第 51 卷 第 2 期 2002 年 2 月
1000-3290/2002/51(02)/0449-07
物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA
Vol.51,No.2,February,2002

多分量胶体悬浮系统转动扩散张量的反射理论*

张海燕
(上海交通大学理论物理研究所,上海 200030)

(2001 年 1 月 14 日收到;2001 年 6 月 22 日收到修改稿)

研究多分量胶体悬浮系统的反射理论,给出用反射理论推导转动扩散张量的方法.计算了流体力学相互作用对转动扩散张量的二体贡献和首项三体贡献.

关键词:反射理论,扩散,胶体悬浮系统,流体力学作用
PACC:8270,8380,6190

1 引 言

黏性流体中粒子运动的研究与许多重要的液体物理和化学问题密切相关,胶体悬浮系统的动力学性质是一个典型的例子.胶体悬浮系统是由相互作用的布朗粒子悬浮在溶剂中组成的系统,墨汁,各种涂料,化妆品等都是胶体悬浮系统的典型例子.在胶体悬浮液中,胶体粒子在运动中除受到溶剂的摩擦力和周围粒子的势力以外,它们之间还存在流体力学作用力.流体力学力的来源是当胶体粒子运动时,会带动其周围溶剂运动,产生一个速度场,这一速度场又会对其他胶体粒子施加作用.在雷诺数很小的情况下,悬浮系统中溶剂的运动满足定态不可压缩流体的线性 Navier-Stokes (NS)方程[1,2]

$$\nabla p(\boldsymbol{r},t)-\eta(\nabla^2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{f}(\boldsymbol{r},t),\qquad(1)$$

式中 $p(\boldsymbol{r},t)$为 t 时刻的局部压强,$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)$为溶剂的速度场,$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{r},t)$是作用在流体上的外力,$\boldsymbol{r}$ 是从坐标原点出发指向流体中一点的位矢,η 为溶剂的剪切黏度.胶体系统中胶体粒子在流体的作用下可以平动和转动.在时间尺度远大于布朗弛豫时间 $\tau_{\mathrm{B}}=M/\gamma=\frac{2}{9}a^2\frac{\rho_0}{\eta}$的情形下,胶体粒子的惯性运动不起作用,从而胶体粒子的速度由外力和流体力学相互作用的平衡来决定.这里 M 为胶体粒子的质量,ρ_0 为胶体粒子的质量密度,$\gamma=6\pi\eta a$ 为 Stoks 阻尼系数.由于溶剂的速度场满足线性 NS 方程,因此作用于胶体粒子的流体力学力与胶体粒子的速度成线性关系.由于溶剂的传递作用,一般每个胶体粒子的速度和角速度与所有胶体粒子所受的力和力矩都有关系,此关系可以通过引入扩散张量 D[3,4] 来描述.这样,计算出扩散张量的表达式就成为一个重要的基本问题.目前计算 D 的比较成熟的方法是反射理论[5,6].这个方法最早由 Smoluchowski 在 1911 年提出[7],后来又有多位科学家对它进行了发展[4,6,8—13],得到了平动和转动扩散矩阵的微扰展开式.这些展开式的二体结果是一致的,但对于转动扩散张量的三体作用表达式和利用这些表达式得到的计算结果,文献中的结果[14,15]并不完全一致.本文将利用反射理论来计算转动扩散张量.一方面给出反射理论方法,同时澄清文献中的不一致之处.

对于平动扩散,在文献[5]中有比较全面的推导.而对于转动扩散,据我们所知,目前还没有文献给出转动扩散张量的反射理论推导.

2 扩散张量的定义和平动扩散张量的计算

作为完全一般的计算,我们考虑由 N 个球形胶体粒子悬浮在不可压缩流体(溶剂)中组成的悬浮系统.这些粒子可以相同,也可以不同.假定粒子的光学性质是各向异性的,也就是说,对每个粒子,有一个固定在其上的光学轴,从而可以由光散射测量粒子的旋转布朗运动.在胶体粒子表面满足黏结

* 国家自然科学基金(批准号:19847003,19825113)资助的课题.

(stick)边界条件:胶体表面上流体与胶体粒子之间无相对滑动,在无穷远处溶剂的速度场为 0.对于第 j 个粒子,我们记它的质心位置为 r_j,光学轴的方向为 n_j,其相应的单位矢量为 $\hat{r}_j$ 和 $\hat{n}_j$.悬浮系统的构型可以用 $6N$ 维超矢量(r^N,n^N)来描述.设粒子 r_j 的质心速度为 V_j,转动角速度为 Ω_j,并用 $6N$ 维矢量(V^N,Ω^N)表示所有粒子的质心速度和角速度.同时,用(F^N,$\mathscr{T}^N$)代表所有粒子作用于流体的力和力偶矩,它们和流体作用在粒子上的力和力偶矩互为反作用,则(V^N,Ω^N)与(F^N,$\mathscr{T}^N$)成线性关系.由此可以引入超级扩散矩阵($\mathbf{D}(r^N,n^n)$[3] 把它们联系起来:

$$\begin{pmatrix} V^N \\ \Omega^N \end{pmatrix} = \frac{1}{k_B T}\begin{pmatrix} \mathbf{D}^{tt} & \mathbf{D}^{tr} \\ \mathbf{D}^{rt} & \mathbf{D}^{rr} \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} F^N \\ \mathscr{T}^N \end{pmatrix}, \tag{2}$$

其中 k_B 是 Boltzmann 常数,T 是绝对温度.扩散张量 $\mathbf{D}$ 是一个 $6N\times 6N$ 的正定超矩阵.其中,$\mathbf{D}^{tt}$ 是联系粒子速度 V^N 和粒子作用在流体上的外力 F^N 的 $3N\times 3N$ 维平动扩散张量,而 $\mathbf{D}^{rr}$ 是联系粒子角速度 Ω^N 和粒子作用在流体上的外力矩 $\mathscr{T}^N$ 的 $3N\times 3N$ 维转动扩散张量.由于流体力学相互作用的多体性质,严格求出扩散张量是非常困难的.当系统中胶体粒子的体积分数较小时,胶体粒子的平均距离较大,多体相关较弱,因此可以只考虑二体及三体流体力学作用.同时,在每一种相互作用中可以只考虑远场效应.在这种情况下,流体速度场 $u(r)$ 可以写成 r_{ij}^{-1} 的幂级数展开形式,其中 r_{ij} 为两粒子 i 和 j 间的距离.由此 $\mathbf{D}$ 也可以展开成幂级数.

