描述.胶体颗粒的体积排斥所导致的等效相互作用统称为排空相互作用(depletion interaction),这一相互作用能够帮助理解胶体系统的一系列效应.本文主要聚焦于胶体的排空相互作用的理论和计算,在简单介绍胶体的稳定性、等效相互作用、常用模型和平衡性质之后,重点介绍利用统计物理研究胶体的排空相互作用的理论和计算方法,以及近年来所得到的一些结果.

在严格的热力学意义下,通常的胶体系统是不稳定的.胶体颗粒之间一般都存在所谓范德瓦尔斯相互作用,这是一种短程的吸引力.当胶体颗粒相互非常靠近时,在范德瓦尔斯力的作用下聚合成更大的颗粒.为了使得胶体稳定,就必须设法使胶体颗粒不能靠得太近.通常有两种方法实现:一种是静电方法,通过让胶体颗粒表面带电,胶体颗粒之间的长程静电相互作用阻碍颗粒靠近,从而实现稳定;另一种是所谓体积稳定方法,通过在胶体颗粒

上吸附聚合物分子,使得颗粒不能靠得太近.体积稳定的一个经典例子是古埃及的墨水制造,这似乎是公元前3400年的故事,当时的古埃及人把炭的烟灰分散于水中制作墨水,为了使墨水稳定,他们加入了一种称为阿拉伯胶的东西.这种胶就是能吸附在炭的烟灰颗粒上的聚合物,由于其作用,炭灰颗粒不能靠近到聚合的距离,墨水也就稳定了.河流的入海口形成三角洲提供了一个胶体失稳的例子.河水中悬浮有大量细小的胶体颗粒,并通过静电稳定的方式形成胶体.在入海口,海水中的大量盐离子屏蔽了胶体颗粒之间的静电排斥,胶体颗粒通过范德瓦尔斯力聚合变大并沉积而形成三角洲.

实际的胶体悬浮系统过于复杂,作为物理学的研究对象不是很合适.为此,需要构造若干模型系统.在理论上,最简单的胶体系统是硬球系统,这是由大小均匀的硬球悬浮在分散体中的胶体悬浮系统.一个略为复杂一点的系统是带电的硬球胶体.在实验研究上,人们通过各种技术,可以制备出相当均匀的球形颗粒和其他形状的颗粒,以配置胶体悬浮系统.

随着技术的进步,实验室已经可以制备出大小非常均匀的胶球,并可通过各种化学方法对胶球表面进行处理,得到符合各种理论要求的样品.由于胶球尺寸比原子大很多,因此其各种弛豫时间都较慢,再加之其尺寸在光学波长范围,因此易于观察和测量;另一方面,胶体系统可以处于气态、液态和固态等各种原子系统可处于的状态,可以在人工控制下产生具有各种性质的拓扑性缺陷,也可表现出比原子系统更为丰富的结构,因此是一个理想的凝聚态物理实验系统,可用来帮助实现和理解一系列的凝聚态理论预测和概念.

关于胶体相互作用的细致研究,第一个比较重要的进展是DLVO理论,分别由苏联科学家Derjaguin和Landau^[16]以及荷兰科学家Verwey和Overbeek^[17]在1940年代提出.

胶体颗粒之间普遍存在的一种重要相互作用是范德瓦尔斯相互作用.范德瓦尔斯相互作用来源于色散力,是一种量子力学效应.考虑两个中性原子A, B,相距为 r ,其哈密顿量包含两个原子各自的哈密顿量加上其相互作用.相互作用由两个原子核之间, A原子核对于B原子的电子和B原子核对于A原子的电子,以及A原子的电子和B原子的电子之间的库仑相互作用构成.如果 r 远大于原子

的尺度, 这个相互作用可以简化成偶极相互作用的形式, 即相互作用与 r^3 成反比, 两个原子的瞬时偶极矩与各自电子的坐标有关. 由于原子具有球对称性, 瞬时偶极相互作用的哈密顿在一级微扰下为零. 二级微扰给出一个与 r^6 成反比的吸引项^[18,19]:

$$V(r) = -\frac{C}{r^6}. \quad (1)$$

对于具有可以自由旋转的偶极矩的一对原子, 以及中性原子与自由旋转偶极子, 也可以得到类似的结果. 这样, 对于原子而言, 就有了一个相当普适的等效吸引相互作用, 与距离的六次方成反比.

原子不能靠得太近, 当原子靠得很近时, 或者经过化学反应结合成分子, 或者因电子之间的来源于不相容原理的强烈排斥阻止其接近. 后一种情况是我们有兴趣的. 把这个强的相互作用与反比于 r^6 的普适吸引作用合起来, 就成为一个相当不错的描述原子之间或分子之间相互作用的模型. 如果取排斥作用与 r^{12} 成反比, 所得结果是勒纳德-琼斯势. 其常用写法为

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

ϵ 和 σ 是描写这个相互作用的两个参数.

考虑两个胶体球. 设想构成每个胶球的原子均与另一个胶球的原子之间有范德瓦尔斯相互作用, 那么, 两个胶球之间的相互作用就是这些原子之间范德瓦尔斯相互作用之和. 在连续近似下, 把这个求和写成积分形式

$$U(r) = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{-C}{|\mathbf{r} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^6}, \quad (3)$$

其中 r 是两个球心之间的距离. 这个积分可以算出来, 设两个胶体球的半径分别为 R_1 和 R_2 , 则计算结果为^[20]

$$U(r) = -\frac{A}{3} \left[\frac{R_1 R_2}{r^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{R_1 R_2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} + \frac{1}{2} \ln \frac{r^2 - (R_1 + R_2)^2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} \right]. \quad (4)$$

这里 A 称为 Hamaker 常数, 与胶球的极化率及溶液的介电性质有关, 一般为 10^{-20} 焦耳的数量级. 当 $R_1 = R_2 = R$ 时, 上式简化为

$$U(r) = -\frac{A}{3} \left[\frac{R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{R^2}{r^2} + \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{4R^2}{r^2} \right) \right]. \quad (5)$$

对 (4) 式取极限, 可以得到若干结果.

如果让其中一个球的半径趋于无穷大, 则得到一个球与平面之间的相互作用. 为此, 令 $r = h + R_1 + R_2$, $R_2 = R$, 则 h 为球 2 的表面与球 1 表面的最近距离. 令 $R_1 \rightarrow \infty$, 得到

$$U(h) = -\frac{A}{6} \left[\frac{R}{h} + \frac{R}{2R+h} + \ln \frac{h}{2R+h} \right]. \quad (6)$$

当两个球很靠近时, $h \ll R_1$, $h \ll R_2$, 得到

$$U(h) = -\frac{A}{6} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2) h}.$$

若 $R_1 = R_2 = R$, 上式成为

$$U(h) = -\frac{A}{12} \frac{R}{h}.$$

而如果 $R_1 \rightarrow \infty$, $R_2 = R$, 则有

$$U(h) = -\frac{A}{6} \frac{R}{h}.$$

另一方面, 如果两个球离开的足够远, $r \gg R_1$, $r \gg R_2$, 则

$$U(r) = -\frac{16AR_1^3R_2^3}{9} \frac{1}{r^6}.$$

这当然是预期的结果.

这样, 胶体之间几乎总是存在范德瓦尔斯吸引相互作用, 而当胶体颗粒非常靠近时, 在这个吸引作用下, 胶体颗粒会聚在一起, 导致胶体分散系统不稳定. 为此, 需要一些方法来稳定胶体.

一种稳定胶体的方法是体积稳定 (steric stabilization) 法. 通过对胶球的处理, 使得胶体球表面粘结上短的线状分子. 当胶球相互接近时, 通过分子之间的排斥, 使聚沉不会发生.

另一种稳定胶体的方法是静电稳定 (electrostatic stabilization) 方法, 若胶体颗粒带电, 在胶体分散液中胶粒之间具有屏蔽的库仑排斥相互作用, 其形式在线性近似下可求出, 为汤川形式. 这个屏蔽库仑作用阻碍胶体颗粒的靠近, 使得胶体稳定.

