

# 哑铃式聚合物分子模型流变性质的 Brown 动力学模拟<sup>1)</sup>

方建农 范西俊

(浙江大学力学系, 杭州 310027)

**摘要** 采用非平衡态 Brown 动力学方法 (NEBD) 模拟 FENE 哑铃分子模型在定常拉伸流动和突然开始拉伸流动中的运动, 计算流变性质, 考虑位形相关 Stokes 阻力系数等模型参数的影响, 并从非线性随机动力学角度, 分析相图, 给出拉伸粘度曲线和哑铃伸展曲线不会出现 S 型的解释.

**关键词** Brown 动力学模拟, 分子模型, 流变学, 分子理论

## 引言

FENE 哑铃, 即有限伸展非线性弹性哑铃, 是常用的聚合物溶液分子模型之一. 它由两个质量为  $m$  的小球和一条无质量的非线性弹簧组成, 小球在溶剂中运动时, 受到 Stokes 阻力作用, 阻力系数为  $\zeta$ . De Gennes<sup>[1]</sup> 认为  $\zeta$  应与两球之间的距离有关, 因为实际聚合物分子被拉伸时, 分子暴露在外流中的链段增加, 受到溶剂的阻力也增加. 由于无法求得 FENE 哑铃位形空间分布函数扩散方程的分析解, 所以无法从理论上回答位形相关的阻力系数对流变性质产生什么影响, 许多作者不得不采用十分粗糙的数学近似:  $f(Q) \approx f(Q^2)^{1/2}$ , 于是得到拉伸粘度曲线呈 S 型的结论, 并试图以这一性质来解释减阻现象. 由于对这一结论存在怀疑, Fan<sup>[2]</sup> 采用伽辽金方法求解分布函数扩散方程, 计算有关矩量, 结果表明, 位形相关阻力系数的引入只改变分子的拉伸柔性, 而不会导致 S 型曲线, 这一现象是数学近似不当造成的. 但伽辽金方法只适用于中小拉伸率和较小弹簧参数  $b$  的情况, 并且存在一个影响数值收敛的可调参数, 为了深入探讨这一问题, 有必要采用更有效的数值方法计算高拉伸率与大参数  $b$  下的流变性质<sup>[2]</sup>, 同时, 许多研究这一模型的作者指出, 只讨论定常性质是不够的, 对突然开始拉伸流动, 达到定常所需时间是一个有趣而困难的问题.

非平衡态 Brown 动力学方法 (NEBD) 可以有效地解决上述问题, 在研究聚合物分子模型流变性质方面, NEBD 已成为一个有力的工具, 近十年来, 这一领域已有大量研究<sup>[3~7]</sup>. 本文利用该方法模拟 FENE 哑铃分子模型在定常拉伸流动和突然开始拉伸流动中的运动, 得到相空间轨迹, 计算流变性质, 研究位形相关阻力系数以及弹簧参数对该模型定常与非定常流变性质的影响, 并用非线性随机动力学理论, 分析相图, 探讨不存在 S 型曲线的原因.

## 1 理论

线性或非线性哑铃分子模型的均匀稀溶液, 在某些简化假定下, 分子模型在位形空间的分布函数  $\psi(Q, t)$ , 由如下扩散方程<sup>[8]</sup> 确定

1) 国家自然科学基金资助项目.

1995-12-13 收到第一稿, 1996-11-11 收到修改稿.

$$\frac{\partial}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial Q} \left\{ K \cdot Q - \frac{2kT}{\partial Q} - \frac{2}{\partial Q} F^{(c)} \right. \quad (1)$$

式中  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度,  $Q$  为哑铃的位形向量,  $F^{(c)}$  为弹簧张力,  $K$  为溶液速度梯度场  $\nabla V$  的转置,  $\gamma$  为球的阻力系数.

FENE 哑铃中的弹簧力可表示为

$$F^{(c)} = \frac{H Q}{1 - (Q^2/Q_0^2)} \quad (Q \leq Q_0) \quad (2)$$

$H$  是弹簧常数,  $Q = |Q|$ ,  $Q_0$  是弹簧最大伸长.

位形相关阻力系数为  $Q$  的函数<sup>[2]</sup>

$$\gamma(Q) = \gamma_0 [1 - \gamma_1 (Q/Q_0)] \quad (0 \leq Q \leq Q_0) \quad (3)$$

其中,  $\gamma_0$  为常数;  $\gamma_1$  为表示位形相关影响的参数, 当  $\gamma_1 = 0$  时,  $\gamma$  为常数,  $\gamma_1 = 1$  对应 De Gennes<sup>[1]</sup> 的取值.

