

1996-11-28

Poisson Boltzmann Integral Equation in A Charged Capillary and Its Numerical Solutions

Yongxian Qian

Recommended Citation

Yongxian Qian. Poisson Boltzmann Integral Equation in A Charged Capillary and Its Numerical Solutions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(4): Article 8.

DOI: 10.61558/2993-074X.3087

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss4/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

电毛细管中非线性 PB 积分方程及其数值解

钱 勇 先

(江汉石油学院物探系,湖北 荆沙 434102)

摘要 依据电毛细管非线性 Poisson-Boltzmann 微分方程的物理原理,导出其积分形式的 PB 方程,并采用数值迭代法给出相应方程的数值解.数值计算只用到电势 的离散值,不需要 的导数值,从根本上解决了因电势在管壁陡然变化引起数值解法的困难.文中给出的计算实例表明该算法是正确的、有效的和高精度的(相对误差小于 0.01%),且在 PC 机上容易实现.

关键词 双电层, Poisson-Boltzmann 方程,毛细管,积分方程,数值解

电解液在毛细管或多孔介质中流动时,因双电层的存在,其流动特性受到很大影响,出现电粘滞效应,使流体的视粘滞系数增大.毛细管中双电层扩散部分的电势分布是由柱坐标系下的非线性 Poisson-Boltzmann 微分方程(简称 PB 方程)决定的.因此,求解这个非线性 PB 方程就成为研究双电层对流体流动性影响的基础.

电毛细管中 PB 方程的求解是一个至今没有完全解决的问题^[1,2].1918 年 Smoluchowski 给出了当电毛细管半径 r_c 远大于双电层厚度时的解析解. Rice 和 Whitehead (1965) 利用校正因子把 Smoluchowski 的结果扩展到口径窄的毛细管,但在计算中应用了 Debye-Hückel 近似,故结果只适用于 势小于 25 mV 情况. Levine 等人用解析近似法(1975)把 Rice-Whitehead 的校正因子理论推广到适用于更高的表面电势.为了求解任意表面电势条件下柱坐标系的 PB 方程, Bowen 和 Jenner 借用 Strauss 等人求解球形双电层 PB 方程时提出的方法,对电势 作双曲正切变换 $M = \tanh(\phi/4)$, 以避免电势及其高阶导数在毛细管壁附近的陡然变化,给出了 PB 方程的数值解^[2].但在 Bower-Jenner 的处理中实际上仍旧使用 的一至四阶导数,未能很好的解决因电势及其导数在管壁附近的陡然变化而给数值解法带来的困难.

本文依据电毛细管非线性 PB 微分方程物理原理,导出其积分形式的 Poisson-Boltzmann 方程(称为 PB 积分方程).采用迭代法给出相应的数值解.计算中只用到电势 的离散值,不需要 的导数值,从根本上解决了因电势陡然变化引起数值解的困难.

1 非线性 Poisson-Boltzmann 微分方程

当圆柱形的毛细管充满电解液时,毛细管内壁与电解液之间形成双电层.平衡状态下毛细管内静电势 的分布由非线性 Poisson-Boltzmann 方程描述.采用柱坐标系 (z, r) , 设电解质为对称的,则 PB 方程为

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} = \frac{2n_0ze}{0} \sinh\left(\frac{ze}{kT}\phi\right), \quad 0 < r < (r_c - d) \quad (1)$$

本文 1996-03-09 收到,1996-09-03 收到修改稿

式中 n^0 为电解液相中阴离子或阳离子的电荷体密度, z 为化合价, e 为基本电荷量, ϵ_0 真空电容率, ϵ_r 为电解液的相对介电常数, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, r_c 为毛细管半径, d 为双电层中剪切面到毛细管壁的距离. 作如下的代换,

$$R = (ze/kT) \quad (2)$$

$$R = kr \quad (3)$$

$$= (2n^0 z^2 e^2 / \epsilon_0 \epsilon_r kT)^{1/2} \quad (4)$$

将式(2)、(3)和(4)代入方程(1)得规范化 PB 方程

$$\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d}{dR} = \sinh \quad , \quad 0 < R < R_c \quad (5)$$

此处 $R_c = (r_c - d)$. $R = R_c$ 处的边界条件由 势决定,

$$\left. \frac{d}{dR} \right|_{R=R_c} = (ze/kT) \quad (6)$$

在 $R=0$ 处,有对称性条件存在,

$$\left. \frac{d}{dR} \right|_{R=0} = 0 \quad (7)$$

方程(1)~(7)构成了圆柱毛细管静电势的边值问题.

