

Interacciones hidrodinámicas en soluciones diluidas de polímeros bajo un flujo de corte en canales angostos

MIGUEL ANGEL VALDEZ

*Departamento de Física, Universidad de Sonora
Apartado postal 1626, 83000 Hermosillo, Sonora, México*

Y

JOSÉ TEJERO

*Departamento de Ciencia de Materiales
Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN
Unidad Profesional Adolfo López Mateos, 07738 México, D.F., México*

Recibido el 24 de septiembre de 1992; aceptado el 17 de enero de 1994

RESUMEN. En este trabajo se calculan las interacciones hidrodinámicas sobre "cuentas" esféricas inmersas en un solvente newtoniano y en solución diluida bajo la influencia de un flujo de corte, usando el método de fuerzas inducidas de Mazur y Bedeaux. Estas interacciones causan fuerzas de fricción anisotrópicas en el espacio. Se obtienen soluciones numéricas para el tensor de esfuerzos debido a la presencia de las moléculas poliméricas, tomando en cuenta las interacciones hidrodinámicas, para el flujo de corte de una solución diluida de moléculas en un canal angosto. Las moléculas poliméricas son consideradas como mancuernas unidas por un resorte lineal. Se calculan la velocidad de deslizamiento y la viscosidad efectiva de la solución originadas por las moléculas poliméricas. Para diferentes radios de las mancuernas se observa migración transversal de las moléculas en el canal.

ABSTRACT. Hydrodynamic interactions on a dilute solution of spherical beads, immersed in a Newtonian solvent in steady shear flow, are calculated with the method of induced forces. These interactions cause the drag to be anisotropic in space. Numerical solutions are obtained for the added stress, caused by the polymer molecules, where hydrodynamic interactions in a narrow channel are included. The polymer molecules are considered as Hookean spring-dumbbells. The added stresses are used to calculate the slip velocity and the effective viscosity. Transversal migration in the channel for different bead radius is found.

PACS: 62.15; 61.25.H

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace algún tiempo se sabe que las interacciones hidrodinámicas entre moléculas poliméricas en solución diluida modifican el comportamiento dinámico de estas soluciones [1,2]. Recientemente López de Haro *et al.* [3] y Chávez *et al.* [4] han introducido los efectos del flujo elongacional en las interacciones hidrodinámicas de soluciones poliméricas diluidas, partiendo de la ecuación de Navier-Stokes y usando el método de fuerzas inducidas originalmente utilizado por Mazur y Bedeaux [5].

Nuestro propósito en este trabajo es calcular las interacciones hidrodinámicas para una solución diluida de "cuentas" esféricas en un solvente newtoniano y bajo la influencia de un flujo simple de corte estacionario, usando el método de Mazur y Bedeaux en la aproximación de fuerza puntual utilizada en la Ref. [3]. Las interacciones hidrodinámicas encontradas son utilizadas para estudiar el flujo de una solución diluida de mancuernas unidas por un resorte dentro de un canal angosto bajo la influencia de un flujo de corte simple, usando un método similar al de Goh *et al.* [6], pero tomando en cuenta las interacciones hidrodinámicas entre cuentas de la misma mancuerna. A diferencia de estos autores, los cuales consideran la densidad de probabilidad independiente de la posición dentro del canal, en este trabajo se considera la dependencia de la posición dentro del canal para esta función. Se investiga la influencia del tamaño de las cuentas sobre la distribución de las mancuernas en el canal y la variación de la viscosidad con el ancho del mismo.

Experimentos realizados en capilares con soluciones poliméricas bajo flujo de corte [7,8] muestran que la viscosidad producida por tales soluciones dentro de capilares con paredes lisas es menor que la obtenida para las mismas soluciones en ausencia de paredes. Este fenómeno, conocido desde hace algún tiempo [9] como deslizamiento, puede ser explicado intuitivamente como un gran alineamiento de las moléculas por el flujo cerca de las paredes, causado por el impedimento estérico [10], originando una capa de baja concentración adyacente a las paredes. Esto ha sido demostrado experimentalmente por Müller *et al.* [11] y por simulaciones dinámico-brownianas realizadas recientemente por nosotros [12] para un sistema de moléculas rígidas en solución y considerando interacciones hidrodinámicas.

Soluciones analíticas a la ecuación de difusión realizadas por Goh *et al.* [6], usando mancuernas unidas con un resorte lineal, muestran la presencia de deslizamiento en canales angostos y una baja concentración de moléculas cerca de las paredes. Brunn y Grisafi [13] han obtenido soluciones exactas para todas las cantidades reológicas para canales muy angostos y muy anchos comparados con el tamaño de las moléculas, también usando el modelo de mancuernas. Recientemente estos mismos autores han obtenido resultados numéricos para canales de tamaño intermedio [14]. Resultados similares fueron encontrados por Biller y Petruccione [15], usando simulaciones numéricas para estudiar mancuernas lineales y no lineales bajo flujo de corte y confinadas entre placas paralelas. Todos estos autores [3,10,13,14,15], usando diferentes técnicas, han estudiado soluciones diluidas de mancuernas dentro de canales sin tomar en cuenta la influencia de las interacciones hidrodinámicas entre las cuentas, por lo cual en este trabajo intentamos demostrar su efecto en la distribución de las mancuernas dentro del canal.

En la primera parte del trabajo calculamos las movilidades de una solución diluida de cuentas esféricas inmersas en un solvente newtoniano, tomando en cuenta la influencia de un flujo de corte y usando el método de fuerzas inducidas y siguiendo los desarrollos realizados por López de Haro *et al.* [3]. Así mismo, obtenemos la ecuación de difusión correspondiente a una solución diluida de mancuernas unidas por un resorte lineal y dependiente de la posición del centro de masas (\mathbf{r}_c) de las moléculas y de la separación de las mancuernas (\mathbf{R}) [16].

A partir de la ecuación de difusión obtenemos una ecuación diferencial para las componentes del tensor de esfuerzos, usando el tensor $\langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle$, donde los paréntesis significan promedio sobre las coordenadas \mathbf{R} .

En la segunda parte del trabajo consideramos una solución diluida de macromoléculas modeladas como cuentas unidas por un resorte lineal dentro de un canal angosto y sometido a un flujo de corte simple.

Introducimos las interacciones hidrodinámicas calculadas en la primera parte para resolver numéricamente la ecuación de difusión para la concentración de moléculas dentro del canal, así como para las componentes del tensor $\langle \mathbf{RR} \rangle$. En la sección final resumimos los resultados obtenidos.

2. LOS TENSORES DE MOVILIDAD Y LA ECUACIÓN DE DIFUSIÓN

Consideramos una solución polimérica diluida formada por macromoléculas modeladas como cadenas de N cuentas esféricas, unidas por conectores sin masa y radio a mucho mayor comparado con el tamaño de las moléculas del solvente.

La fuerza de fricción promedio sobre cada cuenta de las cadenas poliméricas debido a las moléculas del solvente, \mathbf{F}_i^H , viene dada según la aproximación de Stokes por

$$\mathbf{F}_i^H = -\beta(\dot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{v}_i), \tag{1}$$

donde $\dot{\mathbf{r}}_i$ es la velocidad de la cuenta i , \mathbf{v}_i es la velocidad que el solvente tendría en el punto \mathbf{r}_i si la cuenta estuviera ausente y $\beta = 6\pi\eta a$ es el coeficiente de fricción translacional de la cuenta i dependiente de la viscosidad del solvente η y el radio a de la cuenta.

Al considerar interacciones hidrodinámicas, \mathbf{v}_i toma en cuenta el campo de velocidades \mathbf{v}_i^0 del solvente en ausencia de macromoléculas y la perturbación al flujo \mathbf{v}'_i causada por la interacción con las otras cuentas. Para un flujo homogéneo de corte, \mathbf{v}_i^0 se escribe como

$$\mathbf{v}_i^0 = \mathbf{v}^0 + \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i, \tag{2}$$

donde \mathbf{v}^0 es una constante que tomaremos como cero, \mathbf{r}_i es el vector de posición de la cuenta i en un sistema fijo de referencia y \mathbf{K} es el tensor gradiente de velocidad para un flujo de corte simple independiente de la posición.

