

# 微通道中高分子溶液 Poiseuille 流的耗散 粒子动力学模拟\*

许少锋 汪久根†

(浙江大学机械工程学系, 杭州 310027)

(2012年12月17日收到; 2013年3月8日收到修改稿)

利用耗散粒子动力学 (dissipative particle dynamics, DPD) 方法模拟了微通道中高分子溶液的 Poiseuille 流动. 研究表明, 微通道中的高分子溶液呈现非牛顿流体特性, 可以用幂律流体来描述流动行为, 高分子浓度越大, 幂律指数  $n$  越小. 高分子链与壁面的流体动力学相互作用以及布朗扩散率梯度控制着高分子链的横向迁移. 由于传统的 DPD 方法中壁面诱导的流体动力学作用部分被屏蔽, 高分子链将向壁面方向迁移, 并且随着流场增强, 高分子链向壁面方向迁移越明显. 未被屏蔽的流体动力学相互作用和布朗扩散率梯度相互竞争, 使高分子链在微通道内的质心分布呈双峰状, 通道中心处高分子浓度出现局部最小值. 当通道宽度减小、强受限时, 壁面与高分子链间的流体动力学相互作用可能全部被屏蔽, 而布朗扩散运动弱, 高分子向壁面方向有微弱的迁移.

**关键词:** 耗散粒子动力学, 高分子溶液, 非牛顿流体, 横向迁移

**PACS:** 47.11.-j, 47.61.-k, 87.15.N-

**DOI:** 10.7498/aps.62.124701

## 1 引言

高分子溶液在微通道中的动力学和运输已经受到越来越多的关注, 其应用背景涉及到分离技术、高分子成型加工和石油开采等<sup>[1]</sup>. 近年来, 随着生物医疗微流控器械的发展, 生物大分子在微纳通道中运输成为研究热点, 例如 DNA 测序<sup>[2]</sup>、基因治疗中 DNA 通过微毛细管<sup>[3]</sup>、人工肝治疗中白蛋白通过纤维膜微孔<sup>[4]</sup>以及 DNA 穿过核膜孔、蛋白质通过生物膜通道<sup>[5]</sup>等. 了解高分子在微通道内的流动运输特性, 有助于揭示生物系统中大分子的运输现象, 同时对于生物医疗微流控器械的设计和制造至关重要.

受限于微通道中的高分子溶液与未受限的高分子溶液相比, 尤其当高分子链的尺寸与微通道宽度相当时, 高分子链的构型与运输特性将发生很大的改变. 任何流体系统尺寸的减小都会导致表面效

应的增强, 在这些强受限条件下, 管壁严重影响高分子的构型和流动行为. 研究者已分别从实验、理论和计算机模拟等方面研究了高分子在通道宽度方向上的迁移(横向迁移)、高分子链构型分布以及高分子链对流体速度场的影响, 揭示高分子溶液在微通道中流动行为和结构变化. 实验方面, Perkins 等<sup>[6]</sup>利用光镊子和荧光成像技术, 研究了 DNA 在均匀流中的拉伸特性, 观察到了 DNA 链 7 种不同的构型. Zheng 和 Yeung<sup>[7,8]</sup>的实验显示 DNA 在毛细管电泳中会发生横向迁移, 迁移的方向取决于施加电场的方向. Fang 等<sup>[9]</sup>通过荧光显微技术获得了  $\lambda$ -DNA 在微通道 Poiseuille 流动中的构型分布和密度分布, 实验发现 DNA 链向着远离壁面的方向迁移, Chen 等<sup>[10]</sup>的实验研究也发现高分子链向着通道中心方向移动. 理论方面, 热力学理论<sup>[11,12]</sup>认为在 Poiseuille 流中, 剪切作用会拉伸高分子链, 使其构型熵减少, 由于剪切率不均匀, 中心处剪切率低, 高分子链将向通道中心迁移, 而高分子链在

\* 国家自然科学基金(批准号: 50775202)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: J20081235)和浙江省自然科学基金(批准号: Z1100475)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: me.jg@zju.edu.cn

微通道均匀剪切流中将不会发生横向迁移. 但是动力学理论<sup>[13]</sup>表明在 Poiseuille 流和均匀剪切流中, 高分子链都会发生横向迁移, 均向通道中心迁移, 与实验结果<sup>[9,10]</sup>一致, 该理论中高分子链采用珠簧哑铃模型, 考虑了高分子链珠子间以及链珠子与壁面间的流体动力学相互作用, 发现链珠子与壁面间的流体动力学相互作用驱动高分子链远离壁面, 即壁面诱导的流体动力学作用使高分子链向通道中心迁移. 早期由 Brunn<sup>[14]</sup>发展的高分子动力学理论提出在非均匀流中, 高分子链会向剪切率高的地方迁移, 如在微通道 Poiseuille 流中, 高分子链将向壁面方向迁移, 并将这归因于通道宽度方向上的扩散率梯度. 但是 Brunn 的高分子动力学理论只考虑了高分子链珠子间的流体动力学相互作用, 未考虑高分子链与壁面间的流体动力学相互作用.

