

## Poiseuille Flow 속에서의 유연한 고분자의 희석용액의 흐름

손영곤·박오욱

한국과학기술원 화학공학과  
(1989년 2월 27일 접수, 1989년 10월 5일 채택)

### Dilute Solution of Flexible Polymers in a Rectilinear Poiseuille Flow

Young Gon Son and O Ok Park

Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology  
(Received 27 February 1989; accepted 5 October 1989)

#### 요 약

두 무한한 평판 사이의 rectilinear poiseuille 흐름 속에 있는 유연한 선형 고분자의 국부적인 점도를 통로중심에서부터 거리  $Z_c$ 의 함수로 구했다.

이는 정상상태의 configurational distribution이  $Z_c$ 에 의존하지 않기 때문에 브라운 운동항을 무시하여 얻을 수 있었다.

통로 전체의 평균점도는 통로의 폭이 증가할수록 큰 값을 가진다. 국부적인 first normal stress coefficient 역시  $Z_c$ 의 함수로 구할 수 있었다. 그러나 통로의 중심에서는 그 값이 무한값을 가진다.

**Abstract**—The local shear viscosity of the linear dumbbell polymer between two parallel plate with a rectilinear poiseuille flow was given as a function of the lateral position  $Z_c$ (center of the mass coordinate of dumbbell) from the center of the channel. This was obtained by neglecting the brownian diffusion term of  $Z_c$  as induced from the fact that the configurational probability distribution with respect to  $Z_c$  is unchanged at steady state.

The average shear viscosity is increasing by increasing channel size. But upon the critical channel size the average shear viscosity is not increasing with channel size.

The local first normal stress coefficient was given as a function of the lateral position, too. But in the center of the channel its value has a infinite value which should be corrected in the future.

#### 1. 서 론

몇몇 실험자들의 실험결과에 의하면 좁은 통로를 흐르는 고분자 용액의 점도가 넓은 통로를 흐를 때의 점도보다 적어지는 것을 알 수 있다. 벽 근처에서는 벽에서 떨어진 곳보다 분자의 configuration이 제한을 받는데, 흐름이 없을 경우에 벽에서 멀리 떨어진 곳의 고분자는 임의 방향으로 같은 확률로 향할 수 있지만 벽 근처로 가면 벽의 영향 때문에 벽과 평행한 방향으

로 존재할 확률이 벽에 수직으로 존재할 확률보다 높게 된다. 흐름이 있을 때에는 전체적으로 흐름방향으로 존재할 확률이 높아지게 될 뿐 비슷한 양상을 띤다. 이러한 이유로 벽근처에서는 고분자가 흐름의 수직방향으로 momentum 전달을 덜하게 되어 점도가 떨어진다. 또한, 고분자가 벽을 통과할 수 없으므로 벽으로 갈수록 고분자의 무게중심이 존재할 확률은 적어진다. 이는 용액에서 고분자가 점도에 기여하는 양을 줄이게 된다.

이 때, 벽이 영향을 미치는 영역은 분자 크기 정도에

그칠 것이므로 통로가 분자 크기에 비해 충분히 클 때는 벽의 영향이 나타나지 않는다. 그러나 통로의 크기가 분자의 크기에 비해 아주 크지 않을 때는 벽의 영향이 나타나게 된다. 통로가 좁을수록 벽이 영향을 미치는 영역의 비율이 커지므로 벽이 좁을수록 점도가 낮아지는 것이다.

이를 정량적으로 linear elastic dumbbell 과 같은 분자 모델을 사용하여 설명할 수 있다.

Brunn[1]은 흐름이 simple shear flow 일 때 configurational distribution function의 perturbation 해를 구하였는데 넓은 통로에서만 적용되는 해이다. Aubert와 Tirrell[2]은 벽의 영향을 wall potential로 대신하여 문제를 벽이 없는 것과 같은 문제로 바꾸었다. Park[3]은 벽에서 dumbbell이 벽 방향으로 움직일 수 없다는 경계조건을 사용하였다. Tirrell이 사용한 wall potential은 Brunn이 구한 해에서 벽면과 교차하는 dumbbell을 제거하는 역할만 해준다. 최근에는 Stasiak과 Cohen[4]이 rectilinear poiseuille flow에서 계산을 하였는데 그들은 dumbbell의 무게중심의 flux가 영이라는 경계조건을 사용하였다. 이는 벽의 효과를 설명하는데 충분치 못하였다.

본 연구에서는 이전의 제약조건인 linear flow라는 가정을 하지 않고 일반적인 rheometric 실험에서 나타나는 nonlinear flow의 영향을 고찰하기 위하여 흐름이 rectilinear일 때를 상정하여 linear dumbbell로 규정되는 유연한 고분자의 configurational distribution function을 앞에서 언급한 경계조건을 사용하여 구하였다.