2 非线性 Poisson-Boltzmann 积分方程

在平衡状态下电毛细管内离子浓度服从 Boltzmann 分布,电势 $\phi(r)$ 与电荷体密度 $\rho(r)$ 存在如下关系^[1]

$$\rho(r) = - (2n^0 ze) \sinh(ze/kT) \quad (8)$$

由 Gauss 定理^[3]可求出毛细管内的电场强度 $E(r)$

$$E(r) = (1/\epsilon_0 \epsilon_r r) \int_0^r \rho(r) r dr \quad (9)$$

根据电势差的定义^[3],得

$$\phi(0) - \phi(r) = \int_0^r E(r) dr \quad (10)$$

将式(8),式(9)代入式(10),整理后得

$$\phi(r) = \phi(0) + \frac{2n^0 ze}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^r \frac{dx}{x} \int_0^x y \sinh\left(\frac{ze}{kT} (y) dy \right) \quad (11)$$

式(11)称 PB 积分方程,它是非线性的. 式中的未知常数 $\phi(0)$ 由 势确定,即

$$\phi(0) = - \frac{2n^0 ze}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_{r_c-d}^0 \frac{dx}{x} \int_0^x y \sinh\left(\frac{ze}{kT} (y) dy \right) \quad (12)$$

将式(2)、(3)和(4)代入方程(11)、(12),分别得规范化 PB 积分方程:

$$\phi(R) = \phi(0) + \frac{R}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^R \frac{dx}{x} \int_0^x y \sinh\left(\frac{ze}{kT} (y) dy \right) \quad (13)$$

边界条件

$$\phi(R_c) = - \frac{R_c}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^{R_c} \frac{dx}{x} \int_0^x y \sinh\left(\frac{ze}{kT} (y) dy \right) \quad (14)$$

3 迭代数值解

3.1 方法原理

将区间 $[0, R_c]$ 分成 N 个小区间, 产生 $N + 1$ 个节点: $0 = R_0 < R_1 < \dots < R_N = R_c$. 于节点 R_n 处的电势 $\psi(R_n)$ 可由节点 R_0, R_1, \dots, R_{n-1} 处的值依据方程 (13) 递推得出. 将方程 (13) 离散后, 得

$$\psi_n = \psi_{n-1} + \frac{\Delta R}{R_{n-1}^{j-1}} \sum_{j=1}^{n-1} R_j \sinh(\xi_j - \xi_{j-1}), \quad n = 2, 3, \dots, N \quad (15a)$$

$$\psi_1 = 0 \quad (15b)$$

式中 $\psi_n = \psi(R_n), n = 0, 1, \dots, N; \Delta R = R_j - R_{j-1}, j = 1, 2, \dots, N$, 为离散步长, 可以是固定的, 也可以是变化的.

初始值 ψ_0 由方程 (5) 的 Debye-Hückel 近似解给出, 即

$$\psi_0 = \int_{m=0}^1 \left(R_c^2 m / 2^{2m} (m!)^2 \right)^{1/\xi} dm, \quad \xi = \text{电势} \quad (16)$$

式中 $0 < \xi < 1$ 称为递推收敛性控制参数. 由于 Debye-Hückel 近似解在高电势时存在较大的误差, 按式 (16) 求解的 ψ_0 是不准确的, 由此而递推计算出的 ψ_N 可能与 ψ 存在较大的误差, 因此, 需要迭代计算. 为了确定第 $K + 1$ 步迭代的初始值, 本文根据 ψ 的单调性 (单调上升或单调下降) 和积分方程 (15) 的递推特点, 提出了如下的迭代初值修改方法

$$\psi_0^{K+1} = \psi_0^K + (\psi_N^K - \psi_0^K) \xi \quad (17)$$

式中 $0 < \xi < 1$, 称为迭代收敛速度控制参数, 通常取值在 $0.01 \sim 0.0001$ 之间.

3.2 计算实例

以下计算, 取固定步长 $\Delta R = R_c / 1000$, 离散

节点数 $N + 1 = 1001$, 迭代收敛的误差要求为 $|\psi_N - \psi| / \psi < 0.01\%$. 图 1 给出了在 $R_c = 1.0$ 时不同的 ξ 值下, 按本文方法计算出的数值解与 Debye-Hückel 近似解之对比. 如图 1 可见, 当 $\xi = 1$ 时, 数值解 (实线) 与近似解 (虚线) 相重合, 即两者结果相同. 当 $\xi = 5$ 时, 数值解与近似解有明显的差别. 近似解因近似程度不够 (当 $\xi = 5$ 时, $\sinh \xi = 74.2$), 产生了较大的误差, 而数值解给出了高精度的结果 (相对误差小于 0.01%). 当 $\xi = 10, 15$ 时, 近似解的误差更大, 而数值解仍就保持了相对误差小于 0.01% 的高精度.