Para N cuentas, \mathbf{v}'_i se escribe en la forma [1]

$$\mathbf{v}'_i = \sum_{j=1}^N \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{F}_j^H, \tag{3}$$

donde \mathbf{T}_{ij} es el tensor de interacción hidrodinámica actuando entre las cuentas i y j , el cual puede ser calculado con la aproximación de Oseen [1] o de Rotne-Prager [17].

La Ec. (1) se puede reescribir usando las Ecs. (2) y (3) como

$$\mathbf{F}_i^H = - \sum_{j=1}^N \xi_{ij}(\mathbf{v}_j - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (i = 1, \dots, N), \tag{4}$$

en la cual los tensores de fricción ξ_{ij} están relacionadas en forma directa con los tensores \mathbf{T}_{ij} .

La ecuación de Langevin para cada cuenta i de una cadena está dada por [16]

$$m_i \frac{d\mathbf{V}_i}{dt} = \mathbf{F}_i^H - k_B T \frac{\partial \ln \psi}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \quad (i = 1, 2, \dots, N); \quad (5)$$

aquí, m_i es la masa de la cuenta i , \mathbf{r}_i es el vector de posición de la cuenta respecto a un sistema fijo de referencia, \mathbf{V}_i es la velocidad de la cuenta y \mathbf{F}_i es la fuerza externa sobre la cuenta i debido a la interacción con otras cuentas y campos externos.

El segundo término del lado derecho de la Ec. (5) representa la fuerza browniana promedio sobre la cuenta i debido a la interacción con el solvente y está dada a través de la función de distribución en el espacio de configuración, $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta de la solución. \mathbf{F}_i^H es la fuerza de fricción hidrodinámica sobre la cuenta i , dada anteriormente en la Ec. (4).

Como es usual, ignoramos el término de inercia en la Ec. (5), sustituimos la Ec. (4) y obtenemos la ecuación de movimiento para cada cuenta k bajo la influencia de un flujo de corte:

$$\mathbf{V}_k = -k_B T \sum_{i=1}^N \mu_{ki} \cdot \frac{\partial \ln \psi}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \mu_{ki} \cdot \mathbf{F}_i + \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_k. \quad (6)$$

Los tensores μ_{ik} son los tensores de movilidad inversos de los tensores de fricción definidos en la Ec. (4) y \mathbf{K} es el tensor gradiente de velocidades para el flujo de corte, dado por

$$\mathbf{K} = \dot{\gamma} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

donde $\dot{\gamma}$ es la razón de corte constante que caracteriza al flujo.

También podemos obtener una relación entre la velocidad de las cuentas $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{V}_i$ y las fuerzas de fricción \mathbf{F}_i^H . A partir de la Ec. (4) resulta

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i(t) = \sum_{j=1}^N \mu_{ij} \cdot \mathbf{F}_j^H(t) \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (8)$$

El cálculo de los tensores de movilidad se muestra en el apéndice, para el cual se usa la técnica de Mazur y Bedeaux [3,5], desarrollando a primer orden en potencias de $\varepsilon_{ij} = a/R_{ij}$ y αR_{ij}^2 . La cantidad $R_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ es la magnitud del vector $\mathbf{R}_{ij} = (x_R, y_R, z_R)$ de separación de las cuentas i y j , a es su radio y α es un parámetro característico del flujo y del solvente definido por $\alpha = \dot{\gamma}\rho/\eta$, con ρ y η la densidad y la viscosidad del solvente, respectivamente.

El resultado para los tensores μ_{ij} , utilizando los primeros términos del desarrollo, es

$$\mu_{ij} = (\lambda_{ij} \mathbf{I} + \gamma_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij}) \quad (i \neq j), \quad (9)$$

donde λ_{ij} y γ_{ij} están dados por

$$\begin{aligned}\lambda_{ij} &= \frac{3}{4}\beta^{-1} \left[\varepsilon_{ij} + \frac{1}{3}\varepsilon_{ij}^3 + \alpha \left(\varepsilon_{ij} (R_{ij}^2 - \frac{1}{2}(y_R^2 + x_R^2) + \frac{1}{3}x_R y_R) \right) \right], \\ \gamma_{ij} &= \frac{3}{4}\beta^{-1} \left[\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^3 + \alpha \left(2\varepsilon_{ij} (x_R^2 + y_R^2 + x_R y_R - R_{ij}^2) \right) \right];\end{aligned}\tag{10}$$

$\hat{\mathbf{R}}_{ij} = \mathbf{R}_{ij}/|R_{ij}|$ es un vector unitario, \mathbf{I} es el tensor unidad, η es la viscosidad del solvente y $\beta = 6\pi\eta a$ es el coeficiente de fricción de Stokes de cualquier cuenta.

Para $i = j$ el tensor de movilidad resulta

$$\mu_{ii} = \beta^{-1} \left[\mathbf{I} - \frac{\alpha a^2}{10} (9\hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{i}} - \hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{j}}) \right] \quad (i = 1, 2, 3),\tag{11}$$

en la cual $\hat{\mathbf{i}}$ y $\hat{\mathbf{j}}$ son vectores unitarios ortonormales en la dirección x y y , respectivamente, de acuerdo a un sistema de referencia fijo.

Si consideramos el primer término en las relaciones (10), obtenemos la aproximación de Oseen y representa la solución exacta de la ecuación de Navier-Stokes para la velocidad de perturbación alrededor de una esfera de radio a [Ec. (3)], moviéndose con velocidad constante \mathbf{V}_i y actuando sobre ella una fuerza de fricción $\mathbf{F}_i^H = 6\pi\eta a \mathbf{V}_i$ [1].

Si consideramos el segundo término del desarrollo de λ_{ij} y γ_{ij} , obtenemos la aproximación de Rotne-Prager [17] para el tensor de movilidades excepto por un factor de dos.

Los tensores de movilidad obtenidos en las Ecs. (9) y (11) son anisotrópicos en el espacio debido a la presencia del flujo, lo cual ya ha sido notado por otros autores para un flujo elongacional [3,4]; estos tensores son independientes de la naturaleza de los conectores entre las cuentas, siempre que no afecten la dinámica del solvente.

Ahora utilizamos estos resultados para el modelo de mancuernas unidas por un resorte lineal y consideramos interacciones hidrodinámicas solamente entre cuentas de la misma mancuerna. Definimos las coordenadas para cada mancuerna:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_c &= (X, Y, Z) = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \\ \mathbf{R} &= (x, y, z) = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \\ \hat{\mathbf{R}} &= (\hat{R}_x, \hat{R}_y, \hat{R}_z) = \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|}.\end{aligned}\tag{12}$$

Con estas coordenadas se obtienen las ecuaciones de movimiento para el centro de masa

(\mathbf{r}_c) y las coordenadas internas (\mathbf{R}) de cualquier mancuerna a partir de la Ec. (6):

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_c &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_c - \frac{k_B T}{2} \left[(\mu_{11} + \mu_{21}) \cdot \frac{\partial \ln \psi}{\partial \mathbf{r}_c} \right], \\ \dot{\mathbf{R}} &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - 2k_B T \left[(\mu_{11} - \mu_{21}) \cdot \frac{\partial \ln \psi}{\partial \mathbf{R}} \right] - 2(\mu_{11} - \mu_{21}) \cdot \mathbf{F}_c \\ \mathbf{F}_c &= \mathbf{F}_1 = -\mathbf{F}_2 = (F_x, F_y, F_z) = F_c(R)\hat{\mathbf{R}}, \end{aligned} \tag{13}$$

donde \mathbf{F}_c representa la interacción entre las cuentas de la mancuerna y que consideramos como lineal.

