

## 稳态时剪应力作用下胶体簇团形成/破裂的机理\*

李敬生<sup>1</sup> 边选霞

(西安建筑科技大学冶金学院,<sup>1</sup>图书馆, 西安 710055)

关键词: 聚团机理, 计算机模拟, 数量关联函数

学科代码: B0305

胶体簇团形成/破裂过程机理研究一直是胶体研究中一个十分活跃的领域。因为不同的聚团机理导致胶体不同的物理化学性质: 粘度、空隙度、导电性甚至光学特性等, 因而使其备受注目。当前, 实验研究证明了簇团边缘的胶体颗粒和介质有着频繁的交换<sup>[1]</sup>, 特别是在受到外力的作用下, 这种交换会更加激烈。计算机模拟研究证实了簇团和介质间颗粒交换的机理可以是颗粒-颗粒型的, 也可以是簇团-簇团型的<sup>[2, 3]</sup>。所谓颗粒-颗粒型机理是指(接近或完全)由单个颗粒互相结合, 或单个颗粒被结合进大的簇团。在结合期间, 被结合的颗粒可以在簇团边缘停留, 旋转, 重新排列, 甚至离去后又回来重新结合。簇团-簇团型机理是指具有上述行为的基本单元不是单个颗粒, 而是(比如说由3~5个颗粒组成的)小簇团。两种机理导致完全不同的分形维数, 前者一般在2.5左右<sup>[4]</sup>, 而后者则在1.5左右<sup>[5]</sup>。

通常研究胶体形成/破裂多是在远离平衡的两个极端进行: 一种是在介质中向作为“种晶”的颗粒(或簇团)上投单个颗粒, 一次一个, 通常形成较致密的簇团<sup>[6]</sup>, 另一种是在介质中先使颗粒形成较小的簇团, 然后再把这些小簇团链接成较大的稀疏簇团<sup>[2, 6]</sup>。该方法多用来研究簇团的形成, 由于这一方法本身忽略了颗粒(或小簇团)进入簇团后可能引起的其它颗粒间的重新排列, 以及该颗粒(或小簇团)在特定条件下又会离去的可能性, 从而代表了簇团与颗粒关系的一个极端; 另一种是先使颗粒形成尽可能大的簇团, 然后在外力作用下考察簇团破裂的情况。在这种情况下, 通常只考虑簇团破裂离开的情形而不考虑某些颗粒, 甚至小簇团离开后又回来结合进簇团的情况<sup>[7]</sup>, 这种研究代表了另一个极端方向, 即簇团破裂的情况。至今还没有看到稳态或平衡条件下, 剪应力作用时簇团形成/破裂的机理研究, 但是这种研究非常重要, 因为在很多情况下, 这种所谓的“二次成团”比原始聚团对胶体的物理化学性质有着更为直接的影响。本文的目的是用计算机模拟的方法, 建立研究剪应力作用下, 稳态时簇团形成/破裂的行为的手段, 并探讨其机理。

### 1 理论背景及模拟方法

计算机模拟簇团在外力作用下, 呈稳态时破裂/成团机理是以统计理论为基础, 通过布朗动力学计算实现的。其具体办法是, 从一稳态体系的任意时刻开始, 对构成簇团的各颗粒编

1998-07-27 收到初稿, 1998-09-28 收到修改稿。联系人: 李敬生。 \*原国家教委资助项目。

号, 然后让颗粒在各自不同的环境下运动, 每隔一定的时间自动计算簇团内颗粒的数量. 如果簇团中的颗粒是以“渐蚀”的方式与介质交换的, 则随着时间的推移,  $P(t)$  曲线应该平缓地下降; 如果簇团中的颗粒与介质有“剧烈地”交换, 例如分成两半, 则这种簇团中颗粒的“剧烈”交换使  $P(t)$  曲线也应该有“剧烈”的起伏.

数量关联函数  $P(t)$  定义与时间关联函数的定义类似, 为<sup>[8]</sup>:

$$P_{ii} = \frac{\langle H_i(0) H_i(t) \rangle - \langle H_i(0) \rangle \langle H_i(t) \rangle}{\langle H_i(0)^2 \rangle - \langle H_i(0) \rangle^2}$$

如果时间  $t$  内, 某个颗粒  $i$  在某个考虑的簇团之内, 则  $H_i(t) = 1$ , 否则  $H_i(t) = 0$ . 可以看出, 当时间  $t=0$  时,  $P_{ii} = 1$ , 表示与原来的簇团高度关联(事实上, 这是赖以比较的标准); 当  $t \rightarrow \infty$  时,  $H_i(\infty) = 0$ , 则  $P_{ii} = 0$ , 表示与原来的簇团已没有任何关系. 另外, 下标  $ii$  表明, 本研究只考虑在某一特定时间簇团  $i$  中的颗粒与介质交换的情况, 而不考虑簇团  $i$  中的颗粒与簇团  $j$  中的颗粒交换的情形, 即  $P_{ij}$  的情形. 在大多数情况下, 在有限的时间内, 数量关联函数  $P_{ii}(t)$  的值应介于 0 和 1 之间.