为了检验数值解的正确性, 我们只需验证它满足微分方程 (5) 即可. 对图 1 的三条曲

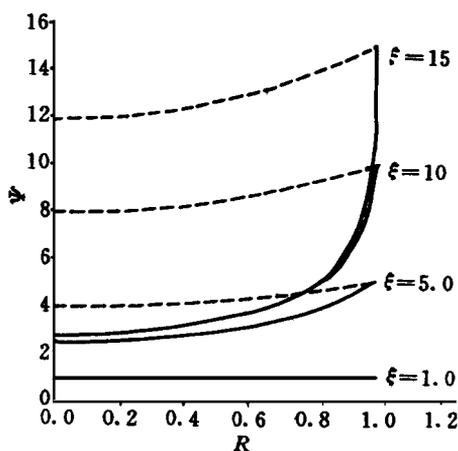


图 1 $R_c = 1$ 时 PB 积分方程的数值解 (实线) 和 Debye-Hückel 近似解 (虚线)

Fig. 1 Numerical solutions (solid lines) and Debye-Hückel approximations (dashed lines) at $R_c = 1.0$

线(= 5, 10, 15)各任选取一点, (如 $R = 0.5 R_c$ 处)将这些点处的电势值 代入方程(5), 计算方程(5)等式两方的值, 其中 的一阶和二阶导数由以下差商近似: $\frac{d}{dR} \Big|_j \quad (j+1 - j-1)/2 R$ (18)

$$\frac{d^2}{dR^2} \Big|_j \quad (j+1 - 2 j + j-1)/ R^2 \quad (19)$$

于是方程(5)左右两方在 j 点处的值可分别表示为

$$\text{左方} = (j+1 - j-1)/2 R_j R + (j+1 - 2 j + j-1)/ R^2 \quad (20)$$

$$\text{右方} = \sinh(\quad j) \quad (21)$$

表 1 给出了上述各项的数据, 容易看出, 左右两方的值在相对误差为 1.0 % 的范围内是相等的. 这可说明上述积分方程的数值解乃是正确的.

表 1 数值解正确性检验 ($R_c = 1.0, R = 0.5 R_c$)

Tab. 1 Correctness testings of the numerical solutions

电势	电势	方程(5)等式左方	方程(5)等式右方	相对误差 %
5.0	2.846 88	8.521 79	8.587 93	0.776
10.0	3.311 59	13.750 00	13.696 15	0.392
15.0	3.357 62	14.375 61	14.342 90	0.228

图 2 给出了 = 15 时, $R_c = 0.1, 1.0, 10.0$ 时按本文方法得出的数值解. 如图 2, 在高下, 数值解仍能给出不同 R_c 值时的高精度结果, 在 R_c 处 c 与 的相对误差均小于 0.01 %.

4 结 论

从积分形式的 Poisson-Boltzmann 方程出发求电毛细管中的电势分布, 能从根本上解决因管壁附近电势陡然变化引起数值解的困难. 计算实例说明了本文方法能适用于高势和小毛细管半径的情况, 在 PC 机上易于实现且速度快, 精度高.

致谢: 感谢英国 Wales 大学 W ·Richard Bowen 教授对本文工作的鼓励.

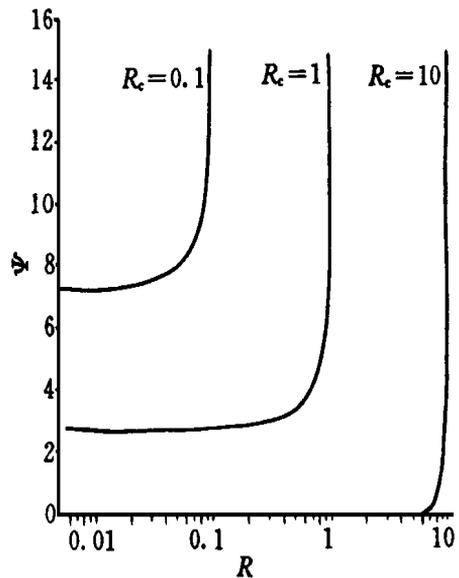


图 2 = 15 时不同 R_c 的 PB 积分方程的数值解

Fig. 2 Numerical solutions at = 15

Poisson-Boltzmann Integral Equation in A Charged Capillary and Its Numerical Solutions

Qian Yongxian

(Dept. of Geophysical Exploration, Jiangnan Petroleum Institute, Jingsha, Hubei 434102)

Abstract The nonlinear Poisson-Boltzmann integral equation (PBIE) governing electrostatic potential distribution in a charged capillary filled with symmetric electrolytes is derived from the same physical principles as used in deriving nonlinear Poisson-Boltzmann differential equation, usually called PBE. PBIE is then numerically solved by iteration. In iterate computation discrete values of electrical potential is only needed, and the first or higher orders of the differential of the potential is not used any more. This does essentially remove the difficulty caused by the very steep variation of the potential near the wall of the capillary. The results of the seven examples given in the paper show that the method proposed here is correct, effective, and accurate (the relative errors less than 0.01%), and easy to practice on a personal computer.

Key words Electrical double layer, Poisson-Boltzmann equation, Capillary, Numerical solution, Integral equation

References

- 1 Kitahara A, Watanabe A. 著, 邓丹, 赵学范译. 界面电现象. 北京: 北京大学出版社, 1992: 12 ~ 38
- 2 Bowen W R, Jenner R. Electroviscous effects in charged capillaries. *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, 173: 388 ~ 395
- 3 郭硕鸿. 电动力学. 北京: 人民教育出版社, 1979: 6 ~ 10