计算 $\mathbf{D}$ 的级数的一个非常有效的方法是反射理论,这是一个逐级逼近的迭代方法.其基本作法是:考虑每个粒子的运动,就好像别的粒子都不存在一样,计算出它的速度,然后把由于其他粒子的运动引起的修正项加入.在单体近似下,粒子在流体中独立运动,只有 Stocks 阻尼.在二体近似下,可以只考虑二个胶粒,记为 i,j.由 i 粒子运动的零级速度 $v_i^{(0)}$产生一个零级流场 $u^{(0)}(r)$,这个流场在 j 粒子处的量 $u^{(0)}(r_j)$影响 j 粒子的运动,给出第 j 个胶粒速度的一级修正$v_j^{(1)}$,这一速度又产生一流体速度场 $u^{(1)}(r)$,其在 i 粒子处的量给出 i 粒子的二级速度修正$v_i^{(2)}$,…通过反复迭代,得到 i 粒子的速度为

$$v_i = v_i^{(0)} + v_i^{(2)} + v_i^{(4)} + v_i^{(6)} + \cdots \tag{3}$$

j 粒子的速度为

$$v_j = v_j^{(1)} + v_j^{(3)} + v_j^{(5)} + v_j^{(7)} + \cdots \tag{4}$$

位矢 r 处的流体速度场为

$$u(r) = u^{(0)}(r) + u^{(1)}(r) + u^{(2)}(r) + \cdots \tag{5}$$

最后,由 $v_j = \mathbf{D}_{ji}^{(2)}(r_i - r_j)\cdot F_i$ 和 $v_i = \mathbf{D}_{ii}^{(2)}(r_i - r_j)\cdot F_i$ 就可得到二体的扩散张量.对于对角部分,式中的 j 粒子可以是系统中除 i 外的任意一个,因此,所得结果应对除 i 外的粒子求和.

在三体近似下,考虑三个粒子,记为 i,j 和 l,半径分别为 a_i,a_j 和 a_l,以速度 $v_i^{(0)}$运动的 i 粒子在流体中产生速度场 $u^{(0)}(r)$,这个流体速度场给出 j 粒子一级速度修正$v_j^{(1)}$,而 j 粒子的运动在流体中产生一个新的速度场 $u^{(1)}(r)$,称为 i 粒子运动产生的流体速度场被 j 粒子反射,显然此反射场又影响 l 粒子的运动,给出 l 粒子的二级速度修正$v_l^{(2)}$,这一速度的流体场 $u^{(2)}(r)$给出 i 粒子的三级速度修正 $v_i^{(3)}$.这个计算过程可以一直继续下去,从而得到扩散张量的级数表示.同样,最后结果要对中介粒子求和.这里我们给出平动扩散矩阵的前几步计算以演示这一方法.

记 F_i 为粒子 i 施加在流体上的力,$\mathscr{T}_i$ 为粒子 i 施加在流体上的力偶矩.首先假设 $\mathscr{T}_i = 0$,无穷远处流体没有运动.上述条件唯一地确定了粒子的平动速度,可以得到平动扩散张量.在以下的推导中,我们用 v 表示粒子速度,用 u 表示流体速度场.我们考虑三体情形,同时给出三体近似下(包括单体及二体近似)扩散张量的前几项.

1. 第 i 个球形粒子的零阶速度由平动的 Stokes 摩擦定律给出

$$v_i^{(0)} = \frac{1}{6\pi\eta a_i}F_i, \tag{6}$$

运用扩散矩阵的定义,$v_i^{(0)} = \beta\mathbf{D}_{ii}^{t(1)}\cdot F_i$,立刻就可以给出在无限稀薄悬浮液中的平动扩散张量为

$$\mathbf{D}_{ii}^{t(1)} = \mathbf{D}_{0,i}^{t}\mathbf{1}, \tag{7}$$

其中,$D_{0,i}^{t} = \dfrac{k_B T}{6\pi\eta a_i}$是单粒子平动扩散系数,而 $\mathbf{1}$ 是二阶单位张量.由粘结边界条件,流体在 i 粒子表面上的速度为

$$u^{(0)}(r_i) = v_i^{(0)}. \tag{8}$$

以速度 $v_i^{(0)}$运动的第 i 个粒子在流体中产生速度的零阶入射场,它在 j 粒子处的量为(见附录 A)

$$u_i^{(0)}(r_j) = U_{a_i}^{(2)}(r_{ji})\odot u^{(0)}(r_i) = U_{a_i}^{(2)}(r_{ji})\odot v_i^{(0)}. \tag{9}$$

这里引入 $r_{ji} = r_j - r_i$,其大小为 r_{ji},而单位矢量为 $\hat{r}_{ji}$.由于平动和转动不变性,粒子的线速度和角速度只与粒子间的相对距离有关.(9)式中各量的定义见

附录 A.

