

Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki



Rozprawa doktorska

**Dynamika płynów złożonych
w przepływach i polach
zewnętrznych**

Paweł Jan Żuk

Promotor:

dr hab. Piotr Szymczak, prof. UW

Instytut Fizyki Teoretycznej

Wydział Fizyki UW

Warszawa, Marzec 2016

„It’s still magic even if you know how it’s done.”

sir Terence David John Pratchett

Podziękowania

Rodzicom dziękuję szczególnie.

Każdy mój krok, podpatrzona u Was ciekawość, odwaga, uczciwość, upór i radość z pracy zamienia w fascynującą przygodę.

Agnieszce za motywację, wsparcie i cierpliwość.

Mojemu promotorowi doktorowi habilitowanemu Piotrowi Szymczakowi.

Za przygotowanie projektu, którego przeprowadzenie otworzyło mi drogę.

Profesorowi Eligiuszowi Wajnrybowi,

którego programy obliczeniowe i wiedza umożliwiły mi pracę doktorską w obecnym kształcie.

Profesorowi Krzysztofowi Byczukowi i profesorowi Jackowi Majewskiemu,

którzy razem z moim promotorem pozyskali fundusze na moją pracę.

Praca doktorska została sfinansowana przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP) poprzez projekt TEAM 2010-6/2 „Predictive multi-scale simulations for correlated particles inside complex environments” współfinansowany przez Fundusz Rozwoju Regionalnego Unii Europejskiej.

Spis treści

Podziękowania	3
1 Wprowadzenie	15
1.1 Płyiny złożone	15
1.2 Charakterystyczne skale przestrzenne i czasowe	16
1.3 Równania opisujące ruch płynu	17
1.3.1 Prawo zachowania masy	17
1.3.2 Prawo zachowania pędu	18
1.3.3 Równanie Stokesa	18
1.3.4 Prawo zachowania energii	19
1.4 Przepływy i pola zewnętrzne	20
1.5 Siły działające na cząstkę w przepływie	22
1.6 Agregacja polimerów	24
1.6.1 Proces agregacji	24
1.6.2 Metody eksperymentalne	24
2 Dynamika cieczy złożonej	27
2.1 Oddziaływania hydrodynamiczne	28
2.2 Macierze hydrodynamiczne	29
2.2.1 Macierz mobilności μ	29
2.2.2 Tensor zaburzenia przepływu ścinającego \mathbf{C}	31
2.2.3 Dodatnia określoność macierzy mobilności	32
2.3 Uogólnienie na inne funkcje Greena	33
2.4 Dyskusja wyników	34
3 Agregacja rozrzedzonej zawiesiny w przepływie ścinającym	37
3.1 Podstawowe równania	39
3.2 Brownska asocjacja twardych kul bez przepływu ścinającego	41
3.3 Tempo asocjacji w przepływie ścinającym	45
3.3.1 Asymptotyka małych liczb Pe	46
3.3.2 Asymptotyka dużych liczb Pe	49
3.4 Wyniki numeryczne	49
3.4.1 Model numeryczny	49
3.4.2 Dynamika brownowska	50
3.4.3 Metoda całkowania równania ruchu	51
3.4.4 Symulacje rozrzedzonej zawiesiny	52
3.4.5 Analiza wyników numerycznych	55
3.4.6 Agregacja w modelu rozrzedzonej zawiesiny	60

3.4.7	Podsumowanie	63
4	Agregacja zawiesin o skończonym ułamku objętościowym	65
4.1	Parametry modelu numerycznego	66
4.2	Morfologia układu	70
4.2.1	Kule - morfologia agregatów.	73
4.2.2	Polimery - morfologia agregatów.	81
4.3	Kształt i stabilność agregatów w przepływie	87
4.3.1	Kształt agregatów	87
4.3.2	Wytrzymałość agregatów	91
4.4	Dynamika agregacji	96
4.4.1	Kule - dynamika agregacji	97
4.4.2	Polimery - dynamika agregacji	108
4.5	Wyniki numeryczne w świetle eksperymentów	113
5	Podsumowanie	117
5.1	Nowe rozwiązania metodologiczne	117
5.2	Symulacje numeryczne	118
5.3	Wpływ przepływu ścinającego na agregację	119
A	Gęstości sił indukowanych	121
A.1	Gęstość sił indukowanych związana z siłą zewnętrzną działającą na cząstkę	121
A.2	Gęstość sił indukowanych związana z zewnętrznym momentem siły działającym na cząstkę	123
A.3	Gęstość sił indukowanych pochodząca od przepływu zewnętrznego	124
B	Metoda całkowania gęstości sił indukowanych po powierzchni kuli	127
C	Elementy macierzy mobilności	131
C.1	Elementy macierzy mobilności w nieskończonej przestrzeni	131
C.2	Uniwersalne poprawki	132
D	Współczynnik dyfuzji agregatu	135

Spis rysunków

- 3.1 Panel A: rozkład stacjonarny koncentracji bez oddziaływań hydrodynamicznych. Rozwiązanie stacjonarne analityczne zaznaczone czerwoną linią, niebieskie kropki oznaczają wyniki numeryczne. Panel B: błąd obliczeń numerycznych unormowany do wyniku analitycznego w każdym punkcie i wyrażony w procentach. 43
- 3.2 Zmienna w czasie część strumienia pola koncentracji przez powierzchnię reakcji bez oddziaływań hydrodynamicznych obliczona metodą objętości skończonych. Funkcja $f(t)$ obliczona numerycznie zaznaczona jest niebieskimi kropkami, dopasowanie funkcji ax^b oznaczono czerwoną linią. Wynik dopasowania wynosi $a = -0.79812 \pm 4 \times 10^{-4}$, $b = -0.5 \pm 1 \times 10^{-5}$. Wynik teoretyczny przewiduje współczynniki $a = 2/\sqrt{2\pi} \approx 0.7978$ i $b = -1/2$ 44
- 3.3 Zmienna w czasie część strumienia pola koncentracji przez powierzchnię reakcji z oddziaływaniami hydrodynamicznymi obliczona metodą objętości skończonych. Czerwona linia jest dopasowaniem rozwiązania bez oddziaływań hydrodynamicznych do strumienia obliczonego numerycznie dla czasów mniejszych od $0.01\tau_B$ do krzywej, od której odjęto rozwiązanie równowagowe (oznaczone jest czarnymi punktami). Szara, przerywana krzywa jest dopasowaniem do całego przebiegu czasowego. Niebieskie punkty są rozwiązaniem numerycznym a czarne kwadraty rozwiązaniem numerycznym z odjętym strumieniem stacjonarnym. 45
- 3.4 Panel A: rozkład stacjonarny koncentracji cząstek z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Rozwiązanie stacjonarne analityczne zaznaczone czerwoną linią, niebieskie kropki oznaczają wyniki numeryczne. Panel B: błąd obliczeń numerycznych w stosunku do wyniku analitycznego w każdym punkcie wyrażony w procentach. 45
- 3.5 Warunki brzegowe Leesa-Edwardsa dla prostego przepływu ścinającego: w miarę upływu czasu podstawowa komórka periodyczna deformuje się zgodnie z przepływem tak, żeby podstawy komórek periodycznych zawsze się pokrywały, a górna ściana komórki periodycznej poruszała się z prędkością przepływu na jej wysokości. Początkowa komórka oznaczona jest przerywaną linią. Gdy tylko kąt nachylenia komórki θ będzie równy $\arctan L_x/L_z$, komórka podstawowa jest przywracana do stanu początkowego, żeby zapobiec nieskończonemu wydłużeniu. 50
- 3.6 Kontur wewnątrz którego zmniejszany jest krok czasowy. Niebieska kula wyznacza sferę reakcji o promieniu $r = 2a$ 54

3.7	Histogram zderzeń bez przepływu i bez oddziaływań hydrodynamicznych z dopasowaną krzywą. Wysokości słupków histogramu oznaczone są kropkami, krzywa dopasowana do histogramu oznaczona jest linią ciągłą, trójkątami oznaczono wyniki numeryczne z biblioteki OpenFOAM a linią przerywaną rozwiązanie stacjonarne. Histogram ma przedziały o szerokości $\Delta t = 40\tau_B$ i powstał ze zliczenia 6×10^5 czasów zderzeń.	56
3.8	Strumień J/J_0 obliczony dla różnych δt bez oddziaływań hydrodynamicznych.	57
3.9	Strumień J/J_0 obliczony dla różnych δt uwzględniając oddziaływania hydrodynamiczne.	58
3.10	Strumień cząstek bez oddziaływań hydrodynamicznych. Punkty z zaznaczonym błędem są wynikami symulacji. Ciągła, czerwona krzywa jest dopasowaniem dla otrzymanych wyników numerycznych. Szara przerywana jest wynikiem z pracy Mohammadiego i innych [96]. Na obrazku głównym dopasowanie jest do dużych liczb Pe i wynosi $J \propto 0.199 \pm 0.007Pe$. Wewnątrz wstawionego panelu dopasowanie teoretycznego modelu dla małych liczb Pe $J = (0.988 \pm 0.004) + (0.26 \pm 0.2) Pe^{1/2}$. Odpowiednie rezultaty z pracy Mohammadiego wynoszą $J \propto 0.213Pe$ dla dużych i $J = 1 + 0.459Pe^{1/2} + 0.325Pe$ dla małych liczb Pe. Wynik teoretyczny dla małych liczb Pe we wstawce oraz asymptotyczne nachylenie dla dużych liczb Pe zaznaczone są pomarańczową linią przerywaną z kropkami.	59
3.11	Strumień cząstek z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Punkty z zaznaczonym błędem to wyniki symulacji. Krzywa na głównym obrazku jest dopasowaniem dla dużych liczb Pe $J \propto 0.14 \pm 0.01Pe$. Wewnątrz dopasowanie teoretycznego modelu dla małych liczb Pe $J = (0.580 \pm 0.007) + (0.1 \pm 0.03) Pe^{1/2}$. Linią przerywaną zaznaczone są wynik teoretyczne: we wstawce dla małych liczb Pe, na rysunku głównym asymptotyczne nachylenie dla dużych liczb Pe.	59
4.1	Tempa rozpadu par kul k_r dla różnej głębokości potencjału Lennarda-Jonesa. Krzywe można podzielić na wyraźnie dwa obszary: obszar małych liczb Pe (czas rozpadu niezależny do Pe) oraz obszar dużych liczb Pe (czas rozpadu liniowo zależny od Pe o nachyleniu $k_r \propto 0.061 \pm 0.001Pe$). Przerywana linia oznacza tempo asocjacji brownowskiej z oddziaływaniami hydrodynamicznymi przy ułamku objętościowym $\phi = 0.01$ (patrz wzór (3.86)).	68
4.2	Wizualizacje symulacji agregujących kul: ułamek objętościowy $\phi = 0.01$, panele: A) Pe = 0 HI-, B) Pe = 0 HI+, C) Pe = 1.5 HI-, D) Pe = 1.5 HI+ E) Pe = 6.5 HI-, F) Pe = 6.5 HI+.	73
4.3	Wizualizacje symulacji agregujących kul: ułamek objętościowy $\phi = 0.05$, panele: A) Pe = 0 HI-, B) Pe = 0 HI+, C) Pe = 1.5 HI-, D) Pe = 1.5 HI+ E) Pe = 6.5 HI-, F) Pe = 6.5 HI+.	74
4.4	Wizualizacje symulacji agregujących kul: ułamek objętościowy $\phi = 0.1$, panele: A) Pe = 1.5 HI-, B) Pe = 1.5 HI+, C) Pe = 6.5 HI-, D) Pe = 6.5 HI+.	75
4.5	Wielkości opisujące kształt agregatu dla Pe = 0, HI-. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	76
4.6	Wielkości opisujące kształt agregatu dla Pe = 0, HI+. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	76
4.7	Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu dla $\phi = 0.01$, Pe = 0. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).	76

4.8	Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 1.5$, HI-. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	78
4.9	Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 1.5$, HI+. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	78
4.10	Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu dla $\phi = 0.01$, $Pe = 1.5$. Panel A): współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B): promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).	78
4.11	Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 6.5$, HI-. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	79
4.12	Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 6.5$, HI+. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	79
4.13	Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu dla $\phi = 0.01$, $Pe = 6.5$. Panel A): współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B): promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).	79
4.14	Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu kul o wielkości $n = 10, n = 40$ w zależności od liczby Pe dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	80
4.15	Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu kul o długości $n = 10, n = 40$ w zależności od liczby Pe dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	80
4.16	Rozkład prawdopodobieństwa cosinusa kąta odchylenia od osi x dla agregatów o $n = 10$ i $n = 40$ dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla różnych liczb Pe , bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-).	81
4.17	Rozkład prawdopodobieństwa cosinusa kąta odchylenia od osi x dla agregatów o $n = 10$ i $n = 40$ dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla różnych liczb Pe , z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+).	81
4.18	Wizualizacje symulacji agregujących polimerów: ułamek objętościowy $\phi = 0.05$, panele: A) $Pe = 0, t = 0, N = 510$ HI+, B) $Pe = 0, t = 480\tau_B, N = 510$ HI+, C) $Pe = 0, t = 0, N = 4095$ HI-, D) $Pe = 0, t = 480\tau_B, N = 4095$ HI-. . .	83
4.19	Wizualizacje symulacji agregujących polimerów: ułamek objętościowy $\phi = 0.05$, panele: A) $Pe = 1.5, t = 0, N = 510$ HI-, B) $Pe = 1.5, t = 480\tau_B, N = 510$ HI+.	84
4.20	Porównanie wielkości opisujących kształt agregatów złożonych z polimerów dla $Pe = 0$ uśrednione po trzech kolejnych rozmiarach agregatów. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).	84
4.21	Porównanie wielkości opisujących kształt agregatów złożonych z polimerów dla liczby $Pe = 1.5$ uśrednione po trzech kolejnych rozmiarach agregatów. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).	85
4.22	Porównanie wielkości opisujących kształt złożonych z polimerów dla liczby $Pe = 6.5$ uśrednione po trzech kolejnych rozmiarach agregat. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).	85

4.23	Porównanie wielkości opisujących kształt agregatów złożonych z $p = 5, 10$ polimerów dla $\phi = 0.01$ w zależności od liczby Pe. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	85
4.24	Porównanie wielkości opisujących kształt agregatów złożonych z $p = 5, 10$ polimerów dla $\phi = 0.05$ w zależności od liczby Pe. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g	86
4.25	Rozkład prawdopodobieństwa cosinusa kąta odchylenia od osi x dla agregatów złożonych z $p = 2(n = 10)$ i $p = 8(n = 40)$ polimerów, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla różnych liczb Pe, bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-).	86
4.26	Rozkład prawdopodobieństwa cosinusa kąta odchylenia od osi x dla agregatów złożonych z $p = 2(n = 10)$ i $p = 8(n = 40)$ polimerów, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla różnych liczb Pe, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+).	86
4.27	Ruch cząstek wewnątrz klastra dla $\phi = 0.01$, $Pe = 1.5$ z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Panel A) rzut klastra o rozmiarze $n = 64$ na płaszczyznę xz , panel B) rzuty na płaszczyznę xz prędkości kul względem środka masy klastra, panel C) zależność składowej prostopadłej do promienia wodzącego w funkcji jego długości - czerwona linia oznacza przemieszczenie teoretyczne dla bryły sztywnej rotującej z prędkością kątową $\dot{\gamma}/2$	87
4.28	Ruch cząstek wewnątrz klastra dla $\phi = 0.01$, $Pe = 3/4$ bez oddziaływań hydrodynamicznych. Panel A: Rzut klastra o rozmiarze $n = 72$ na płaszczyznę xz , panel B: rzuty na płaszczyznę xz prędkości kul względem środka masy klastra, panel C: zależność składowej prostopadłej do promienia wodzącego w funkcji jego długości.	88
4.29	Przemieszczanie się monomerów w agregacie bez oddziaływań hydrodynamicznych.	89
4.30	Kierunek i natężenie $\Delta \mathbf{V}^{\parallel}$ - składowej stycznej do powierzchni agregatu różnicy względnej prędkości unoszenia cząstki i agregatu oraz cząstki, która byłaby przyklejona do powierzchni agregatu. Rysunek przedstawiony jest we współrzędnych $\hat{\theta}$ i $\hat{\phi}$ na półkuli agregatu (kuli o promieniu b) ponad płaszczyznę yz w kierunku x	90
4.31	Wizualizacja agregatów z symulacji kul $\phi = 0.05$, $Pe = 6$ w trzech rzutach przestrzennych.	91
4.32	Tempa rozpadu małych klastrów złożonych z n kul. Przerywana linia oznacza tempo asocjacji z oddziaływaniami hydrodynamicznymi przy ułamku objętościowym $\phi = 0.01$ (patrz wzór (3.86)).	92
4.33	Głębokość Φ_{tot} w zależności od liczby Pe dla $\epsilon = 1, 3, 5k_B T$, $b = 2a$, $\sigma = 2a$	94
4.34	Tempa rozpadu dużych klastrów złożonych z n kul w zależności od liczby Pe. Przerywana linia oznacza tempo asocjacji brownowskiej przy ułamku objętościowym $\phi = 0.01$	94
4.35	Tempa rozpadu dużych klastrów dla danej liczby Pe w zależności do liczby kul w klastrze. Przerywana linia oznacza tempo asocjacji brownowskiej przy ułamku objętościowym $\phi = 0.01$	95
4.36	Zależność siły która rozrywa sztywny globularny agregat w płaszczyźnie xy przechodzącej przez jego środek od $n^{1/3}$ (n jest liczbą budujących agregat kul). Siła unormowana jest do siły działającej na nieruchomą cząstkę w przepływie w odległości a od początku układu współrzędnych $6\pi\eta a^2\dot{\gamma}$. Dopasowana linia ma nachylenie $y \propto (3.93 \pm 0.05)$	96

4.37	Początek procesu agregacji z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) dla liczby $Pe = 0$	98
4.38	Porównanie agregacji rozrzedzonej zawiesiny ($\phi = 0$) i o skończonym ułamku objętościowym ($\phi = 0.01$) w zależności od modelu oddziaływań hydrodynamicznych (HI-,HI+) dla liczby $Pe = 0$	99
4.39	Porównanie agregacji zawiesiny kul o ułamkach objętościowych ($\phi = 0.01, 0.05$) w zależności od modelu oddziaływań hydrodynamicznych (HI-,HI+) dla liczby $Pe = 0$	100
4.40	Agregacja zawiesiny kul bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ w zależności od tempa przepływu.	102
4.41	Agregacja zawiesiny kul z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ w zależności od tempa przepływu.	102
4.42	Agregacja zawiesiny kul bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$ w zależności od tempa przepływu.	103
4.43	Agregacja zawiesiny kul z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$ w zależności od tempa przepływu.	103
4.44	Wartości średnie miar zagregowania kul po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) w zależności od tempa przepływu.	105
4.45	Wartości średnie miar zagregowania kul po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) w zależności od tempa przepływu.	105
4.46	Wartości średnie miar zagregowania kul po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$, bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) w zależności od tempa przepływu.	106
4.47	Wartości średnie miar zagregowania kul po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) w zależności od tempa przepływu.	106
4.48	Tempo agregacji w zależności od tempa przepływu dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$. Panel A: cały zakres liczb Pe , panel B: subliniowy wzrost tempa agregacji dla bardzo małych liczb Pe , panel C: liniowy wzrost tempa agregacji dla małych liczb Pe	107
4.49	Porównanie miar agregacji (wyrażonych w liczbie kul) dla zawiesiny polimerów złożonych z 5 kul (p) z miarami agregacji dla zawiesiny złożoną z kul (k) w zależności od modelu oddziaływań hydrodynamicznych (HI-,HI+) dla liczby $Pe = 0$ i ułamka objętościowego $\phi = 0.01$. Panel A) \mathcal{N}_1 , panel B) \mathcal{N}_2	108
4.50	Porównanie agregacji (wyrażonych w liczbie kul) zawiesiny polimerów złożonych z 5 kul, o ułamkach objętościowych $\phi = 0.01, 0.05$, w zależności od modelu oddziaływań hydrodynamicznych (HI-,HI+) dla liczby $Pe = 0$	109
4.51	Unormowane miary agregacji dla zawiesiny polimerów z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+), dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla trzech różnych sił przepływu.	110
4.52	Unormowane wartości średnie miar zagregowania polimerów po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) w zależności od tempa przepływu.	111
4.53	Unormowane wartości średnie miar zagregowania polimerów po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) w zależności od tempa przepływu.	111

4.54	Unormowane wartości średnie miar zagregowania polimerów po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) w zależności od tempa przepływu.	112
4.55	Unormowane średnie tempo agregacji polimerów (p) i średnie tempo agregacji kul (k) zależności od siły przepływu dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ dla takich samych przedziałów czasowych. Panel A: cały zakres liczb Pe, panel B: subliniowy wzrost tempa agregacji dla bardzo małych liczb Pe, panel C: liniowy wzrost dla małych liczb Pe.	112
4.56	Unormowane średnie tempo agregacji polimerów (p) i średnie tempo agregacji kul (k) zależności od siły przepływu dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ dla przesuniętych przedziałów czasowych. Panel A: cały zakres liczb Pe, panel B: subliniowy wzrost tempa agregacji dla bardzo małych liczb Pe, panel C: liniowy wzrost dla małych liczb Pe.	113
B.1	Położenie osi oraz notacja dla obliczenia całek w przypadku przekrywających się kul.	128
D.1	Położenie osi oraz notacja dla obliczenia całek	135

Spis tabel

1.1	Charakterystyczne skale czasowe dla zawiesiny w przepływie ścinającym. . . .	19
1.2	Wielkości związane z ruchem translacyjnych monomerów w eksperymentach z agregacją białek	25
1.3	Wielkości związane z ruchem obrotowym fibryli β -amyloidów o długości sztywności $P = 10\mu\text{m}$ i szerokości $P = 10\text{nm}$ w eksperymentach z agregacją ($\dot{\gamma} = 100$ [1/s]).	26
4.1	Liczba obliczonych trajektorii dla symulacji kul w zależności od liczby kul N i ułamka objętościowego ϕ	70
4.2	Liczba obliczonych trajektorii dla polimerów zależności od liczby kul N i ułamka objętościowego ϕ	70
4.3	Charakterystyczne czasy brownowskie dla cząstek o różnej wielkości.	114

Rozdział 1

Wprowadzenie

Pytanie, na które próbuje odpowiedzieć niniejsza praca doktorska, brzmi: „Jak przepływ cieczy zmienia proces agregacji zachodzący w zawieszynie?” Jednoznaczna odpowiedź dla polimerów o znaczeniu biologicznym nie jest znana. Warto jej szukać, ponieważ agregacja polimerów towarzyszy procesom biologicznym oraz wielu zagadnieniom technologicznym.

Pierwszy rozdział wprowadza większość pojęć oraz kontekst w jakim pojawia się to pytanie. Przedstawia także istotne parametry fizyczne w badanych układach oraz typowe skale przestrzenne i czasowe. Drugi rozdział wyklada opis oddziaływań hydrodynamicznych w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy. Oddziaływania hydrodynamiczne są klasycznym elementem teorii ośrodków ciągłych. Pozwalają opisać wzajemny wpływ ruchu i położeń cząstek w zawieszynie. Przedstawiona jest metoda obliczenia macierzy mobilności, które następnie zostaną wykorzystane do obliczeń teoretycznych i symulacji numerycznych. Rozdział trzeci dotyczy w całości modelu agregacji w rozrzedzonej zawieszynie. Zreferowano istniejące wyniki teoretyczne dotyczące tempa asocjacji cząstek w przepływie ścinającym, w granicy słabych i silnych przepływów. Następnie przedstawiono metody numeryczne oraz wyniki obliczania tempa asocjacji dla przepływu o dowolnej sile. Przedstawiono również metody modelowania procesu agregacji w oparciu o znane tempa asocjacji dla par cząstek. Wszystkie powyższe zagadnienia rozważono zarówno uwzględniając, jak i pomijając oddziaływania hydrodynamiczne. Rozdział czwarty poświęcony jest numerycznym symulacjom agregacji cząstek w przepływie ścinającym, dla skończonych ułamków objętościowych. Przedstawiona jest analiza dynamiki oraz morfologii zawiesziny w przypadku uwzględniającym i pomijającym oddziaływania hydrodynamiczne. Porównane zostały symulacje dla kul oraz wydłużonych polimerów zbudowanych z pięciu kul połączonych potencjałem harmonicznym. W ostatnim - piątym rozdziale zawarte jest podsumowanie oraz dyskusja uzyskanych wyników w świetle istniejącej już literatury.

1.1 Płyny złożone

Współcześnie istnieje wiele, mniej lub bardziej ogólnych, definicji płynów złożonych. Opierając się na ich składzie: to mieszaniny, w których występują co najmniej dwie różne fazy; na budowie: to mieszaniny, w których występują skale długości inne niż atomowe [1]; na właściwościach: to substancje, które wykazują w zależności od skali czasu obserwacji właściwości ciała stałego lub cieczy [2]. Z powodu mnogości zagadnień dotyczących płynów złożonych żadna z powyższych definicji całkowicie nie oddaje ich istoty, dopiero wszystkie razem pokazują złożoność zjawisk, które mogą zostać zaobserwowane. Systematyzując skład, wśród płynów złożonych, można wyszczególnić następujące układy wraz z typowymi zagadnieniami, które

ich dotyczą:

1. ciało stałe-ciecz: zawiesiny. W tej tylko kategorii jest wielka różnorodność interesujących układów, choć należą do niej także zawiesiny całkiem „zwykcyjne” np.
 - mleko - zawiesina globularnych tłuszczów, białek i minerałów w wodzie,
 - popularna zabawka „Silly Putty” - mieszanina polydimetylosiloksanu i boraksu, na krótkich skalach czasu ($t < \text{min}$) zachowuje się jak ciało stałe, natomiast na długich ($t > \text{h}$) jak ciecz,
 - ferrofluid - zawiesina nanocząstek ferromagnetycznych w oleju [3], która wpływem pola magnetycznego zmienia lepkość. Jest wykorzystywana na przykład do produkcji „inteligentnych” amortyzatorów,
2. ciało stałe-gaz: fluidyzacja ośrodków granularnych [4],
3. ciecz-gaz: piany są badane jako rusztowania do wzrostu tkanek kości [5],
4. ciecz-ciecz: emulsje stosowane w prawie całym przemyśle [6],
5. ciecz-ciecz-ciało stałe: emulsja Pickeringa [7, 8], w której krople są stabilizowane mechanicznie przez mniejsze cząsteczki znajdujące się na ich powierzchni.

Ilość zjawisk występujących we wszystkich wyżej wymienionych rodzajach płynów złożonych jest tak ogromna, że ich dyskusja wystarczy nie na jedną rozprawę doktorską ale na intensywne ufundowanie dużego instytutu badawczego. Niniejsza rozprawa doktorska, ogranicza się do nieco węższego [2] rozumienia płynu złożonego - do pierwszego z przedstawionych podpunktów. Metody zaprezentowane w tej pracy mogą jednak zostać w odpowiedni sposób rozszerzone na emulsje, w przypadku gdy krople zawieszono w rozpuszczalniku są dostatecznie małe, aby napięcie powierzchniowe utrzymywało ich sferyczny kształt.

1.2 Charakterystyczne skale przestrzenne i czasowe

Koloidem nazywamy zawiesinę, której cząstki są duże w porównaniu z cząsteczką płynu, tak aby płyn można było opisać jako ośrodek ciągły, ale są jeszcze na tyle małe, by poruszały się ruchem Browna. Wyniki niniejszej pracy mogą być także stosowane do większych cząstek, które już nie poruszają się ruchem Browna ale są dostatecznie małe by ich bezwładność była zaniedbywalna. Charakterystyczne rozmiary cząstki brownowskiej mieszczą się pomiędzy 5nm (hemoglobina [9]) a $10\mu\text{m}$ (bakteria e. coli $2\mu\text{m}$), jednak opis brownowski stosuje się, z powodzeniem, także w modelowaniu i opisie cząstek mniejszych - nawet o rozmiarach poniżej 1nm (pojedynczy aminokwas). Międzycząsteczkowe siły pochodzenia elektrostatycznego np. siły van der Waalsa w wodzie mają zasięg rzędu 10nm, który zależy od siły jonowej rozpuszczalnika. W rozpuszczalnikach organicznych oddziaływania elektrostatyczne mogą w ogóle nie być ekranowane, a tempo ich zaniku wraz z odległością zależy od charakteru tych oddziaływań. Na przykład oddziaływania ładunków punktowych maleją jak $(1/r)$, a dipoli jak $(1/r^2)$.

Nie uwzględniając oddziaływań elektrostatycznych, koloid posiada dwie charakterystyczne skale długości:

- rozmiar cząstki a ,
- średnia odległość pomiędzy cząstkami l .

Z każdą ze skal przestrzennych związany jest czas unoszenia cząstki przez przepływ

- na odległość promienia cząstki $\tau_c = \frac{a}{v}$,
- na średnią odległość pomiędzy cząstkami $\tau_{cl} = \frac{l}{v}$.

Dla cząstek brownowskich ponadto mamy jeszcze czas związany z dyfuzją (D oznacza współczynnik dyfuzji)

- na odległość promienia cząstki $\tau_B = \frac{a^2}{D}$,
- na średnią odległość pomiędzy cząstkami $\tau_{Bl} = \frac{l^2}{D}$.

Miarą stosunku przemieszczenia cząstki na skutek przepływu do przemieszczenia na skutek dyfuzji jest liczba Pécleta $Pe = \frac{\tau_B}{\tau_c}$ [10]. Liczba Pe bliska zeru oznacza układ zdominowany przez dyfuzję, natomiast dla wielkich liczb Pe układ zdominowany jest przez adwekcję.

1.3 Równania opisujące ruch płynu

Układ równań opisujący dynamikę płynu jednoskładnikowego jako ośrodka ciągłego składa się z trzech praw zachowania [11]: prawa zachowania masy, prawa zachowania pędu oraz prawa zachowania energii. Punktem wspólnym dla wypisania praw zachowania w płynie jest obserwacja, że dla dowolnej ustalonej objętości kontrolnej \mathcal{V} o brzegu \mathcal{A} i pewnej wielkości intensywnej θ zachodzi

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} \theta dV = - \int_{\mathcal{A}} \theta \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{\mathcal{V}} Q dV, \quad (1.1)$$

gdzie $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ jest prędkością płynu. Całka po lewej stronie oznacza całkowitą zmianę wielkości θ w czasie w objętości kontrolnej, pierwsza całka po prawej stronie oznacza napływ przez ścianki na skutek unoszenia przez płyn (wektor \mathbf{n} jest skierowany na zewnątrz objętości kontrolnej), natomiast ostatni człon po prawej oznacza wkład od źródeł objętościowych. Korzystając z twierdzenia Ostrogradskiego-Gaussa i faktu, że równanie 1.1 zachodzi dla każdej objętości, prawo to można przepisać w postaci różniczkowej

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \nabla \cdot (\theta \mathbf{v}) = Q. \quad (1.2)$$

1.3.1 Prawo zachowania masy

Prawo zachowania masy opisuje zmianę gęstości $\rho(\mathbf{x}, t)$ w przepływie. Nazywa się je również równaniem ciągłości i jest postaci

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (1.3)$$

Do wypisania praw zachowania w dynamice płynów często wykorzystuje się tak zwaną pochodną substancjalną

$$\frac{D(\cdot)}{Dt} = \frac{\partial(\cdot)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla(\cdot), \quad (1.4)$$

która zdefiniowana jest tak, aby opisywać zmianę pewnej wielkości w objętości elementarnej płynu unoszonej w przepływie [12, 13]. Przy użyciu pochodnej substancjalnej równanie ciągłości można zapisać jako

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1.5)$$

Dla płynu nieściśliwego $\frac{D\rho}{Dt} = 0$ i prawo zachowania masy przybiera postać

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (1.6)$$

1.3.2 Prawo zachowania pędu

Zasada zachowania pędu w płynie jest postaci

$$\rho \frac{\partial (\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f}, \quad (1.7)$$

gdzie $\boldsymbol{\sigma}$ oznacza tensor naprężeń, natomiast \mathbf{f} gęstość objętościową sił na jednostkę masy. Tensor naprężeń opisuje transfer pędu na skutek działania płynu na powierzchnię objętości elementarnej

$$\int_{\mathcal{A}} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} dA. \quad (1.8)$$

W zależności od materiału, tensor naprężeń może przyjmować różną formę w funkcji stanu płynu. W najprostszym przypadku - nieściśliwej cieczy newtonowskiej zakłada się, że tensor naprężeń jest proporcjonalny do tensora gradientu prędkości [12, 14]

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) - \frac{1}{3} \mathbf{1} \text{Tr} (\nabla \mathbf{v}) \quad (1.9)$$

i jest postaci

$$\boldsymbol{\sigma} = -\mathbf{1}p + 2\eta \mathbf{E}. \quad (1.10)$$

Pierwszy wyraz po prawej stronie równania oznacza ciśnienie płynu, $\mathbf{1} = \delta_{ij}$ jest tensorem jednostkowym, a współczynnik proporcjonalności η nosi nazwę lepkości. W przypadku statycznym $\boldsymbol{\sigma} = -\mathbf{1}p$. Wykorzystując prawo zachowania masy i pochodną substancjalną, prawo zachowania pędu można zapisać jako

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f}. \quad (1.11)$$

1.3.3 Równanie Stokesa

Dalsze rozważania ograniczają się do nieściśliwej cieczy Newtonowskiej. Podstawiając założenia nieściśliwości i newtonowskości cieczy do zasady zachowania pędu oraz przepisując wniosek z prawa zachowania masy, w rezultacie otrzymuje się równania Naviera-Stokesa dla nieściśliwego płynu newtonowskiego

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{f}, \quad (1.12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (1.13)$$

Ten skomplikowany nieliniowy układ równań podlega dalszemu uproszczeniu w przypadku, gdy liczba Reynoldsa

$$\text{Re} = \frac{\rho V L}{\eta} \ll 1, \quad (1.14)$$

gdzie L jest charakterystycznym dla przepływu rozmiarem, V charakterystyczną prędkością przepływu, a ρ oznacza gęstość cieczy. Wtedy człony odpowiadające ze efekty inercjalne oraz nieliniowe $\rho (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ w równaniu Naviera-Stokesa są małe i pomija się je.

Lepkość wody w temperaturze pokojowej wynosi około $10^{-3} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}} \right]$, a gęstość wody to około $1000 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$. Niech zawiesina znajduje się w przepływie ścinającym $\mathbf{v} = (z\dot{\gamma}, 0, 0)$, gdzie $\dot{\gamma}$ jest tempem ścinania. Eksperymentalnie osiągane tempa ścinania wynoszą $\dot{\gamma} < 10000 \text{ [s}^{-1}\text{]}$, natomiast w eksperymentach, gdzie zawiesiny poddane są długotrwałemu działaniu przepływu ścinającego zwykle $\dot{\gamma} < 100 \text{ [s}^{-1}\text{]}$. Niech cząstki pewnej zawiesiny będą oddalone od siebie na średnią odległość $l = 10\mu\text{m}$. Wtedy liczba

$$\text{Re} = \frac{\rho l^2 \dot{\gamma}}{\eta} = 10^{-4} \times \dot{\gamma} < 1, \quad (1.15)$$

Człon $\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$ pomija się, ponieważ charakterystyczny czas lepkiej relaksacji pola prędkości $\tau_\eta = l^2 \frac{\rho}{\eta}$ na odległość l , jest dużo mniejszy niż pozostałe dwie skale czasu w zagadnieniu: czas brownowski τ_B i czas unoszenia przez przepływ τ_c . Dla kilku różnych wartości promienia cząstki a i charakterystycznej odległości pomiędzy cząstkami $l = 10a$, wartości czasów relaksacji zebrane są w tabeli 1.1. Odległość $l = 10a$ odpowiada równomiernemu rozmieszczeniu kul w przestrzeni o ułamku objętościowym $\phi \approx 0.004$, co oznacza, że pole prędkości płynu relaksuje na odległości porównywalnej z odległością pomiędzy cząstkami.

$a[\text{nm}]$	$\tau_\eta \text{ [s]} (l = 10a)$	$\tau_B \text{ [s]}$	$\tau_c \text{ [s]} (v = a\dot{\gamma}, \dot{\gamma} = 10^3 \text{ [s}^{-1}\text{)})$
1	10^{-10}	4×10^{-9}	10^{-3}
10	10^{-8}	4×10^{-6}	10^{-3}
100	10^{-6}	4×10^{-3}	10^{-3}
1000	10^{-4}	4	10^{-3}

Tabela 1.1: Charakterystyczne skale czasowe dla zawiesiny w przepływie ścinającym.

W rezultacie pomijając części: nieliniową i zależną od czasu, otrzymuje się równania Stokesa

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p + \rho \mathbf{f} = 0, \quad (1.16)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (1.17)$$

Funkcję, która zadaje rozkład prędkości płynu w każdym punkcie, na skutek działania siły skoncentrowanej w dowolnym punkcie płynu, nazywa się rozwiązaniem podstawowym. Inaczej jest to funkcja Greena dla pola prędkości opisanego równaniem Stokesa. W nieskończonej przestrzeni, całkowicie wypełnionej płynem rozwiązaniem podstawowym równań Stokesa dla prędkości jest tensor Oseena

$$\mathbf{T}_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta r} (\mathbf{1} + \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}). \quad (1.18)$$

W niniejszym doktoracie rozważane są układy, które znajdują się wewnątrz próbki, a pomijane są wszelkie efekty związane ze skończonym układem. Z powodu ograniczonych możliwości obliczeniowych nieskończone układy modelowane są przy pomocy periodycznych warunków brzegowych, dla których odpowiednikiem tensora Oseena jest tensor Hasimoto [15].

1.3.4 Prawo zachowania energii

Zakładając, że lokalnie płyn znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, można wypisać prawo zachowania energii wewnętrznej u płynu

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla u \right) = 2\mu \mathbf{e} : \mathbf{e} + \nabla \cdot (k \nabla T), \quad (1.19)$$

gdzie $\mathbf{A} : \mathbf{B} = A_{ij}B_{ij}$ jest podwójnym zwiężeniem, natomiast ostatni wyraz po prawej stronie równania oznacza dyfuzyjny transport ciepła ze współczynnikiem przewodnictwa k . Na podstawie równania stanu i energii wewnętrznej można wyznaczyć lokalną temperaturę, która może wpływać na takie własności jak lepkość, gęstość czy przewodnictwo cieplne. Z analizy wymiarowej wynika, że na rozważanych skalach odległości i prędkości układ jest w stanie równowagi termicznej. Niech charakterystyczna skala czasu wynosi τ , zmiana energii wewnętrznej na charakterystycznej skali odległości $\Delta_x u$, na charakterystycznej skali czasu $\Delta_t u$, a zmiana temperatury ΔT , wtedy z prawa zachowania energii daje zależność

$$\frac{\rho \Delta_t u}{\tau} + \frac{\rho V \Delta_x u}{L} = \frac{2\mu V^2}{L^2} + \frac{k \Delta T}{L^2}. \quad (1.20)$$

Po podzieleniu obustronnie przez k/L^2 oraz podstawieniu charakterystycznej prędkości związanej z przepływem ścinającym $V = L\dot{\gamma}$ równanie przyjmuje postać

$$\frac{\rho L^2 \Delta_t u}{k\tau} + \frac{\rho L^2 \dot{\gamma} \Delta_x u}{k} = \frac{2\mu L^2 \dot{\gamma}^2}{k} + \Delta T. \quad (1.21)$$

Przewodnictwo cieplne wody wynosi około $k = 0.6 \left[\frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{m}^3\text{K}} \right]$. Podstawiając lepkość i gęstość wody w temperaturze pokojowej oraz wysokie tempo ścinania $1000 \text{ [s}^{-1}\text{]}$, można przepisać

$$\left(1666 \frac{\Delta_t u}{\tau} + 1666 \frac{\Delta_x u}{\dot{\gamma}^{-1}} - 3333 \right) \times L^2 = \Delta T. \quad (1.22)$$

Dla układu izolowanego termicznie, w którym ilość materii się nie zmienia $\Delta u \approx 0$. Oznacza to, że układ na małych skalach przestrzennych $L < 10^{-2} \text{ [m]}$ jest izotermiczny.

$$\Delta T \approx 0. \quad (1.23)$$

Oszacowanie to należy konfrontować z wynikami doświadczalnymi, ponieważ zdarza się, że układy doświadczalne mają rozmiary większe. Pojawiać się mogą wtedy dodatkowe efekty związane z niejednorodną temperaturą.

1.4 Przepływy i pola zewnętrzne

Na zawieszinę działać można bezpośrednio poprzez przyłożenia mechanicznych sił do płynu, na skutek oddziaływania na brzegi płynu na przykład poprzez ruch ścianek lub zadanie gradientu ciśnienia. Oprócz oddziaływania mechanicznego z płynem możemy oddziaływać objętościowo poprzez siły elektromagnetyczne i grawitacyjne. W reżimie stokesowskim dowolny rozkład sił w płynie natychmiastowo ustala przepływ - pole prędkości płynu i ciśnienia, ponieważ w równaniach Stokesa nie ma zależności od czasu.

Najprostszą nietrywialną klasę przepływów stanowią przepływy liniowe

$$\mathbf{v} = \mathbf{K}_\infty \cdot \mathbf{x}, \quad (1.24)$$

gdzie \mathbf{K}_∞ jest macierzą o stałych współczynnikach. Przepływ ścinający $\mathbf{v} = (z\dot{\gamma}, 0, 0)$ (patrz rozdział 1.3.3) posiada macierz

$$\mathbf{K}_\infty = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.25)$$

Symetryczna część tensora gradientu prędkości $\mathbf{E}_\infty = \frac{\nabla\mathbf{v}+(\nabla\mathbf{v})^T}{2}$ dla przepływu ścinającego wynosi

$$\mathbf{E}_\infty = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma}/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.26)$$

Wirowość pola przepływu $\boldsymbol{\omega}_\infty = \frac{1}{2}\nabla \times \mathbf{v} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\epsilon} : \mathbf{K}_\infty$, gdzie $\boldsymbol{\epsilon}$ jest tensorem antysymetrycznym trzeciego rzędu. Równoważnie $\omega_{\infty,i} = \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\nabla_j v_k$. W przypadku przepływu ścinającego

$$\boldsymbol{\omega}_\infty = \begin{bmatrix} 0 \\ \dot{\gamma}/2 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (1.27)$$

Przepływ ścinający można zapisać w postaci sumy przepływu rotującego i przepływu rozciągającego w płaszczyźnie przepływu ścinającego

$$\mathbf{K}_\infty \cdot \mathbf{r} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\gamma}x \end{bmatrix} = \mathbf{E}_\infty \cdot \mathbf{x} + \boldsymbol{\omega}_\infty \times \mathbf{x} = \begin{bmatrix} \frac{\dot{\gamma}}{2}z \\ 0 \\ \frac{\dot{\gamma}}{2}x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\frac{\dot{\gamma}}{2}z \\ 0 \\ \frac{\dot{\gamma}}{2}x \end{bmatrix} \quad (1.28)$$

Bezwymiarowa liczba Pécleta dla kuli o promieniu a w przepływie ścinającym wynosi

$$\text{Pe} = \frac{va}{D_0} = \frac{\dot{\gamma}a^2}{D_0} = \dot{\gamma} \frac{6\pi\eta a^3}{k_B T}, \quad (1.29)$$

gdzie współczynnik dyfuzji dla kuli o promieniu a wynosi $D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$. Gdy liczba Pécleta jest mniejsza od 1, to ruch cząstek zdominowany jest przez dyfuzję, natomiast gdy jest większa od 1, to ruch cząstek odbywa się głównie skutkiem unoszenia przez przepływ.

Z działaniem sił zewnętrznych, o ile są dostatecznie silne, wiąże się zmiana struktury zawiesiny. Jeśli czas relaksacji brownowskiej na odległość równą średniej odległości pomiędzy cząstkami jest dużo mniejszy niż charakterystyczny czas związany z unoszeniem przez przepływ $\tau_{Bl} \ll \tau_{cl}$, układ będzie zachowywał się, jakby przepływu nie było. Natomiast gdy $\tau_{Bl} \approx \tau_{cl}$ lub jest od niego większe, zaburzony układ nie zdąży zrelaksować do stanu równowagi. Wtedy występują zmiany struktury i w konsekwencji własności zawiesiny. Zawiesiny mogą wykazywać wiele interesujących zachowań w zależności od budowy i sił wymuszających takich jak

- zeszklenie [16]
- krystalizacja [17]
- dyfuzja kolektywna [18, 19]
- tiksotropia [20, 21]
- sedymentacja [22, 23]
- ferrofluid [3, 24]
- zjawiska elektrokinetyczne [25, 26]

Cząstki w zawieszynie, jeśli nie są naładowane, przyciągają się na małych odległościach i silnie odpychają, gdy cząstki znajdują się zbyt blisko. Gdy są naładowane, dodatkowo występuje odpychanie elektrostatyczne na dużych odległościach. Siła oddziaływania pomiędzy cząsteczkami zależy też od składu rozpuszczalnika. Jeśli rozpuszczalnik zawiera dostateczną ilość soli (jonów), oddziaływania elektrostatyczne są prawie natychmiast ekranowane i w rezultacie otrzymać można potencjał twardych kul. W niniejszej pracy, do modelowania oddziaływania pomiędzy molekułami, zastosowany został obcięty potencjał Lennarda-Jonesa [27]

$$V(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & r \leq 2.5\sigma \\ 0 & 2.5\sigma < r \end{cases}, \quad (1.30)$$

który zakłada, że cząstki są obojętne. Potencjał Lennarda-Jonesa chociaż ma krótki zasięg, jest przyciągający - destabilizuje zawieszinę. Minimum potencjału Lennarda-Jonesa $-\epsilon$ znajduje w punkcie $r = 2^{1/6}\sigma$. Cząstki przemieszczają się głównie w skutek dyfuzji i unoszenia, a dopiero, gdy znajdą się dostatecznie blisko siebie, oddziałują na skutek potencjału Lennarda-Jonesa.

1.5 Siły działające na cząstkę w przepływie

Z potencjałem i siłą unoszenia można związać liczbą bezwymiarową - stosunek siły unoszenia przez przepływ do siły, z jaką cząstki przyciągają się. Dla potencjału Lennarda-Jonesa na odcinku $l \approx \sigma$ cząstka zmienia potencjał o ϵ , więc średnio działa na nią siła ϵ/σ . Jednocześnie siłę pochodzącą od unoszenia przez przepływ można oszacować z prawa Stokesa [14], wykorzystując największą, względną prędkość dwóch stykających się kul $6\pi\eta a \cdot 2a\dot{\gamma}$. Stosunek tych wielkości wynosi:

$$v = \frac{12a^2\sigma\dot{\gamma}\pi\eta}{\epsilon} \quad (1.31)$$

Jeśli liczba ta jest mała, przepływ nie będzie rozrywał agregatów, natomiast gdy ta liczba będzie większa lub równa 1 to przepływ w istotny sposób będzie ograniczał tempo agregację cząstek.

Część agregatów przybiera formę fibryli (włókien), a nie kulistych lub fraktalnych struktur. Na podstawie długości sztywności $P = \frac{EI}{k_B T}$, gdzie E jest modułem Younga, a I geometrycznym momentem bezwładności przekroju, można wyznaczyć, czy fibryl w przepływie ścinającym będzie poruszać się jak ciało sztywne, czy też jak giętka witka. Sztywność na zginanie wiąże się z długością sztywności [28]

$$\kappa = \frac{Pk_B T}{L}, \quad (1.32)$$

gdzie L oznacza długość fibryla. Moment zginający dla pręta w przepływie ścinającym można oszacować jako [29]

$$\mathcal{B} = \dot{\gamma}\zeta_s^r = \frac{\pi\eta L^3\dot{\gamma}}{3\ln(L/d)}, \quad (1.33)$$

gdzie ζ_s^r jest współczynnikiem tarcia pręta [30], a d oznacza średnicę przekroju fibryla przy założeniu długiego, cylindrycznego kształtu. Bezwymiarowa liczba

$$\kappa^* = \frac{3Pk_B T \ln(L/d)}{\dot{\gamma}L^4\pi\eta} \quad (1.34)$$

określa, czy fibryl będzie zginał się w przepływie o zadanej sile. Jeśli liczba ta jest rzędu 1 lub większa, to polimer będzie poruszał się jak ciało sztywne [29, 31, 32].

Zakładając model elastyczny fibryła, można oszacować naprężenia wewnątrz swobodnego włókna, które poddawane jest momentowi zginającemu.

$$\sigma_b = \frac{Ey}{R} \quad (1.35)$$

gdzie σ_b jest naprężeniem, R promieniem krzywizny wygięcia, natomiast y oznacza odległość, w której mierzone jest naprężenia, od osi włókna. Promień krzywizny możemy oszacować jako

$$R = \frac{EI}{\mathcal{B}}, \quad (1.36)$$

gdzie $I = \frac{\pi}{64}d^4$ jest drugim geometrycznym momentem bezwładności koła (przekroju poprzecznego ciała o kształcie walca) a \mathcal{B} jest momentem zginającym włókno. Odległość, w której występuje największe naprężenie to $y = d/2$. Ostatecznie

$$\sigma_b = \frac{d\mathcal{B}}{2I} = \dot{\gamma}\eta \frac{16}{3} \frac{(L/d)^3}{\ln(L/d)}. \quad (1.37)$$

Oszacowanie naprężeń wewnątrz włókna pozwoli ocenić, czy prawdopodobne jest, żeby fibryle łamały się pod wpływem przepływu ścinającego.

Maksymalne naprężenia wewnątrz pręta znajdującego się w przepływie można obliczyć korzystając z teorii hydrodynamicznej dla ciał o wydłużonym kształcie [30, 33]. Tarcie wzdłuż pręta w przepływie rozciągającym $\mathbf{v} = (-\dot{\gamma}x/2, -\dot{\gamma}y/2, \dot{\gamma}z)$ wynosi

$$\zeta_s^{\parallel} = \frac{2\pi\eta}{\ln(L/d)}. \quad (1.38)$$

Siła działająca na element pręta o długości dz , odległy o z od środka pręta będącego również środkiem układu współrzędnych wynosi

$$\zeta_s^{\parallel} \frac{\dot{\gamma}}{2} z dz = \frac{2\pi\eta}{\ln(L/d)} \frac{\dot{\gamma}}{2} z dz. \quad (1.39)$$

Następnie wyznaczyć można maksymalną siłę działającą na włókno, która jest zlokalizowana dokładnie w połowie fibryła

$$F_z = \frac{2\pi\eta}{\ln(L/d)} \frac{\dot{\gamma}}{4} \left(\frac{L}{2}\right)^2. \quad (1.40)$$

Związane z nią maksymalne naprężenie wynosi zatem

$$\sigma_{zz} = \frac{4F_z}{\pi d^2} = \frac{\eta}{\ln(L/d)} \frac{\dot{\gamma}}{2} \left(\frac{L}{d}\right)^2. \quad (1.41)$$

W zawieszynie cząstki sztywne poruszają się nie tylko translacyjnymi, ale także rotacyjnymi ruchami Browna. W zawieszynie nieoddziałujących cząstek bez przepływu pojedyncza cząstka przypadkowo odwiedza wszystkie kierunki w przestrzeni z równym prawdopodobieństwem. Przepływ zewnętrzny wprowadza odchylenie od niezaburzonej trajektorii brownowskiej [30]. Miarą tego zaburzenia jest rotacyjna liczba Pécleta

$$\text{Pe}_r = \frac{\dot{\gamma}}{D_r}, \quad (1.42)$$

gdzie $D_r = (k_B T)/\zeta_s^r$ jest rotacyjnym współczynnikiem dyfuzji. Jeśli rotacyjna liczba Pe jest mała w porównaniu z 1, to rozkład jest niewiele odchylony od anizotropowego.