计算机模拟是研究微通道中高分子溶液流动行为的有效手段, 目前常用的方法有布朗动力学<sup>[15-18]</sup>、格子玻尔兹曼方法<sup>[19,20]</sup>、粗粒化分子动力学<sup>[21]</sup>、耗散粒子动力学<sup>[22-24]</sup>以及蒙特卡罗方法<sup>[25]</sup>. 很多模拟结果也表明, 高分子链与壁面间的流体动力学相互作用是高分子横向迁移的重要因素. 如 Jendrejack 等<sup>[15-17]</sup>用布朗动力学模拟了方形微通道内长链 DNA 的迁移行为, 利用 Oseen-Burgers 张量将高分子链珠子间以及链珠子与壁面间的流体动力学相互作用耦合到布朗动力学中, 在 Poiseuille 流中, DNA 链向通道中心迁移, 但是当 Oseen-Burgers 张量中不包含 DNA 链与壁面间流体动力学相互作用时, DNA 链将向着壁面迁移, 即壁面诱导的流体动力学作用是高分子链向中心迁移的动力. Usta 等<sup>[19]</sup>利用格子玻尔兹曼方法模拟了微通道中高分子稀溶液的 Poiseuille 流和 Couette 流, 他们<sup>[20]</sup>证实了该方法能获得高分子链珠子间以及链珠子与壁面间 Oseen 形式的流体动力学相互作用, 两种流动中高分子链都将发生横向迁移, 与高分子动力学理论<sup>[13]</sup>一致; 但是横向迁移的方向取决于高分子链的受限程度, 通道宽度大高分子链向中心迁移, 宽度小高分子链向壁面迁移. 这与 Jendrejack 等<sup>[15]</sup>模拟结果不一致, 他们的模拟中高分子链始终向通道中心迁移. 最近 Khare 等<sup>[21]</sup>的分子动力学方法也表明, 壁面诱导的流体动力学作用是高分子链横向迁移的机制之一, 另外两种机制是温度差导致的热扩散以及扩散率梯度. Fan 等<sup>[22]</sup>和 Fedosov 等<sup>[23]</sup>分别用耗散粒子动力学方法模拟了高分子在微通道 Poiseuille 流中的流动行为, 结

果均表明高分子链会向壁面迁移, 这与 Jendrejack 等<sup>[15]</sup>的模拟结果刚好相反. 但 Millan 等<sup>[24]</sup>的耗散粒子动力学 (DPD) 模拟却显示高分子链既会向壁面迁移也会向通道中心迁移, 这与 Usta 等<sup>[19]</sup>的结果一致. Fan 等<sup>[22]</sup>的模拟结果显示高分子链往壁面方向有微弱的迁移, 但未解释原因, Fedosov 等<sup>[23]</sup>模拟发现在大雷诺数时高分子链会远离通道中心, 并将这归因于 Segre-Silberberg 效应<sup>[26]</sup>. 大多数模拟结果<sup>[15,16,19,21,23,24]</sup>均显示在微通道的 Poiseuille 流中, 高分子浓度分布呈双峰状, 通道中心处高分子浓度出现局部最小值. 另外 DPD 模拟<sup>[22-24]</sup>均表明微通道中的高分子溶液呈现非牛顿流体特性, Poiseuille 流中微通道内速度分布不再是标准的抛物线.

研究微通道中高分子溶液的流动迁移行为时, 动力学理论与热力学理论未得到一致结论<sup>[11-14]</sup>, 计算机模拟结果<sup>[19,22]</sup>与实验结果<sup>[9,10]</sup>相悖, 不同的模拟也得到了不同的结果<sup>[15,19,22-24]</sup>. 可见, 微通道中高分子溶液的流动迁移行为还存在很多问题, 有待进一步研究. 本文利用介观尺度的耗散粒子动力学方法模拟高分子溶液在微通道内的 Poiseuille 流动, 采用有限伸长非线性弹性链 (finitely extendable nonlinear elastic, FENE) 模型模拟高分子链, 研究高分子链对微通道内速度流场的影响, 着重分析 DPD 模拟中高分子链在微通道内的横向迁移特性, 分别讨论流场强度和通道宽度对高分子链横向迁移的影响.

## 2 DPD 模型

### 2.1 DPD 控制方程

在 DPD 方法中, 复杂流体系统可以用大量具有相互作用的粒子模拟, 每个粒子由一团分子组成, 是一种粗粒化的粒子, 粒子的运动规律通过牛顿第二定律得到. 具体地说, 对  $i$  粒子 (DPD 模拟中, 粒子的质量采用无量纲单位 1), 其运动方程为

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}_{\text{ext}}, \quad (1)$$

式中  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{v}_i$  分别为粒子的位置矢量和速度矢量;  $\mathbf{F}_{\text{ext}}$  为施加的外场力;  $\mathbf{F}_{ij}$  是粒子  $j$  对粒子  $i$  的作用力由保守力  $\mathbf{F}_{ij}^C$ , 耗散力  $\mathbf{F}_{ij}^D$ , 随机力  $\mathbf{F}_{ij}^R$  三部分组成:

$$\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R, \quad (2)$$

粒子  $i$  和粒子  $j$  之间只在截断半径  $r_c$  之内具有相互作用力, 即两粒子之间的距离大于  $r_c$  时则没有相互作用力, 三种作用力均沿粒子之间连线方向, 都在  $r_c$  范围内才有相互作用. 在 DPD 模型中, 保守力  $\mathbf{F}_{ij}^C$  是一种软的排斥力, 亦称排斥力, 其表达式为

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \mathbf{e}_{ij} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases}, \quad (3)$$

式中  $a_{ij}$  为粒子  $i$  和  $j$  之间最大的排斥力系数,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ ,  $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$ .

耗散力  $\mathbf{F}_{ij}^D$  是依赖于粒子位置和速度的力, 亦称耗散阻力, 其表达式为

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij}) (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \mathbf{e}_{ij}, \quad (4)$$

式中  $\gamma$  为耗散力系数,  $w^D(r_{ij})$  为耗散力权重函数,  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ .

