

滑移流条件下纳米粒子布朗运动的 Stokes-Einstein 扩散关系

王昊利

(中国计量学院计量测试工程分院, 310018, 杭州)

摘要: 采用低雷诺数流理论中的奇点叠加法对做平移和旋转的纳米粒子运动规律进行了研究, 推导出了适用于滑移流区域的 Stokes 阻力和旋转阻力矩公式, 并在此基础上建立了平移和旋转运动的 Stokes-Einstein 扩散关系式. 理论分析表明, 滑移流条件下粒子运动的阻力和阻力矩小于经典式无滑移理论解, 相应的粒子扩散系数高于无滑移问题的解, 说明在滑移流条件下粒子扩散能力有所增强, 且增强程度与努森数 Kn 直接相关, 其值越大增强效果越显著. 推导的关系式适用于描述低浓度无界液体或气体中的粒子运动, 可应用于化工、环境、选矿和生物力学等领域.

关键词: 纳米粒子; 滑移流; 布朗运动; 扩散关系

中图分类号: O359 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)09-1156-04

Stokes-Einstein Diffusion Relationship for Brownian Motion of Nano-Meter Particle under Slip Flow Regime

WANG Haoli

(College of Metrological Technology and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The shift and rotational motions of nano-meter particle in unbounded flow region are analyzed by the singularity superposed method following low Reynolds number theory. The formulas of Stokes drag force and rotational drag torque under slip regime are derived, and accordingly Stokes-Einstein diffusion relationships are established. The theoretical analysis shows that the drag for shift motion and drag torque for rotational motion are less than both solutions under the condition of no-slip regime, and accordingly Stokes-Einstein diffusion coefficients are greater than the no-slip cases, which indicates that the diffusion capability increases for the particle motion at slip regime. The increasing diffusion capability is related to Knudsen number directly: the larger the Knudsen number, the greater the diffusion capability. The derived results can be used to describe particles motion in the unbounded liquid or gas flow with low concentration, and are applicable in the fields of chemical industry, environmental science, ore dressing, biomechanics, and so on.

Keywords: nano-meter particle; slip flow; Brownian motion; diffusion relationship

近年来,随着化工、环境、选矿、物理化学、生物力学等领域的发展,多相流研究中悬浮液纳米尺度固体粒子的运动引起了人们的广泛兴趣.在这一尺度下,流体的惯性可以被忽略,控制方程可简化为

Stokes 方程^[1]. 粒子在无界流体中的运动是 Stokes 流理论中的一个经典问题,其解析解已经在 19 世纪得到解决. 与 Stokes 流动密切相关的粒子布朗运动同样是热点研究问题,早期由 Einstein 等人做出

了重要的理论贡献,建立了 Stokes-Einstein 扩散关系(以下简称 S-E 扩散关系)^[2]. 20 世纪 70 年代, Batchelor 在早期理论的基础上发展了布朗运动理论,提出了悬浮液中的热力学力概念,成为低雷诺数理论研究的重要代表^[3].

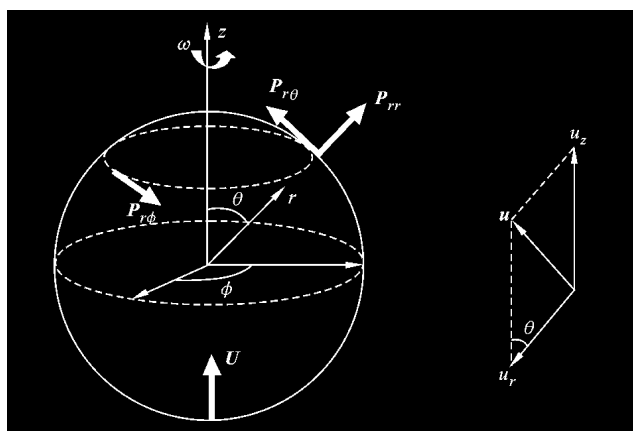
根据 Gad-el-Hak 等人的研究,当努森(Knudsen)数 Kn 在 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ 时,就需要考虑流体的滑移效应^[4]. 对于液体流动,需采用等价努森数(Kn_L)进行分析,具体可见文献^[5-6]. 此外, Thompson 等人采用分子动力学模拟(MD)方法对液体流动滑移边界条件依赖于剪切率的规律开展了研究工作^[7]. 滑移流区域的粒子运动问题具有很重要的应用背景,如纳米流体传热、病毒微生物体在细胞或体液中的运动以及微流体全场测量技术中的纳米级示踪粒子运动,都可以归入滑移流区域的流动问题. 由于这一区域的粒子极易受到流体分子随机碰撞而发生布朗运动,因此值得关注和仔细研究. 本文采用 Stokes 流理论中的一类重要方法——奇点叠加法对纳米粒子的无界流运动规律进行研究,获得了滑移流区域的纳米粒子 Stokes 阻力公式,并建立了相应条件下的 S-E 扩散关系.