2. 由 Faxén 定理[5] (见附录 B)可以给出由流体速度场引起的第 $j(j\neq i)$个胶粒的一阶速度

$$\boldsymbol{v}_j^{(1)} = \boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j) + \frac{1}{6}a_j^2\nabla_j^2\,\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j), \tag{10}$$

运用定义式$\boldsymbol{v}_j^{(1)} = \beta\mathbf{D}_{ji}^{t(2)}\cdot\boldsymbol{F}_i$,并把下标 i 和 j 互换,就得到 $\mathbf{D}_{ij}^{t(2)}$ 在一级近似下的表达式

$$\mathbf{D}_{ij}^{t(2)} = D_{0,i}^{t}\left[\frac{3}{4}\frac{a_i}{r_{ji}}(\mathbf{1}+\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}) - \frac{3}{4}\frac{a_i(a_i^2+a_j^2)}{r_{ji}^3}\left(\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}-\frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right]. \tag{11}$$

由 j 粒子反射到 $l(l\neq j)$粒子的流体速度场为

$$\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l) = -\frac{1}{2}\boldsymbol{U}_{a_j}^{(3)}(\boldsymbol{r}_{lj})\odot[\nabla_j\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j) + (\nabla_j\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j))^{\mathrm{T}}], \tag{12}$$

其中上标 T 表示转置.

3. l 粒子的首项附加速度为

$$\boldsymbol{v}_l^{(2)} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{U}_{a_j}^{(3)}(\boldsymbol{r}_{lj})\odot[\nabla_j\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j) + (\nabla_j\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j))^{\mathrm{T}}]. \tag{13}$$

类似地,运用$\boldsymbol{v}_l^{(2)} = \beta\mathbf{D}_{li}^{t(3)}\cdot\boldsymbol{F}_i$,从上式的计算结果出发并作变换 $i\leftrightarrow l$,我们就可以得到三体近似下最低阶贡献 $\mathbf{D}_{il}^{t(3)}$ 的表达式,

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_{il}^{t(3)} = D_{0,i}^{t}\Big\{&-\frac{15}{8}\frac{a_ia_j^3}{r_{ij}^2r_{jl}^2}[1-3(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{ji})^2]\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\\&+\frac{3}{8}\frac{a_ia_j^3(5a_i^2+3a_j^2)}{r_{ij}^4r_{jl}^2}[(1-5(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})^2)\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\\&+2(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{ji})\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}]+\frac{3}{8}\frac{a_ia_j^3(5a_l^2+3a_j^2)}{r_{ij}^2r_{jl}^4}\\&\cdot[(1-5(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{ji})^2)\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\\&+2(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{ji})\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}]\Big\}.\end{aligned} \tag{14}$$

显然,当 $l=i$ 时,上式就变成二体近似下平动扩散矩阵对角元的最低阶修正 $\mathbf{D}_{ii}^{t(2)}$,如前所述,结果要对中介粒子求和:

$$\mathbf{D}_{ii}^{t(2)} = D_{0,i}^{t}\sum_{j}{}'\left[-\frac{15}{4}\frac{a_ia_j^3}{r_{ij}^4}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij} + \frac{3}{2}\frac{a_ia_j^3(5a_i^2+3a_j^2)}{r_{ij}^6}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\right\}. \tag{15}$$

由 l 粒子再反射到 i 粒子处的流体速度场为

$$\boldsymbol{u}_l^{(2)}(\boldsymbol{r}_i) = -\frac{1}{2}\boldsymbol{U}_{a_l}^{(3)}(\boldsymbol{r}_{il})\odot[\nabla_l\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l) + (\nabla_l\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l))^{\mathrm{T}}]. \tag{16}$$

4. i 粒子的首项附加速度$\boldsymbol{v}_i^{(3)}$为

$$\boldsymbol{v}_i^{(3)} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{U}_{a_l}^{(3)}(\boldsymbol{r}_{il})\odot[\nabla_l\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l) + (\nabla_l\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l))^{\mathrm{T}}]. \tag{17}$$

这样,运用$\boldsymbol{v}_i^{(3)} = \beta\mathbf{D}_{ii}^{t(3)}\cdot\boldsymbol{F}_i$,就得到平动扩散张量对角元的三体近似的最低阶修正 $\mathbf{D}_{ii}^{t(3)}$,

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_{ii}^{t(3)} = -\frac{75a_i}{16}D_{0,i}^{t}\sum_{j,l}{}''\frac{a_l^3a_j^3}{r_{il}^2r_{ij}^2r_{jl}^3}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{il}[&1-3(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})^2\\&-3(\hat{\boldsymbol{r}}_{jl}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{il})^2+15(\hat{\boldsymbol{r}}_{jl}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{il})^2(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})^2\\&-6(\hat{\boldsymbol{r}}_{jl}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{il})(\hat{\boldsymbol{r}}_{jl}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{ij})(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{il})],\end{aligned} \tag{18}$$

对于平动扩散张量的更高阶项的计算可以用与以上过程相似的方法得到.我们指出,以上得到的 $\mathbf{D}^t$ 的各阶表达式与文献[4,16,17]给出的结果相同.

3 转动扩散张量的推导过程

我们把粒子 i 施加在流体上的力矩记作 $\mathscr{T}_i$,而粒子 i 施加在流体上的力记作$\boldsymbol{F}_i$,并假设 $\boldsymbol{F}_i=0$,以及在无穷远处流体没有运动.在这样的情况下,计算由粒子转动引起的流体运动,并用迭代法来推导出粒子的各阶角速度.

1. 第 i 个球形粒子的零阶角速度由旋转运动的 Stokes 摩擦定律给出

$$\Omega_i^{(0)} = \frac{1}{8\pi\eta a_i^3}\mathscr{T}_i, \tag{19}$$

运用扩散矩阵的定义,$\Omega_i^{(0)} = \beta\mathbf{D}_{ii}^{r(1)}\cdot\mathscr{T}_i$,立刻就可以给出在无限稀薄悬浮液中的转动扩散张量

$$\mathbf{D}_{ii}^{r(1)} = D_{0,i}^{r}\mathbf{1}, \tag{20}$$

其中,$D_{0,i}^{r} = \dfrac{k_{\mathrm{B}}T}{8\pi\eta a_i^3}$是单粒子转动扩散系数.