1.6 Agregacja polimerów

1.6.1 Proces agregacji

Agregacja to tworzenie się coraz większych klastrów złożonych z początkowo rozproszonych cząstek. Mechanizm agregacji zazwyczaj wygląda następująco. Cząstki w zawieszynie poruszają się brownowsko lub na skutek sił zewnętrznych, lub oddziaływań pomiędzy sobą. W rezultacie raz na jakiś czas cząstki zbliżają się do siebie. Jeśli istnieją między nimi siły przyciągania, które mogą być różnej natury, na przykład elektrostatycznej lub entropowej [18], to cząstki oddalą się od siebie jedynie na skutek silniejszych niż potencjał fluktuacji termicznych lub sił unoszenia przez przepływ. Agregujące cząstki tworzą coraz większe klastry, które mogą tworzyć widoczny gołym okiem osad lub płatki (flokulacja) [18]. W badaniu zawiesin jest to często zjawisko niepożądane, nazywane również destabilizacją zawiesiny. Badając koloidy wykonano duży wysiłek, by zrozumieć jak, je stabilizować [18, 34, 35, 36] Zawiesiny mogą być stabilizowane elektrostatycznie - poprzez dodawanie jonów lub mechanicznie - poprzez przyczepianie na powierzchni cząstek koloidu polimerów, które nie pozwalają się zbliżyć cząstkom do siebie. Proces agregacji dokonuje się w czasie minut, godzin lub dni, a więc na skalach czasowych wiele rzędów wielkości większych niż skale molekularne (patrz rozdział 1.2). Skale przestrzenne naczyń lub pojedynczych płatków wytraconych z zawiesiny są rozmiarów makroskopowych, a więc również rzędy wielkości większych niż rozmiary cząstek zawiesiny.

Agregacja jest przedmiotem zainteresowania wielu gałęzi fizyki, chemii i biologii. W wielu praktycznych zastosowaniach kontrolowana agregacja cząsteczek zawiesiny jest konieczna, na przykład w oddzielaniu cząstek zawiesiny od płynu lub w produkcji materiałów z dobrze określoną morfologią.

Zaburzona agregacja białek w warunkach fizjologicznych towarzyszy kilku ludzkim chorobom takim jak choroba Alzheimera, choroba Parkinsona, choroba prionowa czy amyloidoza. W przypadku pierwszych trzech, odkładanie się patologicznych złogów (agregatów) jednego tylko typu białek następuje mózgu towarzysząc jego degeneracji. Wciąż przedmiotem dyskusji jest czy to same złogi są toksyczne, czy któraś z form cząstek pojawiająca się w procesie agregacji. Pacjenci z zaawansowaną chorobą Alzheimera mogą mieć w mózgu całkowitą masę złogów wynoszącą ponad jeden kilogram. Amyloidozie towarzyszy odkładanie się złogów β -amyloidowych w stawach chorego. Powodują one znaczny ból w trakcie ruchu. W każdym przypadku podstawowe i ilościowe zrozumienie procesu agregacji jest pożądane.

Eksperymenty na polimerach i biopolimerach są często wykonywane w przepływie hydrodynamicznym, który nie tylko przyspiesza agregację, lecz czasem w ogóle ją umożliwia [37]. Przepływ jest także wykorzystywany do kontroli maksymalnego rozmiaru klastra, ponieważ potrafi rozrywać duże agregaty [38, 39], podobnie jak sonikacja. Jednak w wielu aspektach to, jak i dlaczego przepływ zmienia agregację, wciąż jest przedmiotem dyskusji.

1.6.2 Metody eksperymentalne

Istnieje kilka zupełnie różnych technik badania postępu procesu agregacji w koloidzie, z których każda ma swoje charakterystyczne cechy. Eksperymenty z rozpraszaniem światła [40, 41] pozwalają na oszacowanie średniego promienia żyracji oraz rozkładu rozmiaru cząstek. Wymagają one wysokiej przejrzystości koloidu oraz dostatecznie dużych rozmiarów naczyń, aby pozwolić światłu doświadczyć odpowiedniej liczby rozproszeń. Dodatkowo w przypadku zawiesin polidispersyjnych potrzebna jest bardzo trudna i szczegółowa analiza danych, którą trzeba przeprowadzić, by poprawnie zinterpretować wyniki doświadczeń. Zaletą eksperymentów rozproszeniowych jest możliwość przeprowadzenia ich w trakcie trwania agregacji.

Mikroskop elektronowy [42, 43] i sił atomowych [44] pozwalają na precyzyjne zbadanie morfologii próbki pobranej z koloidu. Pobraną próbkę deponuje się na powierzchni substratu i dopiero wtedy dokonuje pomiaru. Oznacza to, że podczas pomiarów próbka znajduje się w środowisku znacząco innym od wnętrza koloidu. Może mieć to istotny wpływ na pomiar. Fibrylizację próbki można zbadać również w eksperymentach fluorescencyjnych. Wymagają one dodania substancji chemicznych lub modyfikowania chemicznego cząstek zawiesiny, co może wpływać zarówno na same cząstki, jak i na proces agregacji. Najczęściej do próbki dodaje się cząsteczki tioflawiny-T (ThT), która w pobliżu fibryli zmienia swoją konformację i staje się źródłem fluorescencji [45]. Jednak wciąż nie ma standardowych procedur pomiaru fluorescencji, co więcej, nie jest dokładnie przebadany mechanizm fluorescencji ThT w kontekście procesu agregacji. Nie wiadomo na przykład, jaka jest zależność pomiędzy ilością fibryli, liczbą adsorbowanych cząstek ThT a fluorescencją. Powszechnie przyjmuje się związek proporcjonalny pomiędzy ilością fibryli w zawieszynie a fluorescencją próbki [37].

typ cząstki	a [nm] (R_g)	masa molowa [kDa]	Pe	ϕ ułamek objętościowy
amyloid- β_{40}	0.9	4.3	3e-07	4.3e-05 [37]
α -synukleina	4	14.5	2.6e-05	1.1e-02 [46]
insulina wołowa	1.16	5.7	6.4e-07	6.9e-03[47, 42], 1.4e-04[48]
β -laktoglobulina	1.8	18.4	2.4e-06	5.4e-03[44], 1.8e-02[49]
1000-oligomer amyloid- β_{40} ¹	9	4300	3e-04	4.3e-05 [37]
polistyren	21.5		0.02-20.0	0.02-0.12 [50]
lateks	190		0-1.4	1e-05 [51]
lateks	405		0-3.4	1e-06-1e-05 [52]

Tabela 1.2: Wielkości związane z ruchem translacyjnych monomerów w eksperymentach z agregacją białek

Typowa temperatura, w której przeprowadza się eksperymenty z agregacją to około 300K [37], co dla białek jest uzasadnione fizjologicznie. W tabeli 1.2 zostały zebrane charakterystyczne rozmiary cząstek, na których przeprowadzane są eksperymenty agregacji w przepływie. Każdej z substancji towarzyszy, oprócz rozmiaru, liczba Pe obliczona dla tempa ścinania $\dot{\gamma} = 100[1/s]$, oraz ułamek objętościowy zastosowany w poszczególnych eksperymentach. Zazwyczaj jest on mały, ponieważ wtedy proces agregacji przebiega wolniej.

W eksperymentach [37], [44] przy tempie $\dot{\gamma} = 300[1/s]$ nie obserwuje się już tworzenia fibryli, więc podejrzewa się, że jest ono już zbyt silne, by agregaty się tworzyły. Liczby Pe są bardzo małe dla pojedynczych monomerów białek. Przy założeniu, że agregat jest jednorodną kulą o promieniu wynikającym z całkowitej masy budujących go monomerów, liczba Pe rośnie liniowo z liczbą monomerów. Wiadomo, że agregaty, które poprzedzają tworzenie się fibryli mogą składać się z setek monomerów [53, 54, 55, 56], jednak wciąż wpływ unoszenia w porównaniu z dyfuzją jest pomijalny dla globularnych agregatów.

Fibryle, które tworzą się z monomerów, powstają w dwóch etapach [57]: najpierw z monomerów tworzą się oligomery, których struktura nie jest dobrze określona, a rozmiar typowo sięga 10-20 nm. Następnie oligomery agregują w fibryle. Pojedynczy fibryl zbudowany jest z wysoce uporządkowanych struktur β -katek ułożonych jedna nad drugą wzdłuż włókna. Typowy promień przekroju poprzecznego fibryli jest w przybliżeniu równy rozmiarowi oligomerów, natomiast ich długość może dochodzić do mikrometrów [47]. Niezwykła jest sztywność fibryli - ich długość sztywności P , choć jest zależna od na przykład początkowego stężenia białka,

¹Zakładam, że oligomer złożony z 1000 monomerów amyloidu- β_{40} jest kulą o stałej gęstości

typowo jest rzędu mikrometrów [58, 49, 59]. W warunkach wysokiego stężenia początkowego białka, długość sztywności może spaść nawet do 100 nanometrów [60]. β -amyloidy mogą być bardzo wytrzymałe. Naprężenia, przy których pękają, zostały zmierzone i wynoszą $\sigma_c = 0.6$ GPa[59], co jest porównywalne ze stałą. Fibryle mogą tworzyć jeszcze większe struktury - sieci lub „kołtuny” [47].

długość fibryli L [nm]	κ^* (równanie (1.34))	Pe_r (równanie (1.42))	$\frac{\sigma_b}{\sigma_c}$	$\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_c}$
100	1e+4	1e-2	3e-7	3e-9
500	27	0.7	2e-5	5e-8
1000	2	4.9	2e-4	1e-7
2000	0.14	34	1e-3	6e-7

Tabela 1.3: Wielkości związane z ruchem obrotowym fibryli β -amyloidów o długości sztywności $P = 10\mu\text{m}$ i szerokości $P = 10\text{nm}$ w eksperymentach z agregacją ($\dot{\gamma} = 100$ [1/s]).

Z tabeli 1.3 można odczytać, że fibryle poruszają się ruchem ciała sztywnego [29] oraz, że ich orientacja w przestrzeni przestaje być izotropowa, dopiero gdy osiągają długość rzędu mikrometrów. Oszacowanie stosunku maksymalnego naprężenia, które występuje w fibrylu do maksymalnego naprężenia, które fibryl może wytrzymać, na skutek zginania w przepływie, znajduje się w czwartej kolumnie tabeli 1.3. W piątej kolumnie znajduje się stosunek maksymalnego naprężenia działającego wzdłuż osi fibryla do naprężenia krytycznego. Na podstawie modelu fibryla jako pręta elastycznego mało prawdopodobne jest, żeby fibryle łamały się w przepływie. Jeszcze mniej prawdopodobne od łamania się włókien jest, by włókna były rozrywane przez przepływ. W warunkach fizjologicznych istnieją miejsca, gdzie tempa ścinania są ekstremalnie wysokie, W naczyniach włosowatych mogą być one nawet o kilka rzędów wielkości większe od przedstawionych w tabeli i tych, które spotyka się w eksperymentach z agregacją białek do fibryli. Są to przepływy wystarczające silne, by rozrywać białka na tyle skutecznie, że istnieje mechanizm tamowania krwotoków oparty o to zjawisko [61].

Rozdział 2

Dynamika cieczy złożonej

W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wyniki dotyczące oddziaływań hydrodynamicznych, które będą intensywnie wykorzystywane w dalszej części doktoratu, zarówno w obliczeniach numerycznych jak i w wyprowadzeniach teoretycznych.

W świecie dynamiki Stokesa prędkości ruchu cząstek są proporcjonalne do sił działających na nie. Związek pomiędzy nimi definiuje tensor - tak zwaną macierz mobilności. Postać macierzy mobilności zależy od chwilowego położenia wszystkich cząstek w układzie. Zawiera ona kompletną informację o oddziaływaniach hydrodynamicznych. Dla niektórych układów, na przykład twardych kul, wiadomo w jaki sposób numerycznie z dowolną dokładnością obliczyć macierz mobilności. Ze względu na wielociałową naturę oddziaływań hydrodynamicznych jest to procedura bardzo kosztowna obliczeniowo - zbyt kosztowna, by używać jej w symulacjach dynamiki brownowskiej dla potrzeb biologicznych lub technologicznych. Dlatego wprowadza się rozmaite przybliżenia, które pozwalają znacznie skrócić czas obliczeń kosztem dokładności.

Przybliżeniem najpowszechniej obecnie stosowanym, jako kompromis pomiędzy czasem obliczeniowym a dokładnością, jest przybliżenie Rotne-Pragera-Yamakawy. Istotą jest dwuciałowość - każda cząstka oddziałuje z pozostałymi cząstkami w parach oraz fakt, że ogranicza się jedynie do oddziaływań jednokrotnych. Jeśli poruszyć pierwszą cząstkę z pary, to przepływ przez nią wywołany poruszy cząstkę drugą. Następnie to poruszenie drugiej cząstki wywoła kolejne zaburzenie pola prędkości, które poruszy cząstkę pierwszą i tak nieskończoną ilość razy. Jednokrotność oznacza, że uwzględnia się tylko pierwsze zaburzenie a wpływ kolejnych „odbić” pomija.

Zaletą przybliżenia Rotne-Pragera-Yamakawy jest dodatnia określoność macierzy mobilności. To szczególnie ważne dla symulacji dynamiki brownowskiej, gdzie jednym z podstawowych elementów jest obliczanie pierwiastka z macierzy mobilności. Pierwiastek z macierzy mobilności pozwala wylosować przypadkowe ruchy cząstek tak, by ich korelacje były wyznaczone przez oddziaływania hydrodynamiczne (patrz rozdział 3.4.2), co pozwala na spełnienie twierdzenia fluktuacyjno-dyssypacyjnego.

W literaturze znaleźć można wyrażenia na obliczenia macierzy mobilności w ramach przybliżenia Rotne-Pragera-Yamakawy dla kul o różnym rozmiarze, które nie przekrywają się. Znane są także wyrażenia na macierz mobilności dla przekrywających się kul o równym promieniu, dla translacyjnych stopni swobody. W niniejszej pracy wyprowadzono postać macierzy mobilności w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy dla przekrywających się kul o różnych promieniach w przypadku translacyjnych, rotacyjnych i dipolowych stopni swobody. Zachodzące na siebie kule są szczególnie istotne w modelowaniu makromolekuł, gdyż pozwalają na przybliżanie skomplikowanych kształtów rzeczywistych cząstek poprzez układ kul o różnych promieniach. Poza tym, możliwość obliczania macierzy mobilności dla przekrywa-

jących się kul jest istotna z technicznego punktu widzenia. W symulacjach o dyskretnym kroku czasowym zdarza się, że kule zachodzą na siebie. Jeśli nie można poprawnie wyznaczyć macierzy mobilności, to należy taki krok odrzucić i wykonać następny tak, żeby cząstki nie nachodziły na siebie. Jest wiele technik, które służą do zapobiegania przekrywaniom się cząstek ale wszystkie, z wyjątkiem adaptacyjnego kroku czasowego, są „sztuczkami” numerycznymi. Gdy przekrywanie się kul jest dopuszczalne, można zarzucić wykrywanie przekrywania się kul i procedury pokonywania tej przeszkody w każdym kroku czasowym. Jeśli spontanicznie cząstki najdą na siebie, wyprowadzane są z tej konfiguracji w kolejnym kroku czasowym na skutek oddziaływań odpychających.

Rozdział ten jest usystematyzowaniem i przedstawieniem najważniejszych wyników zebranych w trzech publikacjach [62, 63, 64], których autor rozprawy jest współautorem.

2.1 Oddziaływania hydrodynamiczne

Z liniowości równań Stokesa wynika, że siły oraz momenty sił wywierane na płyn przez cząstki (\mathcal{F}_j i \mathcal{T}_j) zależą liniowo od prędkości liniowych i obrotowych cząstek zawiesiny (\mathbf{U}_i , $\boldsymbol{\Omega}_i$). Ten związek jest definicją macierzy tarcia ζ

$$\begin{pmatrix} \mathcal{F}_j \\ \mathcal{T}_j \end{pmatrix} = - \sum_i \begin{pmatrix} \zeta_{ji}^{tt} & \zeta_{ji}^{tr} & \zeta_{ji}^{td} \\ \zeta_{ji}^{rt} & \zeta_{ji}^{rr} & \zeta_{ji}^{rd} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{v}_\infty(\mathbf{R}_i) - \mathbf{U}_i \\ \boldsymbol{\omega}_\infty(\mathbf{R}_i) - \boldsymbol{\Omega}_i \\ \mathbf{E}_\infty \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

gdzie ζ^{pq} (z $p = t, r$ i $q = t, r, d$) są tensorami we współrzędnych kartezjańskich, a dolny indeks t, r i d oznacza odpowiednio składowe translacyjne, rotacyjne i dipolowe. Tensor \mathbf{E}_∞ jest symetryczną częścią tensora \mathbf{K}_∞ a $\boldsymbol{\omega}_\infty$ jest wirowością zewnętrznego przepływu (patrz rozdział 1.4). W końcu, \mathbf{R}_i oznacza położenie cząstki i . Relacja odwrotna, która wyznacza prędkości cząstek poruszających się pod wpływem zewnętrznych sił/momentów sił w zewnętrznym przepływie $\mathbf{v}_\infty = \mathbf{K}_\infty \cdot \mathbf{r}$, nazywa się zagadnieniem mobilności. Jest postaci [65]

$$\begin{pmatrix} \mathbf{U}_i \\ \boldsymbol{\Omega}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{v}_\infty(\mathbf{R}_i) \\ \boldsymbol{\omega}_\infty(\mathbf{R}_i) \end{pmatrix} + \sum_j \left[\begin{pmatrix} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} & \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tr} \\ \boldsymbol{\mu}_{ij}^{rt} & \boldsymbol{\mu}_{ij}^{rr} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathcal{F}_j \\ \mathcal{T}_j \end{pmatrix} \right] + \sum_j \begin{pmatrix} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{td} \\ \boldsymbol{\mu}_{ij}^{rd} \end{pmatrix} : \mathbf{E}_\infty. \quad (2.2)$$

Wkład do prędkości \mathbf{C}_i^t oraz do prędkości kątowych \mathbf{C}_i^r cząstek, pochodzący od zaburzenia przepływu ścinającego, definiuje się jako zsumowane elementy macierzy mobilności, które zawierają dipolowe stopnie swobody

$$\mathbf{C}_i^t = \sum_j \boldsymbol{\mu}_{ij}^{td}, \quad \mathbf{C}_i^r = \sum_j \boldsymbol{\mu}_{ij}^{rd}. \quad (2.3a)$$

Jednocząstkowa macierz mobilności jest postaci

$$\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt} = \frac{1}{\zeta_i^{tt}} \mathbf{1}, \quad \boldsymbol{\mu}_{ii}^{rr} = \frac{1}{\zeta_i^{rr}} \mathbf{1}, \quad \boldsymbol{\mu}_{ii}^{tr} = \boldsymbol{\mu}_{ii}^{rt} = 0, \quad (2.4)$$

ze współczynnikami tarcia dla sferycznej cząstki $\zeta_i^{tt} = 6\pi\eta a_i$ oraz $\zeta_i^{rr} = 8\pi\eta a_i^3$.

Tensory oddziaływań hydrodynamicznych można obliczyć z dowolną precyzją, wykorzystując na przykład rozwinięcie multipolowe lub metodę całek powierzchniowych [14, 66]. W praktyce dokładne obliczanie macierzy mobilności jest bardzo kosztowne numerycznie, więc wykorzystuje się różne przybliżenia. Najczęściej wykorzystywanym jest przybliżenie Rotne-Pragera-Yamakawy [67, 68]. W następnym rozdziale zostanie przeprowadzona systematycznie

i opisana procedura obliczenia elementów macierzy mobilności dla translacyjnych, rotacyjnych i dipolowych stopni swobody. Jest ona oparta na następującym pomysśle, który szczegółowo zostanie przedstawiony w kolejnym rozdziale: gdy siła (lub moment sił) działa na cząstkę i , to cząstka zaczyna poruszać się, wzbudzając przepływ w otaczającym ją płynie. Wpływ tego zaburzenia na ruch cząstki (j) oblicza się z praw Faxéna [14], które wiążą prędkość cząstki, siłę działającą na cząstkę i pole przepływu, w którym cząstka się znajduje. W ten sposób pomija się nie tylko oddziaływania wielociałowe (pomiędzy trzema lub więcej cząstkami) i wyższe rzędy oddziaływań par (to znaczy nie uwzględnia się wpływu ruchu cząstki j z powrotem na cząstkę i).

Oryginalne rozumowanie zaproponowane przez Rotne i Pragera [67] opiera się na zasadzie wariacyjnej. Poszukiwana jest macierz dyfuzji, która zminimalizuje dyssypację energii w układzie. Najmniejszą możliwą dyssypację otrzymuje się dla prawdziwej macierzy dyfuzji. W rezultacie otrzymane zostało kryterium na konstrukcję funkcji próbnych (przybliżeń) macierzy dyfuzji. Rotne i Prager zaproponowali możliwe proste rozwiązanie, które spełnia kryteria zasady wariacyjnej: naprężenia w dowolnym punkcie płynu są sumą naprężeń pochodzącą od poszczególnych kul. W rezultacie otrzymali znaną postać macierzy mobilności dla translacyjnych stopni swobody.

2.2 Macierze hydrodynamiczne

2.2.1 Macierz mobilności μ

Przepływ spełniający równanie Stokesa wywołany punktowym źródłem siły w pustej przestrzeni jest dany przez tensor Oseena [14] (równanie (1.18)). $\mathbf{T}_0(\mathbf{r})$ jest funkcją Greena dla równania Stokesa, którą można wykorzystać do obliczenia przepływu wokół cząstki, do której przyłożona jest siła lub moment siły. Jeśli na kulę o promieniu a znajdującą się w środku układu współrzędnych działa siła \mathcal{F} lub moment siły \mathcal{T} , to przepływ $\mathbf{v}_0(\mathbf{r})$ powstający poza cząstką można obliczyć jako [14]

$$\mathbf{v}_0(\mathbf{r}) = \left(1 + \frac{a^2}{6}\nabla^2\right)\mathbf{T}_0(\mathbf{r}) \cdot \mathcal{F}, \quad \mathbf{v}_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\nabla \times \mathbf{T}_0(\mathbf{r}_j) \cdot \mathcal{T}. \quad (2.5)$$

Wnętrze kuli porusza się jak bryła sztywna. Pole prędkości można wyznaczyć również w inny sposób. Procedura polega na zastąpieniu kuli gęstością sił indukowanych na powierzchni kuli, które zapewnią ruch płynu wewnątrz obszaru ograniczonego kulą i poza tym obszarem identyczny z przepływem, który wywołuje rzeczywista kula [69, 70]. Translacyjny $\mathbf{v}_0^t(\mathbf{r})$ i rotacyjny $\mathbf{v}_0^r(\mathbf{r})$ przepływ wytworzony przez kulę o promieniu a_j położoną w \mathbf{R}_j , do której przykładamy siłę \mathcal{F}_j lub moment siły \mathcal{T}_j , wyrażone w formie różniczkowej [14] i całkowitej wynoszą

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_0^t(\mathbf{r}) &= \int_{S_j} \mathbf{T}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \frac{\mathcal{F}_j}{4\pi a_j^2} d\sigma' \\ &= \begin{cases} \left(1 + \frac{a_j^2}{6}\nabla^2\right)\mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}_j) \cdot \mathcal{F}_j = \frac{1}{8\pi\eta\rho_j} \left[\left(1 + \frac{a_j^2}{3\rho_j^2}\right)\mathbf{1} + \left(1 - \frac{a_j^2}{\rho_j^2}\right)\hat{\boldsymbol{\rho}}_j\hat{\boldsymbol{\rho}}_j \right] \cdot \mathcal{F}_j, & \rho_j > a_j, \\ \frac{1}{\zeta_j^t}\mathcal{F}_j, & \rho_j \leq a_j, \end{cases} \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{v}_0^r(\mathbf{r}) = \int_{S_j} \mathbf{T}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \frac{3}{8\pi a_j^3} \mathcal{T}_j \times \mathbf{n}' d\sigma' = \begin{cases} \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{T}_0(\rho_j) \cdot \mathcal{T}_j = \frac{1}{8\pi\eta\rho_j^3} \mathcal{T}_j \times \rho_j, & \rho_j > a_j, \\ \frac{1}{\zeta_j^{rr}} \mathcal{T}_j \times \rho_j, & \rho_j \leq a_j, \end{cases} \quad (2.7)$$

gdzie $\rho_j = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j$ jest odległością do środka kuli, \mathbf{r}' oznacza niemią zmienną całkowania, \mathbf{n}' jest jednostkowym wektorem normalnym do powierzchni kuli w punkcie \mathbf{r}' , a \int_{S_j} oznacza całkę po całej powierzchni kuli znajdującej się w punkcie \mathbf{R}_j . Dyskusja równoważności wzoru różniczkowego i całkowego w przypadku translacyjnym znajduje się w dodatku B. W pozostałych przypadkach należy postąpić analogicznie. Rotacja tensora jest zdefiniowana w następujący sposób

$$(\nabla \times \mathbf{T})_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\gamma\zeta} \partial_\gamma \mathbf{T}_{\zeta\beta}. \quad (2.8)$$

gdzie greckie symbole oznaczają współrzędne kartezjańskie.

Prawa Faxéna w postaci różniczkowej [14] lub całkowej, pozwalają wyrazić prędkość \mathbf{U}_i oraz prędkość kątową $\boldsymbol{\Omega}_i$ kuli i o promieniu a_i znajdującej się w zewnętrznym przepływie \mathbf{v}_0 w punkcie \mathbf{R}_i jako

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_i &= \frac{1}{4\pi a_i^2} \int_{S_i} \mathbf{v}_0(\mathbf{r}') d\sigma' = \left(\mathbf{1} + \frac{a_i^2}{6} \nabla^2 \right) \mathbf{v}_0 \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}_i}, \\ \boldsymbol{\Omega}_i &= \frac{3}{8\pi a_i^3} \int_{S_i} \mathbf{n}' \times \mathbf{v}_0(\mathbf{r}') d\sigma' = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}_0 \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}_i}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Całkowanie odbywa się po powierzchni kuli S_i . Podstawiając (2.6,2.7) do równań (2.9), otrzymuje się wkład do prędkości \mathbf{U}'_i oraz prędkości kątowej $\boldsymbol{\Omega}'_i$ kuli i na skutek sił lub momentów sił działających na cząstkę j

$$\begin{aligned} \mathbf{U}'_i &= \frac{1}{4\pi a_i^2} \int_{S_i} \mathbf{v}_0^t(\mathbf{r}') d\sigma' + \frac{1}{4\pi a_i^2} \int_{S_i} \mathbf{v}_0^r(\mathbf{r}') d\sigma' \\ &= \frac{1}{4\pi a_i^2} \int_{S_i} d\sigma' \int_{S_j} d\sigma'' \mathbf{T}_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \cdot \left[\frac{\mathcal{F}}{4\pi a_j^2} + \frac{3}{8\pi a_j^3} \mathcal{T} \times \mathbf{n}'' \right], \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Omega}'_i &= \frac{3}{8\pi a_i^3} \int_{S_i} \mathbf{n}' \times \mathbf{v}_0^t(\mathbf{r}') d\sigma' + \frac{3}{8\pi a_i^3} \int_{S_i} \mathbf{n}' \times \mathbf{v}_0^r(\mathbf{r}') d\sigma' \\ &= \frac{3}{8\pi a_i^3} \int_{S_i} d\sigma' \int_{S_j} d\sigma'' \mathbf{n}' \times \mathbf{T}_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \cdot \left[\frac{\mathcal{F}}{4\pi a_j^2} + \frac{3}{8\pi a_j^3} \mathcal{T} \times \mathbf{n}'' \right]. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Wprowadzone zostaną tensory

$$\mathbf{w}_i^t(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi a_i^2} \mathbf{1} \delta(\rho_j - a_i), \quad \mathbf{w}_i^r(\mathbf{r}) = \frac{3}{8\pi a_i^3} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}}_i \delta(\rho_i - a_i), \quad (2.12)$$

gdzie $(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}}_j)_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{\rho}_{j\gamma}$. Powyższe tensory pomnożone przez siłę $\mathbf{w}^t \cdot \mathcal{F}$ lub moment siły $\mathbf{w}^r \cdot \mathcal{T}$ mają interpretację gęstości sił powierzchniowych na powierzchni kuli indukowanych na skutek siły lub momentu siły działającej na kulę. W dodatku A znajduje się wyprowadzenie tensorów \mathbf{w}^p , $p \in (t, r, d)$ dla translacyjnych, rotacyjnych i dipolowych stopni swobody. Przy użyciu tensorów \mathbf{w}^p zwięźle można wypisać elementy macierzy mobilności

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} = \langle \mathbf{w}_i^t | \mathbf{T}_0 | \mathbf{w}_j^t \rangle, \quad \boldsymbol{\mu}_{ij}^{rr} = \langle \mathbf{w}_i^r | \mathbf{T}_0 | \mathbf{w}_j^r \rangle, \quad \boldsymbol{\mu}_{ij}^{rt} = \langle \mathbf{w}_i^r | \mathbf{T}_0 | \mathbf{w}_j^t \rangle, \quad \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tr} = \langle \mathbf{w}_i^t | \mathbf{T}_0 | \mathbf{w}_j^r \rangle. \quad (2.13)$$

Notacja nawiasowa (bra-ket) zdefiniowana jest następująco

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{pq} = \langle \mathbf{w}_i^p | \mathbf{T}_0 | \mathbf{w}_j^q \rangle = \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' [\mathbf{w}_i^p(\mathbf{r}')]^T \cdot \mathbf{T}_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \cdot \mathbf{w}_j^q(\mathbf{r}''), \quad (2.14)$$

Górny indeks T oznacza transpozycję tensora. Metoda obliczania całek po sferach z równań (2.10)-(2.11) jest zaprezentowana w dodatku B. Całki po sferach są poprawną metodą wyznaczania elementów macierzy mobilności dla dowolnej odległości pomiędzy cząsteczkami. Jednak gdy sfery się nie przekrywają, wykorzystać można wzory różniczkowe, które dają identyczne rezultaty, a są istotnie łatwiejsze do zastosowania (patrz dodatek B). Na tym pomysłe opiera się metoda przedstawiona dokładnie w rozdziale 2.3. Wzory na wszystkie elementy macierzy mobilności w pustej przestrzeni znajdują się w rozdziale C.1.

Jednocząstkowe (diagonalne) elementy macierzy mobilności w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy mogą zostać wyznaczone przez przejście do granicy $R_{ij} \rightarrow 0$ z postaci obliczonych dwucząstkowych (pozadiagonalnych) elementów macierzy mobilności, gdzie $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ jest łącznicą dla cząstek i, j . Przejście graniczne w równaniach (C.1)-(C.2) daje

$$\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt} = \lim_{R_{ij} \rightarrow 0} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} = \frac{1}{\zeta_i^{tt}} \mathbf{1}, \quad \boldsymbol{\mu}_{ii}^{rr} = \lim_{R_{ij} \rightarrow 0} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{rr} = \frac{1}{\zeta_i^{rr}} \mathbf{1}. \quad (2.15)$$

2.2.2 Tensor zaburzenia przepływu ścinającego \mathbf{C}

Postać tensora trzeciego rzędu \mathbf{C} można wyznaczyć w następujący sposób. Dodatkowy przepływ $\mathbf{v}_0^d(\mathbf{r})$ wywołany przez swobodną cząstkę kulistą, która znajduje się w punkcie \mathbf{R}_j , w zewnętrznym przepływie ścinającym $\mathbf{K}_\infty \cdot \mathbf{r}$ wynosi [14]

$$\mathbf{v}_0^d(\mathbf{r}) = \mathbf{v}(\mathbf{r}) - \mathbf{K}_\infty \cdot \mathbf{r} = \frac{20}{3} \pi \eta a^3 \left\{ \left[\left(1 + \frac{a_j^2}{10} \nabla^2 \right) \mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}_j) \right] \overleftarrow{\nabla} \right\} : \mathbf{E}_\infty, \quad (2.16)$$

gdzie $\left[\mathbf{T}(\mathbf{r}) \overleftarrow{\nabla} \right]_{\alpha\beta\gamma} = \partial_\gamma T_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$. Jest to różnica pomiędzy całkowitym przepływem $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ a przepływem zewnętrznym \mathbf{v}_∞ . Wkład do gęstości sił powierzchniowych na skutek naprężeń w przepływie wynosi: $5\eta\delta(\rho_j - a_j) \mathbf{E}_\infty \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}}_j$ (patrz dodatek A), zatem wprowadzając tensor $\mathbf{w}^d(\mathbf{r})$

$$\mathbf{w}_j^d(\mathbf{r}) : \mathbf{E}_\infty = -5\eta\delta(\rho_j - a_j) \mathbf{E}_\infty \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}}_j, \quad (2.17)$$

i korzystając ze wzoru Greena, możemy wyrazić dodatkowy przepływ stanowiący naddatek ponad zewnętrzny przepływ ścinający $\mathbf{K}_\infty \cdot \mathbf{r}$

$$\mathbf{v}_0^d(\mathbf{r}) = 5\eta \int_{S_j} \mathbf{T}_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}_\infty \cdot \mathbf{n}' d\sigma' = \begin{cases} \frac{20}{3} \pi \eta a^3 \left\{ \left[\left(1 + \frac{a_j^2}{10} \nabla^2 \right) \mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}_j) \right] \overleftarrow{\nabla} \right\} : \mathbf{E}_\infty, & \rho_j > a_j, \\ -\mathbf{E}_\infty \cdot \boldsymbol{\rho}_j, & \rho_j \leq a_j. \end{cases} \quad (2.18)$$

Z praw Faxéna (2.9) wkład do prędkości i prędkości kątowej kuli i znajdującej się w takim przepływie wynosi

$$\mathbf{U}'_i = \langle \mathbf{w}_i^t | \mathbf{T}_0 | \mathbf{w}_j^d \rangle : \mathbf{E}_\infty = \frac{1}{4\pi a_i^2} \int_{S_i} \mathbf{v}_0^d(\mathbf{r}') d\sigma' = \boldsymbol{\mu}_{ij}^{td} : \mathbf{E}_\infty, \quad (2.19)$$

$$\boldsymbol{\Omega}'_i = \langle \mathbf{w}_i^r | \mathbf{T}_0 | \mathbf{w}_j^d \rangle : \mathbf{E}_\infty = \frac{3}{8\pi a_i^3} \int_{S_i} \mathbf{n}' \times \mathbf{v}_0^d(\mathbf{r}') d\sigma' = \boldsymbol{\mu}_{ij}^{rd} : \mathbf{E}_\infty. \quad (2.20)$$

W przypadku gdy $R_{ij} > a_i + a_j$, postać macierzy $\boldsymbol{\mu}_{ij}^{td}$, $\boldsymbol{\mu}_{ij}^{rd}$ wyraża się (2.9) oraz (2.18) przy pomocy operatorów różniczkowych

$$\boldsymbol{\mu}^{td} : \mathbf{E}_\infty = \frac{20}{3} \pi \eta a_j^3 \left\{ \left[\left(1 + \frac{5a_i^2 + 3a_j^2}{30} \nabla^2 \right) \mathbf{T}_0(\mathbf{R}_{ij}) \right] \overleftarrow{\nabla} \right\} : \mathbf{E}_\infty, \quad (2.21)$$

oraz

$$\boldsymbol{\mu}^{rd} : \mathbf{E}_\infty = \frac{10}{3} \pi \eta a_j^3 \left\{ [\nabla \times \mathbf{T}_0(\mathbf{R}_{ij})] \overleftarrow{\nabla} \right\} : \mathbf{E}_\infty, \quad (2.22)$$

gdzie ∇ oznacza różniczkowanie po kartezjańskich współrzędnych zmiennej \mathbf{R}_{ij} , natomiast $[\mathbf{T}_0(\mathbf{R}_{ij}) \overleftarrow{\nabla}]_{\alpha\beta\gamma} = \partial_\gamma T_{0\alpha\beta}(\mathbf{R}_{ij})$. Należy zauważyć, że ani $\boldsymbol{\mu}^{td}$, ani $\boldsymbol{\mu}^{rd}$ nie są zdefiniowane jednoznacznie, ponieważ definiują jedynie symetryczną i bezśladową część macierzy mobilności. Z uwagi na tę dowolność, równania (C.4)-(C.7) wypisano w najprostszej formie algebraicznej.

Jedno cząstkowe elementy macierzy mobilności wynoszą

$$\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tr} = \boldsymbol{\mu}_{ii}^{td} = \boldsymbol{\mu}_{ii}^{rd} = 0$$

ponieważ w przybliżeniu Rotne-Prager-Yamakawa efekty hydrodynamiczne nie pojawiają się na tym poziomie.

2.2.3 Dodatnia określoność macierzy mobilności

Dodatniej określoności macierzy mobilności w przybliżeniu Rotne-Prager-Yamakawa można dowieść ściśle (2.14). Cichocki i inni [71] proponują dowód dodatniej określoności formy kwadratowej postaci (2.14), który zostanie tu zacytowany. Rozważmy następującą formę kwadratową

$$\langle \mathbf{g} | \mathbf{T}_0 | \mathbf{g} \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\bar{\mathbf{r}} \mathbf{g}(\mathbf{r})^* \cdot \mathbf{T}_0(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) \cdot \mathbf{g}(\bar{\mathbf{r}}), \quad (2.23)$$

gdzie $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ jest funkcją o wartościach zespolonych a gwiazdka oznacza sprzężenie zespolone. Z dodatniej określoności operatora \mathbf{T}_0 wynika, że $\boldsymbol{\mu}^{pq}$ jest dodatnio określona. Niech

$$\mathbf{d}(\mathbf{r}) = \sum_{i,p} \mathbf{w}_i^p(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{d}_i^p, \quad (2.24)$$

gdzie \mathbf{d}_i^p oznacza dowolny wektor. Można zapisać

$$0 \leq \langle \mathbf{d} | \mathbf{T}_0 | \mathbf{d} \rangle = \sum_{i,p} \sum_{j,q} \mathbf{d}_i^{p*} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij}^{pq} \cdot \mathbf{d}_j^q, \quad (2.25)$$

co kończy dowód.

Należy zauważyć, że powyższy dowód nie działa dla przybliżenia cząstek punktowych (2.37). W tym przypadku pozadiagonalne ($i \neq j$) elementy macierzy mobilności mogą zostać zrzutowane na postać (2.14) wykorzystując $\mathbf{w}_i^t(\mathbf{r}) = \mathbf{1}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$. Diagonalne elementy jednak będą nieskończone na skutek nieokreśloności w punkcie $R_{ij} = 0$. Aby rozwiązać ten problem w przybliżeniu cząstek punktowych (2.37) wykorzystuje się jedno cząstkowe mobilności $1/\zeta^{tt}$ na diagonalach. Jednak tak zbudowana macierz mobilności nie jest dodatnio określona dla każdej konfiguracji i nie nadaje się do symulacji dynamiki brownowskiej.

2.3 Uogólnienie na inne funkcje Greena

Wyniki uzyskane rozdziale 2.1 można wykorzystać także w przypadku cząstek, które znajdują się w geometrii innej niż pusta przestrzeń, na przykład w pobliżu ścianki lub ścianek czy dla układów periodycznych.

Niech istnieje dla zadanych warunków dodatnio określona funkcja Greena $\mathbf{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Takie funkcje istnieją na przykład dla układu ograniczonego przez cylinder i sferę [72, 73, 74], dla układu periodycznego [75] dla układu w pobliżu jednej ściany [76] oraz dwóch ścian [77].

Macierz mobilności w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy jest zdefiniowana w sposób analogiczny do (2.14)

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{pq} = \langle \mathbf{w}_i^p | \mathbf{T} | \mathbf{w}_j^q \rangle = \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' [\mathbf{w}_i^p(\mathbf{r}')]^T \cdot \mathbf{T}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \cdot \mathbf{w}_j^q(\mathbf{r}''). \quad (2.26)$$

Poniższa notacja została wprowadzona by zwiększyć przejrzystość rozumowania

$$\overrightarrow{\mathbf{D}}_i^t(\mathbf{R}) = \mathbf{1} \left(1 + \frac{a_i^2}{6} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \right), \quad \overleftarrow{\mathbf{D}}_i^r(\mathbf{R}) = \mathbf{1} \left(1 + \frac{a_i^2}{6} \overleftarrow{\nabla}_{\mathbf{R}}^2 \right), \quad (2.27)$$

$$\left[\overrightarrow{\mathbf{D}}_i^t(\mathbf{R}) \right]_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial}{\partial R_\gamma}, \quad \left[\overleftarrow{\mathbf{D}}_i^r(\mathbf{R}) \right]_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial R_\gamma}. \quad (2.28)$$

gdzie strzałka pokazuje na kierunek działania operatora różniczkowania. Równania (2.6) oraz (2.7) przy użyciu wprowadzonej notacji są postaci

$$\mathbf{v}_0^t(\mathbf{r}) = \mathbf{T}_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \cdot \overleftarrow{\mathbf{D}}_j^r(\mathbf{R}_j) \cdot \mathcal{F}_j, \quad \mathbf{v}_0^r(\mathbf{r}) = \mathbf{T}_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \cdot \overrightarrow{\mathbf{D}}_j^t(\mathbf{R}_j) \cdot \mathcal{T}_j, \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| > a_j. \quad (2.29)$$

Dla przepływu zewnętrznego $\mathbf{v}_0(\mathbf{r})$, który jest regularny (nie ma źródeł wewnątrz kuli i), przy użyciu operatora \mathbf{w}_i^p (2.12), prawa Faxéna mogą być wypisane w sposób analogiczny do (2.9)

$$\mathbf{U}_i = \int_{S_i} [\mathbf{w}_i^t(\mathbf{r}')]^T \cdot \mathbf{v}_0(\mathbf{r}') d\sigma' = \overrightarrow{\mathbf{D}}_i^t(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{v}_0(\mathbf{R}_i), \quad \boldsymbol{\Omega}_i = \int_{S_i} [\mathbf{w}_i^r(\mathbf{r}')]^T \cdot \mathbf{v}_0(\mathbf{r}') d\sigma' = \overrightarrow{\mathbf{D}}_i^r(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{v}_0(\mathbf{R}_i). \quad (2.30)$$

Elementy macierzy mobilności w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy dla pustej przestrzeni (dla propagatora Oseena \mathbf{T}_0) for $R_{ij} > 2a$ zapisane przy użyciu operatorów różniczkowych są postaci

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{pq} = \overrightarrow{\mathbf{D}}_i^p(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{T}_0(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \cdot \overleftarrow{\mathbf{D}}_j^q(\mathbf{R}_j). \quad (2.31)$$

Dowolny propagator może zostać rozłożony $\mathbf{T}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ w następujący sposób

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = [\mathbf{T}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') - \mathbf{T}_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')] + \mathbf{T}_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \mathbf{T}'(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') + \mathbf{T}_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''). \quad (2.32)$$

Operator $\mathbf{T}' = \mathbf{T} - \mathbf{T}_0$ nie ma osobliwości w punkcie $\mathbf{r}' = \mathbf{r}''$, zatem zgodnie z równaniem (2.30), ma własność

$$\langle \mathbf{w}_i^p(\mathbf{r}') | \mathbf{T}'(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') | \mathbf{w}_j^q(\mathbf{r}'') \rangle = \overrightarrow{\mathbf{D}}_i^p(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{T}'(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \cdot \overleftarrow{\mathbf{D}}_j^q(\mathbf{R}_j). \quad (2.33)$$

Wykorzystując tożsamości (2.32) oraz (2.33) macierz mobilności $\boldsymbol{\mu}_{ij}^{pq}$ może zostać zapisana w następujący sposób

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{pq} &= \overrightarrow{\mathbf{D}}_i^p(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{T}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \cdot \overleftarrow{\mathbf{D}}_j^q(\mathbf{R}_j) + \left[\langle \mathbf{w}_i^p | \mathbf{T}_0 | \mathbf{w}_j^q \rangle - \overrightarrow{\mathbf{D}}_i^p(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{T}_0(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \cdot \overleftarrow{\mathbf{D}}_j^q(\mathbf{R}_j) \right] \\ &= \overrightarrow{\mathbf{D}}_i^p(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{T}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \cdot \overleftarrow{\mathbf{D}}_j^q(\mathbf{R}_j) + \mathbf{Y}^{pq}(\mathbf{R}_{ij}). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Poprawka

$$\mathbf{Y}^{pq}(\mathbf{R}_{ij}) = \langle \mathbf{w}_i^p | \mathbf{T}_0 | \mathbf{w}_j^q \rangle - \overrightarrow{\mathbf{D}}_i^p(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{T}_0(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \cdot \overleftarrow{\mathbf{D}}_j^q(\mathbf{R}_j), \quad (2.35)$$

jest niezerowa jedynie gdy $|\mathbf{R}_{ij}| < a_i + a_j$ i jest niezależna od propagatora $\mathbf{T}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Pełen zestaw poprawek do komponentów macierzy mobilności podany jest rozdziale C.2.

2.4 Dyskusja wyników

Dla porównania z wynikami tego rozdziału przedstawione zostaną macierze mobilności w dwóch prostszych przypadkach. Bez oddziaływań hydrodynamicznych macierz mobilności jest postaci diagonalnej

$$\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt} = \frac{1}{\zeta_i^{tt}} \mathbf{1}, \quad \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} = \mathbf{0}, \quad i \neq j. \quad (2.36)$$

W przybliżeniu cząstek punktowych (model Stokesletów) macierz mobilności jest postaci

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} = \frac{1}{8\pi\eta R_{ij}} \left(\mathbf{1} + \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right), \quad i \neq j, \quad \boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt} = \frac{1}{\zeta^{tt}} \mathbf{1}. \quad (2.37)$$

Jest ona często używana do modelowania dynamiki zawieszin [78] jako najprostszy model oddziaływań hydrodynamicznych. Nie zachowuje ona jednak dodatniej określoności nie tylko dla kul, które się przenikają lecz także dla specjalnych konfiguracji kul, które się dotykają. Co więcej, nie ma własności (2.38), która w granicznym przypadku $R_{ij} \rightarrow 0$, daje mobilność jednocząstkową

$$\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt} = \boldsymbol{\mu}_{jj}^{tt} = \lim_{R_{ij} \rightarrow 0} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} = \frac{1}{\zeta^{tt}} \mathbf{1}. \quad (2.38)$$

Wzory C.1-C.7 odtwarzają mobilności jednocząstkowe również w przypadku, gdy mniejsza kula jest całkowicie zanurzona w większej. Zachowanie to jest oczekiwane, ponieważ w takiej sytuacji jedynie większa kula oddziałuje ze światem zewnętrznym. Proponowane uprzednio w literaturze wzory na macierze mobilności w przybliżeniu Rotne-Prager-Yamakawa dla przekrywających się kul o różnych promieniach [79, 80, 81] polegały na wykorzystaniu istniejącego już wzoru dla przekrywających się jednakowych kul. Zamiast promienia wstawiany był promień efektywny. Zipper i Durchschlag [79] zaproponowali, żeby promień efektywny dawał objętość równą sumie objętości kul składowych $a_{\text{eff}} = [(a_1^3 + a_2^3)/2]^{1/3}$. Zaproponowano też średnią arytmetyczną [80] $a_{\text{eff}} = (a_1 + a_2)/2$ oraz średnią kwadratową [81] $a_{\text{eff}} = [(a_1^2 + a_2^2)/2]^{1/2}$, która na styku kul odtwarza wzór dla kul nie przekrywających się. Proponowane wzory nie dają ani gładkiego, ani ciągłego przejścia w punktach granicznych: na styku kul i przy całkowitym przekryciu. Wyjątkiem jest średnia kwadratowa, która daje ciągle (nie gładkie) przejście na styku kul. W przypadku symulacji dynamiki brownowskiej nieciągłości w macierzy mobilności powodują zachowania niezgodne z drugą zasadą termodynamiki oraz są źródłem niefizycznych rozkładów cząstek.

Macierze mobilności dla przekrywających się kul znane były tylko dla translacyjnych stopni swobody. Chcąc obliczyć rotacyjną część macierzy mobilności dla makromolekuły, nie można było wziąć pod uwagę spinowego (pochodzącego od rotacji indywidualnych składowych) wkładu poszczególnych cząstek - jedynie ruch obrotowy całości powstały z translacyjnego ruchu poszczególnych składowych. To ważny element w modelowaniu sztywnych makromolekuł. Obliczenie macierzy mobilności dla ciała sztywnego wykonuje się przez usztywnienie wszystkich stopni swobody składowych elementów tak, by poruszały się jak bryła sztywna. Gdy nie wiadomo jak uwzględnić spinowe rotacyjne stopnie swobody, można je jedynie pominąć.

Uogólnienie metody na geometrie inne niż pusta przestrzeń pozwala na łatwe (stosując jedynie różniczkowanie) obliczanie macierzy mobilności w pozostałych przypadkach. Dla okresowych warunków brzegowych wzory na elementy macierzy mobilności zostały wyznaczone i przedstawione w pracy [64].

Rozdział 3

Agregacja rozrzedzonej zawiesiny w przepływie ścinającym

Pierwsze prace nad dyfuzją prowadzone były równolegle przez Einsteina [82] i Smoluchowskiego [83]. Dziesięć lat później agregację cząstek w rozrzedzonej zawieszynie po raz pierwszy opisał Marian Smoluchowski [84]. W swojej pracy rozważał cząstki zawiesiny o rozmiarach rzędu mikrometra, które poruszają się ruchem Browna w nieruchomym płynie na skutek fluktuacji uderzeń cząsteczek płynu w cząstkę zawiesiny. Ruch stałych cząstek w zawieszynie na skutek tych „uderzeń” opisany jest równaniem dyfuzji. Połączenie równania dyfuzji z ruchem Browna jest kamieniem milowym współczesnej fizyki. Na cześć Mariana Smoluchowskiego jego nazwiskiem zostało nazwane równanie Fokkera-Plancka, które opisuje gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w zawieszynie oddziałujących cząstek poruszających się ruchami Browna [65].