随机力的表达式为

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij}) \theta_{ij} \mathbf{e}_{ij} = \sigma w^R(r_{ij}) \zeta_{ij} \Delta t^{-\frac{1}{2}} \mathbf{e}_{ij}, \quad (5)$$

式中  $\sigma$  为随机力系数,  $w^R(r_{ij})$  为随机力权重函数,  $\zeta_{ij}$  是均值为 0 方差为 1 的随机数,  $\theta_{ij}$  为高斯分布的随机数, 具有对称性  $\theta_{ij} = \theta_{ji}$ , 且具有以下随机特性, 对  $i \neq j, k \neq l$ :

$$\begin{aligned} \langle \theta_{ij}(t) \rangle &= 0, \\ \langle \theta_{ij}(t) \theta_{kl}(t') \rangle &= (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t'), \end{aligned} \quad (6)$$

式中  $\langle \dots \rangle$  表示求平均.

为使 DPD 系统在平衡时满足 Gibbs-Boltzmann 分布, 必须施加适当的热浴. Espanol 和 Warren<sup>[27]</sup> 从涨落 - 耗散定理出发, 推导出了随机力参数和耗散力参数之间的关系, 具体为

$$w^D(r_{ij}) = [w^R(r_{ij})]^2, \quad (7)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T, \quad (8)$$

式中:  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为系统的热力学温度. Groot 和 Warren<sup>[28]</sup> 给出了  $w^D(r_{ij})$ ,  $w^R(r_{ij})$  的一种简单形式 (传统 DPD):

$$\begin{aligned} w^D(r_{ij}) &= [w^R(r_{ij})]^2 \\ &= \begin{cases} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right)^2 & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases}. \end{aligned} \quad (9)$$

耗散力阻止粒子间的相对运动, 使粒子速度减慢, 宏观效应是使系统温度降低; 随机力宏观效应

是使系统升温. 这样, 在耗散力和随机力的协同作用下, 系统能保持温度恒定, 即引入的耗散力和随机力相当于分子动力学模拟中的恒温热浴. 三种力都是成对出现的, 可以确保全局动量守恒.

在 DPD 模拟中, 各物理量都是无量纲的, 本文模拟的体系密度  $\rho = 4.0$ , 模拟温度  $k_B T = 1$ , 截断半径  $r_c = 1$ , 所有粒子无量纲质量  $m = 1$ , 流体粒子间的排斥力系数  $a_{ss} = 18.75$ , 随机力系数和耗散力系数分别为  $\sigma = 3.0$ ,  $\gamma = 4.5$ . 本文采用 Groot 和 Warren<sup>[28]</sup> 提出的速度修正算法求解运动方程 (1), 修正因子  $\lambda = 0.65$ , 时间步长  $\Delta t = 0.01$ .

## 2.2 高分子链模型

本文采用 FENE 链模型模拟柔性高分子链, 相邻珠子间通过 FENE 链连接. FENE 链中每一个珠子都是一个标准的 DPD 粒子, 相邻珠子间除了受到 (2) 式中的三种力外, 还受到弹簧力的作用, 其表达式为

$$\mathbf{F}_{ij}^S = -\frac{H \mathbf{r}_{ij}}{1 - (r_{ij}/r_{\max})^2}, \quad (10)$$

式中  $H$  为弹簧常数,  $r_{\max}$  为相邻珠子间的最大伸长距离, 当相邻珠子间距离接近  $r_{\max}$  时, 弹簧力趋于无穷大, 因此相邻珠子间的距离不会超过  $r_{\max}$ . 本文模拟中, FENE 链的弹簧常数  $H = 4.5$ ,  $r_{\max} = 2.0$ , 高分子链粒子之间的排斥力系数  $a_{pp} = 18.75$ , 高分子链粒子与流体粒子间的排斥力系数  $a_{ps} = 18.75$ .

## 2.3 壁面边界条件

由于 DPD 粒子间作用是软势作用, 施加无滑移固体壁面边界条件十分困难; 处于壁面附近的流体粒子力场不平衡, 造成近壁面处流体密度波动, 进一步增加了施加固体壁面边界的困难. 为实现无滑移壁面边界条件以及消除壁面附近的密度波动, 本文采用三层固定粒子组成固体壁面, 根据 Duong-Hong 等<sup>[29]</sup> 的研究工作, 我们通过调整这三层固体壁面粒子与固液界面间的距离, 可以消除壁面附近的密度波动. 三层壁面粒子布置在距离固液界面  $r_c$  的范围内, 离固液界面的距离分别为  $0.15r_c$ ,  $0.35r_c$ ,  $0.75r_c$ , 壁面粒子密度为 6. 流体区域的粒子与壁面粒子具有 (2) 式中的三种作用力, 为增强壁面的无滑移条件, 如图 1 所示, 当某一流体区域的粒子靠近壁面时, 该粒子与固体壁面粒子在截断半径  $r_c$  内相互作用, 即图 1 中圆弧区域 (灰色区域)

内的壁面粒子与之作用. 假设这个流体粒子的速度为  $\mathbf{v}_{\text{par}}$ , 与之相互作用的壁面粒子个数, 即灰色区域内的粒子个数为  $n$ , 给这  $n$  个壁面粒子赋予虚拟的速度, 虚拟速度为  $-\mathbf{v}_{\text{par}}/n$ , 即大小为流体粒子的  $1/n$ , 方向相反. 虚拟的含意是给壁面粒子赋予速度, 但壁面粒子还是固定的, 不能移动, 只是携带了速度信息, 这一虚拟的速度将用于计算壁面粒子对流体区域粒子的耗散阻力. 壁面粒子与流体区域内的粒子间的保守排斥力和随机力同标准的 DPD 粒子一样计算, 壁面粒子与流体粒子间的排斥系数  $a_{\text{ws}} = 9.68$ , 壁面粒子与高分子链粒子间的排斥系数  $a_{\text{wp}} = 9.68$ . 另外, 当流体区域粒子穿透壁面时, 它将被反弹回流体区域, 反弹回来的位置与穿透壁面时的位置关于固液界面对称, 并且粒子的速度反向.