从纯物理研究的角度出发, 首先需要彻底研究清楚的应该是能够代表胶体系统的最简单的模型系统, 由相同大小的球形胶体颗粒构成的胶体系统就是这样的系统. 球形胶体颗粒几何形状简单, 易于制备, 易于理论处理, 而特别重要的是, 这样的系统同时也包含了足够多的物理信息.

硬球胶体是最简单的一种胶体模型, 胶体颗粒之间除了不能互相进入之外没有别的相互作用. 这个模型是胶体物理处理的最简单的理论模型, 同时也是一个最简单的液体模型. 在实验上, 通过一些技术, 也能够近似实现硬球系统.

硬球模型虽然简单,但也无法精确求解.在过去的近80年的时间内,人们对这个模型做了大量细致的研究,得到了非常精确的结果.这个模型也就成为检验新的理论或计算方法的一个很好的模型,同时,也是研究一系列更复杂系统的零级近似.

2 排空力的简单图像

在热平衡下,物质所处的相由自由能 $F = E - TS$ 的极小决定,其中 E 为内能, T 为温度, S 为熵.对于硬物质,内能起主要作用,物质的结构主要由内能的极小决定,而热涨落可以作为内能极小相的扰动来处理,如固体中的声子等元激发就是在内能极小态(晶体)上的低激发态(或微扰).对于软物质,则往往处于另一种情形,内能或者比 TS 小很多,或者与物质的构型无关或关系很小.在这种情况下,平衡态的结构由熵的极大(从而自由能极小)来决定,同时,对熵极大状态的偏离将产生力,这种力的效果与势能的梯度所产生的力的效果完全一样.事实上,这种力在日常生活中并不少见.一个直观的例子是,当我们拉伸高聚物(如橡胶)时,其链状分子将有拉直的趋势,从而减小其熵而产生力.

关于排空力的第一篇明确的文章是 Asakura 和 Oosawa^[21] 在1954年发表的, Vrij 在1976年更为详细地描述了这个相互作用^[22]. Asakura 和 Oosawa 的文章考虑了两个半径为 r_b 的胶体球在分子线团的环境下的有效吸引作用.在这里,分子线团近似成半径为 r_s 的小球,这些小球与胶体球之间的相互作用是硬球相互作用,而小球之间没有相互作用.这样,每个胶体球表面有一个分子线团无法进入的排空层(depletion layer),或者,对于分子线团而言,胶球的等效半径为 $R_d = r_b + r_s$,称为排空半径.如果两个胶体球的最近距离大于 $2r_s$,则分子线团对于两个胶体球之间的相互作用没有影响.如果两个胶体球的最近距离小于 $2r_s$,则胶体球的排空层有重合,分子线团的自由体积增加.设增加的体积是 v ,并设排空层没有重合时系统的体积为 V ,则两种情况的自由能之差是

$$\begin{aligned} \Delta F &= -Nk_B T \ln \frac{V+v}{V} \\ &\approx -Nk_B T \frac{v}{V} \\ &= -n_s k_B T v. \end{aligned} \quad (7)$$

这里 N 是总的高分子线团数, n_s 是高分子线团的数密度.若两个胶球的球心间距是 r ,当 $r \geq 2R_d$ 时, $v = 0$.当 $r \leq 2R_d$ 时,简单地计算得到

$$v = \frac{4\pi}{3} R_d^3 \left(1 - \frac{3r}{4R_d} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R_d} \right)^3 \right).$$

两个胶体球的等效排空相互作用势为

$$U(r) = -\frac{4\pi n_s k_B T}{3} R_d^3 \left[1 - \frac{3r}{4R_d} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R_d} \right)^3 \right]. \quad (8)$$

用 h 表示两个胶球表面的最近距离,则 $r = 2r_b + h$,上式也可用 h 写出:

$$U(r) = -\frac{\pi n_s k_B T}{12} (6R_d + h - 2r_s)(h - 2r_s)^2. \quad (9)$$

如果把高分子线团换成自身具有相互作用的更小的胶体硬球,则上述图像基本上还是成立的,但由于胶体小球自身的相互作用,其对于两个大的胶体球的排空作用会复杂一些.这个问题无法解析求解,数值计算表明,在 $r \geq 2R_d$ 时,排空作用并不是零,而是振荡衰减到0.一个典型的相互作用势在图1中给出.

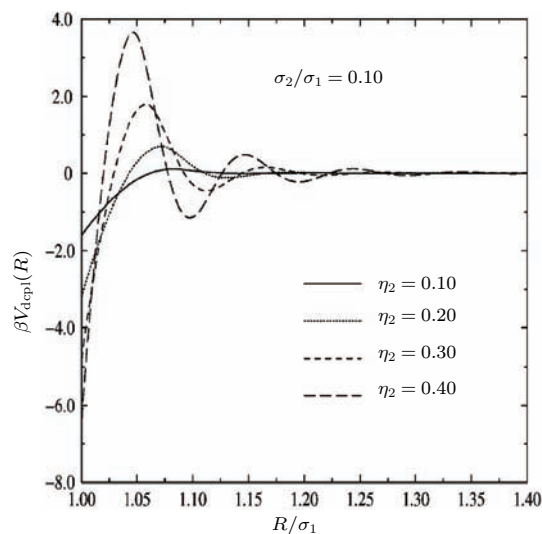


图1 一个典型的两个球之间的排空相互作用势 图中 η_2 是小球的体积分数, $\sigma_2/\sigma_1 = 0.10$ 是小球与大球的直径比. 横坐标是以大球直径为单位的两个大球球心的距离,纵坐标是以 $k_B T$ 为单位的排空势^[13]

Fig. 1. A typical depletion interaction potential between two big spheres. η_2 is the volume fraction of small spheres, $\sigma_2/\sigma_1 = 0.10$ is the size ratio of small and big spheres. The horizontal axis is the distance between the centers of the two big spheres in unit of diameter of the big sphere, and vertical axis is the depletion potential in unit of $k_B T$ ^[13].

不同大小的胶球构成的胶体系统提供了排空力的令人注目的实例. 为简单起见, 考虑两种直径相差很大(例如10倍)的胶球散布于分散体系构成的胶体. 在两种胶球的体积分数差不多相同的条件下, 小球的数量远大于大球的数量, 因此小球对熵的贡献起主要作用. 作为一个很好的近似, 大球的位形将调节到使得小球的熵最大. 如图2所示, 当两个大球远离时, 对小球的排斥体积要比两个大球接触时大, 因此两个大球之间有一个由于小球的熵而产生的引力, 这个力在物理上称为排空力(depletion force). 同时, 由图也可看出, 当大球靠近容器壁时, 对小球的排斥体积较小, 因此小球存在时, 大球有靠近器壁和结团的倾向.

上面基于大球间二体吸引相互作用的讨论自

然导致如下结论: 当体积分数增加时, 大球和小球将产生相分离. 实验上看到的现象要复杂得多, 在适当条件下, 可以观察到大球和小球的“合金”晶体结构, 这种结构通常具有很大的元胞^[24,25]. 这些实验结果可在熵的基础上给予解释. 如果大球形成密排结构, 则小球无法进入大球的间隙, 如果大球的间距拉开一点, 使得小球可以进入大球的间隙, 则小球的自由体积将增大, 从而增大系统的熵.

排空力有一些直接的观察结果, 图3的两张照片清楚表明排空力的作用, 在图3(a)中, 直径为825 nm的聚苯乙烯球悬浮于水中, 从容器表面只能看到很少的球, 大球分布于水中; 在图3(b)中, 当加入直径为69 nm的小球后, 大球由于小球的熵的作用而被推向器壁, 并且聚集成团, 形成晶体结构.