2. 수식의 전개

본 연구에서 관심을 가지는 계는 Fig. 1과 같다. Dumbbell이 없는 경우의 용매(solvent)의 속도는  $v_c = v_o(1 - z^2/B^2)$ 로 표시되며 이때  $v_o$ 는 중심에서의

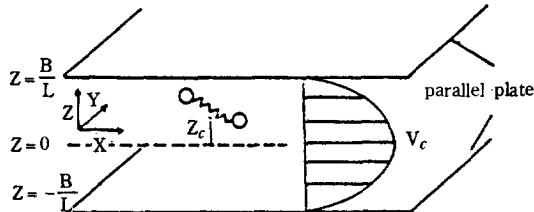


Fig. 1. Definition sketch for pressure-driven flow between infinite parallel plate.

최대속도,  $2B$ 는 두 평판사이의 거리이다. Dumbbell의 configurational distribution function  $\psi(r, R)$ 는 dumbbell의 무게중심이  $r$  위치에 있을 때 bead 1과 2로 이루어지는 separation vector가  $R$ 일 확률을 나타낸다.

흐름이 rectilinear poiseuille일 때  $\psi(r, R)$ 은 다음과 같은 무차원화된 확산식을 만족할 것이다.

$$(\epsilon Z_c) Z \frac{\partial \Psi^*}{\partial X} + 2 \left\{ \frac{\partial (X \psi^*)}{\partial x} + \frac{\partial (Z \psi^*)}{\partial z} \right\} + \left[ \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial Z^2} \right] + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial Z^2} = 0 \tag{1}$$

또한 다음과 같은 조건을 만족할 것이다.

$$\int_{-B/L}^{B/L} dZ_c \int_{-2Y}^{2Y} dZ \int_{-\infty}^{\infty} dX \Psi^*(X, Z, Z_c) = 1 \tag{2}$$

그리고 다음의 경계조건이 성립할 것이다.

$$2Z \Psi^* + \frac{\partial \Psi^*}{\partial Z} - \frac{1}{2} \frac{\partial \Psi^*}{\partial Z} = 0 \text{ at } Z = 2Z_c \pm 2B/L \tag{3a}$$

$$2Z \Psi^* + \frac{\partial \Psi^*}{\partial Z} + \frac{1}{2} \frac{\partial \Psi^*}{\partial Z} = 0 \text{ at } Z = -2Z_c \pm 2B/L \tag{3b}$$

위의 경계조건은 bead 1, 2가 각각 벽의 위치에 있을 때  $z$  방향으로 움직일 수 없는 것을 나타낸다.

여기에서

- $\epsilon = 2V_o L \tau / B^2$
- $L = (2kT/H)^{1/2}$
- $\tau = \xi / 4H$
- $Y = B/L - |Z_c|$
- $k$ : Boltzmann 상수
- $T$ : 절대 온도
- $H$ : dumbbell의 스프링 상수
- $\xi$ : 각 bead의 마찰 계수

흐름이 없는 경우의 해는 Aubert와 Tirrell[2]의 연구에서 나타나 있듯이 (2)의 조건을 만족시키려면 다음과 같다.

$$\Psi(X, Z, Z_c) = \frac{C}{\pi} \exp(-X^2 - Z^2) \tag{4a}$$

$$C = 1 / (2B/L \text{Erfi}(2B/L) + (e^{-4B^2/L^2} - 1) / \pi) \tag{4b}$$

본 연구와 Aubert와 Tirrell의 논문에 보고된 연구의 근본적인 차이는 wall potential의 도입대신 (2)의 조건과 같은 no-flux boundary condition을 사용한 점이다.

무게 중심의 확률분포(probability distribution of center of mass)는 다음과 같다.

$$C(Z_c) = \int_{-2Y}^{2Y} dZ \int_{-\infty}^{\infty} dX \Psi = \text{Cerf}(2Y) \quad (5)$$

이 분포는 흐름이 simple shear flow 와 같이 선형 이라면 흐름이 있어도 변하지 않을 것이다. 그러나 흐름이 비선형인 경우에도 흐름이 약할 때는 다음과 같은 가정이 성립할 수 있을 것이다.

$$\Psi^*(X, Z, Z_c) = \Psi(X, Z/Z_c) \quad (6)$$

위와 같은 가정 하에서는 브라운 운동을 나타내는 항을 생략할 수 있으며  $\psi(r, R)$ 에 대한 식은 다음과 같다.

$$(\epsilon Z_c) Z \frac{\partial \Psi}{\partial X} + 2 \left[ \frac{\partial(x\psi)}{\partial x} + \frac{\partial(z\psi)}{\partial z} \right] + \left[ \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} \right] = 0 \quad (7)$$

