

带电胶体粒子弹性有效电荷测量的理论改进

王林伟 徐升华 周宏伟 孙祉伟 欧阳文泽 徐丰

Theoretical improvement on the determination of effective elasticity charges for charged colloidal particles

Wang Lin-Wei Xu Sheng-Hua Zhou Hong-Wei Sun Zhi-Wei Ouyang Wen-Ze Xu Feng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 066102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.066102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.066102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硫修饰对纳米金刚石光电性能调控的理论研究

[Theoretical investigations on the electronic modulation of diamond nanocrystals by sulfur modification](#)

物理学报.2015, 64(5): 056102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.056102>

近玻尔速度氙离子激发钒的K壳层X射线

[Vanadium K-shell X-ray emission induced by xenon ions at near the Bohr velocity](#)

物理学报.2016, 65(2): 027901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027901>

采用溶胶凝胶协同自组装与光刻相结合的方法在反蛋白石结构薄膜中引入二维缺陷

[Introduction of two-dimensional defects in inverse opal films by means of planar lithography and sol-gel co-assembly methods](#)

物理学报.2014, 63(5): 054206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.054206>

带电胶体粒子弹性有效电荷测量的理论改进*

王林伟^{1)2)†} 徐升华^{2)3)‡} 周宏伟²⁾ 孙祉伟²⁾ 欧阳文泽²⁾ 徐丰¹⁾

1) (北京交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044)

2) (中国科学院力学研究所, 微重力重点实验室, 北京 100190)

3) (中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

(2016年11月22日收到; 2016年12月17日收到修改稿)

对于带高电荷的胶体粒子形成的胶体晶体, 用现有的剪切模量与粒子间相互作用的理论模型去计算剪切模量时, 得到的结果要比实验测量值大很多, 而根据此理论模型由剪切模量测量值拟合得到的粒子表面有效电荷也比实验测量的表面有效电荷小很多. 这个问题一直没有合理的解释. 分析认为这是由于理论模型基于理想晶体, 并没有考虑到实际晶体中存在孔隙等缺陷会造成材料机械性能的下降. 针对该因素, 本文对已有的理论模型进行了修正, 引入了孔隙造成的影响, 同时使用 Sogami-Ise 相互作用势代替原来常用的 Yukawa 作用势. 研究中用扭转共振法测量了带电粒子胶体晶体的剪切模量, 比较了分别根据修正前后的关系模型由所测剪切模量拟合的有效电荷(弹性有效电荷), 证实修正后的理论模型更合理, 与使用 Alexander 等的方法得到的归一化电荷相比, 一致性有了明显提高.

关键词: 有效电荷, 剪切模量, 孔隙, 胶体晶体

PACS: 61.46.Bc, 64.70.pv, 82.70.Dd, 47.57.-s

DOI: 10.7498/aps.66.066102

1 引言

胶体粒子的水溶液分散体系在化工领域有着广泛的应用. 当分散在水或者其他极性溶液中时, 胶体粒子表面的反离子常发生溶解从而使胶体粒子带电^[1,2]. 胶体粒子的带电特性影响了胶体体系的很多性质, 如电泳、粒子间相互作用、胶体体系稳定性等^[3-5]. 此外, 带电粒子胶体体系还可以在特定条件下形成某种结构, 如有序的胶体晶体等, 而粒子的带电情况会直接影响形成的胶体晶体的弹性等宏观性质^[6-8].

虽然胶体粒子表面的固有电荷(intrinsic charge, 键合在粒子表面的离子化基团的总数)很容易用化学方法(如电导滴定法)直接测得, 但实际上胶体粒子表面带电的情况相当复杂, 在很

多情况下, 固有电荷并不能和体系的相关性质直接联系起来. 这是因为在带电胶体粒子表面形成一种胶体-反离子的复杂结构, 即反离子聚集(counterion association)现象. 这一现象屏蔽了粒子的固有电荷 Z , 使得粒子好像表现出了一个小于固有电荷的表观电荷, 叫做有效电荷 Z^* (effective charge)^[3,9,10]. 目前有效电荷的测量方法有很多, 不同方法得到的有效电荷有着不同的称谓, 分别如下: 1) 通过电导滴定法得到的叫做滴定有效电荷 Z_t^* ; 2) 通过电导率-数密度法得到的叫做迁移有效电荷 Z_g^* ; 3) 通过扭转共振法(针对胶体晶体体系)得到的叫做弹性有效电荷 Z_G^* (effective elasticity charge); 4) 通过 Alexander 的平均场归一法得到的叫做平均场归一电荷 Z_{PBC}^* .