由力矩 $\mathscr{T}_i$ 的作用在流体中 $\boldsymbol{r}$ 处产生的运动速度场的零阶量为[6]

$$\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i|^3}\times\frac{\mathscr{T}_i}{8\pi\eta}, \tag{21}$$

因此在 j 粒子所在处流体速度场为

$$\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j) = -\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}^3}\times\frac{\mathscr{T}_i}{8\pi\eta}. \tag{22}$$

2. 由力矩的 Faxén 定理可以给出 j 粒子的一阶角速度

$$\begin{aligned}\Omega_j^{(1)} &= \frac{1}{2}\nabla_j\times\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j)\\&= \frac{3}{2}D_{0,i}^{r}\frac{a_i^3}{r_{ij}^3}\left(\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}-\frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\cdot\frac{\mathscr{T}_i}{8\pi\eta},\end{aligned} \tag{23}$$

其中用到了$\nabla\cdot\mathscr{T}_i=0$和$\nabla\mathscr{T}_i=0$.与前相同,运用关系式$\Omega_j^{(1)}=\beta\mathbf{D}_{ji}^{r(2)}\cdot\mathscr{T}_i$并把下标$i$和$j$互换,我们就得到$\mathbf{D}_{ij}^{r(2)}$的表达式

$$\mathbf{D}_{ij}^{r(2)}=\frac{3}{2}D_{0,i}^{r}\frac{a_i^3}{r_{ij}^3}\left(\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}-\frac{1}{3}\mathbf{1}\right),\tag{24}$$

由j粒子反射到l粒子的流体速度场为

$$\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l)=-\frac{1}{2}\boldsymbol{U}_{a_j}^{(3)}(\boldsymbol{r}_{lj})\odot[\nabla_j\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j)+(\nabla_j\boldsymbol{u}_i^{(0)}(\boldsymbol{r}_j))^{\mathrm{T}}],\tag{25}$$

其中

$$\boldsymbol{U}_{a_j}^{(3)}(\boldsymbol{r}_{lj})=-\frac{a_j^3}{6}(r_{lj}^2-a_j^2)\boldsymbol{H}^{(3)}(r_{lj})-a_j^3\mathbf{1}\boldsymbol{H}^{(1)}(r_{lj}).\tag{26}$$

经过数学运算,可以得到

$$\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l)=\frac{15}{16\pi\eta}\frac{a_j^3}{r_{ji}^3}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\cdot\left[\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\times\left(\frac{\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}}{r_{lj}^2}\times\mathscr{T}_i\right)\right].\tag{27}$$

3. 由此反射场引起的l粒子的首项附加角速度为

$$\Omega_l^{(2)}=\frac{1}{2}\nabla_l\times\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l).\tag{28}$$

经过计算,得到

$$\Omega_l^{(2)}=\frac{15}{32\pi\eta}\frac{a_j^3}{r_{ji}^3r_{lj}^3}[(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\times\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\times\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})+(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{jl}-(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})^2\mathbf{1}].\tag{29}$$

类似地,运用$\Omega_l^{(2)}=\beta\mathbf{D}_{li}^{r(3)}\cdot\mathscr{T}_i$,从上述结果就可以得到$\mathbf{D}_{il}^{r(3)}$的表达式,

$$\mathbf{D}_{il}^{r(3)}=\frac{15}{4}D_{0,i}^{r}\frac{a_j^3a_i^3}{r_{jl}^3r_{ji}^3}[(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\times\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\times\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})+(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})\hat{\boldsymbol{r}}_{jl}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}-(\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{jl})^2\mathbf{1}].\tag{30}$$

显然,当$l=i$时,上式就变成二粒子的转动扩散矩阵$\mathbf{D}_{ii}^{r(2)}$:

$$\mathbf{D}_{ii}^{r(2)}=-\frac{15}{4}D_{0,i}^{r}\sum_j{}'\frac{a_j^3a_i^3}{r_{ji}^6}[\mathbf{1}-\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}].\tag{31}$$

由l粒子再反射到i粒子处的流体速度场为

$$\boldsymbol{u}_l^{(2)}(\boldsymbol{r}_i)=-\frac{1}{2}\boldsymbol{U}_{a_l}^{(3)}(\boldsymbol{r}_{il})\odot[\nabla_l\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l)+(\nabla_l\boldsymbol{u}_j^{(1)}(\boldsymbol{r}_l))^{\mathrm{T}}].\tag{32}$$

经过一系列运算,得到

$$\begin{aligned}\boldsymbol{u}_l^{(2)}(\boldsymbol{r}_i)=&-\frac{75}{32\pi\eta}\frac{a_l^3a_j^3}{r_{lj}^3r_{ji}^3r_{il}^2}\hat{\boldsymbol{r}}_{il}[5(\hat{\boldsymbol{r}}_{il}\cdot\boldsymbol{r}_{lj})^2\\&\cdot(\boldsymbol{r}_{lj}\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\boldsymbol{r}_{lj}-(\boldsymbol{r}_{lj}\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\boldsymbol{r}_{lj}\\&-(\boldsymbol{r}_{li}\cdot\boldsymbol{r}_{lj})(\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{li})\boldsymbol{r}_{lj}\\&-(\boldsymbol{r}_{il}\cdot\boldsymbol{r}_{lj})(\boldsymbol{r}_{lj}\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\boldsymbol{r}_{il}]\cdot[\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\times\mathscr{T}_i].\end{aligned}\tag{33}$$

4. 由此反射场引起的i粒子的首项附加角速度为

$$\Omega_i^{(3)}=\frac{1}{2}\nabla_i\times\boldsymbol{u}_l^{(2)}(\boldsymbol{r}_i).\tag{34}$$

对这个三粒子贡献项的推导比较复杂.经过冗长的运算,最后可以得到不可约的三体转动扩散张量的首项

$$\begin{aligned}\Omega_i^{(3)}=&\frac{75}{64\pi\eta}\frac{a_l^3a_j^3}{r_{lj}^3r_{ji}^3r_{il}^3}\Big[\Big(10\xi_l\xi_j\sqrt{1-\xi_j^2}\sqrt{1-\xi_l^2}\\&+\xi_i\sqrt{1-\xi_j^2}\sqrt{1-\xi_l^2}-\xi_j\sqrt{1-\xi_i^2}\sqrt{1-\xi_l^2}\\&-\xi_l\sqrt{1-\xi_j^2}\sqrt{1-\xi_i^2}\Big)\hat{\boldsymbol{n}}_{ijl}\hat{\boldsymbol{n}}_{ijl}\\&-\xi_l\xi_j(\xi_i\mathbf{1}-\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{il})\Big]\cdot\mathscr{T}_i.\end{aligned}\tag{35}$$