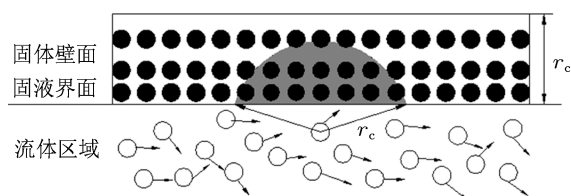


图1 壁面边界模型示意图

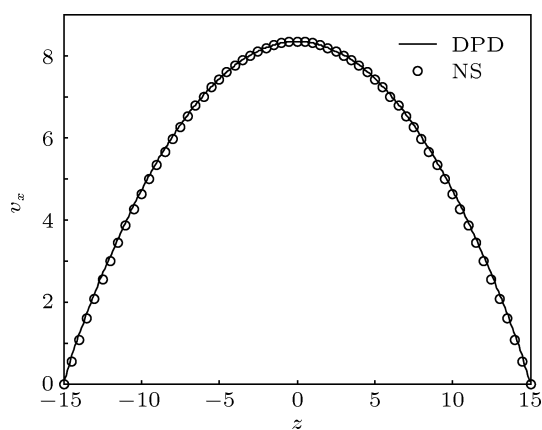


图2 简单 DPD 流体的速度曲线与 NS 方程理论值

为检验上述壁面边界条件的效果, 利用 C 语言编写了 DPD 模拟程序, 模拟了微通道中简单 DPD 粒子的 Poiseuille 流动, 并与 Navier-Stokes (NS) 方程理论解进行了对比, 以验证所开发的 DPD 程序的正确性. 模拟区域在  $x, y, z$  方向为  $60 \times 5 \times 30$ , 在  $x$  和  $y$  方向采用周期性边界条件,  $z$  方向上下两壁面采用上述壁面边界模型; 体系密度  $\rho = 4.0$ , 模拟温度  $k_B T = 1$ ; 为驱动流体流动在  $x$  方向给每个流体粒子施加驱动力  $f$ ,  $f = 0.02$  (DPD 单位); 采用元胞

分割和邻位列表相结合的方法<sup>[30]</sup> 计算 DPD 粒子间的相互作用力. 微通道内的速度、温度和密度分布如图 2 和图 3 所示, 并与 NS 理论解进行了对比. 可见, 本文的壁面边界模型实现了无滑移条件, 消除了壁面附近密度波动, 同时也验证了本文 DPD 模拟程序的正确性.

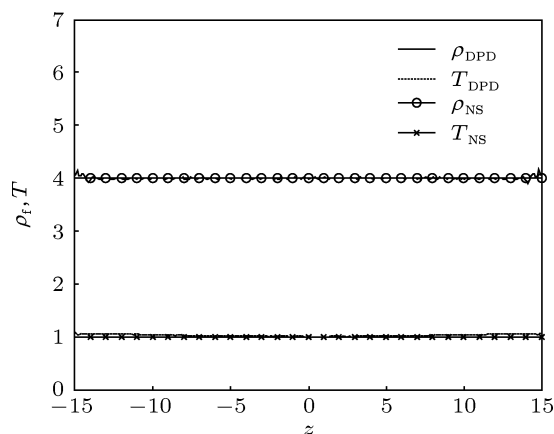


图3 密度曲线和温度曲线与理论值

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 高分子溶液的速度分布和剪应力分布

高分子溶液模拟区域在  $x, y, z$  方向分别为  $18 \times 17 \times 9$ , 流体粒子初始位置按面心立方布置在流体区域, 高分子链随机地分布在流体区域, 流体粒子和高分子链粒子总数为 11016, 在  $x$  和  $y$  方向采用周期性边界条件,  $z$  方向上下两壁面采用上述的壁面边界模型.  $x, y$  方向的尺寸  $L$  约等于通道宽度  $H$  的两倍, 这是为了减小有限尺寸效应. 在  $x$  方向给每个流体粒子和高分子链粒子施加驱动力  $f = 0.03$ , 驱动形成 Poiseuille 流动. 系统一共运行  $8 \times 10^5$  个时间步长, 先运行  $10^5$  个时间步长使系统达到平衡状态, 然后再施加驱动力  $f$ . 将流体区域在  $z$  方向上划分 90 层, 每隔  $5 \times 10^4$  时间步长, 分别对  $z$  方向每层的数据进行统计平均. 每条高分子链含有 16 个珠子, 分别模拟了含有 20 和 40 条高分子链的系统, 对应高分子链的体积分数分别为  $\phi = 0.029$  和  $\phi = 0.058$ , 并与无高分子链  $\phi = 0$  的情况对比. 图 4 为  $\phi = 0, 0.029$  和  $0.058$  时微通道内速度分布图, 与  $\phi = 0$  相比, 高分子链的存在降低了溶液的整体流速, 并且随着高分子浓度的增加, 溶液整体流速降低的越多, 结果与周吕文等<sup>[31]</sup> 的 DPD 模拟一致.