国际上关于粒子表面有效电荷已有很多的研究, 其中最早定量分析胶体晶体中胶体粒子

* 国家自然科学基金(批准号: 11302226, 11572322, 11672295)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wanglinwei@outlook.com

‡ 通信作者. E-mail: xush@imech.ac.cn

电荷归一化方法的是 Alexander 等, 其在 Wigner-Seitz (WS) 球形胞格模型中数值求解 Poisson-Boltzmann (PB) 方程, 再在胞格边界处将 PB 方程的 Debye-Hückel 线性近似式中的静电势能与非线性 PB 方程结果相匹配. 这种利用固有电荷 Z 求得粒子有效电荷的方法叫作平均场归一法 (mean field renormalization) [3,11,12], 所得有效电荷叫作平均场归一电荷 Z_{PBC}^* . 周宏伟等 [2] 的研究结果表明用电导滴定法得到的滴定有效电荷 Z_t^* 和电导率-数密度法得到的迁移有效电荷 Z_o^* 相一致, 差值在 7% 以内. 而 Wette 等 [11,13] 的研究表明电导率-数密度法得到的迁移有效电荷值 Z_o^* 并不适用于估算带电粒子胶体晶体剪切模量的理论模型, 因为迁移有效电荷比根据此模型拟合的弹性有效电荷 Z_G^* 大 40% 左右. Shapran 等 [12] 的研究结果表明, 由扭转共振法反推得到弹性有效电荷 Z_G^* 和由平均场归一法得到的平均场归一化电荷 Z_{PBC}^* 之间相差较小, 在 20% 以内. 考虑到平均场归一电荷 Z_{PBC}^* 与粒子间的相互作用相关 [3], 而弹性有效电荷 Z_G^* 也是通过剪切模量反推得到, 其使用的理论公式也与粒子间相互作用有关 [14,15], 因而这两种方式得到的电荷差别较小是符合理论预期的.

然而, 最近的研究显示由高电荷粒子形成的胶体晶体中往往有孔隙等缺陷存在, 缺陷无疑会降低胶体晶体的机械性能 [7,8,16,17]. 而目前弹性有效电荷的测量所使用的理论模型都以没有缺陷的理想晶体为前提, 没有考虑到孔隙的影响, 因而不能正确描述有孔隙存在时的胶体晶体体系的性能. 针对这一问题, 本文旨在修正用以拟合弹性有效电荷所使用的剪切模量-相互作用势关系式模型, 在其中引入孔隙的影响, 并和其他方法得到的有效电荷结果进行比较, 验证我们改进的弹性有效电荷测量方法的有效性.

2 理论模型的改进

之前用于拟合弹性有效电荷的剪切模量-相互作用势关系模型是针对没有孔隙的理想胶体晶体, 其对于体心立方 (bcc) 和面心立方 (fcc) 结构的表达式分别为 [11,15,18]

$$G_{\text{bcc}}(d_{\text{bcc}}) = f_A \frac{3\sqrt{3}}{4d_{\text{bcc}}^3} \left(\frac{4}{9} d_{\text{bcc}}^2 \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \right) \Big|_{r=d_{\text{bcc}}} \quad (1)$$

和

$$G_{\text{fcc}}(d_{\text{fcc}}) = f_A \frac{\sqrt{2}}{d_{\text{fcc}}^3} \left(\frac{1}{2} d_{\text{fcc}}^2 \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \right) \Big|_{r=d_{\text{fcc}}} + \frac{3}{2} d_{\text{fcc}} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \Big|_{r=d_{\text{fcc}}}, \quad (2)$$

式中 d_{bcc} 和 d_{fcc} 分别为 bcc 和 fcc 结构的最近邻粒子间距; $V(r)$ 表示间距为 r 的两个粒子间的相互作用势; 而 f_A 是一个数值因子, 用于表示在平均情况下朝向随机的晶粒具有的不同的边界条件, 它的理论极限值分别是应变均匀分布时的 $f_A = 0.4$ 和应力均匀分布时的 $f_A = 0.6$, 对于多晶样品, 在大多数情况下 [19,20] $f_A = 0.5$.