对该分子模型, 可引入两个时间常数和一无量纲参数  $b$  如下

$$\tau_H = \gamma_0 / 4H; \quad \tau_Q = \gamma_0 Q_0^2 / 12kT; \quad b = 3 \tau_Q / \tau_H = HQ_0^2 / kT$$

参数  $b$  趋于零时, 模型退化为刚性哑铃,  $b$  趋于无穷大时, 模型变成虎克哑铃. 如果  $\gamma_1 = 0$  (为常数), 扩散方程(1)对定常均匀势流有分析解, 对 FENE 哑铃, 其解如下

$$\gamma(Q) = (1/J) [1 - (Q^2/Q_0^2)]^{b/2} \exp[(\gamma_0/4kT) K : Q Q] \quad (4)$$

其中  $J$  为常数, 由归一化条件确定. 如果  $\gamma_1 \neq 0$ , 则不存在分析解.

扩散方程(1)可写成标准的 Fokker-Planck 方程形式

$$\frac{\partial}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial Q} \left\{ K \cdot Q + 2kT \frac{\partial}{\partial Q} - \frac{2}{\partial Q} F^{(c)} + 2kT \frac{\partial}{\partial Q} \cdot \frac{\partial}{\partial Q} \right. \quad (5)$$

花括号中的项为漂移力, 后一项为扩散项. 该方程对应的伊藤随机微分方程(朗之万方程)为

$$\dot{Q} = K \cdot Q - \frac{2}{\partial Q} F^{(c)} + 2kT \frac{\partial}{\partial Q} + \sqrt{-1} \xi(t) \quad (6)$$

其中,  $\xi(t)$  的每个分量为高斯白噪声, 它们的头两阶矩为

$$\langle \xi_j(t) \rangle = 0$$

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 4kT \delta_{ij} (t - t') \quad (7)$$

由于随机力与随机变量有关, 所以这是一个乘性噪声问题, 方程(6)描述位形向量的运动, 是进行非平衡态 Brown 动力学模拟的基本方程.

若溶剂是牛顿流体, 则溶液的偏应力张量可用 Kramers 型系综平均的形式表示

$$\sigma = - p_s I - n Q F^{(c)} + nkT \quad (8)$$

式中  $\eta_s$  为溶剂粘度;  $\dot{\gamma}$  为变形率张量;  $n$  为溶液中哑铃的数密度;  $\bar{\cdot}$  表示位形空间的系综平均,例如对物理量  $B$ ,  $\bar{B} = \int B(Q, t) dQ$ .

对定常拉伸流动  $V_z = \dot{\gamma}z$ ,  $V_x = -\dot{\gamma}x/2$ ,  $V_y = -\dot{\gamma}y/2$ , 由上式,拉伸粘度为

$$\bar{(\tau - 3\eta_s)}/nkT_H = b \frac{Q^2(C^2 - S^2/2)}{Q_0^2 - Q^2} / H \quad (9)$$

式中,  $\dot{\gamma}$  为拉伸率;  $C = \cos \theta$ ,  $S = \sin \theta$ .

为了得到拉伸粘度等系综平均量,可以求解扩散方程得到分布函数,计算系综平均,也可以直接求解朗之万方程,得到足够的样本,计算系综平均,本文采用后者.

对定常问题( $B$  与  $t$  无关),在随机过程为遍历性的假设下,跟踪单个样本函数的时间平均与固定时刻沿系综所有样本平均相等,其计算式为

$$\bar{B} = \frac{1}{N_{\text{steps}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{steps}}} B[Q(t_i)] \quad (10)$$

其中,  $N_{\text{steps}}$  为模拟的时间步数.

对非常问题( $B$  与  $t$  有关),每一时刻要沿系综所有样本平均,其计算式为

$$B(t_i) = \frac{1}{N_{\text{samples}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{samples}}} B[Q_j(t_i)] \quad (11)$$

其中,  $N_{\text{samples}}$  为样本个数,在本文中即为哑铃个数.