La ecuación de continuidad para ψ en las coordenadas \mathbf{r}_c y \mathbf{R} está dada por [16]

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_c} \cdot (\dot{\mathbf{r}}_c \psi) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot (\dot{\mathbf{R}} \psi). \tag{14}$$

Sustituyendo $\dot{\mathbf{r}}_c$ y $\dot{\mathbf{R}}$ de (13) en la Ec. (14) para el caso estacionario, obtenemos la ecuación de difusión

$$\begin{aligned} Y \frac{\partial \psi}{\partial X} - \frac{k_B T}{2\beta} \left\{ (\lambda_{12} + 1) \nabla_c^2 \psi - \frac{4}{5} \alpha a^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial X \partial Y} + \gamma_{12} \hat{\mathbf{R}} \cdot \nabla_c (\hat{\mathbf{R}} \cdot \nabla_c \psi) \right\} + \dot{\gamma} y \frac{\partial \psi}{\partial x} - \\ 2 \frac{k_B T}{\beta} \left\{ (1 - \lambda_{12}) \nabla_R^2 \psi - \nabla_R \psi \cdot \nabla_R \lambda_{12} - \frac{4}{5} \alpha a^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial}{\partial R} \left(\gamma_{12} \frac{\partial \psi}{\partial R} \right) \right\} - \\ \frac{2}{\beta} \left\{ (1 - \lambda_{12}) \psi \nabla_R \cdot \mathbf{F}_c - F_c \frac{\partial}{\partial R} [(\lambda_{12} - 1) \psi] - \frac{\alpha a^2}{10} \left[9 \frac{\partial}{\partial y} (F_x \psi) - \frac{\partial}{\partial x} (F_y \psi) \right] - \right. \\ \left. \frac{\partial}{\partial R} (\gamma_{12} F_c \psi) \right\} = 0, \end{aligned} \tag{15}$$

donde λ_{12} y γ_{12} se obtienen de las Ecs. (10) para $i = 1$ y $j = 2$; ∇_R y ∇_c representan el operador gradiente respecto a las coordenadas \mathbf{R} y \mathbf{r}_c , respectivamente.

La Ec. (15) es una ecuación diferencial parcial que describe la forma en que cambia la función de distribución ψ con respecto a la posición de las macromoléculas en el fluido y las coordenadas internas de las mancuernas, cuando se aplica un campo de velocidades determinado por \mathbf{K} . Esta ecuación se reduce a la obtenida en la Ref. [6] cuando se eliminan las interacciones hidrodinámicas.

Las ecuaciones reológicas que caracterizan el estado de las macromoléculas (mancuernas unidas por un resorte lineal) en solución diluida se obtienen a partir de la expresión de Kramers [16] para el tensor de esfuerzos debido a la presencia de las macromoléculas:

$$\tau^p = -n\Omega \langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle + nk_B T \mathbf{I}, \tag{16}$$

donde n es el número de moléculas por unidad de volumen, Ω es la constante del resorte, T es la temperatura de la solución, \mathbf{I} es el tensor unidad y los paréntesis significan promedio tomado con la función de distribución $\psi(\mathbf{r}_c, \mathbf{R})$ sobre todo el rango de las coordenadas \mathbf{R} de la forma

$$\langle \mathbf{RR} \rangle = \int \mathbf{RR} \psi(\mathbf{r}_c, R) d\mathbf{R}. \quad (17)$$

Multiplicando la Ec. (15) por el tensor \mathbf{RR} , obtenemos la ecuación de cambio para el tensor $\langle \mathbf{RR} \rangle$; haciendo uso del hecho de que $\psi \rightarrow 0$ cuando $\mathbf{R} \rightarrow \infty$ y eliminando las integrales de superficie que aparecen, se obtiene

$$\begin{aligned} & -\dot{\gamma} \frac{\partial}{\partial X} \langle \mathbf{RR} \rangle + \frac{k_B T}{2\beta} \left\{ \nabla_c^2 \langle (\lambda_{12} + 1) \mathbf{RR} \rangle - \frac{4}{5} \alpha a^2 \frac{\partial \langle \mathbf{RR} \rangle}{\partial X \partial Y} + \left\langle \gamma_{12} \left[\hat{R}_x^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \hat{R}_y^2 \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \hat{R}_z^2 \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \hat{R}_x \hat{R}_y \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} + 2 \hat{R}_x \hat{R}_z \frac{\partial^2}{\partial X \partial Z} + 2 \hat{R}_z \hat{R}_y \frac{\partial^2}{\partial Z \partial Y} \right] \mathbf{RR} \right\rangle \left. \right\} + \\ & \left\langle [\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} (\mathbf{RR}) \right\rangle - 4k_B \frac{T}{\beta} \langle (\lambda_{12} - 1) \mathbf{I} \rangle - \frac{8}{5} k_B \frac{T}{\beta} \alpha a^2 (\hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{i}}) - 4k_B \frac{T}{\beta} \langle \gamma_{12} \mathbf{I} \rangle + \\ & \frac{4}{\beta} \langle (\lambda_{12} - 1) \mathbf{R} \mathbf{F}_c \rangle + \frac{9}{5} \frac{\alpha a^2}{\beta} \mathbf{F}_x \langle 2y\hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{j}} + x(\hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{j}}) + z(\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{k}}) \rangle - \\ & \frac{\alpha a^2}{5\beta} \mathbf{F}_y \langle 2x\hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{i}} + y(\hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{i}}) + z(\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{k}}) \rangle + \\ & \frac{4\gamma_{12}}{\beta} \langle \mathbf{R} \mathbf{F}_c \rangle - 2k_B \frac{T}{\beta} \langle \nabla_R (\lambda_{12} + \gamma_{12}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} (\mathbf{RR}) \rangle = 0, \quad (18) \end{aligned}$$

donde $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}$ y $\hat{\mathbf{k}}$ es una triada de vectores unitarios en la posición del centro de masas de una mancuerna.

La Ec. (18) se reduce a la obtenida por Bird *et al.* [16] cuando despreciamos interacciones hidrodinámicas. Esta ecuación es consecuencia de la dependencia de la función de distribución ψ respecto a la posición de las mancuernas dentro del fluido. Esta hipótesis nos permitirá encontrar algunas de las propiedades de la solución dentro de un canal angosto, como veremos a continuación.

3. FLUJO DE UNA SOLUCIÓN DILUIDA DE POLÍMEROS EN UN CANAL ANGOSTO

Consideramos una solución diluida de polímeros en un canal bidimensional, acotado por dos paredes rígidas representadas por el dominio $-\infty < X < \infty$, $-H < Y < H$, $-\infty < Z < \infty$; donde $2H$ es el ancho del canal.

Un flujo de corte simple se crea por el movimiento de las dos paredes con velocidades iguales y opuestas de magnitud $U = H\dot{\gamma}$.

Las macromoléculas consisten en dos cuentas unidas por un resorte lineal sin masa de constante de rigidez $\Omega = 3k_B T/b_0^2$, donde b_0 es la separación cuadrática media de las mancuernas. Tomamos en cuenta interacciones hidrodinámicas solamente entre las cuentas de la misma molécula. Si cambiamos la escala de las coordenadas de las mancuernas definidas en (12) utilizando el factor H , el dominio del flujo viene dado ahora por

$$\begin{aligned} -\infty < x, X < \infty, & \quad -2(1 - |Y|) \leq y \leq 2(1 - |Y|), \\ -\infty < z, Z < \infty, & \quad -1 \leq Y \leq 1. \end{aligned} \tag{19}$$

Las ecuaciones de movimiento para este sistema están dadas por las Ecs. (13).

Por la simetría del sistema, proponemos la función de distribución espacial ψ dependiente de las coordenadas internas de las mancuernas y de la coordenada Y de la posición del centro de masas en el canal:

$$\psi(\mathbf{r}_c, \mathbf{R}) = \psi(Y, x, y, z). \tag{20}$$

Definimos la distribución de la densidad del centro de masas de las mancuernas en el canal $\phi_{cm}(Y)$ y los momentos condicionales $\langle x_i x_j | Y \rangle$ como [6]

$$\begin{aligned} \phi_{cm}(Y) &= \int \psi(Y, x, y, z) d\mathbf{R}, \\ \langle x_i x_j \rangle &= \langle x_i x_j | Y \rangle \phi_{cm}(Y) \quad (i, j = 1, 2, 3), \end{aligned} \tag{21}$$

donde la integración se realiza en el dominio de las variables (x, y, z) dado en (19) y $\langle x_i x_j \rangle$ es cualquier componente del promedio del tensor $\mathbf{R}\mathbf{R}$ definido en la Ec. (17).

Para facilitar los cálculos sustituimos (20) en la Ec. (18) y aproximamos los promedios que aparecen en esta última en la forma $\langle g(a/R, \alpha R^2) \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle$, donde g es cualquier función del cociente a/R y del producto αR^2 , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \langle g(a/R, \alpha R^2) \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle &= \int g(a/R, \alpha R^2) \mathbf{R}\mathbf{R} \psi(Y, x, y, z) d\mathbf{R} \\ &\simeq g(a/b_0, \alpha b_0^2) \int \mathbf{R}\mathbf{R} \psi(Y, x, y, z) d\mathbf{R} \\ &= g(a/b_0, \alpha b_0^2) \langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle, \end{aligned} \tag{22}$$

donde a es el radio de las cuentas, α fue definido anteriormente y b_0 es la separación cuadrática media de las mancuernas sin la presencia del flujo.