这样,运用$\Omega_i^{(3)}=\beta\mathbf{D}_{ii}^{r(3)}\cdot\mathscr{T}_i$,就得到

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_{ii}^{r(3)}=&\frac{75a_i^3}{8}D_{0,i}^{r}\sum_{j,l}{}''\frac{a_l^3a_j^3}{r_{il}^3r_{ij}^3r_{jl}^3}\Big[\Big(10\xi_l\xi_j\sqrt{1-\xi_j^2}\sqrt{1-\xi_l^2}\\&+\xi_i\sqrt{1-\xi_j^2}\sqrt{1-\xi_l^2}-\xi_j\sqrt{1-\xi_i^2}\sqrt{1-\xi_l^2}\\&-\xi_l\sqrt{1-\xi_j^2}\sqrt{1-\xi_i^2}\Big)\hat{\boldsymbol{n}}_{ijl}\hat{\boldsymbol{n}}_{ijl}\\&-\xi_l\xi_j(\xi_i\mathbf{1}-\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{il})\Big],\end{aligned}\tag{36}$$

其中,$\xi_j=\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}$,而$\hat{\boldsymbol{n}}_{ijl}$是垂直于由$\boldsymbol{r}_i$,$\boldsymbol{r}_j$和$\boldsymbol{r}_l$组成的三角形的单位矢量.我们的推导就到这里.在此指出,我们推导出的三体转动扩散张量的首项表达式与文献[14]给出的有一点不同.但是,由(36)式出发得到的三体转动扩散张量的迹与文献[15]中用润滑修正方法得到的(56),(58)式完全相符,由此出发计算得到的硬球胶体系统的短时间转动自扩散系数的三体贡献[18]也与文献[15]中的数值结果(67)式完全相同.

4 结果和讨论

我们以胶体粒子的扩散运动为例,通过反射理论给出了转动扩散张量的表达式.实际上,扩散张量的应用并不只限于胶体系统,而是适用于所有的流体系统.另外,扩散张量不只是在扩散运动中才有用,在研究其他动力学性质时(例如胶体系统的沉淀现象)也要用到.

现在我们把这些结果应用到自扩散情形.自扩散与系统中单个粒子的动力学相联系,所研究的这个粒子叫做代表粒子,而系统中的其余粒子称为主

粒子.我们用第 γ 类的一个粒子作为代表粒子,以平动扩散为例,系统中粒子的平动速度与它们作用在流体上的总力的关系由扩散矩阵 $\mathbf{D}^{tt}(\boldsymbol{r}^N)$来表示.用集团展开方法[19],代表粒子 i 的平动自扩散张量可以写成

$$\mathbf{D}_{ii}^{tt}(\boldsymbol{r}^N)=\mathbf{D}_{ii}^{t(1)}(\boldsymbol{r}_i^{\gamma})+\sum_{\mu}\sum_{j}{}'[\mathbf{D}_{ij}^{t(2)}(\boldsymbol{r}_j^{\mu},\boldsymbol{r}_i^{\gamma})-\mathbf{D}_{ii}^{t(1)}(\boldsymbol{r}_i^{\gamma})]+\sum_{\alpha,\mu}\sum_{l,j}{}''[\mathbf{D}_{il}^{t(3)}(\boldsymbol{r}_l^{\alpha},\boldsymbol{r}_j^{\mu},\boldsymbol{r}_i^{\gamma})-\mathbf{D}_{ij}^{t(2)}(\boldsymbol{r}_j^{\mu},\boldsymbol{r}_i^{\gamma})]+\cdots \tag{37}$$

其中$\sum_j'$ 表示对下标 j 从 1 到 N_μ 求和但$(\mu,j)\neq(\gamma,i)$,而$\sum_{l,j}''$表示对(l,j)从$(1,1)$到(N_α,N_μ)求和但$(\alpha,l)\neq(\mu,j)\neq(\gamma,i)$,…表示包含更多粒子的集团项.同样地,我们可以写出转动自扩散张量的表达式.

感谢 G. Nägele,马红孺,J. Dhont,…的帮助和有益讨论.

附录 A　反射流体场的计算

作为数学准备,我们先引入一些记号[5]:n 个矢量 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\cdots,\boldsymbol{c}$ 的并矢

$$\boldsymbol{ab}\cdots\boldsymbol{c} \tag{A1}$$

为一个 n 阶张量,其分量为 $a_{i_1}b_{i_2}\cdots c_{i_n}$.一个矢量 $\boldsymbol{b}$ 的 n 重并矢记为 $\boldsymbol{b}^n$.梯度算符的 n 重并矢为$(\nabla)^n$.收缩算符$\odot$表示对两个张量的最大可能下标数目进行收缩运算,例如,对于 n 阶张量 $\mathbf{A}$ 和 m 阶张量 $\mathbf{B}$,若 $m>n$,则

$$\mathbf{A}\odot\mathbf{B}=\sum_{j_1\cdots j_n}A_{j_n\cdots j_2j_1}B_{j_1j_2\cdots j_nj_{n+1}\cdots j_m}, \tag{A2}$$

它是一个$(m-n)$阶张量.例如两个一阶张量的收缩就是其内积,两个二阶单位张量的收缩为 $\mathbf{I}\odot\mathbf{I}=3$,二阶单位张量与张量 $\boldsymbol{ab}$ 的收缩为 $\mathbf{I}\odot\boldsymbol{ab}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$,两个矢量并矢 $\boldsymbol{ab}$ 和 $\boldsymbol{cd}$ 的收缩为 $\boldsymbol{ab}\odot\boldsymbol{cd}=(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})$.