由图 4 可见, 高分子溶液在微通道中的速度分布已偏离抛物线状 ( $\phi = 0$ ) 分布, 呈现出非牛顿流体特性, 可以用幂律流体来描述:

$$\begin{cases} v_x(z) = v_x^{\max} \left[ 1 - \left( \frac{|z|}{h} \right)^{1+1/n} \right], \\ v_x^{\max} = \frac{n}{n+1} h^{1/n+1} \left( \frac{\rho g}{\kappa} \right)^{1/n}, \end{cases} \quad (11)$$

式中,  $n$  为幂律指数,  $\kappa$  为黏度系数,  $h$  为通道宽度的一半,  $\rho$  流体密度,  $g$  为驱动力. 我们首先根据模拟得到的速度分布, 通过曲线拟合, 获得 (11) 式中第一式的  $n$  值, 再利用 (11) 式中第二式计算出黏度系数  $\kappa$ . 图 5 和图 6 分别为高分子体积分数  $\phi = 0.029$  和  $\phi = 0.058$  时的速度分布, 实线是 DPD 模拟的结果, 点线是用幂律流体表示的结果, 对应的幂律指数分别为  $n = 0.85$  和  $n = 0.78$ . 可见, 微通道中的高分子稀溶液可以幂律流体来描述, 并且随着高分子浓度增大, 幂律指数越小.

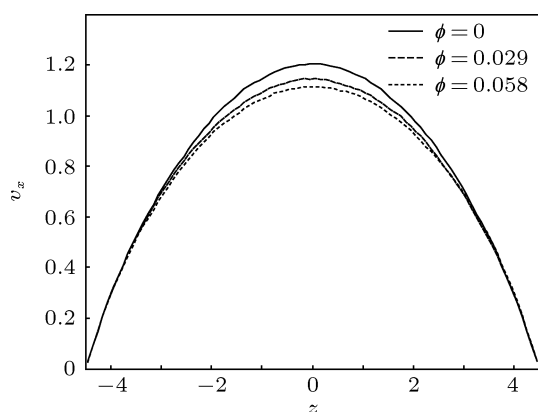


图 4 不同高分子体积分数时的速度分布

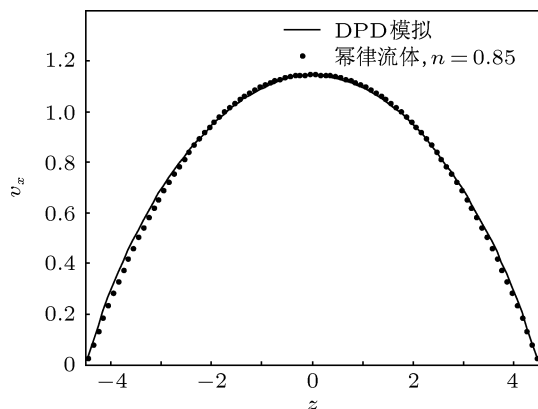


图 5  $\phi = 0.029$  与对应幂律流体的速度曲线

算

$$\mathbf{S} = -\frac{1}{V} \left\langle \sum_i^N m \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i + \sum_i^N \sum_{i < j}^N \mathbf{r}_{ij} \mathbf{f}_{ij} \right\rangle, \quad (12)$$

则剪应力  $S_{zx}$  为

$$S_{zx} = -\frac{1}{V} \left\langle \sum_i^N m u_{iz} u_{ix} + \sum_i^N \sum_{i < j}^N r_{ijz} f_{ijx} \right\rangle, \quad (13)$$

式中,  $m$  为 DPD 粒子质量,  $N$  为粒子的数量,  $u_{ix}, u_{iz}$  为  $\mathbf{u}_i$  在  $x, z$  方向上的分量, 且  $\mathbf{u}_i = \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}}(\mathbf{x})$ , 其中  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{x})$  为  $\mathbf{x}$  位置处的流场速度,  $r_{ijz}$  为  $\mathbf{r}_{ij}$  在  $z$  方向上的分量,  $f_{ijx}$  为  $\mathbf{f}_{ij}$  在  $x$  方向上的分量,  $\mathbf{f}_{ij}$  由 (2)—(5) 式计算, 若粒子是 FENE 链上的珠子,  $\mathbf{f}_{ij}$  还包括弹簧力, 式中  $\langle \dots \rangle$  表示求平均.

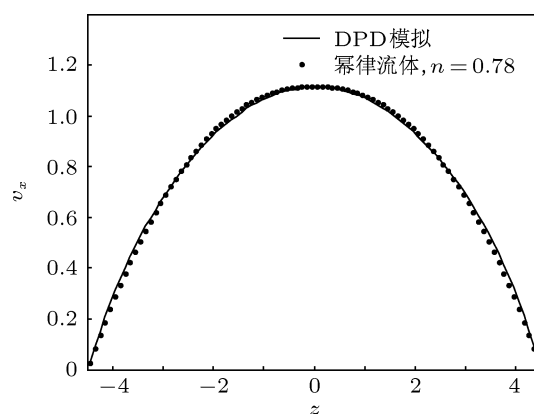


图 6  $\phi = 0.058$  与对应幂律流体的速度曲线

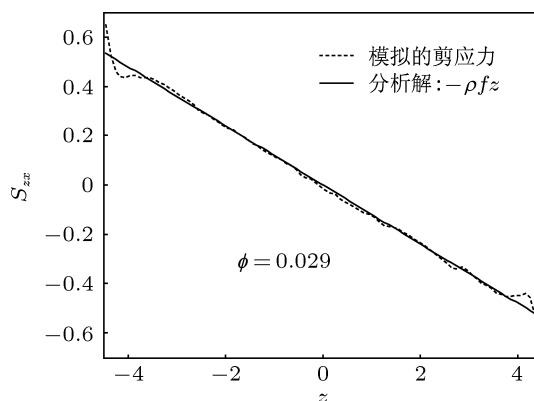


图 7  $\phi = 0.029$  时通道内剪应力分布

图 7 和图 8 分别为高分子体积分数  $\phi = 0.029$  和  $\phi = 0.058$  时通道宽度方向上的剪应力分布, 并与剪应力分析解  $-\rho f z$  相比较. 虽然微通道中的高分子溶液呈现非牛顿特性, 不能看成是连续流体, 但剪应力分布与连续流体的相似, 只是在壁面附近因密度波动而产生了一些偏离. 从图 7 和图 8 可以