De esta forma, obtenemos las ecuaciones para los momentos condicionales del tensor $\langle \mathbf{RR} \rangle$ dentro del canal:

$$\begin{aligned}
 A \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \langle x^2 | Y \rangle + B \langle x^2 | Y \rangle + C \langle xy | Y \rangle + D &= 0, \\
 A \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \langle y^2 | Y \rangle + B \langle y^2 | Y \rangle + E \langle xy | Y \rangle + D &= 0, \\
 A \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \langle z^2 | Y \rangle + B \langle z^2 | Y \rangle + D &= 0, \\
 A \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \langle xy | Y \rangle + B \langle xy | Y \rangle + \frac{1}{2} C \langle y^2 | Y \rangle + \frac{E}{2} \langle x^2 | Y \rangle + J &= 0.
 \end{aligned} \tag{23}$$

A , B , C , D , E y J son funciones dependientes de los momentos del tensor $\langle \mathbf{RR} \rangle$, del radio de las mancuernas a y del flujo, y están dadas por:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{3}{8} \left\{ \frac{4}{3} + \left(\varepsilon + \frac{1}{3} \varepsilon^3 \right) + \alpha b_0^2 \varepsilon + \frac{1}{3} \langle y^2 \rangle (\varepsilon - \varepsilon^3) \lambda \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{3} \alpha b_0^2 \lambda \varepsilon \left[\frac{1}{3} \langle xy \rangle - \frac{3}{2} \langle y^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle x^2 \rangle \right] \right\}, \\
 B &= 3\lambda \left[2\varepsilon - \frac{2}{3} \varepsilon^3 + \alpha b_0^2 \lambda \left(\frac{5}{18} \varepsilon \right) \langle xy \rangle - \frac{4}{3} \right], \\
 C &= 2\mu - \frac{2}{5} \alpha a^2 \lambda, \\
 D &= 3 \left[\frac{4}{3} - 2\varepsilon + \frac{2}{3} \varepsilon^3 - \alpha b_0^2 \lambda \left(\frac{5}{18} \varepsilon \right) \langle xy \rangle \right], \\
 E &= \frac{18}{5} \alpha a^2 \lambda, \\
 J &= -\frac{8}{5} \alpha a^2 \lambda.
 \end{aligned} \tag{24}$$

Los parámetros adimensionales λ , μ y ε están dados por

$$\lambda = \frac{3H^2}{b_0^2}, \quad \mu = \frac{\beta H^2 \dot{\gamma}}{k_B T}, \quad \varepsilon = \frac{a}{b_0}. \tag{25}$$

El parámetro λ describe la relación entre el ancho del canal y la longitud cuadrática media de las mancuernas, μ representa la razón de corte adimensional del flujo y ε la relación entre el radio de las mancuernas y su separación promedio en ausencia de flujo.

La ecuación que describe el comportamiento de la distribución de la densidad del centro de masas de las mancuernas ϕ_{cm} en el canal se obtiene integrando la ecuación de difusión para $\psi(Y, x, y, z)$ [Ec. (15)] en el dominio de las coordenadas internas (x, y, z) . Después de despreciar términos que contienen αa^2 y eliminando las integrales de superficie resultantes [16], obtenemos

$$A \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \phi_{\text{cm}}(Y) = \mu \int y \frac{\partial \psi}{\partial x} d\mathbf{R}. \tag{26}$$

Para resolver esta ecuación proponemos una función de distribución ψ similar a la encontrada por Zimm [2], pero dependiente de la posición del centro de masa de las mancuernas:

$$\psi(Y, x, y, z) = f(Y) \exp \left\{ -\frac{\lambda}{2} \left[\frac{(x - \delta y)^2}{1 + \delta^2} + y^2 + z^2 \right] \right\}, \tag{27}$$

donde $\delta = \mu/4\lambda$ y $f(Y)$ es una función desconocida de Y que no es necesario conocer explícitamente.

Sustituyendo la Ec. (27) en la Ec. (26) obtenemos la ecuación diferencial para ϕ_{cm} :

$$A \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \phi_{cm}(Y) = \frac{\mu\lambda}{1 + \delta^2} [\langle xy|Y \rangle - \delta \langle y^2|Y \rangle] \phi_{cm}(Y). \tag{28}$$

Las Ecs. (23) y (28) son integradas numéricamente usando los mismos valores que Goh *et al.* [6] en las paredes para los momentos condicionales y la distribución de la densidad del centro de masa. Usamos la simetría del flujo en el canal dada por las condiciones de frontera para la distribución de la densidad del centro de masas de las mancuernas y los momentos condicionales del tensor $\langle \mathbf{RR}|Y \rangle$:

$$\begin{aligned} \phi_{cm} = 0, \quad \langle xy|Y \rangle = 0, \quad \langle x^2|Y \rangle = \frac{1}{\lambda}, \quad \langle z^2|Y \rangle = \frac{1}{\lambda}, \quad \langle y^2|Y \rangle = 0 \quad (Y = \pm 1); \\ \frac{\partial}{\partial Y} \phi_{cm}(Y = 1) = -\frac{\partial}{\partial Y} \phi_{cm}(Y = -1); \\ \frac{\partial}{\partial Y} \phi_{cm}(Y = 0) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial Y} \langle x_i x_j | Y \rangle (Y = 0) = 0, \quad (i, j = 1, 2, 3); \\ \frac{\partial}{\partial Y} \langle x_i x_j | Y \rangle (Y = 1) = -\frac{\partial}{\partial Y} \langle x_i x_j | Y \rangle (Y = -1) \quad (i, j = 1, 2, 3), \end{aligned} \tag{29}$$

A continuación mostramos los resultados de la integración cuando el ancho del canal es del orden de la separación cuadrática media de las mancuernas y para diferentes radios de las cuentas tomando $\alpha b_0^2 = 10^{-4}$, $b_0 = 10^{-3}$ cm, $\rho = 1$ g cm⁻³, $\eta = 1$ cp; todos éstos, valores similares a los usados en la Ref. [3].

El comportamiento de ϕ_{cm} dentro del canal se muestra en la Fig. 1, para $\varepsilon = 0.01$. Se observa una distribución uniforme en las regiones alejadas de las paredes, y se reduce rápidamente a cero en las paredes. Este comportamiento ya ha sido observado por otros autores usando diferentes métodos de integración sin considerar interacciones hidrodinámicas [10,3,18] y estimando la reducción de entropía causada por la presencia de una pared rígida [18].

Al aumentar el radio de las cuentas de las mancuernas se observa una tendencia de la distribución de la densidad del centro de masas a formar dos regiones simétricas en

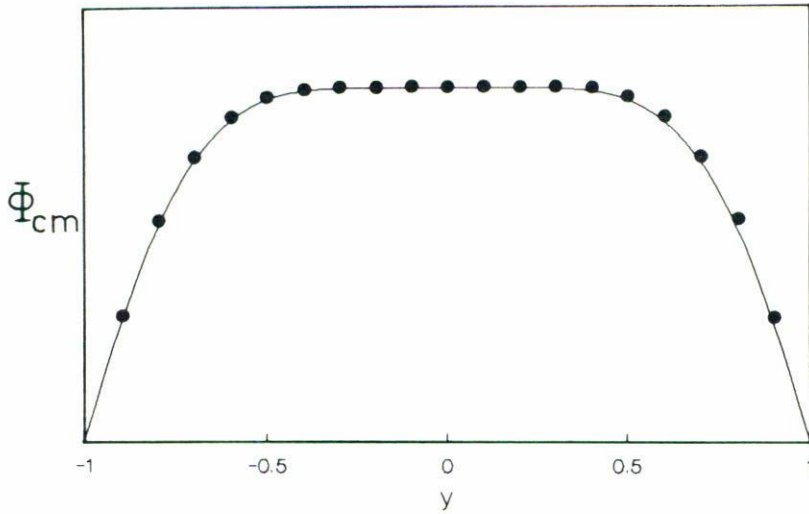


FIGURA 1. Distribución de la densidad de la concentración del centro de masas de las mancuernas en el canal angosto ($\lambda = 5$, $\mu = 10$ y $\varepsilon = 0.01$).