(2)와 (3)에 해당하는 조건은 각각 다음과 같다.

$$\int_{-2Y}^{2Y} dZ \int_{-\infty}^{\infty} dX \Psi = \text{Cerf}(2Y) \quad (8a)$$

$$B.C \text{ at } Z = \pm 2Y \quad Z \Psi + \frac{1}{2} \frac{\partial \Psi}{\partial Z} = 0 \quad (8b)$$

( $\epsilon Z_c$ )가 충분히 작다면 다음과 같이 놓음으로서 regular perturbation method 로 해를 구할 수 있다.

$$\Psi = \Psi_0 + (\epsilon Z_c) \Psi_1 + (\epsilon Z_c)^2 \Psi_2 + \dots \quad (9)$$

(9)식을 (6)식에 대입시키면  $\psi$ 는 다음과 같음을 알 수 있다.

$$\psi_k = \frac{C}{\sqrt{\pi}} H_k g_k \exp(-x^2 - z^2) \quad (10)$$

여기에서  $H_k$ 는 kth order 의 Hermite polynomial 이다. 함수  $g_k(z)$ 는 다음의 식을 만족한다.

$$\frac{\partial^2 g_k}{\partial z^2} + 2z \frac{\partial g_k}{\partial z} - 2k g_k = z g_{k-1} \quad k \geq 1 \quad (11a)$$

$$\frac{dg_k}{dz} = 0 \quad \text{at } Z = \pm 2Y \quad (11b)$$

$$g_0(Z) = 1$$

$$g_1(Z) = C_1 \exp(Z^2) \text{erf}(Z) - \frac{1}{4} Z$$

$$g_2 = C_2 [1 + \sqrt{\pi} Z \exp(Z^2) \text{erf}(Z)] + \frac{2C_1}{\sqrt{\pi}} S_1(z)$$

$$+ \frac{1}{32} (z^2 + \frac{1}{2})$$

여기에서

$$C_1 = \frac{1}{32 \exp(4Y^2) \text{erf}(2Y) + 1/2\sqrt{\pi}}$$

$$C_2 =$$

$$- \left[ (2C_1/\sqrt{\pi}) S_2(2Y) + \frac{1}{8} Y \right]$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi} \exp(4Y^2) \text{erf}(2Y) + \sqrt{\pi} 8Y \exp(4Y^2) \text{erf}(2Y) + 4Y}$$

$$S_1(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n Z^n$$

if n is odd,  $a_n = 0$ , otherwise,

$$a_0 = 1, \quad a_2 = 2$$

$$a_{n+2} = \frac{2^{n/2} - 1}{(n+2)(n+1)(n-1)!!} + \frac{2}{n+1} a_n$$

$$S_2(Z) = \frac{dS_1}{dZ}$$

$g_k(z)$ 의 더 높은 차수는 구하기가 힘들지만 Hermite polynomial 의 orthogonality 때문에  $g_2(z)$ 까지만 알면 충분하다. 점도와 first normal stress difference 를 구하기 위해 필요한 moment 는 다음과 같다.

$$\langle X^2/Z_c \rangle = \langle \frac{1}{4} H_2 - \frac{1}{2} H_0 \rangle$$

$$= \frac{2C}{\sqrt{\pi}} (\epsilon Z_c)^2 \int_{-2Y}^{2Y} g_2 \exp(-Z^2) dZ$$

$$- \frac{C}{2\sqrt{\pi}} \int_{-2Y}^{2Y} g_0 \exp(-Z^2) dZ$$

$$= 2C (\epsilon Z_c)^2 \left( \text{erf}(2Y) \left[ \frac{C_2}{2} + 4C_2 Y^2 + \frac{1}{32} \right] \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-4Y^2) \left( 2C_2 Y - \frac{1}{16} \right) \right.$$

$$\left. + \frac{4C_1}{\sqrt{\pi}} S_3(2Y) \right] - \frac{C}{2} \text{erf}(2Y)$$

$$\text{where } S_3(2Y) = \int_0^{2Y} S_1(Z) \exp(-Z^2) dZ \quad (12)$$

$$\langle XZ/Z_c \rangle = \langle \frac{1}{2} H_1 Z \rangle$$

$$= \frac{C}{\sqrt{\pi}} (\epsilon Z_c) \int_{-2Y}^{2Y} Z g_1 \exp(-Z^2) dZ$$

$$= \frac{C}{\sqrt{\pi}} (\epsilon Z_c) \left\{ C_1 [(4Y^2 - 1) \text{erf}(2Y) \right.$$

$$\left. + \frac{4Y}{\sqrt{\pi}} \exp(-4Y^2) \right\} - \frac{\sqrt{\pi}}{8} \text{erf}(2Y)$$

$$+ \frac{4Y}{2} \exp(-Z^2) \} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \langle Z^2/Z_c \rangle &= \langle H_0 Z^2 \rangle \\ &= \frac{C}{\sqrt{\pi}} \int_{-2Y}^{2Y} Z^2 g_0 \exp(-Z^2) dZ \\ &= \frac{C}{\sqrt{\pi}} [-Y \exp(-Y^2) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(2Y)] \end{aligned} \quad (14)$$

