

受限混合物溶剂中胶粒的 耗尽势及吸附稳定性

康艳霜¹, 孙宗利², 檀姗姗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)

摘要 基于密度泛函理论和 Yvon-Born-Green 方程得到了胶粒耗尽势的表达式. 采用密度泛函理论计算了单壁附近和平行狭缝中的混合物溶剂中胶粒的耗尽势及其在单壁处的吸附稳定性. 研究表明, 不同溶剂组分的体积分数和粒子尺寸比等因素对胶粒耗尽势的强度、力程和周期均可产生显著影响, 胶粒在单壁附近的吸附稳定性与溶剂粒子尺寸比和体积分数密切相关. 此外, 对受限于平行狭缝的胶体悬浮液, 胶粒的耗尽势阱还可随粒子尺寸比和缝宽呈振荡趋势变化.

关键词 混合物; 耗尽势; 密度泛函理论; 吸附稳定性; 耗尽势阱

中图分类号 O641 **文献标志码** A

耗尽势是软物质物理中的基本问题^[1]. 在流体的相关研究中, 耗尽机制与体系的相态结构及其转变均存在密切关联. Asakura 和 Oosawa^[2]在其先驱性工作(AO模型)中指出, 在胶体溶液中, 2个胶粒排空体积的交叠导致其两侧压力的不对称性, 进而引起二者间的有效吸引作用. 在诸如胶体悬浮液、聚合物溶液等多组分体系中, 溶质粒子间的有效相互作用可通过将体系哈密顿在相空间内对溶剂粒子自由度积分来获取. 该有效作用不仅可使体系中的多标度问题得以简化, 还可为解析处理实际体系中的相关问题提供可能. 不仅如此, 耗尽势还被广泛用于理解自组装^[3,4]、相分离^[5,6]、DNA 缩合行为^[7]、蛋白质结晶^[8,9]及新型材料制备^[10,11]等方面. 由此可见, 耗尽势已成为研究生物体系及工业制备过程中相关问题的基本出发点^[12-17].

目前, 除 AO 模型外, 有关耗尽势的理论研究方法还有自洽场理论^[18]、积分方程理论^[19-22]、密度泛函理论^[23-27]和计算机模拟^[28-31]等. 其中, Roth 等^[23]在统计系综理论的框架内, 将胶粒的耗尽势 $W(\mathbf{r})$ 表达为胶粒分别处于 \mathbf{r} 处和 $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ 处时体系巨势的差值, 进一步根据势分布定理(PDT)^[32], 将其表达为单体直接关联函数分别在体相和非均匀相中的差值. 结合密度泛函理论(DFT), 该方案已被广泛用于研究胶粒处于硬球流体^[26,33,34]、非硬球流体^[35,36]及楔形空间^[37]等不同体系中的有效相互作用.

目前, 胶体悬浮液中胶粒耗尽势的相关研究大都集中于单组分溶剂体系, 而混合物溶剂中胶粒耗尽势的报道却相对较少^[38-40]. 研究表明, 不同溶剂组分间的关联效应可有效调控体系的相态结构. 因此, 混合物溶剂中胶粒间的耗尽势特征将不同于单组分溶剂. 本文采用密度泛函理论, 分别研究了单壁附近和平行狭缝中浸于两组分混合物溶剂中的胶粒耗尽势及相关因素的影响; 基于耗尽势的计算结果, 分析和讨论了胶粒在单壁附近和平行狭缝中的吸附稳定性. 为深入理解耗尽势的力学本质, 首先基于 DFT 和 Yvon-Born-Green(YBG)方程^[41]对多组分溶剂中两胶粒间的耗尽势进行了计算.

1 基于密度泛函理论的两胶粒间耗尽势

假定体系由 3 种硬球组分构成, 其中组分 $v=b, m$ 和 s 的直径分别为 σ_b, σ_m 和 σ_s . 因此, 各组分

收稿日期: 2017-05-26. 网络出版日期: 2017-11-21.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21503077)、中央高校基本科研业务费(批准号: 2016MS156)、河北省科技计划项目(批准号: 13213704)和河北农业大学青年教师境外研修项目资助.

联系人简介: 康艳霜, 女, 讲师, 主要从事经典流体的统计理论研究. E-mail: kang_yanshuang@163.com

孙宗利, 男, 博士, 副教授, 主要从事经典和量子流体的统计理论研究. E-mail: sunzl@ncepu.edu.cn

粒子间的两体作用可由硬球势描述:

$$\varphi_{ij}(r) = \begin{cases} 0, & r > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ \infty, & \text{其它情况} \end{cases} \quad (1)$$

为不失一般性,首先计算体相混合物溶剂(组分 m 和 s)中 2 个胶粒(组分 b)间的耗尽势. 根据测试粒子的方法,将其中一个胶粒视为外势,另一胶粒视为测试粒子. 统计力学结果表明,体系的巨势(Ω)与各热力学量之间存在密切关联. 更重要的是,对于给定的外势 $V_v(\mathbf{r})$, Ω 通常可写为粒子密度函数 $\rho_v(\mathbf{r})$ 的泛函形式^[42]:

$$\Omega[\rho_v(\mathbf{r})] = F[\rho_v(\mathbf{r})] + \sum_v \int [V_v(\mathbf{r}) - \mu_v] \rho_v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

式中, $F[\rho_v(\mathbf{r})]$ 和 μ_v 分别为体系的内禀 Helmholtz 自由能和化学势. 基于变分原理, $\Omega[\rho_v(\mathbf{r})]$ 在体系的平衡态下取极小值. 据此可得:

$$V_v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho_v(\mathbf{r})]}{\delta \rho_v(\mathbf{r})} = \mu_v \quad (3)$$

此处, $F[\rho_v(\mathbf{r})]$ 可表示为理想气体部分和剩余部分之和,即 $F = F_{id} + F_{ex}$, 其中:

$$\beta F_{id}[\rho_v(\mathbf{r})] = \int \{ \ln[\lambda_v^3 \rho_v(\mathbf{r})] - 1 \} \rho_v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

式中, $\lambda_v = (h^2 \beta / 2\pi m_v)^{1/2}$ 为 de Broglie 热波长, $\beta = (k_B T)^{-1}$, h , k_B 和 T 分别为 Plank 常数、Boltzmann 常数和绝对温度.