然而, 已有研究表明, 表面带有高电荷的胶体粒子形成的胶体晶体内部存在有孔隙, 这些孔隙会降低晶体的剪切模量. 本文在拟合弹性有效电荷时, 将采用考虑了孔隙影响的修正后的剪切模量-相互作用势关系模型. 胶体晶体的孔隙与多孔固体材料的孔隙相类似 [21,22]. 描述多孔固体材料结构特征的最重要的参数是相对密度 (ρ/ρ_0), 其中 ρ 是考虑孔隙体积时的整体平均密度, ρ_0 是组成多孔固体的固体材料的密度 [23]. 已有的 Gibson-Ashby 模型 [24] 显示多孔固体的杨氏模量大小与相对密度的平方成正比, 而与泊松比无关, 即剪切模量也与相对密度的平方成正比. 于是将此模型类比到同样带有孔隙的胶体晶体中. 为此, 需要有一个和相对密度 (ρ/ρ_0) 等价的参数. 我们这样考虑, 当形成的胶体晶体不存在孔隙时, 胶体粒子会布满整个胶体样品空间, 这时最近邻粒子间距为 d_{uni} , 其值可以由其中的胶体粒子数密度及形成的晶体类型推算得到. 当胶体晶体中有孔隙存在时, 孔隙会占据一部分空间, 实际胶体晶体所占空间就会比整个样品体积小, 即相当于胶体晶体本身所占空间被压缩, 但总粒子数没有变化, 因此最近邻粒子间距将会变小, 其值 d_{exp} 是由实际测量的反射光谱的波峰位置计算得到的. 所以有 $d_{\text{exp}} < d_{\text{uni}}$. 如果样品空间被晶体充满, 不存在孔隙 (当粒子表面电荷低时就是这种情况), d_{exp} 和 d_{uni} 两者是相等的. 对此问题的描述, 可以进一步参考相关的文献 [8, 25]. 于是可以得到在胶体晶体中与相对密度 (ρ/ρ_0) 等价的参数为 $(d_{\text{exp}}/d_{\text{uni}})^3$, 而孔隙率的大小则为 $1 - (d_{\text{exp}}/d_{\text{uni}})^3$.

于是, 为了考虑孔隙的影响, 可以在剪切模量-相互作用势模型中引入因数 $(d_{\text{exp}}/d_{\text{uni}})^6$, 则带有孔隙的胶体晶体整体的剪切模量表达式修正为

$$G_{\text{bcc}}(d_{\text{bcc}}) = f_A \frac{3\sqrt{3}}{4d_{\text{bcc}}^3} \left(\frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{uni}}} \right)^6 \left(\frac{4}{9} d_{\text{bcc}}^2 \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \Big|_{r=d_{\text{bcc}}} + \frac{8}{9} d_{\text{bcc}} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \Big|_{r=d_{\text{bcc}}} \right) \quad (3)$$

和

$$G_{\text{fcc}}(d_{\text{fcc}}) = f_A \frac{\sqrt{2}}{d_{\text{fcc}}^3} \left(\frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{uni}}} \right)^6 \left(\frac{1}{2} d_{\text{fcc}}^2 \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \Big|_{r=d_{\text{fcc}}} + \frac{3}{2} d_{\text{fcc}} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \Big|_{r=d_{\text{fcc}}} \right). \quad (4)$$

由于上述公式中的 $d_{\text{exp}}/d_{\text{uni}}$ 以六次方的形式出现, 即使 $d_{\text{exp}}/d_{\text{uni}}$ 十分靠近1时, 孔隙的影响也不能忽略. 另外, 我们将使用 Sogami-Ise(SI) 相互作用势代替 Yukawa 相互作用势, SI 作用势中考虑了“以反离子为媒介的引力”, 承认了胶体晶体内有孔隙存在 [25]. Yukawa [26,27] 和 SI 相互作用势 [28] 的表达式分别如下:

$$V_{\text{Yukawa}}(r) = \frac{Z_e^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \right]^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r}, \quad (5)$$

$$V_{\text{SI}}(r) = \frac{Z_e^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{\sinh(\kappa a)}{\kappa a} \right]^2 \left(\frac{A}{r} - \frac{\kappa}{2} \right) \times \exp(-\kappa r), \quad (6)$$

这里 Z_e 是粒子有效电荷数, e 是基本电荷, r 是粒子间距, a 是粒子的半径, $A = 1 + (\kappa a)\coth(\kappa a)$. 参数 κ 是反 Debye 屏蔽长度,

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T} (nZ_e + n_{\text{salt}}), \quad (7)$$

其中 n 是胶体悬浮液中粒子的数密度, $\epsilon_0\epsilon_r$ 是悬浮液的介电常数, $k_B T$ 是热力学能, 而背景电解质盐离子数密度 $n_{\text{salt}} = 2N_A c$, N_A 是 Avogadro 常数, c 是其他盐离子的摩尔浓度.

3 材料与实验方法

3.1 聚苯乙烯乳胶粒子与参数测量

本文实验中用到的五种单分散聚苯乙烯乳胶(PSL)粒子是使用乳液聚合法 [29] 合成而得的, 并且通过多次离心和过滤, 确保了粒子的单分散性 [30,31]. 粒子的平均直径 ($2a$) 和多分散度 (PDI) 由动态光散射仪 (BI-200SM, Brookhaven, USA) 测

得 [2,32], 电迁移率 μ_p 由激光多普勒测速仪 (Zeta-Plus, Brookhaven, USA) 测得 [33], 结果列于表 1.