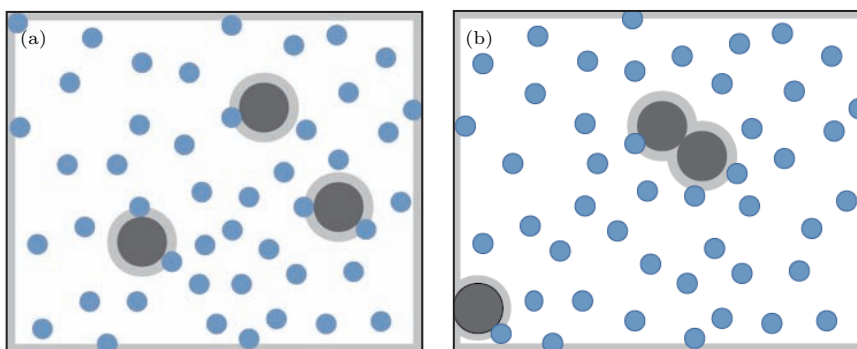


图2 排空力的图象 图中大球和器壁的阴影区域为小球球心不可到达区域, 当阴影区域重合时, 小球的自由体积增加, 增加量为重合区域, 从而熵增加

Fig. 2. A schematic of depletion force. The shadow areas around the big spheres and the walls of the container are regions where the small spheres are unreachable. When the shadow areas overlap, the free volume of the small spheres increases the same amount of the overlap volume thus the entropy of the small spheres increases.

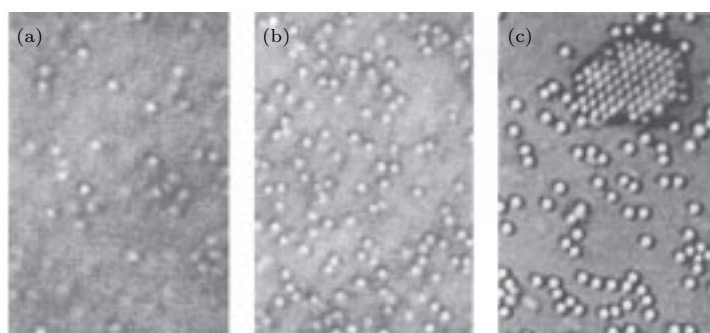


图3 (a) 直径为825 nm的聚苯乙烯胶球以2%的体积分数置入水中, 在容器表面得到的照片, 胶球散布在容器内, 只有很少在器壁; (b) 加入直径为69 nm的小球, 体积分数8%, 表面上大球的份额增加; (c) 小球的体积分数增加到16%, 则大球由于排空力被推向器壁并聚集成晶格结构(大约40 h后)^[23]

Fig. 3. (a) Optical micrographs of polystyrene spheres of diameter 0.825 nm dispersed in water with volume fraction 2%, only very few spheres are visible on the wall; (b) when small spheres of diameter 69 nm are added with volume fraction 8%, the big spheres on the surface increase; (c) with the volume fraction of small spheres increased to 16%, a crystallite made of the large spheres can be seen at the surface (after ≈ 40 h)^[23].

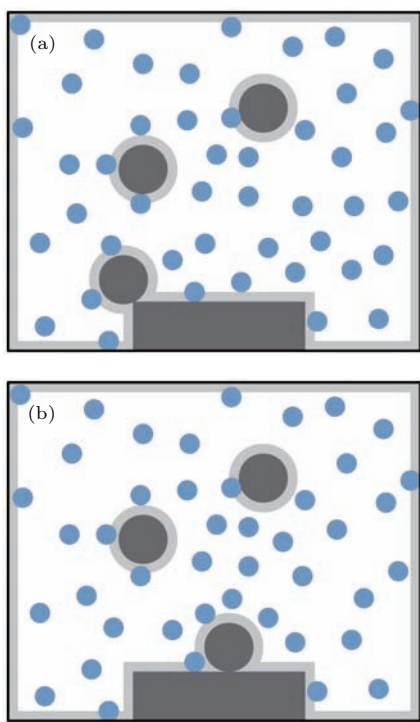


图4 当大球位于台阶边缘时 (a), 小球的熵比大球位于台阶之上时 (b) 小, 因此大球被推离台阶边缘

Fig. 4. When the big sphere is on the edge of the terrace (a), the entropy of small spheres is smaller than that of the big sphere on the middle of the terrace (b), thus the big sphere is repelled from the edge of the terrace.

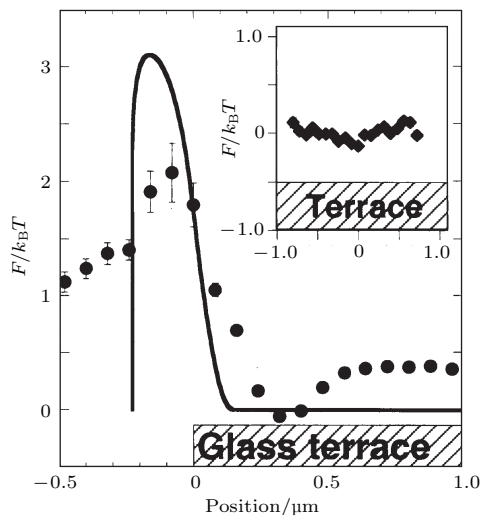


图5 实验测量到的大球在台阶边缘的自由能, 由此得到大球所受的力为 0.04 pN [26]

Fig. 5. The measured free energy of a big sphere on the terrace, the force exerted on the big sphere is estimated 0.04 pN [26].

另外一个有趣的例子是当在胶体中加入小球时, 大球将被推离台阶边缘, 这是由于位于边缘的大球对小球有更大的排斥体积, 见图4. Dinsmore等[26]测量了大球在一台阶附近的自由能, 在小球

直径为 83 nm, 体积分数为 30% 的条件下, 得到大球 (直径 460 nm) 所受的力为 0.04 pN, 见图5.

排空力的物理图象是清楚的, 但定量理论研究则比较困难, 目前大部分工作是分子动力学模拟的结果, 由于熵的计算和自由能的计算在模拟计算中相当困难 (相比之下, 内能的计算要容易得多), 因此目前定量的结果并不是非常完整, 构造计算熵的模拟方法并对排空力及其后果进行定量计算是一个很有意义的研究课题.

3 排空力的理论基础和计算方法

这一节将比较系统地建立排空力的理论基础. 由上节给出的简单图像可知, 排空力由整个系统的自由能而确定. 为了明确起见, 我们考虑由两种颗粒构成的胶体系统, 若胶体颗粒之间只有二体直接相互作用, 且其相互作用记为 u^{bb} , u^{bs} 和 u^{ss} . 这里上标 b, s 分别代表 b 和 s 种颗粒. 每一个相互作用可以依赖于对应的两个颗粒的位置和取向. 这样, 可以写出胶体的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H &= T_b + T_s + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_b} u_{ij}^{bb} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_s} u_{ij}^{ss} + \sum_{i,j}^{N_b, N_s} u_{ij}^{bs} \\ &= (T_b + U^{bb}) + (T_s + U^{ss}) + U^{bs} \\ &= H_b + H_s + H_{bs}, \end{aligned}$$

T_b 和 T_s 分别是 b 类颗粒和 s 类颗粒的动能, U^{bb} 和 U^{ss} 分别是其相互作用, U^{bs} 是 b 类颗粒与 s 类颗粒的相互作用.