1.1 两组分溶剂中两胶粒间的耗尽势

在流体的分布函数理论中,粒子关联可由直接关联函数 $c^{(n)}[\{\rho_v\}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n]$ 得到:

$$c^{(n)}[\{\rho_v\}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n] = - \frac{\delta F_{ex}[\rho_v(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \cdots \delta \rho(\mathbf{r}_n)} \quad (5)$$

对式(3)求梯度并基于式(5)可得胶粒密度函数和关联函数所满足的 YBG 方程^[43]:

$$\beta^{-1} \nabla \ln \rho_b(\mathbf{r}) + \nabla V_b(\mathbf{r}) = \beta^{-1} \nabla c_b^{(1)}[\{\rho_v\}; \mathbf{r}] \quad (6)$$

可见,式(6)阐明了测试粒子处于 \mathbf{r} 处时应满足的力学平衡条件,即等号左侧两项分别为动能和外势的贡献,而右侧为粒子间关联所导致的有效作用力,即耗尽力.

对多组分混合物体系而言, $c_b^{(1)}[\{\rho_v\}; \mathbf{r}]$ 不仅包含同组分中粒子间关联,还涉及不同组分中粒子间关联. 更重要的是,体相溶剂中 $c_b^{(1)}[\{\rho_v\}; \mathbf{r}]$ 仅与胶粒间相对位置有关. 鉴于此,当各组分粒子间作用势为球对称时,两胶粒间的耗尽势可表达为

$$\beta W(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}}^{\infty} \nabla c_b^{(1)}[\{\rho_v(\mathbf{r})\}; \mathbf{r}] \cdot d\mathbf{r} \quad (7)$$

即测试粒子在 \mathbf{r} 处的耗尽势等于将该粒子由 \mathbf{r} 处移至 $\mathbf{r} = \infty$ (即体相溶剂 $\{\rho_v^{bulk}\}$) 过程中耗尽力所做的功. 需说明的是,式(7)中已选 $W(\mathbf{r} = \infty)$ 为耗尽势的零点. 进一步计算:

$$\begin{aligned} \beta W(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbf{r}}^{\infty} \frac{\partial c_b^{(1)}[\{\rho_v(\mathbf{r})\}; \mathbf{r}]}{\partial r} dr \\ &= c_b^{(1)}[\{\rho_v^{bulk}\}; \infty] - c_b^{(1)}[\{\rho_v(\mathbf{r})\}; \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (8)$$

由此可见,式(7)中的耗尽势与 Roth 等^[23]的定义一致. 此处, $c_b^{(1)}[\{\rho_v(\mathbf{r})\}; \mathbf{r}]$ 和 $c_b^{(1)}[\{\rho_v^{bulk}\}; \infty]$ 分别为测试粒子处于 \mathbf{r} 和 ∞ 处的直接关联函数.

1.2 耗尽势的密度泛函理论表达式

众所周知,实际体系中剩余部分 $F_{ex}[\rho_v(\mathbf{r})]$ 通常无法予以精确描述,故需借助相应的近似. 对硬球流体及其混合物而言,基本测度理论(MFMT)及其改进版本已成为相关研究的基本出发点^[44,45]. 根据改进的 MFMT, $F_{ex}[\rho_v(\mathbf{r})]$ 可表达为

$$\beta F_{ex}[\rho_v(\mathbf{r})] = \int \Phi[n_\alpha(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (9)$$

其中, 剩余自由能密度泛函 $\Phi[n_\alpha(\mathbf{r})]$ 可表达为

$$\Phi = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_{II}}{1 - n_3} + \left[n_3 \ln(1 - n_3) + \frac{n_3^2}{(1 - n_3)^2} \right] \frac{n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_{II}^2}{36\pi n_3^3} \quad (10)$$

式中, 权重密度 $n_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_\nu n_\alpha^{(\nu)}(\mathbf{r})$, 这里 $\alpha = 0, 1, 2, 3, I, II$, 且

$$n_\alpha^{(\nu)}(\mathbf{r}) = \int \rho_\nu(\mathbf{r}) \omega_\nu^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

其中, 权重函数 $\omega_\nu^{(\alpha)}(r-r')$ 及其相关计算可参考文献[45]. 基于 MFMT, 不难计算胶粒分别在非均匀相和体相溶剂中的直接关联函数. 其中:

$$c_b^{(1)}[\{\rho_\nu(\mathbf{r})\}; \mathbf{r}] = \sum_\alpha \int \frac{\partial \Phi[n_\alpha]}{\partial n_\alpha} \omega_b^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (11)$$

在体相中, 自由能密度 $\Phi[n_\alpha^{\text{bulk}}]$ 中 2 个矢量权重密度 \mathbf{n}_I 和 \mathbf{n}_{II} 消失. 由此可得:

$$c_b^{(1)}[\{\rho_\nu^{\text{bulk}}\}; \infty] = \sum_{\alpha=0,1,2,3} \frac{\partial \Phi[n_\alpha^{\text{bulk}}]}{\partial n_\alpha^{\text{bulk}}} \frac{\partial n_\alpha^{\text{bulk}}}{\partial \rho_b^{\text{bulk}}} \quad (12)$$

其中, 4 个非零的标量权重密度均可给出解析结果:

$$\begin{aligned} n_0^{\text{bulk}} &= \sum n_0^{\nu, \text{bulk}} = \sum \rho_\nu^{\text{bulk}}, & n_1^{\text{bulk}} &= \sum n_1^{\nu, \text{bulk}} = \sum \rho_\nu^{\text{bulk}} \sigma_\nu / 2, \\ n_2^{\text{bulk}} &= \sum n_2^{\nu, \text{bulk}} = \sum \rho_\nu^{\text{bulk}} \pi \sigma_\nu^2, & n_3^{\text{bulk}} &= \sum n_3^{\nu, \text{bulk}} = \sum \rho_\nu^{\text{bulk}} \pi \sigma_\nu^3 / 6 \end{aligned} \quad (13)$$

由此可见, 数值求解式(3)可得组分 s 和 m 的密度分布, 进一步结合式(8), (11)和(12)便可计算胶粒在 \mathbf{r} 处的耗尽势.