W fizyce i chemii koloidów równanie Smoluchowskiego szeroko wykorzystywane jest zgodnie z oryginalną pracą Smoluchowskiego [84] - do opisu kinetyki reakcji, których tempo ograniczone jest dyfuzją substratów. W swojej pracy Smoluchowski rozważał koagulację cząstek na skutek ruchów Browna. Cząstki łączyły się w jedną, gdy na skutek dyfuzji ich powierzchnie zetknęły się. W ten sposób otrzymał tempo reakcji, które następnie wykorzystał w makroskopowym równaniu opisującym zmianę populacji cząstek o różnych rozmiarach. Opis ten jest szeroko wykorzystywany w doświadczalnym i numerycznym badaniu procesów asocjacji cząstek, agregacji, flokulacji i wielu innych zagadnień, w których dominują efekty związane z dyfuzją cząstek.

Równanie Smoluchowskiego znajduje zastosowanie w badaniu stabilności wiązań chemicznych oraz badaniu tempa reakcji [85]. W tym przypadku równanie Smoluchowskiego opisuje dyfuzję w abstrakcyjnej przestrzeni parametrów reakcji chemicznej. Pytania o tempa reakcji wygodnie zadaje się w języku średniego pierwszego czasu przejścia pomiędzy rozłącznymi zbiorami w tej abstrakcyjnej przestrzeni. Rozumowanie takie zostanie wykorzystane w rozdziale 4 w rozważaniach o stabilności pojedynczego agregatu.

Coraz szerzej wykorzystuje się równanie Smoluchowskiego w biologii. Zarówno w biologii molekularnej, makroskopowej (odżywanie się planktonu [86]), czy abstrakcyjnej biologii systemowej, która opisuje sieci reakcji chemicznych zachodzących w żywych komórkach [87]

W zastosowaniu do wzajemnego ruchu cząstek w zawieszynie praca Smoluchowskiego była wielokrotnie uogólniana. Zajmowano się zagadnieniem wpływu oddziaływań hydrodynamicznych i ruchu cieczy na wzajemny ruch cząstek. Jako pierwsze uogólnienie rozwiązane zostało zagadnienie ruchu cząstek bez oddziaływań hydrodynamicznych w jednorodnym polu przepływu [88]. Acrivos i Taylor szukali tempa, w jakim ciepło i materia unoszone są ze sfer w

jednorodnym zewnętrznym przepływie, w zależności od natężenia przepływu.

Kolejne uogólnienie zostało wykonane przez Frankela i Acrivosa [89]. Zastosowali oni metodę rozwinięć asymptotycznych aby uwzględnić przepływ Stokesa wokół sfery z warunkami przylegania oraz słabym, w porównaniu z dyfuzją, przepływem ścinającym (małe liczby Pe). Zagadnienie to, podobnie jak w poprzedniej pracy Acrivosa, dotyczyło transportu materii oraz ciepła z małych kul i cylindrów w przepływie. Nie było więc potrzeby uwzględniania oddziaływań hydrodynamicznych pomiędzy znajdującymi się w cieczy cząstkami, a jedynie opływ pojedynczej cząstki przez płyn.

Batchelor [12] przy pomocy teorii warstwy granicznej uogólnił problem Smoluchowskiego na zagadnienie dyfuzji cząstek w dowolnym przepływie liniowym. Przeprowadził następnie analizę dla przepływu rozciągającego w granicy małych i dużych liczb Pe dla przypadku dwóch kul. Ponieważ badał wzajemny ruch cząstek w zawiesinie, po raz pierwszy uwzględnił oddziaływania hydrodynamiczne.

Wpływ ruchów Browna na tempo asocjacji kul oddziałujących w przepływie ścinającym dla dużych liczb Pe zbadali Feke i Showalter [90]. Kule oddziaływały hydrodynamicznie i elektrostatycznie poprzez ładunki oraz dipole. Wpływ dyfuzji na tempo asocjacji został uwzględniony poprzez rozwinięcie w odwrotnościach liczby Pe .

Numeryczny algorytm, który wykorzystuje metodę Galerkina i przedłużeń analitycznych do rozwiązania równania Smoluchowskiego dla par sferycznych kropelek i dowolnej liczby Pe zaproponowali Zinchenko i Davies [91]. Twarde kule potraktowali jako graniczny przypadek w swojej pracy. Uwzględnili pełne oddziaływania hydrodynamiczne pomiędzy parą cząstek [14].

Dla dużych liczb Pe w przepływie ścinającym, analiza wpływu oddziaływań hydrodynamicznych na tempo asocjacji kul została przeprowadzona przez Mizerskiego [92]. Przeprowadził szczegółową analizę warstw granicznych na podstawie której wyznaczone zostały poprawki wyższych (niż liniowe) rzędów do tempa asocjacji kul w zależności od liczby Pe .

Powyższe prace składają się na klasyczne podejście do rozwiązania zagadnienia wzajemnego ruchu kul w zawiesinie w przepływie ścinającym. Przez Zaccone i innych [93, 94] zaprezentowana została alternatywna metoda obliczenia wpływu potencjału oddziaływań między cząstkami i przepływu na tempo agregacji. Opiera się ona na uśrednieniu przepływu wokół sfery. Wynikom tych prac poświęcony jest osobny krytyczny akapit w rozdziale 3.3.1.

Numeryczne prace na temat asocjacji kul w przepływie ścinającym powstawały przy użyciu metod, które można podzielić na trzy klasy. Pierwszą są analizy trajektorii par kul obliczonych metodami, gdzie w każdym kroku czasowym rozwiązuje się równanie Stokesa w całej przestrzeni dookoła cząstek. Dopiero na podstawie obliczonych pól prędkości i ciśnienia oblicza się ewolucję cząstek zawiesiny. Postępując w ten sposób duży wysiłek numeryczny wkłada się w rozwiązanie równań opisujących przepływ. Praktycznie niemożliwe jest zebranie dostatecznie dużych statystyk, by szczegółowo przebadać przestrzeń parametrów liczb Pe lub oddziaływań międzycząsteczkowych.

Drugą metodą są podejścia „półanalityczne”, gdzie przepływ rozwiązuje się korzystając z własności równań Stokesa i pomija fluktuacje termiczne. Problem jest zdefiniowany ściśle i numerycznie można rozwiązać go z dowolną dokładnością. Przykładowo Pozrikidis [95] badał trajektorie kul o różnym rozmiarze w przepływie ścinającym. Rozwiązywał numerycznie równania całkowite na rozkład sił działających na każdą z kul, a następnie przesuwał je względem siebie. Innym podejściem półanalitycznym jest metoda multipolowa [96, 14]. Dzięki nim czas, który jest potrzebny do obliczenia przepływu jest wielokrotnie mniejszy niż w przypadku rozwiązywania równań Stokesa *explicite*.

Trzecią klasą są statystyczne analizy trajektorii otrzymanych w skutek symulacji brownowskich, które uwzględniają oddziaływania hydrodynamiczne albo je pomijają. W ten sposób analizę dla całego spektrum liczb Pe wraz z pełnymi dwucząstkowymi oddziaływaniami

hydrodynamicznymi w pustej przestrzeni [97, 14] oraz z różnymi modelami oddziaływań między cząstkami przeprowadzili Mohammadi i inni [98]. W szczególnym przypadku bez oddziaływań hydrodynamicznych, dla umiarkowanych przepływów analizę symulacji brownowskich przeprowadzili także Sheng-Hua i inni [99]. Ich wyniki koncentrowały się głównie na dyskusji braku addytywności efektów dyfuzji i unoszenia w procesie asocjacji kul.

Numeryczna analiza zawarta w tym rozdziale będzie wykorzystywać trzecie podejście, a praca Mohammadiego i innych zostanie skomentowana krytycznie w rozdziale 3.4.5.

Niniejszy rozdział podzielić można na dwie części: analityczną i numeryczną. W części analitycznej zebrane i usystematyzowane zostały metody obliczania tempa agregacji bez przepływu oraz w granicy słabych i silnych przepływów. Przedstawione zostały wyniki zależne od czasu bez oddziaływań hydrodynamicznych i przepływu ścinającego oraz wyniki stacjonarne uwzględniające przepływ i oddziaływania hydrodynamiczne. Dodatkowo, rozwiązane zostało numerycznie zależne od czasu zagadnienie asocjacji kul z oddziaływaniami hydrodynamicznymi bez zewnętrznego przepływu. Rozwiązanie przeprowadzono przy użyciu otwartej biblioteki do rozwiązywania równań różniczkowych cząstkowych metodą objętości skończonych [100] OpenFOAM [101, 102]. Rozwiązanie to wykorzystano w późniejszej statystycznej analizie wyników symulacji brownowskich.

W części numerycznej przedstawione zostały metody, przy pomocy których przeprowadzono symulacje stochastyczne. Na podstawie symulacji stochastycznych wyznaczone zostały stacjonarne tempa asocjacji twardych kul dla różnych temp ścinania. Wyznaczone zostały zakresy stosowności przybliżeń analitycznych oraz pokazano, że istnieje pomiędzy nimi gładkie przejście. Zreferowano, w jaki sposób znając tempa asocjacji kul w modelu rozrzedzonej zawiesiny badać można tempo jej agregacji. Zaproponowano jak obliczyć współczynnik dyfuzji agregatu i pokazano jakościową różnicę pomiędzy dyfuzją agregatu bez oddziaływań hydrodynamicznych oraz z oddziaływaniami hydrodynamicznymi.

3.1 Podstawowe równania

Równania na rozkład położenia kul w zawieszynie, dla translacyjnych stopni swobody, na które nie działają momenty sił, zostaną przytoczone za klasycznym podręcznikiem [18]. Dla cząstek, które nie posiadają sferycznej symetrii, opis należy rozszerzyć także o rozkład położenia kątowych cząstek. Prawdopodobieństwo, że w układzie o objętości V zawierającym N kul, kule znajdują się w położeniach $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ zadaje funkcja $P_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$. Jeśli kule są nierozróżnialne to otrzymuje się normalizację [103]

$$\int_V P_N d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = N! \quad (3.1)$$

Koncentracja cząstek, których rozkład w przestrzeni dany jest funkcją P_N wynosi

$$c(\mathbf{x}_1, t) = \frac{1}{(N-1)!} \int_V P_N d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.2)$$

W przypadku jednorodnego rozmieszczenia kul $c = N/V$. W całym rozdziale 3 kluczowy jest rozkład prawdopodobieństwa znalezienia określonej konfiguracji pary kul

$$P_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \frac{1}{(N-2)!} \int_V P_N d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (3.3)$$

rozważany w rozrzedzonej zawieszynie. Rozrzedzona zawieszyna to taka, w której początkowa, jednorodna koncentracja, unormowana do objętości pojedynczej kuli $\frac{4\pi a^3}{3} c \ll 1$.

Zawiesina kul w przestrzeni całkowicie wypełnionej płynem jest translacyjno-niezmiennicza. Oznacza to, że rozkład prawdopodobieństwa konfiguracji dla pary kul zależy jedynie od względnego położenia kul $P_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = P_2(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{r} = \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1$. Względny ruch pary cząstek opisuje uogólnione równanie Smoluchowskiego

$$\frac{\partial P_2}{\partial t} + \nabla \cdot [P_2 \mathbf{V} - P_2 \boldsymbol{\omega} \cdot \nabla \Phi - k_B T \boldsymbol{\omega} \cdot \nabla P_2] = 0, \quad (3.4)$$

gdzie względna mobilność dwóch kul o równych promieniach wiąże się z macierzą mobilności poprzez równość

$$\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}) = 2 \left(\boldsymbol{\mu}_{11}^{tt}(\mathbf{r}) - \boldsymbol{\mu}_{12}^{tt}(\mathbf{r}) \right), \quad (3.5)$$

natomiast względna prędkość unoszenia dwóch kul wynosi

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \mathbf{K}_\infty \cdot \mathbf{r} - \left(\boldsymbol{\mu}_{12}^{td}(\mathbf{r}) - \boldsymbol{\mu}_{21}^{td}(\mathbf{r}) \right) : \mathbf{E}_\infty. \quad (3.6)$$

W powyższym równaniu Φ jest potencjałem oddziaływań pomiędzy cząstkami, natomiast $\nabla \Phi$ liczony jest względem zmiennej \mathbf{r} . Macierz mobilności $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r})$ wiąże się z macierzą dyfuzji poprzez twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne

$$\mathbf{D} = k_B T \boldsymbol{\mu}. \quad (3.7)$$

W przypadku braku oddziaływań hydrodynamicznych translacyjno-translacyjna część macierzy mobilności $\boldsymbol{\mu}^{tt} = \frac{1}{\zeta} \mathbf{1}$ natomiast translacyjno-dipolowa część macierzy mobilności $\boldsymbol{\mu}^{td} = \mathbf{0}$.

Oddziaływania hydrodynamiczne będą od tej pory rozumiane jako przybliżenie Rotne-Pragera-Yamakawy, dla którego macierze mobilności zostały obliczone jak w rozdziale 2. Macierze \mathbf{K}_∞ oraz \mathbf{E}_∞ są dobrze określone dla dowolnego przepływu liniowego jednak w niniejszej pracy będą one związane z prostym przepływem ścinającym (patrz rozdział 1.4)

W układzie współrzędnych, który związany jest z jedną ze sfer, gęstość prawdopodobieństwa znalezienia drugiej sfery z pary jest proporcjonalna do pola koncentracji cząstek wokół pierwszej kuli $P_2(\mathbf{r}) = (N - 1) c(\mathbf{r})$. Zatem równanie Smoluchowskiego opisuje ewolucję pola koncentracji cząstek wokół wyróżnionej cząstki.

Aby rozważyć problem asocjacji kul o promieniu a , jako warunek początkowy należy wybrać rozkład jednorodny. Reakcję chemiczną po zetknięciu się kul interpretuje się jako warunek znikania pola koncentracji na styku kul. Powierzchnia styku kul nazywana jest także powierzchnią reakcji. Natomiast w dużej odległości od kuli pole koncentracji nie jest zaburzone

$$\begin{cases} c(|\mathbf{r}| > 2a, t = 0) = c_\infty \\ c(|\mathbf{r}| = 2a, t) = 0 \\ c(|\mathbf{r}| = \infty, t) = c_\infty \end{cases} \quad (3.8)$$

Tempo agregacji, czyli strumień cząstek przez powierzchnię reakcji wynosi

$$J = k_B T \int \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\omega} \cdot \nabla c|_{r=2a} dA, \quad (3.9)$$

gdzie całkę wykonuje się po powierzchni sfery o promieniu $r = 2a$, a \mathbf{n} jest wektorem normalnym do jej powierzchni skierowanym na zewnątrz powierzchni kuli.

3.2 Brownska asocjacja twardych kul bez przepływu ścinającego

Wyniki analityczne i numeryczne przedstawione w tym rozdziale są kluczowe dla interpretacji danych z symulacji stochastycznych. Na ich podstawie z początkowego, zmiennego w czasie przebiegu strumienia koncentracji cząstek przez powierzchnię reakcji, zostanie wyznaczona wartość stacjonarna.

Sferycznie symetryczne równanie Smoluchowskiego w swojej pierwotnej formie (bez przepływu i bez potencjału oddziaływań pomiędzy cząstkami) jest postaci

$$\frac{\partial (rc)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2}, \quad (3.10)$$

gdzie

$$D = 2D_0 = \frac{k_B T}{2\zeta^t} = \frac{k_B T}{3\pi\eta a} \quad (3.11)$$

oznacza wzajemny współczynnik dyfuzji dwóch kul z warunkami brzegowymi (3.8). W tym szczególnym przypadku można analitycznie znaleźć zależny od czasu przestrzenny rozkład cząstek [84, 104]

$$c(r, t) = c_\infty \left[1 - \frac{2a}{r} + \frac{4a}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-2a}{\sqrt{8D_0 t}}} \exp(-z^2) dz \right], \quad (3.12)$$

który w przypadku stacjonarnym wynosi

$$c_0(r) = c_\infty \left[1 - \frac{2a}{r} \right]. \quad (3.13)$$

Gradient pola koncentracji obliczony na powierzchni reakcji wynosi

$$g(t) = \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=2a} = c_\infty \left[\frac{1}{2a} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right], \quad (3.14)$$

a strumień pola koncentracji przez powierzchnię kuli jest postaci

$$J(t) = 4\pi(2a)^2 Dg(t) = 8\pi Dac_\infty \left[1 + \frac{2a}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (3.15)$$

Związane z rozkładem stacjonarnym tempo asocjacji wynosi

$$J_0 = 16\pi D_0 ac_\infty. \quad (3.16)$$

Dodanie oddziaływań hydrodynamicznych nie zmienia sferycznej symetrii problemu. Tensor dyfuzji rozkłada się na część równoległą i prostopadłą do wektora \mathbf{r}

$$\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}) = D [G(r) \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} + H(r) (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}})]. \quad (3.17)$$

Dla przybliżenia oddziaływań hydrodynamicznych Rotne-Pragera-Yamakawy funkcje skalarne mają postać

$$G(r) = 1 - \frac{3a}{2r} + \frac{a^3}{r^3} \quad (3.18a)$$

$$H(r) = 1 - \frac{3a}{4r} - \frac{1}{2} \frac{a^3}{r^3} \quad (3.18b)$$

Używając funkcji G sferycznie symetryczne równanie Smoluchowskiego z oddziaływaniami hydrodynamicznymi można zapisać jako

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 G(r) \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (3.19)$$

Równanie powyższe z warunkami brzegowymi 3.8 posiada stacjonarne rozwiązanie postaci

$$c(r) = c_\infty \frac{\int_{2a}^r \frac{1}{r'^2 G(r')} dr'}{\int_{2a}^\infty \frac{1}{r'^2 G(r')} dr'}, \quad (3.20)$$

dla którego stacjonarne tempo asocjacji wynosi

$$J = \frac{J_0}{2a \int_{2a}^r \frac{1}{r'^2 G(r')} dr'} = \frac{J_0}{W_0}, \quad (3.21)$$

gdzie

$$W_0 = 2a \int_{2a}^\infty \frac{1}{r'^2 G(r')} dr'. \quad (3.22)$$

Zaniedbując oddziaływania hydrodynamiczne otrzymuje się $G(r) = 1$ oraz $W_0 = 1$ i w rezultacie poprawne rozwiązanie bez oddziaływań hydrodynamicznych. Dla oddziaływań hydrodynamicznych w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy

$$W_0 = 2a \int_{2a}^\infty \frac{1}{r^2 - \frac{3}{4}ar - \frac{1}{2}\frac{a^2}{r}} dr \approx 1.655, \quad (3.23)$$

oraz

$$1/W_0 \approx 0.604. \quad (3.24)$$

Nie jest znana analityczna postać zależnego od czasu rozwiązania równania 3.19. Korzystając z metod numerycznych możliwe jest jednak obliczenie strumienia pola c i zbadanie własności rozwiązania równania zależnego od czasu. Równanie 3.19 z oddziaływaniami hydrodynamicznymi zapisać można w równoważnej postaci

$$\frac{\partial cr^2}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial r} \left(\left(r^2 - \frac{3}{2}ar + \frac{a^3}{r} \right) \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (3.25)$$

Jest ona dogodniejsza do rozwiązania numerycznego. Numerycznie równanie rozwiązano przy pomocy otwartego oprogramowania do rozwiązywań równań różniczkowych cząstkowych metodą objętości skończonych [100] OpenFOAM [101, 102]. Jest to nowoczesna i w pełni otwarta biblioteka do obliczeń numerycznych, która wywodzi się z obliczeniowej mechaniki płynów. Obecnie z powodzeniem stosowana jest w wielu projektach naukowych i komercyjnych. W programie OpenFOAM rozwiązane zostało równanie na zmienny w czasie rozkład c_F (dolny indeks F został użyty, by podkreślić, że to rozwiązanie pochodzi z programu OpenFOAM). Z pola c_F następnie wyznaczono numerycznie gradient pola koncentracji na powierzchni reakcji

$$g_F(t) = \frac{\partial c_F}{\partial r} \Big|_{r=2a}(t). \quad (3.26)$$

Z rozważań teoretycznych wiadomo, jakie jest stacjonarne rozwiązanie równania 3.19 $c(r)$ oraz stacjonarne tempo asocjacji J_s . Zależne od czasu tempo asocjacji wygodnie jest zapisać w postaci: stała plus pewna, zależna od czasu poprawka

$$J(t) = J_s (1 + f(t)) = \frac{J_0}{W_0} (1 + f(t)). \quad (3.27)$$

Strumień koncentracji przez powierzchnię reakcji wiąże się z gradientem pola koncentracji poprzez

$$J_F(t) = 4\pi(2a)^2 DG(2a) g_F(t) = J_0 2aG(2a) g_F(t), \quad (3.28)$$

gdzie $DG(2a)$ jest współczynnikiem dyfuzji na styku cząstek. Porównując powyższe dwie zależności na strumień koncentracji otrzymuje się wyrażenie na zależną od czasu poprawkę postaci

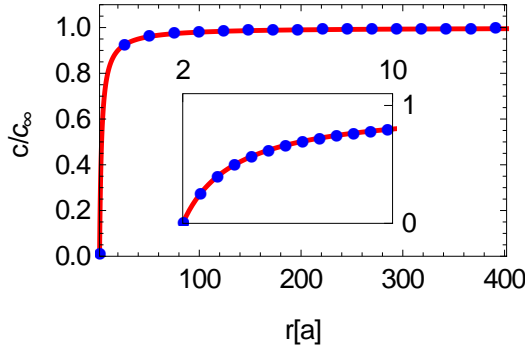
$$f(t) = 2aW_0G(2a) g_F(t) - 1. \quad (3.29)$$

Jako test procedury numerycznego rozwiązania w pakiecie OpenFOAM rozwiązane zostało klasyczne zagadnienie Smoluchowskiego bez oddziaływań hydrodynamicznych. Unormowany strumień pola koncentracji przez powierzchnię reaktywną dla czasu mierzonego w czasach brownowskich $\tau_B = a^2/D$ wynosi

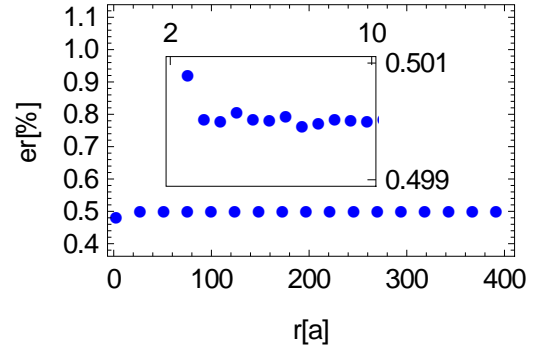
$$\frac{J(t)}{J_0} = 1 + \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (3.30)$$

a unormowane rozwiązanie stacjonarne $J/J_0 = 1$. W obliczeniach numerycznych, które wykonywane są dla skończonego układu, nieskończoność przybliżona jest przez dużą odległość $r = 402a$. Z postaci analitycznej rozwiązania stacjonarnego wynika, że błąd systematyczny rozkładu stacjonarnego, który jest rezultatem takiej implementacji warunków brzegowych, polega na przeszacowaniu i jest na poziomie 0.5%, ponieważ rozkład zmienia się jak $2a/r$. Błąd oszacowania strumienia przez powierzchnię reaktywną, na początku procesu, będzie jednak zdecydowanie mniejszy, ponieważ dyfuzyjny wpływ z tak dużej odległości jest powolny i niewidoczny na początku procesu.

A



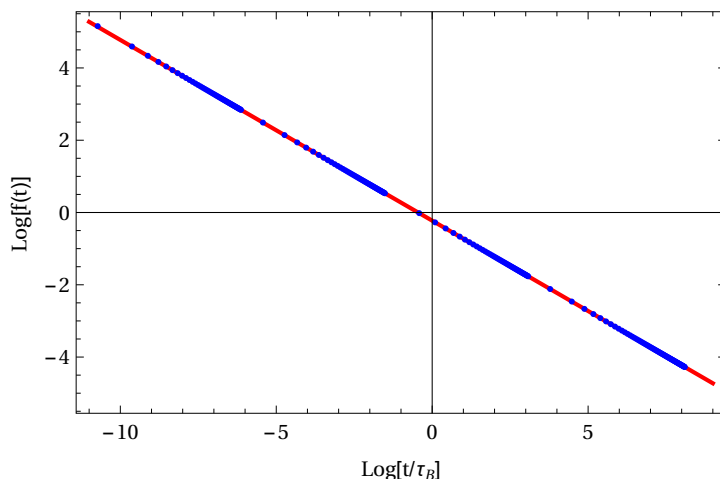
B



Rysunek 3.1: Panel A: rozkład stacjonarny koncentracji bez oddziaływań hydrodynamicznych. Rozwiązanie stacjonarne analityczne zaznaczone czerwoną linią, niebieskie kropki oznaczają wyniki numeryczne. Panel B: błąd obliczeń numerycznych unormowany do wyniku analitycznego w każdym punkcie i wyrażony w procentach.

Rozkład stacjonarny obliczony numerycznie i analitycznie pokazany został na panelu A rysunku 3.1. Oszacowanie błędu rozkładu stacjonarnego przedstawione na panelu B pokazuje, że istnieje systematyczny błąd przeszacowania o około 0.5% rozwiązania analitycznego przez rozwiązanie numeryczne. Wielkość błędu bardzo dobrze zgadza się z przewidywaniem teoretycznym, które wynika ze skończoności układu numerycznego i warunku brzegowego na koncentrację. Na rysunku 3.2 znajdują się wykresy zależnego od czasu oszacowania numerycznego tempa reakcji. Dopasowanie funkcji postaci ax^b do rozwiązania numerycznego z dużą

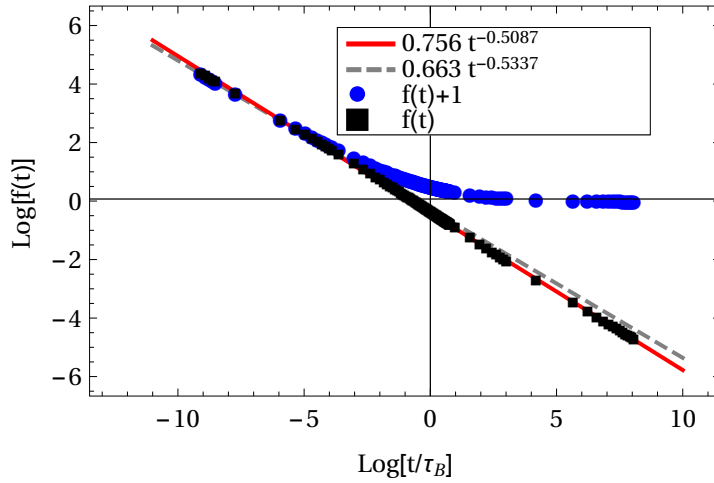
dokładnością odpowiada rozwiązaniu analitycznemu. Potwierdza to tezę, że wpływ przybliżenia nieskończonego układu przez układ skończony, ale dostatecznie duży, na rozwiązanie jest stosunkowo niewielki.



Rysunek 3.2: Zmienna w czasie część strumienia pola koncentracji przez powierzchnię reakcji bez oddziaływań hydrodynamicznych obliczona metodą objętości skończonych. Funkcja $f(t)$ obliczona numerycznie zaznaczona jest niebieskimi kropkami, dopasowanie funkcji ax^b oznaczono czerwoną linią. Wynik dopasowania wynosi $a = -0.79812 \pm 4 \times 10^{-4}$, $b = -0.5 \pm 1 \times 10^{-5}$. Wynik teoretyczny przewiduje współczynniki $a = 2/\sqrt{2\pi} \approx 0.7978$ i $b = -1/2$

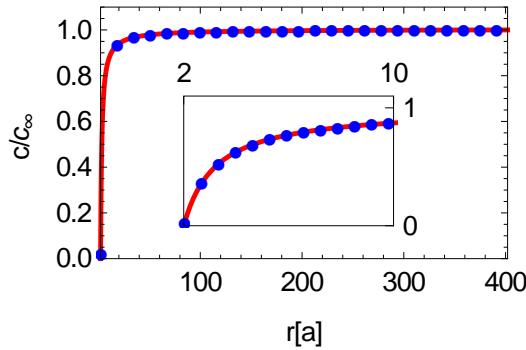
W oparciu o porównanie rozwiązania analitycznego i numerycznego bez oddziaływań hydrodynamicznych można stwierdzić, że metoda numeryczna jest dostatecznie dokładna, by przybliżać rozwiązanie ściśle. Korzystając z identycznych parametrów numerycznych wykonane zostały obliczenia uwzględniające oddziaływania hydrodynamiczne w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy. Wyniki symulacji wraz z dopasowanymi krzywymi przedstawione są na rysunku 3.3. Rozwiązanie numeryczne zależne od czasu posiada szereg interesujących własności. Okazuje się, że dla małych czasów ($t < 0.01t_B$) funkcja jest postaci $f(t) = at^b$. Z dopasowania wynika, że $b = 0.5087 \pm 0.0002$. Jest to bardzo podobna zależność jak przy braku oddziaływań hydrodynamicznych. Również stała $a = 0.756 \pm 0.001$ jest bardzo bliska tej z przypadku bez oddziaływań ($2/\sqrt{2\pi} \approx 0.797$). Oznacza to, że dla krótkich czasów, kiedy rozkład gęstości wokół cząstki jest jeszcze bardzo bliski do jednorodnego, oddziaływania hydrodynamiczne nie zdążą istotnie zmienić tempa asocjacji. Wynika to z proporcjonalności tempa dyfuzji do gradientu przestrzennego koncentracji i faktu, że na początku procesu (początkowy rozkład jednorodny) zmiany pola koncentracji występują na odległościach małych w porównaniu z odległościami, na których występują zmiany oddziaływań hydrodynamicznych. Dopasować można również funkcję postaci $f(t) = at^b$ do całego przebiegu funkcji wtedy otrzymujemy $b = 0.5337 \pm 0.0003$ oraz $a = 0.663 \pm 0.001$.

Sprawdzenie jakości rozwiązania wykonano przez porównanie z teoretycznym rozwiązaniem stacjonarnym. Wykorzystano kryteria identyczne jak bez oddziaływań hydrodynamicznych (patrz rysunek 3.4). Wyniki są również zgodne i obarczone systematycznym błędem wynikającym ze skończonego rozmiaru układu w rozwiązaniu numerycznym.

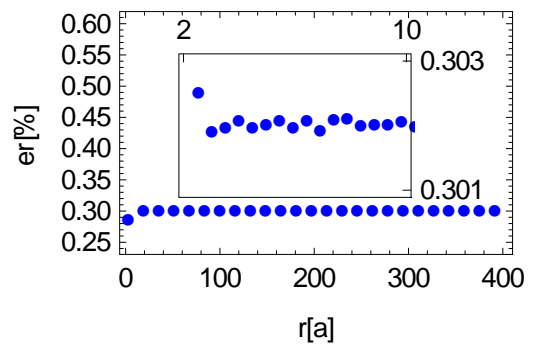


Rysunek 3.3: Zmienna w czasie część strumienia pola koncentracji przez powierzchnię reakcji z oddziaływaniami hydrodynamicznymi obliczona metodą objętości skończonych. Czerwona linia jest dopasowaniem rozwiązania bez oddziaływań hydrodynamicznych do strumienia obliczonego numerycznie dla czasów mniejszych od $0.01\tau_B$ do krzywej, od której odjęto rozwiązanie równowagowe (oznaczone jest czarnymi punktami). Szara, przerywana krzywa jest dopasowaniem do całego przebiegu czasowego. Niebieskie punkty są rozwiązaniem numerycznym a czarne kwadraty rozwiązaniem numerycznym z odjętym strumieniem stacjonarnym.

A



B



Rysunek 3.4: Panel A: rozkład stacjonarny koncentracji cząstek z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Rozwiązanie stacjonarne analityczne zaznaczone czerwoną linią, niebieskie kropki oznaczają wyniki numeryczne. Panel B: błąd obliczeń numerycznych w stosunku do wyniku analitycznego w każdym punkcie wyrażony w procentach.

3.3 Tempo asocjacji w przepływie ścinającym

W niniejszym rozdziale zreferowane zostanie analityczne rozwiązanie równania Smoluchowskiego w przypadkach, w których da się je uzyskać. Z oddziaływaniami hydrodynamicznymi, w przepływie ścinającym, dla pary kul, znane jest jedynie stacjonarne asymptotyczne rozwiązanie w granicy słabego ($Pe \ll 1$) i silnego ($1 \ll Pe$) przepływu. Nie jest znana analityczna

postać rozwiązania dla umiarkowanych liczb Pe. Nie wiadomo także, jak rozwiązać problem zależny od czasu.

Stacjonarne równanie Smoluchowskiego, które uwzględnia przepływ, oddziaływania hydrodynamiczne oraz oddziaływania pomiędzy cząstkami można zapisać w postaci bezwymiarowej

$$\text{Pe}\mathbf{U} \cdot \nabla P_2 - \nabla \cdot [P_2\boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla \Psi + \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla P_2] = 0, \quad (3.31)$$

gdzie

$$\text{Pe} = \frac{6\pi\eta\dot{\gamma}a^3}{k_B T}, \quad \mathbf{V} = a\dot{\gamma}\mathbf{U}, \quad \Psi = \frac{1}{k_B T}\Phi, \quad \boldsymbol{\Omega} = \frac{1}{6\pi\eta a}\boldsymbol{\omega}. \quad (3.32)$$

Przez Φ oznaczony jest potencjał oddziaływań pomiędzy cząstkami.

3.3.1 Asymptotyka małych liczb Pe

W granicy małych liczb Pe istnieją w literaturze dwie różne metody rozwiązania równania Smoluchowskiego: klasyczna - przy pomocy asymptotycznego rachunku zaburzeń, która po raz pierwszy została wykorzystana w tym kontekście przez Frankela i Acrivosa [89], i która zostanie tutaj przedstawiona, oraz wyprowadzona niedawno przez Zaccone i innych [93]. W opinii autora niniejszej pracy drugi wynik zostawia pole do dyskusji i merytorycznych zastrzeżeń, które zostaną przedstawione.

Wynik klasyczny można uzyskać w następujący sposób. Przepływ ścinający (patrz równanie 3.6) zawiera składową

$$V_x = \text{Pe}z. \quad (3.33)$$

Oznacza to, że w równaniu na rozkład par cząstek wystąpi wyraz

$$\text{Pe}z\partial_x P_2, \quad (3.34)$$

który w nieskończoności osiąga nieskończoną wartość i równanie (3.31) staje się osobliwe ze względu na ten wyraz. Odległość, na której człon adwekcyjny jest porównywalny z pozostałymi, wyznacza się wprowadzając skalowanie odległości wraz z liczbą Pe

$$r' = \text{Pe}^\beta r, \quad (3.35)$$

po którym równanie 3.31 przyjmie postać

$$\text{PePe}^\beta \mathbf{U} \cdot \nabla_{r'} P_2 - \text{Pe}^{2\beta} \nabla_{r'} \cdot [P_2 \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla_{r'} \Psi + \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla_{r'} P_2] = 0. \quad (3.36)$$

Dominujący na dużych odległościach od cząsteczki człon adwekcyjny jest postaci

$$\text{Pe}z' \partial_{x'} P_2. \quad (3.37)$$

Aby człony równania związane z dyfuzją i oddziaływaniami były porównywalne z członem adwekcyjnym, w sensie rzędu wielkości mnożących je liczb Pe, wykładnik β musi być równy

$$\beta = \frac{1}{2}. \quad (3.38)$$

Oznacza to, że dyfuzja dominuje nad adwekcją gdy

$$r \ll \text{Pe}^{1/2} \quad (3.39)$$

a jest porównywalna gdy

$$r \propto \text{Pe}^{-1/2}. \quad (3.40)$$

W ten sposób wyznaczone zostały dwa obszary: wewnętrzny $r \ll \text{Pe}^{-1/2}$ - zdominowany przez dyfuzję i oddziaływania międzycząsteczkowe oraz zewnętrzny $r \propto \text{Pe}^{-1/2}$, gdzie dyfuzja i adwekcja są porównywalne. W obszarze wewnętrznym rozwiązane zostanie równanie

$$\nabla_{r'} \cdot [p_2 \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla_{r'} \Psi + \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla_{r'} p_2] = 0 \quad (3.41)$$

z warunkiem brzegowym znikającej koncentracji na powierzchni reakcji. Rozwiązanie problemu bez przepływu i bez oddziaływań między cząsteczkami znajduje się w poprzednim rozdziale. Stacjonarne rozwiązanie uwzględniające potencjał oddziaływań pomiędzy cząsteczkami (metoda rozwiązania jest identyczna jak bez potencjału oddziaływań) jest postaci [18]

$$p_2(r) = c_\infty \frac{\exp[-\Psi] \int_{2a}^r \frac{\exp[\Psi]}{r'^2 G(r')} dr'}{\int_{2a}^\infty \frac{\exp[\Psi]}{r'^2 G(r')} dr'}. \quad (3.42)$$

Związane z nim stacjonarne tempo asocjacji kul wynosi

$$J = \frac{J_0}{2a \int_{2a}^\infty \frac{\exp[\Psi]}{r'^2 G(r')} dr'} = \frac{J_0}{W}, \quad (3.43)$$

gdzie

$$W = \frac{J_0}{J} = 2a \int_{2a}^\infty \frac{\exp[\Psi]}{r'^2 G(r')} dr'. \quad (3.44)$$

Gdy nie ma potencjału oddziaływań pomiędzy cząsteczkami $W = W_0$. W obszarze zewnętrznym - dalekim od cząstki - można przyjąć założenie, że ani oddziaływania hydrodynamiczne ani międzycząsteczkowe nie mają już wpływu na ruch cząstek a zatem zagadnienie przybiera formę

$$Z \partial_X P_2 - \nabla^2 P_2 = 0, \quad (3.45)$$

gdzie $\mathbf{R} = \text{Pe}^{1/2} \mathbf{r}$. Dla tego problemu istnieje funkcja Greena [105]

$$P_2(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{ds}{(1 + s^2/12)^{1/2} s^{3/2}} \exp \left[- \left(\frac{(X - sY/2)^2}{4s(1 + s^2/12)} + \frac{Y^2 + Z^2}{4s} \right) \right] \quad (3.46)$$

Funkcja ta dąży do 0 gdy $R \rightarrow \infty$ natomiast, gdy $R \rightarrow 0$ zachowuje się jak [91]

$$P_2(R) = \frac{1}{R} - \beta, \quad \beta = \frac{\Gamma(3/4)}{\pi 12^{1/4}} \approx 0.2568 \quad (3.47)$$

Rozwiązania w tych dwóch obszarach zszywa się w obszarze $1 \ll r \ll \text{Pe}^{-1/2}$. Rozwinięcie p_2 oraz P_2 w szereg potęgowy z niekoniecznie całkowitymi potęgami liczby Pe daje w obszarze wewnętrznym

$$p_2 = p_2^0 + p_2^1 \text{Pe}^{\epsilon_1} + \dots \quad (3.48)$$

i w obszarze zewnętrznym

$$P_2 = P_2^0 + P_2^1 \text{Pe}^{\epsilon_1} + \dots \quad (3.49)$$

Podstawiając rozwinięcie w szereg w obszarze wewnętrznym do równania 3.41 otrzymuje się

$$0 = \nabla \cdot \left[\left(p_2^0 + p_2^1 \text{Pe}^{\epsilon_1} + \dots \right) \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla \Psi + \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla \left(p_2^0 + p_2^1 \text{Pe}^{\epsilon_1} + \dots \right) \right]. \quad (3.50)$$

Pogrupowane wyrazy według potęgi liczby Pe można zebrać do postaci

$$0 = \nabla \cdot \left[p_2^0 \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla \Psi + \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla p_2^0 \right] + \text{Pe}^{\epsilon_1} \nabla \cdot \left[p_2^1 \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla \Psi + \boldsymbol{\Omega} \cdot \nabla p_2^1 \right] + \dots \quad (3.51)$$

Każda z potęg liczby Pe mnoży równanie różniczkowe cząstkowe bez przepływu, którego rozwiązanie zostało przedstawione. Z postaci rozwiązanie problemu stacjonarnego 3.20 wyznaczyć można zachowanie gdy $r \rightarrow \infty$

$$p_2^0 = c_1^0 \left(1 - \frac{1}{rW}\right), \quad p_2^1 = c_1^1 \left(1 - \frac{1}{rW}\right) \quad \dots \quad (3.52)$$

Następnie podstawienie rozwinięcia w szereg w obszarze zewnętrznym do równania 3.45 daje

$$0 = Z\nabla_R (P_2^0 + P_2^1 \text{Pe}^{\varepsilon_1} + \dots) - \nabla_R^2 (P_2^0 + P_2^1 \text{Pe}^{\varepsilon_1}) + \dots, \quad (3.53)$$

gdzie indeks R przy operatorach różniczkowych oznacza różniczkowanie po przeskalowanych zmiennych, które oznaczone są wielkimi literami. Po pogrupowaniu wyrazów zawierające równe potęgi liczby Pe można zapisać

$$0 = (Z\nabla_R P_2^0 - \nabla_R^2 P_2^0) + \text{Pe}^{\varepsilon_1} (Z\nabla_R P_2^1 - \nabla_R^2 P_2^1) + \dots \quad (3.54)$$

Rozwiązanie w obszarze zewnętrznym dla małych R wyrażone w zmiennych wewnętrznych jest postaci

$$P_2^0 = C_1^0 + C_2^0 \left(\frac{\text{Pe}^{1/2}}{r} - \beta\right), \quad p_2^1 = C_1^1 + C_2^1 \left(\frac{\text{Pe}^{1/2}}{r} - \beta\right) \dots \quad (3.55)$$

Z warunków brzegowych dla $r \rightarrow \infty$ wiadomo, że $C_1^0 = c_\infty$ natomiast z warunków brzegowych dla obszaru wewnętrznego wiadomo, że $p_2(r = 2a) = 0$. Aby zszyć rozwiązania należy wybrać $\varepsilon_1 = 1/2$ i porównać współczynniki przy odpowiednich potęgach liczby Pe dla P_2^0 i $p_2^0 + \text{Pe}^{1/2}p_2^1$. Ostatecznie strumień koncentracji cząstek przez powierzchnię w wiodącym rzędzie w liczbie Pe jest postaci

$$J = \frac{J_0}{W} \left(1 + 0.257 \frac{\text{Pe}^{1/2}}{W}\right). \quad (3.56)$$

Alternatywne podejście prezentowane przez Zaccone [93] wykorzystuje dodatkowe założenie, że prędkość i funkcja rozkładu par są słabo skorelowane. Jest to prawda jedynie dla bardzo cienkiej warstwy na powierzchni kuli, gdzie rozkład jest zdominowany przez dyfuzję. Założenie o braku korelacji pozwala uśrednić prędkość \bar{v} dla każdego ustalonego r dookoła cząstki i rozwiązywać w rezultacie problem sferycznie symetryczny. Upraszcza to zagadnienie do jednowymiarowego równania różniczkowego zwyczajnego. Na poziomie tego równania autor wykonuje operacje analogiczne do tych z metody rozwinięć asymptotycznych. Rozkłada zagadnienie na bliskie i dalekie a następnie zszywa na brzegu warstwy granicznej. Grubość warstwy granicznej dobrana została na podstawie analizy wymiarowej, która brała pod uwagę zasięg oddziaływań między cząsteczkami, średnicę cząstek, tempo ścinania oraz współczynnik dyfuzji. Na podstawie tego rozumowania bezwymiarowa grubość warstwy granicznej, poza którą przepływ zupełnie dominuje wzajemny ruch cząstek została ustalona na $\delta \propto \sqrt{(\lambda/a)/\text{Pe}}$. Zależność od liczby Pe ma poprawny charakter, jednak pojawia się tam dodatkowy czynnik λ , który związany jest z charakterystyczną skalą odległości dla potencjału oddziaływań pomiędzy cząsteczkami. Czynnik λ będzie pojawiał się w ostatecznym rozwiązaniu. Jak wiadomo z teorii rozwinięć asymptotycznych grubość warstwy granicznej powinna wynikać bezpośrednio z układu równań różniczkowych, w przeciwnym przypadku rozumowanie może być obarczone systematycznym błędem.

Ostatecznie wynikiem jest całkowity strumień koncentracji cząstek przez powierzchnię postaci

$$J = J_0 \frac{1}{W_Z}, \quad W_Z = 2 \int_2^{\sqrt{\frac{\lambda}{a\text{Pe}}}} \frac{dr}{r^2 G(r)} \exp \left[\int_{\sqrt{\frac{\lambda}{a\text{Pe}}}}^r \left(\frac{d\Psi}{dr'} + \text{Pe}\bar{v} \right) dr' \right] \quad (3.57)$$

Powyższy wzór w przypadku podstawienia liczby Pe równej zero odtwarza wynik klasyczny. Niezbyt rygorystyczne wyprowadzenie skutkuje tym, że w granicy małych liczb Pe wynik ten nie jest jednoznaczny. Gdy pominąć oddziaływania hydrodynamiczne ($G(r) = 1$) i międzycząsteczkowe ($\Psi = 0$), to przechodząc do granicy małych liczb Pe otrzymuje się po rozwinięciu w szereg wyraz stały zależny od λ (przedstawiony jest zerowy i pierwszy wyraz rozwinięcia)

$$\frac{1}{W_Z} = e^{\frac{\lambda^2}{2a^2}} - \frac{ae^{\frac{\lambda^2}{2a^2}} \left(\sqrt{2\pi} \frac{\lambda}{a} \operatorname{erfi} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{2}a} \right) - 2e^{\frac{\lambda^2}{2a^2}} \right)}{\lambda} \operatorname{Pe}^{1/2} + o(\operatorname{Pe}^{1/2}). \quad (3.58)$$

Wyraz ten dla $\lambda = a$ proponowanego przez autorów nie jest równy 1 jak to powinno mieć miejsce. W oryginalnej pracy [93] rezultaty tej metody zostały porównane z wynikami numerycznego rozwiązania równania Smoluchowskiego przez Melisa i innych [106], które zostało wykonane dla osiowosymetrycznego przepływu rozciągającego.

3.3.2 Asymptotyka dużych liczb Pe

Dla dużych liczb Pe problem jest zdominowany przez konwekcję z wyjątkiem cienkiej warstwy granicznej na powierzchni kuli. Równanie 3.31 w wiodącym rzędzie w liczbie Pe jest postaci

$$\partial_x P_2 = 0 \quad \text{lub} \quad \mathbf{v} \cdot \nabla P_2. \quad (3.59)$$

Oznacza to, że rozwiązanie jest stałe na liniach prądu. Wynik nazywa się balistycznym, ponieważ przedstawia scałkowany po powierzchni kuli strumień koncentracji nadlatującej deterministycznie z nieskończoności. Szczegółowa analiza tempa asocjacji sfer z dokładnym przebadaniem warstw granicznych i wpływu oddziaływań hydrodynamicznych została przeprowadzona przez Mizerskiego [92]. W niniejszej pracy wykorzystane zostaną starsze rezultaty, które pochodzą jedynie od pierwszej warstwy granicznej. Po raz pierwszy tempo asocjacji pochodzące od samego unoszenia obliczył Smoluchowski [84], a wyprowadzenie znaleźć można w klasycznym podręczniku [35]. Tempo asocjacji bez oddziaływań hydrodynamicznych jest postaci

$$J = \frac{32}{3} \operatorname{Pe} D_0 c_\infty a = \frac{2}{3\pi} J_0 \operatorname{Pe} \approx 0.212 J_0 \operatorname{Pe}. \quad (3.60)$$

Z oddziaływaniami hydrodynamicznymi w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy wynik podał Mizerski i wynosi on

$$J = \frac{20}{3} \operatorname{Pe} D_0 c_\infty a = \frac{5}{12\pi} J_0 \operatorname{Pe} \approx 0.133 J_0 \operatorname{Pe}. \quad (3.61)$$

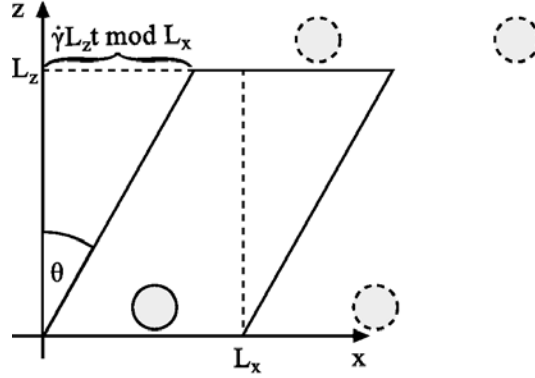
Różnice te wynikają z przebiegu trajektorii, po których poruszają się cząstki. Oddziaływania hydrodynamiczne odkształcają linie pola w taki sposób, że część tych linii, mimo iż przebiegają przez ten sam punkt daleko od kuli, co bez oddziaływań hydrodynamicznych, to w nią nie trafiają. Tempo asocjacji obliczone z rozwiązania zaproponowanego przez Zaccone i innych [93] dla dużych liczb Pe rośnie wolniej niż liniowo. W rozwinięciu w szereg w Pe istnieją niezerowe wyrazy wyższego rzędu niż Pe o ujemnych współczynnikach.

3.4 Wyniki numeryczne

3.4.1 Model numeryczny

We wszystkich następnym rozdziałach metody przeprowadzania symulacji stochastycznych są takie same. Do obliczenia oddziaływań hydrodynamicznych w symulacjach wykorzystany

został zmodyfikowany program HYDROMULTIPOLE [107, 96, 108]. W programie wykorzystane są oddziaływania hydrodynamiczne opisane w rozdziale 2 w okresowych warunkach brzegowych [64], aby uwolnić się od efektów przyściennych i symulować zachowanie wewnątrz próbki. W tym celu należy wykorzystać okresowe warunki brzegowe Lees-Edwardsa [109, 110], gdzie występuje okresowa siatka, która deformuje się w czasie (patrz rysunek 3.5). Dla prostego przepływu ścinającego $\mathbf{v} = \dot{\gamma}z\mathbf{e}_x$ kąt nachylenia siatki (kąt pomiędzy



Rysunek 3.5: Warunki brzegowe Lees-Edwardsa dla prostego przepływu ścinającego: w miarę upływu czasu podstawowa komórka okresowa deformuje się zgodnie z przepływem tak, aby podstawy komórek okresowych zawsze się pokrywały, a górna ściana komórki okresowej poruszała się z prędkością przepływu na jej wysokości. Początkowa komórka oznaczona jest przerywaną linią. Gdy tylko kąt nachylenia komórki θ będzie równy $\arctan L_x/L_z$, komórka podstawowa jest przywracana do stanu początkowego, aby zapobiec nieskończonemu wydłużeniu.

dzi chwilowym kierunkiem z siatki a początkowym) zmienia się wraz w miarę upływu czasu [110]

$$\theta = \arctan \left(\frac{\dot{\gamma}L_z t \text{ mod } L_x}{L_z} \right), \quad (3.62)$$

gdzie mod oznacza dzielenie modulo. Dodanie oddziaływań hydrodynamicznych do symulacji w komórce okresowej typu Lees-Edwardsa przedstawia wiele problemów, zależnie od zastosowanego modelu numerycznego. Znane jest dokładne rozwiązanie problemu oddziaływań hydrodynamicznych przy użyciu metody multipolowej w okresowych warunkach brzegowych, które wykorzystuje sumy Ewalda w prostopadłej siatce [111, 112, 113]. Dla przybliżenia Rotne-Pragera-Yamakawy komplet wzorów, które również wykorzystują sumy Ewalda na skośnej siatce (niezbędne do uwzględnienia przepływu ścinającego), zaproponował Mizerski i inni (w tym autor niniejszej rozprawy) [64], Kobayashi i inni [114] dla hydrodynamiki „wygładzonej” (smoothed), Wagner i inni [115] dla metody lattice Boltzmann a Kikuchi i inni [116] dla wielocząstkowej dynamiki zderzeń.

