

水力学相互作用对虎克哑铃分子 模型稀溶液流变性质的影响

范 西 俊

(浙江大学, 1986年8月30日收到)

摘 要

本文用伽辽金方法求解定常剪切流中计及水力学相互作用的虎克哑铃分子模型位形空间分布函数的扩散方程, 并计算了其稀溶液的剪切粘度、第一、二正应力差系数和分子的平均相对拉伸。结果表明, 微观分子模型中的水力学相互作用, 对虎克哑铃分子模型稀溶液的流变性质有重要的影响: 粘度和第一正应力差系数不再为常数, 而随着剪切率的增加而减少; 第二正应力差系数不再为零, 而是绝对值很小的负值; 分子的平均相对拉伸增加。与自洽平均法 (Self-Consistent Average Method) 相比, 两种方法所得到的粘度函数和第一正应力差系数定性相符; 而自洽平均法得到的第二正应力差系数与数值解和实验不符。

一、引 言

自从 Kirkwood 和 Riseman^[1]提出用 Oseen 张量来计及分子模型中的水力学相互作用以来, 如何考虑聚合物分子对溶液流场的干扰一直是令人感兴趣的理论课题。由于 Oseen 张量的奇异性, 考虑水力学相互作用使得分子模型位形空间分布函数的扩散方程难以求解。为了避免数学上的困难, 必须采用近似方法。最粗糙的近似方法是预平均方法^[1], 即扩散方程中的 Oseen 张量用其平衡态的系综平均值来代替。预平均方法只能得到牛顿流体性质的物质函数^{[1], [2]}。Zimm 曾提到, 他将 Oseen 张量的第二项展开为幂级数, 然后用数值方法求解扩散方程, 并计算了一阶近似的粘度函数, 得到剪切变稀的结果^[3]。但他未发表具体的结果和进一步的工作。Fixman 和 Pyun 曾经用摄动法研究过珠簧链模型的水力学相互作用^[4]。他们用刘维尔算子对角部份 (即无水力学相互作用时的刘维尔算子) 的本征函数作为基函数来逼近分布函数, 然后用摄动法处理算子的非对角线部份。他们取多重埃尔米特多项式作为基函数可能是不妥当的。因为分布函数应是链段位形矢量的偶函数, 但奇次阶埃尔米特多项式都是奇函数, 不满足分布函数的这种对称性。近年来, 人们开始用分子布朗运动计算机模拟方法来探求这一问题的解^[5]。但由于 Oseen 张量的奇异性, 在计算机模拟时不得人为地将 Oseen 张量正则化^[5]。最近, Öttinger 采用自洽平均近似方法得到了一些合理的结果, 与预平均方法相比这无异是一种改进。目前对于用 Oseen 张量计及水力学相互作用还存在着争

• 吴望一推荐。

议, 而且水力学相互作用对于分子模型宏观性质的精确影响还未真正搞清楚. 鉴于上述情况, 用数值方法研究水力学相互作用, 为分子布朗运动的计算机模拟和各种近似方法提供一个参考是十分有用的.

本文应用求解 FENE 哑铃分子模型时提出的数值方法^[7], 求解考虑水力学相互作用的虎克哑铃分子模型位形空间分布函数的扩散方程, 并计算了定常剪切流的物质函数和分子平均相对拉伸. 由于 Oseen 张量的奇异性, 扩散方程构成的边值问题在 Hadamard 古典定义下可能是不适定的, 但并不等于不存在现代适定意义的广义解. 现代数学已将微分方程边值问题适定性的概念大大拓广了, 指一个函数是一微分方程边值问题的解时, 很少是指这个函数精确地“满足”此微分方程^[8]. Oseen 张量描述单位强度集中体力在无限域粘性流体中产生的扰动速度, 其积分平均值是有限的. 因此 Oseen 张量的奇异性并不妨碍用伽辽金法求扩散方程的广义解. 而且, 通常我们感兴趣的仅仅是溶液的系综平均性质而不是分布函数本身, 广义解正是问题的合理解答.