1 纳米粒子在静止流体中的运动

球形的纳米粒子在流体中做平移和旋转运动,其几何结构和应力分布如图 1 所示. 粒子半径为 a , 粒子沿 z 轴的正方向做平移运动,速度为 U .

粒子在流场中进行平移和旋转的 Stokes 方程可以在圆球坐标系下建立

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1a)$$



(a)应力分布

(b)速度分解

图 1 球坐标下球形纳米粒子的应力分布及速度分解

$$\nabla p = \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (1b)$$

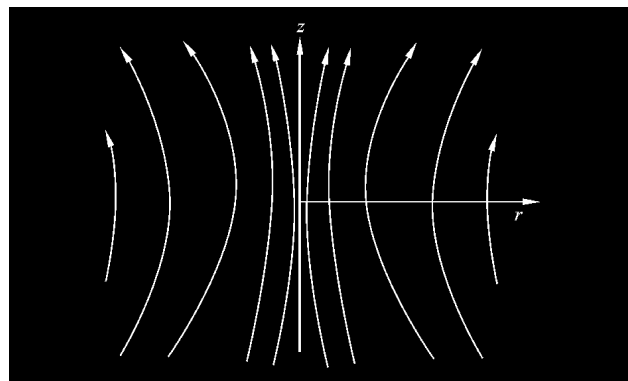
考虑滑移流动的纳米粒子运动的边界条件如下

$$r = a; \quad \mathbf{u} = \mathbf{U} - \mathbf{u}_{\text{slip}} \quad (2)$$

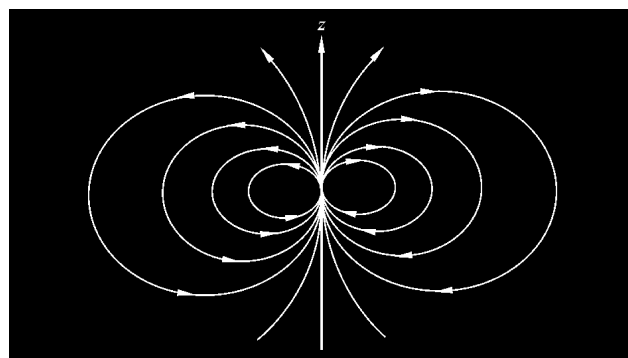
式中: $\mathbf{u}_{\text{slip}}$ 为滑移速度.

1.1 纳米粒子平移运动的扰动场

按照 Stokes 流理论,在无界静止流体中进行平移运动的刚性球形粒子产生的扰动流场,可以分解为 Stokes 流子和偶极子两种奇点扰动场的叠加^[1],见图 2.



(a)Stokes 流子



(b)偶极子

图 2 扰动流场的分解

按照文献^[1]的做法,扰动流场的速度和压力解可表示为

$$\mathbf{u} = \frac{F'_z}{8\pi\mu} \left(\frac{z}{r^2} \mathbf{e}_r + \frac{\mathbf{e}_z}{r} \right) - \frac{D_z}{4\pi} \left(\frac{\mathbf{e}_z}{r^3} - \frac{3z\mathbf{e}_r}{r^4} \right) \quad (3a)$$

$$p = \frac{F'_z}{4\pi} \frac{z}{r^3} + p_\infty \quad (3b)$$

式中: $\mathbf{u}$ 是粒子进行平移运动在流场中产生的扰动速度; F'_z 和 D_z 分别表示阻力和偶极子强度,为两个待定量; $\mathbf{e}_r$ 和 $\mathbf{e}_z$ 分别为径向和平移方向的单位矢量. 由此,可以写出扰动速度在径向和流动方向的分量形式如下

$$u_r = \frac{F'_z}{8\pi\mu} \frac{z}{r^2} + \frac{D_z}{4\pi} \frac{3z}{r^4} \quad (4a)$$

$$u_z = \frac{F'_z}{8\pi\mu} \frac{1}{r} - \frac{D_z}{4\pi} \frac{1}{r^3} \quad (4b)$$

在球坐标系中,径向和方位角方向的单位矢量与运动方向的单位矢量有如下关系

$$z = r \cos \theta; \mathbf{e}_r = \mathbf{e}_z \cos \theta; \mathbf{e}_\theta = -\mathbf{e}_z \sin \theta \quad (5)$$