现在考虑边值问题.如前所述,对于小雷诺数情况,溶剂运动满足线性 Navier-Stokes 方程.在布朗时间尺度下(时间尺度远大于布朗弛豫时间 $\mathscr{T}_B$),溶剂的运动方程就成为

$$\nabla p(\boldsymbol{r})-\eta\nabla^2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{f}(\boldsymbol{r}). \tag{A3}$$

这里∇表示对 $\boldsymbol{r}$ 求梯度.它和不可压缩流体的连续性方程

$$\nabla\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=0 \tag{A4}$$

结合在一起,就构成蠕动流方程.在溶剂内,外力 $\boldsymbol{f}(\boldsymbol{r})=0$,对方程(A3)取散度,并利用(A4)式,得到$\nabla^2p(\boldsymbol{r})=0$.用 Laplace 算符作用于方程(A3),得到如下的方程:

$$\nabla^2\nabla^2\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=0. \tag{A5}$$

作用于流体的力和力偶矩可通过胶体粒子表面的黏结边界条件引入.由于蠕动流方程是线性方程,因此流体的各级速度 $\boldsymbol{u}^{(n)}(\boldsymbol{r})$均满足方程(A5),而边界条件则由产生各级速度的胶粒的表面速度决定.设这个粒子质心所在处的位矢为 $\boldsymbol{r}'$,则流体速度场应该满足如下边界条件:

$$\boldsymbol{u}^{(n)}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{u}^{(n-1)}(\boldsymbol{r}'),\ \boldsymbol{r}\in\partial V$$
$$=0,\ \boldsymbol{r}\to\infty, \tag{A6}$$

其中,∂V 是这个球形粒子的表面.因此 $\boldsymbol{u}^{(n-1)}(\boldsymbol{r}')$是一个已知的速度场,称为入射速度场.

上述边值问题的解可以通过对入射速度场梯度的展开来建立:

$$\boldsymbol{u}^{(n)}(\boldsymbol{r})=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{l!}\mathbf{U}^{(l+2)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\odot[(\nabla')^l\boldsymbol{u}^{(n-1)}(\boldsymbol{r}')], \tag{A7}$$

其中,∇'表示对 $\boldsymbol{r}'$ 求梯度,而 $\mathbf{U}^{(m)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$称为连接算符,把已知速度 $\boldsymbol{u}^{(n-1)}(\boldsymbol{r}')$和我们要求的速度 $\boldsymbol{u}^{(n)}(\boldsymbol{r})$联系起来,它是一个 m 阶张量.

下面列出本文推导中将用到的一些表达式

$$\mathbf{U}^{(2)}(\boldsymbol{r})=\left[\frac{a}{4}r^2\mathbf{H}^{(2)}(\boldsymbol{r})+a\mathbf{1}\mathbf{H}^{(0)}(\boldsymbol{r})\right]-\frac{a^3}{4}\mathbf{H}^{(2)}(\boldsymbol{r}), \tag{A8}$$

$$\mathbf{U}^{(3)}(\boldsymbol{r})=\left[-\frac{a^3}{6}r^2\mathbf{H}^{(3)}(\boldsymbol{r})-a^3\mathbf{1}\mathbf{H}^{(1)}(\boldsymbol{r})\right]+\frac{a^5}{6}\mathbf{H}^{(3)}(\boldsymbol{r}). \tag{A9}$$

这里出现了张量 $\mathbf{H}^{(n)}(\boldsymbol{r})$,其定义是

$$\mathbf{H}^{(n)}(\boldsymbol{r})=(\nabla)^n\frac{1}{r}. \tag{A10}$$

作为例子,我们给出它在球坐标系中的一些简单表达式

$$\mathbf{H}^{(0)}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{r}, \tag{A11}$$

$$\mathbf{H}^{(1)}(\boldsymbol{r})=\nabla\frac{1}{r}=-\frac{1}{r^2}\hat{\boldsymbol{r}}, \tag{A12}$$

$$\mathbf{H}^{(2)}(\boldsymbol{r})=(\nabla)^2\frac{1}{r}=\frac{1}{r^3}(3\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{r}}-\mathbf{1}), \tag{A13}$$

$$\mathbf{H}^{(3)}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{r^4}[-12\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{r}}+3(\mathbf{1}\hat{\boldsymbol{r}}+\hat{\boldsymbol{r}}\mathbf{1}+\hat{\theta}\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\theta}+\hat{\phi}\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\phi})], \tag{A14}$$

其中 $\hat{r},\hat{\theta},\hat{\phi}$ 表示球坐标系中三个轴方向上的单位矢量.矩阵 $\mathbf{H}^{(n)}(\boldsymbol{r})$的一些基本性质为

$$\nabla^2\mathbf{H}^{(n)}(\boldsymbol{r})=0, \tag{A15}$$

$$\nabla\cdot\mathbf{H}^{(n)}(\boldsymbol{r})=0, \tag{A16}$$

$$\boldsymbol{r}\cdot\mathbf{H}^{(n+1)}(\boldsymbol{r})=-(n+1)\mathbf{H}^{(n)}(\boldsymbol{r}), \tag{A17}$$

$$\nabla^2(r^2\mathbf{H}^{(n)}(\boldsymbol{r}))=-2(2n-1)\mathbf{H}^{(n)}(\boldsymbol{r}), \tag{A18}$$

$$\nabla\cdot(r^2\mathbf{H}^{(n)}(\boldsymbol{r}))=-2n\mathbf{H}^{(n-1)}(\boldsymbol{r}). \tag{A19}$$

附录 B　Faxén 定理[5]

假定流体本身以速度 $\boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r})$运动.现在把一个半径为 a 的球形粒子悬浮在其中.对于流体,粒子的作用力就是外力.由于蠕动流方程是线性的,流体速度场与外力场之间的关系为

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=\int_{\partial V}\mathrm{d}S'\,\mathbf{T}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\cdot\boldsymbol{f}(\boldsymbol{r}'), \tag{B1}$$