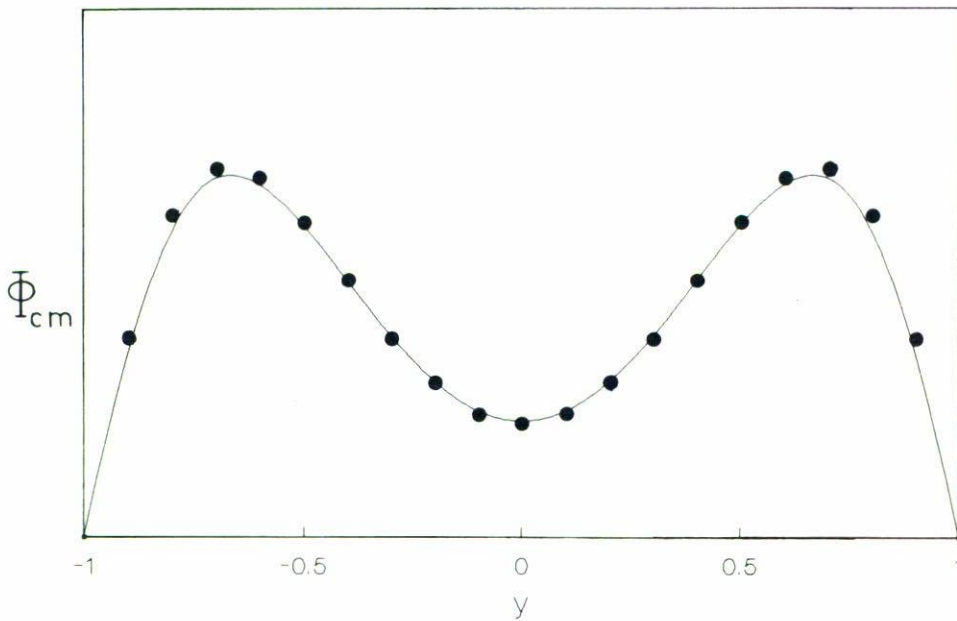


FIGURA 2. Distribución de la concentración del centro de masas ($\lambda = 5$, $\mu = 10$ y $\varepsilon = 0.035$).

ambos lados del centro del canal, como se aprecia en la Fig. 2. Este fenómeno de migración transversal de mancuernas es más notorio a medida que aumentamos el radio de las cuentas y para $\varepsilon = 0.05$ se tienen dos regiones de concentración completamente separadas dentro del canal.

En las Figs. 3 y 4 mostramos el comportamiento para algunos momentos condicionales del tensor $\langle \mathbf{RR} | Y \rangle$ para $\varepsilon = 0.025$ y $\lambda = 5$, usando flujos diferentes $\mu = 10$ y $\mu = 50$,

respectivamente. Los resultados son muy similares a los obtenidos por Goh *et al.* [6] y Grisafi y Brunn [14].

Tomamos la definición usada por Brunn [19] para la velocidad de deslizamiento, válida cuando el perfil de velocidades es lineal; en unidades de H resulta

$$U_s = -\frac{H}{\eta} \int_0^1 \left(\tau_{xy}^{(p)} - \tau_{xy}^{(p,\infty)} \right) dY, \tag{30}$$

donde η es la viscosidad del solvente y $\tau_{xy}^{(p)}$ es la contribución del esfuerzo de corte de las macromoléculas en la solución, n es su densidad por unidad de volumen y $\tau_{xy}^{(p,\infty)}$ es el esfuerzo de corte uniforme en la región central del canal. Para el cálculo de $\tau_{xy}^{(p)}$ usamos la expresión de Kramers [Ec. (16)]:

$$\tau_{xy}^{(p)} = \frac{3nk_BTH^2\langle xy \rangle}{b_0^2}, \tag{31}$$

donde el momento $\langle xy \rangle = \langle xy|Y \rangle \phi_{cm}(Y)$, según la definición dada en la Ec. (21).

De esta forma integramos numéricamente la Ec. (30) para obtener una relación entre U_s y el ancho del canal (λ) en unidades de $n\dot{\gamma}b_0^3\beta/\eta$.

El valor obtenido para U_s con $\varepsilon = 0$ se aproxima mejor al obtenido por Brunn [19] (4% de diferencia para $\lambda = 5$ y 3% de diferencia para $\lambda = 15$) que el valor obtenido en la Ref. [6] (7%); aunque nuestro modelo no está restringido para razones de corte pequeñas, como es el caso del modelo de Brunn.

El esfuerzo de corte en la solución es la suma de la contribución debida al solvente y a las macromoléculas:

$$\tau_{xy} = \eta \frac{\partial U}{\partial Y} + \tau_{xy}^{(p)}. \tag{32}$$

Definimos la viscosidad efectiva de la solución:

$$\tau_{xy} = \eta_{ef} \dot{\gamma}. \tag{33}$$

Integrando la Ec. (32) sobre el ancho del canal resulta

$$\frac{\eta_{ef}}{\eta} - 1 = \frac{H}{\eta U} \int_0^1 \tau_{xy}^{(p)} dY. \tag{34}$$

Para $\varepsilon = 0$ (cuentas sin estructura) el valor de $(\eta_{ef}/\eta) - 1$ difiere en 4% del obtenido por Goh *et al.* [6] para $\lambda = 5$ y en 3% para $\lambda = 15$. La expresión (34) está graficada respecto al parámetro ε en la Fig. 5 para $\mu = 10$ en unidades de $n\beta b_0^2/\eta$. Se observa en la gráfica una disminución apreciable de la viscosidad efectiva al aumentar el radio de las cuentas, lo cual puede interpretarse como una estructuración de las moléculas en el canal por el efecto del flujo y las interacciones hidrodinámicas, como se aprecia en la Fig. 2.

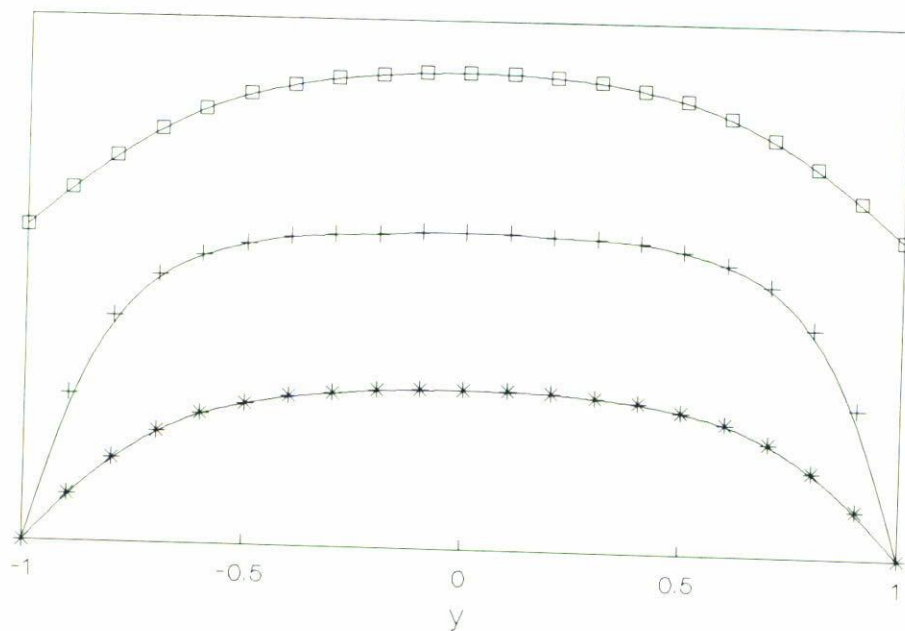


FIGURA 3. Momentos condicionales para manguernas elásticas lineales dentro de un canal $\lambda = 5$, $\mu = 10$, $\varepsilon = 0.025$. *, $\langle xy|Y \rangle$; +, $\langle y^2|Y \rangle$; □, $\langle x^2|Y \rangle$.