3.4.2 Dynamika brownowska

W modelu rozważany jest reżim brownowski. Oznacza to, że rozpatrywane skale czasu są dużo większe niż czas lepkiej relaksacji prędkości rozpuszczalnika oraz czas lepkiej relaksacji prędkości ruchu cząstki. W rezultacie bezwładność cząstek można zaniedbać.

W symulacjach śledzone są tylko położenia cząstek. Na pojedyncze kule w rozważanym modelu nie działają momenty sił, zatem rotacyjne ruchy nie mają wpływu na ruchy translacyjne cząstek (patrz równanie 2.2). Nie są także śledzone orientacje pojedynczych kul,

ponieważ potencjał oddziaływań jest sferycznie symetryczny i orientacja poszczególnych kul nie zmienia dynamiki układu. Ostatecznie rotacyjne stopnie swobody pomijają się.

Równanie opisujące ruch cząstek brownowskich nosi nazwę równania Langevina w reżimie nadtlumionym [117]. Dla położenia \mathbf{R}_i cząstek $i = 1, \dots, N$ można je zapisać jako [118]

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{U}_i^C + \sum_j \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \cdot \mathcal{F}_j + \sum_j \nabla_j \cdot \mathcal{D}_{ij}^{tt} + \mathbf{B}_i, \quad (3.63)$$

gdzie

$$\mathbf{U}_i^C = \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i + \sum_{j \neq i} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{td} : \mathbf{E}_\infty, \quad (3.64)$$

tensor \mathbf{E}_∞ oznacza symetryczną część tensora \mathbf{K}_∞ , macierz $\mathcal{D}^{tt} = k_B T \boldsymbol{\mu}^{tt}$ jest macierzą dyfuzji, a losowe przemieszczenie \mathbf{B} jest gaussowską zmienną ze średnią równą zero i wariancją daną przez

$$\langle \mathbf{B}(t) \mathbf{B}(t') \rangle = 2\delta(t-t') \mathcal{D}^{tt} = 2k_B T \delta(t-t') \boldsymbol{\mu}^{tt}. \quad (3.65)$$

Człon odpowiadający za unoszenie jest podzielony na dwie części: $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i(t) \Delta t$ - niezaburzony przepływ zewnętrzny i $\sum_{j \neq i} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{td} : \mathbf{E} \Delta t$ - zmianę przepływu zewnętrznego na skutek obecności cząsteczek w zawieszynie. W przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy dywergencja macierzy mobilności $\nabla_j \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt}$ znika.

3.4.3 Metoda całkowania równania ruchu

Najprostszą metodą całkowania w czasie równania ruchu jest schemat Eulera pierwszego rzędu. Zapisać go można jako

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{U}_i^C(\mathbf{R}(t)) \Delta t + \sum_j \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt}(\mathbf{R}(t)) \cdot \mathcal{F}_j(\mathbf{R}(t)) \Delta t + \boldsymbol{\Gamma}_i^t(\Delta t), \quad (3.66)$$

gdzie

$$\mathbf{U}_i^C(\mathbf{R}(t)) = \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i(t) + \sum_{j \neq i} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{td}(\mathbf{R}(t)) : \mathbf{E}_\infty \quad (3.67)$$

a losowe przemieszczenie $\boldsymbol{\Gamma}^t(\Delta t)$ ma następujące własności

$$\langle \boldsymbol{\Gamma}^t(\Delta t) \boldsymbol{\Gamma}^t(\Delta t) \rangle = 2\mathcal{D}^{tt}(\mathbf{R}(t)) \Delta t = 2k_B T \boldsymbol{\mu}^{tt}(\mathbf{R}(t)) \Delta t, \quad (3.68)$$

co można zrealizować przyjmując

$$\boldsymbol{\Gamma}^t(\Delta t) = \sqrt{2\Delta t} \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{g}, \quad (3.69)$$

gdzie

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}^T = k_B T \boldsymbol{\mu}^{tt}(\mathbf{R}(t)) = \mathcal{D}^{tt}(\mathbf{R}(t)), \quad \langle g_i g_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.70)$$

W powyższych równaniach wektor \mathbf{g} zawiera $3 \times N$ zmiennych gaussowskich o średniej 0 i wariancji 1.

W symulacjach wykorzystany został schemat Heuna, który różni się od schematu Eulera przez dodanie kroku pośredniego

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{R}_i(t) + \frac{1}{2} \left[\mathbf{U}_i^C(\mathbf{R}(t)) \Delta t + \sum_j \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt}(\mathbf{R}(t)) \cdot \mathcal{F}_j(\mathbf{R}(t)) \Delta t \right. \\
&\quad \left. + \mathbf{U}_i^C(\mathbf{R}'(t)) \Delta t + \sum_j \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt}(\mathbf{R}'(t)) \cdot \mathcal{F}_j(\mathbf{R}'(t)) \Delta t \right] + \boldsymbol{\Gamma}_i^t(\Delta t), \\
\mathbf{R}'_i(t + \Delta t) &= \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{U}_i^C(\mathbf{R}(t)) \Delta t + \sum_j \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt}(\mathbf{R}(t)) \cdot \mathcal{F}_j(\mathbf{R}(t)) \Delta t + \boldsymbol{\Gamma}_i^t(\Delta t).
\end{aligned} \tag{3.71}$$

W powyższych równaniach stosuje się to samo przemieszczenie losowe $\boldsymbol{\Gamma}_i^t(\Delta t)$ w kroku podstawowym i pośrednim.

W przypadku, gdy szum w równaniu Langevina jest addytywny $\boldsymbol{\mu}^{tt}(\mathbf{R}(t)) = \text{const.}$, metody całkowania Eulera i Heuna mają ten sam rząd zbieżności w sensie średniej kwadratowej (L^2), natomiast metoda Heuna ma szybciej zbiegające momenty rozkładu [119]. Gdy jednak szum jest multiplikatywny $\boldsymbol{\mu}^{tt}(\mathbf{R}(t)) \neq \text{const.}$, metody Heuna i Eulera mają taką samą zbieżność [120, 121].

Obliczeniowy koszt całkowania metodami Heuna i Eulera jest bardzo podobny. Jediną operacją o złożoności N^3 (N - liczba cząstek) w całym algorytmie jest obliczanie rozkładu Choleskiego macierzy mobilności. Czynność tą trzeba wykonać w obydwu tych metodach jednokrotnie w każdym kroku czasowym. Dodatkowy koszt w metodzie Heuna wiąże się z dwukrotnym obliczeniem macierzy mobilności ale jest to operacja o złożoności N^2 . W zamian za to otrzymuje się schemat, który posiada lepszą zbieżność gdy cząstki znajdują się daleko od siebie i zmiana macierzy mobilności z położeniem jest bardzo mała.

3.4.4 Symulacje rozrzedzonej zawiesiny

Problem rozrzedzonej zawiesiny jest zagadnieniem dwuciałowym (patrz rozdział 3.1), dlatego symulacje wykonuje się z wykorzystaniem dwóch kul, których położenie losuje się z rozkładu jednorodnego. Każda z symulacji jest realizacją pojedynczej trajektorii opisanej równaniem Smoluchowskiego. Na podstawie wielu takich trajektorii otrzymać można średnie własności układu.

Symulacje rozrzedzonej zawiesiny w przepływie ścinającym przeprowadzane zostały w okresowych warunkach brzegowych Leesa-Edwardsa (patrz rozdział 3.4.1). Podstawowa komórka okresowa ma wymiary wyznaczone w zależności od tempa ścinania $\dot{\gamma}$ według następującego algorytmu. Przepływ ścinający jest postaci $(\dot{\gamma}z, 0, 0)$. Podstawowa komórka w chwili początkowej jest kwadratowa w przekroju prostopadłym do osi x . Długość $L_z = L_y$ zadana jest jako parametr modelu. Czas potrzebny, aby front dyfuzji przebył odległość $L_z/2$, wynosi $\tau = \left(\frac{L_z}{2}\right)^2 / (2D_0)$. W tym czasie cząstka oddalona o $L_z/2$ w kierunku z , na skutek unoszenia z prędkością $\dot{\gamma}L_z/2$, przebywa odległość $\tau \frac{L_z}{2} \dot{\gamma}$. Ostatecznie wymiar L_x obliczony jest jako

$$L_x = L_z + c_l \left(\frac{L_z}{2}\right)^2 \frac{1}{2D_0} \frac{L_z}{2} \dot{\gamma}, \tag{3.72}$$

gdzie c_l jest współczynnikiem, którego wartość została ustalona arbitralnie. Współczynnik c_l ma za zadanie utrzymać zależność potęgową trzeciego stopnia, jednakże możliwie skrócić

długość pudła. Bardzo długie pudło skutkuje wieloma symulacjami, w których cząstki w ustalonym czasie nie spotkają się. W symulacjach ustalone zostało $c_l = (1/3)^3$.

Podstawowa komórka periodyczna ma tak zdeformowany kształt, żeby zminimalizować w symulacji efekt „cienia” jaki rozciąga się za cząstką w przepływie ścinającym. Efekt „cienia” wyraźnie widać gdy pudło symulacyjne jest karykaturalnie krótkie $L_x = 2a$. W takiej sytuacji nie występują praktycznie żadne zderzenia z cząstkami płynącymi wzdłuż L_x . Cząstka przepływając przez pudło nie zdąży dyfundować do przestrzeni pomiędzy drugą cząstką a jej obrazem periodycznym. Numeryczną analizę wpływu długości pudła na jakość symulacji przedstawili niedawno Mohammadi i inni [98]. Zasadniczy wniosek mówiący o proporcjach długości boków jest ten sam. Cząstka powinna zdążyć dyfundować w poprzek pudła w trakcie jak jest unoszona wzdłuż na tyle, żeby zgubić korelację w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku x między jednym a drugim przepłynięciem przez komórkę periodyczną.

Istotne jest także, żeby poprzeczny rozmiar komórki był dostatecznie duży ze względu na zależność tempa agregacji od czasu $1/\sqrt{t}$ (patrz rozdział 3.2). W przeciwnym przypadku obserwowane będą efekty skończonego układu na czasach krótszych niż potrzebne do estymacji tempa agregacji.

Bez przepływu ścinającego krok czasowy jest modyfikowany skokowo w zależności od odległości r pomiędzy kulami, żeby ograniczyć stosunek wielkości wariancji przemieszczenia losowego w kroku czasowym do odległości pomiędzy kulami. Jest to najprostsza realizacja adaptacyjnego kroku czasowego i służy przyspieszeniu symulacji przy zachowaniu kontroli nad jej dokładnością. W szczególności bardzo dokładnie próbkowany jest najcieńszy pierścień. Dla pewnego bazowego kroku czasowego δt

$$dt = \begin{cases} \delta t & r < 3 \times 2a \\ 100\delta t & 3 \times 2a \leq r < 10 \times 2a \\ 10 \times 100\delta t & 10 \times 2a \leq r < 20 \times 2a \\ 20 \times 10 \times 100\delta t & 20 \times 2a \leq r < 33 \times 2a \\ 33 \times 20 \times 10 \times 100\delta t & 33 \times 2a \leq r \end{cases} \quad (3.73)$$

W przypadku z przepływem ścinającym na powyższe nałożony jest dodatkowy warunek. Krok czasowy zredukowany jest tylko wtedy gdy cząstki znajdują się „przed” zderzeniem według następującego rozumowania. Niech układ współrzędnych będzie związany z jedną z cząstek. Jeśli w środku układu współrzędnych umieścimy liniowe źródło cząstek wzdłuż osi y , to front dyfuzji będzie oddalał się w kierunku z na odległość $\sqrt{2D_0t}$. Kontur ten jest unoszony w przepływie ścinającym z prędkością $\sqrt{2D_0t}\dot{\gamma}$ w kierunku przepływu. Zatem jego współrzędna na osi x wynosi

$$\int_0^t \sqrt{2D_0t}\dot{\gamma} dt = \frac{2}{3} \sqrt{2D_0}\dot{\gamma} t^{3/2}. \quad (3.74)$$

W rezultacie kształt jest krzywą trzeciego stopnia

$$x(z) = \frac{1}{3D_0} \dot{\gamma} z^3. \quad (3.75)$$

Następnie kontur odbity jest symetrycznie względem płaszczyzny yz , co jest równoważne ze zmianą kierunku prędkości unoszenia.

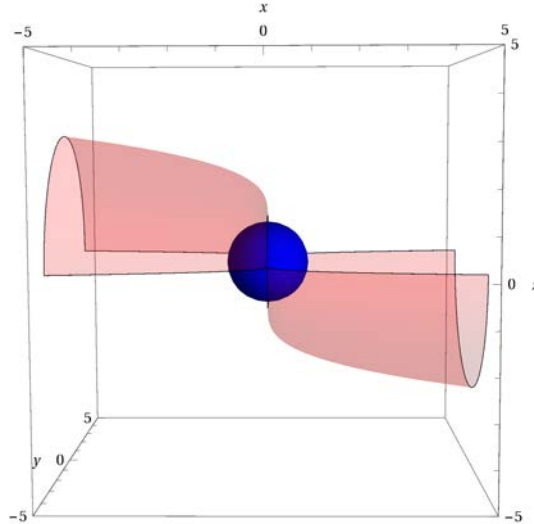
$$x(z) = -\frac{1}{3D_0} \dot{\gamma} z^3 \quad (3.76)$$

Cząstka znajduje się „przed” zderzeniem, jeśli jest pomiędzy obwiednią skonstruowaną z obrotu tej krzywej wokół osi x (patrz rysunek 3.6) a płaszczyzną xy dla współrzędnych z ,

dla których przepływ unosi cząstki ku sobie. Oznacza to, że dla $x > 0, z < 0$ natomiast dla $x < 0, z > 0$. Wykonane zostały dodatkowo przesunięcia wzdłuż osi x , tak by obwiednie przecinały kulę w płaszczyźnie yz

$$x(z) = -\frac{1}{3D_0}\dot{\gamma}\left(z - \left(a\frac{6D_0}{\dot{\gamma}}\right)^{1/3}\right)^3 \quad x > 0, \quad x(z) = -\frac{1}{3D_0}\dot{\gamma}\left(z + \left(a\frac{6D_0}{\dot{\gamma}}\right)^{1/3}\right)^3 \quad x < 0 \quad (3.77)$$

Na końcu kontur obwiedni jest odbity na dolną półpłaszczyznę symetrycznie względem początku układu współrzędnych. Poza tym kształtem stosowany jest krok czasowy jak dla bardzo dużych odległości. Krok czasowy jest wybrany w taki sposób, że w bezpośrednim otoczeniu kuli, nawet gdy punkt znajduje się poza obwiednią średnia długość kroku jest dużo mniejsza niż średnica kuli (patrz rozdział 3.4.5) W ten sposób ograniczona zostaje przestrzeń w której krok czasowy jest zmienny i skraca się czas symulacji. Dokładna analiza wpływu wielkości kroku czasowego na wynik symulacji przeprowadzona jest w kolejnym rozdziale.



Rysunek 3.6: Kontur wewnątrz którego zmniejszany jest krok czasowy. Niebieska kula wyznacza sferę reakcji o promieniu $r = 2a$

Symulacje, w których ma zostać zminimalizowany wpływ periodycznych warunków brzegowych, przeprowadzane są nie dłużej niż do pewnego czasu krytycznego t_c . Jest to wartość, która wynika z kompromisu pomiędzy dokładnością wyniku a czasem symulacji. Jeśli komórka periodyczna ma wymiar wzdłuż osi z równy L_z to pojedyncza cząstka aby przebyć ją w wyniku dyfuzji potrzebuje średnio czasu L_z^2/D_0 . Średnio po czasie większym niż $t_c = L_z^2/(2D_0)$ para cząstek „dowie się”, że jest w skończonym układzie. Aby otrzymać $t_c = 1000\tau_B = 1000a^2/D_0$ należy oszacować $\sqrt{2000}a \approx 45a < L_z$. W symulacjach dla $t_c = 1000\tau_B$ ustalony został rozmiar pudła $L_z = 100a$. Pozwala to stwierdzić, że dla wybranych rozmiarów pudła i przedziału czasowego, wpływ skończonych rozmiarów układu na wynik jest mały.

W swojej pracy Mohammadi i inni [98] analizują wpływ kształtu pudła na wynik symulacji. Zauważają potrzebę zastosowania wydłużonego pudła i przeprowadzają numeryczną analizę zależności tempa asocjacji od jego kształtu.

3.4.5 Analiza wyników numerycznych

Do wyznaczenia tempa asocjacji dla pojedynczej wartości tempa ścinania potrzebne jest wielokrotne obliczenia czasu t_i , który upływa od uwolnienia pary cząstek z położenia wylosowanego z rozkładu jednorodnego do ich spotkania. Jeśli czas t_i spełnia warunek $t_i \leq t_c$, to czas zderzenia jest rejestrowany. Niezależnie od tego, czy warunek ten jest spełniony, dodatkowo rejestrowana jest całkowita liczba przeprowadzonych symulacji N_{tot} . Wszystkie zarejestrowane czasy następnie są wykorzystane do stworzenia histogramu. Histogram czasów $H_{[t, t+\Delta t)}$ jest wyznaczonym numerycznie średnim strumieniem cząstek zderzających się w przedziale czasowym $[t, t + \Delta t)$, gdzie Δt jest szerokością kibelka w histogramie

$$c \int_t^{t+\Delta t} J(t) dt = H_{[t, t+\Delta t)} \quad (3.78)$$

Aby otrzymać wartość strumienia cząstek z rozwiązania równania Smoluchowskiego $J(t)$, wysokość słupków histogramu należy podzielić przez stężenie

$$c = \frac{N_{\text{tot}}}{L_x L_y L_z}, \quad (3.79)$$

czyli całkowitą liczbę rozpoczętych symulacji N_{tot} podzieloną przez objętość podstawowej komórki periodycznej i dodatkowo podzielić przez szerokość słupka Δt . Wtedy średnia wartość strumienia w czasie $[t, t + \Delta t)$ wynosi

$$\frac{\int_t^{t+\Delta t} J(t) dt}{\Delta t} = H_{[t, t+\Delta t)} \frac{L_x L_y L_z}{N_{\text{tot}} \Delta t}. \quad (3.80)$$

W granicy małego Δt otrzymuje się $J(t)$.

Do obliczenia stacjonarnego strumienia cząstek przez powierzchnię reakcji J_0 nie wystarczy wziąć średniego czasu oczekiwania na zderzenie ze wszystkich czasów zderzeń, tak jak to zrobili Mohammadi i inni [98]. Wtedy wynik obarczony będzie systematycznym błędem, który wynika z istotnej zmienności strumienia cząstek na początku procesu asocjacji, gdy rozkład zaczyna dopiero relaksować z rozkładu jednorodnego. W ocenie autora niniejszej rozprawy takie postępowanie prowadzi do systematycznych błędów. Wynik stacjonarny osiąga się dopiero po bardzo długim czasie a wyniki średnie, wzięte z każdego czasu skończonego będą systematycznie przeszacowane, w stosunku do strumienia stacjonarnego.

Obliczanie w prosty sposób średniego czasu zderzenia prowadzi do artefaktu numerycznego dla bardzo wydłużonych komórek periodycznych. Dla małych liczb Pe średni czas oczekiwania na zderzenie rośnie wraz ze stosunkiem L_x/L_z . Efekt ten został opisany w pracy Mohammadiego i innych [98], lecz nie został wyjaśniony. Wzrost średniego czasu oczekiwania na zderzenie wynika z degeneracji rozwiązania trójwymiarowego równania Smoluchowskiego przez niewłaściwe użycie periodycznych warunków brzegowe. Napływ cząstek z ograniczonych przestrzennie kierunków z, y jest mniejszy w stosunku do napływu cząstek z kierunku x . Położenie początkowe cząstek może zostać wylosowane w taki sposób, że znajdują się daleko do siebie w kierunku z . W rezultacie wielokrotnie będą przepływać podstawową komórkę periodyczną w kierunkach y, z , zanim spotkają się ze sobą. W istocie znaczne wydłużenie podstawowej komórki periodycznej w jednym kierunku jest przesunięciem się w kierunku jednowymiarowego równania Smoluchowskiego. Dla uproszczenia założone zostanie, że nie ma przepływu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 2D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (3.81)$$

Jeśli ograniczyć się do przestrzeni na „prawo” od pierwszej z kul, to warunki brzegowe wynoszą $c = 0$ na powierzchni kuli ($x = 0$) i $c = c_\infty$ w nieskończoności. Warunków tych rozwiązanie stacjonarne nie może spełnić jednocześnie. Zależne od czasu rozwiązanie jest postaci [104]

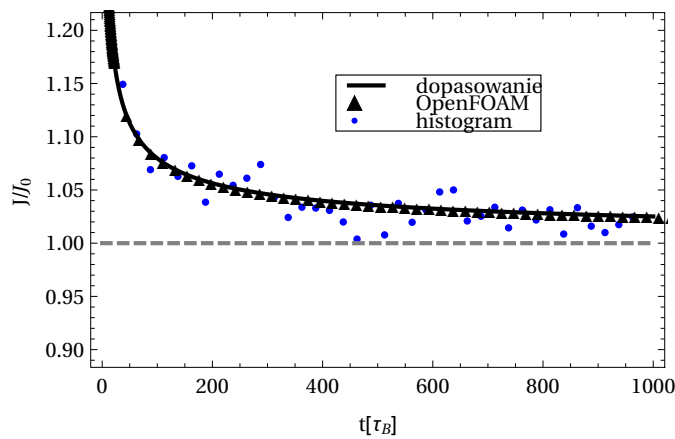
$$c = c_\infty \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{2D_0t}} \right). \quad (3.82)$$

Strumień z nim związany wynosi

$$J = 2D_0 \frac{\partial}{\partial x} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{2D_0t}} \right) = \frac{2D_0c_\infty}{\sqrt{2\pi D_0t}} \exp \left(\frac{-x^2}{8D_0t} \right). \quad (3.83)$$

Ostatecznie czas oczekiwania na kolizję $t = 1/J$ rozbiega do nieskończoności w miarę upływu czasu.

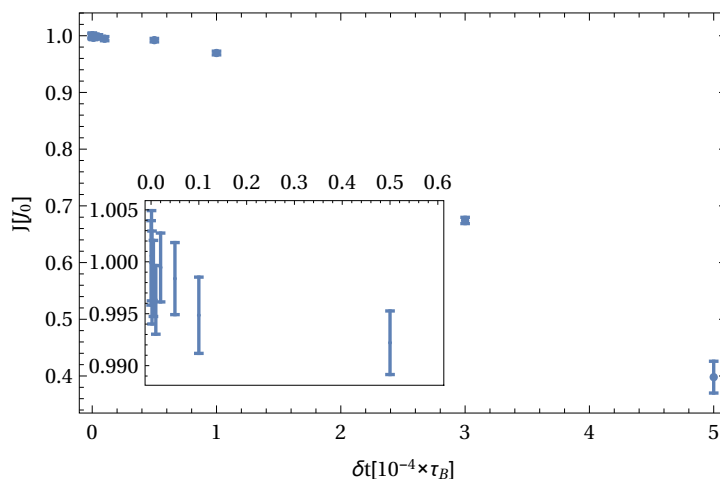
Poprawne oszacowanie stacjonarnego tempa asocjacji wymaga następującej procedury. W przypadku braku przepływu należy do histogramu $H_{[t, t+\Delta t)}$ dopasować funkcję zależności strumienia od czasu (por. rozdz. 3.2). Dla małych i średnich przepływów $Pe \leq 10$ zostanie wykorzystana zależność funkcyjna od czasu jak w przypadku braku przepływu $J = A(1 + Bt^{-1/2})$, gdzie stałe A i B wyznacza się dopasowując krzywą do histogramu. Parametr A przekłada się bezpośrednio na wyznaczone numerycznie stacjonarne tempo asocjacji par cząstek. Dla silnych przepływów, choć następuje szybsza relaksacja do rozkładu stacjonarnego (dyfuzja ma wpływ na rozkład jedynie w cienkiej warstwie dookoła kuli), to przyjęte zostało założenie, że charakter relaksacji również posiada tę samą postać funkcyjną. Z analizy numerycznej zmiany tempa asocjacji w czasie wynika (por. rozdz. 3.2), że z oddziaływaniami hydrodynamicznymi nie będzie znacznym błędem przyjąć identyczną postać funkcji $J(t)$ jak w przypadku ich braku. Współczynniki A, B będą miały różne wartości nie tylko dla różnych modeli oddziaływań hydrodynamicznych ale także dla różnych liczb Pe , ponieważ w zależności od tych parametrów inne jest stacjonarne tempo asocjacji oraz tempo relaksacji rozkładu z jednorodnego do stacjonarnego.



Rysunek 3.7: Histogram zderzeń bez przepływu i bez oddziaływań hydrodynamicznych z dopasowaną krzywą. Wysokości słupków histogramu oznaczone są kropkami, krzywa dopasowana do histogramu oznaczona jest linią ciągłą, trójkątami oznaczono wyniki numeryczne z biblioteki OpenFOAM a linią przerywaną rozwiązanie stacjonarne. Histogram ma przedziały o szerokości $\Delta t = 40\tau_B$ i powstał ze zliczenia 6×10^5 czasów zderzeń.

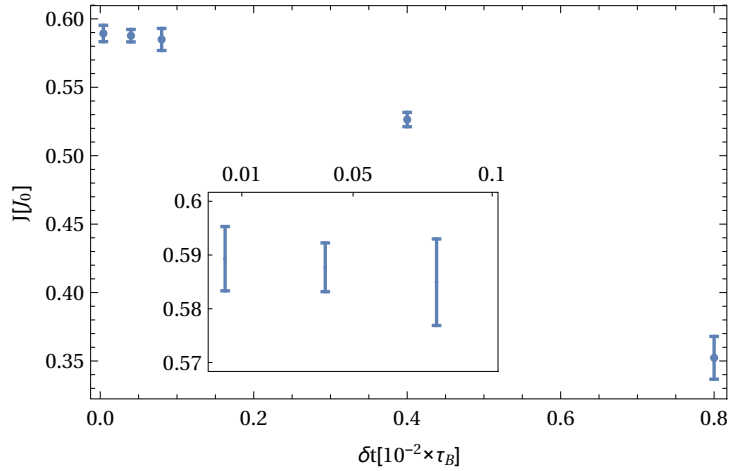
Na rysunku 3.7 pokazane zostało, w przypadku braku przepływu i oddziaływań hydrodynamicznych, porównanie bardzo dokładnego wyniku z programu OpenFOAM (patrz rozdział 3.2) z dopasowaniem do histogramu otrzymanego w wyniku symulacji brownowskich. W tym szczególnym przypadku znany jest teoretycznie współczynnik, który występuje przy $t^{-1/2}$, więc dopasowana została jedynie stała $A = 0.999 \pm 0.004 [J_0]$, która z dokładnością do błędu wynosi tyle, co teoretyczne, stacjonarne tempo asocjacji. Błąd dopasowania krzywej do histogramu wyznaczany jest w standardowy sposób z odchyień punktów histogramu od krzywej. Gdyby możliwe było wykonanie dowolnie dużej liczby symulacji, z których można by wykonać dowolnie cienkie i dokładne słupki histogramu, powinien on odwzorować krzywą teoretyczną. Zaproponowana metoda analizy danych z symulacji pozwala praktycznie dokładnie odtworzyć wyniki teoretyczne w przypadku bez przepływu i oddziaływań hydrodynamicznych.

Wyniki numeryczne znacząco zależą od wyboru podstawowego kroku czasowego w procedurze całkowania. Jeśli krok czasowy jest dostatecznie mały, jego zmniejszanie nie będzie miało dalszego wpływu na wynik symulacji. Analiza wpływu kroku czasowego na wynik została przeprowadzona bez oddziaływań hydrodynamicznych oraz z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Krok czasowy $5 \times 10^{-5} \tau_B$, zapewnia dostateczną zbieżność dla zliczenia 6×10^5 czasów zderzeń. Gdyby zliczyć więcej zderzeń, błąd związany z dopasowaniem krzywej do histogramu zmniejszyłby się, wtedy systematyczny błąd związany z krokiem czasowym byłby dominujący i widoczny dla jeszcze mniejszych wielkości podstawowego kroku czasowego. Dla wykonanej liczby symulacji jest on wystarczająco drobny, by dominująca niepewność pochodziła od liczby wykonanych symulacji. W symulacjach bez oddziaływań hydrodynamicznych wybrany został krok czasowy $\delta t = 2 \times 10^{-5} \tau_B$ (patrz rysunek 3.8), natomiast w symulacjach z oddziaływaniami hydrodynamicznymi $\delta t = 4 \times 10^{-4} \tau_B$ (patrz rysunek 3.9).



Rysunek 3.8: Strumień J/J_0 obliczony dla różnych δt bez oddziaływań hydrodynamicznych.

Bez oddziaływań hydrodynamicznych wyniki symulacji stochastycznych dobrze odpowiadają rozważaniom teoretycznym w granicy małych i wielkich liczb Pe (patrz rysunek 3.10). Wyniki zostały porównane z rezultatami z pracy Mohammadiego i innych [98]. Dla dużych liczb Pe wyniki są zgodne, natomiast dla małych liczb Pe widać istotne różnice. Po odjęciu jednostki sięgają 100% dla $Pe = 0.1$. Jest to konsekwencja różnych metod wyznaczania tempa asocjacji. Bez oddziaływań hydrodynamicznych wartość teoretyczna J/J_0 dla małych liczb Pe wynosi $1 + 0.257Pe^{1/2}$ a dla dużych liczb Pe $0.212Pe$. Te zależności zostały odtworzone przy

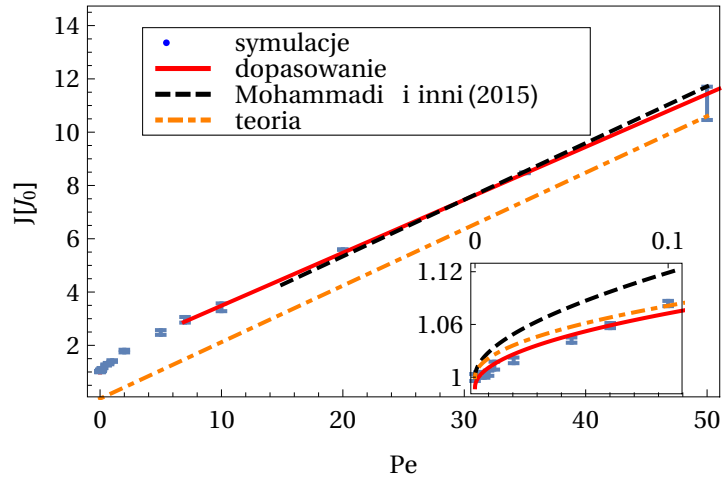


Rysunek 3.9: Strumień J/J_0 obliczony dla różnych δt uwzględniając oddziaływania hydrodynamiczne.

pomocy metody zaproponowanej w niniejszej rozprawie, podczas gdy metoda zaproponowana przez Mohammadiego i innych daje wyniki odbiegające od przewidywań teoretycznych.

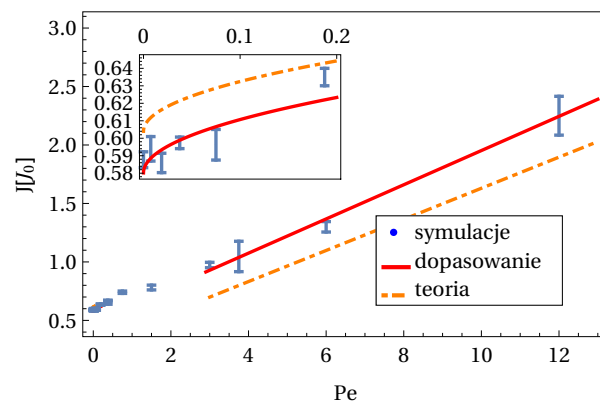
Dodatkowego komentarza wymaga dopasowanie krzywej opisującej stacjonarne tempo asocjacji dla małych liczb Pe. Łatwo jest manipulować współczynnikiem przy nachyleniu pierwiastkoidy dopasowanej do małych liczb Pe. Dopasowywane jest rozwinięcie asymptotyczne dla małych liczb Pe, natomiast charakter rozwiązania zmienia się wraz z rosnącą liczbą Pe. Kolejną komplikację stanowi fakt, że im bliżej znajduje się punkt początku układu współrzędnych, tym mniejszy jest jego wpływ na kształt krzywej. Oznacza to, że trzeba dopasować krzywą wraz z zakresem w jakim dopasowuje się dane. W tym sensie jest to także wyznaczenie zakresu stosowalności przybliżenia dla małych liczb Pe. Badając na wykresie logarytmiczno-logarytmicznym dostępne punkty z danymi ustalone zostało, że dla liczb Pe mniejszych od 0.1 dane leżą na prostej o nachyleniu 0.49 ± 0.7 . Dopasowanie dalszych punktów zwiększało odległość dopasowania od pierwiastkoidy oraz pogarszało jakość dopasowania (zwiększało niepewność). Dopasowane były jednocześnie obydwa parametry pierwiastkoidy: stała (0.988 ± 0.004) i współczynnik (0.26 ± 0.2) mnożący $Pe^{1/2}$. Jest to metoda alternatywna do przyjęcia $J(Pe = 0)/J_0 = 1$ i dopasowanie jedynie współczynnika przy pierwiastkoidzie. W ten sposób nie jest wyróżniony żaden punkt z serii pomiarów, z których każdy obarczony jest podobnym błędem. Gdyby dopasować jedynie nachylenie pierwiastkoidy otrzymany strumień wyniesie $J/J_0 = 1 + (0.21 \pm 0.02) Pe^{1/2}$, co gorzej zgadza się z wynikami teoretycznymi.

W przypadku uwzględniającym oddziaływania hydrodynamiczne (patrz rysunek 3.11) także pojawia się dobra zgodność z modelem teoretycznym zarówno w granicy małych jak i dużych liczb Pe. Unormowany (do J_0) wynik teoretyczny w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy dla dużych liczb Pe wynosi $0.133Pe$, a dla małych liczb Pe wynosi $0.604 + 0.09Pe^{1/2}$ (patrz rozdział 3.3). Dla małych liczb Pe dopasowanie zostało wykonane dla $Pe < 0.2$. Jest ono przesunięte o około 4% w stosunku do wyniku teoretycznego. Przesunięcie wynika z zastosowanych periodycznych warunków brzegowych dla oddziaływań hydrodynamicznych. W rezultacie zastosowania sum Ewalda wzajemny współczynnik dyfuzji zmienia się w stosunku do tego z nieskończonej przestrzeni. Na skutek oddziaływania z periodycznymi obrazami zmienia tensor zaburzenia przepływu \mathbf{C} a zatem przepływ dookoła cząstki. Dodatkowo nie jest określone co dzieje się z rozkładem cząstek w nieskończoności a jest on niezbędny do



Rysunek 3.10: Strumień cząstek bez oddziaływań hydrodynamicznych. Punkty z zaznaczonym błędem są wynikami symulacji. Ciągła, czerwona krzywa jest dopasowaniem dla otrzymanych wyników numerycznych. Szara przerywana jest wynikiem z pracy Mohammadiego i innych [96]. Na obrazku głównym dopasowanie jest do dużych liczb Pe i wynosi $J \propto 0.199 \pm 0.007Pe$. Wewnątrz wstawionego panelu dopasowanie teoretycznego modelu dla małych liczb Pe $J = (0.988 \pm 0.004) + (0.26 \pm 0.2) Pe^{1/2}$. Odpowiednie rezultaty z pracy Mohammadiego wynoszą $J \propto 0.213Pe$ dla dużych i $J = 1 + 0.459Pe^{1/2} + 0.325Pe$ dla małych liczb Pe . Wynik teoretyczny dla małych liczb Pe we wstawce oraz asymptotyczne nachylenie dla dużych liczb Pe zaznaczone są pomarańczową linią przerywaną z kropkami.

obliczenia współczynnika skalowania W . Linową zależność tempa asocjacji w zależności od



Rysunek 3.11: Strumień cząstek z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Punkty z zaznaczonym błędem to wyniki symulacji. Krzywa na głównym obrazku jest dopasowaniem dla dużych liczb Pe $J \propto 0.14 \pm 0.01Pe$. Wewnątrz dopasowanie teoretycznego modelu dla małych liczb Pe $J = (0.580 \pm 0.007) + (0.1 \pm 0.03) Pe^{1/2}$. Linia przerywaną zaznaczone są wyniki teoretyczne: we wstawce dla małych liczb Pe , na rysunku głównym asymptotyczne nachylenie dla dużych liczb Pe .

liczby Pécleta dla bardzo dużych liczb Pe z pełnymi dwuciałowymi oddziaływaniami hydrodynamicznymi [97, 14] numerycznego wykazali Mohammadi i inni [98]. Jest to pełniejszy model oddziaływań hydrodynamicznych, ponieważ zawiera także oddziaływania o krótkim zasięgu - w szczególności lubrykację. Lubrykacja sprawia, że twarde nieoddziałujące kule nie zetkną się ze sobą w skończonym czasie na skutek oporu wypychanej spomiędzy nich cieczy. W przypadku przybliżenia Rotne-Pragera-Yamakawy cząstki na skutek czystej adwekcji mogą się ze sobą zderzyć - nie opłyną się w każdej sytuacji. Aby poradzić sobie z tym zagadnieniem Mohammadi i inni rozważają dwa przypadki: dodają osobliwe oddziaływanie van der Waalsa albo wprowadzają odległość (5% a), dla której cząstki uważane są za połączone. Metoda obliczania średniego czasu zderzeń zaproponowana przez Mohammadiego i innych jest tym dokładniejsza, im większa liczba Pe, ponieważ warstwa graniczna, w której istotne są efekty związane z dyfuzją zmniejsza się jak Pe^{-1} [92]. Należy się zatem spodziewać, że dla większych liczb Pe zgodność z wynikiem balistycznym będzie lepsza. Symulacje w niniejszej pracy zakończone zostały dla liczby $Pe = 12$ ponieważ już od $Pe = 4$ uzyskuje się poprawny trend, a są one wielokrotnie bardziej złożone obliczeniowo niż w przypadku braku oddziaływań hydrodynamicznych.

Wyniki numeryczne wskazują na gładkie przejście z asymptotycznego zachowania jak pierwiastek z liczby Pe do liniowego zachowania. Uzasadnione jest zatem użycie wzoru fenomenologicznego [86, 98] postaci

$$J = 1/W + APe^{1/2} + BPe, \quad (3.84)$$

który gładko zszywa te dwa obszary i którego współczynniki będą wyznaczone z dopasowania do całego przebiegu punktów symulacji. Na podstawie symulacji wykonanych w niniejszym doktoracie można zaproponować w przypadku bez oddziaływań hydrodynamicznych

$$J = 1 + (0.27 \pm 0.02)Pe^{1/2} + (0.16 \pm 0.01)Pe \quad (3.85)$$

oraz z oddziaływaniami hydrodynamicznymi

$$J = 0.575 + (0.2 \pm 0.06)Pe^{1/2} + (0.05 \pm 0.03)Pe. \quad (3.86)$$

Jest to przybliżenie ale w obszarze umiarkowanych liczb Pe nie istnieją wyniki teoretyczne.

3.4.6 Agregacja w modelu rozrzedzonej zawiesiny

W ramach modelu rozrzedzonej zawiesiny rozważać można makroskopową dynamikę procesu agregacji w oparciu o prawo działania mas (patrz równanie 3.99) i znane tempa agregacji (zwane też jądrami agregacji) dla par agregatów o rozmiarach n, m [84, 18]. Istnieją dwa główne podejścia. Pierwsze to agregacja jako proces Markowa [122], którego w przestrzeń stanów stanowi liczba cząstek i agregatów o zadanych rozmiarach. Drugie podejście można zastosować, jeśli zawiesina spełnia odpowiednie warunki: cząstek jest bardzo dużo i są „dobrze wymieszane” ze sobą. Wtedy operować można na stężeniach stosując równania różniczkowe zwyczajne [117] (patrz równanie (3.99)). Wartość jądra agregacji dla pary agregatów o rozmiarach n, m zależy między innymi od współczynnika ich wzajemnej dyfuzji, rozmiaru cząstek, oddziaływań pomiędzy cząstkami czy siły przepływu zewnętrznego. Na przykład w literaturze wśród wielu innych, opisane są modele agregacji, które nie uwzględniają dyfuzji a jedynie unoszenie przez przepływ. W szczególności Babler i inni [123] obliczyli jądra agregacji w oparciu o model kolizji fraktalnych cząstek na skutek unoszenia przez zaburzony oddziaływaniami hydrodynamicznymi przepływ. Smoluchowski [84] natomiast zastosował jako jądra agregacji stacjonarne tempo asocjacji otrzymane z rozwiązania równania Smoluchowskiego.

Aby następnie rozwiązać otrzymany układ różniczkowych na koncentrację agregatów o poszczególnych rozmiarach założył, że iloczyn współczynnika dyfuzji i rozmiaru cząstki jest stały niezależnie od ich rozmiaru.

Modele rozrzedzonej zawiesiny uwzględniają różne zależności funkcyjne efektywnego promienia a_n od liczby monomerów, z których agregat się składa. W ogólności

$$a_n = c_f n^{1/f}, \quad (3.87)$$

gdzie f jest wymiarem fraktalnym a c_f stałą zależną od szczegółów budowy fraktala. Gdyby cząstki, z których agregat jest zbudowany, wypełniały przestrzeń równomiernie, wymiar fraktalny wynosiłby $f = 3$. W praktyce dla agregatów $f \in (2, 3)$ [124, 125]

Współczynnik dyfuzji agregatu D_n można wyznaczyć przy użyciu współczynników dyfuzji poszczególnych składowych agregatu. Dla wielu sztywnych kształtów współczynniki zostały policzone analitycznie [126] lub podany został przepis jak je obliczyć [127]. Poniższe rozumowanie nie zawiera założenia o sztywności agregatu. Dla zwiększenia przejrzystości rozumowania założone zostanie, że wszystkie kule, które budują agregat, mają ten sam promień. Podstawą rozumowania są równania, które realizują brownowską trajektorię cząstki (3.66) bez przepływu i jedynie dla translacyjnych stopni swobody. Przemieszczenie cząstki o indeksie i w danym kroku czasowym Δt wynosi

$$\Delta \mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_i(t) = \sum_j \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \cdot \mathcal{F}_j \Delta t + \boldsymbol{\Gamma}_i^t(\Delta t). \quad (3.88)$$

Niech cząstki o indeksach $i \in (1..n)$ należą do jednego klastra. Całkowite przesunięcie klastra $\Delta \mathbf{R}$ na skutek losowych fluktuacji klastra zdefiniowane zostanie jako zmiana położenia środka masy klastra

$$\Delta \mathbf{R} = \frac{\sum_i \Delta \mathbf{R}_i}{n}. \quad (3.89)$$

Wypadkowa siła powstała w skutek oddziaływań wewnątrz klastra jest równa zero. Nie oznacza to jednak, że wypadkowe przesunięcie klastra na skutek sił wewnętrznych będzie wynosić zero. Gdy klastr jest wewnętrznie sfrustrowany, to podczas relaksacji, na skutek oddziaływań hydrodynamicznych, może nastąpić przesunięcie środka masy klastra pomimo wypadkowej sił wewnętrznych równej zero. Całkowitą siłę działającą na cząstkę $\mathcal{F}_j = \sum_k \mathcal{F}_{jk}$ można rozbić na sumę sił pochodzących od pozostałych cząstek o indeksach k , które mają tę własność, że $\mathcal{F}_{jk} = -\mathcal{F}_{kj}$. Następnie można rozpisać

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \frac{\sum_i \Delta \mathbf{R}_i^{\det}}{n} &= \frac{\sum_{i,j} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \cdot \mathcal{F}_j}{n} = \frac{\sum_{i,j,k} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \cdot \mathcal{F}_{jk}}{n} = \\ &= \frac{1}{n} \left(\sum_{i,j=i,k} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \cdot \mathcal{F}_{jk} + \sum_{i,j \neq i, k=i} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \cdot \mathcal{F}_{jk} + \sum_{i,j \neq i, k \neq i} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \cdot \mathcal{F}_{jk} \right). \end{aligned} \quad (3.90)$$

Dla kul o identycznym promieniu pierwszy człon znika ponieważ $\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt} = \boldsymbol{\mu}_{jj}^{tt}$ dla dowolnych i, j . Drugi człon znika tożsamościowo z powodu symetrii macierzy mobilności $\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} = \boldsymbol{\mu}_{ji}^{tt}$ i antysymetrii sił działających na cząstki. Trzeci człon znika w bardzo szczególnych symetrycznych położeniach cząstek, lub gdy siły działające na cząstki zerują się. Gdy cząstki wewnątrz klastra znajdują się w pobliżu swoich położenia równowagi można stwierdzić, że przesunięcie na skutek sił deterministycznych wynosi zero.

Siły są krótkozasięgowe w porównaniu z odległościami pomiędzy poszczególnymi klastrami, zatem znika całkowite przesunięcie na skutek sił pomiędzy klastrami.

Przemieszczenie klastra na skutek przesunięć brownowskich jego poszczególnych składowych jest dane przez

$$\Delta \mathbf{R} = \frac{\sum_i \mathbf{\Gamma}_i^t(\Delta t)}{n}. \quad (3.91)$$

Jako miarę dyfuzji klastra wzięto średnie przesunięcie kwadratowe pochodzące od przesunięć losowych w pojedynczym kroku czasowym

$$\text{MSD}(\Delta \mathbf{R}) = \langle |\Delta \mathbf{R}|^2 \rangle = \frac{1}{n^2} \sum_{i,j} \langle [\mathbf{\Gamma}_i^t(\Delta t)]_\alpha [\mathbf{\Gamma}_j^t(\Delta t)]_\alpha \rangle = \frac{2k_B T}{n^2} \sum_{i,j} \text{Tr} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \Delta t, \quad (3.92)$$

gdzie Tr oznacza ślad macierzy, a dolny indeks α oznacza współrzędne kartezjańskie. W zależności od wybranego modelu oddziaływań hydrodynamicznych wariancja przesunięcia klastra ma różną postać. Dla kul o jednakowej wielkości współczynnik tarcia jest taki sam $\zeta_i^{tt} = \zeta^{tt}$. Bez oddziaływań hydrodynamicznych macierz mobilności jest diagonalna (równanie (2.36)) a wariancja przesunięcia wynosi

$$\text{MSD}(\Delta \mathbf{R}) = \frac{2k_B T}{n^2} \sum_i \text{Tr} \boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt} \Delta t = \frac{6k_B T}{\zeta^{tt}} \frac{3}{n} \Delta t. \quad (3.93)$$

Takie samo skalowanie współczynnika dyfuzji z rozmiarem polimeru otrzymuje się w modelu Rousea [128, 28]. W przypadku oddziaływań hydrodynamicznych w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy lub Oseena (2.37)

$$\begin{aligned} \text{MSD}(\Delta \mathbf{R}) &= \frac{2k_B T}{n^2} \sum_{i,j} \text{Tr} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \Delta t = \frac{2k_B T}{n^2} \left(\sum_i \text{Tr} \boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt} + \sum_{i \neq j} \text{Tr} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} \right) \Delta t \\ &= \frac{2k_B T}{n^2} \left(\frac{3n}{\zeta^{tt}} + \sum_{i \neq j} \frac{3a}{\zeta^{tt} R_{ij}} \right) \Delta t \end{aligned} \quad (3.94)$$

Po prawej stronie równości pierwszy wyraz jest identyczny jak w przypadku bez oddziaływań hydrodynamicznych (patrz równanie (3.93)). Drugi wyraz wymaga osobnego rozważenia. Człony rzędu $1/R_{ij}^3$ upraszczają się podczas obliczania $\text{Tr} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt}$. W wiodącym rzędzie (patrz do datek D)

$$\sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}} = C n^{1+\frac{2}{f}} + o\left(n^{1+\frac{2}{f}}\right) \quad (3.95)$$

ostatecznie

$$\text{MSD}(\Delta R) = 2k_B T \left(C n^{\frac{2}{f}-1} + o\left(n^{\frac{2}{f}-1}\right) \right) \Delta t \quad (3.96)$$

W szczególnym przypadku, gdy wymiar fraktalny agregatu wynosi $f = 3$ okazuje się, że współczynnik dyfuzji zmienia się w wiodącym rzędzie jak $n^{-1/3}$ co jest zgodne ze znaną zależnością

$$D_n = \frac{2k_B T}{6\pi\eta a_n}, \quad (3.97)$$

gdzie a_n jest promieniem kuli złożonej z n składowych. W przypadku $f = 3$ skalowanie z rozmiarem jest takie samo jak w modelu Zimma [129, 28] polimeru w dobrym rozpuszczalniku. W oparciu o model Zimma, i założenie, że współczynnik dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalny do promienia żyracji można zaproponować współczynnik dyfuzji, który skaluje się z rozmiarem cząstki jak $D_n \propto n^{-1/f}$ [130, 131, 28].

Względna dyfuzja agregatów zmienia się z rozmiarem agregatów inaczej jeśli uwzględnić albo pominąć oddziaływania hydrodynamiczne. Zmieniają się także względne przemieszczania

cząstek na skutek unoszenia i dyfuzji w zależności od wielkości agregatu - liczba Pe obliczona dla agregatu o rozmiarze n . Dla zawieszin rozrzedzonych niezależnie czy uwzględnia się oddziaływania hydrodynamiczne, można założyć, że w przepływie liniowym agregat unoszony jest z taką prędkością, z jaką unoszony byłby punkt położony w jego środku masy. W wybranym momencie względna prędkość dwóch agregatów na skutek unoszenia nie zależy od oddziaływań hydrodynamicznych. Oznacza to, że wykonując symulacje agregacji nie można pomijać oddziaływań hydrodynamicznych bez zaburzania całej dynamiki procesu, a oddziaływania hydrodynamiczne mogą prowadzić do zmian jakościowych w wynikach symulacji.