表1 胶体粒子的属性
Table 1. Parameters of colloidal particles.

粒子	直径 $2a/\text{nm}$	PDI	μ_p $/10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$d_{\text{exp}}/d_{\text{uni}}$
PSL-1	80.9	0.022	4.31	0.93
PSL-2	82.0	0.049	5.05	0.95
PSL-3	85.8	0.047	5.07	0.89
PSL-4	82.5	0.017	4.25	0.88
PSL-5	90.1	0.053	2.99	0.96

由于有孔隙的存在, 用反射光谱法测得的胶体晶体最近邻粒子间距 d_{exp} 往往小于根据粒子数密度计算而得的平均最近邻粒子间距 d_{uni} . 已有研究 [8,34] 表明, 同种粒子形成的胶体晶粒的 $d_{\text{exp}}/d_{\text{uni}}$ 值一定, 并不随着胶体晶体中粒子数密度的改变而改变. 本文中所使用的胶体粒子形成的胶体晶体的 $d_{\text{exp}}/d_{\text{uni}}$ 值见表 1.

3.2 平均场归一法

使用平均场归一法得到归一化有效电荷需要知道粒子的固有电荷, 因此, 我们首先使用电导滴定法测量胶体粒子的固有电荷 Z . 电导滴定法的实验装置 [2] 包括储液池、离子交换树脂管、电导电极、电导率测量仪、蠕动泵、恒温水浴和磁力搅拌器. 用软管将储液池和离子交换树脂管连接起来, 通过蠕动泵驱动可以将储液池中的溶液去离子化.

测量实验在恒温水浴为 25 °C 时进行. 电导滴定时, 首先配制含 PSL 粒子的质量分数在 0.01—0.02 之间的胶体悬浮液, 然后用移液器逐次加入 20—40 μL 的浓度为 0.01 mol/L 的 NaOH 标准溶液, 用磁力搅拌器混合均匀后记录溶液的电导率 σ . 溶液的电导率先下降后上升, 当稳定上升后停止加入 NaOH 溶液.

分析电导滴定图 1, 以 PSL-4 为例, 分别线性拟合电导率 σ 下降阶段与上升阶段的数据点, 两条拟合直线的交点所对应的 NaOH 溶液的体积为 $V_{e,\text{NaOH}}$, 可以认为加入体积为 $V_{e,\text{NaOH}}$ 的标准 NaOH 溶液时为中和反应的终点, 此时胶体粒子表面电离出的 H^+ 离子完全被 Na^+ 离子所置换. 计算

粒子固有电荷的方程为 [2,9]

$$Z = \frac{C_{\text{NaOH}} N_A V_{e,\text{NaOH}}}{n_{\text{PSL}} V_{\text{PSL}}}, \quad (8)$$

其中, C_{NaOH} 为 NaOH 标准溶液的摩尔浓度, N_A 为阿伏加德罗常数, $V_{e,\text{NaOH}}$ 为中和反应终点时需要的 NaOH 溶液体积, n_{PSL} 为胶体悬浮液中 PSL 粒子的数密度, V_{PSL} 为胶体悬浮液的体积.

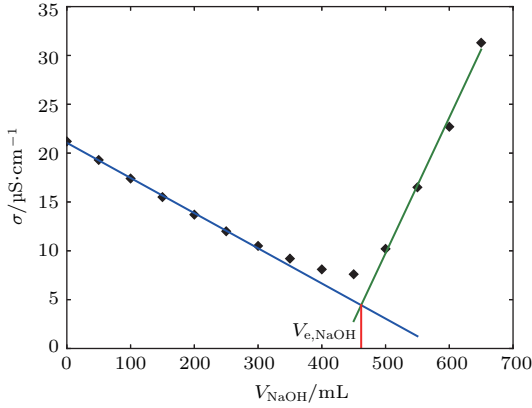


图1 PSL-4 胶体粒子的电导滴定曲线

Fig. 1. Conductometric titration curve of PSL-4.