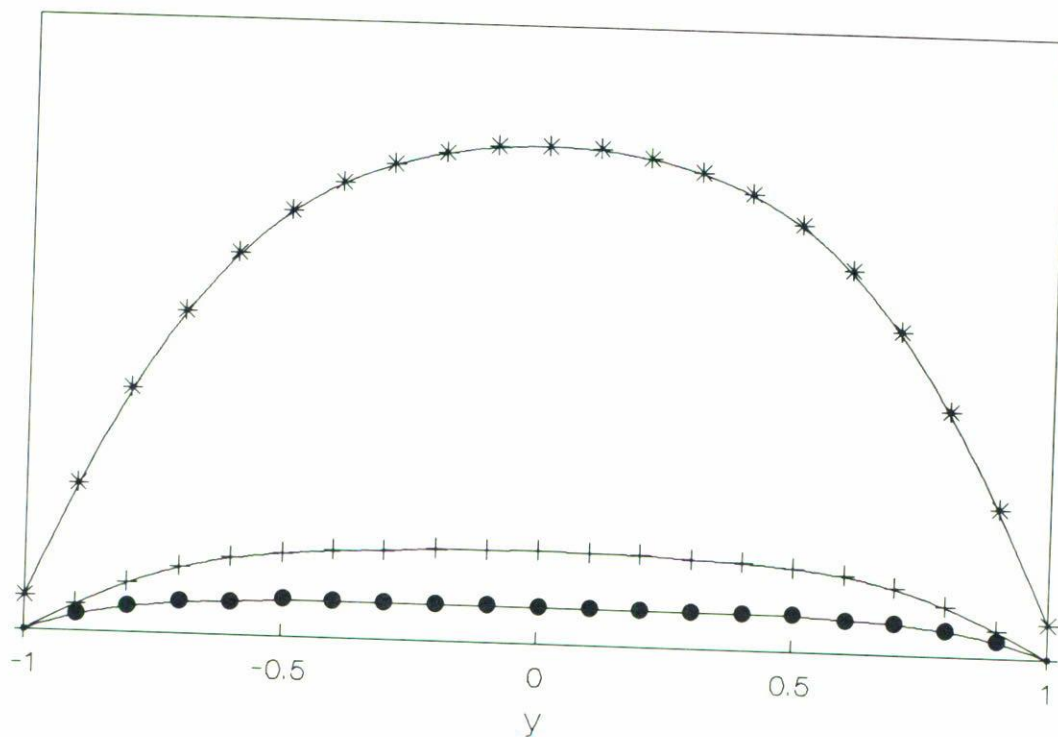


FIGURA 4. Momentos condicionales igual que en la Fig. 3, pero con $\mu = 50$. •, $\langle xy|Y \rangle$; +, $\langle y^2|Y \rangle$; *, $\langle x^2|Y \rangle$.

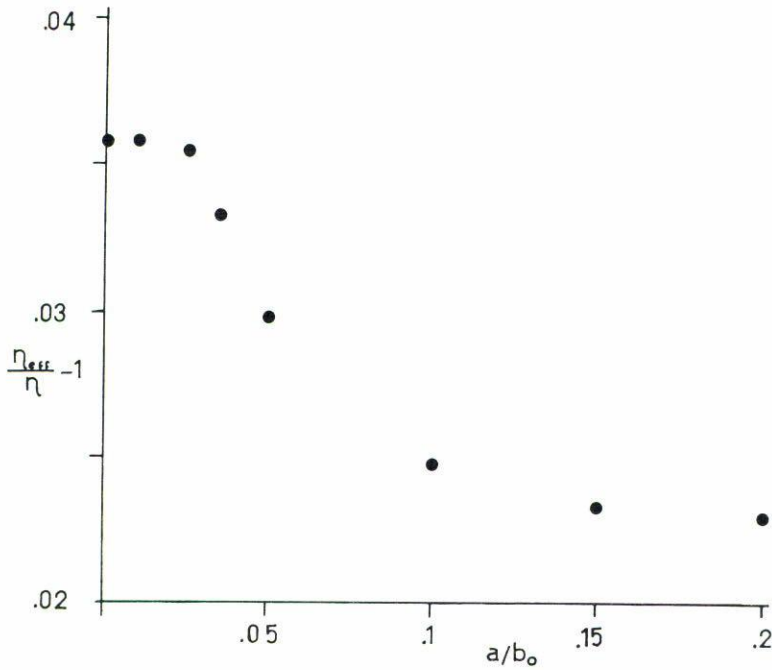


FIGURA 5. Variación de la viscosidad efectiva $(\eta_{ef}/\eta) - 1$ respecto al radio de las cuentas $\varepsilon = a/b_0$; $\lambda = 5$, $\mu = 10$.

En las Figs. 6 y 7 mostramos los momentos condicionales para $\lambda = 10$ y $\lambda = 15$, respectivamente. A diferencia del caso $\lambda = 5$ (Fig. 3), donde $\langle z^2|Y \rangle$ permanece prácticamente constante (no graficado), en este caso $\langle z^2|Y \rangle$ presenta una variación significativa, al igual que el momento $\langle x^2|Y \rangle$ respecto de los casos anteriores. También se observa una disminución de $\langle xy|Y \rangle$ al aumentar el ancho del canal.

De los resultados obtenidos para los momentos del tensor $\langle \mathbf{RR} \rangle$ en el canal se pueden obtener las diferencias primera ($N_1(Y)$) y segunda ($N_2(Y)$) del esfuerzo normal

$$N_1(Y) = \tau_{xx}^{(p)} - \tau_{yy}^{(p)}, \quad N_2(Y) = \tau_{yy}^{(p)} - \tau_{zz}^{(p)}, \quad (35)$$

obteniéndose los signos esperados en ambos casos en todo el ancho del canal.

Finalmente, en la Fig. 8 se muestra el comportamiento de la viscosidad efectiva variando el ancho del canal. Los valores obtenidos para $\varepsilon = 0$ son muy similares a los obtenidos por Goh *et al.*, mostrando diferencias de alrededor del 4 %; la curva muestra un comportamiento similar al encontrado por Brunn y Grisafi [13] para el rango del ancho del canal estudiado.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos calculado las movilidades para una solución diluida de esferas bajo la influencia de un flujo de corte, usando las ecuaciones cuasiestáticas de Navier-Stokes y el método de fuerzas inducidas siguiendo los desarrollos realizados por López de Haro *et*

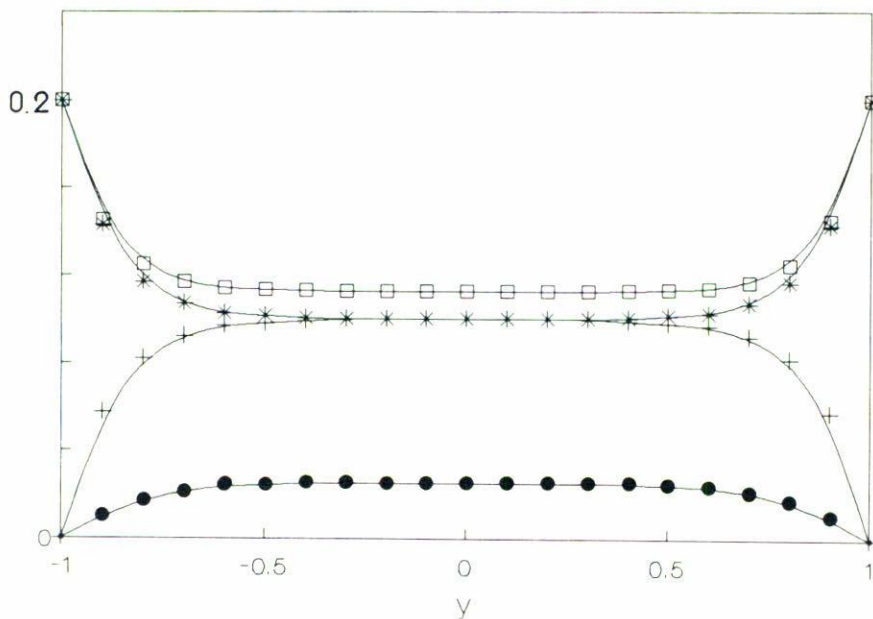


FIGURA 6. Momentos condicionales para $\lambda = 10$, $\mu = 10$ y $\varepsilon = 0$. \bullet , $\langle xy|Y \rangle$; $+$, $\langle y^2|Y \rangle$; $*$, $\langle z^2|Y \rangle$; \square , $\langle x^2|Y \rangle$.