위에서 구한 moment로부터 점도와 first normal stress difference 를 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \eta - \eta_s &= -n\tau HL^2 \frac{C}{\sqrt{\pi}} \{ C_1 [(4Y^2 - 1) \operatorname{erf}(2Y) \\ &\quad + \frac{4Y}{\sqrt{\pi}} \exp(-4Y^2)] \\ &\quad - \frac{\sqrt{\pi}}{8} \operatorname{erf}(2Y) + \frac{Y}{2} \exp(-Y^2) \} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 2n\tau^2 HL^2 \left[ \operatorname{erf}(2Y) \left( \frac{C_2}{2} + 4C_2 Y^2 + \frac{1}{32} \right) \right. \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-4Y^2) \left( 2C_2 Y - \frac{1}{16} \right) \\ &\quad \left. + \frac{4C_1}{\sqrt{\pi}} S_3(2Y) \right] + \frac{nHL^2 C}{\sqrt{\pi} V_0 Z/B} [Y \exp(-4Y^2)] \end{aligned} \quad (16)$$

### 3. 토 론

적당한 경계조건을 사용함으로써 점도를 각 위치의 함수로 구할 수 있었다. 그러므로 평균점도는 통로의 폭에 따른 함수가 될 것이다. Fig. 2에 식 (5)를 나타냈다.  $B/L=2, 0, 5, 0, 10, 0$ 에 대하여 벽면으로부터 시작하여 data의 끝이 통로의 중심이 된다. 이 그림을 보면 통로의 폭이 넓어질수록 무게 중심의 확률분포가 위치에 관계없이 일정해짐을 볼 수 있다. Fig. 3에서 5까지는 각각 다른  $B/L$  값에 대하여 통로의 각 위치에 따른 점도를 나타냈다. 이 때, 시작점은 벽면을, 끝은 통로의 중심을 나타낸다. 벽에서는 점도가 영이며 중심으로 갈수록 커지는데 어느 정도 이상에서는 일정해진다. 이 때, 특이한 사실은 모든  $B/L$  값에 대하여 벽에서부터  $L$ 만큼 떨어진 부근까지 점도가 변하고 그 이후부터는 점도가 거의 일정해진다. 이 때, 점도가 변하는 영역이 벽의 영향을 받는 영역이다. 전체적으로는  $B/L$ 이 커질수록 이 영역이 차지하는 비율은 줄어든다.  $L$ 은 분자 크기의 지표가 되며 이상의 사실은 서론에서 설명했듯이 정성적으로 예측이 가능하다.

Fig. 6은  $B/L$ 이 변화할 때 전체 평균점도를 나타낸 것이다.  $B/L$ 이 증가하면 평균점도는 커지는데 그 증가속도가 점점 감소함을 볼 수 있다.  $B/L$ 은 통로의

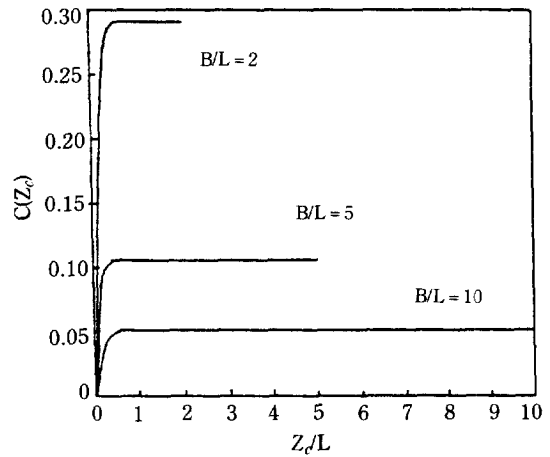


Fig. 2. Probability distribution of center of mass as a function of lateral position.

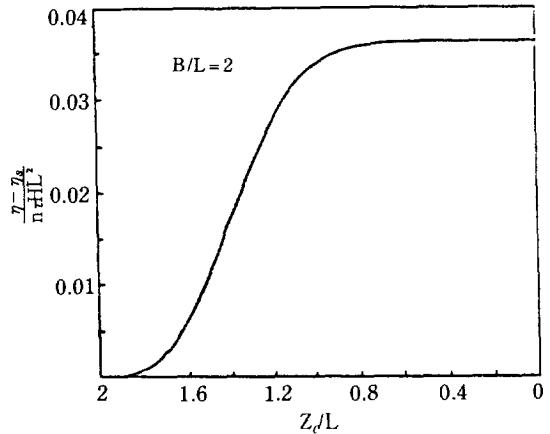


Fig. 3. Local shear viscosity as a function of lateral position.