在测定了固有电荷 Z 之后, 再使用平均场归一法利用数值方法确定粒子的平均场归一电荷 Z_{PBC}^* . Alexander 等 [3] 在 WS 球形胞格模型的基础上, 把带电粒子之间及与小离子之间的复杂相互作用的多粒子问题简化为单粒子问题. 假设每个胞格内的总电荷为零, 其大小 $R = a/\eta^{1/3}$, 其中 a 为胶体粒子半径, η 为胶体晶体中胶体粒子的体积分数. 由于 WS 胞格的球对称性, 可以通过对 PB 方程及边界条件 [35]

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(r) &= \kappa_{\text{res}}^2 \sinh \phi(r) \quad (a < r < R), \\ \mathbf{n} \cdot \nabla \phi(r) &= \frac{Z \lambda_B}{a^2} \quad (r = a), \\ \mathbf{n} \cdot \nabla \phi(r) &= 0 \quad (r = R) \end{aligned} \quad (9)$$

进行数值求解, 得到静电平均场势能 $\phi(r)$. 这里 κ_{res} 为反屏蔽长度, λ_B 为 Bjerrum 长度. 这样可以得到 WS 胞格边界处的反屏蔽常数 $\kappa_{\text{PB}}^2 = \kappa_{\text{res}}^2 \cosh \phi(R)$. 确定线性化的 PB 方程

$$\phi = \frac{[A \exp(-\kappa_{\text{PB}} r) + B \exp(\kappa_{\text{PB}} r)]}{r} + D \quad (10)$$

中的系数 A , B 和 D , 其边界 ϕ 值与原 PB 方程结果在 WS 边界处直到二阶相等. 再根据电荷浓度分

布 $n_{\pm}(r) = c_s e^{\mp \phi(r)}$ (c_s 为平均盐浓度) 求 WS 胞格内半径从 a 到 R 的总电荷, 就可以确定有效电荷 Z_{PBC}^* 的值.

3.3 电导率-数密度法

使用电导率-数密度法可以确定胶体粒子的迁移有效电荷, 作为得到有效电荷最简单的方法, 其结果可以与弹性有效电荷之间进行参照对比. 电导率-数密度法的实验装置与电导滴定法的一样. 首先在储液池中加入一定体积的去离子水, 然后启动蠕动泵使水通过去离子树脂管进一步去离子. 当水的电导率不再变化时, 向储液池中逐次加入固定体积的 PSL 原溶液, 每加入一次后, 使用磁力搅拌器将溶液混合均匀, 同时启动蠕动泵进一步将溶液去离子, 待电导率测量仪读数稳定后进行记录.

分析图 2 所示的电导率-数密度关系, 以 PSL-4 为例, 使用电导模型 [9,36]

$$\sigma = n_{\text{PSL}} e Z_{\sigma}^* (\mu_{\text{PSL}} + \mu_{\text{H}^+}) + \sigma_B \quad (11)$$

对其中的数据点进行线性拟合, 便可得出迁移有效电荷 Z_{σ}^* 的值. 电导模型中, σ 表示溶液的电导率, n_{PSL} 是 PSL 粒子在溶液中的数密度, e 是基本电荷, μ_{PSL} 和 μ_{H^+} 分别表示 PSL 粒子和 H^+ 离子的电迁移率, σ_B 表示背景电导率 (源于水的电离和其他盐离子).

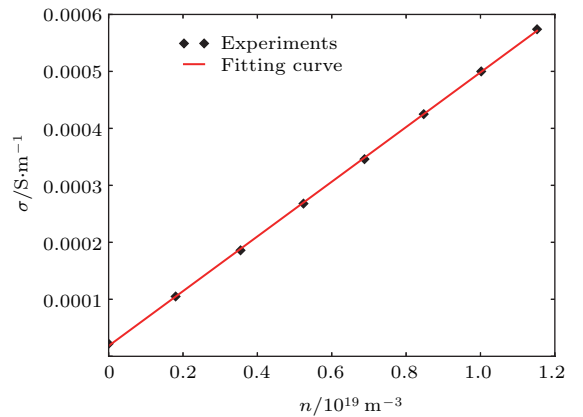


图2 PSL-4 粒子的电导率-数密度关系

Fig. 2. Relationship between electric conductance and number density of particles for PSL-4.

3.4 扭转共振法测量剪切模量

粒子的弹性有效电荷需通过测量不同浓度下胶体晶体的剪切模量, 再通过理论公式拟合反推得到, 因此实验中需要测量剪切模量. 我们利用扭转

共振法对胶体晶体的剪切模量进行测量, 由样品单元和测量单元两部分组成 [34]. 在样品单元中, 用软管将样品管、储液池、离子交换树脂管连接起来, 并用蠕动泵驱动组成一个去离子循环装置. 测量单元包含扭转共振谱仪和反射光谱仪 (Avaspec-2048, Avantes, Netherland), 反射光谱仪用于测量样品管中胶体晶体的最近邻粒子间距. 在扭转共振谱仪工作时, 将激光入射到样品管中的胶体晶体上, 在满足布拉格衍射条件的位置形成光斑, 样品管围绕着中心轴做低幅度的不同频率的旋转振动时, 带动光斑发生周期性的振动, 位敏传感器将光斑运动时产生的驻波信号传入锁相放大器中. 可以观测到的胶体晶体剪切模量为 G 时的共振频率大小为 [14,18,37]

$$f_{jm}^2 = \frac{G[\mu_j^2 + (m+1)^2\pi^2\alpha^2]}{(2\pi)^2\rho R^2}, \quad (12)$$

这里 j 和 m 是共振阶数 (the indices of the order of the resonances), α 是样品管内径 R 与胶体晶体填充高度 H 的比值, ρ 是胶体晶体的质量密度, μ_j 为一阶贝塞尔函数 J_1 的零点.