其中 $\mathbf{T}$ 称为 Oseen 矩阵,由于平移不变性,$\mathbf{T}$ 只与连接两点的位矢 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$ 有关.经过计算,得到

$$\mathbf{T}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=\frac{1}{8\pi\eta}\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\left[\mathbf{1}+\frac{(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}\right]. \tag{B2}$$

对于质心在 $\boldsymbol{r}'$ 处的球形粒子,如果其质心速度为 $\boldsymbol{v}$,角速度为 Ω,则在此粒子表面上产生的流体附加速度为

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{v}+\Omega\times(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'),\ \boldsymbol{r}\in\partial V \tag{B3}$$

显然,此粒子表面上的流体速度满足

$$\boldsymbol{v} + \Omega \times (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}) + \int_{\partial V} \mathrm{d}S' \mathbf{T}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \cdot \boldsymbol{f}(\boldsymbol{r}'), \boldsymbol{r} \in \partial V, \tag{B4}$$

这里 $\mathrm{d}S'$ 是粒子表面的小面元,$f(r')$ 是球形粒子表面上单位面元作用在流体上的力,满足

$$\boldsymbol{F} = \int_{\partial V} \mathrm{d}S' \boldsymbol{f}(\boldsymbol{r}'), \tag{B5}$$

$\boldsymbol{F}$ 就是此粒子作用在流体上的外力.对它两边求积分 $\int_{\partial V} \mathrm{d}S$,并运用

$$\int_{\partial V} \mathrm{d}S' \mathbf{T}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = \mathbf{1} \frac{2a}{3\eta}, \ \boldsymbol{r} \in \partial V, \tag{B6}$$

可以得到

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{4\pi a^2} \int_{\partial V} \mathrm{d}S \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{6\pi\eta a} \boldsymbol{F}. \tag{B7}$$

现在把流体速度场 $\boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r})$ 对粒子质心位置 r' 展开

$$\boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}') + (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \cdot \nabla' \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}') + \frac{1}{2} (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \odot \nabla' \nabla' \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}') + \cdots \tag{B8}$$

代入方程(B7),由于球形粒子表面的对称性,上式第二项对积分的贡献为 0.再运用方程(A5),我们得到平动的 Faxén 定理:

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{6\pi\eta a} \boldsymbol{F} + \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}') + \frac{a^2}{6} \nabla' \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}') \tag{B9}$$

对转动情况可以类似地推导.用 $(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \times$ (B4) 式两边,然后对它两边求积分 $\int_{\partial V} \mathrm{d}S$,我们得到

$$\frac{2}{3} a^2 \Omega = \frac{1}{4\pi a^2} \int_{\partial V} \mathrm{d}S (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \times \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{4\pi a^2} \int_{\partial V} \mathrm{d}S \int_{\partial V} \mathrm{d}S' (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \times [\mathbf{T}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \cdot \boldsymbol{f}(\boldsymbol{r}')]. \tag{B10}$$

把展开式(B8)代入上式右边.对于第一项,通过与平动相同的推导过程,可以得到

$$\frac{1}{4\pi a^2} \int_{\partial V} \mathrm{d}S (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \times \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{3} a^2 \nabla' \times \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}'), \tag{B11}$$

而第二项就正比于力矩[5].最后可以推导出转动的 Faxén 定理:

$$\Omega = -\frac{1}{8\pi\eta a^3} \mathscr{T} + \frac{1}{2} \nabla' \times \boldsymbol{u}_0(\boldsymbol{r}'). \tag{B12}$$

附录 C 反射流体场的计算

我们以方程(14)的花括号中第一项的推导过程为例,来说明连接算符和收缩算符的运算规则.用下标 0 标记连接算符表达式(A8)和(A9)中的第一项及由此计算出的速度,从(9)式出发,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{u}_{i,0}^{(0)}(\boldsymbol{r}_j) &= \mathbf{U}_{a_i,0}^{(2)}(\boldsymbol{r}_{ji}) \odot \boldsymbol{v}_i^{(0)} \\ &= \left[\frac{a_i}{4} r_{ji}^2 \mathbf{H}^{(2)}(\boldsymbol{r}_{ji}) + a_i \mathbf{1} \mathbf{H}^{(0)}(\boldsymbol{r}_{ji}) \right] \odot \boldsymbol{v}_i^{(0)} \\ &= \left[\frac{a_i}{4} r_{ji}^2 \frac{1}{r_{ji}^3} (3\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji} - \mathbf{1}) + a_i \mathbf{1} \frac{1}{r_{ji}} \right] \odot \boldsymbol{v}_i^{(0)} \\ &= \frac{3a_i}{4r_{ji}} (\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji} + \mathbf{1}) \odot \boldsymbol{v}_i^{(0)}, \end{aligned} \tag{C1}$$

通过在球坐标系中对矢量的微分运算,可以得到

$$\begin{aligned} &\nabla_j \boldsymbol{u}_{i,0}^{(0)}(\boldsymbol{r}_j) + (\nabla_j \boldsymbol{u}_{i,0}^{(0)}(\boldsymbol{r}_j))^{\mathrm{T}} \\ &= \frac{3a_i}{2r_{ji}^2} (\mathbf{1} - 3\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji})(\boldsymbol{r}_{ji} \cdot \boldsymbol{v}_i^{(0)}) \\ &= \frac{1}{4\pi\eta r_{ji}^3} (\mathbf{1} - 3\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji})(\boldsymbol{r}_{ji} \cdot \boldsymbol{F}_i). \end{aligned} \tag{C2}$$