1.3 不同溶剂组分对耗尽势的贡献

在混合物溶剂中, 除各溶剂组分会对胶粒耗尽势产生贡献外, 不同溶剂组分间的关联效应也将对胶粒耗尽势产生影响. 因此, 混合物溶剂中的胶粒耗尽势要比单组分溶剂的情况复杂. 故可将胶粒耗尽势 $W(\mathbf{r})$ 表达为如下 3 部分之和:

$$W(\mathbf{r}) = W_s(\mathbf{r}) + W_m(\mathbf{r}) + W_{\text{int}}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

式中: $W_s(\mathbf{r})$ 和 $W_m(\mathbf{r})$ 分别为溶剂中组分 s 和 m 对耗尽势的贡献; $W_{\text{int}}(\mathbf{r})$ 为 2 种溶剂组分间关联效应的贡献. 此处源自单独组分 ν 的贡献为

$$\beta W_\nu(\mathbf{r}) = c_b^{(1)}[\rho_\nu^{\text{bulk}}; \infty] - c_b^{(1)}[\rho_\nu(\mathbf{r}); \mathbf{r}] \quad (15)$$

式中, $c_b^{(1)}[\rho_\nu(\mathbf{r}); \mathbf{r}]$ 和 $c_b^{(1)}[\rho_\nu^{\text{bulk}}; \infty]$ 为在单独组分 ν 溶剂中的相应结果.

$$c_b^{(1)}[\rho_\nu(\mathbf{r}); \mathbf{r}] = \sum_\alpha \int \frac{\partial \Phi[n_\alpha^{(\nu)}]}{\partial n_\alpha^{(\nu)}} \omega_b^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (16)$$

$$c_b^{(1)}[\rho_\nu^{\text{bulk}}; \infty] = \sum_{\alpha=0,1,2,3} \frac{\partial \Phi[n_\alpha^{\nu, \text{bulk}}]}{\partial n_\alpha^{\nu, \text{bulk}}} \frac{\partial n_\alpha^{\nu, \text{bulk}}}{\partial \rho_b^{\text{bulk}}} \quad (17)$$

此外, 两溶剂组分间关联效应对耗尽势的贡献为

$$\beta W_{\text{int}}(\mathbf{r}) = c_{b, \text{int}}^{(1)}[\{\rho_\nu^{\text{bulk}}\}; \infty] - c_{b, \text{int}}^{(1)}[\{\rho_\nu(\mathbf{r})\}; \mathbf{r}] \quad (18)$$

其中,

$$c_{b, \text{int}}^{(1)}[\{\rho_\nu(\mathbf{r})\}; \mathbf{r}] = \sum_\alpha \int \frac{\partial \Phi_{\text{int}}[n_\alpha]}{\partial n_\alpha} \omega_b^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (19)$$

$$c_{b, \text{int}}^{(1)}[\{\rho_\nu^{\text{bulk}}\}; \infty] = \sum_{\alpha=0,1,2,3} \frac{\partial \Phi_{\text{int}}[n_\alpha^{\text{bulk}}]}{\partial n_\alpha^{\text{bulk}}} \frac{\partial n_\alpha^{\text{bulk}}}{\partial \rho_b^{\text{bulk}}} \quad (20)$$

式中, $\Phi_{\text{int}}[n_\alpha] \equiv \Phi[n_\alpha] - \Phi[n_\alpha^{(s)}] - \Phi[n_\alpha^{(m)}]$ 为 2 种溶剂组分间的关联效应对体系自由能密度的贡献, 且 $\Phi[n_\alpha^{(s)}]$ 和 $\Phi[n_\alpha^{(m)}]$ 分别为单独的组分 s 和 m 对自由能密度的贡献. 需指明的是, 自由能密度 $\Phi[n_\alpha^{(s)}]$ 和 $\Phi[n_\alpha^{(m)}]$ 均应具有式(10)的泛函形式, 但其中权重密度的计算应采用不同的权重函数.

2 结果与讨论

为检验数值计算结果,首先计算浸于单组分溶剂(组分 s)中的 2 个胶粒(组分 b)间的耗尽势,并将其与 Monte-Carlo 模拟结果^[23]进行比较. 计算中选取胶粒与溶剂粒子的尺寸比为 $R_{bs} \equiv \sigma_b / \sigma_s = 10$, 结果如图 1 所示. 图中, $z^* = (r - \sigma_b) / \sigma_s$ 为 2 个胶粒边缘的约化间距,且 r 为 2 个胶粒的中心间距. 对比结果表明,当 ρ_s^{bulk} 取不同值时,基于式(8), (11)和(12)计算所得结果均与模拟结果相吻合.

据此,在后续计算中,将分别研究浸于混合物溶剂中的胶粒-单壁和胶粒-狭缝间的耗尽势及其相关性质. 其中单壁所提供外势 $[V_v^{\text{wall}}(z)]$ 和狭缝所提供的外势 $[V_v^{\text{slit}}(z)]$ 可分别表达为

$$V_v^{\text{wall}}(z) = \begin{cases} 0, & z > \frac{\sigma_v}{2} \\ \infty, & \text{其它情况} \end{cases}, \quad V_v^{\text{slit}}(z) = \begin{cases} 0, & H - \frac{\sigma_v}{2} > z > \frac{\sigma_v}{2} \\ \infty, & \text{其它情况} \end{cases} \quad (21)$$

为便于计算,定义如下无量纲参数:胶粒边缘与单壁的约化间距 $z^* = (z - \sigma_b/2) / \sigma_s$, 且 z 为以单壁为参考时胶粒的坐标,两溶剂组分的粒子尺寸比 $R_{ms} = \sigma_m / \sigma_s$, 组分 v 相对体积分数 $x_v = \eta_v / \eta_{\text{tot}}$. 其中,组分 v 的体积分数 $\eta_v = \rho_v^{\text{bulk}} \pi \sigma_v^3 / 6$, 且总体积分数 $\eta_{\text{tot}} = \eta_s + \eta_m$.