## 2 数值方法

对方程(6)采用由 Ermak 和 McCammon 提出的一阶算法<sup>[9]</sup>,其数值离散格式如下

$$Q(t + \Delta t) = Q(t) + \Delta t \left[ K \cdot Q(t) - \frac{2}{(t)} F^{(e)}(t) + 2kT \left( \frac{\partial}{\partial Q} \cdot \right) (t) + 2 \sqrt{\frac{kT \Delta t}{(t)}} f \right] \quad (12)$$

其中  $f$  的每个分量为高斯分布随机数,其均值为 0, 方差为 1. 在实际计算时,可用  $\pm\sqrt{3}$  间的均匀分布随机数代替,这样可节省大量计算时间,对解的收敛性也不产生影响<sup>[10]</sup>.

对 FENE 哑铃采用该算法,当时间步长不是很小时,由于漂移力的计算误差和随机力的作用,在计算过程中可能出现弹簧长度超过最大拉伸长度的情况. 本文采用逐次缩小时间步长的方法处理这一情况,即当超长情况发生时,则将时间步长缩小  $N$  倍,从前一状态重新计算  $N$  步,如仍有超长情况出现,就取更小时间步重新计算,这一过程结束后,改为原来的时间步长继续计算. 这样可以避免一直采用很小的时间步长,使计算时间大大减少.

## 3 结果与讨论

对定常拉伸流动,本文分别对参数  $b = 10, 100$  和  $\alpha = 0, 0.2, 0.5, 1.0$  计算了拉伸粘度和哑铃伸展  $Q^2/Q_0^2$ , 结果如图 1~4 所示. 计算中无量纲时间步长  $\Delta t/H$  的取值范围为  $10^{-2} \sim 10^{-3}$ , 初始位形向量随机选取,先计算  $10^4 \sim 10^5$  时间步,使达到定常,再计算  $10^7$  时间步,按公式(10)计算系综平均,由于所有数据点的样本标准差都很小,所以在图中没有画出误差棒.

由图 1~4 可见,对  $\alpha = 0$ , Brown 动力学模拟给出的结果与精确解符合得很好. 随着  $\alpha$  增大,位形对阻力系数的影响增大,拉伸粘度曲线和哑铃伸展曲线变陡,即分子拉伸柔性变大,但不会

出现 S 型曲线,这与 Fan 的结论<sup>[2]</sup>是一致的. 同样,  $b$  越大, 分子拉伸柔性越大, 两条曲线也越陡. 另外, 在高拉伸率下, 拉伸粘度和哑铃伸展分别趋于极限值  $2b$  和  $1$ . 这与理论值相吻合.

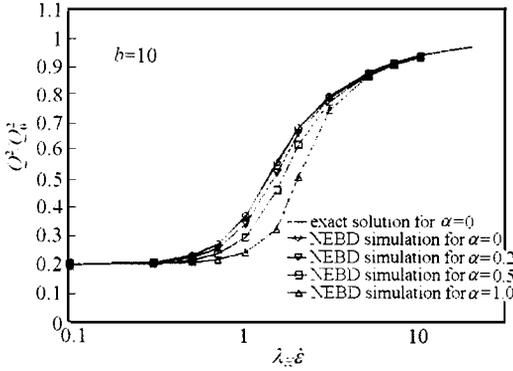


图 1 哑铃伸展曲线 ( $b = 10$ )  
Fig. 1 The dumbbell stretching curves ( $b = 10$ )

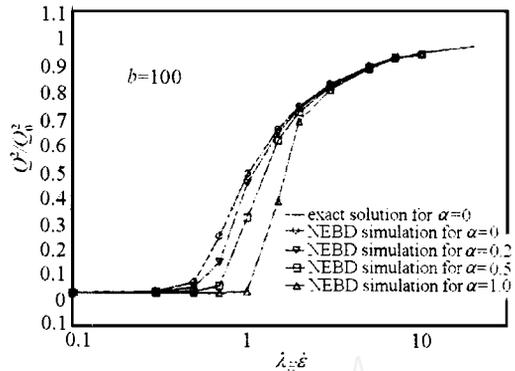


图 2 哑铃伸展曲线 ( $b = 100$ )  
Fig. 2 The dumbbell stretching curves ( $b = 100$ )