如果我们只关注 b 种颗粒的行为, 就可以把 s 种颗粒的自由度消掉. s 种颗粒的影响, 可以通过 b 种颗粒的等效相互作用表现出来. 以正则系综为例, 这个系统的正则分布是

$$P = \frac{e^{-\beta H}}{Q},$$

这里 $\beta = 1/(k_B T)$, k_B 是玻尔兹曼常数.

$$Q = \text{Tr} e^{-\beta H}$$

是正则配分函数. 为了简化符号, 这里我们用 Tr 表示对相空间的积分. 现在, 如果我们只对 b 种颗粒的分布有兴趣, 原则上, 可以以如下方式得到这个分布

$$P_b = \text{Tr}_s P,$$

这里, Tr_s 表示对于第 s 类颗粒的相空间的积分. 把得到的分布 P_b 写成

$$P_b = \frac{e^{-\beta \tilde{H}_b}}{Q_b}$$

的形式, 就得到考虑了 s 类颗粒影响的 b 类颗粒的等效哈密顿量. 在这里, 所处理的经典统计下, 动能部分与相互作用部分没有关联, s 类颗粒的动能部分的积分给出一个温度相关的因子, b 类颗粒的动能部分保留. 由于两类颗粒之间存在相互作用, 对于 s 类颗粒的相空间积分会给出一个对于 b 类颗粒相互作用的修正. 即便对于二体相互作用, 这个修正也会包含三体及三体以上的相互作用.

如果 b 类颗粒的密度非常低, 那么, 三体以上的修正可以忽略不计. 如果 b 类颗粒的密度不是很低, 或者即便只有一类颗粒, 但我们关注的是选定的两个颗粒之间的相互作用, 也可以引进一个描述这种相互作用的量 u_{12} , 称为平均力势能 (potential of mean force, PMF), 这个势实际上是对关联函数的另一种表示方法:

$$g(1, 2) = e^{-\beta u(1, 2)}, \quad (10)$$

此处, 为简洁起见, 我们用数字 1, 2 作为变量, 分别表示两个颗粒的位置、取向等, 并且略去了上标 b . 当 b 类颗粒的密度趋于零时, $u(1, 2)$ 趋于二体等效相互作用 [27, 28].

上面是关于等效相互作用的一般说明, 现在转而具体讨论排空力. 狭义而言, 排空力就是因 s 类颗粒的体积效应导致的 b 类颗粒的等效相互作用力, 通常考虑 b 类颗粒的尺寸比 s 类颗粒大很多, 而数密度 n_b 远小于 n_s . 在此条件下, 由 (10) 式给出的 $u(1, 2)$ 就是排空力的势能, 这样, 也就直接给出了计算排空力的一个方法, 通过计算 $g(1, 2)$ 而得到排空力. 在研究排空相互作用时, 颗粒之间的基本相互作用除了体积排斥之外, 还可以存在其他类型的相互作用, 但为了突出体积排斥的影响, 同时也基于理论上处理起来比较简单方便的理由, 大量关于排空力的理论和数值研究均针对仅有体积排斥这种基本相互作用的情形, 本文后面的处理, 也都基于这样的简化.

4 硬球体系的排空相互作用

考虑 b 类颗粒 (大颗粒) 和 s 类颗粒 (小颗粒) 分别是半径为 r_b 和 r_s 的硬球, $r_b \gg r_s$, 并设 $n_b \ll n_s$.

在此条件下, 我们可以考虑 b 类只有两个颗粒. 显然, 排空相互作用势只与两个颗粒的距离 r 有关, 当 $r < 2r_b$ 时, 相互作用就是基本作用硬球势, 当 $r \geq 2r_b$ 时, 基本相互作用势为 0, 但 s 类颗粒给出一个排空势. 另外一种排空相互作用问题是 b 类颗粒与硬容器壁之间的排空势, 此时, 只需要考虑靠近容器壁的一个 b 类颗粒. 计算排空势有几种常用的方法. 首先, 如果忽略 s 类颗粒的相互作用, 就对应于前面给出的 AO 模型, 其结果可以简单求得, 由 (8) 式和 (9) 式给出. 如果 s 类颗粒的相互作用并不能忽略, 这样的模型没有精确解析结果, 需要用近似方法来处理.

4.1 一个精确的公式

利用正则分布, 可以得到一个精确的排空力相关的公式 [29, 30]. 设想有一个由 s 类颗粒构成的系统, 系统内有外加的某个势场 V , 其具体的形式任意, 例如可以是一个硬的边界, 也可以是另一个固定的 b 类颗粒. 由于这个势场的存在, s 类颗粒的密度将不再均匀, 随位置变化. 现在考虑一个 b 类颗粒处于位置 $\mathbf{R}$, 对于 s 类颗粒而言, 这个颗粒提供的是一个外加势 $u(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. 在势场 V 和 $u(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ 中, s 类颗粒的位形配分函数为

$$Z = \int \prod_i d\mathbf{r}_i \exp \left[-\beta U^{ss} - \beta V - \beta \sum_i u(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) \right], \quad (11)$$

对应的自由能 F_e 是

$$F_e = -\beta^{-1} \ln Z, \quad (12)$$

而位于 $\mathbf{R}$ 的颗粒受力

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= -\nabla_{\mathbf{R}} F_e \\ &= N_s \frac{1}{Z} \beta^{-1} \int \prod_i d\mathbf{r}_i \exp \left[-\beta U^{ss} - \beta V - \beta \sum_{i=2}^{N_s} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) \right] \nabla_{\mathbf{R}} \exp[-\beta u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})]. \end{aligned} \quad (13)$$

对于硬球相互作用, $\exp[-\beta u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})]$ 在以 $\mathbf{R}$ 为球心, $d = r_b + r_s$ 为半径的球内为 0, 球外为 1, 于是

$$\nabla_{\mathbf{R}} \exp[-\beta u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})] = -\delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - d)\mathbf{n},$$

此处 $\mathbf{n}$ 是球面的外法线方向. 代入 (13) 式得到

$$\mathbf{f} = -k_B T \int d\mathbf{r} n_s(\mathbf{r}) \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - d)\mathbf{n}$$

$$= -k_B T \int d\mathbf{S} n_s(\mathbf{r}), \quad (14)$$

这里的积分沿半径为 d , $\mathbf{R}$ 为球心的球面进行. (14) 式是精确的, 如果 V 由另一个 b 类硬球提供, f 就是两个硬球的排空力, 如果 V 由一个平面或者弯曲的硬墙提供, 得到的就是硬墙的排空力. 为了使用这个公式, 就需要计算接触处, 即受力颗粒与 s 类颗粒接触面上 s 类颗粒的密度分布, 这个计算往往是很困难的.

4.2 利用数值模拟方法计算接触密度

为了利用 (14) 式计算排空力, 需要知道颗粒的接触面上的 s 类颗粒的密度. 一种计算这个密度的简洁而又比较可靠的方法是数值模拟方法. 对于硬球系统, 分子动力学方法和蒙特卡罗方法都是非常高效的方法. 具体到排空力问题, 给定了外势 V 和 u 之后, 对 s 类颗粒模拟, 并在达到平衡后取样计算接触密度. 实际计算时, 直接计算接触密度其实是不可能的, 具体的做法是在所考虑的 b 类颗粒的外面做若干个不同厚度的球壳, 通过模拟计算不同厚度球壳中 s 类颗粒的密度分布, 然后外推到厚度为零, 就可以得到接触密度. 一般所研究的问题具有某种对称性, 例如, 对于外势 V 为一个硬墙或硬球的情况, 则 b 类颗粒表面的 s 类颗粒密度具有轴对称性, 如果取对称轴为 z 轴, 则 n_s 只与 θ 有关, 与 ϕ 无关, 可以简化计算.

4.3 直接模拟方法: 接受比率法

为具体起见, 考虑两个 b 类颗粒之间的排空相互作用. 若两个颗粒之间的距离足够大, 其直接相互作用和排空相互作用都不存在, 可以取为相互作用的零点. 在颗粒之间的距离变小时, 排空效应开始起作用, 此时, 系统的自由能变化. 这个自由能与足够大距离时的自由能之差就是排空相互作用. 在两种情况下, 两个 b 类颗粒可以看成是对于 s 类颗粒的不同外场, 这也就定义了两个不同外场的系统. 我们先一般介绍利用数值模拟计算两个不同外场下系统自由能之差的接受比率方法, 然后将其用于排空力的计算.