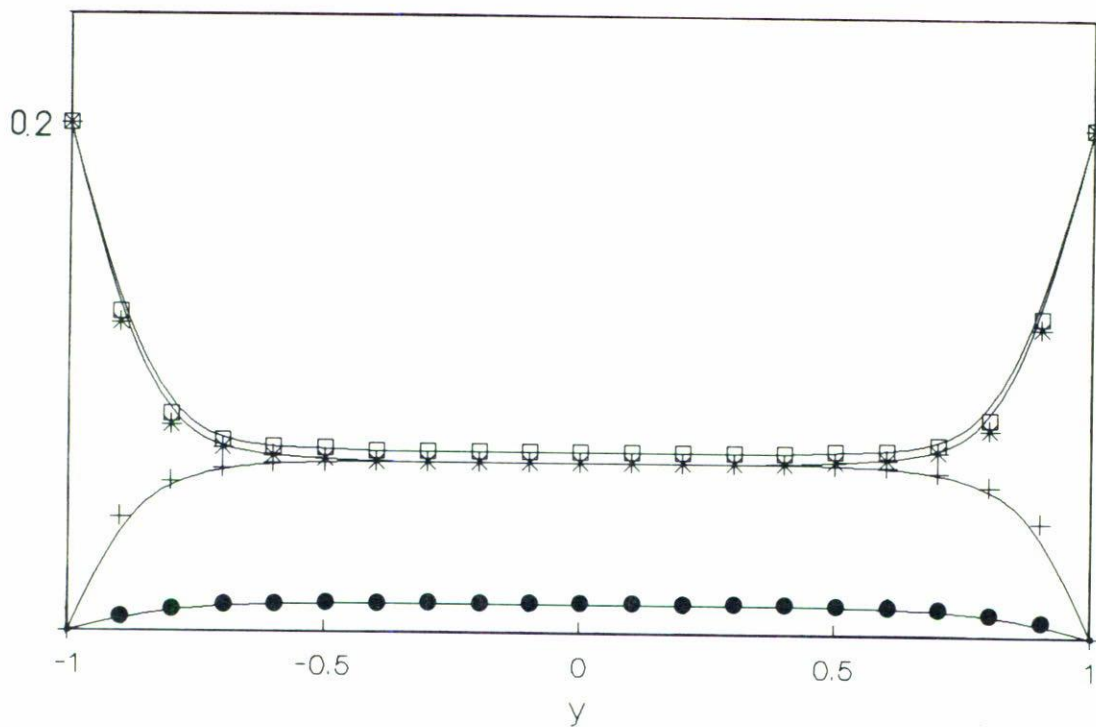


FIGURA 7. Momentos condicionales igual que en la Fig. 6, pero con $\lambda = 15$. \bullet , $\langle xy|Y \rangle$; $+$, $\langle y^2|Y \rangle$; $*$, $\langle z^2|Y \rangle$; \square , $\langle x^2|Y \rangle$.

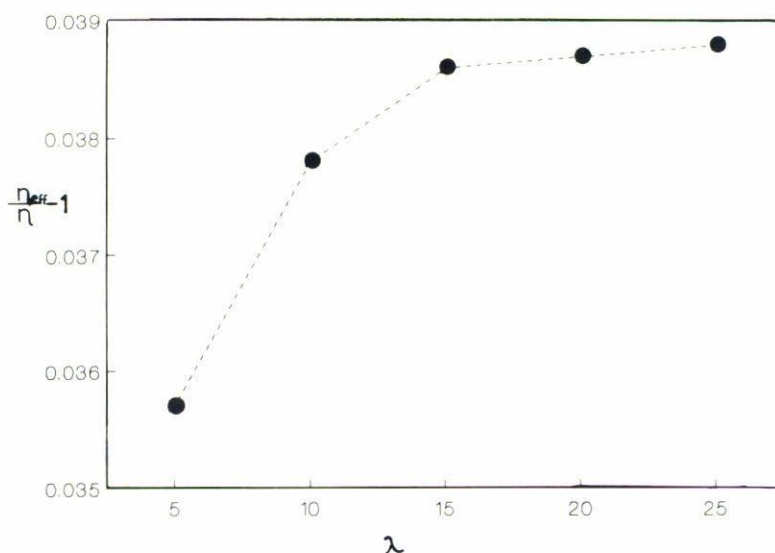


FIGURA 8. Efecto producido en la variación del ancho del canal (λ) sobre la viscosidad $(\eta_{ef}/\eta) - 1$.

al. para el flujo elongacional. Las movibilidades resultan anisotrópicas en el espacio debido a la influencia del flujo.

Se obtuvo un sistema de ecuaciones diferenciales para las componentes del tensor $\langle \mathbf{RR} \rangle$ para el modelo de mancuernas, suponiendo una función de distribución ψ dependiente de la posición del centro de masas. La integración numérica de las ecuaciones para las componentes del tensor $\langle \mathbf{RR} \rangle$ y la densidad del centro de masas de las mancuernas ϕ_{cm} en el canal se realizó considerando la simetría del flujo producido al mover dos placas paralelas y suponiendo la función de distribución ψ igual a cero en las paredes. Los resultados de la integración concuerdan bastante bien con los obtenidos por Goh *et al.* cuando despreciamos interacciones hidrodinámicas.

Los resultados muestran la influencia del tamaño de las cuentas de las mancuernas en la distribución de la densidad del centro de masas de las mancuernas y la viscosidad efectiva dentro del canal, observándose migración transversal de macromoléculas y la capa de baja concentración de moléculas correspondiente en las regiones adyacentes a las paredes, fenómenos ya observados por otros autores. El valor positivo para la velocidad de deslizamiento en la pared muestra también el comportamiento no newtoniano esperado.

Aunque en nuestro método de integración de los momentos del tensor $\langle \mathbf{RR} \rangle$ usamos la aproximación dada por la Ec. (22), creemos que este método representa una forma inicial de atacar el problema de las interacciones hidrodinámicas en canales angostos y en el futuro habrá que investigar otras posibilidades. Hasta ahora no tenemos información sobre investigaciones experimentales para flujo entre placas paralelas tan cercanas comparables con la longitud de las macromoléculas por lo que no podemos hacer comparaciones con resultados experimentales.

AGRADECIMIENTOS

Uno de nosotros (M. A. Valdez) agradece el apoyo brindado por la Universidad de Sonora para la realización de este trabajo.

APÉNDICE

En este apéndice bosquejamos la derivación de los tensores de movilidad definidos en la Ec. (6), basándonos en la técnica de fuerzas inducidas introducida por Mazur y Bedeaux [5] y en los desarrollos realizados por López de Haro *et al.* [3] para un flujo elongacional.

Consideramos N esferas de masa m y radio a en un fluido newtoniano, viscoso e incompresible. Supongamos que el movimiento de este fluido obedece las ecuaciones cuasiestáticas de Navier-Stokes:

$$\begin{aligned} \rho \mathbf{V}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \mathbf{V} &= -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \\ \nabla \cdot \mathbf{V}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \text{para } |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| > a \quad (i = 1, 2, \dots, N), \end{aligned} \tag{A1}$$

con el tensor de esfuerzos $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ de componentes

$$P_{ij} = P\delta_{ij} - \eta \left(\frac{\partial V_j}{\partial r_i} + \frac{\partial V_i}{\partial r_j} \right), \quad (i, j = 1, 2, 3).$$

En las ecuaciones anteriores, $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ es el campo de velocidades del solvente en la posición \mathbf{r} al tiempo t , P es la presión hidrostática y η la viscosidad del solvente.

Cada cuenta i con velocidad translacional $V_i = dr_i/dt$ obedece la ecuación de movimiento

$$m \frac{dV_i}{dt} = \mathbf{F}_i^H(t) + \mathbf{F}_i^{\text{ext}}(t) = - \int_{S_i(t)} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{n}}_i dS + \mathbf{F}_i^{\text{ext}}(t), \tag{A2}$$

donde $\mathbf{F}_i^H(t)$ y $\mathbf{F}_i^{\text{ext}}(t)$ son las fuerzas ejercidas por el solvente y la fuerza externa actuando sobre la cuenta i al tiempo t , respectivamente, S_i es la superficie de la cuenta i al tiempo t y $\hat{\mathbf{n}}_i$ un vector unitario normal a ella apuntando hacia afuera.