二、分布函数扩散方程和求解方法

哑铃分子模型是最简单的聚合物分子模型. 本文讨论由两个质量为 m 的刚性小球和一根弹性常数为 H 的弹簧组成的哑铃分子模型(图 1). 图 1 中, Q 为模型的位形矢量, 描述分

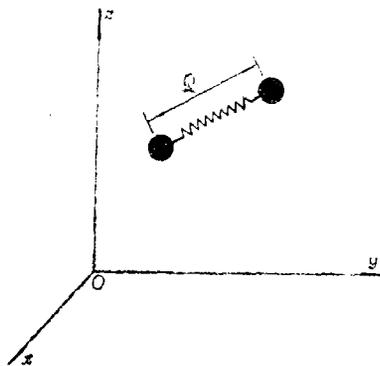


图 1 虎克哑铃分子模型

子的拉伸和在空间的取向. 对于均匀稀溶液, 用 Oseen 张量描述水力学相互作用时, 在定常流动中, 位形空间分布函数 $\psi(Q)$ 满足的扩散方程^[2]为:

$$\frac{\partial}{\partial Q} \cdot \left\{ K \cdot Q \psi - (\delta - \zeta \Omega) \cdot \left(\frac{2kT}{\zeta} \frac{\partial \psi}{\partial Q} - \frac{2}{\zeta} H Q \psi \right) \right\} = 0 \quad (2.1)$$

式中 K 为溶液速度梯度张量的转置, ζ 为球的阻力系数, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, Ω 为 Oseen 张量, $\zeta \Omega$ 可表示为:

$$\zeta \Omega = \frac{3}{4} h^* (\pi k T / H)^{1/2} (\delta + Q Q / Q^2) / Q \quad (2.2)$$

其中 h^* 为表示水力学相互作用强度的参数, $h^* = \frac{\zeta}{\eta_s} \sqrt{\frac{H}{36\pi^3 k T}}$, η_s 为溶剂的粘度常数. h^* 的上限值可达 0.488, 此时在统计平均意义上两球相互接触在一起^[2]. 通常取 $0 \leq h \leq 0.3$ ^[9].

分布函数 $\psi(Q)$ 在无穷远处满足齐次边界条件, 即 $Q = \infty$ 时, $\psi = 0$. 此条件相应于找到无限长度的哑铃的概率为零. 在不考虑水力学相互作用时, 要求 ψ 在 $Q = 0$ 处满足光滑性条件^[7]. 计及水力学相互作用后, 在 $Q = 0$ 处似乎提不出新的要求, 这里仍采用光滑性条件:

$$Q=0 \text{ 时, } \psi = \text{const}, \quad \frac{\partial}{\partial Q} \psi = 0 \quad (2.3)$$

对于沿 x 轴方向剪切率为 $\dot{\gamma}$ 的定常剪切流动, $v_x = \dot{\gamma} y$, $v_y = v_z = 0$, 可以引入如下变换,

$$g = (1 + ah) \lambda_H^2 \dot{\gamma}^2, \quad \xi = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} h / (1 + g)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= HQ^2/[2kT(1+g)] \\ \psi &= \exp[-\alpha]\psi' \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

式中 α 为常数, $\lambda_H = \zeta/4H$ 为哑铃分子模型的松弛时间常数. 再考虑到上述关于 ψ 的光滑性条件, 可进一步假设:

$$\psi' = 1 + xf \quad (2.5)$$

根据(2.4)、(2.5)和(1.1)式可导出 f 应满足的方程, 在球坐标系 (x, θ, ϕ) 中, 可将此方程表示为:

$$\begin{aligned} &4(x - 2\xi x^{\frac{1}{2}}) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2[2(1-g)x - 4\xi(1-g)x^{\frac{1}{2}} \\ &- 7 + 12\xi x^{-\frac{1}{2}}] \frac{\partial f}{\partial x} - 2[2gx - 4\xi gx^{\frac{1}{2}} \\ &+ (2-5g) - 4\xi(1-2g)x^{-\frac{1}{2}} - 3x^{-1} + 4\xi x^{-\frac{3}{2}}] f \\ &+ (1 - \xi x^{-\frac{1}{2}}) \frac{1}{x} \left[\frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(S \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{S^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right] \\ &- 2\lambda_H \dot{\gamma} (1+g) \left\{ 2 \left[x \frac{\partial f}{\partial x} + (1-x)f \right] S^2 S_2 \right. \\ &\left. + \frac{\partial f}{\partial \theta} S C S_2 + \frac{\partial f}{\partial \phi} (C_2 - 1) \right\} = 2g(2 - 4\xi x^{-\frac{1}{2}} \\ &- 3x^{-1} + 4\xi x^{-\frac{3}{2}}) - 4\lambda_H \dot{\gamma} (1+g) S^2 S_2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