因此,可以获得扰动速度在径向和角向的速度分量表达式

$$u_r = \left(\frac{F'_z}{4\pi\mu} \frac{1}{r} + \frac{D_z}{4\pi} \frac{2}{r^3} \right) \cos \theta \quad (6a)$$

$$u_\theta = - \left(\frac{F'_z}{8\pi\mu} \frac{1}{r} - \frac{D_z}{4\pi} \frac{1}{r^3} \right) \sin \theta \quad (6b)$$

在滑移流区域,纳米粒子表面的流体运动速度可以写为

$$(\mathbf{u})_{r=a} = U\mathbf{e}_z - \mathbf{u}_{\text{slip}} \quad (7)$$

其中滑移速度 $\mathbf{u}_{\text{slip}}$ 与角向应力的关系如下^[8]

$$\mathbf{u}_{\text{slip}} = \frac{2-\sigma}{\sigma} \frac{\lambda}{\mu} (p_{\theta})_{r=a} \mathbf{e}_\theta \quad (8)$$

式中: σ 为流体分子在固体壁面的漫反射率; μ 为流体的黏度; p_{θ} 为角向切应力; λ 对于气体为分子自由程,对于液体为晶格间距^[5].

$$p_{\theta} = \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \quad (9)$$

按照几何关系,径向和平移方向扰动速度与角向扰动速度的关系如下

$$u_r = \frac{u_\theta}{\tan \theta}; u_z = -\frac{u_\theta}{\sin \theta} \quad (10)$$

因此,式(8)可以展开为

$$(\mathbf{u})_{r=a} = U\mathbf{e}_z - \left[-\frac{2-\sigma}{\sigma \sin \theta} \frac{\delta}{\mu} p_{\theta} \mathbf{e}_z + \frac{2-\sigma}{\sigma \tan \theta} \frac{\delta}{\mu} p_{\theta} \mathbf{e}_r \right] \quad (11)$$

将式(3)和式(9)代入式(11),并且利用式(5)和式(10),有

$$\frac{F'_z}{8\pi\mu} \frac{1}{a} - \frac{D_z}{4\pi} \frac{1}{a^3} = U + \frac{a \overline{Kn}}{\sin \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right)_{r=a} \quad (12a)$$

$$\frac{F'_z}{8\pi\mu} \frac{1}{a} + \frac{D_z}{4\pi} \frac{3}{a^3} = \frac{a \overline{Kn}}{\sin \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right)_{r=a} \quad (12b)$$

式中: $\overline{Kn} = \frac{2-\sigma}{\sigma} Kn$, $Kn = \frac{\lambda}{L}$, L 为流动特征尺度.

对式(12)右端每一项偏导数单独求解后进行合并,得到如下结果

$$\left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right)_{r=a} = -\frac{3D_z}{2\pi a^3} \overline{Kn} \sin \theta \quad (13)$$

将式(13)右端代入式(12)右端,得

$$\frac{F'_z}{8\pi\mu} \frac{1}{a} - \frac{D_z}{4\pi} \frac{1}{a^3} = U - \frac{3D_z}{2\pi a^3} \overline{Kn} \quad (14a)$$

$$\frac{F'_z}{8\pi\mu} \frac{1}{a} + \frac{D_z}{4\pi} \frac{3}{a^3} = -\frac{3D_z}{2\pi a^3} \overline{Kn} \quad (14b)$$

解之,得到 F'_z 和 D_z 的表达式

$$F'_z = 6\pi\mu Ua \frac{1}{1+2 \overline{Kn}} \quad (15a)$$

$$D_z = -\pi Ua^3 \frac{1}{(1+2 \overline{Kn})^2} \quad (15b)$$

显然,当 $\overline{Kn}=0$ 时 F'_z 和 D_z 退化为无滑移的解,分别为 $6\pi\mu Ua$ 和 $-\pi Ua^3$.