W swojej pracy Smoluchowski [84] założył, że agregacja jest nieodwracalna i układ agreguje aż wszystkie cząstki zlepią się w jedną. Również taka sytuacja opisana jest w klasycznych podręcznikach [18]. Dla zawieszin cząstek silnie oddziałujących jest to prawda, gdy nie ma przepływu ścinającego lub gdy jest on bardzo słaby. Wtedy dla każdej pary złożonej z cząstek o rozmiarach n i m o znanych współczynnikach dyfuzji D_n, D_m oraz promieniach a_n, a_m , można wyznaczyć jądro agregacji k_{nm} . Na przykład korzystając z wyników rozdziału 3.2 w sytuacji bez przepływu i podstawiając $D_0 = (D_n + D_m)/2$ oraz $a = (a_m + a_n)/2$ otrzymuje się jądro agregacji

$$k_{mn} = 4\pi (D_n + D_m) (a_m + a_n). \quad (3.98)$$

Prawo działania mas dla stężeń X_n cząstek jest postaci

$$\frac{dX_n}{dt} = \sum_{i,j:i+j=n} k_{ij} X_i X_j - \sum_{i>1} (k_{in} + k_{ni}) X_i X_n, \quad (3.99)$$

gdzie k_{ij} są jądrami agregacji - oznaczają tempo agregacji par cząstek o rozmiarach i, j . Gdy cząstki oddziałują ze sobą słabo, tak jak w przypadku niespecyficznych oddziaływań między białkami lub znajdują się w przepływie ścinającym, klastry mogą się rozpadać. Odpowiadający za to człon w prawie działania mas nazywa się jądrem rozpadu. Do wyznaczenia tempa rozpadu agregatu $k_{r,ij}$, które opisuje zdarzenie, że agregat składający się z $m = i + j$ cząstek rozpadnie się na agregaty złożone z i oraz j cząstek, potrzebne są odrębne modele lub wyniki doświadczenia. W rezultacie łączenia się i rozpadu cząstek powstaje pewien rozkład stacjonarny klastrów inny niż całkowicie zagregowany układ.

3.4.7 Podsumowanie

Teoretyczne badania nad tempem asocjacji kul i agregatów w reżimie rozrzedzonej zawiesziny sięgają swoją historią początków XX wieku i prac Smoluchowskiego. Badano różne modele współczynników dyfuzji, rozmiarów cząstek, oddziaływań pomiędzy cząsteczkami i oddziaływań hydrodynamicznych. W przepływie ścinającym analitycznie rozwiązać można jedynie graniczne przypadki bardzo słabych i bardzo silnych przepływów. Zebrane opracowania teoretyczne można znaleźć w klasycznych podręcznikach, jak na przykład [18, 28]. Numerycznie problem próbowano rozwiązywać na wiele różnych sposobów jednak pierwsze, pełne numeryczne opracowanie tempa asocjacji kul w przepływie ścinającym, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi, dla całego spektrum liczb Pe, wykonane zostało dopiero ostatnio przez Mohammadiego i innych [98]. Wprowadzili oni takie usprawnienia do protokołu symulacji jak prostokątną podstawową komórkę periodyczną o kształcie wyznaczonym w funkcji przepływu. Zauważyli, że tylko wydłużony kształt podstawowej komórki periodycznej pozwala zgubić korelacje pomiędzy kolejnymi przepłynięciami kul przez podstawową komórkę periodyczną. Uwzględnili pełne dwuciałowe oddziaływania hydrodynamiczne [14, 97], jednak nie zastosowali periodycznych warunków brzegowych dla oddziaływań hydrodynamicznych, jedynie warunki Leesa-Edwardsa na periodyczne przemieszczenie kuli. Nie jest to podejście spójne.

Aby pokonać opory związane z lubrykacją, gdy cząstki są bardzo blisko siebie, wprowadzili większy niż promień cząstki promień agregacji lub uwzględnili elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy cząstkami. Również oszacowanie tempa agregacji z czasu zderzeń jest przybliżone. Średnie czasy obliczone były jedynie z dwóch tysięcy zderzeń. Podejście takie jest obciążone systematycznym błędem dla małych i średnich przepływów, ponieważ symulacje startowały z rozkładu jednorodnego, który dopiero musi zrelaksować do rozkładu stacjonarnego. W trakcie tej relaksacji strumień cząstek przez powierzchnię jest większy niż dla rozkładu stacjonarnego i maleje jak $t^{-1/2}$. Biorąc średnie czasy zderzeń stacjonarne tempo asocjacji zawsze zostanie przeszacowane. Autor jednak skupia się na przepływach średnich i dużych. W przypadku silnych przepływów - w reżimie balistycznym, ten błąd nie musi być duży, ponieważ obszar, w którym relaksacja rozkładu na skutek dyfuzji jest istotna jest bardzo mały.

W niniejszym doktoracie zaproponowana została alternatywna metoda obliczania czasów zderzeń kul, która daje dokładne wyniki dla całego spektrum liczb Pe. Po raz pierwszy wykorzystano periodyczne warunki brzegowe zarówno dla ruchu kul, jak i dla obliczenia oddziaływań hydrodynamicznych. Wykorzystano wydłużoną podstawową komórkę periodyczną, której rozmiary zostały wyznaczone według przejrzystego rozumowania. Przeanalizowano wyniki numeryczne i omówiono je w kontekście zreferowanych wyników teoretycznych. Metoda wykazała dobrą zgodność w granicach małych i dużych liczb Pe. Zaproponowano fenomenologiczne współczynniki dla umiarkowanych liczb Pe. Omówiono też wpływ rozmiaru agregatu na współczynnik dyfuzji i krótko przedstawiono model populacyjny dla agregacji polimerów. Przedyskutowane zostało, jaką rolę odgrywają oddziaływania hydrodynamiczne dla dyfuzji klastrów, a co za tym idzie, dla całej dynamiki agregacji.

Rozdział 4

Agregacja zawieszin o skończonym ułamku objętościowym

Niniejszy rozdział w całości poświęcony jest agregacji zawieszin o skończonym ułamku objętościowym. Zawiera wyniki nowe i oryginalne, dzięki zastosowanemu po raz pierwszy tak złożonemu algorytmowi numerycznemu. Model zastosowany w symulacjach uwzględnia oddziaływania hydrodynamiczne w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy w okresowych warunkach brzegowych Lees-Edwardsa zarówno dla translacyjno-translacyjnej części macierzy mobilności, która odpowiada za wzajemny ruch cząstek na skutek sił, jak i translacyjno-dipolowej części macierzy mobilności, która opisuje zmianę przepływu zewnętrznego na skutek obecności cząstek. Obydwa te elementy są kluczowe dla opisu zarówno dynamiki pojedynczych klastrów, jak i całego układu. Konieczność uwzględnienia oddziaływań hydrodynamicznych w opisie agregacji została pokazana, poprzez porównanie wyników symulacji, które we wszystkich parametrach były identyczne a różniły się jedynie uwzględnieniem oddziaływań hydrodynamicznych. Każda z klas symulacji została powtórzona dla dwóch klas cząstek: dla kul i wydłużonych, liniowych polimerów, zbudowanych z pięciu kul połączonych bardzo sztywnym potencjałem harmonicznym na rozciąganie i zginanie, żeby sprawdzić, czy kształt monomerów może zmienić zachowanie układu.

W pierwszej, krótkiej części technicznej, dookreślone zostały szczegóły symulacji, o których nie było mowy w rozdziałach poprzednich, a które dotyczą symulacji wielocząstkowych, takie jak na przykład wymiary podstawowej komórki okresowej w zależności od ułamka objętościowego, czy głębokość potencjału Lennarda-Jonesa. Następne dwie części opisują zachowanie układu w miarę postępu procesu agregacji. W pierwszej części znajduje się analiza kształtów agregatów, a w drugiej - dynamiki procesu agregacji. Każda z części podsumowana jest próbą teoretycznego zrozumienia zaobserwowanych zachowań układu.

Motywacją do niniejszej pracy była agregacja biopolimerów, których oddziaływania pomiędzy sobą są wyjątkowo skomplikowane. Można jednak podzielić je na dwie klasy: słabe oddziaływania niespecyficzne oraz silne oddziaływania specyficzne. W warunkach fizjologicznych stężenia soli są dostatecznie duże, by oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy przypadkowymi białkami nie tworzyły trwałych kompleksów. Tylko niektóre białka „pasują” do siebie i tworzą trwałe struktury. Na przykład agregaty β -amyloidów w mózгах pacjentów chorych na chorobę Alzheimera są stabilne przez czas dłuższy, niż życie chorych. Taka trwałość wymaga często zmiany konformacji białek na „korzystną” dla agregacji. Na pierwszym etapie agregacji monomery oddziałują niespecyficjnie i dopiero, gdy oligomery są dostatecznie duże (rzędu setek monomerów) zachodzi chemiczne przebudowanie do struktur β , które tworzą fibryle (patrz rozdział 1.6.2). Wyniki w niniejszym rozdziale dotyczą głównie pierw-

szege etapu agregacji. Pojawienie się oddziaływań specyficznych zupełnie zmienia zachowanie układu. Wykazane również zostało, że siła oddziaływań pomiędzy cząstkami ma zasadniczy wpływ na kształt i stabilność agregatu. Agregaty zbudowane z cząstek słabo oddziałujących jeśli już się tworzą, będą tym stabilniejsze im większe. Ich wewnętrzna struktura pozwala na bieżące przebudowanie się i relaksowanie naprężeń. Inaczej zachowują się agregaty zbudowane z cząstek oddziałujących silnie. Powstają one dla każdego natężenia przepływu ale ich rozmiar ograniczony jest przez bilans siły przepływu i wytworzonych wewnętrznych naprężeń. Ta druga sytuacja jest powszechnie opisywana w literaturze, ponieważ często występuje w zastosowaniach technologicznych.

Na końcu przedstawiona została dyskusja podsumowująca otrzymane wyniki numeryczne w kontekście wyników eksperymentalnych oraz istotne wnioski dla agregacji biopolimerów.

4.1 Parametry modelu numerycznego

W symulacjach agregacji cząstek o skończonym ułamku objętościowym ustalone są: liczba cząstek N o jednakowych promieniach a , ułamek objętościowy ϕ oraz tempo ścinania $\dot{\gamma}$. Oznacza to, że podstawowa komórka periodyczna ma ustaloną objętość

$$V = \frac{N4\pi a^3}{3\phi}. \quad (4.1)$$

Kształt komórki periodycznej musi spełniać dwa następujące warunki.

Pierwsze kryterium wymaga by w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku przepływu, podstawowa komórka była nie mniejsza niż charakterystyczny rozmiar największego możliwego do uzyskania w symulacji agregatu.

$$L_y = L_z > 2a_N = a\sqrt[3]{N}. \quad (4.2)$$

Przyjęte zostało założenie, że wymiar fraktalny agregatów wynosi $f = 3$, a kształt jest sferyczny.

Drugie kryterium jest podobne jak w przypadku symulacji rozrzedzonej zawiesiny (patrz rozdział 3.4.4) - zminimalizowanie korelacji pomiędzy położeniami cząstki w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku przepływu, w czasie gdy przepływa przez podstawową komórkę periodyczną unoszona przez przepływ. Jako wymiar L_x wzięte zostało maksimum $\tilde{L}_x = V^{1/3}$ dla sześcienniej komórki periodycznej i części proporcjonalnej do L_z^3 równania (3.72) z uznaniowym współczynnikiem $c_l = (1/2)^2$

$$\bar{L}_x = \dot{\gamma}L_z^3 / (8D_0), \quad (4.3)$$

Gdy $\bar{L}_x > \tilde{L}_x$ wymiary podstawowej komórki periodycznej można wyznaczyć z równości

$$V = \dot{\gamma}L_z^5 / (8D_0). \quad (4.4)$$

Graniczne $\dot{\gamma}_1$, dla którego $\tilde{L}_x = \bar{L}_x$ wynika z równości

$$\bar{L}_x = V^{1/3} \quad \rightarrow \quad \dot{\gamma}_1 = \frac{8D_0}{a^2} \left(\frac{3\phi}{N4\pi} \right)^{2/3} \quad (4.5)$$

Zaproponowane kryteria często nie mogą być spełnione jednocześnie. Takim przypadkiem jest sytuacja, gdy dla wybranego N i ϕ wykonuje się symulację o bardzo dużym $\dot{\gamma}$. Wtedy wymiar $L_x \propto \dot{\gamma}$ jest również bardzo duży. Ponieważ komórka periodyczna ma mieć ustaloną

objętość, to jej wymiar poprzeczny będzie stosunkowo mały: $L_y = L_z \propto (V/\dot{\gamma})^{1/2}$. Konsekwencją tego jest, że dla $\dot{\gamma}$ większego niż

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{81D_0\phi^4}{32\pi^4 a^2 N^{2/3}}, \quad (4.6)$$

wymiar prostopadły do przepływu będzie mniejszy niż średnica największego możliwego agregatu. Pierwszy warunek jest mocniejszy, więc dla dużych przepływów długość L_x została ograniczona do tej, która koresponduje z rozmiarem największego agregatu. Ostatecznie możliwe są trzy sytuacje, które określają wymiar podstawowej komórki periodycznej

1. $L_x = L_y = L_z = V^{1/3}$, gdy $\dot{\gamma} \leq \frac{8D_0}{a^2} \left(\frac{3\phi}{4N\pi}\right)^{2/3}$,
2. $L_x = V^{3/5} \left(\frac{\dot{\gamma}}{8D_0}\right)^{2/5}$, $L_y = L_z = \left(V \frac{8D_0}{\dot{\gamma}}\right)^{1/5}$, gdy $\frac{8D_0}{a^2} \left(\frac{3\phi}{4N\pi}\right)^{2/3} < \dot{\gamma} \leq \frac{81D_0\phi^4}{32\pi^4 a^2 N^{2/3}}$
3. $L_x = \frac{V}{a^2 N^{2/3}}$, $L_y = L_z = aN^{1/3}$ w pozostałych przypadkach.

Każda symulacja startowała z rozkładu jednorodnego środków kul. Następnie wykonane było 1000 kroków czasowych ze zmodyfikowanym potencjałem Lennarda-Jonesa, tak by cząstki jedynie odpychały się

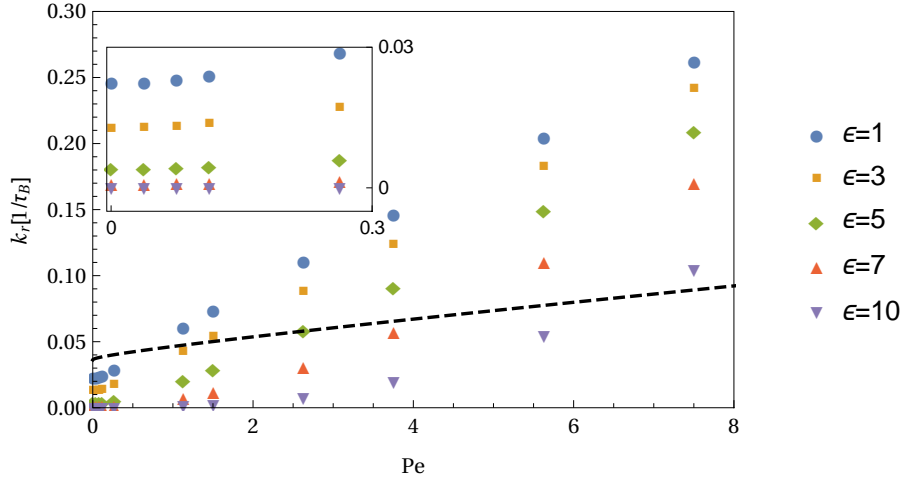
$$V'(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} & r \leq 2.5\sigma \\ 0 & 2.5\sigma < r \end{cases}. \quad (4.7)$$

Jest to równoważne przedziałowi czasowemu długości $8\tau_b$. W przypadku, gdy jakieś dwie kule nachodziły na siebie jest to wystarczający czas, żeby oddaliły się na skutek oddziaływania odpychającego oraz nieznacznie losowo odsunęły się od swojego położenia początkowego. Wstępna relaksacja ma na celu uzyskanie układu całkowicie rozproszonego (bez żadnych agregatów), co odpowiada eksperymentalnym warunkom po procesie sonikacji ultradźwiękowej. Gdyby symulacje rozpoczynać po prostu od rozkładu jednorodnego położeń środków kul, istnieje szansa, że już na początku symulacji w układzie znajdowałyby się agregaty. Początkowy rozkład jest zbliżony do jednorodnego (czas relaksacji rozkładu z jednorodnego do stacjonarnego w przypadku asocjacji par kul jest rzędu $10^3\tau_B$ - patrz rozdział 3.4.5), jednak bliższy rozkładowi początkowemu z eksperymentów, w tym sensie, że nie ma żadnych agregatów na początku. Wstępne rozproszenie kul odbywa się w takich samych warunkach jak cała następująca symulacja, zarówno jeśli chodzi o przepływ, jak i model oddziaływań hydrodynamicznych.

W trakcie symulowania procesu agregacji, kule oddziaływały ze sobą obciążonym potencjałem Lennarda-Jonesa (równanie 1.30), w którym $\sigma = 2a$. Oznacza to, że jeśli dwie kule znajdują w odległości większej niż $\approx 5a$, to nie oddziałują ze sobą bezpośrednio. Poruszają się względem siebie na skutek dyfuzji, unoszenia przez przepływ oraz oddziaływania z innymi kulami.

Głębokość potencjału Lennarda-Jonesa została ustalona na $\epsilon = 5k_B T$. Jest to wartość duża w sensie fluktuacji termicznych, jednak zależnie od siły przepływu może być zbyt mała, żeby agregat tworzył się lub był stabilny w sensie kształtu czy rozmiaru. W kontekście doświadczalnym głębokość studni potencjału bardzo różni się zależnie od badanego materiału. Głębokość potencjału oddziaływania pomiędzy aminokwasami w białkach ma głębokość na poziomie kilku $k_B T$ [118]. Dla modelowych układów agregujących kul, czyli na przykład cząstek lateksu lub polistyrenu, są to wartości na poziomie co najmniej kilkuset $k_B T$ [132].

Numerycznie wyznaczono jądra rozpadu k_r dla par kul z oddziaływaniami hydrodynamicznymi, w zależności od natężenia przepływu i głębokości potencjału. Zostały one przedstawione na rysunku 4.1. Pary kul były umieszczane w przepływie w losowej orientacji w przestrzeni, a początkowa odległość pomiędzy środkami kul wynosiła $2a$. Kule oddziaływały ze sobą obciętym potencjałem Lennarda-Jonesa (równanie (1.30)). Następnie wielokrotnie przeprowadzana była symulacja brownowska, w której zliczany był czas do rozpadu klastra. Rozpadem klastra nazwane zostało zdarzenie, że po raz pierwszy pojawiła się minimalna od-



Rysunek 4.1: Tempa rozpadu par kul k_r dla różnej głębokości potencjału Lennarda-Jonesa. Krzywe można podzielić na wyraźnie dwa obszary: obszar małych liczb Pe (czas rozpadu niezależny do Pe) oraz obszar dużych liczb Pe (czas rozpadu liniowo zależny od Pe o nachyleniu $k_r \propto 0.061 \pm 0.001Pe$). Przerywana linia oznacza tempo asocjacji brownowskiej z oddziaływaniami hydrodynamicznymi przy ułamku objętościowym $\phi = 0.01$ (patrz wzór (3.86)).

ległość między dowolną kulą, a wszystkimi pozostałymi w klastrze, większa niż $4a$. Z tych czasów wyznaczony został średni czas rozpadu klastra dla zadanych parametrów.

Wyraźnie zaznaczają się dwa obszary: pierwszy - bardzo małych liczb Pe zdominowany przez dyfuzję, gdy tempo rozpadu praktycznie nie zależy od liczby Pe oraz drugi, zdominowany przez przepływ, gdy tempo rozpadu rośnie liniowo z tempem przepływu z takim samym nachyleniem niezależnie od głębokości potencjału Lennarda-Jonesa. Przesuwa się natomiast granica pomiędzy tymi obszarami: im silniejsze oddziaływanie, tym silniejszy przepływ potrzebny jest do istotnego przyspieszenia tempa rozpadu agregatów. Odpowiada za to druga bezwymiarowa liczba w układzie. Dla kul o promieniu a z potencjałem Lennarda-Jonesa bezwymiarowa liczba v (równanie 1.31) może zostać zapisana jako

$$v = \frac{4Pe}{\epsilon / (k_B T)}. \quad (4.8)$$

Dla $\epsilon = 5k_B T$ liczba $v = \frac{4}{5}Pe$. Zatem, gdy $Pe = 1$, przepływ będzie już istotnie wpływał na stabilność agregatu, co można zaobserwować na rysunku 4.1 jako istotne odchylenie od plateau dla małych liczb Pe .

Dodatkowo, na rysunku 4.1 linią przerywaną zaznaczone jest tempo asocjacji brownowskiej pary cząstek z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (równanie (3.86)), dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$. Jest to najmniejszy ułamek objętościowy, dla którego zostały wykonane pełne symulacje. Tempo asocjacji bez przepływu wynosi około $0.6J_0$ (patrz rozdział 3.2).

Na podstawie przebiegu krzywych można zauważyć, że tempo agregacji nie będzie monotoniczną funkcją tempa ścinania. Dla słabych przepływów będzie następowało przyspieszenie agregacji, natomiast dla dużych przepływów jej spowolnienie. Niestety, aby znaleźć położenie maksimum, potrzebna jest znajomość jąder dla całego procesu agregacji a nie jedynie dla początkowych dwóch rozmiarów agregatów. Punktem wyznaczającym maksimum agregacji w przybliżeniu powinien być punkt równoważenia się tempa asocjacji i rozpadu. W rzeczywistych eksperymentach (tabela 1.2) ułamki objętościowe mogą być 10 lub 100 krotnie mniejsze. Oznacza to, że czas oczekiwania na agregację znacznie się wydłuża. Dla małych liczb Pe agregaty średnio rozpadają się wolniej niż wynosi charakterystyczny czas asocjacji oszacowany przez wynik Smoluchowskiego. W miarę wzrostu siły ścinania względne tempa asocjacji i rozpadu agregatów zmieniają się w sposób niemonotoniczny. Dla małych liczb Pe tempo asocjacji rośnie, podczas gdy tempo rozpadu pozostaje takie samo. Dla dużych liczb Pe tempo rozpadu rośnie szybciej niż tempo asocjacji. Na tej podstawie można spodziewać się maksimum tempa agregacji, gdy stosunek ten jest możliwie największy.

W pracy przeprowadzone zostały cztery klasy symulacji. Symulacje agregacji kul w przepływie ścinającym uwzględniające (HI+) i pomijające (HI-) oddziaływania hydrodynamiczne oraz analogiczne symulacje wydłużonych polimerów. Na pojedynczy polimer składa się pięć kul o środkach w $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1} \dots \mathbf{r}_{i+4}$ połączonych ze sobą potencjałem harmonicznym na rozciąganie

$$V_s = k_s (|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| - l_0)^2 \quad (4.9)$$

o długości równowagowej $l_0 = 2a$ i potencjałem harmonicznym na zginanie

$$V_b = k_B (\theta_i - \theta_0)^2 = k_B \left(\arccos \left(\frac{(\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i) \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|} \right) - \theta_0 \right)^2, \quad (4.10)$$

gdzie kąt θ_i jest kątem pomiędzy wektorami łączącymi kolejno kule $i, i-1$ oraz $i, i+1$ w polimerze. W symulacjach $\theta_0 = \pi$ więc równowagowo polimery mają prosty, wydłużony kształt. Wartości parametrów $k_s = 150k_B T/a$ oraz $k_b = 50k_B T$ zostały wybrane tak, by polimery pozostawały wyprostowane oraz o określonej długości niezależnie od tego z iloma sąsiednimi polimerami oddziałują. Pomiedzy sobą, polimery oddziałują poprzez potencjał Lennarda-Jonesa (równanie 1.30) tak, że każda kula, z której składa się polimer jest ośrodkiem oddziaływania o parametrach identycznych jak pojedyncze kule w symulacjach agregacji kul.

W tabeli 4.1 przedstawiono liczbę symulowanych trajektorii dla kul w zależności od parametrów symulacji. Układy o ułamku objętościowym $\phi = 0.1$ agregowały znacznie szybciej niż w przypadku mniejszych ułamków objętościowych. Dlatego, aby otrzymać lepsze statystyki dla wczesnych procesów agregacji, należało wykonać symulacje dla większego układu. W symulacjach dynamiki brownowskiej niezbędne jest obliczenie rozkładu macierzy mobilności na iloczyn pewnej macierzy i jej macierzy transponowanej (patrz rozdział 3.4.2). Procedurę tą realizuje się jako poprzez rozkład Choleskiego na macierze dolnotrójkątną i górnortrójkątną. Jej złożoność obliczeniowa wynosi N^3 . Procedura ta nie da się przeprowadzić wielowątkowo, żeby ją przyspieszyć. Bez oddziaływań hydrodynamicznych symulacje trwały wielokrotnie krócej, ponieważ macierz mobilności jest wtedy diagonalna i najbardziej kosztowny numerycznie element algorytmu - obliczenie sił, ma złożoność N^2 . Typowa symulacja dla 512 kul z oddziaływaniami hydrodynamicznymi z krokiem czasowym $\Delta t = 0.016\tau_B$ na obliczenie jednego τ_B potrzebowała około 1h czasu rzeczywistego na CPU taktowanym o częstotliwości 3GHz. Oznacza to, że czas symulacji pojedynczej trajektorii to około 5 tygodni. Dla każdego ułamka objętościowego $\phi = 0.01, 0.05, 0.1$ symulowane są trajektorie z 20 różnymi liczbami Pe . Identyfikacyjny komplet symulacji przeprowadzony jest dla polimerów. Oznacza to, że otrzymanie jednego kompletu danych zajmuje 120 procesorów przez około 5 tygodni.

HI-		N				HI+		N			
ϕ		512	1024	2048	4096	ϕ		128	256	512	1024
0.01		2	1	1	1	0.01		1	3	2	0
0.05		2	1	1	1	0.05		2	3	2	0
0.1		2	1	1	1	0.1		0	1	3	2

Tabela 4.1: Liczba obliczonych trajektorii dla symulacji kul w zależności od liczby kul N i ułamka objętościowego ϕ

W tabeli 4.2 przedstawiono liczbę symulowanych trajektorii dla polimerów. Każdy polimer składał się z pięciu kul a złożoność obliczeniowa nie zmieniła się w porównaniu do symulacji kul.

HI-		N		HI+		N	
ϕ		510	4095	ϕ		510	
0.01		1	1	0.01		5	
0.05		1	1	0.05		5	
0.1		1	1	0.1		5	

Tabela 4.2: Liczba obliczonych trajektorii dla polimerów zależności od liczby kul N i ułamka objętościowego ϕ

Aby przeanalizować wyniki symulacji na każdej trajektorii, niezależnie czy uwzględniała ona oddziaływania hydrodynamiczne, należało wykonać algorytmy klastrowania hierarchicznego, które mają złożoność N^3 . W przypadku trajektorii o 4096 kulach bez oddziaływań hydrodynamicznych te procedury trwały około miesiąca na każdej z trajektorii.

Trajektoria w procesie agregacji może być śledzona tym dłużej, im więcej jest kul w układzie. Gdy w układzie pozostaje jedynie kilka dużych klastrów periodyczne warunki brzegowe silnie zaburzają proces dalszej agregacji. Dodatkową zaletą większych układów jest samouśrednianie się wyników dla jednej symulacji. Na przykład gdy średni klaster jest wielkości 50 kul to w układzie o 512 kulach jest ich około 10, co dla dwóch trajektorii daje rozsądną próbkę statystyczną wielkości 20.

Dla polimerów liczba symulacji musi być odpowiednio większa, ponieważ na jeden polimer składa się pięć kul, zatem dla tej samej liczby kul w układzie cząstek jest pięć razy mniej.

Idealnie symulacje należałoby przeprowadzać w większych układach i w większych ilościach. Niestety, kampania obliczeniowa w obecnej postaci zajęła wszystkie dostępne podczas przygotowania niniejszej rozprawy zasoby obliczeniowe na około rok.

4.2 Morfologia układu

Z trajektorii symulacji można wyznaczyć wielkości charakteryzujące agregaty dla każdego kroku czasowego i dla całej symulacji. W tym rozdziale przedstawione zostały wielkości opisujące własnościami poszczególnych agregatów. Uśrednienie zostało wykonane po czasie oraz po wszystkich dostępnych trajektoriach o tych samych wartościach liczby Pe , ϕ i o tym samym modelu oddziaływań hydrodynamicznych.

Kształt agregatu można opisać przy pomocy unormowanego tensora bezwładności wzglę-

dem środka masy agregatu \mathbf{r}_{cm}

$$\mathbf{I} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i m_i [\mathbf{1}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}) - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})] \quad (4.11)$$

lub tensora żyracji

$$\mathbf{S} = \frac{1}{N} \sum_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cg})(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cg}), \quad (4.12)$$

gdzie \mathbf{r}_{cg} oznacza geometryczny środek agregatu.

Unormowany tensor bezwładności jest wielkością intensywną w tym sensie, że jeśli wydłużymy dwukrotnie agregat wzdłuż osi obrotu to jego unormowany tensor bezwładności nie zmieni się. Bez normalizacji bezwładność wzrosłaby dwukrotnie. Wektory własne tensora bezwładności wyznaczają jego osie główne. We współrzędnych wyznaczonych przez osie główne tensor momentu bezwładności jest diagonalny. Jeśli ciało posiada symetrie obrotowe, to osie główne momentu bezwładności pokrywają się z nimi.

Tensor momentu bezwładności nie ma bezpośredniego przełożenia na geometryczny kształt ciała, jednak jego wektory własne I_1, I_2, I_3 odzwierciedlają rozkład masy ciała wzdłuż osi głównych. Z wartościami własnymi tensora momentu bezwładności wiąże się elipsoida Poinso

$$I_1 x^2 + I_2 y^2 + I_3 z^2 = 1. \quad (4.13)$$

Jej powierzchnia wyznaczona jest przez długość wektora prędkości obrotowej bryły sztywnej, przy ustalonej energii ruchu obrotowego w układzie współrzędnych wyznaczone przez osie główne tensora bezwładności. Jeśli elipsoida Poinso jest wydłużona w jakimś kierunku, to prędkość kątowna w tym kierunku przy zadanej energii ruchu obrotowego jest największa. Jednocześnie wzdłuż tego kierunku moment bezwładności ciała jest najmniejszy. Dla ciała o jednorodnej gęstości należy spodziewać się w takiej sytuacji kształtu wydłużonego. Podobnie, gdy wzdłuż jakiegoś kierunku elipsoida jest spłaszczona - dla ciała o jednorodnej gęstości należy spodziewać się spłaszczenia ciała. Na przykład elipsoida Poinso dla ołówka byłaby silnie wydłużona podczas gdy dla monety silnie spłaszczona. Osie główne elipsoidy mają długości

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{I_1}}, \quad h_2 = \frac{1}{\sqrt{I_2}}, \quad h_3 = \frac{1}{\sqrt{I_3}}. \quad (4.14)$$

Wygodnie jest uporządkować je w kolejności rosnącej $h_1 \geq h_2 \geq h_3$. Na ich podstawie można wyznaczyć współczynniki kształtu ciała

$$\psi_1 = \frac{h_1}{\sqrt{h_2 h_3}}, \quad \psi_2 = \frac{h_2}{h_3}. \quad (4.15)$$

Średnia geometryczna odzwierciedla pole przekroju poprzecznego elipsoidy. Współczynniki kształtu przyjmują wartości 1 jeśli kształt jest kulisty a współczynnik $\psi_2 = 1$, jeśli ciało ma symetrię obrotową wzdłuż kierunku największego wydłużenia. Wektory własne niosą informację o ułożeniu elipsoidy w przestrzeni. W przepływie ścinającym wyróżniony jest kierunek wzdłuż przepływu a

$$\cos(\omega) = \mathbf{I}_1 \cdot (1, 0, 0), \quad (4.16)$$

- cosinus kąta jaki tworzy wektor własny odpowiadający największemu wydłużeniu ciała \mathbf{I}_1 (najmniejsza własność własna) z osią x , opisuje ułożenie agregatu w przestrzeni. Bez przepływu rozkład ułożeń agregatu w przestrzeni powinien być równo prawdopodobny dla

każdego kąta bryłowego. Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia agregatu odchylonego o kąt θ od osi x wynosi

$$P(\theta) = \frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta, \quad \theta \in [0, \pi]. \quad (4.17)$$

Nie rozróżniając skierowania agregatu a jedynie patrząc na jego oś nachylenia i korzystając z symetrii

$$P(\theta) = \sin(\theta) d\theta, \quad \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right). \quad (4.18)$$

W rezultacie rozkład

$$P[\cos(\theta)] = \sin(\theta) d\theta = d \cos(\theta), \quad \cos(\theta) \in [0, 1] \quad (4.19)$$

jest jednorodny.

Wektory własne tensora żyracji mogą również być interpretowane jako miara rozłożenia masy wzdłuż trzech osi głównych ciała - przybliżają średni przestrzenny rozkład atomów względem środka masy. Suma wartości własnych S_1, S_2, S_3 definiuje kwadrat promienia żyracji ciała

$$R_g^2 = S_1 + S_2 + S_3. \quad (4.20)$$

Ogólnie promień żyracji dla dowolnego kształtu zdefiniowany jest jako

$$R_g^2 = \frac{\int |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{cg}|^2 d\mathbf{r}}{\int d\mathbf{r}}, \quad (4.21)$$

Dla kuli o promieniu a kwadrat promienia żyracji wynosi $\frac{3}{5}a^2$. Promień żyracji jest wielkością mierzoną w eksperymentach z rozpraszaniem promieniowania. Natomiast dla zbioru n cząstek punktowych o jednakowych masach

$$R_g^2 = \frac{\sum_i |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cg}|^2}{n}, \quad (4.22)$$

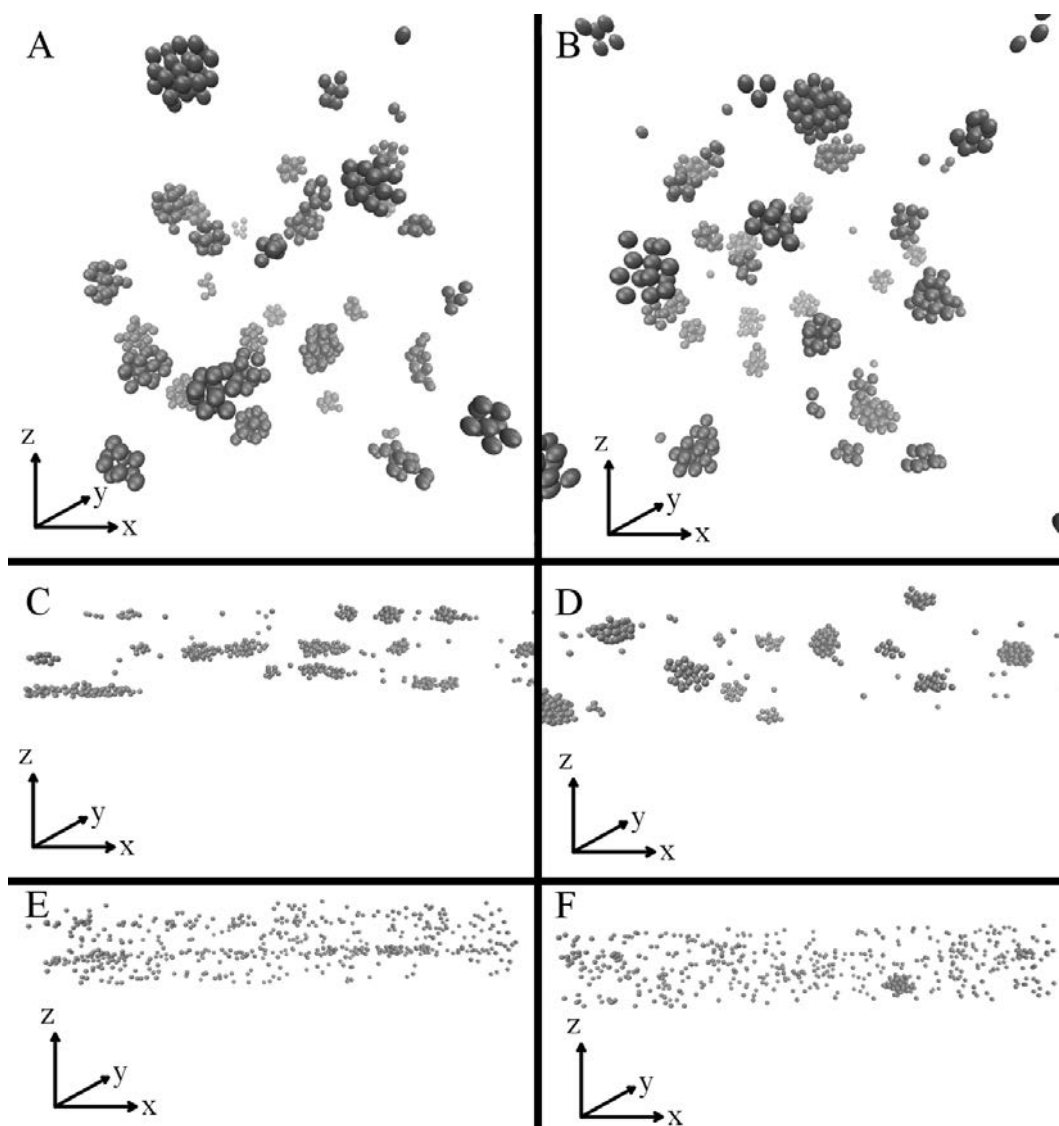
Jeśli agregat byłby kulisty i posiadał wewnątrz o stałej gęstości, to promień żyracji powinien zachowywać się jak $R_g \propto n^{1/3}$. W szczególności w modelu polimeru złożonego z kul, którego cząstki przyciągają się i tworzą globule, można wyznaczyć promień żyracji jako [133]

$$R_g = \sqrt{\frac{9}{40}} dn^{1/3}, \quad (4.23)$$

gdzie d jest charakterystyczną odległością pomiędzy polimerami. Dla kul oddziałujących potencjałem Lennarda-Jonesa odległość $d = 2^{1/6}\sigma$ jest związana z minimum potencjału pomiędzy kulami. Nie jest to prawdą dla małych agregatów ani dla agregatów silnie wydłużonych. Jednorodny pręt o długości L i średnicy d posiada promień żyracji $R_g^2 = d^2/8 + L^2/12$. Odchylenie od kulistego kształtu oznacza wzrost promienia żyracji.

W szczególnym przypadku, gdy masy wszystkich cząstek, z których składa się agregat są takie same (lub jednorodna gęstość w przypadku ciągłym) oraz punkt, względem którego obliczany jest tensor bezwładności pokrywa się z geometrycznym centrum agregatu, istnieje prosty związek pomiędzy wartościami własnymi tensorów żyracji i bezwładności [134]

$$I_1 = m(S_2 + S_3), \quad I_2 = m(S_1 + S_3), \quad I_3 = m(S_1 + S_2). \quad (4.24)$$

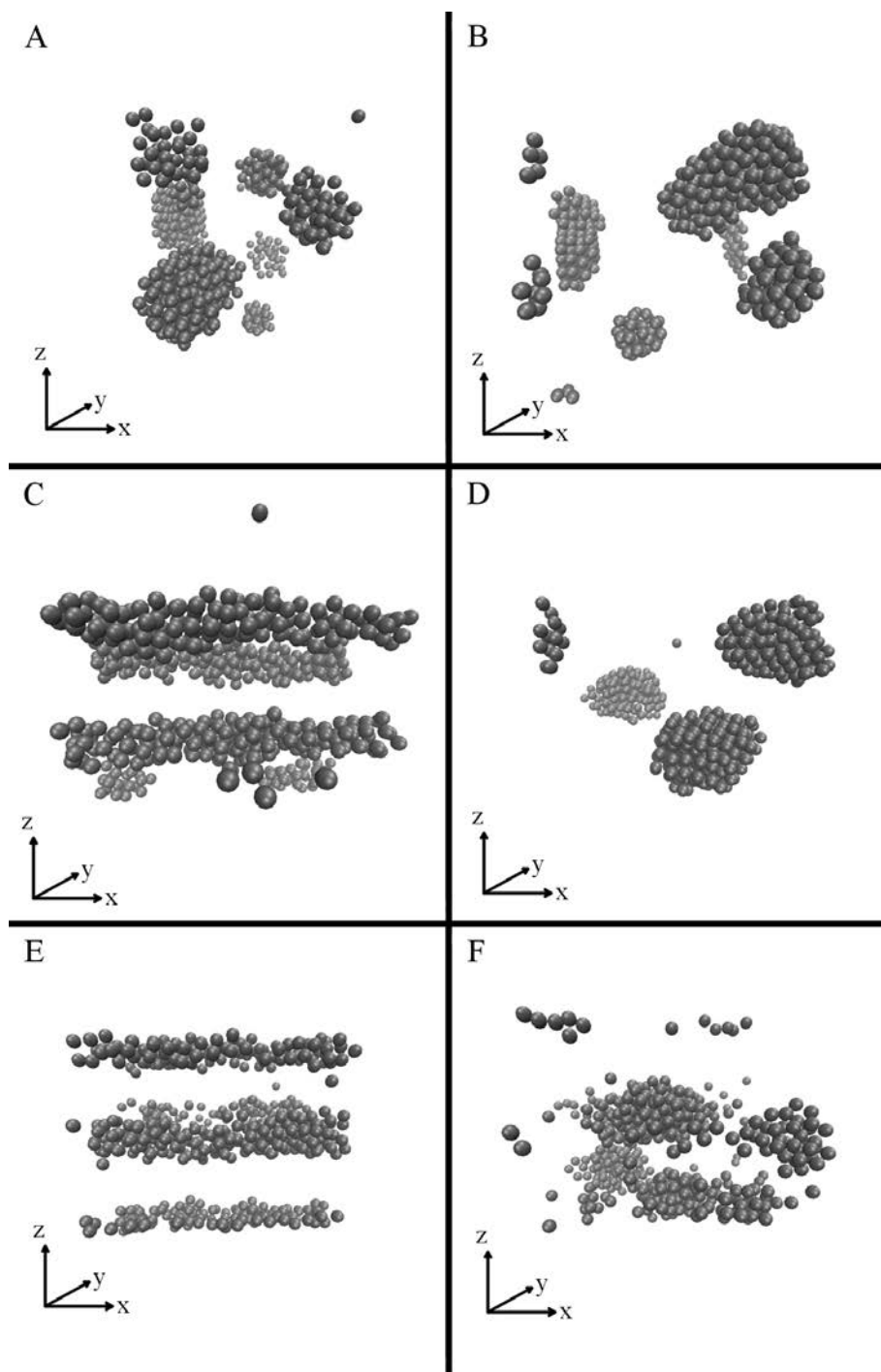


Rysunek 4.2: Wizualizacje symulacji agregujących kul: ułamek objętościowy $\phi = 0.01$, panele: A) $Pe = 0$ HI-, B) $Pe = 0$ HI+, C) $Pe = 1.5$ HI-, D) $Pe = 1.5$ HI+ E) $Pe = 6.5$ HI-, F) $Pe = 6.5$ HI+.

4.2.1 Kule - morfologia agregatów.

Wizualizacje typowych stanów symulacji przedstawione są na trzech rysunkach pogrupowanych ze względu na ułamek objętościowy: rysunek 4.2 dla $\phi = 0.01$, rysunek 4.3 dla $\phi = 0.05$ oraz rysunek 4.4 dla $\phi = 0.1$. Na każdym z rysunków przedstawione są panele pokazujące wygląd symulacji w chwili $t = 480\tau_B$ dla trzech liczb $Pe = 0, 1.5, 6.5$ w dwóch kolumnach. W lewej oznaczonej przez (HI-) bez oddziaływań hydrodynamicznych oraz w prawej z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+). Wyjątkiem jest rysunek 4.4 dla $\phi = 0.1$. Nie ma na nim przypadku $Pe = 0$. W chwili $t = 480\tau_B$ układ nie zrelaksował jeszcze do pojedynczego zbliżonego do kulistego kształtu na skutek ruchów brownowskich a monomery tworzą przebudowującą się sieć, która po odpowiednio długim czasie powinna zrelaksować do ostatecznego, sferycznego kształtu na skutek ruchów Browna.

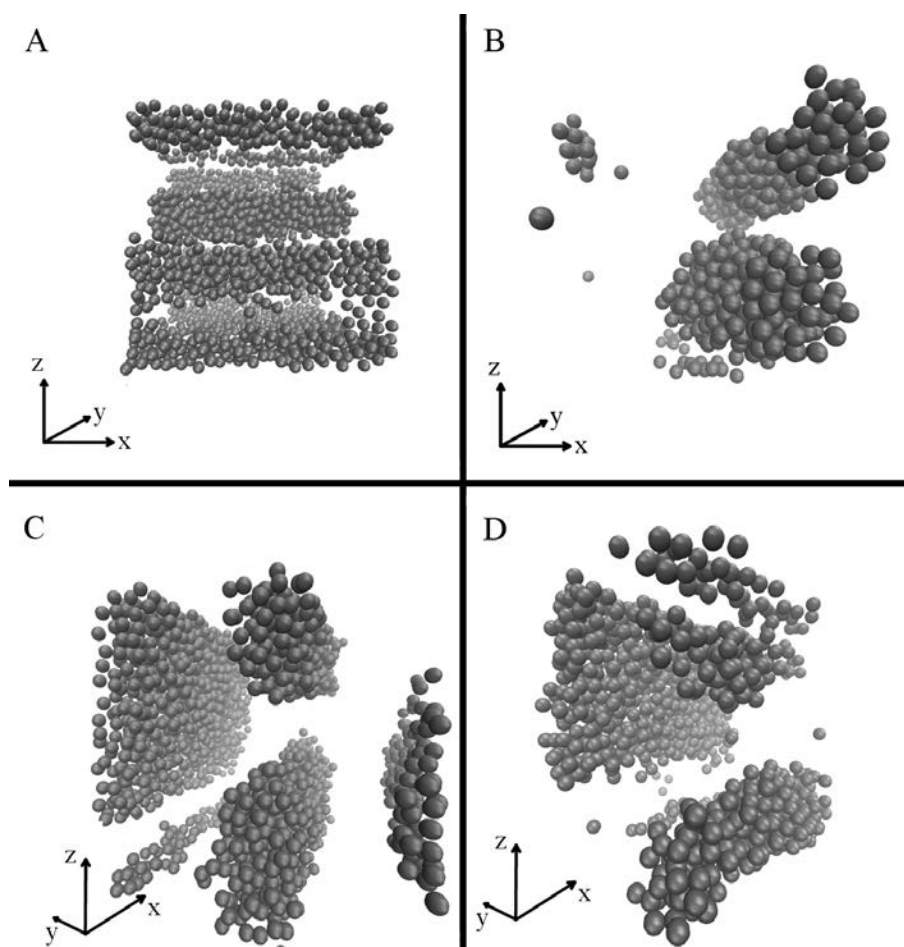
Porównując panele A i B na rysunkach 4.2 oraz 4.3 widać, że jeśli nie ma przepływu to



Rysunek 4.3: Wizualizacje symulacji agregujących kul: ułamek objętościowy $\phi = 0.05$, panele: A) $Pe = 0$ HI-, B) $Pe = 0$ HI+, C) $Pe = 1.5$ HI-, D) $Pe = 1.5$ HI+ E) $Pe = 6.5$ HI-, F) $Pe = 6.5$ HI+.

wizualizacje z symulacji uwzględniających i pomijających oddziaływania hydrodynamiczne nie różnią się od siebie. Brak przepływu powoduje, że ruch cząstek jest jedynie dyfuzyjny. Pomimo oczekiwanych zmian w dynamice agregacji kształty agregatów pozostają globularne. W pozostałych przypadkach jednak odpowiadające sobie wizualizacje różnią się znacznie.

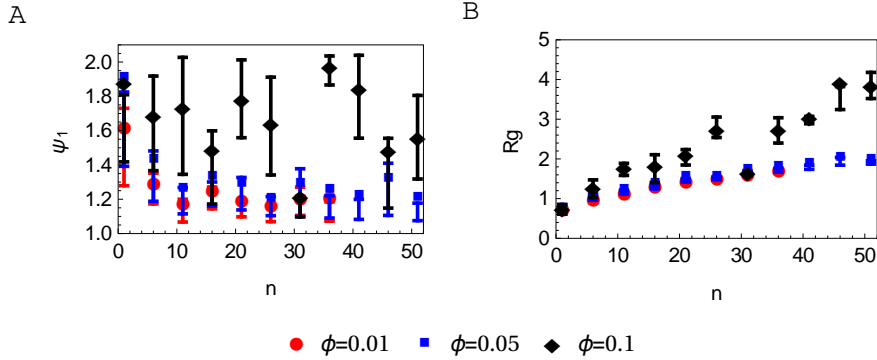
Wyjątkiem jest sytuacja z paneli C oraz D rysunku 4.4, gdzie widnieją wizualizacje układu o dużej gęstości w silnym przepływie. Wtedy monomery układają się w pionowe (w kierunku z) ściany, które suną w kierunku przepływu. Warto jednak podkreślić, że dla umiarkowanych przepływów różnice wizualne również występują. W przypadku braku oddziaływań hydrodynamicznych widać powtarzający się, także dla mniejszych ułamków objętościowych, obraz fibryli skierowanych wzdłuż przepływu, natomiast jeśli uwzględnić oddziaływania hydrodynamiczne pojawiają się fibryle ułożone w poprzek przepływu i „toczące” się jego kierunku. W układach periodycznych, jeśli korelacje konfiguracji cząstek występują na odległościach porównywalnych z wielkością układu, to o kształcie tej konfiguracji mogą decydować właśnie warunki brzegowe, więc do uzyskanych rezultatów symulacji należy podejść odpowiednio krytycznie. Takie konfiguracje pojawiają się jednak zarówno w układach o 512 jak i 1024 kulach, w całym zakresie umiarkowanych liczb Pe .



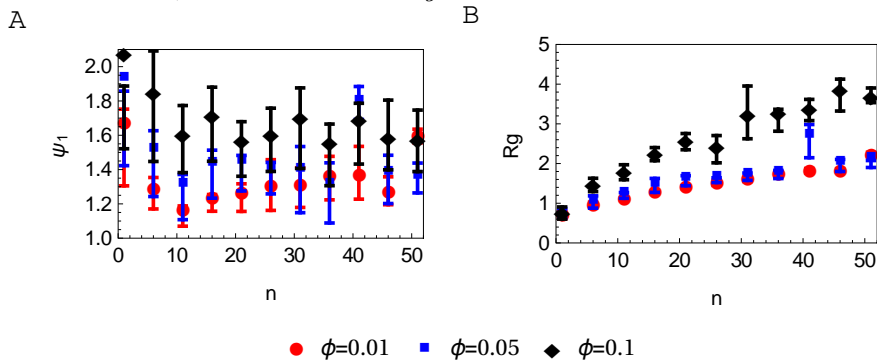
Rysunek 4.4: Wizualizacje symulacji agregujących kul: ułamek objętościowy $\phi = 0.1$, panele: A) $Pe = 1.5$ HI-, B) $Pe = 1.5$ HI+, C) $Pe = 6.5$ HI-, D) $Pe = 6.5$ HI+.