应力张量可以通过 Irving-Kirkwood 方法<sup>[22]</sup> 计

看到, 在壁面附近, 剪应力大, 高分子链会受剪切作用而被拉伸, 呈伸展状态, 但在通道中心  $z=0$  附近, 剪应力很小, 高分子链几乎不被拉伸, 高分子链呈团簇状.

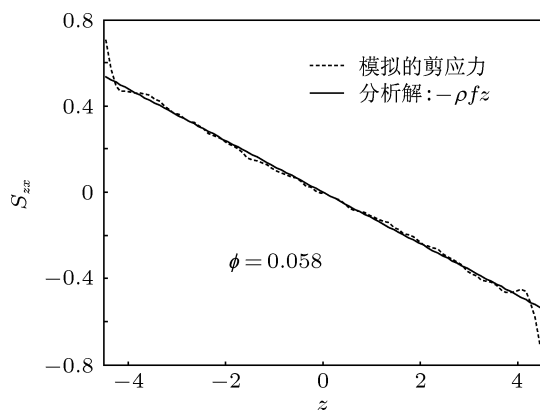


图8  $\phi = 0.058$  时通道内剪应力分布

### 3.2 高分子链的横向迁移

模拟系统的构建同上节, 系统中含有 40 条高分子链, 每条链有 16 个珠子, 对应的高分子链体积分数  $\phi = 0.058$ , 系统一共运行  $10^6$  个时间步长, 先运行  $10^5$  个时间步长使系统达到平衡状态, 然后再施加驱动力  $f$ , 最后  $8 \times 10^5$  个时间步长进行统计平均, 获得高分子链的质心分布. 分别模拟了驱动力  $f = 0, 0.05$  和  $0.1$  时, 高分子链质心在微通道宽度  $z$  方向上的分布, 如图 9 所示.

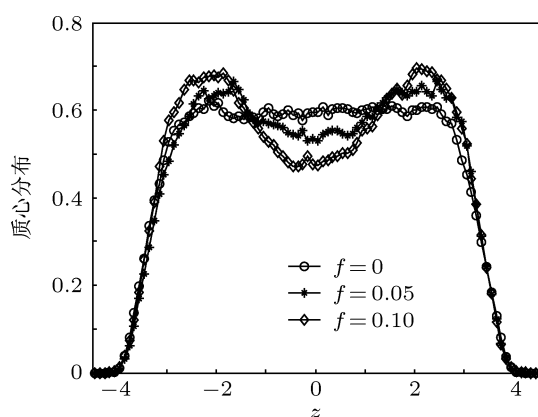


图9 通道宽度  $H = 9$  时的高分子链质心分布

从图 9 中可以看到, 在壁面附近有高分子排空层, 当  $f = 0$ , 即平衡模拟时, 高分子链在排空层外呈均匀分布. 但当施加驱动力, 形成 Poiseuille 剪切流时, 高分子链向着壁面方向迁移, 高分子链质心分布在通道宽度  $z$  方向上呈双峰状, 通道中心出现

局部最小值. 我们利用周期性边界模拟了足够大的区域, 获得高分子链的旋转半径  $R_g = 1.51$ , 注意到本模拟中通道的宽度  $H = 9$ , 两者比例  $H/R_g \approx 6$ , 在这样的受限条件下, 大多数文献 [15—19, 24] 模拟结果是高分子链会向通道中心迁移, 实验 [9,10] 也显示高分子链会远离壁面, 但本文的模拟结果与 Fan 等 [22], Fedosov 等 [23] 用 DPD 模拟的结果一致. Fedosov 等 [23] 将高分子链向壁面迁移归因于 Segre-Silberberg 效应 [26], 他们的模拟中通道中心处高分子浓度的局部最小值很小, 但本文模拟结果显示微通道中心出现的局部最小值相比大很多, 利用 Segre-Silberberg 效应解释本文模拟结果似乎不合理. 根据 Groot 和 Warren [28] 的研究工作可知, 传统的 DPD 方法中流体的 Schmidt 数  $Sc = \eta/\rho D$  很小, 其中  $\eta$  为流体黏度,  $\rho$  为流体密度,  $D$  为流体的扩散系数. Schmidt 数  $Sc$  是描述流体动力学行为的重要参数, 小的 Schmidt 数意味着流体的动量传递与质量扩散程度相当, 因此传统 DPD 流体的动力学响应较慢 [32]. 注意到本文使用的模拟方法是传统的 DPD 算法, 当高分子链在微通道中流动时, 壁面和高分子链珠子间的流体动力学相互作用可能没有得到充分的发展, 即壁面诱导的流体动力学远程作用被部分屏蔽掉, 只在离壁面一定距离的范围内才具有壁面诱导的流体动力学作用, 离壁面较远时则没有. 本文模拟的微通道 Poiseuille 流中, 高分子链受剪切作用而被拉伸, 发生构型变化. 从图 7 和图 8 可以看到, 在近壁面处剪应力大, 高分子链拉伸程度大, 布朗扩散运动弱, 而在通道中心处剪应力小, 高分子几乎不被拉伸而呈团簇状, 布朗扩散运动强, 这种扩散率梯度使高分子链向壁面方向运动, 又由于高分子链与壁面的流体动力学相互作用被部分屏蔽, 因此高分子链将向壁面方向迁移. 这与 Millan 等 [24] 用 DPD 模拟的结果不太一致, 但他们认为所构建的 DPD 系统中, 高分子链与壁面间的流体动力学相互作用得到了充分的发展 [33], 而本文模拟结果和 Fan 等 [22,32] 的模拟结果均表明这种流体动力学相互作用未得到充分发展.