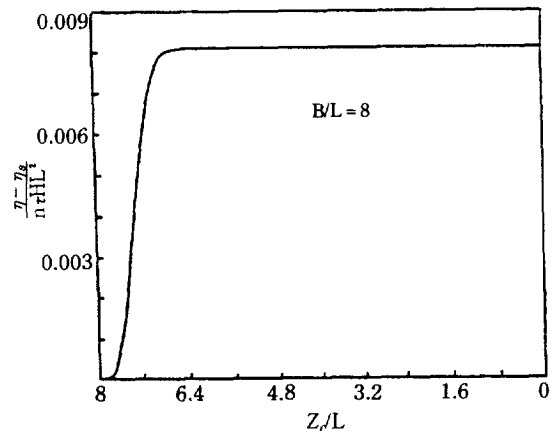


Fig. 4. Local shear viscosity as a function of lateral position.

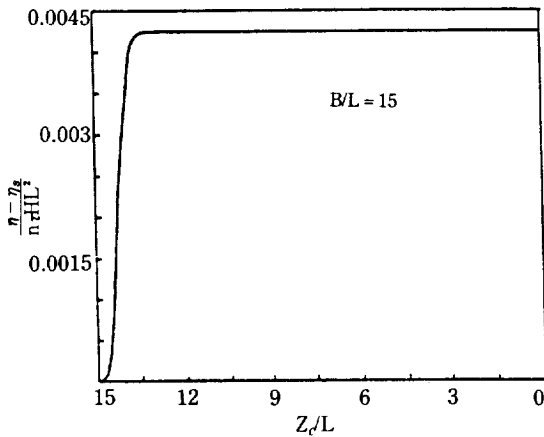


Fig. 5. Local shear viscosity as a function of lateral position.

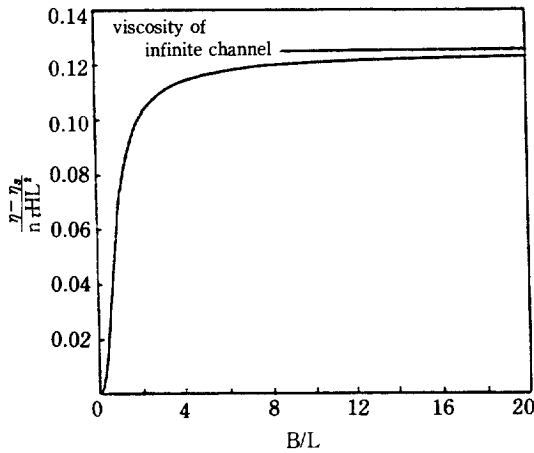


Fig. 6. Average shear viscosity as a function of channel size.

크기와 분자크기의 비가 되는데  $B/L$ 이 무한히 커지면 점도가 일정한 값이 될 것이다. 무한통로일 때의 무차원화된 점도값은  $1/8$  인데, 다른 연구자들이 계산한 값과 일치한다.  $L$ 의 약 0.6배 정도가 고분자의 평균 radius of giration이 되는데 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 분자 지름의 약 10배까지는 점도가 크게 변하나 그 이후부터는 거의 일정해짐을 볼 수 있다.

Fig. 7에는  $B/L=1$ ,  $\tau=1$ ,  $V_0=0.1$ ,  $B=0.1$ 일 때의 first normal stress coefficient를 나타냈다. 중심에서는 그 값이 무한대로 접근하는데 이는 본 모델의 약점으로 개선되어야 할 부분으로 생각된다. 그림에서와 같이 local first normal stress coefficient는 중심 부근에서 끝으로 가면서 커지다가 줄어드는 것을

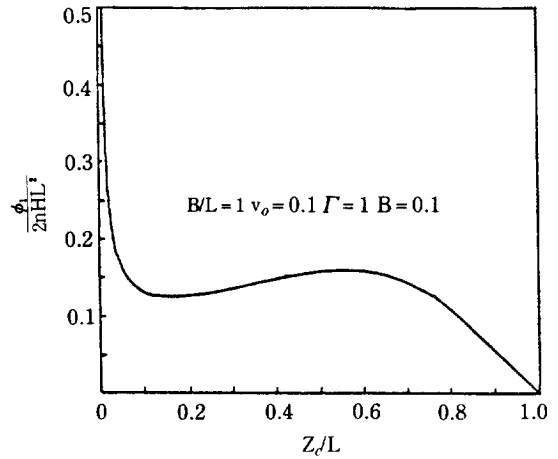


Fig. 7. Local first normal stress coefficient as function of lateral position.