将式(15)代回式(3),即可得到扰动速度场的解析表达式

$$\mathbf{u} = \frac{U}{1+2 \overline{Kn}} \left\{ \frac{1}{4} \frac{a}{r} \left[\frac{a^2}{(1+2 \overline{Kn})r^2} + 3 \right] \mathbf{e}_z - \frac{3}{4} \frac{az}{r^2} \left[\frac{a^2}{(1+2 \overline{Kn})r^2} - 1 \right] \mathbf{e}_r \right\} \quad (16a)$$

$$p = \frac{1}{1+2 \overline{Kn}} \frac{3}{2} \frac{\mu Ua z}{r^3} + p_\infty \quad (16b)$$

将式(13)代入式(9),展开后代入滑移速度表达式(11),有

$$\mathbf{u}_{\text{slip}} = \frac{3 \overline{Kn} U}{2(1+2 \overline{Kn})^2} (\mathbf{e}_z + \mathbf{e}_r \cos \theta) \quad (17)$$

展开 $\overline{Kn}$, 得到粒子受到的阻力

$$F_z = -\frac{6\pi\mu Ua\sigma}{\sigma + 2(2-\sigma)Kn} \quad (18)$$

可见在同样的平移速度下,滑移流条件下粒子受到的 Stokes 阻力要比无滑移条件下的小.

1.2 纳米粒子旋转运动的扰动场

对于球形纳米粒子绕 z 轴进行旋转运动,考虑在球心处配置绕 z 轴旋转的旋子^[1],见图 3.

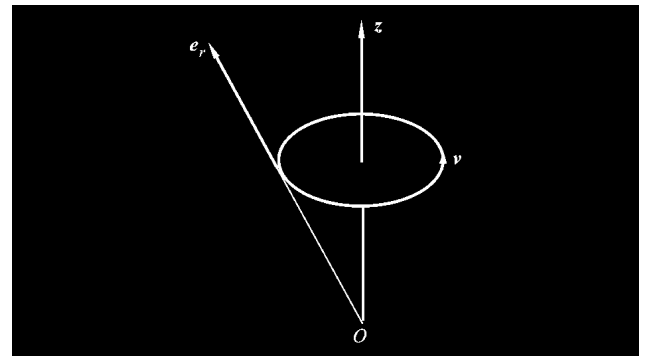


图3 绕 z 轴的旋子引起的流动速度 $\mathbf{v}$
(同时垂直于 $\mathbf{e}_r$ 和 $\mathbf{e}_z$)

由粒子旋转引起的扰动速度为

$$\mathbf{u}_\phi = \frac{T'_z}{8\pi\mu} \frac{\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_r}{r^2} \quad (19)$$

在纳米粒子表面考虑滑移速度,远场扰动速度衰减为0,有

$$(\mathbf{u}_\phi)_{r=a} = (\mathbf{U}_\phi)_{r=a} - (\mathbf{u}_\phi)_{\text{slip}} \quad (20a)$$

$$(\mathbf{u}_\phi)_{r=\infty} = \mathbf{0} \quad (20b)$$

则

$$(\mathbf{u}_\phi)_{r=a} = \frac{T'_z}{8\pi\mu} \frac{\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_r}{a^2} \quad (21)$$

由于球形粒子绕 z 轴做等角速度旋转, 故

$$(\mathbf{U}_\phi)_{r=a} = \omega \mathbf{a}(\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_r) \quad (22)$$

粒子表面的滑移速度与壁面的周向切应力成正比, 故有

$$(\mathbf{u}_\phi)_{\text{slip}} = -\frac{2-\sigma}{\sigma} \frac{Kna}{\mu} (p_{r\phi})_{r=a} = -\overline{Kna} \left(\frac{\partial u_\phi}{\partial r} - \frac{u_\phi}{r} \right)_{r=a} \quad (23)$$

经过推导得

$$\frac{\partial u_\phi}{\partial r} - \frac{u_\phi}{r} = -\frac{T'_z}{8\pi\mu} \frac{3}{r^3} \quad (24)$$

代入式(23)中, 有

$$(\mathbf{u}_\phi)_{\text{slip}} = -\overline{Kna} \left(\frac{\partial u_\phi}{\partial r} - \frac{u_\phi}{r} \right)_{r=a} = \overline{Kn} \frac{3T'_z}{8\pi\mu} \frac{1}{a^2} \quad (25)$$

将式(21)、(22)和(25)代入式(20a), 得

$$\frac{T'_z}{8\pi\mu} \frac{\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_r}{a^2} = \omega \mathbf{a}(\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_r) - \overline{Kn} \frac{3T'_z}{8\pi\mu} \frac{\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_r}{a^2} \quad (26)$$

$$T'_z = \frac{1}{1+3\overline{Kn}} 8\pi\mu\omega a^3 \quad (27)$$

当 $\overline{Kn}=0$ 时, T'_z 退化为无滑移的解 $8\pi\mu\omega a^3$.