2.1 相对体积分数对胶粒-单壁耗尽势的影响

研究表明,浸于单组分溶剂中胶粒的耗尽势与溶剂粒子体积分数和胶粒-溶剂尺寸比等因素密切相关^[23]. 然而,当胶粒浸于混合物溶剂中时,组分 m 粒子的引入将改变体系的聚集态结构,进而影响胶粒-单壁耗尽势的大小及其规律. 为此,在给定 $\eta_{\text{tot}} = 0.3$, $R_{ms} = 4$ 和 $R_{bs} = 10$ 的条件下,计算了当 x_s 取不同数值时胶粒-单壁耗尽势及其各部分的贡献,结果如图 2 所示.

由图 2(A)可见,对于给定的 R_{ms} 和 η_{tot} , 组分 s 相对体积分数(x_s)对耗尽势的振幅和振荡周期均产生显著影响. 当 $x_s = 0(1)$ 时,溶剂仅由单独的组分 $m(s)$ 构成,此时耗尽势的振荡周期约为 $4\sigma_s$. 而且,随着 x_s 减小,振荡周期随之增大. 这表明耗尽势的振荡周期与 x_v 较大的溶剂组分的尺寸有关,且数值介于 2 种溶剂粒子尺寸之间.

由图 2(A)还可见,耗尽势的振幅随着 x_s 减小而减小,但其力程却随 x_s 减小而增大. 其原因在于:在给定 η_{tot} 的情况下,引入组分 m 将引起体系中的粒子总数减少,并导致可对胶粒耗尽势有贡献的粒子数目减少,进而在整体上削弱了耗尽势振幅. 这一削弱趋势在单壁接触位置尤为显著. 此外,组分 s 不仅会对胶粒(组分 b)耗尽势有贡献,其对组分 m 粒子也将产生耗尽作用,并使组分 m 粒子在单壁附近呈现层状聚集结构. 该层状结构会对胶粒产生背离单壁的有效作用力,进而削弱胶粒在单壁附近的耗尽势.

根据 Roth 等^[23]在单组分溶剂中的研究结果,耗尽势的力程取决于溶剂粒子的密度分布在空间上的渐进衰减. 在给定体积分数的条件下,溶剂粒子尺寸越大,体系衰减至体相所需的空间距离越大. 因此,随着溶剂中组分 m 相对体积分数 x_m 的增加,2 种溶剂组分密度衰减行为的空间叠加将导致胶粒耗尽力程的增大.

图 2(B)~(D)分别给出胶粒-单壁耗尽势来自不同贡献的结果. 对比图 2(B)和(C)可发现,增大组分 v 粒子的体积分数将增强该组分对胶粒-单壁耗尽势的贡献 $W_v(\mathbf{r})$. 然而,图 2(D)结果却表明,组分 s 和 m 的体积分数变化对关联贡献 $W_{\text{im}}(\mathbf{r})$ 的影响相反,即 $\eta_s(\eta_m)$ 的增大将增强(削弱) $W_{\text{im}}(\mathbf{r})$ 的振荡幅度.

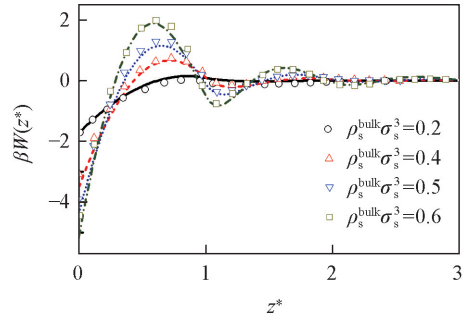


Fig.1 Comparison of calculated results with those from the Monte-Carlo simulation

The lines correspond the results from this work, while the symbols to those from Monte-Carlo simulation.

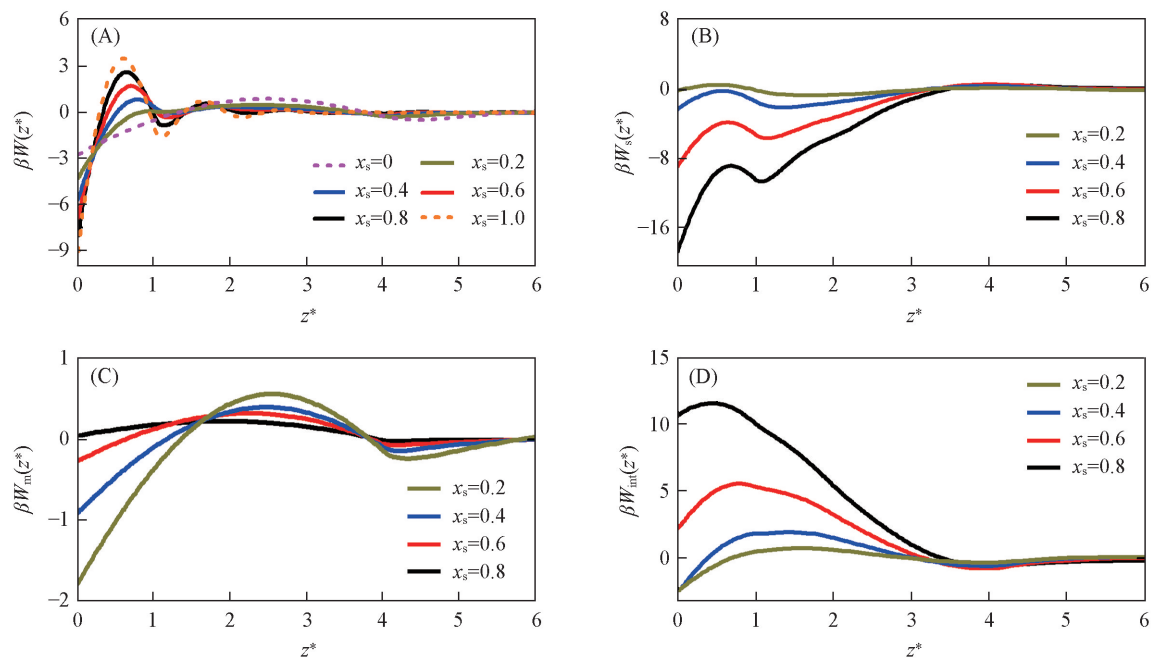


Fig.2 Depletion potential and its contributions between colloidal particle and the wall under different conditions of relative volume fraction x_s

(A) The results for the total depletion potential $W(z)$; (B)—(D) the contributions $W_s(z)$, $W_m(z)$ and $W_{int}(z)$, respectively.