式中已记 $S = \sin\theta$, $C = \cos\theta$, $S_m = \sin m\phi$, $C_m = \cos m\phi$. 显然, 方程(2.6)在 $x=0$ 处是奇异的, 不可能找到精确地满足此方程的正则解. 现用 Galerkin 方法求在积分平均意义上满足方程的广义解. 为此选择广义拉盖尔函数 $L_j^{\mu}(x)$ 和球面谐函数 $P_n^m S_m$ 和 $P_n^m C_m$ 作为基函数来逼近未知函数 f . f 的 N 阶近似值可表示为

$$f^{(N)} = \sum_{j=0}^1 \sum_{n=0}^N \sum_{m=1}^n \sum_{l=0}^{N-n} A_{nlm}^{j,l} f_{nlm}^{j,l} \quad (2.7)$$

其中 $A_{nlm}^{j,l}$ 为待定常数而

$$f_{nlm}^{0,j} = L_j^{\mu}(x) P_{2n}^{2m} C_{2m}$$

$$f_{nlm}^{1,j} = L_j^{\mu}(x) P_{2n}^{2m} S_{2m}$$

考虑到分布函数 ψ 为 Q 的偶函数, (2.6)式中只包含偶数阶的球面谐函数. 根据物质函数的系综平均表达式可取 $\mu=3/2$, 于是权函数为 $e^{-x} x^{3/2}$. 将(2.7)式代入(2.6), 可将余量 $R(f^{(N)})$ 用算子的形式表示为:

$$R(f^{(N)}) = (A - d\Omega) f^{(N)} - b(x) + \frac{2}{3} d P_2^2 S_2 \quad (2.8)$$

其中 $b(x) = 2g(2 - 4\xi x^{-\frac{1}{2}} - 3x^{-1} + 4\xi x^{-\frac{3}{2}})$, $d = 2\lambda_H \dot{\gamma} (1+g)$, A 和 Ω 为微分算子, 根据(2.6)式和球面谐函数的性质有:

$$A(Y(x) P_{2n}^{2m} C_{2m}) = \mathcal{L}_n(Y(x)) P_{2n}^{2m} C_{2m} \quad (2.9)$$

$$A(Y(x)P_{2n}^{2m}S_{2m}) = \mathcal{L}_n(Y(x))P_{2n}^{2m}S_{2m} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \Omega(Y(x)P_{2n}^{2m}S_{2m}) &= \sum_{k=n-1}^{n+1} \sum_{l=m-1}^{m+1} a_{2n,2k}^{2m,2l} [\delta_{nk}\delta_{ml}Y(x) \\ &\quad + (1-\delta_{nk}\delta_{ml})W_n^{(n-k)}(Y(x))]P_{2k}^{2l}C_{2l} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \Omega(Y(x)P_{2n}^{2m}C_{2m}) &= - \sum_{k=n-1}^{n+1} \sum_{l=m-1}^{m+1} a_{2n,2k}^{2m,2l} [\delta_{nk}\delta_{ml}Y(x) \\ &\quad + (1-\delta_{nk}\delta_{ml})W_n^{(n-k)}(Y(x))]P_{2k}^{2l}S_{2l} \end{aligned} \quad (2.12)$$

式中

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_n &= 4(x-2\xi x^{\frac{1}{2}}) \frac{d^2}{dx^2} - 2[2(1-g)x \\ &\quad - 4\xi(1-g)x^{\frac{1}{2}} - 7 + 12\xi x^{-\frac{1}{2}}] \frac{d}{dx} \\ &\quad - 2[2gx - 4\xi g x^{\frac{1}{2}} + (2-5g) \\ &\quad - 4\xi(1-2g)x^{-\frac{1}{2}} - [3-n(2n+1)]x^{-1} \\ &\quad + \xi[4-n(2n+1)]x^{-\frac{3}{2}}] \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$W_n^{(1)} = 2x \frac{d}{dx} + (3+n-2x) \quad (2.14)$$