볼 수 있다. 여기서는 계산상의 한계 때문에  $B/L=1$ 인 경우만 나타내었다. 중심 부근에서 무한하게 큰 값을 가지는 것에 대한 정확한 설명은 현재로서는 어렵지만 다만 하나의 가능성은 다음과 같다. 그것은 중심에서 shear rate가 영이 되기 때문인데 실제의 고분자의 경우에도 shear rate가 영으로 가까이 가면 first normal stress coefficient가 상당히 커지는 것으로 알려져 있다.

#### 4. 결 론

Linear elastic dumbbell polymer의 점도를 통로의 중심에서부터의 거리  $Z_c$ 의 함수로 구할 수 있다. 점도는 통로의 폭이 좁을수록  $Z_c$ 에 강하게 의존하며 통로 전체의 평균점도는 통로의 크기가 커질수록 커진다.

First normal stress coefficient도  $Z_c$ 의 함수로 구할 수 있는데 중심에서 무한값을 갖는다.

#### Appendix A : 확산식의 유도

용매 속에서 elastic dumbbell의 운동방정식을 세울 때는 점성 마찰력(viscous drag), 브라운 운동, 각 bead 사이의 connector force를 고려해야 한다. 각 bead에 대한 force balance 식을 세우면 다음과 같다.

$$m\ddot{r}_{1t} = -\zeta(\dot{r}_{1t} - u_{1t}) + K(r_t)(r_{2t} - r_{1t})$$

$$-kT \frac{\partial (\log \phi)}{\partial r_{1i}} \tag{A1a}$$

$$m\dot{r}_{2i} = -\zeta (\dot{r}_{2i} - u_{2i}) - K(r_i) (r_{2i} - r_{1i}) - kT \frac{\partial (\log \phi)}{\partial r_{2i}} \tag{A1b}$$

여기에서 m은 bead의 무게  $r_{1i}$ ,  $r_{2i}$ 는 bead 1, 2의 위치 vector,  $K(r_i)$ 는 connector의 스프링 상수를 나타낸다.

Inertia term을 무시하고 bead의 위치 vector로 나타내면 다음과 같다.

$$\dot{r}_{1i} = u_{1i} + \frac{K(r_i)}{\zeta} (r_{2i} - r_{1i}) - \frac{kT}{\zeta} \frac{\partial (\log \phi)}{\partial r_{1i}} \tag{A2a}$$

$$\dot{r}_{2i} = u_{2i} - \frac{K(r_i)}{\zeta} (r_{2i} - r_{1i}) - \frac{kT}{\zeta} \frac{\partial (\log \phi)}{\partial r_{2i}} \tag{A2b}$$

Dumbbell의 연속방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_{1i}} (\dot{r}_{1i} \psi) + \frac{\partial}{\partial r_{2i}} (\dot{r}_{2i} \psi) = 0 \tag{A3}$$

이 때, 새로운 변수  $r_{ci} (= r_{1i} + r_{2i})$ ,  $2R_i = r_{1i} - r_{2i}$ 를 선정하면  $r_{1i}$ ,  $r_{2i}$ 에 대한 미분은 다음과 같이 바뀐다.

$$\frac{\partial}{\partial r_{1i}} = -\frac{\partial}{\partial R_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_{ci}} \tag{A4a}$$

$$\frac{\partial}{\partial r_{2i}} = \frac{\partial}{\partial R_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_{ci}} \tag{A4b}$$

$r_{ci}$ 는 dumbbell의 무게중심의 위치 vector이며  $R_i$ 는 두 bead 사이의 separation vector이다.

식 (A2)와 (A3)을 새로운 변수로 나타내면 다음과 같다.

$$\dot{R}_i = (u_{2i} - u_{1i}) - \frac{2}{\zeta} [K(R)R_i + kT \frac{\partial \log \phi}{\partial R_i}] \tag{A5a}$$

$$\dot{r}_{ci} = \frac{1}{2} (u_{2i} + u_{1i}) - \frac{kT}{2\zeta} \frac{\partial \log \psi}{\partial r_{ci}} \tag{A5b}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R_i} (\dot{R}_i \psi) + \frac{\partial}{\partial r_{ci}} (\dot{r}_{ci} \psi) = 0 \tag{A6}$$

식 (A5)에 식 (A6)을 대입하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R_i} (U_i \psi) + \frac{\partial}{\partial r_{ci}} (u_i \psi) - \frac{2kT}{\zeta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial R_i^2} \\ - \frac{kT}{2\zeta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_{ci}^2} - \frac{2}{\zeta} \frac{\partial}{\partial R_i} [K(R)R_i \psi] = 0 \end{aligned} \tag{A7}$$

$$U_i = u_{2i} - u_{1i} \quad u_i = \frac{1}{2} (u_{2i} + u_{1i})$$

$u_{1i}$ 와  $u_{2i}$ 를  $r_{ci}$ 위치에서 Taylor series로 전개하면 다음과 같이 된다.

