

Simulación De La Agregación Browniana En Un Sistema Bidimensional De Partículas Coloidales

M.G. Bertoluzzo, C.A. Gatti, S.M. Bertoluzzo, J.A. Luisetti

Facultad De Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas
Suipacha 531-(2000) Rosario

En el presente trabajo se investiga un modelo bidimensional de agregación browniana de tipo agregado-agregado, limitado por difusión, para simular un proceso de coagulación de partículas coloidales (micelas). Las gráficas de la distribución de tamaño de clusters (monómeros, dímeros, trímeros) en función del tiempo, coinciden cualitativamente con la solución de la ecuación de Smoluchowski con un kernel constante de coagulación, por lo tanto suponemos que este modelo computacional podría utilizarse para seguir la cinética de tales procesos.

I. INTRODUCCION:

En años recientes se ha desarrollado un interés considerable en modelos de agregación de partículas que simulan procesos tales como agregación coloidal, crecimiento dendrítico, procesos de crecimiento biológico, etc. Este interés fue estimulado por el desarrollo del modelo de agregación limitada por difusión (partícula-agregado) de Witten y Sanders ⁽¹⁾, y por el reconocimiento de que este modelo y otros estrechamente relacionados ^(2, 3) conducían a la formación de estructuras que poseen una dimensión fractal característica (D) menor que la del espacio o red en la cual la agregación está ocurriendo. Estos modelos proveen una base para mejorar la comprensión de una variedad de procesos reales de crecimiento y agregación.

En el más sencillo de los modelos de agregación se supone que las partículas son adicionadas una a la vez a un agregado, ("Cluster") de tamaño creciente, vía trayectorias al azar o "brownianas". Se ha desarrollado un modelo más realista para agregación coloidal en el cual se han incluido los procesos de adición partícula- agregado y agregado-agregado ^(2, 3).

Sin embargo el modelo agregado-agregado genera estructuras con una dimensionalidad fractal diferenciada de la del modelo de Witten y Sanders, modelo en el cual la dimensionalidad fractal resulta ser independiente de detalles tales como la probabilidad de choque ⁽⁴⁾ y del tipo de redes utilizadas en la simulación.

En muchos casos la agregación puede ser considerada como un proceso en dos etapas. En la primera etapa los agregados se ponen en contacto y se mantienen unidos por fuerzas de Van der Waals relativamente débiles. En la segunda etapa los agregados se asocian firmemente como resultado de la formación de uniones covalentes. Muchos procesos de agregación reales pueden conducir a dimensiones fractales mayores que las asociadas con los modelos más sencillos ($D \sim 1.80$ para agregación de agregados limitada por difusión, $D \sim 1.95$ para agregación balística de agregados y $D \sim 2.10$ para agregación de agregados limitada por reacción-en tres dimensiones-). Por ejemplo se ha hallado un valor de 2.50 para agregación de inmunoglobulinas humanas ⁽⁵⁾ y en el caso de agregación de micelas de caseína bovina el valor determinado experimentalmente es 2.35 ⁽⁶⁾. (Valores correspondientes a tres dimensiones).

Desde hace unos veinte años se han utilizado simulaciones en computadoras de estos procesos de crecimiento y agregación que han conducido a dos direcciones de investigación casi divergentes: por un lado se han desarrollado modelos que incorporan tanto como es posible de la química y la física de la agregación, y por otro lado se ha introducido una variedad de modelos sencillos para generar las estructuras necesarias para investigar relaciones geométricas de "scaling" asintóticas (límite de gran tamaño)⁽⁷⁾.

El estudio teórico del fenómeno de agregación también puede realizarse a través de la descripción cinética del problema dado por la "ecuación de coagulación de Smoluchowski". Esta ecuación se

basa en la suposición de que todas las partículas están aleatoriamente distribuidas en el espacio y permanecen sin correlacionarse durante todo el tiempo. La velocidad a la cual clusters- i y clusters- j se juntan para formar clusters- $(i+j)$ está dado por $k_{ij}c_i c_j$, donde $c_k=c_k(t)$ es la concentración de clusters dependiente del tiempo, de masa discreta k ($k=1,2,3,\dots$) y k_{ij} es un "kernel" de colisión independiente de la concentración, el cual describe el mecanismo de la agregación (movimiento browniano, deposición gravitacional, etc). Debido a que la población de clusters- k se ve incrementada con las colisiones entre clusters- i y clusters- j donde $i+j=k$, y disminuye cuando clusters- k se combinan con cualquier otro cluster, $c_k(t)$ satisfará la siguiente ecuación:

$$\dot{c}_k = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} k_{ij} c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} k_{kj} c_j \quad (1)$$

(El punto superior indica diferenciación con respecto al tiempo).

Esta ecuación es la denominada "ecuación de coagulación de Smoluchowski".