$$W_n^{(0)} = -4x \frac{d}{dx} - (7-4x) \quad (2.15)$$

$$W_n^{(-1)} = 2x \frac{d}{dx} + (2-n-2x) \quad (2.16)$$

而 $a_{2n,2k}^{2m,2l}$ 也可从(2.6)式和连带勒让特函数的逆推公式导出:

$$a_{n,n-2}^{m,m-2} = \frac{(n+m)(n+m-1)(n+m-2)(n+m-3)}{2(2n+1)(2n-1)} (1-\delta_{m,0}) \quad (2.17)$$

$$a_{n,n}^{m,m-2} = \frac{(n+m)(n+m-1)(n-m+1)(n-m+2)}{2(2n-1)(2n-3)} (1-\delta_{m,0}) \quad (2.18)$$

$$a_{n,n+2}^{m,m-2} = \frac{(n-m+1)(n-m+2)(n-m+3)(n-m+4)}{2(2n+1)(2n+3)} (1-\delta_{m,0}) \quad (2.19)$$

$$a_{n,n}^{m,m} = -m \quad (2.20)$$

$$a_{n,n-2}^{m,m+2} = - \frac{(1+\delta_{m,0})}{2(2n+1)(2n-1)} \quad (2.21)$$

$$a_{n,n-2}^{m,m+2} = - \frac{(1+\delta_{m,0})}{2(2n-1)(2n+3)} \quad (2.22)$$

$$a_{n,n+2}^{m,m+2} = - \frac{(1+\delta_{m,0})}{2(2n-1)(2n+3)} \quad (2.23)$$

根据 Galerkin 方法, 要求加权余量与基数正交:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp[-x] x^\mu R(f^{(N)}) L_i^\mu(x) P_{2n'}^{2m'} \left\{ \begin{matrix} C_{2m'} \\ S_{2m'} \end{matrix} \right\} S dx d\theta d\phi = 0 \quad (2.24)$$

将(2.8)~(2.12)式代入上式, 得到确定系数 A_{nm}^{ij} 的线性代数方程:

$$\sum_{j=0}^{N-n} A_{nm}^{rj} D_{ji}^n - (-1)^r d \sum_{k=n-1}^{n+1} \sum_{l=m-1}^{m+1} a_{2k, 2n}^{2l, 2m} \left[\sum_{j=0}^{N-k} \delta_{kn} \delta_{lm} H_{ji} \right. \\ \left. + (1 - \delta_{kn} \delta_{lm}) \frac{\binom{k-n}{k}}{T_{ji}^{(k-n)}} \right] A_{k+1}^{v'j} = B_l \delta_{no} \delta_{mo} \delta_{r0} + E_l \delta_{n1} \delta_{m1} \delta_{r1} \quad (2.25)$$

$$\left[\begin{matrix} v=0, 1 \\ n=0, N \\ m=v, n \\ l=0, N-n \end{matrix} \right]$$

式中 $v' = v + (-1)^r$, $0 \leq k \leq N$, $v' \leq i \leq k$

$$D_{ji}^n = \int_0^\infty \exp[-x] x^\mu \mathcal{L}_n(L_i^\mu(x)) L_i^\mu(x) dx \quad (2.26)$$

$$H_{ji} = \int_0^\infty \exp[-x] x^\mu L_i^\mu(x) L_j^\mu(x) dx = \frac{\Gamma(\mu+j+1)}{j!} \delta_{ji} \quad (2.27)$$

$$\frac{\binom{k-n}{k}}{T_{ji}^{(k-n)}} = \int_0^\infty \exp[-x] x^\mu W_{2k}^{(k-n)}(L_i^\mu(x)) L_i^\mu(x) dx \quad (2.28)$$

$$B_l = \int_0^\infty \exp[-x] x^\mu b(x) L_l^\mu(x) dx \quad (2.29)$$

$$E_l = \frac{2}{3} d \int_0^\infty \exp[-x] x^\mu L_l^\mu(x) dx = \frac{2}{3} d \Gamma(\mu+1) \delta_{l0} \quad (2.30)$$

(2.26)、(2.28)和(2.29)式中的积分可用广义拉盖尔多项式的微分和积分公式计算:

$$\frac{d^r}{dx^r} L_n^\mu(x) = \begin{cases} (-1)^r L_{n-r}^{\mu+r}(x) & (r \leq n) \\ 0 & (r > n) \end{cases} \quad (2.31)$$