2.2 溶剂粒子尺寸比对胶粒-单壁耗尽势的影响

在单组分溶剂中,胶粒-溶剂尺寸比是影响胶粒耗尽势的关键因素,据此可知,混合物溶剂中的胶粒耗尽势应与每种溶剂组分的尺寸均有关联。为理解溶剂粒子尺寸比对胶粒-单壁耗尽势的影响,在给定 $R_{bs} = 10$, $\eta_{tot} = 0.3$ 和 $x_s = 0.5$ 的条件下,计算并研究了 σ_m 取不同值时的胶粒-单壁耗尽势。计算结果如图 3 所示。

对比图 3(A) 结果发现,在给定上述参数的情况下, R_{ms} 对单壁附近耗尽势的影响并不显著。然而,

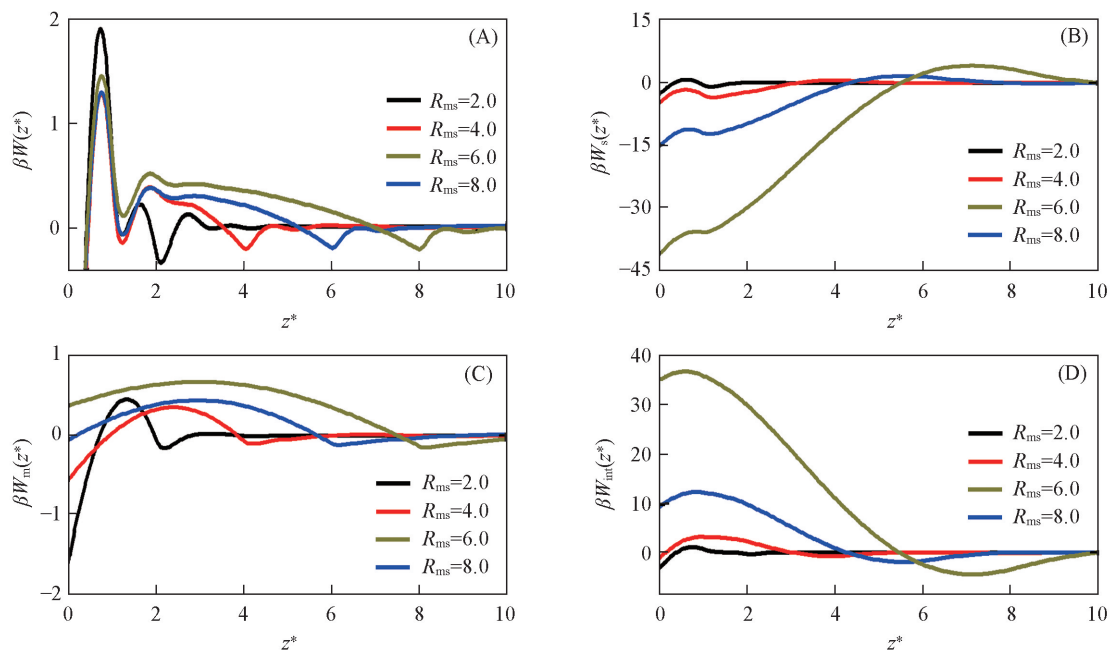


Fig.3 Depletion potential and its contributions between colloidal particle and the wall under different conditions of size ratio R_{ms}

(A) The results for the total depletion potential $W(z)$; (B)—(D) the contributions $W_s(z)$, $W_m(z)$ and $W_{int}(z)$, respectively.

在距单壁较远的区域内，胶粒耗尽势的力程和性质却因 R_{ms} 呈现不同特征。(1) 当 R_{ms} 较小时，曲线 $\beta W(z^*) \sim z^*$ 呈现显著的振荡趋势，且其振幅衰减较快。与此相反，当 R_{ms} 较大时，曲线的振荡趋势减弱，但其衰减较慢。(2) 当 $z^* = R_{ms}$ 时，胶粒耗尽势将发生排斥-吸引转变。该转变应主要归因于组分 m 对耗尽势的贡献，如图 3(C) 所示。

图 3(B)~(D) 结果表明，当 R_{ms} 取不同值时， W_v 和 W_{im} 等各部分贡献在短程范围内均表现为吸引作用。然而，当 R_{ms} 足够大时，长程范围内 W_m 和 W_s 所呈现的相反趋势表明了二者在胶粒耗尽势中存在竞争机制，即在长程区域，组分 s 有利于胶粒-单壁间的耗尽吸引，而组分 m 恰好相反。此外，图 3(D) 也表明，当 R_{ms} 足够大时，2 个溶剂组分间关联效应在长程范围内也与组分 s 形成竞争，进而削弱胶粒-单壁间有效吸引作用。

2.3 平行狭缝中胶粒的耗尽势

当胶体悬浮液受限于平行狭缝时，由于溶剂粒子的非均匀分布，胶粒将同时受到源于两壁的耗尽作用。此时，胶粒的耗尽势将呈现不同于单壁情况时的特征。为此，计算了受限于平行狭缝中，且浸于两组分混合物溶剂中的胶粒耗尽势及其随缝宽 H 的变化规律，结果如图 4 所示。