4 结果与讨论

本文先使用扭转共振法测得不同粒子数密度时胶体晶体的剪切模量值, 再分别使用修正前和修正后的剪切模量-相互作用势关系模型来拟合有效电荷. 拟合过程中, 将有效电荷 Z_e 和盐浓度 n_{salt} 作为自由拟合参数. 拟合曲线以粒子 PSL-4 为例, 如图 3 所示, 五种不同 PSL 粒子的弹性有效电荷的拟合结果见表 2, 其中 Z_G^* 是使用修正前的剪切模量-相互作用势关系模型得到的弹性有效电荷值, $Z_G^{*'}$ 是使用修正之后的剪切模量-相互作用势关系模型得到的弹性有效电荷值, $Z_G^{*''}$ 是仍然使用 Yukawa 作用势但使用修正之后的模型表达式拟合得到表面有效电荷. 若以平均场归一法计算得到的平均场归一电荷 Z_{PBC}^* 作为参照值, 可以从表中看出, 使用修正模型得到的弹性有效电荷值 $Z_G^{*'}$ 比使用修正前模型得到的弹性有效电荷值 Z_G^* 大很多, 且与参照值平均场归一电荷 Z_{PBC}^* 更为接近, 误差在 25% 以内, 与文献 [12] 中由没有孔隙存在的胶体晶体中得出的弹性有效电荷的对比情况一致. 另外, 我们还发现 $Z_G^{*''}$ 的值介于 Z_G^* 与 $Z_G^{*'}$ 之间, 且 $Z_G^{*''}$ 与 $Z_G^{*'}$ 的差异较小, 可以推断使用修正的剪切

模量-相互作用势关系模型带来的影响效果远大于用 SI 作用势代替 Yukawa 作用势的影响.

我们再使用电导率-数密度法确定这五种粒子的迁移有效电荷 Z_σ^* , 结果也列在表 2 中. 当与迁移有效电荷 Z_σ^* 进行比较时, $Z_G^{*'}$ 普遍比 Z_σ^* 小 40%

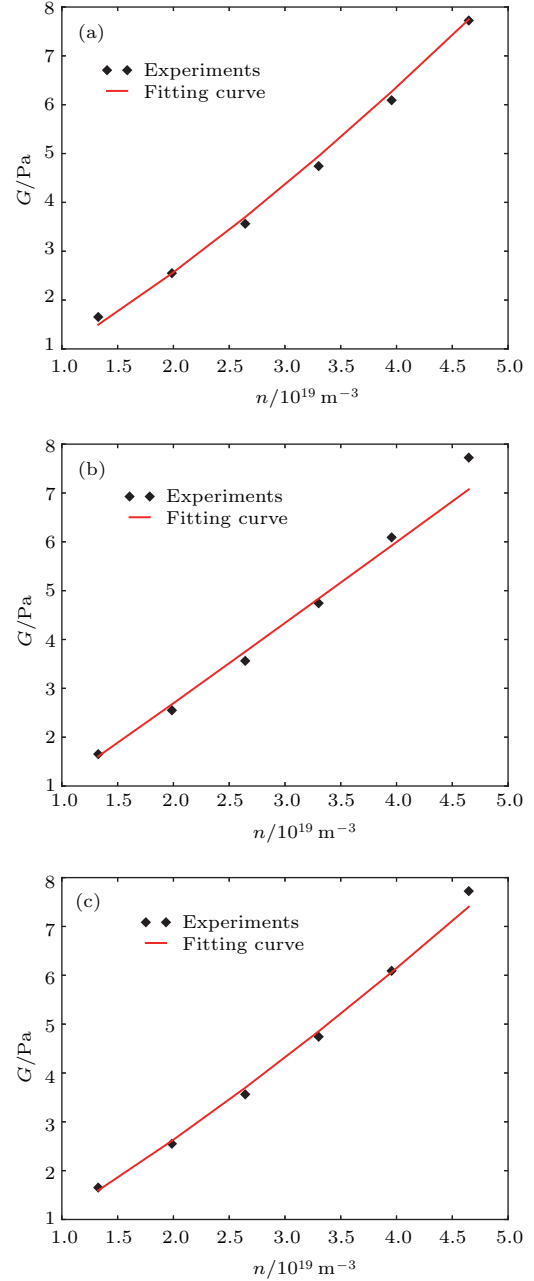


图 3 使用修正前及修正后的剪切模量-相互作用势模型的参数拟合 (a) PSL-4, 没有考虑孔隙; (b) PSL-4, 考虑了孔隙, 并使用了 SI 作用势; (c) PSL-4, 考虑了孔隙但使用了 Yukawa 作用势