考虑一个由 s 类颗粒构成的系统, 分别处于外势 V_1 和 V_2 时, 对应的位形配分函数是 Z_1 和 Z_2 . 设

W 是一任意给定的权重函数, 则 [31, 32]

$$\begin{aligned} \frac{Z_2}{Z_1} &= \frac{Z_2 \text{Tr}_s W \exp[-\beta(U + V_1 + V_2)]}{Z_1 \text{Tr}_s W \exp[-\beta(U + V_1 + V_2)]} \\ &= \frac{\langle W \exp[-\beta V_2] \rangle_1}{\langle W \exp[-\beta V_1] \rangle_2}, \end{aligned} \quad (15)$$

这里, Tr_s 表示对于 s 类颗粒的位形积分, U 是 s 类颗粒的相互作用势能, 下标 1, 2 分别代表对于外势 V_1 和 V_2 下的系统的系综平均. 选取 W 为

$$W \propto (\exp[-\beta V_2 - C/2] + \exp[-\beta V_1 + C/2])^{-1},$$

这里 C 是一个可调参数, 则,

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{\langle F(\beta \Delta V + C) \rangle_1}{\langle F(-\beta \Delta V - C) \rangle_2} \exp(C), \quad (16)$$

其中

$$F(x) = \frac{1}{1 + \exp(x)}.$$

对上式取对数, 再乘以 $-k_B T$, 就是外势 V_2 和 V_1 下系统的自由能之差.

这个方法可以很容易用来计算排空相互作用. 设想所有颗粒为硬球, 两个 b 颗粒相距分别为 r_1 和 r_2 时, 对应于 V_1 和 V_2 . 取 $C = 0$, 并注意 ΔV 只能是 0 或 $\pm\infty$. 这样, 我们可以同时模拟两个系统, 系统 1 中 b 颗粒相距 r_1 , 系统 2 中 b 颗粒相距 r_2 , 对每个系统取样 M 个. 对于系统 1 的每一个位形, 检验是否与系统 2 相容, 若是, 对应 $\Delta V = 0$, $F(\beta \Delta V) = 1/2$, 若否, 对应 $\Delta V = \infty$, $F(\beta \Delta V) = 0$; 同样, 对于系统 2 的每一个位形, 检验是否与系统 1 相容, 若是, 对应 $\Delta V = 0$, $F(-\beta \Delta V) = 1/2$, 若否, 对应 $\Delta V = -\infty$, $F(-\beta \Delta V) = 0$. 把系统 2 能够与系统 1 相容的取样数记为 M_{12} , 系统 1 能够与系统 2 相容的取样数记为 M_{21} , 则显然

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{M_{12}}{M_{21}}. \quad (17)$$

这样, 我们可以在 r 足够大和 $r = 2r_b$ 之间取若干点, 利用上述方法计算相邻两点的自由能差, 合成就能得到排空相互作用与 r 的关系. 实际计算时, 为了保证有足够多的取样数, r_1 和 r_2 的差别要足够小, 但为了减少分点的数目, r_1 和 r_2 的差别要尽可能大. 在这两者之间, 一般通过试算找到一个合适的取值. 文献 [33] 最早利用这个方法计算了两个大球在小球液体中的排空势能, 由于当时的计算资源限制, 所得结果的统计误差比较大. 这个方法还用来模拟弯曲面附近的排空相互作用 [34]、台阶

附近的排空相互作用^[35]、硬墙对于一个椭球的排空力和排空力矩^[36]. 这个方法也被推广到硬棒胶体系统, 计算了硬棒胶体对于胶体球的排空相互作用^[37].

4.4 直接模拟方法: Wang-Landau 方法

Wang-Landau 方法^[38,39]是计算系统微观状态数并进而计算自由能的一个非常健壮(robust)的模拟方法. 这个方法利用(未知的)微观状态密度的倒数取样, 通过在能量空间的渐进满足细致平衡条件的无规行走, 求得系统的微观状态密度. 其特别引人注目的优点是其稳定性, 对于几乎所有可以计算的问题, 其计算过程都是相当稳定的, 能够较快地收敛到合适精度. 这种稳定性带来的问题是收敛的精度不是足够高.

利用 Wang-Landau 的思想, 可以构造其他空间的无规行走并计算对应的微观态密度. 在硬球的排空相互作用问题中, 可以构造两个大球距离 r 的无规行走, 计算出微观态密度与距离的关系, 从而得到排空相互作用. 具体而言, 在所考虑的距离 r 的范围内取若干个分立点, 在模拟 s 类颗粒的同时, 也随机地变动 r , 使其在这些分立点上做无规行走. 通过 Wang-Landau 取样方法, 计算出状态密度与 r 的关系, 也就得到了排空相互作用. 文献^[40]报道了一些对于椭球之间的排空力的计算结果.

4.5 密度泛函理论

密度泛函理论最早是针对量子多体问题的基态而提出的^[41], 此后推广到有限温度^[42]. 这个理论指出, 系统平衡态的密度分布与外加势场一一对应, 存在由相互作用势确定的自由能的密度泛函, 在确定的外势下, 真实密度分布对应于自由能泛函的极小值. 如果知道了自由能泛函的形式, 那么, 确定密度分布的问题就变为一个求极小的优化问题. 但是, 这个理论本身不能给出自由能泛函的具体形式.

对于硬球相互作用, Rosenfeld^[43]建议了一个自由能的泛函形式, 这个形式随后经过几个研究组的修正和改进, 形成了几个不同的版本^[44,45], 这几个略有不同的形式在数值结果上相差很小. 利用密度泛函理论, 可以求出不同外势下的自由能, 也就是求得了排空相互作用.

对于一般的排空相互作用的计算, 这个方法仍然有较大的困难. 对于三维问题, 在计算自由能泛函的极小时, 需要把系统所占的空间离散化. 为了达到较高的精度, 离散的格点要足够密, 这就意味着离散点的个数非常大, 需要很大的计算机内存, 也需要较长的计算时间. 对于有一定对称的问题, 例如两个大的硬球之间的排空相互作用问题, 可利用对称性把问题约化成二维问题, 计算时间和存储空间可以大大降低. 目前的大量计算结果都是能够约化成二维或者一维问题的情形. 相关的计算公式和一些结果可参见文献^[40].

5 一些近似解析结果

相对于数值结果, 近似解析结果往往能够给出更多的信息和更深入的理解. 这一节给出若干物理图像比较清楚的近似解析结果. 但同时需要指出的是, 这些结果的精度往往都不高, 只能用于定性分析, 在计算定量结果时, 还是需要采用前节介绍的数值方法.

5.1 AO 近似

前面已经给出了两个硬球在可相互穿透的小球液体中的排空相互作用势, 即 AO 近似的表达式(8). 这个表达式可以直接推广到两个硬球的半径不等的情形, 设两个硬球的半径分别为 R_1 和 R_2 , 直接计算(略繁琐)可得

$$\frac{U(r)}{n_s k_B T} = -\frac{2}{3} \pi (R_{d1}^3 + R_{d2}^3) \left(-\frac{3}{8} \frac{(R_{d1}^2 - R_{d2}^2)^2}{R_{d1}^3 + R_{d2}^3} \frac{1}{r} + 1 - \frac{3}{4} \frac{R_{d1}^2 + R_{d2}^2}{R_{d1}^3 + R_{d2}^3} r + \frac{r^3}{8(R_{d1}^3 + R_{d2}^3)} \right), \quad (18)$$

其中, $R_{d1} = R_1 + r_s$, $R_{d2} = R_2 + r_s$, r 是两个球心之间的距离. 令 $R_1 = R_2 = r_b$ 就回到(8)式. 令 $r = R_1 + R_2 + h$, 并使 $R_2 \rightarrow \infty$, $R_1 = r_b$, 对应于半径为 r_b 的硬球与硬墙的排空相互作用, 结果是

$$U(h) = -n_s k_B T \pi \left(R_d (2r_s - h)^2 - \frac{1}{3} (2r_s - h)^3 \right). \quad (19)$$

如果 $r_b \gg r_s$, 上式简化为

$$U(h) = -n_s k_B T \pi r_b (2r_s - h)^2, \quad (20)$$

这里 $0 \leq h < 2r_s$ 是球面与硬墙之间的距离. 当 $h \geq 2r_s$ 时, 排空相互作用势为零.