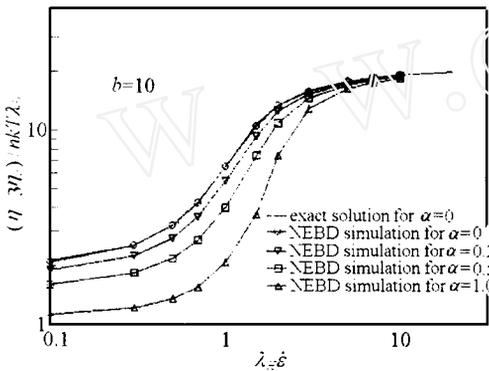


图 3 拉伸粘度曲线 ( $b = 10$ )  
Fig. 3 The elongational viscosity curves ( $b = 10$ )

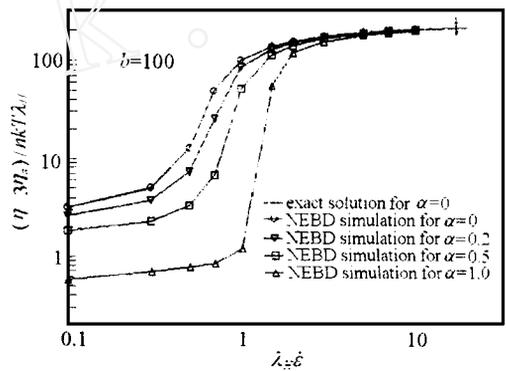


图 4 拉伸粘度曲线 ( $b = 100$ )  
Fig. 4 The elongational viscosity curves ( $b = 100$ )

对突然开始拉伸流动, 本文分别对参数  $b$ ,  $\alpha$  进行不同的组合, 计算了若干典型情况, 其结果如图 5~6 所示. 计算中取哑铃个数为  $10^4$ , 初始分布取平衡态的结果.

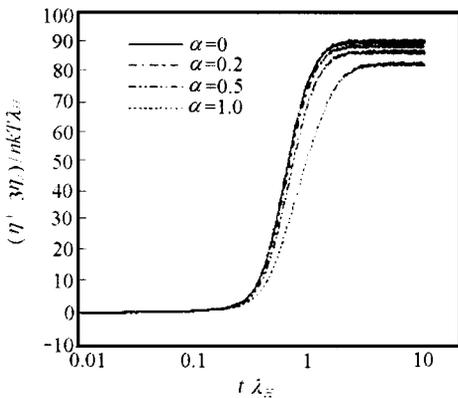


图 5 拉伸粘度随时间的变化 ( $b = 50, H = 4.0$ )  
Fig. 5 The elongational viscosity vs time  
( $b = 50, H = 4.0$ )

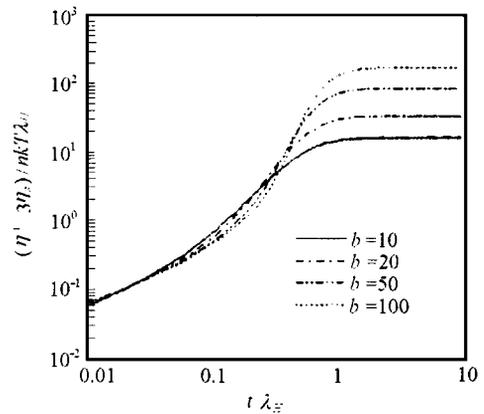


图 6 拉伸粘度随时间的变化 ( $\alpha = 0.5, H = 4.0$ )  
Fig. 6 The elongational viscosity vs time  
( $\alpha = 0.5, H = 4.0$ )

由图 5 可见,随  $\dot{\gamma}$  增大,达到定常所需的时间延长.由图 6 可见, $b$  的变化对达到定常所需时间几乎没有影响.

对定常拉伸流动,本文还对  $b = 100$ ,  $\alpha = 1.0$  的情况,给出了三种无量纲拉伸率下的哑铃相空间分布图,结果如图 7 所示.由于对称性,  $(Q) = (-Q)$ ,所以只画出四分之一圆域.

由图 7 可见,随拉伸率增大,哑铃相空间有一个从收缩态到充分拉伸态的演化过程,在中等拉伸率范围,收缩态与充分拉伸态共存,但由于随机力的作用,这两个稳定态之间是相互渡越的,从而导致系综平均只有一个值,不存在分别对应收缩态与充分拉伸态的两个值,这就是为什么不会出现 S 型曲线的原因所在.