若记:

$$I(\lambda, \mu_1, \mu_2, n_1, n_2) \equiv \int_0^\infty \exp[-x] x^\lambda L_{n_1}^{\mu_1}(x) L_{n_2}^{\mu_2}(x) dx \quad (2.32)$$

则有

$$I(\lambda, \mu_1, \mu_2, n_1, n_2) = (-1)^{n_1+n_2} \Gamma(\lambda+1) \sum_{k=0}^{\min(n_1, n_2)} \binom{\lambda-\mu_1}{n_1-k} \binom{\lambda-\mu_2}{n_2-k} \binom{\lambda+k}{k} \quad (2.33)$$

当 $\lambda = \mu_1$ 时

$$I(\mu_1, \mu_1, \mu_2, n_1, n_2) = \begin{cases} (-1)^{\mu_1+n_2} \binom{\mu_1-\mu_2}{n_2-n_1} \binom{\mu_1+n_1}{n_1} \Gamma(\mu_1+1) & (n_2 > n_1) \\ \binom{\mu_1+n_1}{n_1} \Gamma(\mu_1+1) & (n_2 = n_1) \\ 0 & (n_2 < n_1) \end{cases} \quad (2.34)$$

由于(2.33)式关于指标 1 和 2 是对称的, 当 $\lambda = \mu_2$ 时, 只要交换 (2.34) 式中下标 1 和 2 即可。

线性代数方程组(2.25)可用常规的方法求解。求得系数 A_{nm}^{ij} 后, 就可进一步计算溶液的物质函数。假设存在水力学相互作用时, 哑铃模型在动量空间的分布函数是关于考虑扰动后的溶液速度的麦克斯韦尔分布。这样, 应力张量的 Kramers 表达式仍为:

$$\underline{\tau} = \underline{\tau}_s - nH \langle \underline{Q} \underline{Q} \rangle + nkT \delta \quad (2.35)$$

其中 n 表示溶质分子的数密度, $\langle \dots \rangle$ 表示在位形空间的系综平均:

$$\langle B \rangle = \int B \psi(\underline{Q}, t) d\underline{Q}$$

τ_s 表示溶剂对应力的量的贡献, 如果溶剂为粘度常数为 η_s 的牛顿流体, 则可从(2.5)、(2.7)和(2.35)式导出定常剪切流物质函数表达式:

$$\text{粘度函数: } \frac{\eta - \eta_s}{nkT \lambda_H} = \frac{H}{kT \lambda_H \dot{\gamma}} \langle Q^2 S C \rangle = \frac{(1+g)}{3 \lambda_H^2 \dot{\gamma}^2} \langle x P_1^2 S_2 \rangle \quad (2.36)$$

$$\text{第一正应力} \quad \frac{\Psi_1}{2nkT \lambda_H^2} = \frac{H}{2kT \lambda_H^2 \dot{\gamma}^2} \langle Q^2 S^2 C_2 \rangle = \frac{(1+g)}{3 \lambda_H^2 \dot{\gamma}^2} \langle x P_1^2 C_2 \rangle \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} \text{第二正应力} \quad \frac{\Psi_2}{2nkT \lambda_H^2} &= \frac{H}{4kT \lambda_H^2 \dot{\gamma}^2} \langle Q^2 (S^2 - S^2 C_2 - C^2) \rangle \\ \text{差系数:} \quad &= - \frac{(1+g)}{6 \lambda_H^2 \dot{\gamma}^2} \langle x (6 P_1^2 + P_2^2 C_2) \rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\text{分子的相对平} \quad \frac{\langle Q^2 \rangle}{\langle Q^2 \rangle_{eq}} = \frac{H}{3kT} \langle Q^2 \rangle = \frac{2(1+g)}{3} \langle x \rangle \quad (2.39)$$