对于一个弯曲曲面附近一个胶体球所受的排空势, 在 AO 近似下可以方便求出^[34]. 当胶球位于凹面侧时 (图 6(a))

$$\begin{aligned} \frac{U(h)}{n_s k_B T} = & -\frac{1}{3} \pi \eta (2r_s - h) \\ & \times \frac{(3r_b + r_s + h)R_c - (r_b r_s + r_s h + r_b h + h^2/4)}{R_c - h - r_b} \\ & \times (2r_s - h)^2; \end{aligned} \quad (21)$$

当胶球位于凸面侧时 (图 6(b))

$$\begin{aligned} \frac{U(h)}{n_s k_B T} = & -\frac{1}{3} \pi \eta (2r_s - h) \\ & \times \frac{(3r_b + r_s + h)R_c + (r_b r_s + r_s h + r_b h + h^2/4)}{R_c + h + r_b} \\ & \times (2r_s - h)^2. \end{aligned} \quad (22)$$

这里 $\eta(x)$ 为阶跃函数, 当 $x > 0$ 时为 1, $x \leq 0$ 时为 0.

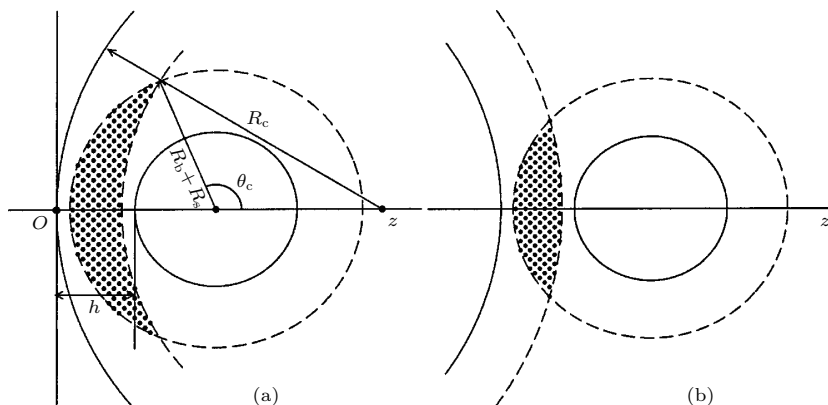


图 6 处于曲率半径为 R_c 的曲面内 (a) 和外 (b) 的一个半径为 R_b 的胶球受到的半径为 r_s 的小球胶体的排空力^[34]

Fig. 6. The depletion force on a big sphere of radius R_b located inside (a) and outside (b) of a curved surface of curvature radius R_c by the small sphere (with radius r_s) colloids^[34].

5.2 Derjaguin 近似

先考虑两个无限大平行平板之间的排空相互作用. 若平板之间的距离 $h < 2r_s$, 则小球无法进入平板中间, 其压强 (渗透压) 为 0, 平板外的压强设为 p_o , 则平板单位面积所受的力为 p_o . 若平板之间的距离 $h \geq 2r_s$, 小球可以进入平板中间, 设其压强为 p_i , 平板单位面积所受的力为 $p_i - p_o$. 对于可相互穿透小球液体, 因小球之间没有相互作用, 故 $p_o = p_i = n_s k_B T$, 于是得到单位面积的排空力是

$$f_a = \begin{cases} -n_s k_B T, & h < 2r_s, \\ 0, & h \geq 2r_s; \end{cases} \quad (23)$$

而排空势为

$$\begin{aligned} U_a(h) &= \int_h^\infty f_a(h') dh' \\ &= \begin{cases} n_s k_B T (h - 2r_s), & h < 2r_s, \\ 0, & h \geq 2r_s. \end{cases} \end{aligned} \quad (24)$$

Derjaguin 近似就是从两个无限大平板的排空相互作用出发, 获得其他形状的颗粒之间的排

空相互作用^[46]. 这个近似考虑两个颗粒上所有正对着的面积元, 假设每一对面积元之间的排空相互作用势与无限大平板的情形相同, 然后把所有的面积元对的相互作用加起来得到最终结果. 对于一对半径为 r_b 的大球的情形, 取两个球心的连线为 z 轴, 则离开 z 轴为 x 的一个正对环面的面积是 $2\pi x dx$ (见图 7), 两个球的对应环面之间的排空势是 $n_s k_B T (H - 2r_s) \eta(2r_s - H) 2\pi x dx$, 这里 $H = h + 2r_b(1 - \cos \theta) \approx h + x^2/r_b$ 是两个对应环面之间的距离, h 是两个球面的最小距离. 于是, 两个球的排空势为

$$\begin{aligned} \frac{U(h)}{n_s k_B T} &= 2\pi \int_0^{r_b} (H - 2r_s) \eta(H - 2r_s) x dx \\ &= -\frac{1}{2} \pi r_b (h - 2r_s)^2, \end{aligned}$$

这对应于 (8) 式在 $r_s \ll r_b$ 时的情形.

对于一个硬球和一个硬墙的情形, $H = h + x^2/(2r_b)$, 重复上面计算得到

$$\frac{U(h)}{n_s k_B T} = -\pi r_b (h - 2r_s)^2,$$

与 (20) 式相同.

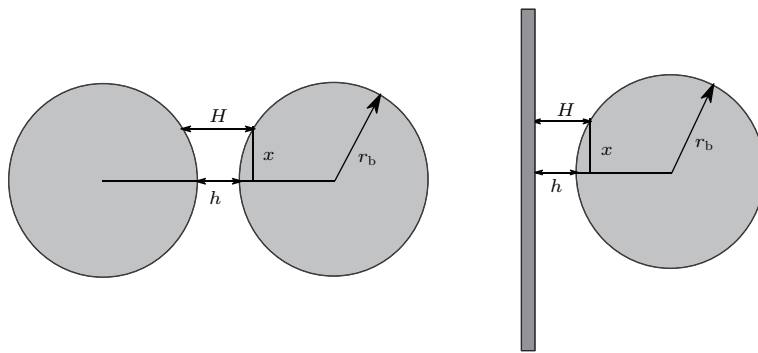


图 7 Derjaguin 近似计算中的相关长度量的定义

Fig. 7. The definition of respective lengths in the calculation under Derjaguin approximation.

5.3 小硬球液体的排空作用

如果小球之间也有硬球相互作用, 情况要复杂很多. 此时, 无法得到精确的解析公式. 现在我们给出一些近似结果^[47–50]. 首先考虑一个硬墙, 小球的直径为 $2r_s$, 显然, 小球球心离开硬墙的最近距离是 r_s , 也就是说, 在硬墙附近 r_s 的一层内, 小球的密度为 0, 这个层是硬墙的排空层. 因小球之间的距离最小为 $2r_s$, 这意味着小球本身也有一个厚度为 r_s 的排空层. 当小球与墙之间相距为 x 时, 如果 $x \geq 3r_s$, 则墙的排空层和小球的排空层没有重合, 如果 $x < 3r_s$, 由于小球的排空层与墙的排空层有重合, 于是就有一个排空体积, 导致排空相互作用. 这个排空体积可以求出为

$$v(x) = \frac{\pi}{3} (16r_s^3 - 12r_s^2(x - r_s) + (x - r_s)^3),$$
 这就给出了一个对于小球的势 $U(x) = -n_s k_B T v(x)$, 在这个势的作用下, 小球的密度分布为

$$n(x) = n_s e^{-U(x)/k_B T} = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq r_s, \\ n_s(1 + n_s v(x)), & r_s < x < 3r_s, \\ n_s, & x \geq 3r_s, \end{cases}$$

n_s 是远离硬墙处的均匀体密度. 这里的计算只保留到 n_s 一级修正, 高阶修正的计算要繁复很多^[51].