En la superficie de las esferas, el solvente satisface las condiciones de frontera

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{V}_i(t), \quad \text{para } |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)| = a \quad (i = 1, 2, \dots, N). \tag{A3}$$

Haciendo $\mathbf{V}_0 = \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$, la velocidad del flujo en ausencia de cadenas, con \mathbf{K} dado en la Ec. (7) del texto y la perturbación $\delta \mathbf{v} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_0$ debido a la presencia de las esferas, las

ecuaciones de Navier-Stokes (A1) para el campo de velocidades $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ linealizando en $\delta\mathbf{v}$ resultan

$$\rho\mathbf{K} \cdot \mathbf{V} - \eta\nabla^2\mathbf{V} = -\nabla P^* - \rho\mathbf{r} \cdot \mathbf{K}^T \cdot \nabla\mathbf{V} + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j^{\text{ind}}, \quad (\text{A4})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0,$$

donde P^* es la presión modificada, dada por $P^* = P - \rho\mathbf{r} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$ y $\mathbf{F}_j^{\text{ind}}$ son las fuerzas inducidas.

Las Ecs. (A4) son válidas para toda \mathbf{r} y las fuerzas inducidas son tales que satisfacen

$$\begin{aligned} \mathbf{V}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{V}_i(t), \quad \text{para } |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)| \leq a; \\ P^* &= -\rho\mathbf{r} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{V}_i, \quad \text{para } |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)| < a; \\ \mathbf{F}_i^{\text{ind}} &= 0, \quad \text{para } |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)| > a. \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

De esta manera se garantiza que las fuerzas inducidas sean fuerzas superficiales. De las Ecs. (A2), (A4) y (A5) y usando el teorema de Gauss, expresamos \mathbf{F}_i^{H} en términos de las fuerzas inducidas:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^{\text{H}}(t) &= - \int_{S_i(t)} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{n}}_i dS = - \int \nabla \cdot \mathbf{P} d\mathbf{r} \\ &= \frac{4}{3}\pi\rho a^3 \mathbf{K} \cdot [\mathbf{V}_i(t) - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i(t)] - \int \mathbf{F}_i^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)| \leq a). \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

Siguiendo el método utilizado en la Ref. [3], transformamos la Ec. (A4) al espacio de Fourier y obtenemos una expresión para las movibilidades en la aproximación de fuerza puntual cuando se retiene sólo el primer término en la expansión de multipolo de las fuerzas inducidas dada por

$$\mu_{ij} = \beta^{-1} \frac{3\eta a}{8\pi^2} \int \int k^2 \mathbf{G}(\mathbf{k}) \frac{\text{sen}(ka)}{ka} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij}(t)) d\hat{\mathbf{k}} dk, \quad (\text{A7})$$

donde $\hat{\mathbf{k}}$ es un vector unitario en el espacio de Fourier, $\beta = 6\pi\eta a$ es el coeficiente de fricción de la cuenta, $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, k es la longitud del vector \mathbf{k} y \mathbf{G} es el propagador definido por

$$\mathbf{G}(\mathbf{k}) = (\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}})(\rho\mathbf{K} + \eta k^2\mathbf{I})^{-1}(\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}). \quad (\text{A8})$$

\mathbf{I} es el tensor unidad y \mathbf{K} es el tensor gradiente de velocidades para el flujo de corte definido en el texto.

Por lo tanto, \mathbf{G} está dado por

$$\mathbf{G} = \frac{1}{\eta k^2} (\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \left[\mathbf{I} - \frac{\alpha}{k^2} \hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{j}} \right] (\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}), \quad (\text{A9})$$

donde α es una constante característica del solvente y del flujo dada por $\alpha = (\dot{\gamma}\rho/\eta)$, $\hat{\mathbf{i}}$ y $\hat{\mathbf{j}}$ son vectores ortonormales en el espacio de Fourier en las direcciones x y y , respectivamente.

Suponemos los tensores μ_{ij} para cuentas diferentes i y j de la forma

$$\mu_{ij} = \lambda_{ij}\mathbf{I} + \gamma_{ij}\hat{\mathbf{R}}_{ij}\hat{\mathbf{R}}_{ij}, \quad (\text{A10})$$

con λ_{ij} y γ_{ij} variables a determinar.

Igualando las Ecs. (A7) y (A10) y contrayendo dos veces con el tensor $\hat{\mathbf{R}}_{ij}\hat{\mathbf{R}}_{ij}$, resulta la ecuación

$$\begin{aligned} \lambda_{ij} + \gamma_{ij} = & \frac{1}{32\pi^3 a \eta} \int \int \frac{d\hat{\mathbf{k}} dk}{k} (\text{sen}(\xi_{ij} + \varepsilon_{ij})kR_{ij} - \text{sen}(\xi_{ij} - \varepsilon_{ij})kR_{ij}) \\ & \times \left[1 - \xi_{ij}^2 - \frac{\alpha}{k^2} (\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{i}})(\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{j}}) - (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{j}})(\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{i}})\xi_{ij} \right. \\ & \left. - (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{i}})(\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{j}})\xi_{ij} + (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{i}})(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{j}})\xi_{ij}^2 \right], \quad (\text{A11}) \end{aligned}$$

donde $\xi_{ij} = \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij}$ y $\varepsilon_{ij} = a/R_{ij}$.

Realizando las integraciones correspondientes y reteniendo sólo los primeros términos obtenemos

$$\lambda_{ij} + \gamma_{ij} = \frac{3}{4}\beta^{-1} \left\{ 2\varepsilon_{ij} - \frac{2}{3}\varepsilon_{ij}^3 + \alpha\varepsilon_{ij} \left(\frac{3}{2}(y_R^2 + x_R^2) + \frac{7}{3}x_R y_R - R_{ij}^2 \right) \right\}. \quad (\text{A12})$$

Para hallar λ_{ij} contraemos la Ec. (A7) con el tensor $\hat{\mathbf{u}}_{ij}\hat{\mathbf{u}}_{ij}$, donde $\hat{\mathbf{u}}_{ij}$ es un vector unitario perpendicular a $\hat{\mathbf{R}}_{ij}$ y con la propiedad

$$(\hat{\mathbf{u}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{k}})^2 = \frac{1}{2} [1 - (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij})^2], \quad (\hat{\mathbf{u}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_l)^2 = \frac{1}{2} [1 - (\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_l)^2],$$

$\hat{\mathbf{e}}_l$ es cualquier vector de la triada unitaria en el espacio de Fourier ($\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$).

De esta forma obtenemos λ_{ij} y γ_{ij} dados en las Ecs. (10) en el texto.

REFERENCIAS

1. J.G. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 565.
2. B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 269.
3. M. López de Haro, A. Pérez Madrid y J.M. Rubí, *J. Chem. Phys.* **88** (12) (1988) 7964.

4. A.E. Chávez, M. López de Haro y O. Manero, *J. Stat. Phys.* **62** (1991) 1255.
5. P. Mazur, D. Bedeaux, *Physica* **72** (1974) 235.
6. C.J. Goh, J.D. Atkinson y N. Phan-Thien, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 988.
7. G. Chauveteau, *J. Rheol.* **26** (1982) 111.
8. J. Pérez-González, L. de Vargas y J. Tejero, *Rheol. Act.* **31** (1992) 83.
9. M. Mooney, *J. Rheol.* **2** (1931) 210.
10. J.H. Aubert, M. Tirrell, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 2694.
11. M. Müller, D. Weiss, A. Tippe, *J. Rheol.* **34** (1990) 223.
12. M.A. Valdez, tesis doctoral, ESFM IPN, México, D.F. (1991).
13. P.O. Brunn, S.J. Grisafi, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **24** (1987) 343.
14. S. Grisafi, P.O. Brunn, *J. Rheol.* **33** (1) (1989) 47.
15. P. Biller, F. Petruccione, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **25** (1987) 347.
16. R.B. Bird, O. Hassager, C.R. Armstrong y C.F. Curtis, *Dynamics of Polimeric Liquids*, vol. 2, Wiley, New York (1987).
17. J. Rotne, S. Prager, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 4831.
18. V.G. Mavrantzas, A.N. Beris, *J. Rheol.* **36** (1) (1992) 175.
19. P. Brunn, *Rheol. Act.* **15** (1976) 23.