Rysunki 4.5-4.13 pogrupowane są trójkami dla trzech temp ścinania $Pe = 0, 3.5, 6.5$. Pierwszy z każdej trójki zawiera uśredniony po całej trajektorii współczynnik wydłużenia ψ_1 (panel A) oraz promień żyrcacji R_g (panel B) dla małych i średnich agregatów bez oddziaływań hydrodynamicznych w zależności od ułamka objętościowego. Na drugim przedstawione są te same wielkości, jeśli symulacje uwzględniają oddziaływania hydrodynamiczne, natomiast ostatni z trójki porównuje współczynnik wydłużenia i promień żyrcacji zależnie od uwzględ-

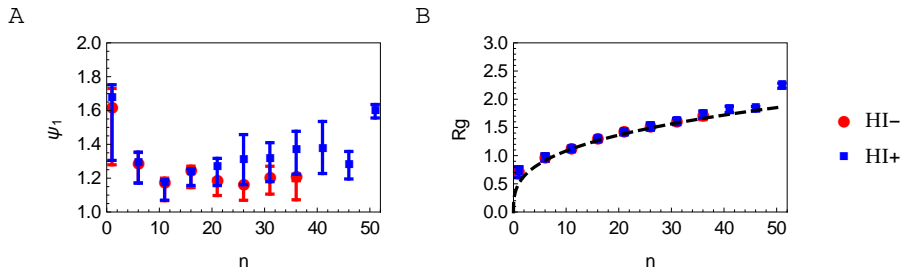
nienia oddziaływań hydrodynamicznych dla symulacji o ułamku objętościowym $\phi = 0.01$. Każdy punkt na wykresie reprezentuje wartość uśrednioną dla pięciu poprzedzających go wielkości agregatów. To znaczy, że punkt $n = 5$ jest średnią wartością obliczoną dla agregatów składających się z $n = 1, 2, 3, 4, 5$ kul. Błąd oznaczony na wykresach został wzięty z rozkładu zmierzonych wartości jako 25 i 75 kwantyl. Wewnątrz przedziału znajduje się połowa wszystkich zaobserwowanych wyników.



Rysunek 4.5: Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 0$, HI-. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .



Rysunek 4.6: Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 0$, HI+. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .



Rysunek 4.7: Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu dla $\phi = 0.01$, $Pe = 0$. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).

Gdy nie ma przepływu, zarówno współczynnik wydłużenia (panele A na rysunkach 4.5,

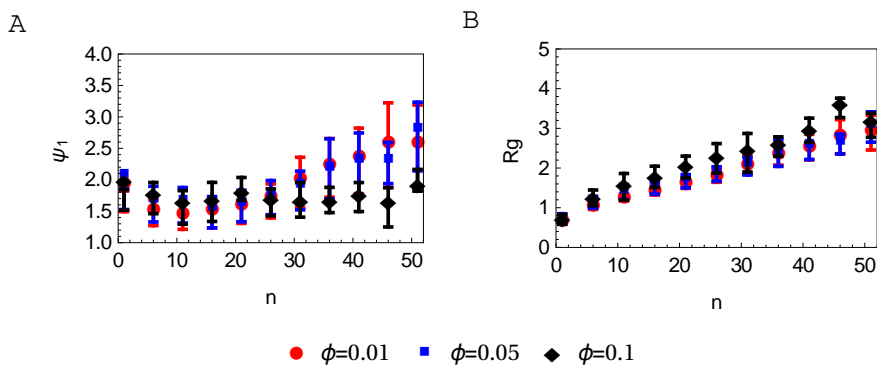
4.6, 4.7), jak i średni promień żyracji (panele B na rysunkach 4.5, 4.6, 4.7) zachowują się podobnie niezależnie od uwzględnienia oddziaływań hydrodynamicznych. Dla ułamków objętościowych $\phi = 0.01, 0.05$ wykresy są bardzo podobne jeśli uwzględni się błąd. Kształt agregatów jest nieznacznie wydłużony w stosunku do globularnego, a promień żyracji dobrze opisany modelem przyciągającego się polimeru (równanie (4.23)). Dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$ zauważyć można wydłużenie w stosunku do mniejszego ułamka objętościowego. Ten wzrost jest skorelowany ze wzrostem współczynnika wydłużenia Ψ_1 i oznacza, że średnio kształty agregatów są bardziej wydłużone. Wydłużenie jest skutkiem tempa w jakim postępuje agregacja. Agregaty łączą się w większą jednostkę zanim ich kształt zrelaksuje do globularnego.

Całkowicie inaczej wygląda sytuacja gdy oprócz dyfuzji w układzie pojawia się przepływ. Jakościowo nowe zachowania pojawiają się dla umiarkowanych przepływów i nasilają w miarę wzrostu tempa ścinania. Rysunki 4.8-4.10 ilustrują zachowanie agregatów dla agregacji w przypadku liczby $Pe = 1.5$, gdy dyfuzja i adwekcja cząstek mają podobne znaczenie. Inaczej zachowuje się współczynnik wydłużenia zależnie tego, czy w symulacjach uwzględnione są oddziaływania hydrodynamiczne. Odchylenie od sferycznego kształtu jest zdecydowanie większe w przypadku braku oddziaływań hydrodynamicznych (rysunek 4.10). Wraz ze wzrostem wielkości agregatu rośnie jego wydłużenie, gwałtowniej dla ułamków objętościowych $\phi = 0.01, 0.05$ a słabiej dla ułamka objętościowego $\phi = 0.1$ (rysunek 4.8 panel A). To kolejny efekt rywalizacji pomiędzy czasem potrzebnym na zrelaksowanie kształtu agregatu a czasem, który upływa do kolejnego przyłączenia cząstek. W gęstym układzie przepływ nie zdąży „wydłużyć” agregatu zanim nie połączy się z kolejnymi cząstkami. Ta różnica jest wskazówką, że bez oddziaływań hydrodynamicznych zmienia się stacjonarny kształt agregatu w zależności od tempa przepływu. Gdy przepływu nie ma, kształt jest globularny, a gdy jest, to kształt agregatu staje się wydłużony. Liniowy wzrost współczynnika wydłużenia z liczbą polimerów dla klastrów większych niż $n = 20$ wskazuje na obecność wydłużonych agregatów o pewnej grubości, które rosną wzdłuż kierunku wydłużenia. Jest to obserwacja zgodna z wizualnym oglądem paneli C na rysunkach 4.2, 4.3 oraz panelu A na rysunku 4.4. Gdy uwzględnić oddziaływania hydrodynamiczne okazuje się, że współczynnik wydłużenia agregatów przypomina ten z sytuacji, gdy nie ma przepływu. Podobnie promień żyracji wciąż dobrze opisany jest poprzez model globuli.

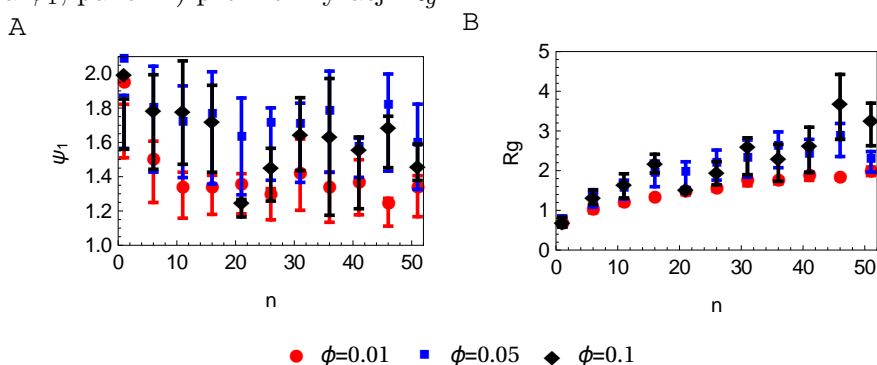
Jakościowo identyczne zachowanie widoczne jest w przypadku agregacji zdominowanej przez przepływ w przypadku liczby $Pe = 6.5$ na rysunkach 4.11-4.13. Różnice są ilościowe. Bez oddziaływań hydrodynamicznych szybciej pojawia się liniowy wzrost agregatu, co oznacza smuklejsze agregaty w porównaniu z liczbą $Pe = 1.5$.

Oddziaływania hydrodynamiczne jakościowo zmieniają wydłużanie się agregatów w sytuacji, gdy istnieje przepływ ścinający. Gdy oddziaływania hydrodynamiczne są uwzględnione, agregat rosnąc staje się bardziej kulisty (panele A rysunków 4.9 i 4.12), natomiast bez oddziaływań bardziej wydłużony (panele A rysunków 4.8 i 4.11). Bardzo dobrze widać różnicę pomiędzy współczynnikiem wydłużenia w zależności od uwzględnienia oddziaływań hydrodynamicznych na rysunku 4.10. Efekt ten staje się tym wyraźniejszy, im silniejszy jest przepływ. Na rysunku 4.13, który ilustruje sytuację dla liczby $Pe = 6.5$ i dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, w przypadku agregatów o wielkości $n = 30$ brak oddziaływań hydrodynamicznych wydłuża agregaty czterokrotnie. W tej samej sytuacji oddziaływania hydrodynamiczne utrzymują sferyczny kształt agregatu.

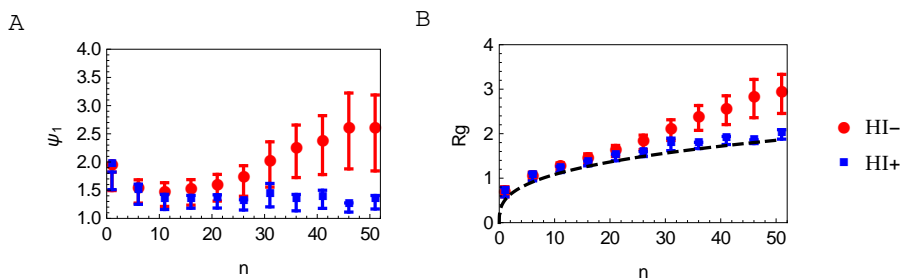
Jakościowo innym zjawiskiem jest brak wydłużenia agregatów w układzie o $\phi = 0.1$ dla symulacji z przepływem. Wytłumaczyć ten efekt można faktem prawie natychmiastowego zlepiania się małych agregatów w duże. Jest to proces na tyle szybki, że małe i średnie agregaty nie zdążają odchylić się od sferycznego kształtu. Agregacja do większych struktur takich



Rysunek 4.8: Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 1.5$, HI-. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .



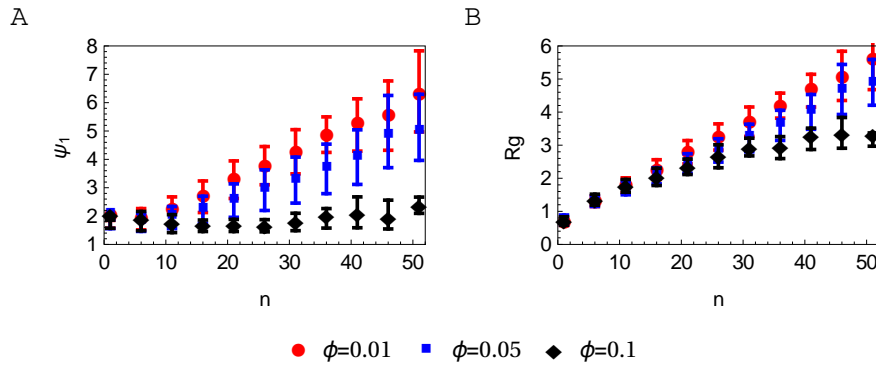
Rysunek 4.9: Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 1.5$, HI+. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .



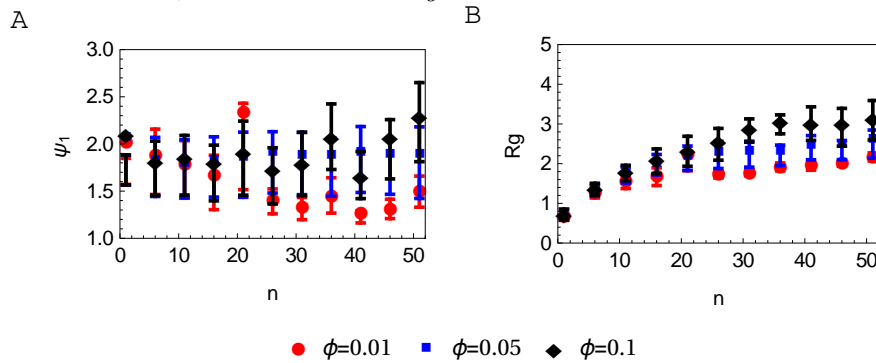
Rysunek 4.10: Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu dla $\phi = 0.01$, $Pe = 1.5$. Panel A): współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B): promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).

jak fibryle (rysunek 4.4 panel A) czy ścian (rysunek 4.4 panel C) następuje prawie natychmiast. Składowe o wielkości nawet $n = 50$ monomerów mogą mieć niezaburzony przepływem globularny kształt, gdy łączą się w większe struktury.

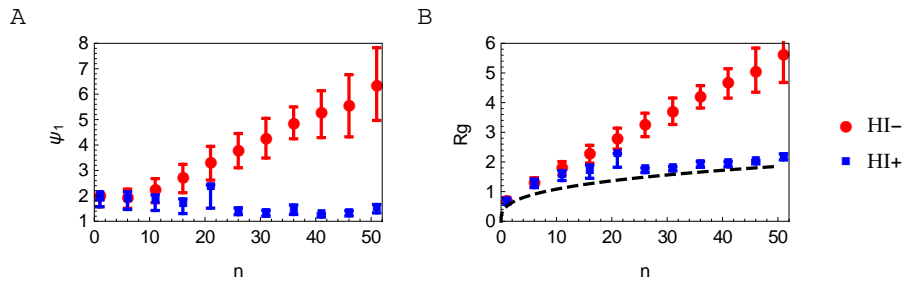
Współczynnik wydłużenia oraz promień żyracji w zależności od tempa przepływu i modelu oddziaływań hydrodynamicznych dla dwóch rozmiarów agregatu $n = 10, 20$ przedstawiony jest na rysunku 4.14 dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ oraz na rysunku 4.15 dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$. Dla małego agregatu $n = 10$ zarówno promień żyracji jak i współczynnik wydłużenia są zbliżone niezależnie od uwzględnienia oddziaływań hydrodyna-



Rysunek 4.11: Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 6.5$, HI-. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .

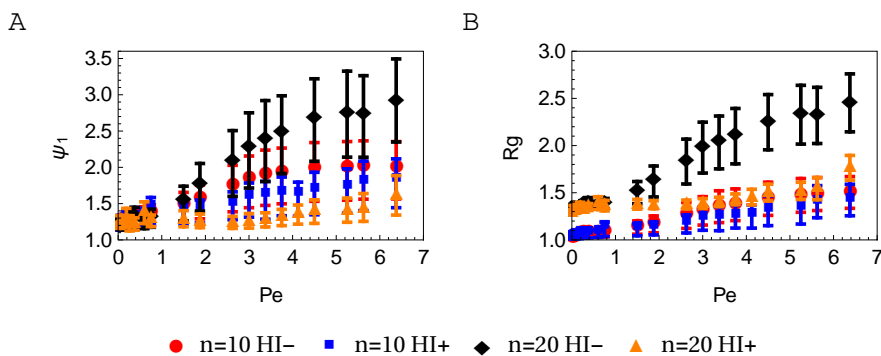


Rysunek 4.12: Wielkości opisujące kształt agregatu dla $Pe = 6.5$, HI+. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .

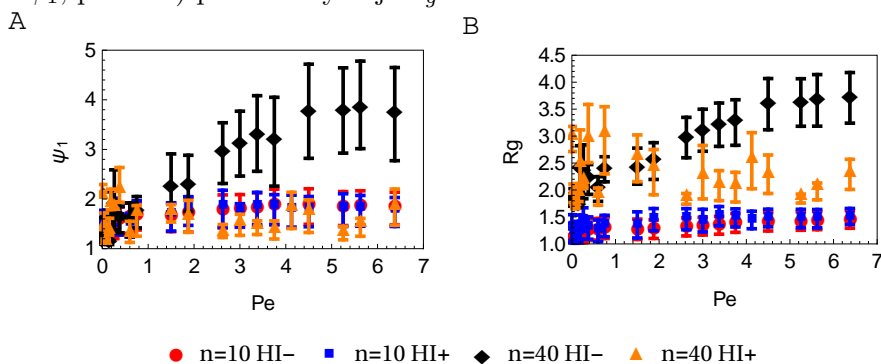


Rysunek 4.13: Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu dla $\phi = 0.01$, $Pe = 6.5$. Panel A): współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B): promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).

micznych. Agregat rozmiaru $n = 40$ wyraźnie rozróżnia czy oddziaływania hydrodynamiczne są uwzględnione w symulacji czy nie. Oznacza to, że dominujący wpływ na kształt małych agregatów w przebadanym zakresie liczb Pe mają oddziaływania międzycząsteczkowe a nie przepływ, czy oddziaływania hydrodynamiczne pod warunkiem, że agregaty tworzą się. Agregat o wielkości $n = 40$ podobnie jak na poprzednich ilustracjach przyjmuje kształt znacznie wydłużony jeśli pominąć oddziaływania hydrodynamiczne, natomiast kształt ledwie odbiegający od sferycznego gdy uwzględni się oddziaływania hydrodynamiczne. Wydłużenie agregatu bez oddziaływań hydrodynamicznych maleje gdy gęstość układu wzrasta, co widać porównu-



Rysunek 4.14: Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu kul o wielkości $n = 10, n = 40$ w zależności od liczby Pe dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .

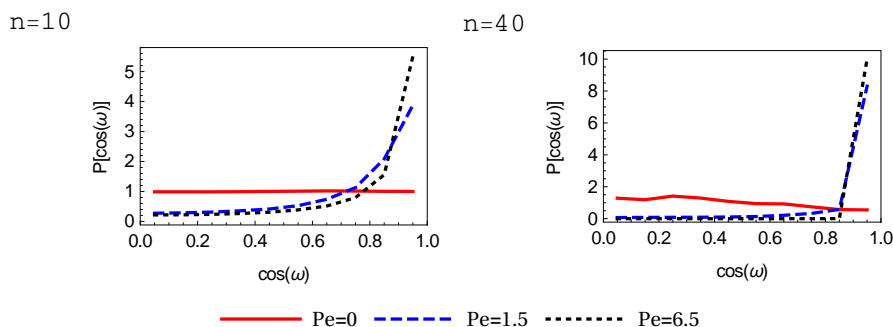


Rysunek 4.15: Porównanie wielkości opisujących kształt agregatu kul o długości $n = 10, n = 40$ w zależności od liczby Pe dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .

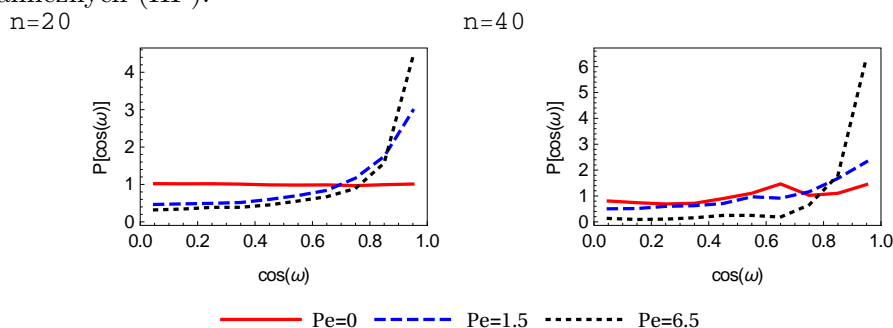
jąc rysunki 4.14 oraz 4.15. Z oddziaływaniami hydrodynamicznymi wydłużenie agregatu jest zbliżone dla obydwu ułamków objętościowych. Zmniejszanie się wydłużenia agregatów bez oddziaływań hydrodynamicznych ze wzrostem ułamka objętościowego można wytłumaczyć skróceniem się czasu istnienia takich agregatów. Zlepiają się one na tyle szybko, że przepływ nie zdąża ich przeorganizować. Reorganizowanie się agregatów w przepływie w zależności od tempa ścinania zauważono doświadczalnie jako wzrost wymiaru fraktalnego agregatów poddanych przepływowi ścinającemu [51, 52, 135] i badano numerycznie ze względu na ich stabilność jako brył sztywnych na poziomie kilkudziesięciu kul [136] oraz kul połączonych sztywnymi w porównaniu z fluktuacjami termicznymi potencjałami [137]. Ze względu na silne oddziaływania liczby Pe w tych pracach, które prowadzą do rozrywania klastrów są o wiele większe niż 100, a sięgają nawet dziesiątek tysięcy. Oznacza to, że sama liczba Pécleta nie jest dobrą charakterystyką rozrywania agregatów i potrzebna jest druga bezwymiarowa liczba ν (patrz równanie 1.31), która uwzględni głębokość potencjału przyciągania.

Wymiar fraktalny nie jest dobrą miarą w przypadku układu analizowanego w niniejszej pracy. Kule na skutek drgań termicznych i przepływu wciąż reorganizują się szukając minimum energii i zawsze agregaty w ramach swojego kształtu są gęsto upakowane wewnątrz. Gdyby potencjał oddziaływań pomiędzy kulami był na tyle silny, że ani fluktuacje termiczne, ani przepływ nie przesuwająby cząstek względem siebie, tworzące się struktury mogłyby

wykazywać wymiar fraktalny inny niż 3.



Rysunek 4.16: Rozkład prawdopodobieństwa cosinusa kąta odchylenia od osi x dla agregatów o $n = 10$ i $n = 40$ dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla różnych liczb Pe , bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-).



Rysunek 4.17: Rozkład prawdopodobieństwa cosinusa kąta odchylenia od osi x dla agregatów o $n = 10$ i $n = 40$ dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla różnych liczb Pe , z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+).

Rysunki 4.16-4.17 pokazują histogram $\cos(\omega)$ - odchylenia od kierunku x najdłuższej osi głównej elipsoidy momentu bezwładności dla symulacji z ułamkiem objętościowym $\phi = 0.01$. W tym aspekcie agregaty zachowują się podobnie, niezależnie od gęstości układu czy uwzględnienia oddziaływań hydrodynamicznych. Jeśli nie ma przepływu, wydłużenie agregatu, o ile występuje, ma kierunek losowy, równomiernie rozłożony w przestrzeni. Gdy przepływ staje się coraz silniejszy wydłużone kształty chętniej skierowane są wzdłuż osi x . Widoczne jest silniejsze skoncentrowanie wydłużeń agregatów bez oddziaływań hydrodynamicznych w kierunku osi x . Gdyby agregaty były sztywne, można by oszacować rozkład kątowy w przepływie, korzystając z teorii ruchu ciał wydłużonych [30]. Niestety, ciągła ich reorganizacja nie pozwala zastosować tej teorii.

4.2.2 Polimery - morfologia agregatów.

Symulacje polimerów zostały przeprowadzone według protokołu identycznego jak symulacje kul dla ułamków objętościowych $\phi = 0.01, 0.05, 0.1$. Wyniki z symulacji dla ułamka objętościowego $\phi = 0.1$ zostały pominięte w przedstawionej analizie, ponieważ od samego początku wiele polimerów znajduje się blisko siebie i duże agregaty występują niemal od samego początku procesu agregacji. Zakres liczb Pe był taki sam jak w symulacjach kul.

Bez oddziaływań hydrodynamicznych symulacje zawierały 4095 kul (819 polimerów) i 510 kul (102 polimery) natomiast z oddziaływaniami hydrodynamicznymi 510 kul (102 polimery)

(patrz rozdział 4.1). Układ o wielkości 510 kul odtwarza zjawiska zachodzące w układzie o rozmiarze 4095 na odpowiadających sobie stadiach agregacji. Jakościowo wszystkie zjawiska opisane już dla kul dają się zaobserwować również w agregatach zbudowanych z polimerów.

Na rysunku 4.18 przedstawione są wizualizacje układu o ułamku objętościowym $\phi = 0.05$ bez oddziaływań hydrodynamicznych i bez przepływu zrealizowanym przy pomocy 510 kul (102 polimery) z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (panele A i B) i 4095 kul (819 polimerów) bez oddziaływań hydrodynamicznych (panele C i D). Lewa kolumna pokazuje sytuację na początku symulacji natomiast w prawej zobrazowana jest sytuacja po czasie $t = 480\tau_B$. Wizualizacje nie wykazują różnic pomiędzy sytuacją bez oddziaływań hydrodynamicznych i z oddziaływaniami, co zostało zaobserwowane również w przypadku kul. Panel B przedstawia agregat o kształcie, który w przybliżeniu można znaleźć wśród agregatów na panelu D. Gdy wprowadzi się przepływ, sytuacja zmienia się w analogicznie jak w przypadku symulacji kul. Można to zobaczyć na rysunku 4.19, który przedstawia wizualizację konfiguracji z symulacji 510 kul o ułamku objętościowym $\phi = 0.05$ w przepływie o liczbie $Pe = 1.5$ bez oddziaływań hydrodynamicznych (panel A) oraz z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (panel B). Widoczne są struktury - wydłużone fibryle bez oddziaływań hydrodynamicznych i globule z oddziaływaniami hydrodynamicznymi.

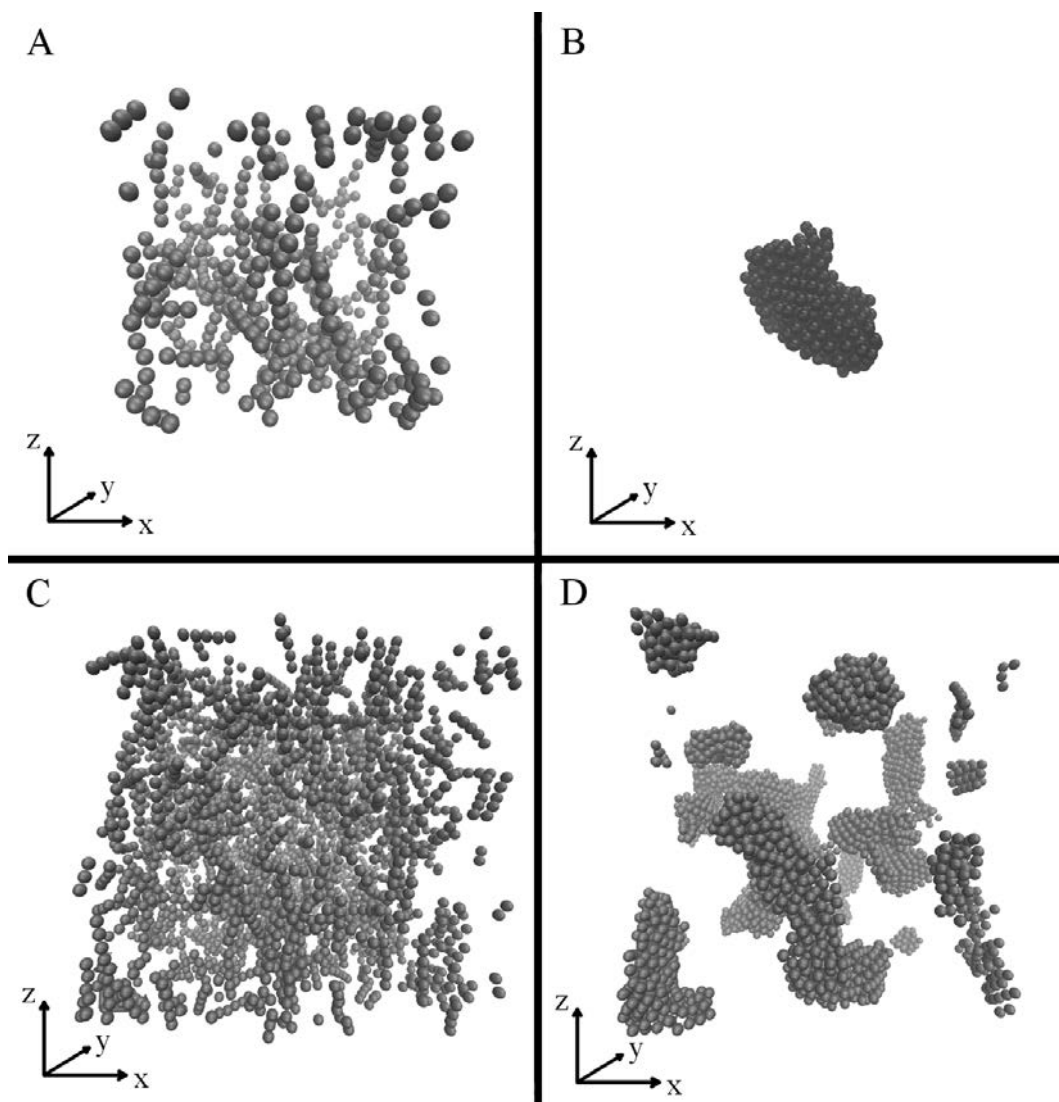
Współczynnik wydłużenia oraz promień żyracji dla agregatów utworzonych z liniowych polimerów przedstawione są na rysunkach 4.20-4.22. Podobnie jak w przypadku kul, każdy punkt na wykresie reprezentuje uśrednienie trzech kolejnych rozmiarów agregatów. W przypadku braku przepływu, niezależnie od występowania oddziaływań hydrodynamicznych, agregaty przybierają kształt nieznacznie tylko wydłużony. Jest to konsekwencją losowego ułożenia polimerów wewnątrz agregatu. Głównym czynnikiem wpływającym na kształt agregatów w sytuacji bez przepływu jest chęć zminimalizowania energii, więc agregat będzie dążył do kształtu globularnego. Wyjątkiem są najmniejsze agregaty o $n < 5$, które z powodu sztywności polimerów nie są w stanie przyjąć kształtów globularnych.

W obecności przepływu widoczna jest różnica w wydłużeniu kształtu. Oddziaływania hydrodynamiczne utrzymują kształt kulisty, podczas gdy ich brak sprawia, że agregaty złożone z polimerów wydłużają się, podobnie jak agregaty złożone z kul. Efekt ten jest tym silniejszy im mocniejszy przepływ. Widać także, w przypadku z oddziaływaniami hydrodynamicznymi, efekt zwiększania się kulistości kształtu wraz ze wzrostem agregatu w przepływie ścinającym.

Rysunki 4.23 i 4.24 ilustrują zależność współczynnika wydłużenia i promienia żyracji od liczby Pe . Przedstawione są wyniki symulacji dla agregatu zbudowanego z 5 i 10 polimerów, z i bez oddziaływań hydrodynamicznych, dla symulacji o ułamkach objętościowych $\phi = 0.01, 0.05$. Widoczne jest znaczne wydłużenie kształtu jeśli nie uwzględnia się oddziaływań hydrodynamicznych. Podobnie jak w przypadku kul im większy ułamek objętościowy tym mniejsze odchylenie od kulistości dla małych i średnich polimerów.

Na rysunkach 4.25 i 4.26 znajdują się histogramy, które odzwierciedlają średnie odchylenie od osi x najdłuższej osi głównej elipsoidy momentu bezwładności dla pojedynczego polimeru oraz dla agregatu zbudowanego z ośmiu polimerów. Podobnie jak w przypadku agregatów zbudowanych z kul, gdy nie ma przepływu rozkład jest jednorodny w przestrzeni natomiast im silniejszy przepływ tym większe ustawienie wzdłuż osi x .

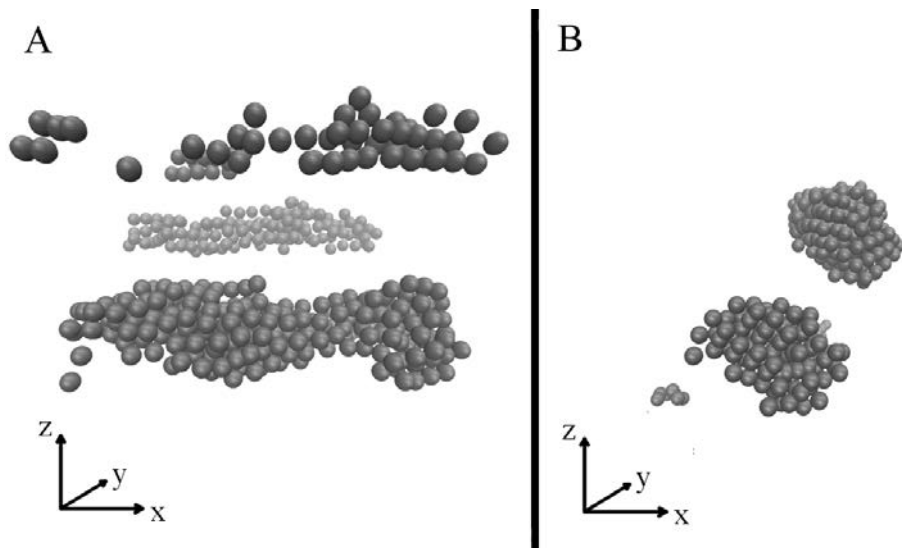
W kształcie nie występują jakościowo znaczące różnice pomiędzy agregatami utworzonymi z liniowych polimerów a agregatami z kul. Różnice są tym mniejsze im większe są agregaty. Istnieje pewien zakres rozmiarów agregatów, gdy kształt monomeru jest decydujący dla kształtu całego agregatu. Są to agregaty, które składające się z nie więcej niż 25 kul (lub 5 liniowych polimerów). Powyżej tego rozmiaru nie ma już wielkiej różnicy czy agregat składa się z 4 polimerów po 5 czy z 20 kul. Kształt agregatu bez oddziaływań hydrodynamicznych w przepływie jest silnie wydłużony natomiast oddziaływania hydrodynamiczne nadają kształt



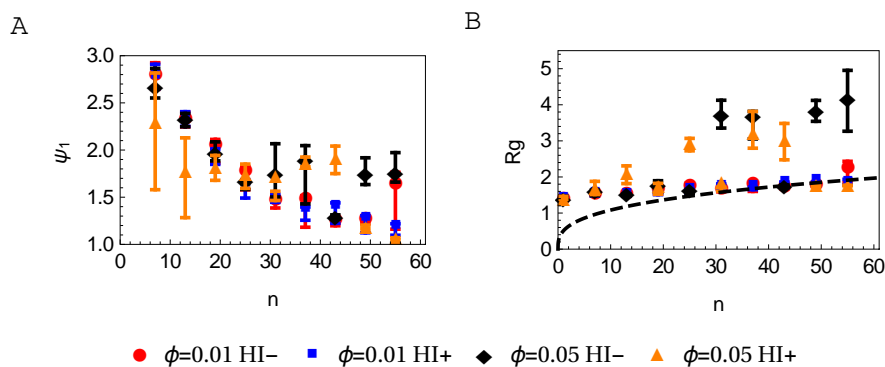
Rysunek 4.18: Wizualizacje symulacji agregujących polimerów: ułamek objętościowy $\phi = 0.05$, panele: A) $Pe = 0, t = 0, N = 510$ HI+, B) $Pe = 0, t = 480\tau_B, N = 510$ HI+, C) $Pe = 0, t = 0, N = 4095$ HI-, D) $Pe = 0, t = 480\tau_B, N = 4095$ HI-.

globularny. Bez przepływu te różnice zanikają. Oznacza to, że agregat ma pewne kolektywne własności niezależne od kształtu budujących go monomerów w przypadku, gdy oddziałują one ze sobą słabo i mogą się swobodnie reorganizować.

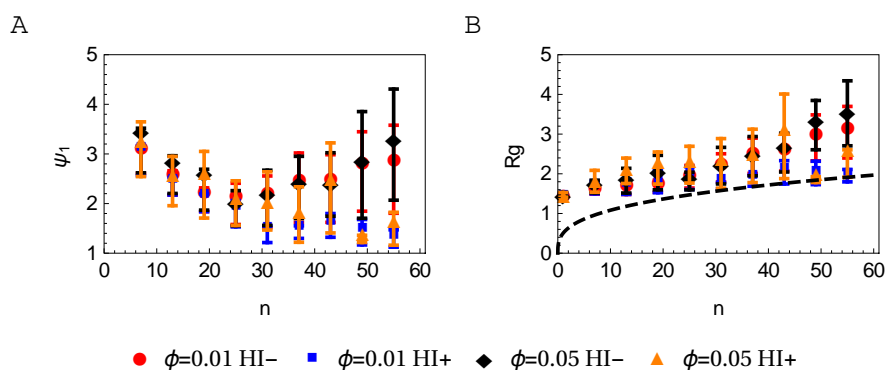
Dla dużych ułamków objętościowych ($\phi \geq 0.1$) nie sposób porównać symulacje kul i polimerów według zaprezentowanej metody. Losowy warunek początkowy dla polimerów nawet po wstępnej relaksacji numerycznej posiada usieciowanie. Klastry istnieją już w pierwszej chwili symulacji i nierzadko rozpinają się na całą komórkę podstawową. W tej samej sytuacji, kule oddalone są od siebie dostatecznie daleko by nie tworzyły klastrów, można wtedy śledzić ewolucję procesu agregacji



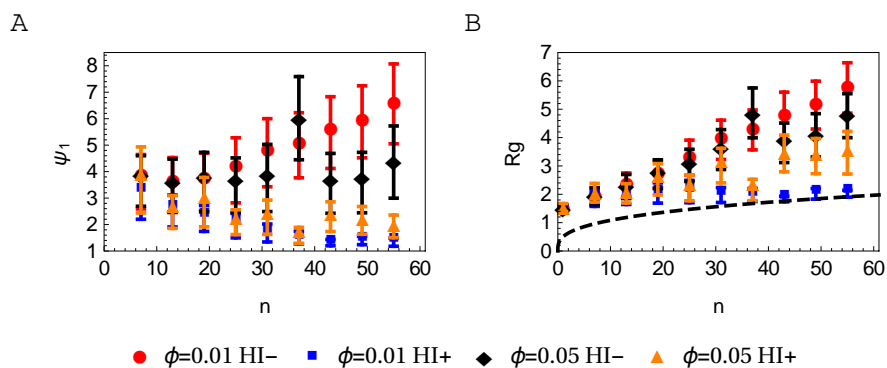
Rysunek 4.19: Wizualizacje symulacji agregujących polimerów: ułamek objętościowy $\phi = 0.05$, panele: A) $Pe = 1.5, t = 0, N = 510$ HI-, B) $Pe = 1.5, t = 480\tau_B, N = 510$ HI+.



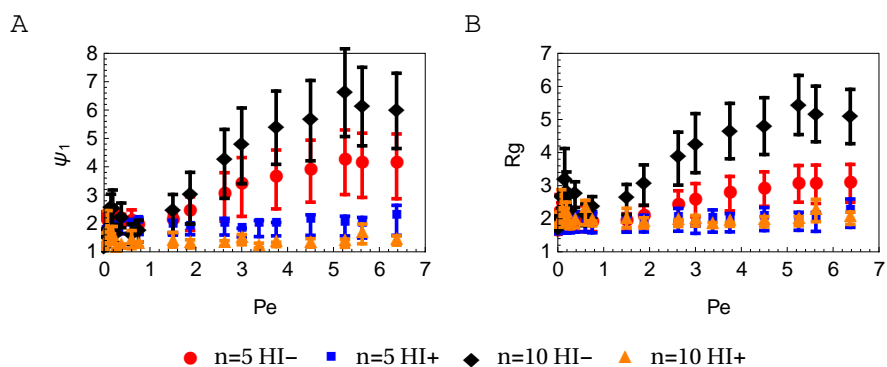
Rysunek 4.20: Porównanie wielkości opisujących kształt agregatów złożonych z polimerów dla $Pe = 0$ uśrednione po trzech kolejnych rozmiarach agregatów. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).



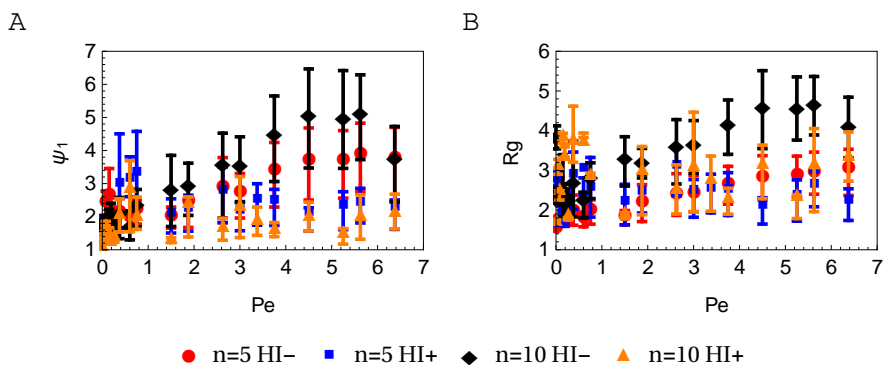
Rysunek 4.21: Porównanie wielkości opisujących kształt agregatów złożonych z polimerów dla liczby $Pe = 1.5$ uśrednione po trzech kolejnych rozmiarach agregatów. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).



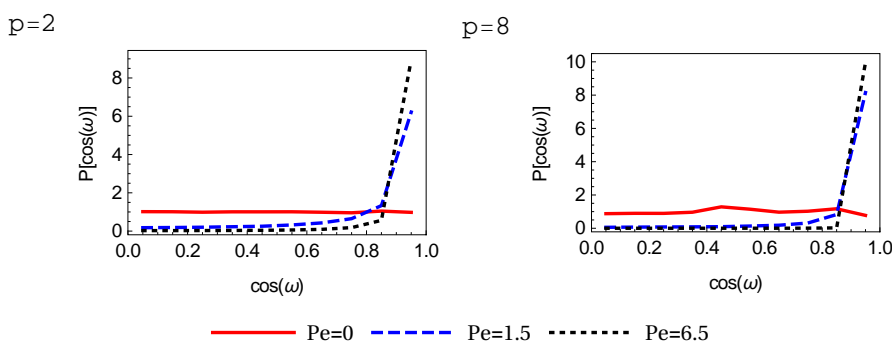
Rysunek 4.22: Porównanie wielkości opisujących kształt złożonych z polimerów dla liczby $Pe = 6.5$ uśrednione po trzech kolejnych rozmiarach agregat. Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g , przerywaną linią zaznaczony jest przewidywany teoretycznie promień żyracji globuli (patrz równanie (4.23)).



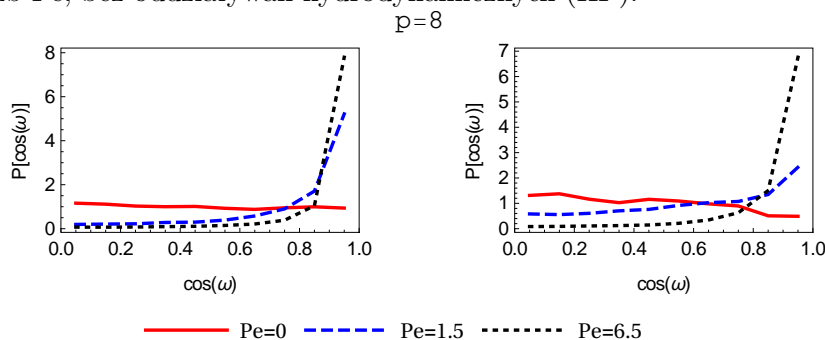
Rysunek 4.23: Porównanie wielkości opisujących kształt agregatów złożonych z $p = 5, 10$ polimerów dla $\phi = 0.01$ w zależności od liczby Pe . Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .



Rysunek 4.24: Porównanie wielkości opisujących kształt agregatów złożonych z $p = 5, 10$ polimerów dla $\phi = 0.05$ w zależności od liczby Pe . Panel A) współczynnik wydłużenia ψ_1 , panel B) promień żyracji R_g .



Rysunek 4.25: Rozkład prawdopodobieństwa cosinusa kąta odchylenia od osi x dla agregatów złożonych z $p = 2(n = 10)$ i $p = 8(n = 40)$ polimerów, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla różnych liczb Pe , bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-).



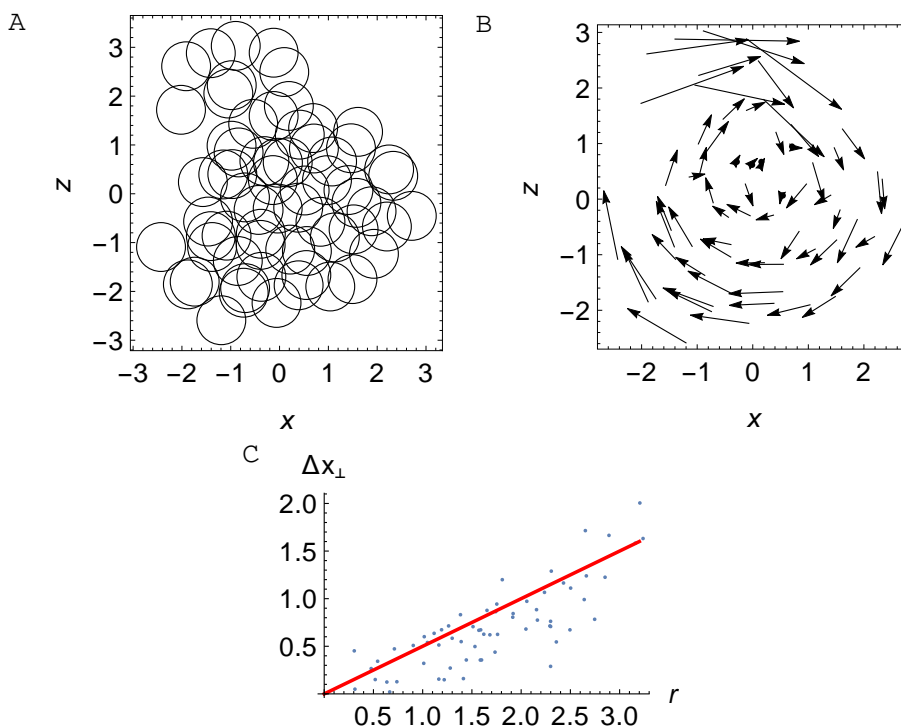
Rysunek 4.26: Rozkład prawdopodobieństwa cosinusa kąta odchylenia od osi x dla agregatów złożonych z $p = 2(n = 10)$ i $p = 8(n = 40)$ polimerów, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla różnych liczb Pe , z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+).

4.3 Kształt i stabilność agregatów w przepływie

Kształt i stabilność agregatów w przepływie mogą być zrozumiane w wyniku analizy rozkładów sił i przepływów, które działają na kule znajdujące się w agregacie oraz śledzenia trajektorii symulacji. Szczególnie interesujące okazują się wyniki analityczne, które można uzyskać, przy założeniu, że agregat w odpowiednich warunkach można zastąpić pojedynczą kulą o stosownej średnicy.

4.3.1 Kształt agregatów

Uwzględnienie oddziaływań hydrodynamicznych wpływa na kształt agregatów poprzez zmianę przepływu zewnętrznego na skutek obecności cząstek. Na trajektoriach symulacji widoczna jest zupełnie inna dynamika wewnętrzna agregatów. W symulacjach z oddziaływaniami hydrodynamicznymi agregaty tworzą zwartą całość, która przypomina zachowaniem bryłę sztywną - rotuje w przepływie z pewną prędkością kątową związaną z przepływem ścinającym. Na rysunku 4.27 przedstawiony został rzut położenia kul wewnątrz agregatu na płaszczyznę xz . Agregat składa się z 64 kul. Jest to losowo wybrany moment z ewolucji układu z

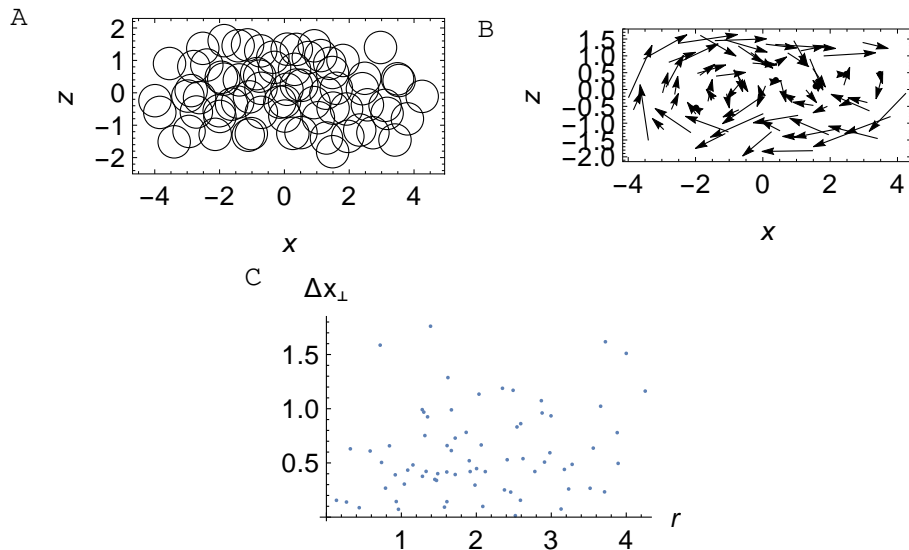


Rysunek 4.27: Ruch cząstek wewnątrz klastra dla $\phi = 0.01$, $Pe = 1.5$ z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Panel A) rzut klastra o rozmiarze $n = 64$ na płaszczyznę xz , panel B) rzuty na płaszczyznę xz prędkości kul względem środka masy klastra, panel C) zależność składowej prostopadłej do promienia wodzącego w funkcji jego długości - czerwona linia oznacza przemieszczenie teoretyczne dla bryły sztywnej rotującej z prędkością kątową $\dot{\gamma}/2$.

oddziaływaniami hydrodynamicznymi dla liczby $Pe = 1.5$. Kształt jest globularny z wyjątkiem „narośli”, która dokleja się do większego agregatu. Na sąsiednim panelu przedstawiony jest rzut na płaszczyznę xz wektorów przemieszczeń $\Delta \mathbf{x}$ każdej z kul po $\Delta t = 1.5\tau_B$. Widoczne jest, że ruch wykonywany przez cząstki naśladuje obrót. Na panelu C znajduje się

wykres składowych przemieszczeń $\Delta \mathbf{x}_\perp$ prostopadłych do promieni wodzących (do geometrycznego centrum agregatu) przemieszczeń kul w funkcji długości promienia wodzącego r . Dla porównania wykreślona została prędkość punktów wewnątrz bryły sztywnej, która rotuje swobodnie w przepływie ścinającym o tempie ścinania $\dot{\gamma}$. Teoretycznie poruszając się ruchem bryły sztywnej prędkość kątowna kulistego agregatu powinna wynosić $\Omega = \frac{1}{2}\dot{\gamma}$ [14]. Punkty układają się na i poniżej prostej. Ich pionowy rozkład wynika ze względnych ruchów cząstek wewnątrz klastra. Rozrzut punktów poniżej prostej wyznacza ruch obrotowy bryły sztywnej oznacza, że cząstki przesuwały się względem siebie i reorganizują strukturę wewnętrzną agregatu.