从图 9 中可以看到, 随着驱动力的增大, 即流场增强, 高分子链向壁面迁移越明显, 通道中心高分子链的浓度更小. 这也进一步说明了本文的 DPD 模拟中, 壁面诱导的流体动力学作用被部分屏蔽. 当流场增强时, 在通道宽度方向上的扩散率梯度变大, 布朗扩散运动更强, 高分子链越向壁面方向迁移.

从图 9 中还可以看到, 高分子链质心分布呈双峰状, 通道中心出现局部最小值, 这是未被屏蔽的壁面诱导的流体动力学作用和布朗扩散相互竞争的结果. 高分子链与壁面的流体动力学相互作用只是被部分屏蔽, 在离壁面一定距离范围内还是具有流体动力学相互作用的. 布朗扩散驱使高分子链向壁面迁移, 而在壁面附近由壁面诱导的流体动力学作用阻碍高分子链向壁面移动, 两者相互竞争使高分子链在微通道内成双峰分布, 通道中心处高分子浓度出现局部最小值. 但 Fan 等 [22] 模拟中高分子浓度分布并未呈明显的双峰分布, 在排空层外几乎是均匀分布, 与本文结果有一定的差异. 注意到 Fan 等 [22] 模拟采用的哑铃状 FENE 链, 而本文中的 FENE 链含有 16 个珠子, 相比哑铃状 FENE 链, 本文模拟中 FENE 链在通道宽度方向上因不同剪切作用而产生的构型差异更大, 因此布朗扩散率梯度更大, 这种作用使得高分子链由通道中心向壁面方向迁移, 在通道中心处出现局部最小值, 高分子浓度分布呈双峰状.

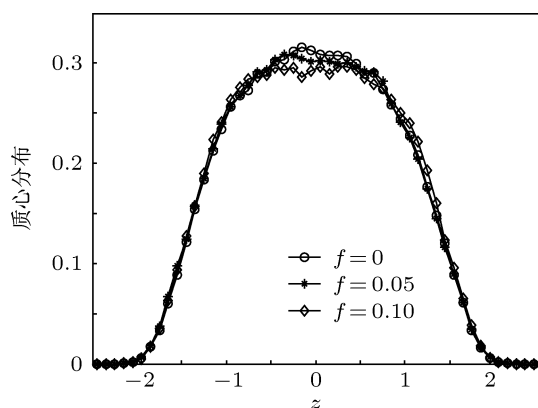


图 10 通道宽度  $H = 5$  时的高分子链质心分布

为研究通道宽度对高分子链横向迁移的影响, 模拟了区域大小为  $12 \times 11 \times 5$  的系统, 8 条链随机分布在系统中, 一共运行  $2.2 \times 10^6$  个时间步长, 先运行  $10^5$  个时间步长使系统达到平衡状态, 然后再施加驱动力  $f$ , 最后  $2 \times 10^6$  个时间步长进行统计平均, 获得高分子链的质心分布. 分别模拟了驱动

力  $f = 0, 0.05$  和  $0.1$  时, 高分子链质心在微通道宽度  $z$  方向上的分布, 如图 10 所示, 高分子链向壁面方向有微弱的迁移, 与 Usta 等 [19] 的结果一致. 注意到通道的宽度  $H = 5, H/R_g \approx 3.3$ , 在这种强受限条件下, 由于高分子链与上下壁面的距离都比较近, 上、下壁面诱导的流体动力学作用可能相互抵消, 导致高分子链与壁面间的流体动力学相互作用几乎全部被屏蔽, 而强受限条件下高分子链拉伸程度大, 布朗扩散运动弱, 布朗扩散率梯度小, 因此高分子链向壁面方向有微弱的迁移, 并且随着流场增强, 向壁面迁移越明显.

## 4 结论

本文利用耗散粒子动力学方法模拟了微通道中高分子溶液的 Poiseuille 流动. 简单 DPD 流体的速度分布在微通道内为标准抛物线, 可以看成牛顿流体, 而高分子溶液的速度曲线偏离抛物线状, 呈现非牛顿流体特性, 可以用幂律流体来描述. 模拟结果显示高分子体积分数分别为  $\phi = 0.029$  和  $\phi = 0.058$  时, 对应的幂律指数为  $n = 0.85$  和  $n = 0.78$ , 即高分子浓度越大, 幂律指数越小, 但这两种不同体积分数的高分子溶液的剪应力分布相似. 高分子链与壁面间的流体动力学相互作用以及布朗扩散率梯度是驱动高分子链横向迁移的动力. 由于本文传统的 DPD 方法中高分子链与壁面的流体动力学相互作用未能得到充分的发展, 即壁面诱导的流体动力学作用被部分屏蔽, 高分子链在布朗扩散率梯度的驱动下向着壁面迁移, 并随着流场的增强, 扩散率梯度更大, 高分子链向壁面方向迁移的趋势越强. 没有被屏蔽的壁面诱导的流体动力学作用与布朗扩散率梯度的相互竞争使高分子链质心分布呈双峰状, 通道中心高分子浓度出现局部最小值. 当通道宽度减小, 受限程度增强时, 上下壁面诱导的流体动力学作用互相抵消, 高分子链与壁面间的流体动力学相互作用几乎被屏蔽, 而强受限条件下高分子链拉伸程度大, 布朗扩散运动弱, 高分子链向壁面方向有微弱的迁移.