式中 $nkT \lambda_H$ 和 $2nkT \lambda_H^2$ 分别为不考虑水力学相互作用时的粘度第一正应力差系数, $\langle Q^2 \rangle_{eq}$ 为平衡态时分子的平均拉伸等于 $3kT/H$ 。将(2.4)至(2.7)表达的 ψ 的近似值代入(2.36)至(2.39)式, 就可用 A_{nm}^{ij} 中的一部份系数表示物质函数:

$$\frac{\eta - \eta_s}{nkT \lambda_H} = \frac{4(1+g)}{5 \lambda_H \dot{\gamma} J_0} \Gamma(\mu+1) A_{11}^{10} \quad (2.40)$$

$$\frac{\Psi_1}{2nkT \lambda_H^2} = \frac{4(1+g)}{5 \lambda_H^2 \dot{\gamma}^2 J_0} \Gamma(\mu+1) A_{11}^{00} \quad (2.41)$$

$$\frac{\Psi_2}{2nkT \lambda_H^2} = - \frac{(1+g)}{5 \lambda_H^2 \dot{\gamma}^2 J_0} \Gamma(\mu+1) (A_{11}^{00} + 2A_{11}^{10}) \quad (2.42)$$

$$\frac{\langle Q^2 \rangle}{\langle Q^2 \rangle_{eq}} = \frac{2(1+g)}{3J_0} \left[\frac{3}{4} \sqrt{\pi} + \Gamma(\mu+1) A_{00}^{00} \right] \quad (2.43)$$

$$\text{式中 } J_0 \text{ 为一常数: } J_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} + \Gamma(\mu) \sum_{j=0}^N A_{0j}^{0j}$$

三、结果和讨论

用上述方法对 $h^* = 0, 0.15$ 和 0.25 三种情况进行了数值计算。 $h^* = 0$ 相应于不考虑水力学相互作用的情形, 此时虎克哑铃位形空间分布函数的扩散方程有分析解, 并可导出溶液的

粘度和第一正应力差系数为常数，第二正应力差为零即物质函数为^[2]：

$$(\eta - \eta_s)_{h^*=0} = nkT\lambda_H, \quad \Psi_1|_{h^*=0} = 2nkT\lambda_H^2, \quad \Psi_2|_{h^*=0} = 0$$

及 $\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_{eq}|_{h^*=0} = 1 + \frac{2}{3} \lambda_H^2 \dot{\gamma}^2$

在一定程度上，可用这一分析解来检查数值方法的精度。表1中列举了 $h^*=0$ 时， $\lambda_H \dot{\gamma} = 0.1 \sim 200$ 的某些典型结果，由表可见，数值计算结果与分析解几乎没有什么差别。

表1 $h^*=0$ 的部份数值计算结果

N	$\lambda_H \dot{\gamma}$	$(\eta - \eta_s)/nkT\lambda_H$	$\Psi_1/2nkT\lambda_H^2$	$\Psi_2/2nkT\lambda_H^2$	$\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_{eq}$
3	0.1	0.100000E+1	0.100000E+1	-0.259217E-18	0.100667E+1
3	1.00	0.100000E+1	0.100000E+1	-0.375177E-18	0.166667E+1
3	10.0	0.100000E+1	0.100000E+1	-0.176528E-18	0.676667E+2
3	100	0.100000E+1	0.100000E+1	-0.352800E-18	0.666767E+4
3	200	0.100000E+1	0.100000E+1	0.352798E-18	0.266677E+5

$h^*=0.15$ 和 0.25 时的计算结果表示在图2~5中，在计算中， N 取4~6， α 取-0.02或1.5以达到较好的收敛性。由图2和3可见，水力学相互作用使溶液的粘度出现“剪切变稀”效应，第一正应力差系数也随剪切率的增加而减少，但这一效应主要发生在 $0 < \lambda_H \dot{\gamma} \lesssim 4.0$ 的剪切率范围内。当 $\lambda_H \dot{\gamma}$ 再增大时，粘度和第一正应力差系数都趋于不考虑水力学相互作用时的相应值。图2和图3中，还将数值计算的粘度和第一正应力差与自洽平均法的结果^[9]作了比较。由图可见两者定性符合，但数量上的差异还是十分明显的。这差别还有待于进一步验证。图4中表示了归一化的第二正应力差系数。随着剪切率增加，第二正应力差系数很快趋于零。计算还表明，第二正应力差系数为