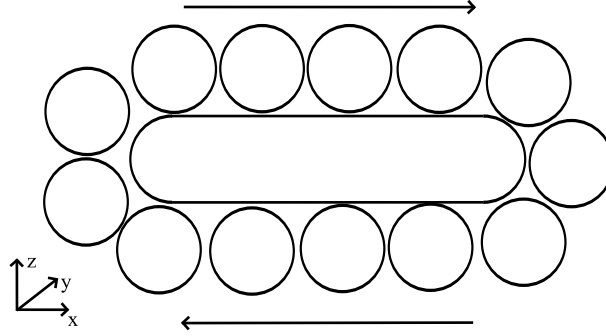
Bez oddziaływań hydrodynamicznych cząstki ślizgają się po sobie w kierunku przepływu a generyczne zachowanie agregatu da się opisać następująco. Agregat ma pewną grubość w kierunku z - prostopadłym do kierunku przepływu x . Znajdując geometryczny środek agregatu w płaszczyźnie yz można przyjąć, że z prędkością tego punktu będzie poruszała się całość agregatu. Cząstki znajdujące się nad środkiem agregatu będą poruszały się szybciej niż agregat wzdłuż osi x a cząstki znajdujące się poniżej środka agregatu będą poruszały się wolniej niż agregat. Ta różnica prędkości powoduje przesuwanie się cząstek względem siebie tym szybsze, im dalej znajdują się od środka agregatu w kierunku z . Na końcu agregatu monomer przytrzymywany oddziaływaniami Lennarda-Jonesa nie oderwie się, lecz jak po „taśmie” przejdzie na drugą stronę agregatu „popychany przez przepływ” i cząstki znajdujące się w tej samej warstwie. W centrum agregatu można również zaobserwować drobne przemieszczenia cząstek na skutek fluktuacji termicznych i pociągania przez rotujące warstwy. Na panelu A rysunku 4.28 przedstawiony jest rzut wszystkich 72 kul wchodzących w skład agregatu na płaszczyznę xz , panelu B rzut przemieszczeń kul w czasie $\Delta t = 3\tau_B$ na płaszczyznę xz , a na panelu C składowa rzutu prostopadła do promienia wodzącego do centrum geometrycznego agregatu.



Rysunek 4.28: Ruch cząstek wewnątrz klastra dla $\phi = 0.01$, $Pe = 3/4$ bez oddziaływań hydrodynamicznych. Panel A: Rzut klastra o rozmiarze $n = 72$ na płaszczyznę xz , panel B: rzuty na płaszczyznę xz prędkości kul względem środka masy klastra, panel C: zależność składowej prostopadłej do promienia wodzącego w funkcji jego długości.

Jeśli agregat nie rozciąga się na całą długość komórki periodycznej, a tak jest w przypadku ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, to będzie minimalizował swoją grubość do trzech

nawet warstw (patrz rysunek 4.2 panel C,E). Jeśli natomiast jest tak długi jak wymiar x komórki periodycznej, to będzie robił się coraz grubszy w miarę możliwości równomiernie (patrz rysunek 4.3 panel C,E). Warunkiem takiego zachowania się agregatu bez oddziaływań hydrodynamicznych, są na tyle słabe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami, że agregaty nie tworzą sztywnych struktur. Gdyby powstawały sztywne struktury, ich ruch byłby również rotacyjny jak w przypadku z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Schematycznie ruch ten został zilustrowany na rysunku 4.29.



Rysunek 4.29: Przemieszczanie się monomerów w agregacie bez oddziaływań hydrodynamicznych.

Najprostszy model monomeru w pobliżu agregatu to dwie kule. Jedna o małym promieniu a reprezentuje monomer, a druga o dużym promieniu $b \geq a$ reprezentuje agregat. Dalej rozważany będzie jedynie przypadek z oddziaływaniami hydrodynamicznymi, ponieważ model dwóch kul nie znajduje zastosowania w przypadku bez oddziaływań hydrodynamicznych.

Aby wyjaśnić kształt, jaki osiągają agregaty w symulacjach uwzględniających oddziaływania hydrodynamiczne należy wziąć pod uwagę nie tylko zmianę przepływu na skutek obecności agregatu ale także jego ruch obrotowy. Założone zostanie, że cząstka oddziałuje z agregatem potencjałem centralnym, który nie wpływa na zmianę położenia cząstki na powierzchni kuli. Jest natomiast na tyle silny, że cząstka nie oderwie się od powierzchni. W rzeczywistości kula znajdująca się na powierzchni agregatu odczuwa szorstkość powierzchni związaną z oddziaływaniami z kulami tworzącymi powierzchnię agregatu. Działa ona jak „tarcie” względem powierzchni agregatu i zostanie pominięta w dalszym rozważaniu. Względną prędkość unoszenia przez przepływ zewnętrzny kul o promieniach a, b oddalonych od siebie o wektor \mathbf{R} można wyznaczyć jako (patrz rozdział 3.1)

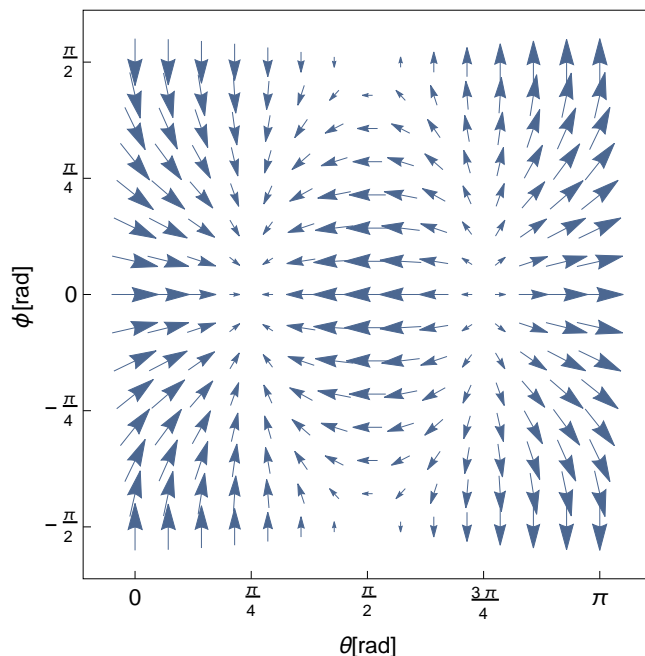
$$\mathbf{V}(\mathbf{R}) = \mathbf{K}^\infty \cdot \mathbf{R} + \left(\boldsymbol{\mu}_{ab}^{td}(\mathbf{R}) - \boldsymbol{\mu}_{ba}^{td}(\mathbf{R}) \right) : \mathbf{E}^\infty, \quad (4.25)$$

gdzie indeksy a, b oznaczają odpowiednie promienie, które należy podstawić do wzorów na macierz mobilności. Gdyby cząstka o promieniu a była przyklejona do agregatu w punkcie \mathbf{R} , to poruszałaby się z prędkością $\boldsymbol{\Omega}_b \times \mathbf{R}$, gdzie $\boldsymbol{\Omega}_b = (0, \dot{\gamma}/2, 0)$ oznacza prędkość kątową związaną z przepływem ścinającym. Różnica prędkości unoszenia cząstki o promieniu a względem agregatu przez przepływ i kuli, która obracałaby się przyklejona do powierzchni wynosi

$$\Delta \mathbf{V}(\mathbf{R}) = \left(\mathbf{K}^\infty \cdot \mathbf{R} + \left(\boldsymbol{\mu}_{ab}^{td}(\mathbf{R}) - \boldsymbol{\mu}_{ba}^{td}(\mathbf{R}) \right) : \mathbf{E}^\infty - \boldsymbol{\Omega}_b \times \mathbf{R} \right). \quad (4.26)$$

Różnicę prędkości można rozłożyć na składową prostopadłą do powierzchni agregatu $\Delta \mathbf{V}^\perp = \hat{\mathbf{R}} (\Delta \mathbf{V} \cdot \hat{\mathbf{R}})$ oraz składową styczną do powierzchni $\Delta \mathbf{V}^\parallel = \Delta \mathbf{V} - \Delta \mathbf{V}^\perp$. Składowa styczna do powierzchni agregatu będzie odpowiadała za modyfikację kształtu agregatu, przesuując monomer po jego powierzchni. W zmiennych sferycznych $(x, y, z) = (r \sin \theta \sin \phi, r \sin \theta \cos \phi, r \cos \theta)$

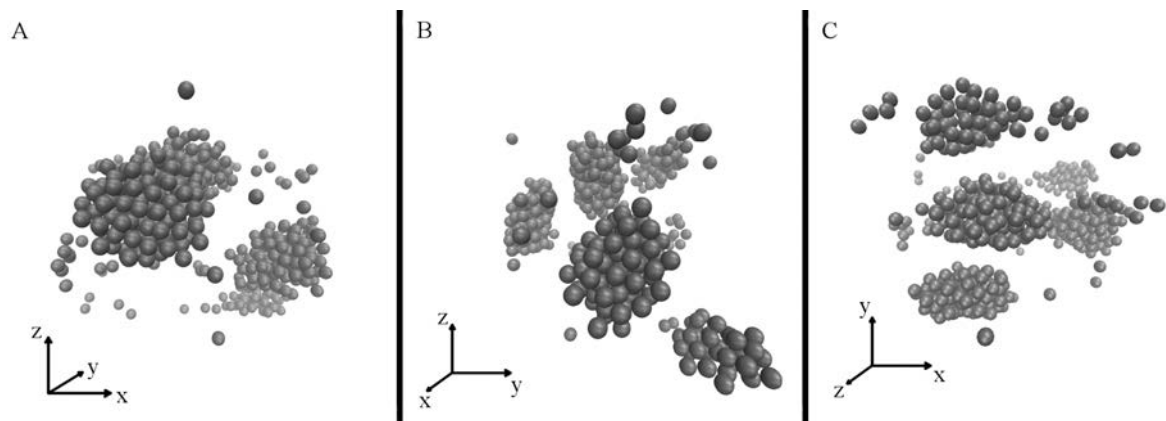
(kąt ϕ liczony od osi y), można wykreślić rzut $\Delta \mathbf{V}^{\parallel}$ na kierunki $\hat{\theta}$ oraz $\hat{\phi}$ (patrz rysunek 4.30). Analizie poddana zostanie półkula agregatu ponad płaszczyznę yz w kierunku x . Po drugiej



Rysunek 4.30: Kierunek i natężenie $\Delta \mathbf{V}^{\parallel}$ - składowej stycznej do powierzchni agregatu różnicy względnej prędkości unoszenia cząstki i agregatu oraz cząstki, która byłaby przyklejona do powierzchni agregatu. Rysunek przedstawiony jest we współrzędnych $\hat{\theta}$ i $\hat{\phi}$ na półkuli agregatu (kuli o promieniu b) ponad płaszczyznę yz w kierunku x .

stronie płaszczyzny yz sytuacja jest symetryczna (względem początku układu współrzędnych).

Monomer na obracającym się agregacie poddany unoszeniu przez przepływ będzie chciał przemieścić się w kierunku wyznaczonym przez strzałki na rysunku 4.30. Przepływ będzie przesuwać go do ćwiartki $(\theta, \phi) \in (0, \pi/2) \times (-\pi/2, \pi/2)$ a wypychać z ćwiartki $(\theta, \phi) \in (\pi/2, \pi) \times (-\pi/2, \pi/2)$. Dla $\theta = \pi/4$ linie pola różnicy prędkości prowadzą do punktu, natomiast dla $\theta = 3\pi/4$ prowadzą od punktu. Ta tendencja będzie wydłużała agregat w kierunku $(1, 0, 1)$, jednak jego ruch obrotowy będzie sprawiał, że co raz to inny obszar agregatu będzie w chętnie wydłużanym obszarze. Kształt agregatu będą więc determinowały te dwie tendencje konkurując ze sobą. W konsekwencji kształt agregatu będzie dążył do zachowania symetrii obrotowej w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku y - osi obrotu. Dla słabych przepływów będzie dążył do sferycznego, podczas gdy dla silnych przepływów będzie dążył do dysku lub „pastylki” (patrz rysunek 4.31).



Rysunek 4.31: Wizualizacja agregatów z symulacji kul $\phi = 0.05$, $Pe = 6$ w trzech rzutach przestrzennych.

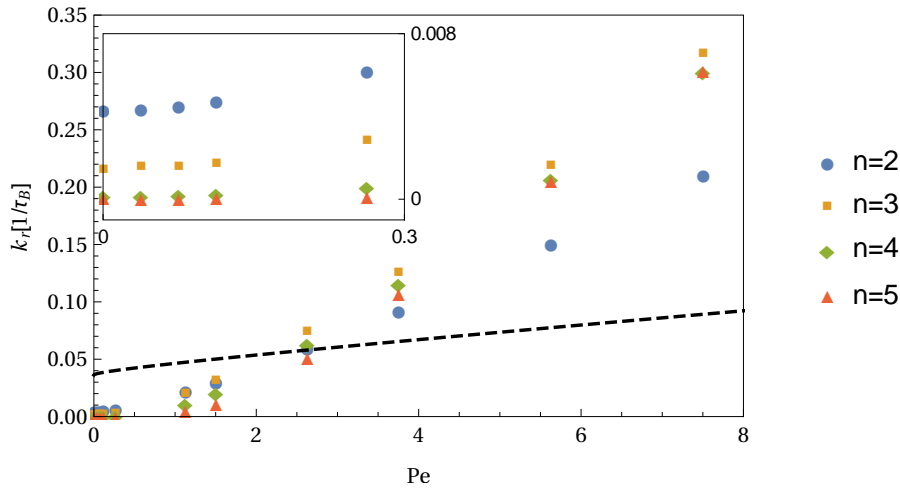
4.3.2 Wytrzymałość agregatów

Przeprowadzono symulacje, które miały na celu zbadanie stabilności agregatu w funkcji przepływu dla agregatów małych ($n < 6$) i dla agregatów dużych ($n \geq 27$). Ponieważ symulacje dotyczyły tylko jednego agregatu, zastosowano warunki brzegowe dla oddziaływań hydrodynamicznych jak w nieskończonej przestrzeni, a układ odniesienia znajdował się w centrum geometrycznym agregatu. Dla małych agregatów o rozmiarze n warunkiem początkowym było umieszczenie pierwszej kuli w środku układu współrzędnych i wylosowanie z rozkładu równomiernego $n - 1$ kul w odległości $2a$. Dla dużych agregatów losowano przypadkowo upakowane N kul o dużym ułamku objętościowym i ekwilibrowano układ poprzez symulacje brownowskie. Za rozpad agregatu uznany został taki moment w symulacji, że po raz pierwszy istnieje kula, dla której najmniejsza odległość do wszystkich pozostałych kul, jest większa niż $4a$ (porównaj rozdział 4.1). Procedura numeryczna polega na obliczeniu macierzy odległości, na podstawie której oblicza się macierz kontaktów pomiędzy kulami. Klaster rozpada się, gdy graf z macierzą kontaktów przestaje być spójny. Zastosowany został algorytm przeszukiwania grafu w szerz. Jest to jeden ze sposobów odwiedzenia wszystkich wierzchołków spójnego grafu. Polega on na przechodzeniu z wybranego wierzchołka do wszystkich najbliższych wierzchołków. Jeśli po wykonaniu przeszukiwania grafu nie wszystkie wierzchołki zostały odwiedzone, oznacza to, że graf nie jest spójny.

Dla małych agregatów tempo rozpadu w zależności od liczby Pe zaprezentowane jest na rysunku 4.32. Dodatkowo przedstawiona jest krzywa wyznaczająca tempo asocjacji par kul w przybliżeniu rozrzedzonej zawiesiny obliczona dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ dla zerowej liczby Pe . Czas rozpadu klastra jest wypadkową jego rozmiarów i intensywności przepływu. Dla małych przepływów większe klastry są stabilniejsze. Przestrzenny układ kul dąży do minimalnej energii - wysyca dostępne miejsca na siły przyciągające kule. Dla pary kul każda kula przyciągana jest przez jedną, dla trzech kul każda przez parę, dla czterech każda przez trzy, dla pięciu sytuacja jest już o wiele bardziej skomplikowana. Każda następna kula na „powierzchni” przyciągana jest przez trzy kule, natomiast wewnątrz klastra sąsiadów może być aż 12 dla kul gęsto upakowanych w agregacie. Interesujące jest, że występuje bardzo niewielka różnica pomiędzy stabilnością agregatu złożonego z czterech i pięciu kul.

W przepływie umiarkowanym $Pe < 2$ sposób w jaki zmienia się stabilność agregatów jest zachowany, natomiast dla silnych przepływów widoczna jest zmiana względnej stabilności agregatów. Agregat złożony z pary kul ma najmniejsze tempo rozpadu, agregat złożony z

trzech kul największe, natomiast agregaty o rozmiarach cztery i pięć są znów bardzo blisko siebie. Ten efekt można zrozumieć jako konsekwencję przestrzennego ułożenia kul w agregacie na początku symulacji. Gdy przepływ jest bardzo silny, to on decyduje o przemieszczeniu kul i niemal natychmiast unosi kule ze sobą. Wskazuje na to linowy wzrost tempa rozpadu z tempem ścinania. Gdy agregat ma dwie kule istnieje wiele położeń mało odchylonych od płaszczyzny xy , w której przepływ ścinający zanika. Dla trzech kul taka przestrzeń konfiguracji początkowych znacznie się zmniejsza, ponieważ do pary kul trzeba dodać jeszcze jedną. Z kolei czwarta kula stabilizuje agregat niewiele pogarszając sytuację po losowaniu. Agregat złożony z pięciu kul ma płaszczyznę symetrii nad i pod którą, znajdują się agregaty zbudowane z czterech kul.



Rysunek 4.32: Tempa rozpadu małych klastrów złożonych z n kul. Przerywana linia oznacza tempo asocjacji z oddziaływaniami hydrodynamicznymi przy ułamku objętościowym $\phi = 0.01$ (patrz wzór (3.86)).

Stabilność agregatu w przepływie ścinającym, dla dużych agregatów, można zbadać nie tylko przy pomocy symulacji ale także za pomocą modelu teoretycznego, który porówna siłę oddziaływania pomiędzy pojedynczą cząstką i agregatem z unoszeniem przez przepływ zewnętrzny. Agregat reprezentowany jest przez dużą kulę o promieniu b , a monomer przez małą kulę o promieniu a . Średni czas rozpadu klastra obliczony został jako średni pierwszy czas oddalenia się kuli [85, 117], która znajduje się przy powierzchni agregatu na odległość $4a$ od kul, z którymi oddziałuje. Jest to równoważne ze znalezieniem się po raz pierwszy w odległości $b + 3a$ od środka agregatu. Na powierzchni agregatu typowo każdy nowy monomer tworzy kontakt z trzema monomerami znajdującymi się pod powierzchnią agregatu. Razem ułożone tworzą wierzchołki czworościanu foremnego. Oznacza to, że nowy monomer przebywa w minimum potencjału trzech cząstek. Wypadkowy potencjał oddziaływania dla uproszczenia będzie sumą trzech potencjałów Lennarda-Jonesa właściwych oddziaływaniom pomiędzy parą kul i jest sferycznie symetryczny względem agregatu. Jego „centrum” jest zlokalizowane w odległości $b - a$ od środka agregatu

$$\Phi_{do}(R) = 3 \times 4\epsilon \left[\left(\frac{2a}{R - (b - a)} \right)^{12} - \left(\frac{2a}{R - (b - a)} \right)^{12} \right]. \quad (4.27)$$

Równanie Smoluchowskiego w przepływie dla pary kul o różnych promieniach, które opi-

suje względny ruch agregatu i monomeru jest postaci (patrz rozdział 3.1)

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot [P\mathbf{V} - P\boldsymbol{\omega} \cdot \nabla \Phi_{do} - k_B T \boldsymbol{\omega} \cdot \nabla P] = 0, \quad (4.28)$$

a względna mobilność cząstek wynosi

$$\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\mu}_{aa}^{tt}(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\mu}_{bb}^{tt}(\mathbf{r}) - \boldsymbol{\mu}_{ab}^{tt}(\mathbf{r}) - \boldsymbol{\mu}_{ba}^{tt}(\mathbf{r}). \quad (4.29)$$

Kolejne uproszczenie polegać będzie na założeniu, że uwzględniany jest jedynie przepływ zewnętrzny odrywający monomer od agregatu. Pozwala to wyznaczyć górne ograniczenie na stabilność agregatu. Przepływ odrywający skierowany jest prostopadle do powierzchni agregatu

$$\mathbf{V}^\perp = \mathbf{n}(\mathbf{V} \cdot \mathbf{n}), \quad (4.30)$$

gdzie \mathbf{V} jest jak we wzorze (4.25) a \mathbf{n} jest wektorem normalnym do powierzchni agregatu. Maksymalny przepływ odrywający znajduje się w punktach $(\theta, \phi) = (0, \pi/4), (3\pi/2, 3\pi/4)$ i wynosi

$$V_m^\perp = \frac{3a^5 + 5a^3(b^2 - R^2) + 5a^2b^3 + 3b^5 - 5b^3R^2 + 2R^5}{2R^4} \frac{D_0}{a^2} \text{Pe}. \quad (4.31)$$

Dla monomeru na powierzchni agregatu (w odległości $R = (a + b)$) wyrażenie to redukuje się do

$$V_m^\perp(a + b) = \frac{20a^2b^2}{2(a + b)^3} \frac{D_0}{a^2} \text{Pe} \quad (4.32)$$

i posiada maksimum ze względu na promień b w punkcie $b = 2a$. Dla ustalonego a , gdy b dąży do nieskończoności, wartość pola prędkości maleje do zera jak b^{-1} . Powyższa zależność oznacza, że im większy jest agregat, tym jest bardziej stabilny. Jeśli tylko agregat będzie w ogóle się tworzył dla jakiejś ustalonej liczby Pe, to dalszy jego wzrost nie będzie ograniczany przez jego rozmiar.

Siłę, która próbuje rozwinąć zwinięte w globulę białko badali Alexander-Katz i Netz [138]. Założyli oni, że mały element białka wystaje ponad powierzchnię globuli i działa na niego przepływ zaburzony jedynie przez jego globularną część. Otrzymali funkcyjną zależność siły rozwijającej białko od promienia globuli jak b^{-1} , a więc analogicznie jak w równaniu (4.32).

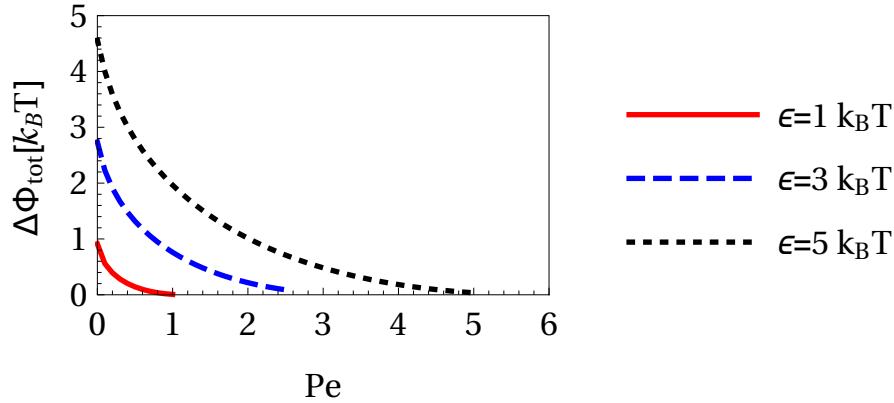
Z przepływem zewnętrznym można związać sztuczny potencjał [85]

$$\Phi_{od} = -\frac{1}{\mu_0} \int_{a+b}^R V_m^\perp dR', \quad (4.33)$$

gdzie R' jest zmienną całkowania wzdłuż promienia łączącego środki agregatu i monomeru, natomiast $\mu_0 = \frac{1}{6\pi\eta a}$. Całkowity potencjał, który odpowiada za stabilność agregatu wynosi

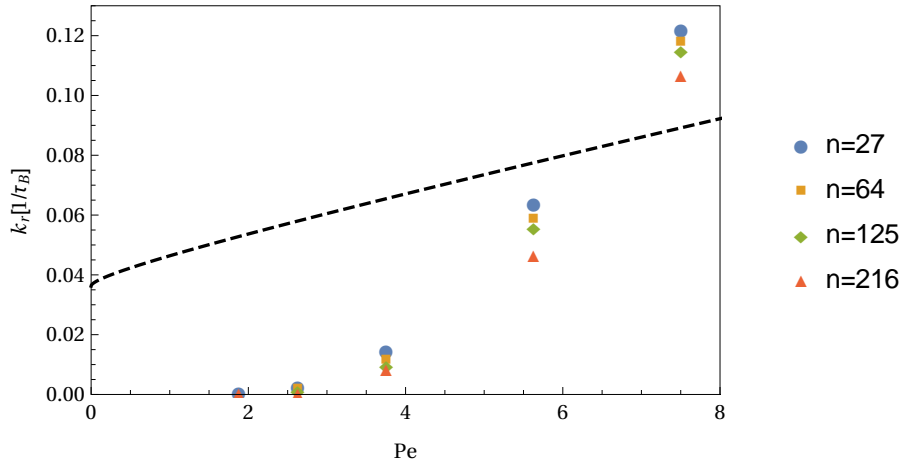
$$\Phi_{tot} = \Phi_{do} + \Phi_{od}. \quad (4.34)$$

Rysunek 4.33 przedstawia zależność maksymalnej głębokości potencjału $\Delta\Phi_{tot}$, który musi pokonać monomer, żeby oddalić się od agregatu w zależności od liczby Pe, dla parametrów wykorzystanych w symulacjach, dla agregatu o promieniu $b = 2a$. W tym miejscu znajduje się największa ze względu na promień agregatu możliwa wartości przepływu odrywającego cząstkę. Energia termiczna staje się porównywalna z głębokością studni Φ_{tot} dla $\text{Pe} \approx 3$. Dla większych liczb Pe potrzebne są bardziej stabilne struktury do rozpoczęcia agregacji - na przykład spontaniczne spotkanie się trójki monomerów. Jest to obserwowane w trajektoriach symulacji.



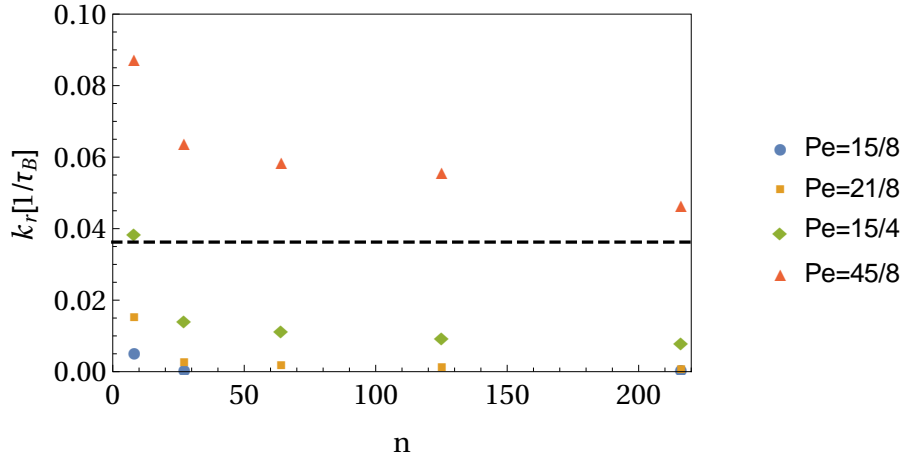
Rysunek 4.33: Głębokość Φ_{tot} w zależności od liczby Pe dla $\epsilon = 1, 3, 5k_B T$, $b = 2a$, $\sigma = 2a$.

Tempa rozpadu dużych agregatów obliczone zostały na podstawie symulacji w zależności od liczby Pe (patrz rysunek 4.34) i w zależności od rozmiaru agregatu (patrz rysunek 4.35). W symulacjach dla dużych agregatów warunkiem początkowym była losowa konfiguracja n kul o ułamku objętościowym $\phi = 0.53$. Gęste uporządkowanie twardych kul pozwala na uzyskanie ułamka objętościowego około 0.74 natomiast losowe gęste upakowanie na 0.64 [139]. Kule mają mniejszy promień niż odległość minimum potencjału od środka kuli, która wynosi $(1/2)^{1/6} 2a \approx 2.24a$. Przygotowane w ten sposób agregaty umieszczane były w przepływie ścinającym. Obserwuje się przewidywany rozważaniami teoretycznymi wzrost stabilności agregatu z rozmiarem i spadek stabilności agregatu ze wzrostem liczby Pe.



Rysunek 4.34: Tempa rozpadu dużych kłastrów złożonych z n kul w zależności od liczby Pe. Przerwana linia oznacza tempo asocjacji brownowskiej przy ułamku objętościowym $\phi = 0.01$.

Wzrost stabilności agregatu ze słabo oddziałujących cząstek może być jednym z aspektów faktu, że kula z bardzo lepkiej cieczy jest stabilna w przepływie ścinającym [140, 141]. Jeśli w układzie tworzy się agregat, to za jego rozpad mogą być odpowiedzialne wyłącznie fluktuacje termiczne. Podobne wnioski przeprowadzili Alexander-Katz i inni [142] analizując



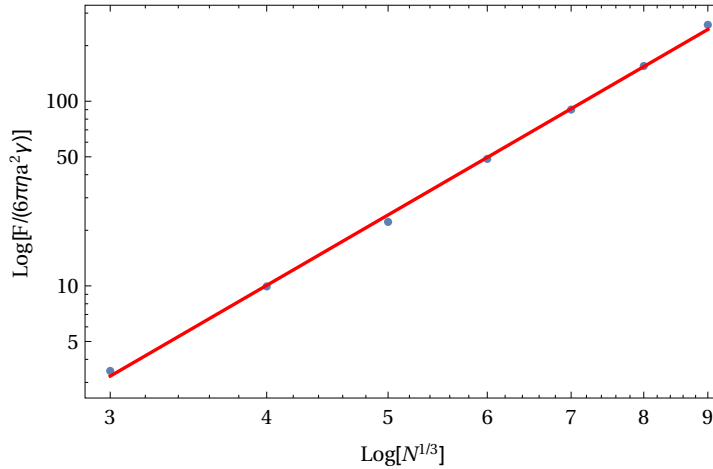
Rysunek 4.35: Tempa rozpadu dużych klastrów dla danej liczby Pe w zależności do liczby kul w klastrze. Przerywana linia oznacza tempo asocjacji brownowskiej przy ułamku objętościowym $\phi = 0.01$.

rozwijania się w przepływie polimerów zwiniętych w globule. W swojej pracy pokazują, że aby białko zostało rozwinięte przez przepływ najpierw na skutek losowych fluktuacji musi pojawić się wystająca poza globulę białka pewna jego część. Dopiero ta wystająca część jest wyciągana przez przepływ.

Jest to sytuacja inna od obserwowanej dla zawiesin z silnie oddziałującymi cząstkami. W takim przypadku agregaty mają stabilny i sztywny kształt, który jednak w miarę przebywania w przepływie ścinającym i doświadczania naprężeń zmienia się dążąc do bardziej kompaktowego - rośnie wymiar fraktalny [143]. W agregatach słabo oddziałujących kul, które zachowują się bardziej jak krople niż sztywne fraktale wymiar fraktalny cały czas jest zbliżony do 3.

Dla porównania obliczona została całkowita siła, która rozrywała by agregat, gdyby jego elementy połączone były ze sobą sztywno. Agregaty były losowane identycznie jak dla symulacji z rozpadaniem się słabo oddziałujących cząstek. Następnie założone zostało, że agregat jak bryła sztywna obraca się z prędkością kątową $\dot{\gamma}/2$ zgodnie z przepływem. W obliczeniach zostały uwzględnione oddziaływania hydrodynamiczne w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy. Dla takiego ruchu obliczona została z praw Faxéna siła działająca na każdą kulę w agregacie. Powierzchnia wzdłuż, której występują największe naprężenia przechodzi przez środek agregatu i jest równoległa do płaszczyzny xy . Na cząstki ponad tą płaszczyzną działa siła od przepływu w kierunku x natomiast pod tą płaszczyzną siła w kierunku $-x$. Następnie zostały zsumowane wszystkie siły ponad płaszczyzną F^+ i pod płaszczyzną F^- . Całkowita siła, która chce rozerwać agregat wzdłuż powierzchni xy przechodzącej przez jego środek wynosi $F = F^+ - F^-$ i w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy jest proporcjonalna do $n^{4/3}$, gdzie n jest liczbą cząstek, z której zbudowany jest agregat (patrz rysunek 4.36). Siła, która przeciwstawia się rozerwaniu agregatu w tej płaszczyźnie pochodzi od pierwszej warstwy kul nad i pod płaszczyzną. Więc jest ona proporcjonalna do powierzchni przekroju a zatem do $n^{2/3}$. Dla takich skalowań zawsze znajdzie się takie n , że siła rozrywająca agregat będzie większa niż jego wytrzymałość i agregat zostanie rozerwany. Oznacza to, że maksymalny rozmiar agregatu jest ustalony przez przepływ.

Stabilność agregatów w zależności od głębokości potencjału DLVO została numerycznie



Rysunek 4.36: Zależność siły która rozrywa sztywny globularny agregat w płaszczyźnie xy przechodzącej przez jego środek od $n^{1/3}$ (n jest liczbą budujących agregat kul). Siła unormowana jest do siły działającej na nieruchomą cząstkę w przepływie w odległości a od początku układu współrzędnych $6\pi\eta a^2\dot{\gamma}$. Dopasowana linia ma nachylenie $y \propto (3.93 \pm 0.05)$.

zbadana przez Rena i innych [144]. Symulacje rozpadu 30-215 cząstek o wymiarach fraktalnych 1.8-3.0 były przeprowadzane używając dynamiki stokesowskiej [145] dla liczb Pe $10^4 - 10^5$. Głębokość studni potencjału DLVO zmieniała się od 700 do 1400 $k_B T$ na odległości ok 10 nm. Są to bardzo silnie przyciągające się cząstki w bardzo silnym przepływie ścinającym. Model był przygotowany dla zawiesiny kul lateksu lub polistyrenu, które mają rozmiary rzędu $1\mu\text{m}$. W rezultacie autorzy otrzymali rozkład cząstek w zawiesinie ze względu na ich rozmiar, który posiada maksimum w położeniu zależnym od siły przepływu oraz oddziaływań, a następnie maleje. Bezwymiarowa liczba v w rozważanym układzie jest rzędu 1, więc efekty pochodzące od przepływu i sił rywalizują ze sobą na podobnym poziomie jak w niniejszej pracy doktorskiej. Natomiast z powodu silnych oddziaływań pomijany jest wpływ ruchów Browna.

Słabo oddziałujące cząstki mają zupełnie inny mechanizm ustalania się maksymalnego rozmiaru klastra. Klastrer nie jest ograniczony poprzez naprężenia mechaniczne powstające w wyniku przepływu jak w klastrach sztywnych [146, 137, 147, 148] Ze względu na bilans tempa asocjacji i odrywania się cząstek klastry albo powstają albo nie powstają. Jeśli już powstają, to są stabilne i rosną. Potwierdzenie takiej tezy można znaleźć w eksperymentach agregacji białek [37, 44, 42], gdzie powyżej pewnego tempa ścinania klastry nie powstają, a jest ono w sensie liczby Pe bardzo małe.

4.4 Dynamika agregacji

Wprowadzone zostały cztery miary zagregowania. Dwie, które są dogodne w analizie wyników numerycznych oraz dwie, które mają swój bezpośredni eksperymentalny odpowiednik. Najprościej jest porównywać liczby agregatów i_n , które składają się n cząstek. Są to dane dostępne wprost z symulacji ale także mierzone we współczesnych eksperymentach z zaawansowaną analizą obrazu [50, 132, 147]. Na ich podstawie obliczyć można średnią wielkość

agregatu jako odwrotność liczby agregatów w danej chwili pomnożoną przez liczbę cząstek

$$\mathcal{N}_1 = \frac{N}{\sum_n i_n}. \quad (4.35)$$

Drugą wielkością jest średnia wielkość agregatu ważona jego rozmiarem

$$\mathcal{N}_2 = \sum_n P_n i_n, \quad (4.36)$$

gdzie prawdopodobieństwo znalezienia agregatu o n składowych wynosi

$$P_n = \frac{n \times i_n}{N}. \quad (4.37)$$

Prawdopodobieństwo jest bezpośrednio związane z stężeniem cząstek

$$P_n = \frac{c_n \frac{4}{3} \pi a^3}{\phi}. \quad (4.38)$$

Można wyznaczyć również średni drugi moment rozkładu, który mierzy się w eksperymentach rozproszonych jako sygnał od zerowego kąta

$$\mathcal{N}_3 = \sum_n P_n i_n^2 \quad (4.39)$$

oraz średni promień żyrcji [52, 149, 150]

$$\mathcal{G} = \sqrt{\frac{\sum_n P_n i_n^2 \rho_n^2}{\sum_n P_n i_n^2}}, \quad (4.40)$$

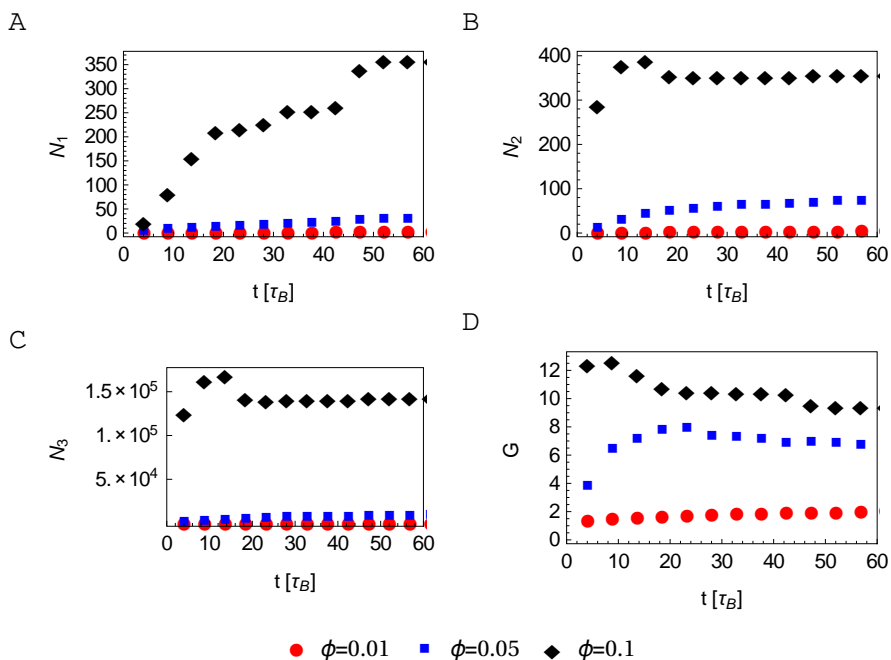
gdzie ρ_n oznacza promień żyrcji klastra o rozmiarze n . W rozdziale 4.2 pokazano, że promień żyrcji dla agregatów o danym rozmiarze zależy od tempa ścinania i ułamka objętościowego. Dla każdego ustalonego parametru ϕ , Pe obliczany jest więc osobno. Następnie, dla każdego rodzaju klastra jako średnia po całej trajektorii, a dopiero ten wynik wykorzystywany jest do wyznaczenia średniej dla każdej chwili symulacji.

4.4.1 Kule - dynamika agregacji

Liczba $Pe = 0$

Na rysunku 4.37 przedstawione zostały wartości miar zagregowania $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3, \mathcal{G}$ w ciągu pierwszych $60\tau_B$ symulacji z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Agregacja dla ułamka objętościowego $\phi = 0.1$ następuje w dużo większym tempie niż dla dwóch pozostałych ułamków objętościowych $\phi = 0.01, 0.05$. Bez oddziaływań hydrodynamicznych rozbieżności pomiędzy uławkami objętościowymi są jeszcze większe. Aby wartości dla dwóch mniejszych ułamków objętościowych były czytelne, na kolejnych wykresach pominięty zostanie układ o największej gęstości. Garb w rozkładzie klastrów według prawdopodobieństwa \mathcal{N}_2 przy gładkim wzroście odwrotności liczby klastrów \mathcal{N}_1 dla ułamków objętościowych $\phi = 0.05, 0.1$ wskazuje na rozpad dużych klastrów, które powstały na samym początku procesu agregacji. Zjawisko to można wytłumaczyć rozrywaniem powstających gwałtownie ze względu na gęsty rozkład przestrzeny przypadkowych, rozległych agregatów. Są one rozdzielane przez przepływ na mniejsze, nim zdążą się wewnątrznie zreorganizować.

Zakładając, że agregaty mają kształt sferyczny, można porównać miary zagregowania dla modelu nieskończenie rozrzedzonego (patrz rozdział 3.4.6) z modelem o skończonym ułamku

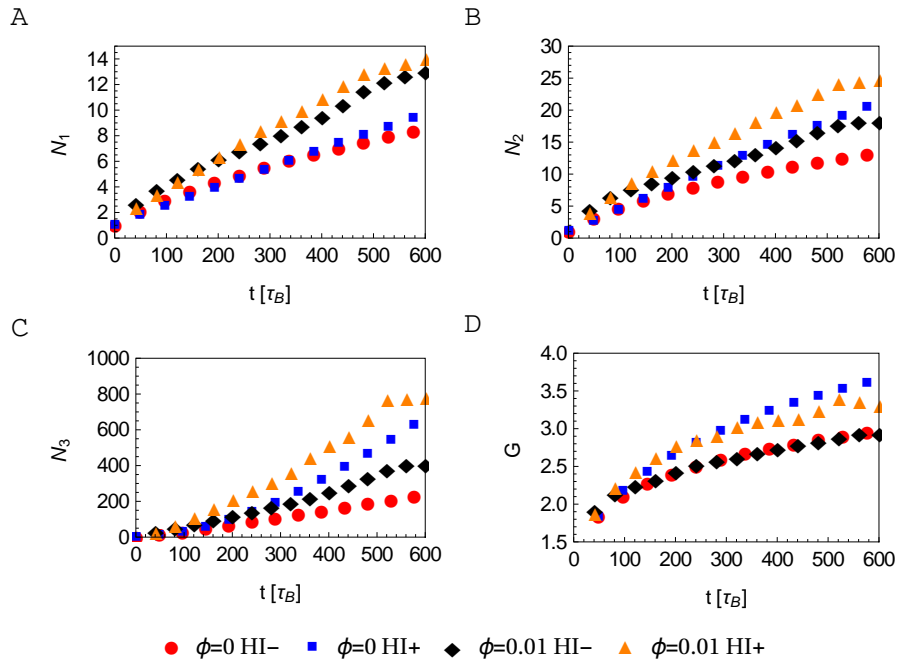


Rysunek 4.37: Początek procesu agregacji z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) dla liczby $Pe = 0$.

objętościowym w najprostszym przypadku - bez przepływu. W modelu rozrzedzonej zawiesiny wszystkie parametry odpowiadają tym z symulacji o skończonym ułamku objętościowym, a tempa asocjacji par cząstek wyliczone zostały w oparciu o wartości teoretyczne zarówno w przypadku uwzględniającym, jak i pomijającym oddziaływania hydrodynamiczne. Model rozrzedzonej zawiesiny musi zakładać pewien współczynnik dyfuzji monomeru i agregatu. Bez oddziaływań hydrodynamicznych współczynnik dyfuzji agregatu skaluje się jak $1/n$ z liczbą monomerów, ponieważ agregat porusza się jak średnia wszystkich budujących go cząstek. Współczynnik dyfuzji agregatu o tej samej objętości skaluje się jak $n^{1/3}$. Tempa rozpadu zostały przyjęte zgodnie z wynikami symulacji w rozdziale 4.1. Dla agregatów o rozmiarze większym niż $n = 5$ przyjęte zostało tempo rozpadu na dowolną składową konfigurację takie samo i równe tempu dla rozpadu agregatu o rozmiarze $n = 5$. Jest to pewne przeszacowanie tempa rozpadu, ponieważ wiadomo, że stabilność agregatu rośnie z rozmiarem (patrz rozdział 4.3.2). Ostatecznie dla $\epsilon = 5k_B T$ bez przepływu, tempo rozpadu jest co do wartości bardzo małe w porównaniu z tempem asocjacji (patrz rysunek 4.32), więc nie będzie to proces o dominującym znaczeniu.

Układ równań różniczkowych dla agregatów o rozmiarach od $n = 1$ do $n = 200$ (200 równań różniczkowych) został rozwiązany numerycznie przy pomocy oprogramowania bio-NetGen [151]. Miary agregacji $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3$ zostały wyznaczone bezpośrednio z rozwiązania numerycznego, natomiast średni promień żyrcji przy pomocy teoretycznego wzoru dla polimeru zapadłego do globuli (wzór (4.23)).

Ilustracja miar zagregowania w przypadku symulacji w granicy zerowej koncentracji oraz w przypadku symulacji dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ znajduje się na rysunku 4.38. Aby porównać model o zerowej koncentracji z modelem o skończonej koncentracji należy przeskalować go przez koncentrację, z którą będzie porównywany (odpowiadającą ułamkowi objętościowemu $\phi = 0.01$). Uwzględniając oddziaływania hydrodynamiczne model rozrzedzonej zawiesiny w każdej z miar agregacji dobrze odzwierciedla zachowanie układu o ułamku

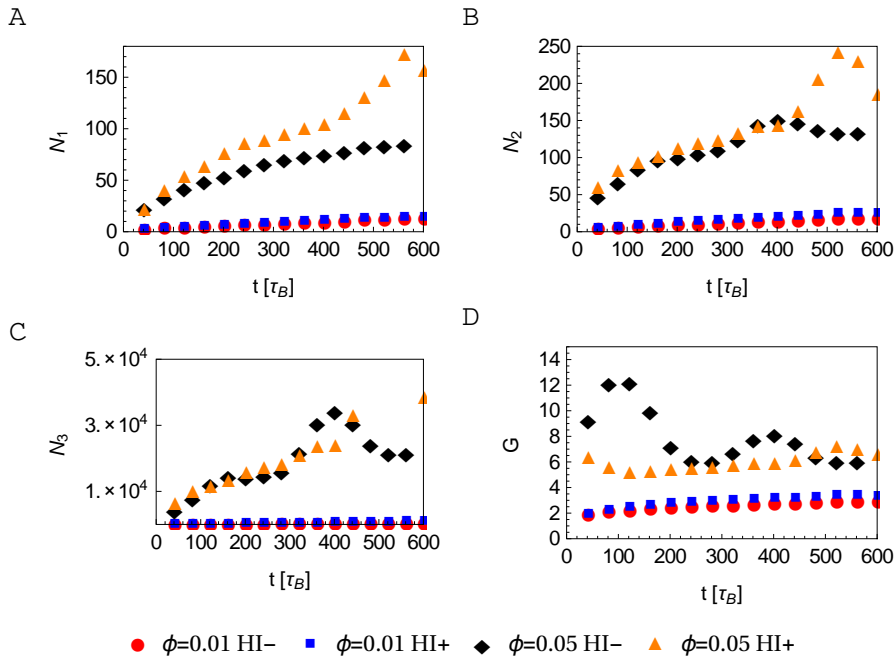


Rysunek 4.38: Porównanie agregacji rozrzedzonej zawiesiny ($\phi = 0$) i o skończonym ułamku objętościowym ($\phi = 0.01$) w zależności od modelu oddziaływań hydrodynamicznych (HI-, HI+) dla liczby $Pe = 0$.

objętościowym $\phi = 0.01$. Widoczne jest nieznaczne przeszacowanie średniego rozmiaru agregatu według miar \mathcal{N}_1 i \mathcal{N}_2 oraz sygnału dla kąta zerowego \mathcal{N}_3 . Najmniejsze różnice występują w przypadku promienia żyracji, który bardzo dobrze pokrywa się dla odpowiadających sobie modeli. Rozbieżności nie są duże na obserwowanym etapie agregacji. Pomimo iż bez oddziaływań hydrodynamicznych wzajemne współczynniki dyfuzji pojedynczych monomerów są większe niż z oddziaływaniami hydrodynamicznymi, to agregacja bez oddziaływań hydrodynamicznych następuje wolniej. Jest to związane bezpośrednio ze współczynnikiem dyfuzji agregatu w jednym i w drugim modelu. Pomimo identycznego średniego promienia żyracji mogą występować rozbieżności w strukturze klastrów w miarę agregacji. Możliwa jest sytuacja, w której różne rozkłady mają różną ilość klastrów \mathcal{N}_2 oraz dwa pierwsze momenty ($\mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3$) a ich promień żyracji jest podobny ze względu na funkcję, która pozwala obliczyć średni promień żyracji w funkcji liczby agregatów. Fakt, że zachowania modelu rozrzedzonego odtwarzają zachowania symulacji brownowskich, świadczy o tym, że zaproponowane skalowania współczynników dyfuzji (patrz rozdział 3.4.6) są poprawne. Ułamek objętościowy $\phi = 0.01$ w symulacjach brownowskich zachowuje się bardzo podobnie jak rozwiązanie równania bilansu mas, choć systematyczne przeszacowanie miar zagregowania wskazuje, że może być wciąż zbyt duży na przybliżenie zerowej gęstości.

Wiele interesujących informacji można znaleźć porównując agregację dla liczby $Pe = 0$ w zależności od gęstości i uwzględnienia oddziaływań hydrodynamicznych.

Dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$ bez przepływu, odwrotność liczby agregatów \mathcal{N}_1 (rysunek 4.39 panel A) zachowuje się podobnie jak dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$. Model z oddziaływaniami hydrodynamicznymi wykazuje większe zagregowanie. Ciekawy jest przebieg w czasie średniej liczby agregatów i sygnału dla kąta zerowego. Do pewnego momentu $t \approx 450\tau_B$ nie jest widoczna różnica w średniej wielkości agregatów. Dla rozproszonych gęstych



Rysunek 4.39: Porównanie agregacji zawiesiny kul o ułamkach objętościowych ($\phi = 0.01, 0.05$) w zależności od modelu oddziaływań hydrodynamicznych (HI-, HI+) dla liczby $Pe = 0$.

układów bez przepływu, na początku procesu agregacji oddziaływania hydrodynamiczne nie odgrywają dużej roli. Dominujący jest potencjał oddziaływań pomiędzy cząstkami. Rozróżnienie następuje dopiero później, pomimo iż całkowita liczba agregatów z oddziaływaniami hydrodynamicznymi jest większa. Wskazuje to na inny rozkład agregatów w danej chwili w zależności od ich rozmiaru. Model bez oddziaływań hydrodynamicznych ma ogólnie większą liczbę agregatów ale o mniejszych rozmiarach niż model z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Interesujące są oscylacje średniego rozmiaru agregatu w symulacjach bez oddziaływań hydrodynamicznych, które pojawiają się, gdy miary zagregowania $\mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3$ zaczynają się różnić. Skorelowane są one z oscylacjami średniego promienia żyrcji. Proces tworzenia się agregatów bez przepływu jest różny w zależności od modelu oddziaływań hydrodynamicznych. Na początku procesu agregaty tworzą się skupiając swobodne monomery, które są rozmieszczone równomiernie w przestrzeni. W miarę rośnięcia agregaty tracą mobilność w różnym tempie zależnie od modelu oddziaływań. Gdy następnie zaczynają się łączyć bez oddziaływań hydrodynamicznych tworzą rozciągle struktury przez długi czas, zanim ruchy Browna zrelaksują ich kształt, lub rozłączą się tworząc dwa mniejsze agregaty obok siebie. W ten sposób powstają oscylacje promienia żyrcji i średniego rozmiaru klastra w symulacjach bez oddziaływań hydrodynamicznych (rysunek 4.39 panel D). W przypadku z oddziaływaniami hydrodynamicznymi widoczny jest spadek średniego promienia żyrcji na samym początku procesu agregacji przy jednoczesnym wzroście średniego rozmiaru klastra; oznacza to relaksację kształtów agregatów z rozciąglych do globularnych. Oddziaływania hydrodynamiczne natomiast sprawiają, że dynamika jest raczej podobna do kropeł, które po kontakcie chcą dynamicznie zlać się w jedną całość. Ruchy Browna dzięki oddziaływaniom hydrodynamicznym stają się bardziej efektywne w relaksowaniu kształtu agregatu do kulistego.