现在考虑两个相距为 h 的硬墙, 分别位于 $x = 0$ 和 $x = h$, 在最低阶的近似下, 墙内的密度是两个墙的影响的相加,

$$n(x) = n_s(1 + n_s v(x) + n_s v(h - x)).$$

对于硬球系统, 墙受到的压强由接触密度给出^[52,53], $p = n_c k_B T$, n_c 为接触密度, 即硬球能

够到达硬墙最近处的密度. 这样, 两墙之间单位面积的排空力为墙内外的压强之差, 由内外的接触密度 n_{ci} 和 n_{co} 确定.

$$f = k_B T(n_{ci} - n_{co}).$$

若两个墙的间距 $h > 4r_s$, 则 $f = 0$, 若 $h < 2r_s$, 则内部的密度为零; 在 $2r_s \leq h \leq 4r_s$ 时, 两个墙的排空效应在接触处有叠加, 墙内的接触密度为

$$n_{ci} = n_s + n_s \frac{\pi}{3} (32r_s^3 - 12r_s^2(h - 2r_s) + (h - 2r_s)^3).$$

由此得到两墙之间单位面积的排空力为

$$\frac{f(h)}{n_s k_B T} = \begin{cases} -\left(1 + n_s \frac{16\pi}{3} r_s^3\right), & h < 2r_s, \\ n_s \frac{\pi}{3} (16r_s^3 - 12r_s^2(h - 2r_s) + (h - 2r_s)^3), & 2r_s \leq h \leq 4r_s, \\ 0, & h > 4r_s. \end{cases} \quad (25)$$

用 s 硬球的体积密度 $\phi_s = \frac{4\pi r_s^3}{4} n_s$ 表示, 上式可以写为

$$\frac{f(h)}{n_s k_B T} = \begin{cases} -(1 + 4\phi_s), & h < 2r_s, \\ \phi_s (4 - 6\lambda + 2\lambda^3), & 2r_s \leq h \leq 4r_s, \\ 0, & h > 4r_s, \end{cases} \quad (26)$$

其中 $\lambda = \frac{h - 2r_s}{2r_s}$, $h = 0$ 对应于 $\lambda = -1$, $h = 4r_s$ 对应于 $\lambda = 1$. 而排空势则由上式积分得到

$$U(h) = \int_h^{4r_s} f(h) dh.$$

简单计算给出

$$\frac{U(h)}{n_s k_B T} = \begin{cases} 2r_s \left(1 + \frac{3}{2}\phi_s + 4\phi_s \lambda\right), & h < 2r_s, \\ r_s \phi_s (3 - 8\lambda + 6\lambda^2 - \lambda^4), & 2r_s \leq h \leq 4r_s, \\ 0, & h > 4r_s. \end{cases} \quad (27)$$

利用这个结果和 Derjaguin 近似, 通过简单的积分得到两个半径为 r_b 的大球之间的排空势是

$$\frac{U(h)}{n_s k_B T} = \begin{cases} -\frac{3}{2} \frac{r_b}{r_s} \left[\lambda^2 + \frac{\phi_s}{5} (20\lambda^2 + 15\lambda - 4) \right], & 0 \leq h < 2r_s, \\ \frac{3}{10} \phi_s^2 \frac{r_b}{r_s} [\lambda^5 - 10\lambda^3 + 20\lambda^2 - 15\lambda + 4], & 2r_s \leq h < 4r_s, \\ 0, & h \geq 4r_s. \end{cases} \quad (28)$$

5.4 细棒液体的排空相互作用

由长度为 l , 半径趋于零的胶体颗粒构成的胶体, 其排空相互作用也可以比较容易地计算出来 [37, 54–56]. 当细棒的中心离开一个硬墙超过 $l/2$ 时, 硬墙对于细棒没有直接影响, 而忽略细棒的有限直径时, 细棒系统可看成是理想气体, 从而硬墙对于细棒也没有间接的影响. 当距离小于 $l/2$ 时, 细棒的取向受到限制, 即硬墙对于细棒颗粒有排空作用. 如图 8 所示, 限制的角度对应颗粒密度的减少, 简单计算给出硬墙附近细棒颗粒的密度为

$$n(x) = n_r \frac{2x}{l},$$

式中 n_r 为远离硬墙时细棒的体密度. 由此, 当两个硬墙的距离 $h < l$ 时, 墙内的密度为 $n_r(h/l)$, 由此

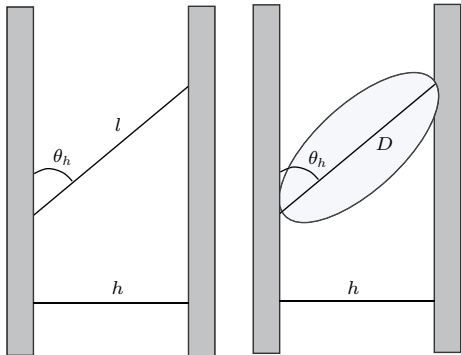


图 8 两个硬墙之间的细棒和薄盘

Fig. 8. The thin rod and the thin disk confined between two hard walls.

得到单位面积的排空力

$$f = \begin{cases} -n_r k_B T (1 - h/l), & 0 < h < l, \\ 0, & h \geq l. \end{cases}$$

对上式积分, 得到单位面积的排空势

$$\frac{U(h)}{n_r k_B T} = \begin{cases} -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{h}{l}\right)^2, & 0 < h < l, \\ 0, & h \geq l. \end{cases}$$

利用 Derjaguin 近似, 积分得到两个半径为 r_b 的硬球在细棒胶体中的排空势为

$$\frac{U(h)}{n_r k_B T} = \begin{cases} -\frac{1}{6} \pi r_b l^2 \left(1 - \frac{h}{l}\right)^3, & 0 < h < l, \\ 0, & h \geq l. \end{cases} \quad (29)$$

n_r^3 的情形文献 [56] 做了计算.

5.5 薄盘胶体的排空相互作用

比细棒略为复杂一点的系统是由直径为 D 的薄圆盘颗粒构成的胶体 [57–60], 圆盘的厚度忽略不计. 当薄圆盘离开硬墙的距离小于 $D/2$ 时, 圆盘的方位受到限制, 有排空作用. 如图 8 所示, 对于一对平行的硬墙, 若相距为 $h < D$, 则硬墙内圆盘的密度可简单求出为

$$n(x) = n_d \left[1 - \sqrt{1 - (h/D)^2}\right],$$

n_d 为薄盘的体密度. 这样, 单位面积的排空力为

$$f(h) = -n_d k_B T \sqrt{1 - (h/D)^2}.$$

对上式积分, 求得 $h < D$ 时的排空势 [59]

$$\frac{U(h)}{n_d k_B T} = -\frac{D}{2} \left[\frac{\pi}{2} - \frac{h}{D} \sqrt{1 - \left(\frac{h}{D}\right)^2} - \arcsin \left(\frac{h}{D}\right) \right], \quad (30)$$

当 $h \geq D$ 时, 排空势为 0.

在 Derjaguin 近似下, 直接计算得到两个处于硬薄盘胶体中的球面相距为 $h < D$ 、半径为 r_b 的硬球之间的排空势是

$$\frac{U(h)}{n_d k_B T} = -\frac{\pi}{3} r_b D^2 \left[-\frac{3\pi}{4} \frac{h}{D} + \frac{3}{2} \frac{h}{D} \arcsin \left(\frac{h}{D}\right) + \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{h}{D}\right)^2\right) \sqrt{1 - \left(\frac{h}{D}\right)^2} \right], \quad (31)$$

当 $h \geq D$ 时, 排空势为 0.