Fig. 3. Parameter fitting using shear modulus-interaction potential before and after modification: (a) PSL-4, not considered voids; (b) PSL-4, considered voids and using SI potential; (c) PSL-4, considered voids and using Yukawa potential.

表2 胶体粒子的固有电荷和有效电荷

Table 2. Intrinsic and effective charge of colloidal particles.

粒子	Z	Z_{σ}^*	Z_G^*	$Z_G^{*''}$	$Z_G^{*'} $	Z_{PBC}^*
PSL-1	9173	668	277	368	372	487
PSL-2	11514	650	302	380	412	495
PSL-3	10289	705	299	370	416	517
PSL-4	14296	736	300	459	529	499
PSL-5	12622	672	380	466	572	544

至60%,也与文献[11]中的结果一致. 所以当胶体晶体中存在孔隙时,由已知有效电荷计算粒子间相互作用势时,或者由实验测量的剪切模量拟合粒子表面的有效电荷时,使用修正理论模型考虑孔隙的影响是很有必要的.

5 结 论

本文针对五种带电粒子形成的存在孔隙的胶体晶体体系,利用扭转共振法测量了其不同体积分数时的剪切模量,并通过拟合反推得到了粒子的弹性有效电荷,并将测量结果与迁移有效电荷及平均场归一化有效电荷进行了对比.在反推过程中,我们改进了已有的理论公式,考虑了胶体晶体中孔隙的影响,在拟合使用的关系模型中引入了孔隙影响系数,并使用了SI相互作用势来代替Yukawa作用势.通过实验结果的对比发现,使用修正的关系模型得到的弹性有效电荷的值与平均场归一化有效电荷的结果也更为接近,而采用原有的理论模型得到的值则与平均场归一化电荷差别很大,从而也有效验证了理论改进的合理性,在一定程度上解释了以前不能用迁移有效电荷或平均场归一化有效电荷估算剪切弹性模量的原因.此外,比较了不同形式有效电荷之间的大小关系,其结果可以为人们进一步了解和利用胶体粒子的有效电荷提供参考.

参考文献

- [1] Denton A R 2010 *J. Phys. -Condens. Matter* **22** 364108
- [2] Zhou H W, Mi L, Liu L X, Xu S H, Sun Z W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 134704 (in Chinese) [周宏伟, 米利, 刘丽霞, 徐升华, 孙祉伟 2013 物理学报 **62** 134704]
- [3] Alexander S, Chaikin P M, Grant P, Morales G J, Pincus P, Hone D 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 5776
- [4] Grosse C, Shilov V N 2000 *J. Colloid Interf. Sci.* **225** 340