当缝宽 H 较小时，各溶剂组分在狭缝中均不会出现体相结构。为描述胶粒处于不同位置时耗尽势的相对大小，计算中选取胶粒处于狭缝中心时的耗尽势为零点。此外，为表征狭缝中胶粒耗尽势的空间分布对称性，图 4 中胶粒位置 z 也以狭缝中心为参考，且将其约化为： $z' = z/\sigma_s$ 。在图 4 的计算中，给定如下参数： $\eta_{tot} = 0.3$ ， $R_{ms} = 4$ ， $R_{bs} = 10$ 和 $x_s = 0.8$ 。图 4(A) 表明，当 H 取不同值时，胶粒耗尽势 W 在狭缝中呈对称分布，而两壁附近的耗尽力却呈等大反向的反对称分布，且指向各壁。

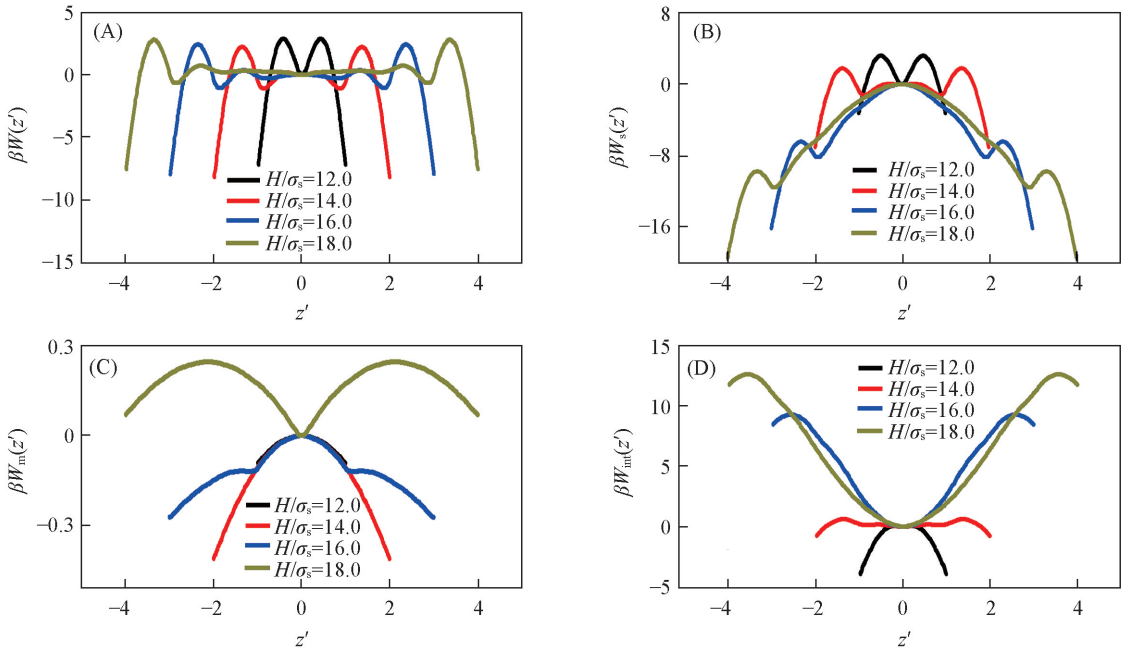


Fig.4 Depletion potential and its contributions between colloidal particle and the slit pore under different conditions of pore width H

(A) The results for the total depletion potential $W(z)$; (B)–(D) the contributions $W_s(z)$, $W_m(z)$ and $W_{im}(z)$, respectively.

不仅如此， W_v 和 W_{im} 等各部分贡献也均呈对称分布，如图 4(B)~(D) 所示。这应归因于溶剂粒子的密度分布在狭缝中的对称分布。此外，对比 H 取不同值时的结果可知，源自各部分贡献的耗尽势在左(右)壁附近均呈上升(下降)趋势。然而，其各部分贡献在 $z'=0$ 附近的变化规律却不一致。

进一步对比图 2(A) 和图 4(A) 发现，当 H 较大时，狭缝中胶粒的耗尽势是 2 个单壁附近耗尽势的叠加，且在 $z'=0$ 的附近区域趋于零。这源于该区域内溶剂粒子的体相分布。然而，当 H 较小时，狭缝的限制效应将对耗尽势产生显著影响。该影响在 $z'=0$ 的附近区域尤为显著，并导致耗尽势在该区域呈现明显的振荡趋势。

2.4 混合物溶剂中胶粒的吸附稳定性

在受限的胶体悬浮液中,胶粒-单壁耗尽势使胶粒在单壁附近呈稳定的层状结构,并导致明显的吸附现象.此时,单壁附近胶粒的吸附稳定性可由其耗尽势阱 ΔW 予以表征:

$$\Delta W = W(z_m) - W(0^+) \quad (22)$$

式中, z_m 为单壁附近第 1 个耗尽势极大值的位置. 据此,为理解胶粒在受限溶剂中的吸附稳定性,分别在单壁附近和平行狭缝中计算并研究了胶粒的耗尽势阱 ΔW . 结果如图 5 和图 6 所示.