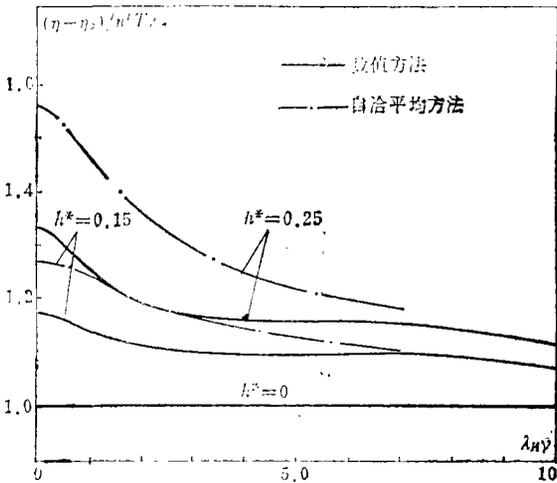


图2 $h^*=0, 0.15$ 和 0.25 时的无量纲粘度函数，以及与自洽平均法所得的结果比较

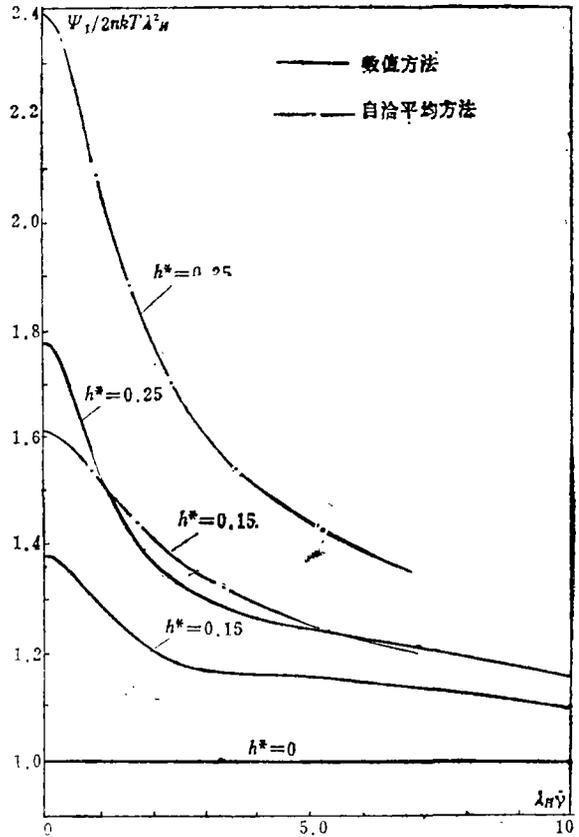


图3 $h^*=0, 0.15$ 和 0.25 时的无量纲第一正应力差系数，以及与自洽平均法所得的结果比较

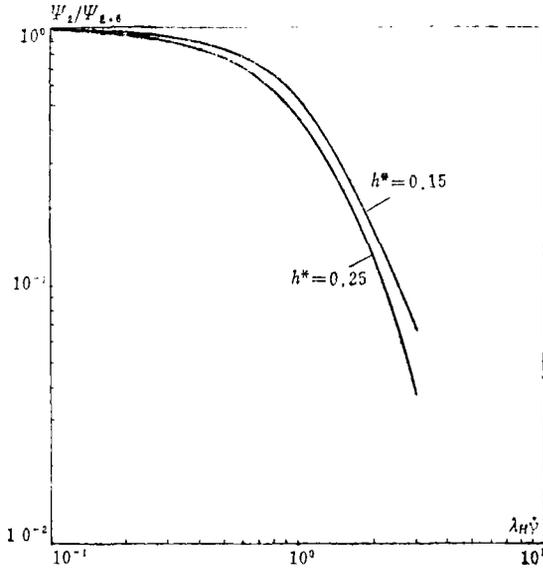


图 4 归一化第二正应力差系数, 图中 $\Psi_{2,0}$ 表示零剪切率第二正应力差系数

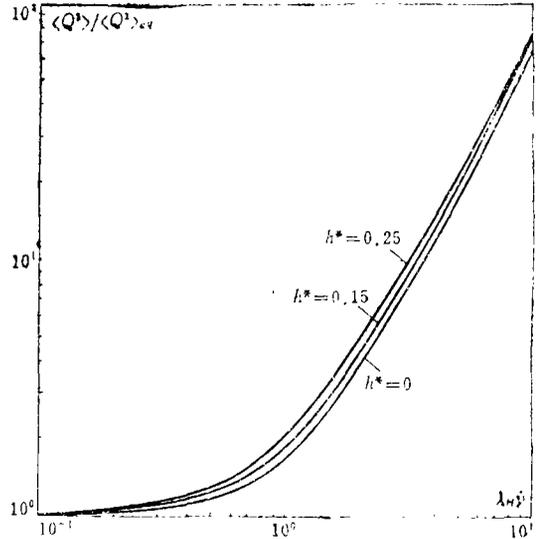


图 5 $h^* = 0, 0.15$ 和 0.25 时, 分子在定常剪切流中的平均相对拉伸

负, 其绝对值很小, 例如: 在 $h^* = 0.15$ 和 0.25 时, $|\Psi_2/2nkT\lambda_H^2|$ 约分别小于 0.012 和 0.03 。这一结果与聚合物溶液的实验相符。而从自. 平均方法得到的第二正应力差系数为正⁽⁶⁾, 这可能是由于人为地将 Oseen 张量正则化引起的误差。图 5 表示了不同 h^* 值时分子的平均相对拉伸情况。由图可见, 水力学相互作用的结果增加了分子的拉伸程度。

由以上的数值计算结果可得如下结论:

- 1) 本文的方法是求解水力学相互作用问题的一种合理方法, 并且其计算工作量比有限元方法小得多, 在 $h^* = 0$ 时有极高的精确度;
- 2) 水力学相互作用使物质函数与剪切率有关, 即溶液出现非牛顿性质;
- 3) 自洽平均方法能得到合理的粘度函数和第一正应力差系数, 但得到正的第二正应力差是不合理的;
- 4) 本文为进一步研究水力学相互作用提供了一有价值的参考。

作者感谢 H. C. Öttinger 博士在本文工作期间提供有关的信息和数据; 感谢威斯康辛大学 R. B. Bird 教授和北京大学吴望一教授的鼓励和帮助; 感谢浙江大学提供经费支持。

参 考 文 献

- [1] Kirkwood, J. G. and J. Riseman, The intrinsic viscosities and diffusion constants of flexible macromolecules in solution, *J. Chem. Phys.*, **16** (1948), 565—573.
- [2] Bird, R. B., O. Hassager, R. C. Armstrong and C. F. Curtiss, *Dynamic of polymeric liquids*, Vol. 2, Kinetic Theory, Wiley, New York (1977).
- [3] Zimm, B. H., Theory of the non-Newtonian viscosity of high polymer solution, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **89** (1961), 670—671.
- [4] Pyun, C. W. and M. Fixman, Intrinsic viscosity of polymer chains, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965), 3838—3844.

- [5] Fixman, M., Inclusion of hydrodynamic interaction in polymer dynamical simulations, *Macromolecules*, **14** (1981), 1710—1717.
- [6] Öttinger, H. C., Consistently averaged hydrodynamic interaction for rouse dumbbells, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985), 6535—6536.