模拟细节, 如模拟方法, 模拟条件, 分析方法, 对比态参数的定义等, 均与文献[9, 10]相同. 另将文献[9]表 1 中每二组合为一组, 分别以 2', 4', 6', 8', 10' 标识(这样每组的颗粒数增加了一倍, 即原来第 1 组颗粒数为 1~11, 第 2 组为 12~22, 合并后称为第 2' 组, 有颗粒 1~22 个, 余类推), 其目的是为了增加颗粒进/出簇团的次数. 因为从统计的角度看, 如进/出簇团发生得太少, 统计分析的结果数据便会被噪音干扰而难以得到准确的结果. 另外 Lennard-Jones (LJ) 势<sup>[9]</sup>和 Sutton-Chen (SC) 势<sup>[10]</sup>已分别被选为颗粒间弱/强作用势的代表.

## 2 结果和讨论

图 1 是一个典型的 LJ 势下, 不同剪应力时数量关联函数  $P(t^*)$  随时间  $t^*$  变化的情形. 从图 1 可见, 除了  $t^* < 1$  时  $P(t^*)$  有一段迅速下降(其原因有待进一步研究)外, 不同剪应力下的  $P(t^*)$  是逐渐下降的, 这种平缓下降的态势一直延续到  $t^* > 60$ . 说明 LJ 势下簇团内颗粒与介质间的交换是以“渐蚀”方式缓慢地进行的, 亦即: 簇团中颗粒与介质间的交换是以“颗粒-颗

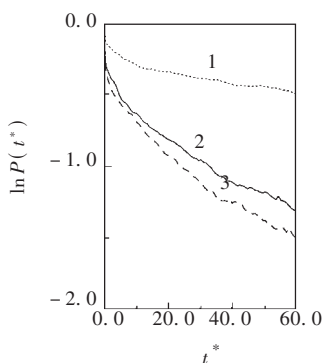


图 1 LJ 势下数量关联函数  $P(t^*)$  的对数随剪应力  $\gamma^*$  变化的情况(簇团 10')

Fig. 1 Change of  $\ln P(t^*)$  with  $\gamma^*$  for cluster 10 at  $\rho^* = 0.05$ ,  $T^* = 0.5$  under LJ potential

1)  $\gamma^* = 0$ , 2)  $\gamma^* = 0.5$ , 3)  $\gamma^* = 1.5$

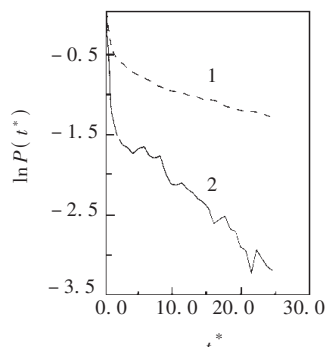


图 2 不同势下数量关联函数  $P(t^*)$  的对数随  $t^*$  的变化(簇团 2')

Fig. 2 Variation of  $\ln P(t^*)$  with  $t^*$  for cluster 2' at  $\rho^* = 0.1$ ,  $T^* = 0.5$ ,  $\gamma^* = 1.5$

1) LJ potential, 2) SC potential

粒”型机理进行的,且与剪应力的大小无关.

由于不同的作用势下簇团稳定性的范围不同,所以有些计算数据也并不总是可以比较的.尽管如此,还是得到了许多有意义的数,以证明不同颗粒间势下簇团破裂机理的不同.图2~4所示是这些数据中具有代表性的情况.由图可见,在同样的条件下,SC势下的 $P(t^*)$ 曲线有较大的剧烈起伏.特别是大簇团,如图4中的簇团10'(曲线4),明显显示了簇团-簇团型的机理.因为大量颗粒(或小簇团)同时进/出簇团,使得进/出簇团的颗粒数量剧烈增减,导致了 $P(t^*)$ 曲线的较大起伏.实验研究也证明了在强作用势下(例如,有强相互作用的颗粒),颗粒先聚成一个小簇团,然后这些小簇团再聚合成大簇团<sup>[11]</sup>,上述 $P(t^*)$ 曲线的剧烈起伏,可能正是这些小簇团(不是单个颗粒)频繁进/出大簇团的结果.特别有意思的是图4上部的两条曲线,虽然也在两个完全不同的势函数下,但却非常相似,似乎都显示了颗粒-颗粒型机理,对这种现象的确切原因虽然还有待于进一步研究,但目前一个可能的解释是,强作用势下簇团-簇团型机理是由颗粒-颗粒型机理过渡来的.当簇团小时,还不足以分裂成较大碎块的簇团与介质间的交换是颗粒-颗粒型机理占优的,因为小簇团本身的体积也小,因而受剪应力的影响也小.与图4中的簇团2'比较,图2、3中的簇团2'起伏较大,也在一定程度上说明了这一点.随着簇团的长大,剪应力对其破坏作用也增大,当这种相互作用发展到一定程度时,簇团破裂成大的碎块,这些较大的碎块同时进/出簇团,导致了 $P(t^*)$ 曲线的剧烈起伏,图4中的簇团10'就是典型的情况.这种解释,也与Mills'实验结果完全一致.因为簇团2'所含的颗粒最多超过22个,而簇团10'所含的颗粒则可能超过100个,在同样的剪应力下,大簇团显然更易于受到损害,因而更易于破裂.比较图4中的簇团2'与图2、3中的簇团2',虽然在同一个作用势下,同一个簇团量级,图2、3中的簇团2'比图4中的簇团2'起伏更大,一个原因可能是两者虽在同一簇团量级,但图4中簇团2'比图2、3中的簇团2'所含颗粒更少,因而受到剪应力的破坏也更小;另一个更可能的原因是簇团的牢固程度不仅仅受作用势的支配,还受其它因素如温度、剪应力等的支配.进一步的工作正在进行.