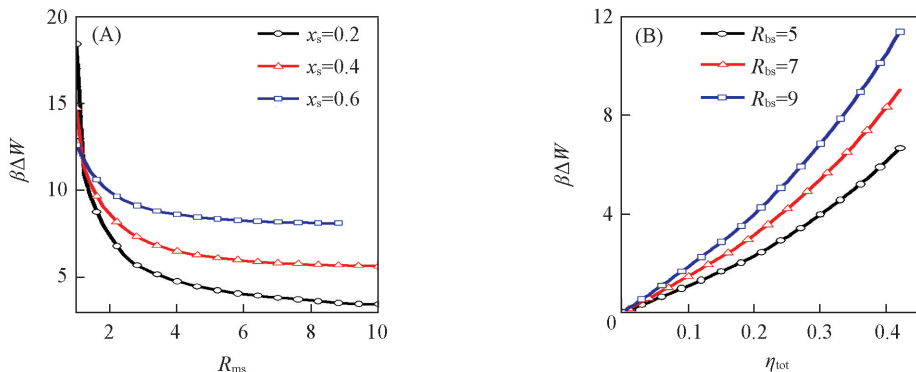


Fig.5 Near the single wall, the variation of depletion well ΔW with R_{ms} (A) and η_{tot} (B)

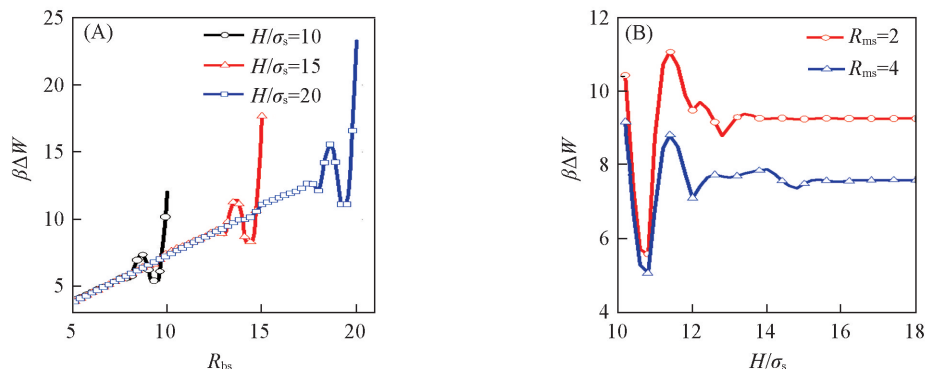


Fig.6 In the slit, the variation of depletion well ΔW with R_{bs} (A) and H/σ_s (B)

图 5(A) 计算了在单壁附近,溶剂粒子尺寸比 R_{ms} 对 ΔW 的影响. 计算中给定参数 $\eta_{tot}=0.3$ 和 $R_{bs}=10$. 计算结果表明,当 x_s 取不同值时,势阱深度均随 R_{ms} 的增大而单调减小. 同时表明 σ_m 的变大将削弱胶粒在单壁附近的吸附稳定性,且这种影响随 x_m 的增大而变得愈发显著. 图 5(B) 计算了在 $R_{ms}=4$ 和 $x_s=0.5$ 的条件下 η_{tot} 对胶粒稳定性的影响. 结果表明,当 R_{bs} 取不同值时,势阱 ΔW 均随 η_{tot} 的增大而单调增加. 表明溶剂粒子体积分数的变大有利于胶粒的吸附稳定性.

图 6(A) 在 $\eta_{tot}=0.3$, $R_{ms}=5$ 和 $x_s=0.5$ 的条件下,计算了平行狭缝中胶粒-溶剂尺寸比 R_{bs} 对胶粒稳定性的影响. 结果显示,当 R_{bs} 较小时, ΔW 随 R_{bs} 几乎呈线性增加趋势. 而且,缝宽 H 取不同值时,图中各曲线的斜率几乎相等. 这表明较大尺寸的胶粒在两壁附近具有更好的稳定性. 然而,当 σ_b 与缝宽 H 比较接近时, ΔW 随 R_{bs} 呈逐渐增强的振荡趋势,且周期约为 σ_s .

在 $\eta_{tot}=0.3$, $R_{bs}=10$ 和 $x_s=0.5$ 的条件下,还计算了缝宽 H 对耗尽势阱 ΔW 的影响,结果如图 6(B) 所示. 对比图中 2 条曲线发现,对于所有 H 的取值, $R_{ms}=2$ 时的 ΔW 均大于 $R_{ms}=4$ 时的结果. 这表明 R_{ms} 越小越有利于胶粒在两壁附近的稳定性. 此外,两组结果均表明,当 H 较小时, ΔW 呈现显著的振荡趋势. 随着 H 的增大,振荡趋势随之减弱. 当 H 足够大时,缝宽 H 的变化不再对 ΔW 产生影响.

3 结 论

基于密度泛函理论和 YBG 方程,得到胶体悬浮液中胶粒耗尽势的表达式. 采用经典密度泛函理论

研究了单壁附近和平行狭缝中的混合物溶剂中的胶粒耗尽势,分析和讨论了不同溶剂组分的相对体积分数、溶剂粒子尺寸比以及缝宽等因素对耗尽势的影响. 研究表明,对浸于混合物溶剂中的胶粒,其耗尽势可呈现出较单组分溶剂更为丰富的物理现象和信息. 一方面,耗尽势的力程和周期性与不同溶剂组分的相对体积分数和粒子尺寸比密切相关;另一方面,不同溶剂组分间的关联效应也对胶粒耗尽势起到显著的调制作用. 为表征单壁处胶粒的吸附稳定性,还计算了单壁附近胶粒的耗尽势阱,并研究了粒子尺寸比、体积分数和缝宽等因素对势阱深度的影响. 研究表明,对于给定尺寸的胶粒,溶剂粒子尺寸比的增大不利于胶粒在单壁处的稳定性,而溶剂粒子体积分数的影响却相反. 此外,对于受限于平行狭缝的胶粒,胶粒-溶剂尺寸比和缝宽也可对胶粒的耗尽势阱产生显著影响.