[1] Graham M D 2011 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **43** 273

[2] Jiang S C, Zhang L X, Xia A G, Chen H P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4337(in Chinese) [江绍钊, 章林溪, 夏阿根, 陈宏平 2010 物理学报 **59** 4337]

[3] Reisner W, Morton K J, Riehn R, Wang Y M, Yu Z N, Rosen M, Sturm J C, Chou S Y, Frey E, Austin R H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 196101

[4] Pryor H I, Vacanti J P 2008 *Front. Biosci.* **13** 2140

[5] Muthukumar M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3188

- [6] Perkins T T, Simth D E, Larson R G, Chu S 1995 *Science* **268** 83
- [7] Zheng J J, Yeung E S 2002 *Anal. Chem.* **74** 4536
- [8] Zheng J J, Yeung E S 2003 *Anal. Chem.* **75** 3675
- [9] Fang L, Hu H, Larson R G 2005 *J. Rheol.* **49** 127
- [10] Chen Y L, Graham M D, de Pablo J J, Jo K, Schwartz D C 2005 *Macromolecules* **38** 6680
- [11] Metzner A B, Cohen Y, Rangel-Nafaile C 1979 *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **5** 449
- [12] Agarwall U S, Dutta A, Mashelkar R A 1994 *Chem. Eng. Sci.* **49** 1693
- [13] Ma H, Graham M 2005 *Phys. Fluids* **17** 083103
- [14] Brunn P O 1985 *J. Chem. Sci. Polym. Phys.* **23** 89
- [15] Jendrejack R M, Schwartz D C, de Pablo J J, Graham M D 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 2513
- [16] Jendrejack R M, Schwartz D C, Graham M D, de Pablo J J 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 1165
- [17] Jendrejack R M, Dimalanta E T, Schwartz D C, Graham M D, de Pablo J J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 038102
- [18] Jendrejack R M, de Pablo J J, Graham M D 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 7752
- [19] Usta O B, Butler J E, Ladd A J C 2006 *Phys. Fluids* **18** 031703
- [20] Usta O B, Ladd A J C, Butler J E 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 094902
- [21] Khare R, Graham M D, de Pablo J J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 224505
- [22] Fan X J, Phan-Thien N, Yong N T, Wu X H, Xu D 2003 *Phys. Fluids* **15** 11
- [23] Fedosov D A, Karniadakis G E, Caswell B 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 144903
- [24] Millan J A, Jiang W H, Laradji M, Wang Y M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 124905
- [25] Tong H P, Zhang L X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 058701 (in Chinese) [仝焕平, 章林溪 2012 物理学报 **61** 058701]
- [26] Segre G, Silberberg A 1961 *Nature* **189** 209
- [27] Espanol P, Warren P B 1995 *Europhys. Lett.* **30** 191
- [28] Groot R D, Warren P B 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 4423
- [29] Duong-Hong D, Phan-Thien N, Fan X J 2004 *Comput. Mech.* **35** 24
- [30] Rapaport D C 2004 *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge, UK: Cambridge University Press) pp49–60
- [31] Zhou L W, Liu M B, Chang J Z 2012 *Acta Polymerica Sinica* **7** 720 (in Chinese) [周吕文, 刘谋斌, 常建忠 2012 高分子学报 **7** 720]
- [32] Fan X J, Phan-Thien N, Chen S, Wu X H, Yong N T 2006 *Phys. Fluids* **18** 063102
- [33] Jiang W H, Huang J H, Wang Y M, Laradji M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 044901



# Dissipative particle dynamics simulation of macromolecular solutions under Poiseuille flow in microchannels \*

Xu Shao-Feng Wang Jiu-Gen<sup>†</sup>

(Department of Mechanical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 17 December 2012; revised manuscript received 8 March 2013)

## Abstract

macromolecular solutions under Poiseuille flow in microchannels are investigated using the dissipative particle dynamics (DPD) approach. The results show that the macromolecular solutions are non-Newtonian fluids which can be described by power-law fluids, and the power-law index decreases with the increase of the macromolecular concentration. The DPD simulations show that the hydrodynamic interaction between the macromolecular chains and the wall, and the gradient of Brownian diffusivity of the chains govern the cross-stream migration of the macromolecules. However, the chain-wall hydrodynamic interaction may not be fully developed and are partly screened in conventional DPD approach. Hence, the chains migrate toward the wall during flow. Simulation results also indicate that the migration toward the wall increases with the increase of the driving force. The competition between the unscreened chain-wall hydrodynamic interaction and Brownian diffusivity leads to two symmetric off-center peaks and a local minimum in the channel centerline in the chain center-of-mass distribution. Under strong confinement, the chain-wall hydrodynamic interaction may be fully screened and the Brownian motion is weak, thus the chains weakly move toward the wall for channel of small width.

**Keywords:** dissipative particle dynamics, macromolecular solutions, non-Newtonian fluids, cross-stream migration

**PACS:** 47.11.-j, 47.61.-k, 87.15.N-

**DOI:** 10.7498/aps.62.124701

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50775202), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. J20081235), and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Z1100475).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: me\_jg@zju.edu.cn