- [7] Fan, X. J., Viscosity, first normal-stress coefficient, and molecular stretching in dilute polymer solutions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **17** (1985), 125—144, Viscosity, first and second normal-stress coefficients, and molecular stretching in concentrated solutions and melts, *ibid*, **17** (1985), 241—265.
- [8] Lieberstein, H. M., 《偏微分方程理论》(蒋定华译, 林建祥校), 高等教育出版社 (1984).
- [9] Öttinger, H. C., *Private Communication*.

The Effect of the Hydrodynamic Interaction on the Rheological Properties of Hookean Dumbbell Suspensions in Steady State Shear Flow

Fan Xi-jun

(Department of Chemical Engineering Zhejiang University, Hangzhou)

Abstract

The diffusion equation for the configurational distribution function of Hookean dumbbell suspensions with the hydrodynamic interaction (HI) was solved, in terms of Galerkin's method, in steady state shear flow; and viscosity, first- and second normal-stress coefficients and molecular stretching were then calculated. The results indicate that the HI included in a microscopic model of molecules gives rise to a significant effect on the macroscopic properties of Hookean dumbbell suspensions. For example, the viscosity and the first normal-stress coefficient, decreasing as shear rate increases, and no longer constant; the second normal-stress coefficient, being negative with small absolute value and shear-rate dependent, is no longer zero; and an additional stretching of dumbbells is yielded by the HI. The viscosity function and the first normal-stress coefficient calculated from this method are in agreement with those predicted from the self-consistent average method qualitatively, while the negative second normal-stress coefficient from the former seems to be more reasonable than the positive one from the latter.