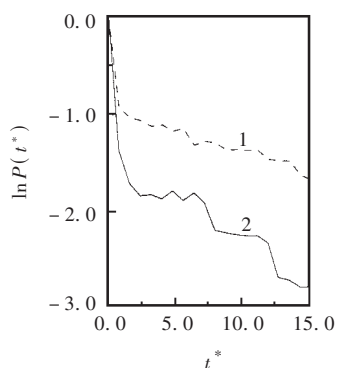


图3 簇团2'在LJ和SC下 $\ln P(t^*)$ 随 $t^*$ 变化的比较.

Fig. 3 Variation of  $\ln P(t^*)$  with  $t^*$  for cluster 2' under LJ and SC potentials at  $\rho^* = 0.05$ ,  $T^* = 0.5$ , and  $\gamma^* = 2.5$

1)LJ system; 2)SC system.

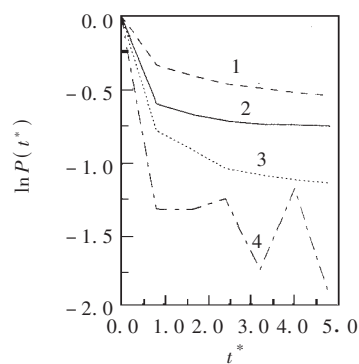


图4 簇团2'和10'在LJ和SC下 $\ln P(t^*)$ 随 $t^*$ 变化的比较.

Fig. 4 Variation of  $\ln P(t^*)$  with  $t^*$  for cluster 2' and 10' under LJ and SC potentials at  $\rho^* = 0.05$ ,  $T^* = 0.5$ ,  $\gamma^* = 1.5$

1) and 3) for clusters 2' and 10' in LJ system;  
2) and 4) for clusters 2' and 10' in SC system.

### 3 结论

数量关联函数  $P(t^*)$  与时间  $t^*$  的关系式有效揭示了稳态时簇团内颗粒与介质间的动态交换情况。研究证明, 在剪应力下弱作用势簇团的形成/破裂机理是颗粒-颗粒型占优的, 而在强作用势下的大簇团为簇团-簇团型机理占优; 小簇团似乎还是颗粒-颗粒型机理占优, 但尚需进一步的工作。

### 参 考 文 献

- 1 Onoda G Y. *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, **55**(2): 226
- 2 Jullien R, Botet R, Mors P M. *Faraday Discuss., Chem. Soc.*, **1987**, **83**: 125
- 3 Rwei S P, Zloczower I M, Feke D L. *Polymer Enging. Sci.*, **1991**, **31**(8): 558
- 4 Weitz D A, Oliveria M. *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, **52**(6): 1433
- 5 Collins I R, Taylor S. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1993**, **155**: 471
- 6 Meakin P. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1988**, **39**: 237
- 7 Sonntag R C, Russel W B. *J. Colloid Intef. Sci.*, **1986**, **113**(2): 399
- 8 Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, UK: Clarendon Press, 1987
- 9 Li Jingsheng (李敬生), Rodger P M. *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), **1997**, **13**(1): 20
- 10 Li Jingsheng (李敬生), Rodger P M. *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), **1997**, **13**(1): 28
- 11 Mills P D A, Goodwin J W, Grover B W. *Colloid Polym. Sci.*, **1991**, **269**: 949

## Study on Mechanism of Breakage and Coalescence of Colloidal Aggregates at Steady-state under Shear\*

Li Jingsheng<sup>1</sup> Bian Xuanxia

(*School of Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology, <sup>1</sup>The University Library Xi'an 710055*)

**Abstract** Population correlation function  $P(t)$  has been used to examine the mechanism of breakage and coalescence of clusters at steady-state under shear, the results are in qualitative agreement with experiments. The research indicates that with a weak potential the mechanism of breakage and coalescence of clusters at steady-state under shear is predominately controlled by the particle-particle model, but that with a strong potential the mechanism shifts to that of cluster-cluster for large clusters; for small clusters, however, the mechanism of particle-particle model seems still to remain predominate, further work needs to be done.

**Keywords:** Aggregating mechanism, Computer simulation, Population correlation function

---

Received 1998-07-27, revised 1998-09-28. Correspondent: Li Jingsheng. \*The Project is supported by the State Education Committee in China