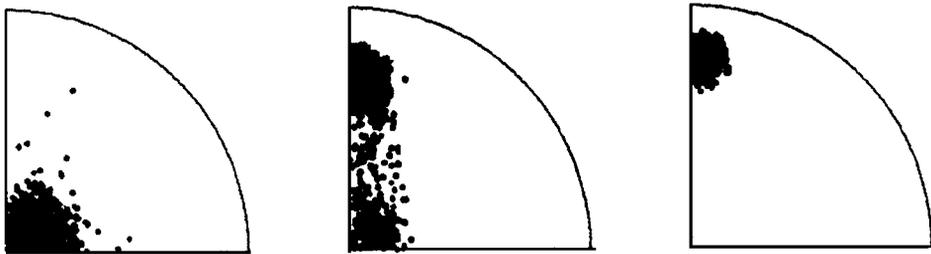


图 7 哑铃相空间( $b = 100$ ,  $\alpha = 1.0$ ,  $\dot{\gamma} = 0.2; 1.5; 1.8$ )  
Fig. 7 The phase space of dumbbell ( $b = 100$ ,  $\alpha = 1.0$ ,  $\dot{\gamma} = 0.2; 1.5; 1.8$ )

#### 4 结 论

1) S 型拉伸粘度曲线不是位形相关阻力系数 FENE 哑铃分子模型的本身属性,而是数学近似不当造成的,高拉伸率与大参数  $b$  情况下的模拟结果进一步证实了这一点.

2) 由于随机力的作用,哑铃相空间不存在相互独立的吸引域,拉伸粘度和哑铃伸展等系综平均量只能是单值,这正是不会出现 S 型曲线的原因所在.

3) 位形相关参数  $\alpha$  的引入,只改变分子的拉伸柔性,其值越大,分子的拉伸柔性越大,达到定常拉伸的时间越长;拉伸粘度曲线和哑铃伸展曲线也越陡.

4) 弹簧参数  $b$  的变化对达到定常所需时间几乎没有影响; $b$  越大,拉伸粘度曲线和哑铃伸展曲线越陡.

#### 参 考 文 献

- 1 DeGennes PG. Coil-Stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients. *J Chem Phys*, 1974, 60(12): 5030 ~ 5042
- 2 Fan XI, Bird RB, Renardy M. Configuration-dependent friction coefficients and blastic dumbbell rheology. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1985, 18: 255 ~ 272
- 3 Diaz FG, Garcia de la Torre J, Freire JJ. Hydrodynamics interaction effects in the rheological properties of hookean dumbbells in steady shear flow: A brownian dynamics simulation study. *Polymer*, 1989, 30(2): 259 ~ 264
- 4 Rudisill JW, Cummings PT. Brownian dynamics simulation of model polymer fluids in shear flow---I. Dumbbell models. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1992, 41(3): 275 ~ 288
- 5 Van den Brule BHAA. Brownian dynamics simulation of finitely extensible bead-spring chains. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1993, 47: 357 ~ 378
- 6 Biller P, Petruccione F. Rheological properties of polymer dumbbell models with configuration dependent anisotropic friction. *J Chem Phys*, 1988, 89(4): 2412 ~ 2418

- 7 Fetsko SW, Cummings PT. Brownian dynamics simulation of bead-spring chain models for dilute polymer solutions in elongational flow. *J Rheol*, 1995, 39(2) : 285 ~ 299
- 8 Bird RB, Hassager O, Armstrong RC, Curtiss CF. Dynamics of polymeric liquids, Vol. 2, Kinetic Theory. New York: Wiley, 1987
- 9 Ermak DL, McCammon JA. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *J Chem Phys*, 1978, 69(4) : 1352 ~ 1360
- 10 Greiner A, Strittmatter W, Honerkamp J. Numerical integration of stochastic differential equations. *J Stat Phys*, 1988, 51 : 95 ~ 108

## BROWNIAN DYNAMICS SIMULATION OF FENE D UMBBELL MODELS WITH CONFIGURATION-DEPENDENT FRICTION COEFFICIENTS

Fang Jiannong Fan Xijun

( Department of Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China )

**Abstract** Results of nonequilibrium Brownian dynamics simulations of the steady state and transient rheological behavior of nonlinear elastic dumbbell models in elongational flow is reported. The simulations include examination of the effects of configuration-dependent friction coefficients and spring parameter. The nonlinear random dynamical theory is used to analyze phase diagrams and an interpretation of no S-shaped curves for the elongational viscosity or for the mean-square end-to-end distance is given.

**Key words** Brownian dynamics simulation, molecular model, rheology, kinetic theory