将式(27)代入式(19), 得扰动场的速度分布为

$$\mathbf{u}_\phi = \frac{\omega a^3}{1+3\overline{Kn}} \frac{\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_r}{r^2} \quad (28)$$

展开 $\overline{Kn}$, 得粒子受到的阻力矩

$$T_z = -\frac{8\pi\mu\omega a^3 \sigma}{\sigma + 3(2-\sigma)Kn} \quad (29)$$

由此同样可以看到, 粒子受到的阻力矩比无滑移条件时要小.

2 滑移流条件下的纳米粒子 S-E 关系

S-E 扩散关系是研究粒子布朗运动的一个重要关系. 对于粒子在无界区域进行的随机平移运动和旋转运动, 可以通过建立朗之万方程进行研究, 分别得到如下关系

$$D_0 = kT/F_z \quad (30a)$$

$$D' = kT/T_z \quad (30b)$$

式中: D_0 、 D' 分别为平移和旋转扩散系数; k 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度; F_z 和 T_z 分别为粒子所受到的阻力和阻力矩, 对于无滑移解, 分别为 $6\pi\mu a$ 和 $8\pi\mu a^3$. 对于纳米粒子的滑移条件, 根据前面推导出的阻力和阻力矩公式, 建立如下 S-E 扩散关系

$$D_0 = \frac{[\sigma + 2(2-\sigma)Kn]kT}{6\pi\mu a \sigma} \quad (31a)$$

$$D' = \frac{[\sigma + 3(2-\sigma)Kn]kT}{8\pi\mu a^3 \sigma} \quad (31b)$$

与无滑移条件下的扩散系数相比, 两者分别高出 $[\sigma + 2(2-\sigma)Kn]/\sigma$ 和 $[\sigma + 3(2-\sigma)Kn]/\sigma$ 倍, 由此说明滑移条件下粒子的扩散能力更强.

粒子在进行无规则布朗运动时, 在时间 t 内运动的均方位移和由于粒子旋转在单位半径球面画出的弧长均方值由以下二式确定^[1]

$$\overline{r^2} = 6Dt = [\sigma + 2(2-\sigma)Kn]kTt/\pi\mu a \sigma \quad (32a)$$

$$\overline{s^2} = 4D't = [\sigma + 3(2-\sigma)Kn]kTt/2\pi\mu a^3 \sigma \quad (32b)$$

式(32a)可作为实验研究纳米粒子布朗运动的理论基础, 例如可以通过跟踪时间 t 内粒子运动的位移得到粒子均方位移, 进而判断粒子运动当前位置的流体温度, 因此具有实际应用价值.

3 结 论

本文考虑滑移流条件下纳米粒子在无界流体中运动的情况, 采用低雷诺数流理论中的奇点叠加法对扰动流场运动进行了理论分析. 针对平移运动采用 Stokes 流子(点力)和偶极子叠加进行分析, 对旋转运动产生的扰动场采用旋子进行分析, 获得了纳米粒子平移和旋转运动诱导的扰动场速度表达式以及粒子运动的阻力和阻力矩, 并在此基础上得到了纳米粒子在无界流体中发生布朗运动的 S-E 扩散关系. 结果表明, 滑移条件下粒子运动的阻力和阻力矩小于无滑移条件, 相应的粒子扩散系数高于无滑移问题的解, 说明滑移流条件下粒子的扩散能力有所增强, 且增强程度与努森数 Kn 直接相关, 其值越大增强效果越显著. 本文推导出的结果适用于低浓度无界液体或气体中的粒子运动, 对于高浓度和有界流动区域的情况, 需考虑滑移流条件下粒子之间的动力相互作用, 这将是下一步开展的研究工作.

参考文献:

- [1] 严宗毅. 低雷诺数理论 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [2] EINSTEIN A. On the motion required by the molecular-kinetic theory of heat, of particles suspended in a fluid at rest [J]. Ann Phys Lpz, 1905, 17: 549-560.
- [3] BATCHELOR G K. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction [J]. J Fluid Mech, 1976, 74 (1): 1-29.

- [4] GAD-EL-HAK M. The fluid mechanics of microdevices: the freeman scholar lecture [J]. ASME J Fluids Engineering, 1999, 121(1): 5-33.
- [5] GAD-EL-HAK M. The MEMS handbook [M]. New York, USA: CRC Press, 2002.
- [6] GAD-EL-HAK M. Liquids: the holy grail of microfluidic modeling [J]. Physics of Fluids, 2005, 17(10): 1-13.
- [7] THOMPSON P A, TROIAN S M. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces [J]. Nature, 1997, 389(6649): 360-362.
- [8] 沈青. 稀薄气体动力学[M]. 北京:国防工业出版社, 2003.

(编辑 葛赵青)