6 总 结

本文简单介绍了胶体悬浮系统、范德瓦尔斯相互作用及其胶体的稳定性. 在此基础上, 给出了排空相互作用的图像、等效相互作用的一般概念, 然后比较详细地介绍了计算硬球排空相互作用的几个实用方法, 并介绍了若干近似解析公式.

限于篇幅, 没有讨论计算的细节和公式的推导, 也没有给出大量的计算和测量结果. 为了方便有兴趣深入了解的读者, 特别选择给出了较为完整的参考文献. 但需要强调的是, 这里的参考文献仅限于对本文的支持和补充, 而不是对于胶体排空相互作用相关文献的完整罗列. 大量的重要文献并没有列入, 一个对于整个课题的完整总结已经远远超出本文的目的.

参考文献

- [1] Graham T 1861 *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **151** 183
- [2] Brown R 1828 *Philosophical Magazine Series 2* **4** 161
- [3] Einstein A 1905 *Annalen der Physik* **17** 549
- [4] Matijevic E 1986 *Langmuir* **2** 12
- [5] Matijevic E 1994 *Langmuir* **10** 8
- [6] Snoeks E, van Blaaderen A, van Dillen T, van Kats C M, Brongersma M L, Polman A 2000 *Adv. Mater.* **12** 1511
- [7] Hong L, Jiang S, Granick S 2006 *Langmuir* **22** 9495
- [8] Jiang S, Chen Q, Tripathy M, Luijten E, Schweizer K S, Granick S 2010 *Adv. Mater.* **22** 1060
- [9] Pusey P N (In Hansen J P, Levesque D, Zinn-Justin J editors) 1991 *Liquids, Freezing and Glass Transition. II*, chapter 10 (Amsterdam: North-Holland) p763
- [10] Dhont J K G 1996 *An Introduction to Dynamics of Colloids. Studies in Interface Science* (Amsterdam: Elsevier Science)
- [11] Nägele G 1996 *Phys. Reports* **272** 215
- [12] Klein R 1997 *The Physics of Complex Systems* (In Malmace F, Stanley H E, Ed.) (Amsterdam: IOS Press) pp301–345
- [13] Likos C N 2001 *Phys. Reports* **348** 267
- [14] Hansen J, McDonald I R 2013 *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter* (New York: Academic Press)
- [15] Lekkerkerker H N W, Tuinier R 2011 *Colloids and the Depletion Interaction* (Heidelberg: Springer)
- [16] Derjaguin B V, Landau L 1941 *Acta Physicochim. URSS* **14** 633
- [17] Verwey E F, Overbeek J T G 1948 *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Amsterdam: Elsevier)
- [18] London F 1930 *Z. Phys. Chem.* **11** 222
- [19] Eisenschitz R, London F 1930 *Zeitschrift für Physik* **60** 491
- [20] Israelachvili J N 2011 *Intermolecular and Surface Forces* (3rd Ed.) (New York: Academic Press)
- [21] Asakura S, Oosawa F 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1255
- [22] Vrij A 1976 *Pure Appl. Chem.* **48** 471
- [23] Dinsmore A D, Warren P B, Poon W C K, Yodh A G 1997 *EPL* **40** 337
- [24] Bartlett P, Ottewill R H, Pusey P N 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3801
- [25] Eldridge M D, Madden P A, Frenkel D 1993 *Molec. Phys.* **79** 105
- [26] Dinsmore A D, Yodh A G, Pine D J 1996 *Nature* **383** 239
- [27] Onsager L 1933 *Chem. Rev.* **13** 73
- [28] Onsager L 1949 *Ann. NY Acad. Sci.* **51** 627
- [29] Attard P 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3083
- [30] Götzelmann B, Evans R, Dietrich S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 6785
- [31] Bennett C H 1976 *J. Comp. Phys.* **22** 245
- [32] Allen M P, Tildesley D J 1994 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press)
- [33] Li W H, Xue S, Ma H R 2001 *J. Shanghai Jiao Tong Univ.* **E-6** 126
- [34] Li W H, Ma H R 2002 *Phys. Rev. E* **66** 061407
- [35] Li W H, Ma H R 2003 *Eur. Phys. J. E* **12** 321
- [36] Li W H, Ma H R 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 585
- [37] Li W H, Yang T, Ma H R 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 044910
- [38] Wang F G, Landau D P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2050
- [39] Wang F G, Landau D P 2001 *Phys. Rev. E* **64** 056101
- [40] Miao H, Li Y, Ma H R 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 154904
- [41] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [42] Mermin N D 1965 *Phys. Rev.* **137** A1441
- [43] Rosenfeld Y 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 980
- [44] Kierlik E, Rosinberg M L 1990 *Phys. Rev. A* **42** 3382
- [45] Tarazona P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 694
- [46] Derjaguin B 1934 *Kolloid-Zeitschrift* **69** 155
- [47] Glandt E D 1980 *J. Colloid Interf. Sci.* **77** 512
- [48] Mao Y, Cates M E, Lekkerkerker H N W 1995 *Physica A* **222** 10
- [49] Walz J Y, Sharma A 1994 *J. Colloid Interf. Sci.* **168** 485
- [50] Biben T, Bladon P, Frenkel D 1996 *J. Phys. Condensed Mat.* **8** 10799
- [51] Fisher I Z 1964 *Statistical Theory of Liquids* (Chicago: The University of Chicago Press)
- [52] Henderson J R 1986 *Molec. Phys.* **59** 89
- [53] Holyst R 1989 *Molec. Phys.* **68** 391
- [54] Asakura S, Oosawa F 1958 *J. Polym. Sci.* **33** 183
- [55] Mao Y, Cates M E, Lekkerkerker H N W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4548
- [56] Mao Y, Cates M E, Lekkerkerker H N W 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 3721
- [57] Mao Y, Bladon P, Lekkerkerker H N W, Cates M E 1997 *Molec. Phys.* **92** 151
- [58] Piech M, Walz J Y 2000 *J. Colloid Interf. Sci.* **232** 86
- [59] Oversteegen S M, Lekkerkerker H N W 2004 *Physica A* **341** 23
- [60] Henderson J R 2002 *Physica A* **313** 321

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Theory and calculations of colloidal depletion interaction*

Ma Hong-Ru¹⁾²⁾†

1) (School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

2) (Key Laboratory of Artificial Structures and Quantum Control (Ministry of Education), Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

(Received 13 July 2016; revised manuscript received 12 August 2016)

Abstract

Colloidal suspension is composed of particles with sizes between 1 nm and 1 μm , suspended in liquid phase. The interaction between the particles consists of a hard core repulsive interaction and other kinds of repulsive and attractive interactions. Hard interaction forbids the particles from occupying the same places, resulting in a depletion effect. When big colloid particles are immersed in a colloid of small particles, each big particle has a depletion layer where the small particles cannot enter due to the hard interaction. The depletion layers of two big particles overlap when they are close enough so that extra free volume of the small particles increases and therefore the entropy of the small particles increase, thus an effective interaction between big particles is induced. This effective interaction is the so-called depletion interaction. In this review the concepts and an intuitive explanation of depletion interaction of colloidal suspensions are presented. The numerical calculation methods, including the acceptance ratio method, Wang-Landau-type method, and density functional theory method, are briefly reviewed. Several useful analytic approximations are presented. Starting from the depletion interaction between two flat plates, the Derjaguin approximation is introduced through the Asakura-Oosawa model. With this approximation, the approximate formulas of depletion interaction between two hard spheres, between a hard sphere and a hard wall, and between a hard sphere and curved hard walls in a small hard sphere colloid are derived. The depletion interaction between two hard spheres in a thin rod colloid and a thin disk colloid are also derived in the Derjaguin approximation.

Keywords: colloids, depletion interaction

PACS: 47.57.J-, 47.57.E-, 83.80.Hj

DOI: 10.7498/aps.65.184701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11304169).

† Corresponding author. E-mail: hrma@sjtu.edu.cn