Para el caso de un "kernel" constante, $k_{ij}=1$ fue resuelto primeramente por Smoluchowski como una aproximación a la coagulación browniana. Para una condición inicial monodispersa, se puede escribir como una solución formal de la ecuación (1), la siguiente expresión:

$$c_k(t) = \frac{(t/2)^{k-1}}{(1+t/2)^{k+1}}$$

En el presente trabajo se investiga un modelo bidimensional de agregación browniana de tipo agregado-agregado, limitado por difusión, para simular un proceso de coagulación de partículas coloidales (micelas). Debido a que las gráficas de la distribución de tamaño de clusters (monómeros, dímeros, trímeros) en función del tiempo, coinciden cualitativamente con las obtenidas por Robert M. Ziff⁽⁸⁾, como solución de la ecuación de Smoluchowski con un kernel constante de coagulación, suponemos que este modelo computacional podría utilizarse para seguir la cinética de tales procesos.

ILSIMULACION: MODELO DE LA AGREGACION

El modelo de agregación cluster-cluster está usualmente definido en una red cuadrada con condiciones periódicas de contorno en la cual están inicialmente distribuidas N partículas al azar. Estas partículas difunden siguiendo un movimiento browniano sobre la red y si ocupan un lugar adyacente al mismo tiempo, se pegan irreversiblemente dando lugar a un cluster de mayor tamaño.⁽⁷⁾

En el presente trabajo se considera una red cuadrada de 10000 sitios de los cuales se ocupa inicialmente el 6.25 % con partículas distribuidas al azar. La distribución inicial no resulta monodispersa, ya que el único requerimiento para ubicar las partículas es que no haya dos partículas que ocupen el mismo sitio. Todos los sitios tienen igual probabilidad de ser ocupados. Se propone un algoritmo que consiste en el movimiento al azar de filas y columnas, un paso unitario en una dirección aleatoria, para simular un movimiento browniano^(9,10). La colisión o yuxtaposición de partículas y/o agregados conduce a la formación de agregados de distinto tamaño los que independientemente de éste se desplazan con igual probabilidad, por lo que el coeficiente de difusión es el mismo para todos los clusters. El programa se hace correr durante distintos intervalos y se analizan la distribución de tamaño de agregados en función del tiempo.

III.RESULTADOS Y CONCLUSIONES:

La ilustración de la figura 1 representa tres pasos de la simulación por computación de agregados aleatorios de 625 partículas, sobre una red cuadrada de 10000 sitios. Lo cual representa el 6.25 % del total de sitios ocupados. Esta simulación resulta especialmente útil para estudiar las propiedades geométricas de los clusters, las cuales se evidencian en la figura. (Al principio la mayoría de las partículas se encuentran libres, para posteriormente unirse en agregados de tamaño creciente y de estructura ramificada).

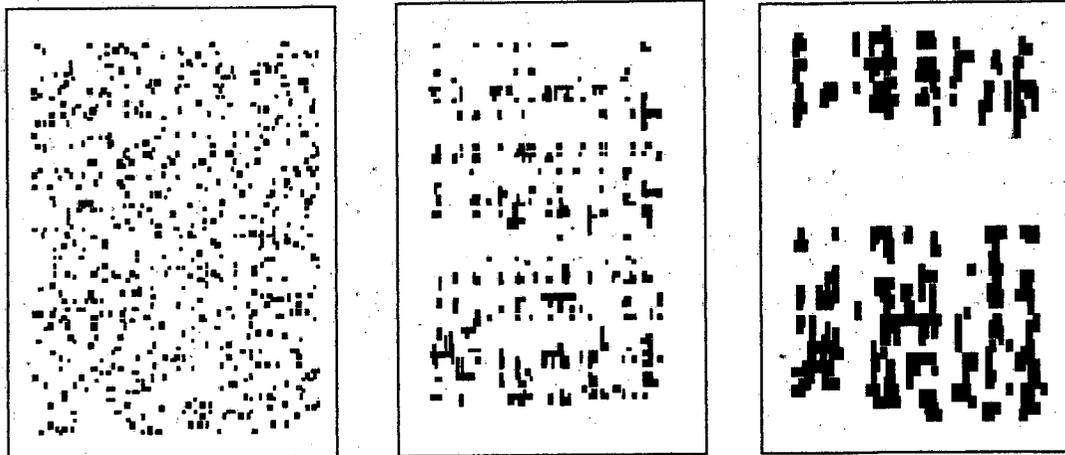
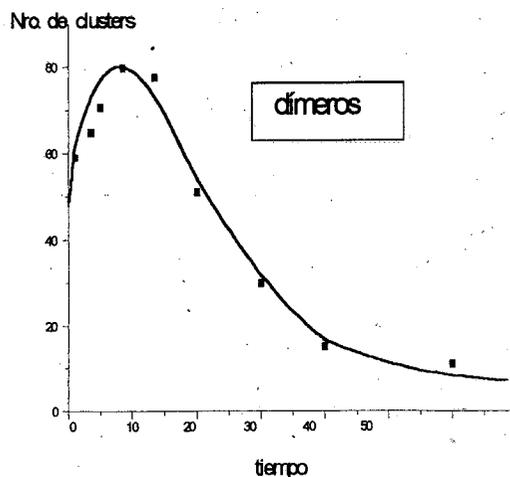
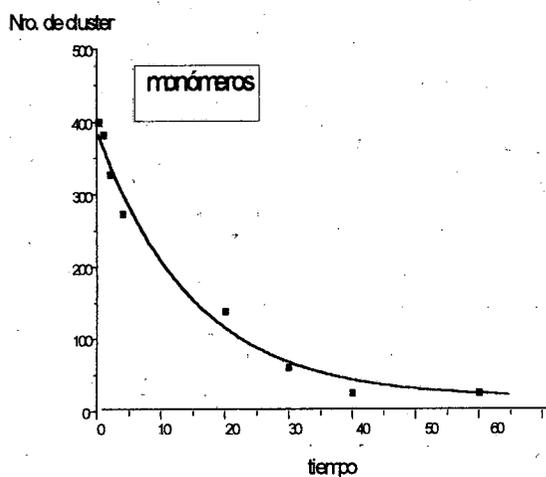