- [5] Palberg T, Schweinfurth H, Köller T, Müller H, Schöpe H J, Reinmüller A 2013 *Eur. Phys. J. -Spec. Top.* **222** 2835
- [6] Ito K, Sumaru K, Ise N 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3105
- [7] Ouyang W, Zhou H, Xu S, Sun Z 2014 *Colloid. Surface A* **441** 598
- [8] Zhou H, Xu S, Ouyang W, Sun Z, Liu L 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 064904
- [9] Gong Y K, Nakashima K, Xu R 2001 *Langmuir* **17** 2889
- [10] Belloni L 1998 *Colloid. Surface A* **140** 227
- [11] Wette P, Schöpe H J, Palberg T 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 10981
- [12] Shapran L, Medebach M, Wette P, Palberg T, Schöpe H J, Horbach J, Kreer T, Chatterji A 2005 *Colloid. Surface A* **270-271** 220
- [13] Wette P, Schöpe H J, Palberg T 2003 *Colloid. Surface A* **222** 311
- [14] Dubois-Violette E, Pieranski P, Rothen F, Strzelecki L 1980 *J. Phys. France* **41** 369
- [15] Joanny J F 1979 *J. Colloid Interf. Sci.* **71** 622
- [16] Yoshida H, Ito K, Ise N 1991 *Phys. Rev. B* **44** 435
- [17] Zhou H, Xu S, Sun Z, Du X, Liu L 2011 *Langmuir* **27** 7439
- [18] Zhou H, Xu S, Sun Z, Zhu R 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 144903
- [19] Hashin Z, Shtrikman 1962 *J. Mech. Phys. Solids* **10** 343
- [20] Zeller R, Dederichs P 1973 *Phys. Status Solidi B* **55** 831
- [21] Anderson V J, Terentjev E M, Meeker S P 2001 *Eur. Phys. J. E* **4** 11
- [22] Anderson V J, Terentjev E M 2001 *Eur. Phys. J. E* **4** 21
- [23] Ashby M F, Medalist R F M 1983 *Metall. Trans. A* **14** 1755
- [24] Nieh T, Kinney J, Wadsworth J, Ladd A 1998 *Scripta Mater.* **38** 1487
- [25] Ise N, Konishi T, Tata B V R 1999 *Langmuir* **15** 4176
- [26] Stevens M J, Falk M L, Robbins M O 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 5209
- [27] Tata B V R, Ise N 1996 *Phys. Rev. B* **54** 6050
- [28] Sogami I, Ise N 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 6320
- [29] Wang Q, Fu S, Yu T 1994 *Prog. Polym. Sci.* **19** 703
- [30] Du X, Xu S H, Sun Z W, Liu L 2012 *Chin. J. Chem. Phys.* **25** 318
- [31] Shouldice G T D, Vandezande G A, Rudin A 1994 *Eur. Polym. J.* **30** 179
- [32] Goldberg W I 1999 *Am. J. Phys.* **67** 1152
- [33] Xiong B, Pallandre A, le Potier I, Audebert P, Fattal E, Tsapis N, Barratt G, Taverna M 2012 *Anal. Methods* **4** 183
- [34] Qin Y M, Zhou H W, Xu S H, Sun Z W 2015 *Chem. J. Chinese Univ.* **36** 310 (in Chinese) [秦艳铭, 周宏伟, 徐升华, 孙祉伟 2015 高等学校化学学报 **36** 310]
- [35] Trizac E, Bocquet L, Aubouy M, von Grünberg H H 2003 *Langmuir* **19** 4027
- [36] Hessinger D, Evers M, Palberg T 2000 *Phys. Rev. E* **61** 5493
- [37] Joanicot M, Jorand M, Pieranski P, Rothen F 1984 *J. Phys. France* **45** 1413

Theoretical improvement on the determination of effective elasticity charges for charged colloidal particles*

Wang Lin-Wei^{1)2)†} Xu Sheng-Hua^{2)3)‡} Zhou Hong-Wei²⁾ Sun Zhi-Wei²⁾
Ouyang Wen-Ze²⁾ Xu Feng¹⁾

1) (School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

2) (Key Laboratory of Microgravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 22 November 2016; revised manuscript received 17 December 2016)

Abstract

According to the existing shear modulus-pair potential relationship model for colloidal crystal comprised of highly charged colloidal particles, the calculated shear moduli of colloidal crystals are much larger than the measured values by the torsional resonance spectroscopy (TRS). Moreover, by using the relationship model, the effective surface charge of colloidal particles, obtained by fitting values of shear moduli measured by TRS (effective elasticity charge), is smaller than that obtained through the experimental method of conductivity-number density relationship (effectively transported charge). So far there has been no practical explanation to this discrepancy. Our analysis shows that this discrepancy is because the existing relationship model is for the perfect crystals and does not include the defects such as voids which can result in the decrease of mechanical properties of materials. The existing shear modulus-pair potential model will be improved by introducing the effect of voids, which is inspired from the Gibson-Ashby model in the study of cellular solid. The Yukawa potential, which considers Coulomb repulsions between colloidal particles and is usually used in the model expressions, will be substituted by Sogami-Ise potential, which considers a long-range attraction in addition to that Coulomb repulsions and accepts the existence of voids inside the colloidal crystals. For five different kinds of highly charged colloidal particles, the shear moduli with different volume fractions are measured by TRS. Then the fitted effective surface charges using the original and improved model respectively are compared with each other. It can be concluded that the effective elastic charge obtained by the improved model is more suitable and much closer to the renormalized charge obtained from Alexander's method. It is also clear that neither the effectively transported charge nor the Alexander's renormalized charge can be used to evaluate the shear moduli of colloidal crystals with voids inside. These results can also let us further understand and use the effective surface charge in the colloid studies.

Keywords: effective charge, shear modulus, voids, colloidal crystal

PACS: 61.46.Bc, 64.70.pv, 82.70.Dd, 47.57.-s

DOI: 10.7498/aps.66.066102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11302226, 11572322, 11672295).

† Corresponding author. E-mail: wanglinwei@outlook.com

‡ Corresponding author. E-mail: xush@imech.ac.cn