$$u_{1i} = u_{ci} + \Gamma_{ij} (r_{1j} - r_{cj}) + \frac{A_{ijk}}{2} (r_{1j} - r_{cj}) (r_{1r} - r_{ck}) \tag{A8a}$$

$$u_{2i} = u_{ci} + \Gamma_{ij} (r_{2j} - r_{cj}) + \frac{A_{ijk}}{2} (r_{2j} - r_{cj}) (r_{2r} - r_{ck}) \tag{A8b}$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{\partial V_i}{\partial x_j} = -\frac{2V_0 Z}{B^2} \delta_{1i} \delta_{3j} \tag{A8c}$$

$$A_{ijk} = \frac{\partial^2 V_i}{\partial x_j \partial x_k} = \frac{2V_0}{B} \delta_{1i} \delta_{3j} \delta_{3k} \tag{A8d}$$

그러면  $U_i$ ,  $u_i$ 는

$$U_i = u_{2i} - u_{1i} = \Gamma_{ij} R_j = -\frac{2V_0 Z_c Z}{B^2} \delta_{1i} \tag{A9a}$$

$$u_i = \frac{u_{2i} + u_{1i}}{2} = \delta_{1i} (V_0 (1 - z^2/B^2) - \frac{2V_0}{B} z^2/8) \tag{A9b}$$

(A7)식에  $U_i$ ,  $u_i$ 를 대입하면 steady state와 Hooken dumbbell의 경우 확산식은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{2V_0 z_c Z}{B^2} \frac{\partial \Psi}{\partial X} = \frac{2kT}{\zeta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} + \frac{kT}{2\zeta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} \\ + \frac{2H}{\zeta} \frac{\partial (R_i \Psi)}{\partial R^2} = 0 \end{aligned} \tag{A10}$$

길이  $L = (2kT/H)^{1/2}$ , 시간  $\tau = \zeta/4H$ 로 무차원화하면 식 (1)을 얻을 수 있다.

### Appendix B : $g_1(X)$ , $g_2(X)$ 의 유도

(9)식을 (7)식에 대입하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} 2 \left[ \frac{\partial (x \psi_k)}{\partial x} + \frac{\partial (z \psi_k)}{\partial z} \right] + \left[ \frac{\partial^2 \psi_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_k}{\partial z^2} \right] \\ + z \frac{\partial \psi_{k-1}}{\partial x} = 0 \end{aligned} \tag{B1}$$

$$\phi_0 = \frac{C}{\sqrt{\pi}} H_0 g_0 \exp(-x^2 - z^2) \quad \text{이므로 } (g_0=1, H_0=1)$$

$$\phi_k = \frac{C}{\sqrt{\pi}} H_k g_k \exp(-x^2 - z^2)$$

로 놓고 식 (B1)에 대입하면

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 H_k}{\partial x^2} g_k + H_k \frac{\partial^2 g_k}{\partial z^2} - 2x \frac{\partial H_k}{\partial x} g_k - 2z H_{k-1} \frac{\partial g_k}{\partial z} \\ = z (2z H_{k-1} - \frac{\partial H_{k-1}}{\partial x} g_{k-1}) \end{aligned} \tag{B2}$$

이때  $H_k$ 는 Hermite polynomial 이며

$$\frac{\partial H_k}{\partial x} = 2kH_{k-1} \quad (B3a)$$

$$\frac{\partial^2 H_k}{\partial x^2} = 2k(2k-2)H_{k-2} \quad (B3b)$$

$$H_{k+1} = 2xH_k - 2kH_{k-1} \quad (B3c)$$

의 조건이 성립하므로 식 (B2)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial^2 g_k}{\partial z^2} + 2z \frac{\partial g_k}{\partial z} - 2kg_k = zg_{k-1} \quad (B4a)$$

$$\frac{\partial g_k}{\partial z} = 0, \text{ at } z = \pm 2Y \quad (B4b)$$

$g_0 = 1$ 이므로  $g_1$ 의 nonhomogeneous solution 은  $-z/4$  이 되며  $g_1$ 의 homogeneous solution 은 다음의 조건을 만족한다.

$$\frac{\partial^2 g_{1h}}{\partial z^2} - 2z \frac{\partial g_{1h}}{\partial z} - 2g_{1h} = 0 \quad (B5)$$