参 考 文 献

- [1] Lekkerkerker H. N. W., Tuinier R., *Colloids and the Depletion Interaction*, Springer, Heidelberg, **2011**, 16—50
- [2] Asakura S., Oosawa F., *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22(7), 1255—1256
- [3] Zhao K., Mason T. G., *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99(26), 268301
- [4] Ashton D. J., Jacka R. L., Wilding N. B., *Soft Matter*, **2013**, 9(40), 9661—9666
- [5] Tuinier R., Rieger J., de Kruijff C. G., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 103(1), 1—31
- [6] Jamie E. A. G., Dullens R. P. A., Aarts D. G. A. L., *J. Phys. : Condens. Matter*, **2011**, 23(19), 194115
- [7] Jorge A. F., Nunes S. C. C., Cova T. F. G. G., Pais A. A. C. C., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **2016**, 26, 66—74
- [8] Tanaka S., Ataka M., Onuma K., Kubota T., *Biophys. J.*, **2003**, 84(5), 3299—3306
- [9] Tanaka S., Ataka M., *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117(7), 3504—3510
- [10] Dmitry B., Angela F., van Marijn H., Cinzia G., Andrea F., Ugo L., Henny Z., Marco Z., Roberto C., Liberato M., *Nano Lett.*, **2010**, 10(2), 743—749
- [11] Zhang J. W., Song L. R., Madsen G. K. H., Fischer K. F. F., Zhang W. Q., Shi X., Iversen B. B., *Nat Commun.*, **2016**, 7, 10892
- [12] Roth R., van Roij R., Andrienko D., Mecke K. R., Dietrich S., *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 89(8), 088301
- [13] Moncho-Jordá A., Odriozola G., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **2015**, 20(1), 24—31
- [14] Trokhymchuk A., Henderson D., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **2015**, 20(1), 32—38
- [15] Ji S. X., Walz J. Y., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **2015**, 20(1), 39—45
- [16] Briscoe W. H., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **2015**, 20(1), 46—53
- [17] Tuinier R., Fan T. H., Taniguchi T., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **2015**, 20(1), 66—70
- [18] Yang S. A., Yan D. D., Tan H. G., Shi A. C., *Phys. Rev. E*, **2006**, 74(4), 041808
- [19] Yethiraj A., Hall C. K., Dickman R., *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, 151(1), 102—117
- [20] Chatterjee A. P., Schweizer K. S., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109(23), 10464—10476
- [21] López-Sánchez E., Estrada-Álvarez C. D., Pérez-Ángel G., Méndez-Alcaraz J. M., Mozuelos P. G., *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139(10), 104908
- [22] Zhou S. Q., *Phys. Rev. E*, **2006**, 74(1), 011402
- [23] Roth R., Evans R., Dietrich S., *Phys. Rev. E*, **2000**, 62(4), 5360—5376
- [24] Patel N., Egorov S. A., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121(10), 4987—4997
- [25] Chen X., Cai J., Liu H., Hu Y., *Mol. Simul.*, **2006**, 32(10/11), 877—885
- [26] Ashton D. J., Wilding N. B., Roth R., Evans R., *Phys. Rev. E*, **2011**, 84(6), 061136
- [27] Sun Z. L., Kang Y. S., Kang Y. M., *J. Phys. Chem. B*, **2014**, 118(40), 11826—11834
- [28] Xiao C. M., Guo J. Y., Li C. S., *Europhys. Lett.*, **2006**, 73(3), 443—449
- [29] Ashton D. J., Sánchez-Gil V., Wilding N. B., *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139(14), 144102
- [30] Miao H., Li Y., Ma H. R., *J. Chem. Phys.*, **2014**, 140(15), 154904
- [31] Kamp M., Hermes M., van Kats C. M., Kraft D. J., Kegel W. K., Dijkstra M., van Blaaderen A., *Langmuir*, **2016**, 32(5), 1233—1240
- [32] Widom B., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86(6), 869—872
- [33] Egorov S. A., *Phys. Rev. E*, **2004**, 70(3), 031402
- [34] Oettel M., Hansen-Goos H., Bryk P., Roth R., *Europhys. Lett.*, **2009**, 85(3), 36003
- [35] Gu F., Wang H. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(7), 1567—1572(顾芳, 王海军. 高等学校化学学报, **2011**, 32(7), 1567—1572)
- [36] Gu F., Wang H. J., Fu D., *Acta Chim. Sin.*, **2011**, 69(19), 2215—2220(顾芳, 王海军, 付东. 化学学报, **2011**, 69(19), 2215—

2220)

- [37] Bojan V., Pesth F., Schilling T., Oettel M., *Phys. Rev. E*, **2009**, 79(6), 061402
- [38] Roth R., Kinoshita M., *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125(8), 084910
- [39] Karino Y., Akiyama R., Kinoshita M., *J. Phys. Soc. Jap.*, **2009**, 78(4), 044801
- [40] Karino Y., Akiyama R., Kinoshita M., *J. Phys. Soc. Jap.*, **2011**, 80(11), 114802
- [41] Rowlinson J. S., Widom B., *The Molecular Theory of Capillarity*, Oxford, Clarendon, **1982**, 69—85
- [42] Hansen J. P., McDonald I. R., *Theory of Simple Liquids* 4th Ed., Elsevier, New York, **2013**, 70—72
- [43] Evans R., *Adv. Phys.*, **1979**, 28(2), 143—200
- [44] Rosenfeld Y., *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 63(9), 980—983
- [45] Yu Y. X., Wu J. Z., *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117(22), 10156—10164

Depletion Potential and Adsorption Stability of a Colloidal Particle in Confined Solvent Mixture[†]

KANG Yanshuang^{1*}, SUN Zongli^{2*}, TAN Shanshan²

(1. College of Science, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China;

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

Abstract Based on density functional theory and Yvon-Born-Green equation, the expression for depletion potential was derived. The depletion potential and adsorption stability were calculated and investigated *via* density functional theory for the colloidal particles immersed in the solvent mixture, which was confined by a single wall and in slit pore. The results showed that the volume fraction and the size ratio of the solvents influence significantly the depletion potential in its strength, range and oscillation period. Moreover, the adsorption stability of the colloidal particle at the wall related closely to the volume fraction and size ratio of the solvents. In addition, for the colloidal suspension confined in slit pore, the depletion potential-well of a colloidal particle might show oscillation as the size ratio and the pore width were modulated.

Keywords Mixture; Depletion potential; Density functional theory; Adsorption stability; Depletion potential-well

(Ed.: Y, Z, S)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21503077), the Fundamental Research Fund for the Central Universities of China (No. 2016MS156), and the Technology Research and Development Program of Hebei Province, China (No. 13213704) and the Program of Study Abroad for Young Teachers by Agricultural University of Hebei, China.