这样,由连接算符第一项所贡献的 l 粒子的首项附加速度为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{u}_{j,00}^{(1)}(\boldsymbol{r}_l) &= -\frac{1}{2} \mathbf{U}_{a_j,0}^{(3)}(\boldsymbol{r}_{lj}) \odot [\nabla_j \boldsymbol{u}_{i,0}^{(0)}(\boldsymbol{r}_j) + (\nabla_j \boldsymbol{u}_{i,0}^{(0)}(\boldsymbol{r}_j))^{\mathrm{T}}] \\ &= -\frac{1}{2} \left[-\frac{a_j^3}{6} r_{lj}^2 \mathbf{H}^{(3)}(\boldsymbol{r}_{lj}) - a_j^3 \mathbf{1} \mathbf{H}^{(1)}(\boldsymbol{r}_{lj}) \right] \\ &\quad \odot (\mathbf{1} - 3\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}) \frac{1}{4\pi\eta r_{ji}^2} (\hat{\boldsymbol{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{F}_i) \\ &= \frac{a_j^3}{48\pi\eta} \frac{1}{r_{ji}^2 r_{lj}^2} [-15\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} + 3(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\mathbf{1} \\ &\quad - \hat{\theta}_{lj}\hat{\theta}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} - \hat{\phi}_{lj}\hat{\phi}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} + \hat{\theta}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\theta}_{lj} + \hat{\phi}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\phi}_{lj})] \\ &\quad \odot (\mathbf{1} - 3\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji})(\hat{\boldsymbol{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{F}_i), \end{aligned} \tag{C3}$$

其中 $\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}, \hat{\theta}_{lj}, \hat{\phi}_{lj}$ 表示矢量 $\boldsymbol{r}_{lj}$ 在球坐标系中的三个单位矢量.在上式中

$$\begin{aligned} &(-15\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} + 3\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\mathbf{1}) \odot (\mathbf{1} - 3\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}) \\ &= -15\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} \odot \mathbf{1} + 3\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\mathbf{1} \odot \mathbf{1} + 45\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} \\ &\quad \odot \hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji} - 9\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\mathbf{1} \odot \hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji} \\ &= 45\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} \cdot \hat{\boldsymbol{r}}_{ji})^2 - 15\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}. \end{aligned} \tag{C4}$$

通过同样的运算过程,可以得到

$$(-3\hat{\theta}_{lj}\hat{\theta}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} + 3\hat{\theta}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\theta}_{lj}) \odot (\mathbf{1} - 3\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}) = 0. \tag{C5}$$

类似地,

$$(-3\hat{\phi}_{lj}\hat{\phi}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} + 3\hat{\phi}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\phi}_{lj}) \odot (\mathbf{1} - 3\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji}) = 0, \tag{C6}$$

这样,(C3)式的结果为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{u}_{j,00}^{(1)}(\boldsymbol{r}_l) &= \frac{a_j^3}{48\pi\eta} \frac{1}{r_{ji}^2 r_{lj}^2} [-15\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} + 45\hat{\boldsymbol{r}}_{lj}(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} \cdot \hat{\boldsymbol{r}}_{ji})^2](\hat{\boldsymbol{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{F}_i) \\ &= -\frac{15a_j^3 a_i}{48\pi\eta a_i} \frac{1}{r_{ji}^2 r_{lj}^2} [1 - 3(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} \cdot \hat{\boldsymbol{r}}_{ji})^2] \hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{F}_i \\ &= -\frac{15a_i}{8} \frac{a_j^3}{r_{ji}^2 r_{lj}^2} \beta D_{0,i}^t [1 - 3(\hat{\boldsymbol{r}}_{lj} \cdot \hat{\boldsymbol{r}}_{ji})^2] \hat{\boldsymbol{r}}_{lj}\hat{\boldsymbol{r}}_{ji} \cdot \boldsymbol{F}_i. \end{aligned} \tag{C7}$$

[1] Happel J and Brenner H 1973 *Low Reynolds Number Hydrodynamics* (Noordhoff, Leiden)

[2] Landau L D and Lifshitz E M 1997 *Fluid Mechanics*, 2*nd ed*., *Course of Theoretical Physics* (Butterworth-Heinemann)

[3] Jones R B and Schmitz R 1988 *Physica* A**149** 373

[4] Mazur P and van Saarloos W 1982 *Physica* A**115** 21

[5] Dhont Jan K G 1996 *An Introduction to Dynamics of Colloids* (Elsevier, Amsterdam)

[6] Reuland P, Felderhof B U and Jones R B 1978 *Physica* A**93** 465

[7] Smoluchowski M 1911 *Bull*. *Int*. *Acad*. *Polonaise Sci*. *Lett*. **1**A 28

[8] Kynch G J 1959 *J*. *Fluid Mech*. **5** 193

[9] Batchelor G K and Green J T 1972 *J*. *Fluid Mech*. **56** 375

[10] Batchelor G K 1976 *J. Fluid Mech.* **74** 1
[11] Felderhof B U 1977 *Physica* A**89** 373
[12] Mazur P 1982 *Physica* A**110** 128
[13] Schmitz R and Felderhof B U 1982 *Physica* A**113** 90 , 103
[14] Degiorgio V, Piazza R and Jones R B 1995 *Phys. Rev.* E**52** 2707
[15] Cichocki B, Ekiel-Jezewska M L and Wajnryb E 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 3265
[16] Jeffrey D J and Onishi Y 1984 *J. Fluid Mech.* **139** 261
[17] Beenakker C W J and Mazur P 1983 *Physica* A**120** 388
[18] Zhang H Y, Nägele G and Ma H R, to be published in *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) [张海燕, G. Nägele, 马红孺, 将在物理学报发表]
[19] Felderhof B U, Ford G W and Cohen E G D 1982 *J. Stat. Phys.* **28** 135

Reflection theory for rotational diffusion tensor in multi-component colloidal suspensions*

Zhang Hai-Yan
(*Institute of Theoretical Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai* 200030, *China*)

(Received 14 January 2001; revised manuscript received 22 June 2001)

Abstract

This paper studies the reflection theory for multi-component colloidal suspension systems and presents the method of deriving the rotational diffusion tensor. The two-body and leading three-body contributions of hydrodynamic interaction to the diffusion tensor are calculated.

Keywords: reflection, diffusion, colloidal suspension, hydrodynamic interaction
PACC: 8270, 8380, 6190

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 19847003, 19825113).