$g_{1h}$ 를  $z$ 의 series로 놓고 계수를 비교하면

$$\begin{aligned} g_{1h} &= a_0(1+x^2+\frac{1}{2}x^4+\frac{1}{3!}x^6+\dots) \\ &+ a_1(x+\frac{2}{3}x^3+\frac{2^2}{5\cdot 3}x^5+\frac{2^3}{7\cdot 5\cdot 3}x^7+\dots) \\ &= a_0 \exp(x^2) + C_1 \exp(z^2) \operatorname{erf}(z) \end{aligned} \quad (B6)$$

$$\begin{aligned} g_1 &= g_{1non} + g_{1h} \\ &= a_0 \exp(x^2) + C_1 \exp(z^2) \operatorname{erf}(z) - \frac{z}{4} \end{aligned} \quad (B7)$$

경계조건으로부터

$$a_0 = 0 \quad (B8a)$$

$$C_1 = \frac{1}{2(B/L) \operatorname{erf}(2B/L) + (e^{-4B^2/L^2} - 1)/\sqrt{\pi}} \quad (B8b)$$

$g_2$ 의 nonhomogeneous solution 은

$$C_2 \exp(z^2) \operatorname{erf}(z) = \frac{2C_1}{\sqrt{\pi}} (x + \frac{2}{3}x^3 + \frac{2^2}{5\cdot 3}x^5 + \dots) \quad (B9)$$

로 놓고  $g_{2non}$ 을  $z$ 의 series로 풀면 다음과 같다.

$$g_{2non} = \frac{2C_1}{\sqrt{\pi}} S_1(x) + \frac{1}{32} (z^2 + \frac{1}{2}) \quad (B10)$$

$g_{2h}$ 은 다음의 조건을 만족한다.

$$\frac{\partial^2 g_{2h}}{\partial z^2} - 2z \frac{\partial g_{2h}}{\partial z} - 4g_{2h} = 0 \quad (B11)$$

$g_{2h}$ 역시 series 형태로 구하는데 경계조건에 의하여 홀수차 항은 없어진다.

$$g_{2h} = a_0 (1 + 2x^2 + \frac{2}{3}x^4 + \frac{2^3}{5\cdot 3}x^6 + \dots) \quad (B12)$$

$$\begin{aligned} g_2 &= C_2 [1 + \sqrt{\pi}Z \exp(Z^2) \operatorname{erf}(Z)] + \frac{2C_1}{\sqrt{\pi}} S_1(Z) \\ &+ \frac{1}{32} (z^2 + \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (B13)$$

$$\begin{aligned} C_2 &= \\ &- [(2C_1/\sqrt{\pi})S_2(2Y) + \frac{1}{8}Y] \\ &\frac{\sqrt{\pi} \exp(4Y^2) \operatorname{erf}(2Y) + \sqrt{\pi} 8Y \exp(4Y^2) \operatorname{erf}(2Y) + 4Y}{\sqrt{\pi} \exp(4Y^2) \operatorname{erf}(2Y) + \sqrt{\pi} 8Y \exp(4Y^2) \operatorname{erf}(2Y) + 4Y} \end{aligned} \quad (B14)$$

### NOMENCLATURE

- B : half of channel size
- $C(z_c)$  : probability distribution function of center of mass
- H : spring constant of Hooken dumbbell
- K : Boltzmann constant
- L : length scale parameter  $[(2kT/H)^{1/2}]$
- m : mass of bead
- n : number concentration of dumbbell
- $r_{1i}, r_{2i}$  : position vector of bead 1,2
- $r_{ci}$  : position vector of center of mass
- $R_i$  : separation vector between two bead
- t : time
- T : absolute temperature
- $u_{1i}, u_{2i}$  : velocity vector of bead 1, 2
- $U_i$  :  $u_{2i} - u_{1i}$
- $u_i$  :  $1/2 (u_{1i} + u_{2i})$
- $v_c$  : unbounded velocity of solvent
- $v_o$  : maximum velocity at center of channel
- X : X axis
- Y : Y axis
- Z : Z axis
- $Z_c$  : coordinate of center of mass in Z axis

### Greek Letters

- $\epsilon$  : dimensionless time  $(2V_o L \tau / B^2)$
- $\tau$  : time scale parameter  $(S^{-1})$
- $\zeta$  : friction factor of bead
- $\Psi$  : configurational distribution function of dumbbell
- $\eta$  : solution viscosity
- $\eta_s$  : solvent viscosity
- $\phi_1$  : first normal stress coefficient

**REFERENCES**

1. Brunn, P.: *Rheol. Acta*, **15**, 23 (1976).
2. Aubert, J.H. and Tirrell: *J. Chem. Phys.*, **77**, 553 (1982).
3. Park, O.O. and Fuller, G.G.: *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **15**, 309 (1984).
4. Stasiak, W. and Cohen, C.: *J. Chem. Phys.*, **78**, 553 (1983).