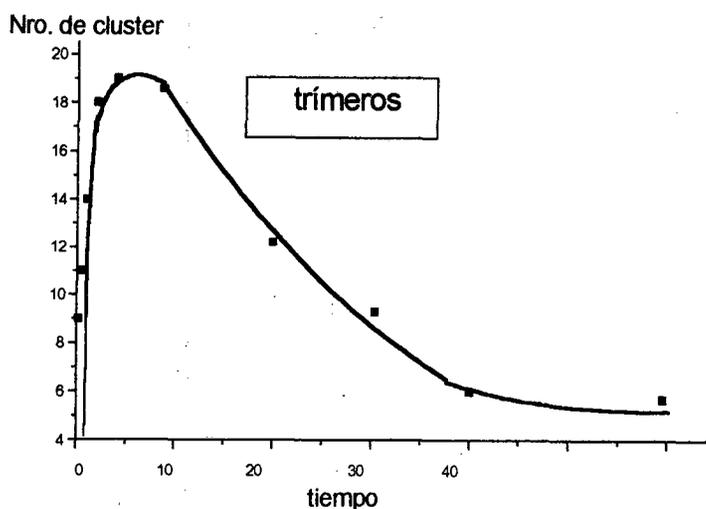
FIG 1

Se considera como unidad de tiempo, el tiempo requerido para que se muevan 50 veces al azar filas o columnas. Por lo tanto, las tres etapas de la fig. 1, corresponden a $t=0$, $t=50$ y $t=200$. Para tiempos superiores a estos los agregados se vuelven más grandes, hasta que se obtiene un solo

cluster. Los resultados obtenidos se ven afectados por la medida finita de la red.

En la fig 2 se representa la distribución de tamaño de clusters (monómeros, dímeros y trímeros) en función del tiempo, para diez corridas del programa.





Las gráficas obtenidas coinciden cualitativamente con las obtenidas por Robert M. Ziff⁽⁸⁾, como

solución de la ecuación de Smoluchowski con un "kernel" constante de coagulación.

Bibliografía

- 1.- Witten, T. A. and Sander, L. M.
Phys. Rev. Lett. 42, 1400, (1981).
- 2.- Meakin, P.
Phys. Rev. Lett. 51, 1119, (1983).
- 3.- Kolb, M., Botet, R. and Jullien, R.
Phys. Rev. Lett. 51, 1123, (1983).
- 4.- Meakin, P.
Phys. Rev. A 27, 604, (1983).
- 5.- Feder, J., Jossang, T and Rosenquist, E.
Phys. Rev. Lett. 53, 1403, (1984).
- 6.- Horne, D. S.
Faraday Dis. Chem. Soc. 83, 259, (1987).
- 7.- A. Erzan, L. Pienero, A. Vespignani,
Reviews of Modern Physics, vol. 67, No 3,
(1995).
- 8.- Robert M. Ziff, Kinetics of Aggregation and
Gelation, F. Family, D.P. Landau (Editors).
Elsevier Science Publishers 8 V., p.191-199,
(1984).
- 9.- H. Sunada, A. Otsuka, Y. Yamada, and Y.
Kawashima, Chem. Pharm. Bull., 34, 4308
(1986).
- 10.- Yoshiharu Yamada and Hisakazu Sunada,
Chem. Pharm. Bull. 40(6) 1582-1585 (1992)