W przypadku ułamka objętościowego $\phi = 0.05$ widać wiele cech trajektorii znacznie różniących się od symulacji o ułamku objętościowym $\phi = 0.01$. Układ o takiej gęstości nie

jest poprawnie opisywany przez model rozrzedzonej zawiesiny.

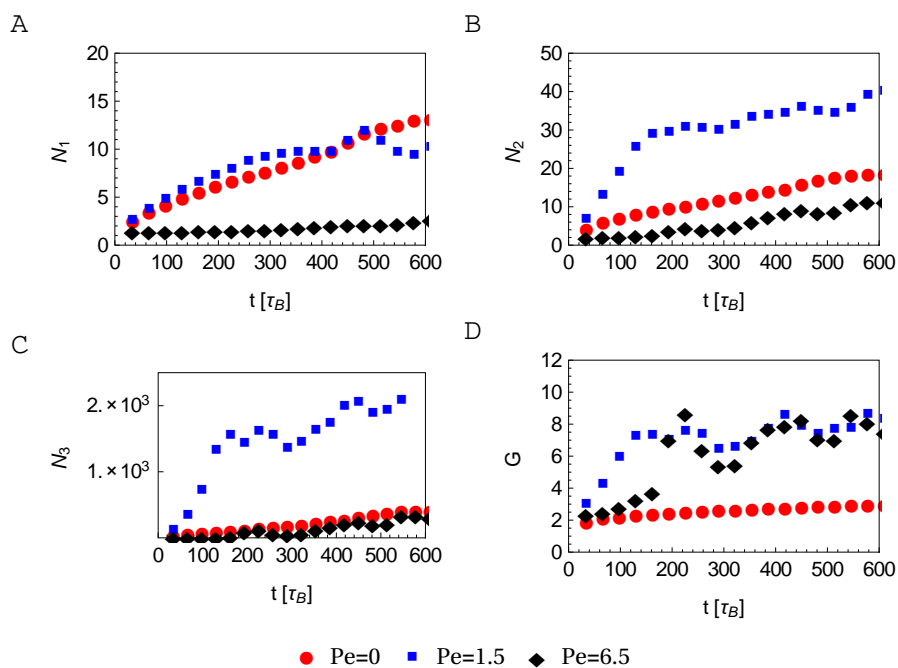
Liczba $Pe > 0$

Zmiany miar agregacji $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3, \mathcal{G}$ w czasie, dla trzech różnych liczb $Pe = 0, 1.5, 6.5$, dla ustalonego ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ pokazane są na rysunkach 4.40, 4.41, a dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$ na rysunkach 4.42 i 4.43. Na wszystkich panelach i według wszystkich zaprezentowanych miar, symulacje o umiarkowanym przepływie agregują najszybciej. Wskazuje to na istnienie optymalnego przepływu ścinającego, przy którym agregat powstaje najszybciej. Dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ czas $450\tau_B$ nie jest wystarczający aby nastąpiła znacząca agregacja dla liczby $Pe = 6.5$. Wynika to ze zwiększonego tempa odrywania się cząstek od agregatu przy tak dużym przepływie. Mimo to agregacja następuje, choć powoli. Z rozważań w rozdziale 4.3.2 wynika, że powyżej pewnej liczby Pe agregacja nie nastąpi w ogóle. Można zaobserwować bezwzględnie większe tempo agregacji w symulacjach uwzględniających oddziaływania hydrodynamiczne, średni promień żyrcji agregatów pozostaje jednak zdecydowanie mniejszy niż w symulacjach bez nich. Jest to związane z różnicą morfologii agregatów w tych dwóch przypadkach (parz rozdział 4.3.1). Zjawiskiem, które o wiele silniej występuje w symulacjach bez oddziaływań hydrodynamicznych jest oscylacja średniego rozmiaru agregatu i promienia żyrcji. Gdy agregaty przepływają obok siebie nie zlewają się w jedną kroplę jak następuje to w przypadku z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Na chwilę stykają się i płyną dalej osobno, ponieważ przepływ, który je unosi nie jest modyfikowany przez obecność cząstek w przepływie. W trakcie takiego zderzenia następuje przepływ cząstek z jednego agregatu do drugiego.

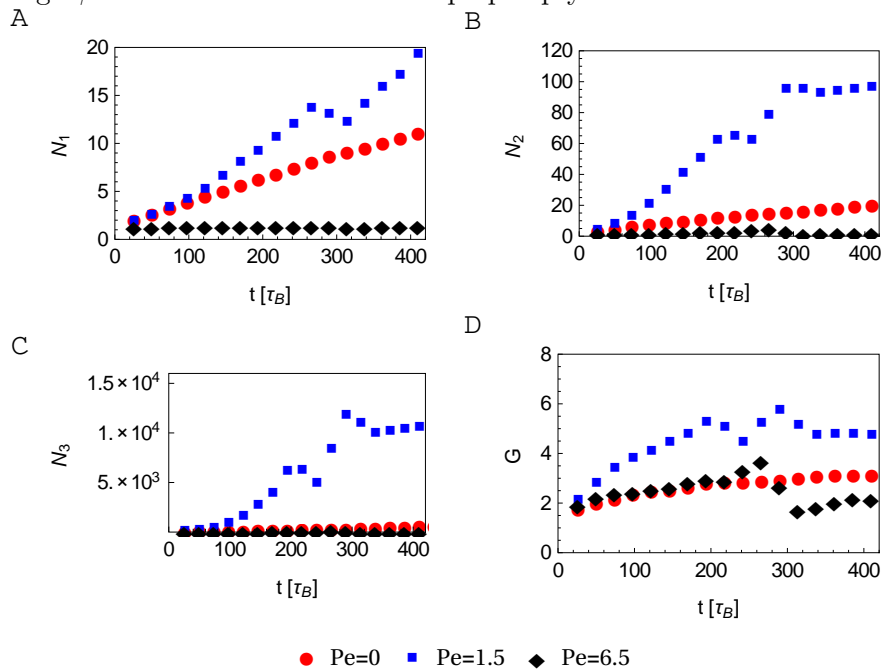
W symulacjach o ułamku objętościowym $\phi = 0.05$ (rysunki 4.42 i 4.43) miary zagregowania w przypadku najsilniejszego przepływu mają wartości wyraźnie wyższe w porównaniu z symulacjami o ułamku objętościowym $\phi = 0.01$. Zarówno odwrotności liczby agregatów, jak i średnie wielkości agregatu w symulacjach z oddziaływaniami hydrodynamicznymi mają znacząco większe wartości. Odwrotna tendencja obserwowana jest dla średniego promienia żyrcji, który w przepływie jest wielokrotnie większy bez oddziaływań hydrodynamicznych. Zauważyć można w przypadku symulacji bez oddziaływań hydrodynamicznych wysycenie miar agregacji w chwili, gdy w podstawowej komórce pozostaje wciąż kilkanaście agregatów (symulacje bez oddziaływań hydrodynamicznych przeprowadzane były dla całkowitej liczby kul $N = 4096$). W symulacjach z oddziaływaniami hydrodynamicznymi ten wzrost nie zatrzymuje się. Różnicę wyjaśnia kształt agregatów opisany już w poprzednim rozdziale. Bez oddziaływań układ tworzy fibryle wzdłuż przepływu. Z oddziaływaniami hydrodynamicznymi otrzymuje się globule, które płynąc skleją się aż wszystkie monomery znajdą się w agregacie.

Ze zmianą ułamka objętościowego zmieniają się proporcje pomiędzy ilością agregatów o danych rozmiarach w zawieszynie. Zjawisko to może mieć znaczenie dla ewolucji chemicznej i konformacyjnej (zmiana oddziaływań pomiędzy cząstkami na specyficzne), jeśli taka występuje. Wskazówką, że kinetyka agregacji może mieć znaczenie dla własności agregatów pokazują wyniki doświadczeń z agregacją β -amyloidów. Zależnie od stężenia zawiesiny powstają agregaty o różnych własnościach [60]. Od włókien długich i sztywnych w małych stężeniach (wolna agregacja) do bardzo giętkich w wysokich stężeniach (szybka agregacja). Można postawić tezę, że ta różnica ma podłoże między innymi w zmieniającej się wraz z koncentracją dynamice procesu.

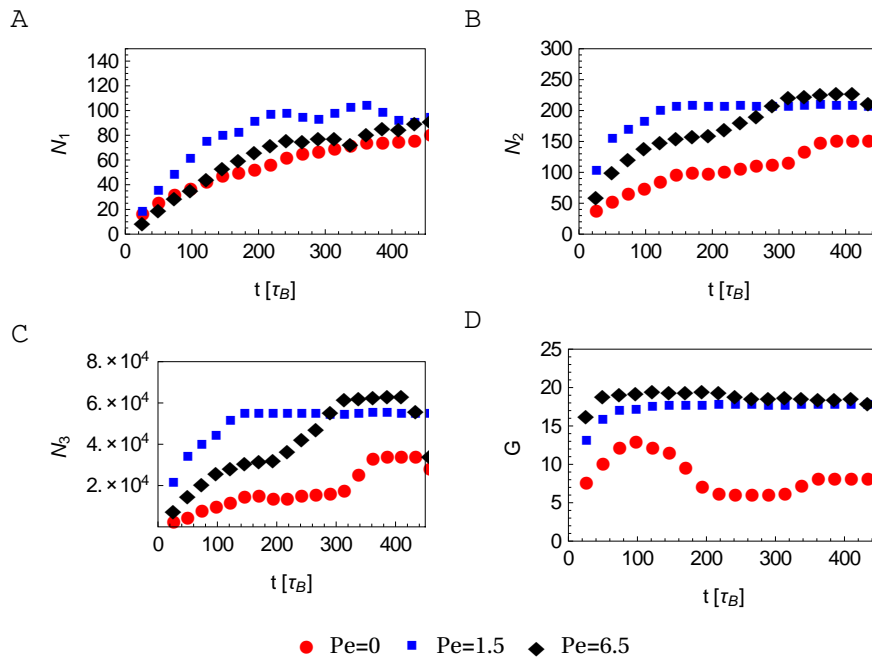
Charakter wykresów średniej liczby klastrów \mathcal{N}_1 zmienia się w zależności czy uwzględni się oddziaływania hydrodynamiczne, czy nie. Bez oddziaływań hydrodynamicznych klastry łączą się ze sobą w podobnym tempie niezależnie od siły przepływu. Oddziaływania hydrodyna-



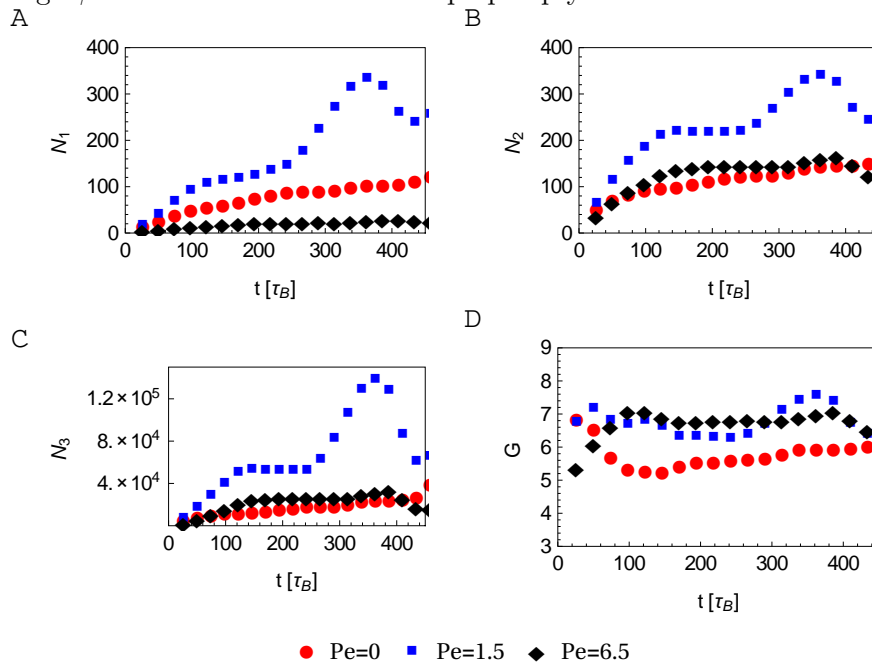
Rysunek 4.40: Agregacja zawiesiny kul bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ w zależności od tempa przepływu.



Rysunek 4.41: Agregacja zawiesiny kul z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ w zależności od tempa przepływu.



Rysunek 4.42: Agregacja zawiesiny kul bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$ w zależności od tempa przepływu.



Rysunek 4.43: Agregacja zawiesiny kul z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$ w zależności od tempa przepływu.

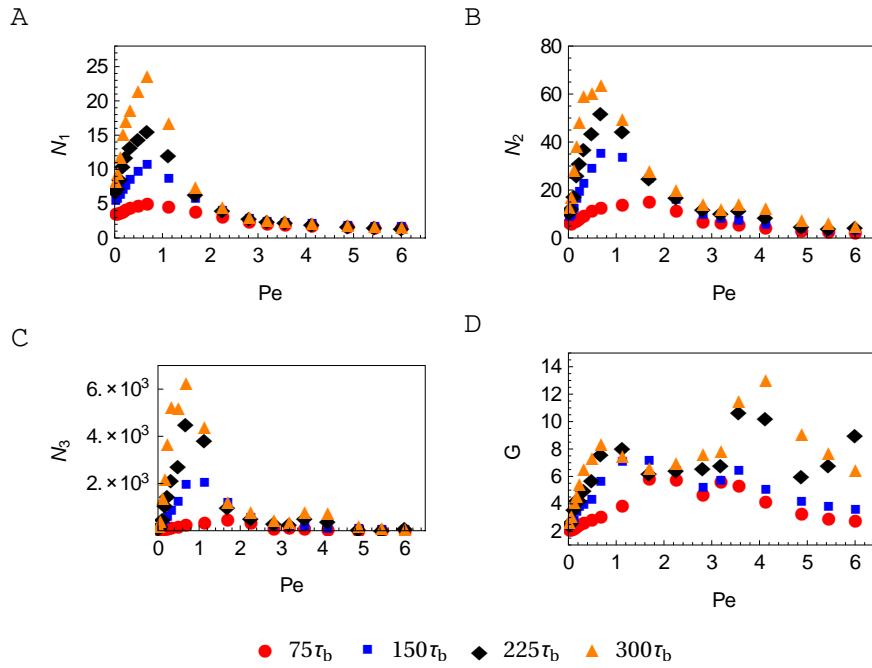
miczne wprowadzają wyraźne zróżnicowanie w tej statystyce. Można to wyjaśnić w oparciu o następujący mechanizm. Agregaty tworzone w przepływie ścinającym z oddziaływaniami hydrodynamicznymi są globularne i ich średnica rośnie wraz z liczbą monomerów, które budują agregat. Zatem liczba cząstek, która napływa do agregatu unoszona przez przepływ zwiększa się wraz z rozmiarem agregatu - rośnie „przekrój” czynny na zderzenia powstałe w skutek unoszenia cząstek przez przepływ. Bez oddziaływań tworzą się natomiast wrzeciona rozciągające się na całą komórkę periodyczną. W takiej sytuacji promień czynny na przepływ ścinający nie rośnie a cząstki docierają głównie na skutek dyfuzji od boków, która nie zmienia się wraz z natężeniem przepływu. Sytuację tę można zaobserwować oglądając wizualizacje trajektorii z symulacji brownowskich szczególnie na panelach C i E rysunku 4.3.

Niezależnie od zastosowanego modelu oddziaływań hydrodynamicznych w symulacjach zaobserwować można występowanie maksymalnej prędkości agregacji w zależności od tempa ścinania. Maksymalną prędkość agregacji można zaobserwować poprzez największe wartości miar zagregowania dla wybranej chwili. Na rysunkach 4.44 i 4.45 przedstawiona jest zmiana stopnia zagregowania dla symulacji o ułamku objętościowym $\phi = 0.01$ zależnie od liczby Pe dla czterech momentów wybranych z symulacji $75, 150, 225, 300\tau_B$. Zarówno z oddziaływaniami hydrodynamicznymi jak i bez, średni rozmiar agregatu \mathcal{N}_1 przedstawiony na panelach A posiada maksimum około $Pe = 1$ dla $t = 75\tau_B$, a następnie przesuwa się w ku mniejszym liczbom Pe dla późniejszych czasów.

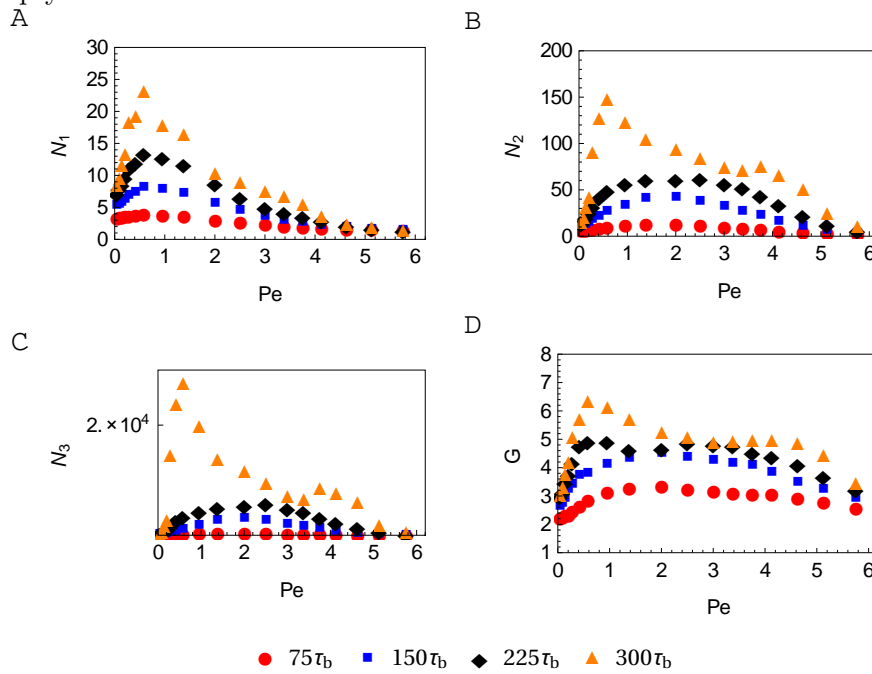
Średni rozmiar agregatu \mathcal{N}_2 w symulacjach bez oddziaływań hydrodynamicznych jest mniejszy, a jego maksimum przesunięte jest w stronę słabszych przepływów w porównaniu z symulacjami uwzględniającymi oddziaływania hydrodynamiczne (panele B na rysunkach 4.44 i 4.45). Takie samo zachowanie w miarę upływu czasu obserwuje się dla drugiego momentu rozkładu (panele C). Oddziaływania hydrodynamiczne wpływają na liczbę agregatów dla umiarkowanych przepływów zarówno poprzez zmianę względnej mobilności cząstek jak i zmianę przepływu wokół nich. Cząstki, które oddziałują między sobą hydrodynamicznie mają mniejszą względną mobilność i osłabiają przepływ w swoim otoczeniu. Ich agregaty są stabilniejsze niż cząstek nie oddziałujących hydrodynamicznie.

Średni promień żyrcji bez oddziaływań hydrodynamicznych jest większy i na pewnym etapie ewolucji układu ma dwa wyraźne maksima. Podwójne maksimum to efekt wielkiego wydłużenia agregatów bez oddziaływań hydrodynamicznych w przepływie ścinającym. Promień żyrcji dla agregatu o ustalonej wielkości dla ustalonego ułamka objętościowego jest rosnącą funkcją tempa ścinania - agregat jest tym bardziej wydłużony im silniejszy przepływ. Waga, z jaką agregat o danym rozmiarze wchodzi do równania na średni promień żyrcji, to z dokładnością do unormowania - \mathcal{N}_3 (patrz rozdział 4.2). Jeśli połączyć ze sobą wykres \mathcal{N}_3 i odpowiednio szybko rosnącą wraz z tempem ścinania postacią funkcyjną promienia żyrcji, można otrzymać rozkład promienia żyrcji z dwoma maksimami. Oddziaływania hydrodynamiczne zapewniają agregatom kształt globularny i promień żyrcji dla globul, który jest monotoniczną funkcją rozmiaru agregatu niezależną od tempa ścinania. W rezultacie obserwuje się jedno maksimum w zależności od liczby Pe , które zlokalizowane jest w tym samym miejscu, w którym maksima pozostałych miar zagregowania.

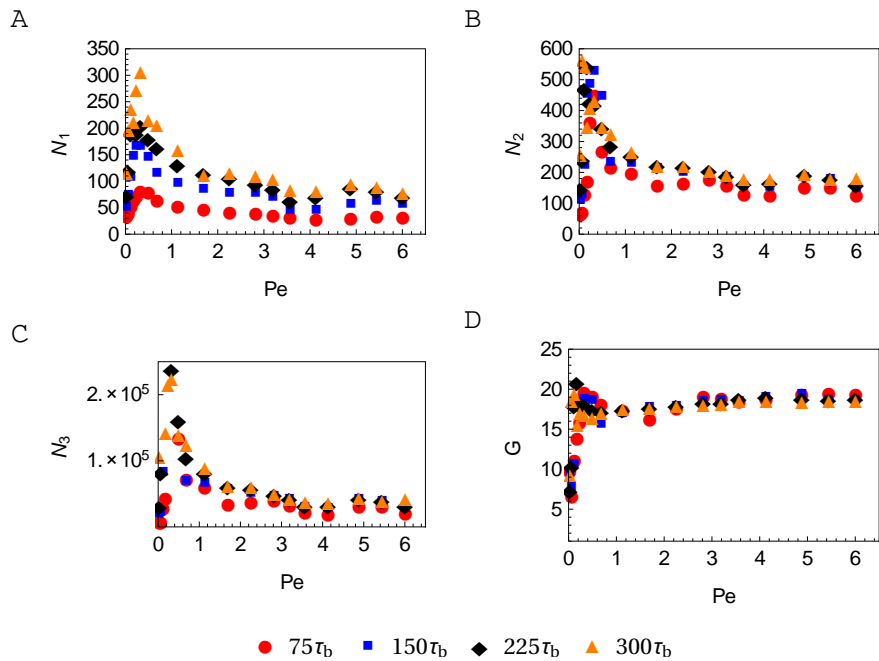
Dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ czas $t = 300\tau_B$ oznacza wczesny etap ewolucji (patrz rysunek 4.42), natomiast dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$ układ jest na znacznie bardziej zaawansowanym etapie. Wraz ze wzrostem ułamka objętościowego zmienił się znacznie charakter wykresów, szczególnie dla dużych liczb Pe . W gęstym układzie, dla silnych przepływów wartości poszczególnych miar zagregowania są istotnie odległe od 0, a jednak pomiędzy $225\tau_B$ a $300\tau_B$ nie ma wielkich różnic na żadnym z paneli rysunków 4.46 i 4.47. To sytuacja inna niż w przypadku układu o ułamku objętościowym $\phi = 0.01$, gdzie agregacja jest zdecydowanie wolniejsza i kolejny argument za tym, że wzrost gęstości układu znacząco wpływa na



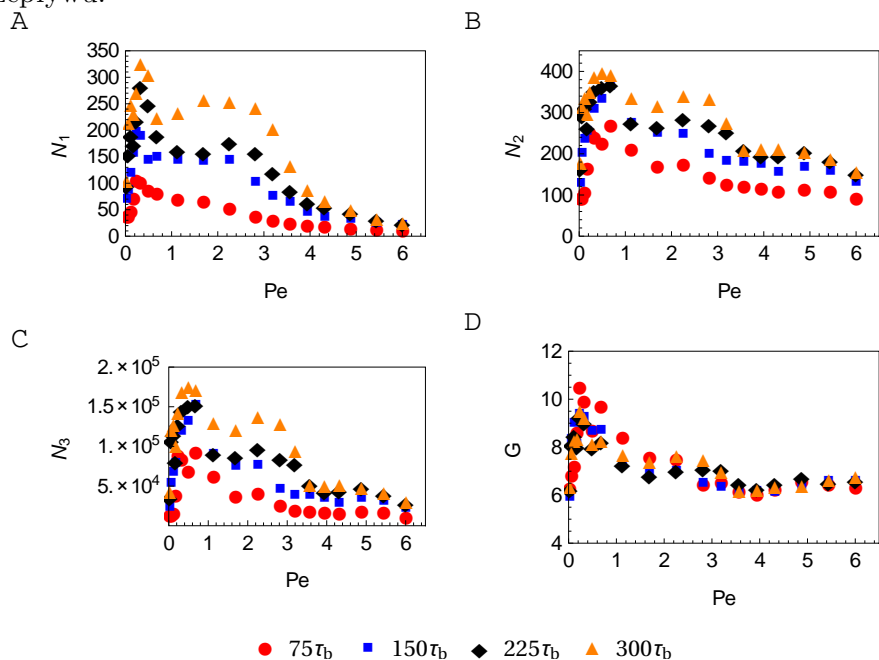
Rysunek 4.44: Wartości średnie miar zagregowania kul po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) w zależności od tempa przepływu.



Rysunek 4.45: Wartości średnie miar zagregowania kul po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) w zależności od tempa przepływu.



Rysunek 4.46: Wartości średnie miar zagregowania kul po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$, bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) w zależności od tempa przepływu.



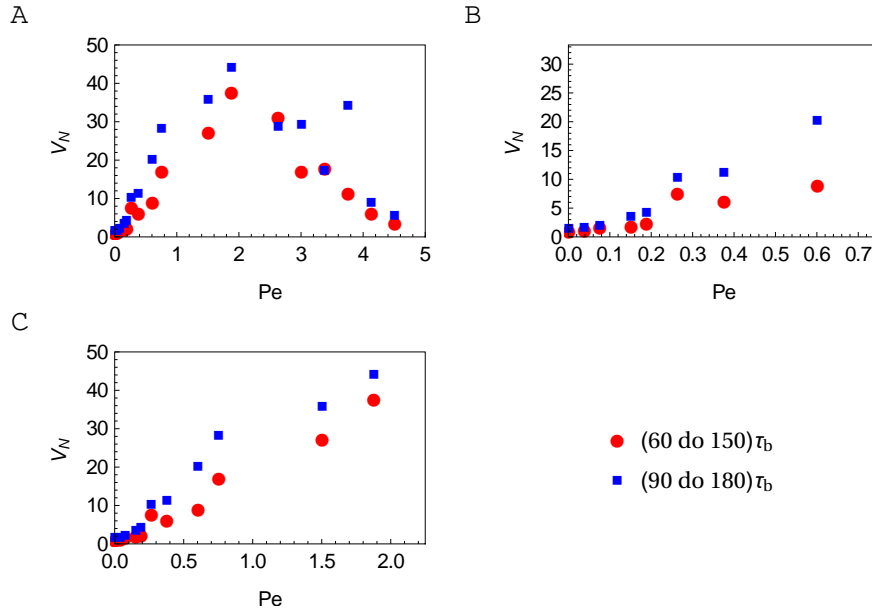
Rysunek 4.47: Wartości średnie miar zagregowania kul po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) w zależności od tempa przepływu.

rozkład wielkości agregatów w czasie. Dla większych stężeń maksima agregacji przesunięte są w kierunku mniejszych liczb Pe .

Zmianę tempa agregacji w zależności od tempa przepływu można przedstawić jeszcze w inny sposób. Na rysunku 4.48 przedstawiona jest różnica pomiędzy wartościami miary zagregowania \mathcal{N}_3 (doświadczalnie - sygnał rozproszenia światła dla kąta zerowego pomiędzy promieniem padającym a rozproszonym) w dwóch chwilach podzielona przez czas, który upłynął pomiędzy tymi chwilami

$$V_{\mathcal{N}} = \frac{\mathcal{N}_3(t + \Delta t) - \mathcal{N}_3(t)}{\Delta t}. \quad (4.41)$$

W ten sposób otrzymuje się miarę tempa agregacji w zadanym przedziale czasowym. Analogiczną miarę tempa agregacji dla natężenia fluorescencji ThT wprowadziła Hill i inni [44] dla procesu agregacji β -laktoglobuliny. Hill i inni zaproponowali znalezienie możliwie liniowego fragmentu krzywej $\mathcal{N}_3(t)$ i obliczenie prędkości na nim. Dane przedstawione na rysunku 4.48 powstały w oparciu o podobne kryterium z tą różnicą, że został ustalony jednakowy czas pomiaru dla wszystkich symulowanych liczb Pe . Następujące jakościowe cechy zaobserwowane w eksperymencie zostały odtworzone w numerycznie: tempo agregacji wzrasta dla małych liczb Pe potem nasycy się a następnie maleje (panel A), dla bardzo małych liczb $Pe < 0.1$ przyspieszenie jest niewielkie i subliniowe (panel B), a następnie dla pewnego przedziału liczb Pe następuje przyspieszenie liniowe (panel C).



Rysunek 4.48: Tempo agregacji w zależności od tempa przepływu dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$. Panel A: cały zakres liczb Pe , panel B: subliniowy wzrost tempa agregacji dla bardzo małych liczb Pe , panel C: liniowy wzrost tempa agregacji dla małych liczb Pe .

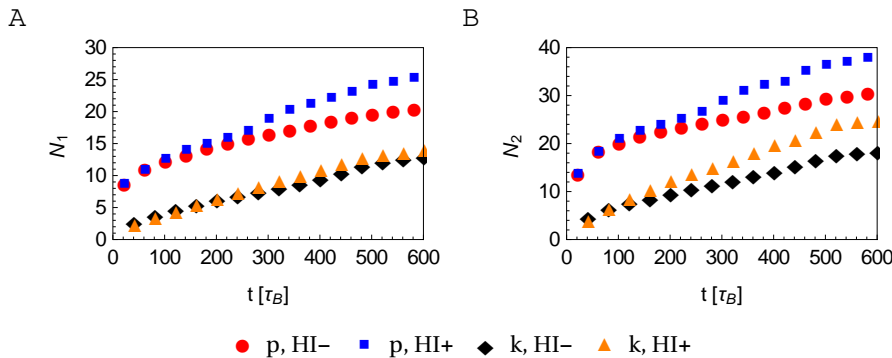
Proces agregacji jako całość jest bardzo złożony. Z wyjątkiem kilku szczególnych przypadków, w których na poziomie prawa działania mas można zredukować liczbę parametrów [84, 152], nie da się go prosto analizować. Nawet w przypadku rozwiązywania układu równań opisującego bilans populacji, odpowiedzi na pytania o maksymalne tempo agregacji w ogólnym przypadku udzielić można dopiero po numerycznym rozwiązaniu modelu. Modele uwzględniające całą fizykę zjawiska są pod tym względem jeszcze trudniejsze do analizowania.

Należy systematycznie eksplorować przestrzeń parametrów i obserwować pojawiające się rozwiązania, które mogą być bardzo różne w zależności od zaproponowanych modeli oddziaływań pomiędzy cząstkami.

4.4.2 Polimery - dynamika agregacji

$Pe = 0$

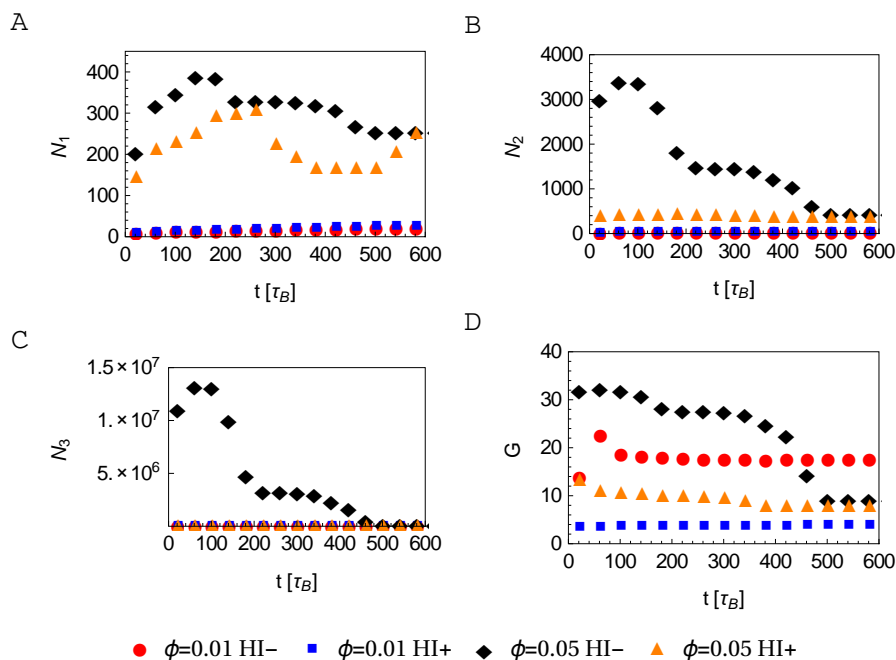
Dynamika agregacji polimerów dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ nie wykazuje różnic jakościowych w stosunku do dynamiki agregacji kul. Na rysunku 4.49 przedstawione jest porównanie unormowanego (wyrażonego w liczbie kul) średniego rozmiaru klastra dla agregacji kul i polimerów. Wyniki dla agregatów złożonych polimerów obliczane są w sposób identyczny jak dla agregatów złożonych z kul - w oparciu o liczbę kul budujących agregat tak, że klaster złożony z p polimerów składa się z $n = 5p$ kul. W ten sposób można bezpośrednio porównać wyniki dla agregatów zbudowanych z kul i polimerów. Pojedyncza kula jest też naturalną podstawową jednostką, która pojawia się we wzorach na średni promień żyracji. Zarówno dla kul jak i polimerów następuje szybsza agregacja w przypadku z oddziaływaniami



Rysunek 4.49: Porównanie miar agregacji (wyrażonych w liczbie kul) dla zawiesiny polimerów złożonych z 5 kul (p) z miarami agregacji dla zawiesiny złożoną z kul (k) w zależności od modelu oddziaływań hydrodynamicznych (HI-,HI+) dla liczby $Pe = 0$ i ułamka objętościowego $\phi = 0.01$. Panel A) N_1 , panel B) N_2 .

hydrodynamicznymi.

Dla większych ułamków objętościowych ($\phi \geq 0.05$) nie sposób jest liczbowo porównać agregację kul i polimerów, ponieważ agregacja polimerów następuje znacznie (rzędy wielkości) szybciej. Różnicę w tempie agregacji można zobaczyć na rysunku 4.50, jeśli porówna się stopień zagregowania polimerów dla ułamków objętościowych $\phi = 0.01$ i $\phi = 0.05$. Dzieje się tak na skutek większego zasięgu przestrzennego oddziaływań (pięć kul długości) oraz większej stabilności agregatów. Uproszczony obraz w przypadku bez przepływu, który jednak jakościowo wyjaśnia to ogromne przyspieszenie jest następujący. Pojedyncza kula eksploruje przestrzeń na skutek ruchów Browna jedynie translacyjnych. Polimer oprócz ruchów translacyjnych ma także ruchy rotacyjne, więc można wyobrazić sobie że efektywnie zachowuje się jak kula o średnicy takiej, jak długość polimeru. Na przykładzie kul pokazane zostało, jak bardzo tempo agregacji rośnie z gęstością układu. Interesujące jest prawie natychmiastowe utworzenie się olbrzymich agregatów jeśli nie mamy ani przepływu ani oddziaływań hydrodynamicznych (rysunek 4.50 panel B). Agregaty te następnie maleją rozpadając się na mniejsze. W tych samych warunkach z oddziaływaniami hydrodynamicznymi agregaty są kilkakrotnie mniejsze. Zjawisko to można zrozumieć na podstawie obserwacji z symulacji kul:



Rysunek 4.50: Porównanie agregacji (wyrażonych w liczbie kul) zawiesiny polimerów złożonych z 5 kul, o ułamkach objętościowych $\phi = 0.01, 0.05$, w zależności od modelu oddziaływań hydrodynamicznych (HI-, HI+) dla liczby $Pe = 0$.

oddziaływania hydrodynamiczne wprowadzają do układu efektywne napięcie powierzchniowe. Agregaty bez oddziaływań hydrodynamicznych relaksują do kształtu globularnego o wiele wolniej niż uwzględniając oddziaływania hydrodynamiczne. Ponadto na podstawie rozważań o efektywnej dyfuzji wiadomo, że polimery bez oddziaływań hydrodynamicznych mają mniejszy efektywny współczynnik dyfuzji (prawie trzykrotnie dla $n = 5$). Oznacza to, że układ agregatów dłużej pamięta swój kształt i znacznie wolniej przebudowuje się na skutek ruchów Browna do ostatecznego kształtu.

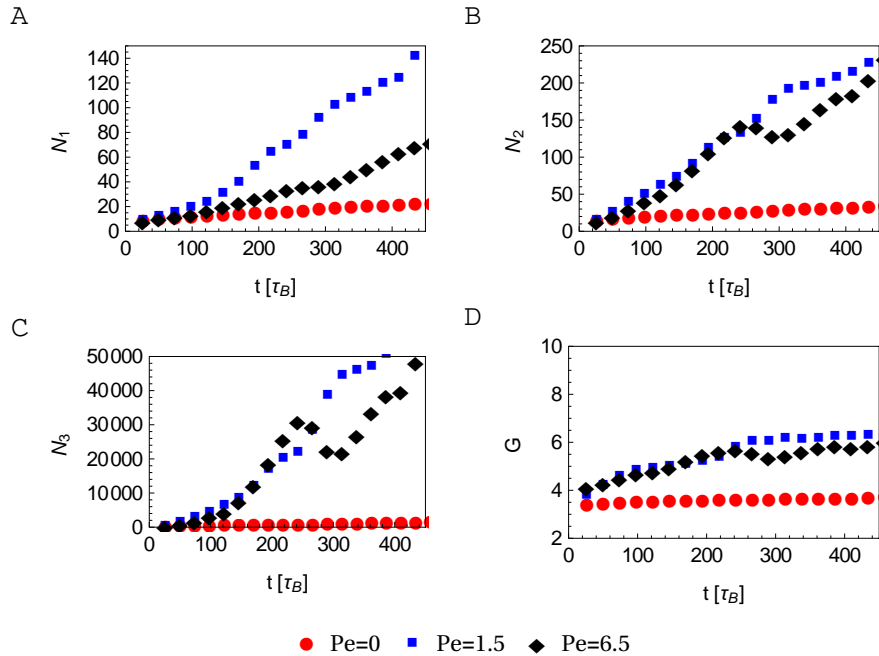
Podobne, choć bardziej gwałtowne, zjawisko nagłej agregacji a następnie redukcji agregatów do mniejszych występuje w układach o większej gęstości ($\phi = 0.1$). Stopień agregacji zmniejsza się w pierwszych chwilach symulacji. Jest to rezultat równomiernego rozłożenia polimerów w przestrzeni na początku symulacji. Polimery tworzą wtedy rozległe sieci połączonych jedną czy dwoma kulami agregatów, które następnie są rozrywane na skutek przyciągania się większej ilości kul w polimerze, tak że w następstwie powstaje większa ilość mniejszych globularnych polimerów.

W porównaniu z agregatem złożonym z kul agregat zbudowany z polimerów jest wielokrotnie stabilniejszy, ponieważ zbudowany jest z pięciu połączonych ze sobą kul. Aby oderwać polimer potrzebna jest energia w przybliżeniu równa energii potrzebnej do oderwania pięciu kul.

$Pe > 0$

Tempo agregacji polimerów w przepływie ścinającym zmienia się podobnie jak w przypadku zwykłych kul. Dla małych przepływów agregacja przyspiesza w stosunku do tempa agregacji bez przepływu. Dla pewnego, krytycznego tempa ścinania jej tempo osiąga maksimum, a następnie spada. Unormowane miary agregacji dla trzech różnych liczb Pe obliczone na

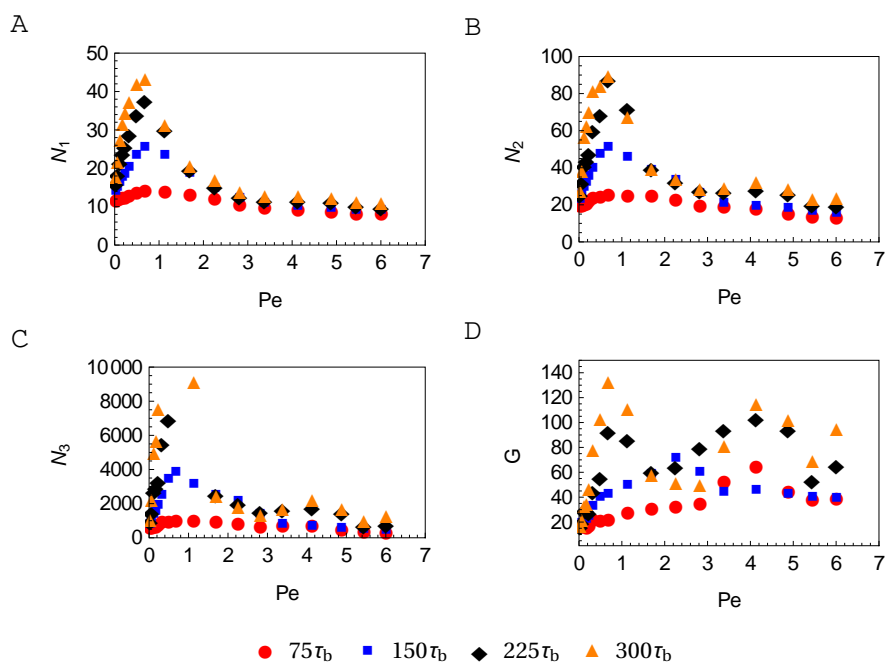
trajektoriach symulacji uwzględniających oddziaływania hydrodynamiczne przedstawione są na rysunku 4.51. Porównanie bezwzględnych wartości z agregacją kul (patrz rysunek 4.41) pokazuje, że agregacja polimerów następuje szybciej odtwarzając sytuację przedstawioną na rysunku 4.49. Dodatkowo zwiększona stabilność agregatów złożonych z polimerów powoduje szybszą agregację dla wysokich temp ścinania $Pe = 6.5$. Rozkład agregatów w zależności od



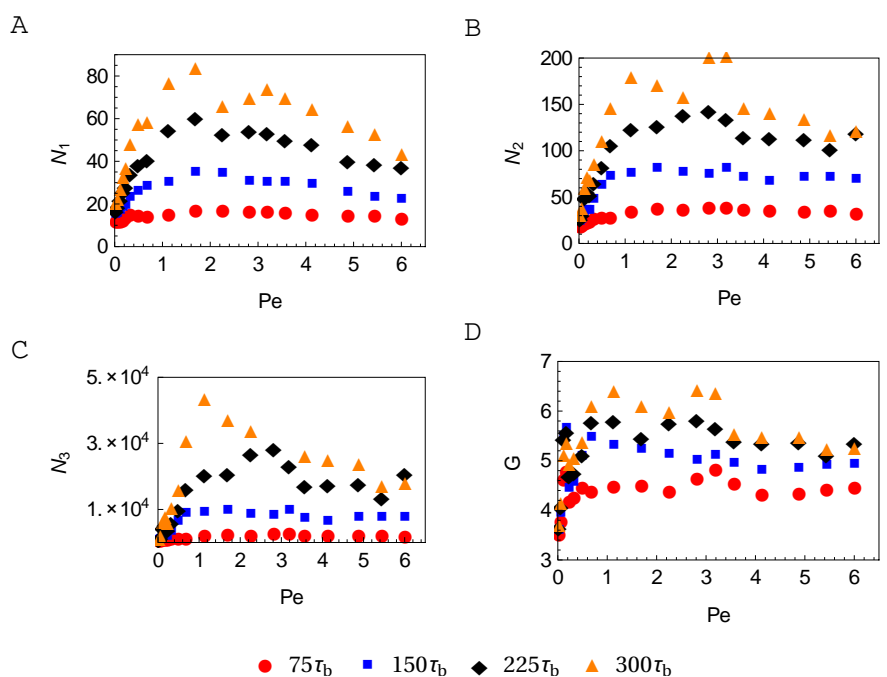
Rysunek 4.51: Unormowane miary agregacji dla zawiesiny polimerów z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+), dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, dla trzech różnych sił przepływu.

liczby Pe dla kolejnych kroków czasowych także wygląda jak w przypadku kul. Na rysunkach 4.52 i 4.53 przedstawione są miary zagregowania dla symulacji z ułamkiem objętościowym $\phi = 0.01$. W porównaniu z agregacją kul dostrzec można różnice ilościowe natomiast, jakościowe zjawiska są identyczne. Bez oddziaływań hydrodynamicznych maksymalne tempo agregacji jest wyraźnie zlokalizowane po stronie małych liczb Pe . Oddziaływania hydrodynamiczne sprawiają że maksymalne tempo agregacji jest przesunięte w stronę większych liczb Pe a wykres, na którym przedstawione są miary zagregowanie dla wybranych chwil w funkcji liczby Pe bardziej rozmyty. Średni promień żyracji \mathcal{G} w sytuacji bez oddziaływań hydrodynamicznych, tak samo jak dla kul, posiada dwa maksima. Na rysunku 4.54 znajdują się analogiczne wykresy dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$, wykonane na podstawie symulacji z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Obserwuje się zachowanie jak w przypadku symulacji kul. Maksimum tempa agregacji przesunęło się w stronę małych liczb Pe dla zwiększonej gęstości.

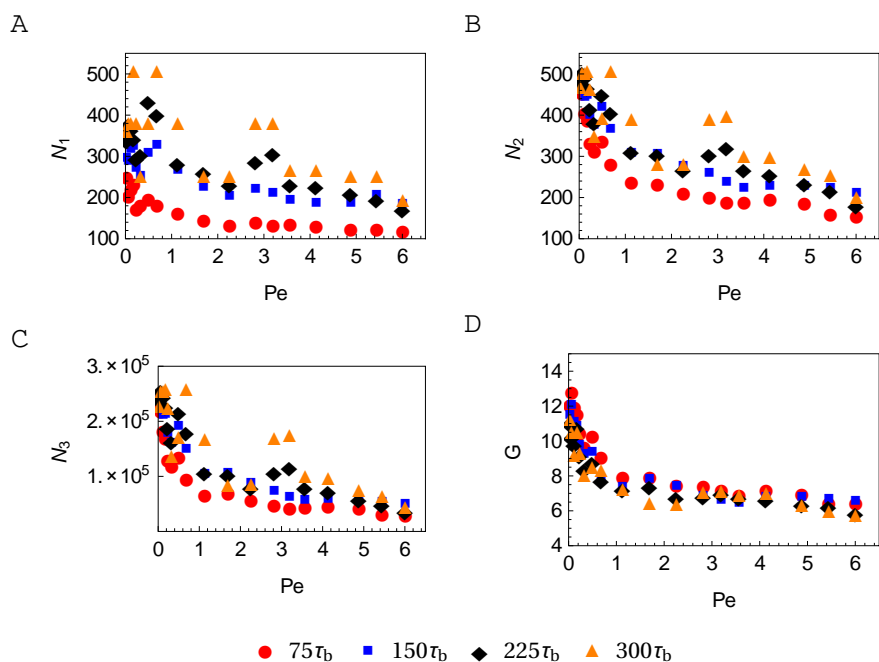
Zmiana tempa agregacji polimerów wraz z tempem ścinania w porównaniu do tempa agregacji kul, na wybranym odcinku czasu, przedstawiona jest na rysunku 4.55. Przedział, na którym zostało ono zmierzone został wybrany tak samo jak w przypadku agregacji kul. Z powodu większej stabilności agregatów złożonych z polimerów niż z kul, pojawia się szerszy zakres liczb Pe , gdy obserwuje się przyspieszoną agregację w porównaniu z symulacjami kul (panel A). Tempo agregacji polimerów dla liczb $Pe < 0.3$ praktycznie jest na tym samym poziomie (panel B), a dopiero na odcinku do $Pe = 1$ obserwowane jest liniowe przyspieszenie



Rysunek 4.52: Unormowane wartości średnie miar zagregowania polimerów po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, bez oddziaływań hydrodynamicznych (HI-) w zależności od tempa przepływu.

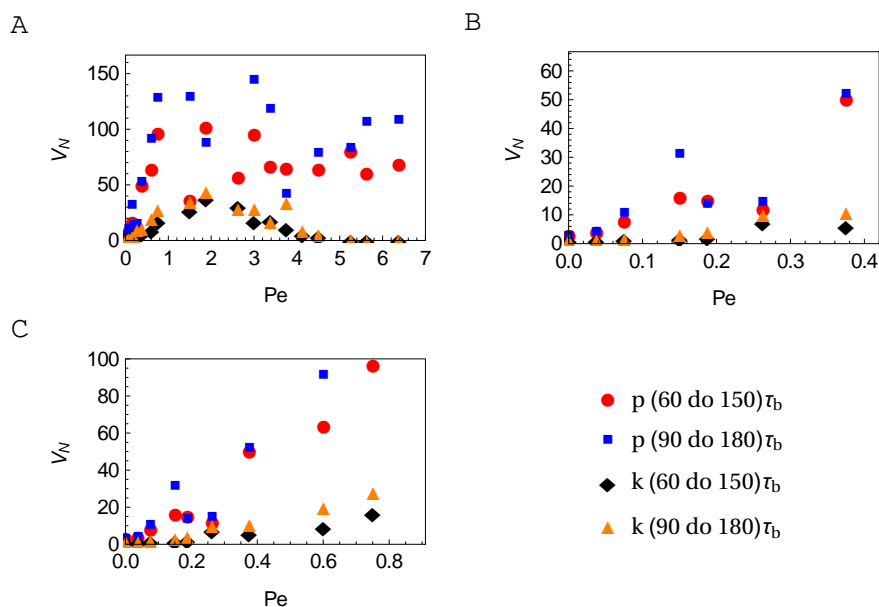


Rysunek 4.53: Unormowane wartości średnie miar zagregowania polimerów po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) w zależności od tempa przepływu.



Rysunek 4.54: Unormowane wartości średnie miar zagregowania polimerów po czasach $t = 75, 150, 225, 300\tau_B$, dla ułamka objętościowego $\phi = 0.05$, z oddziaływaniami hydrodynamicznymi (HI+) w zależności od tempa przepływu.

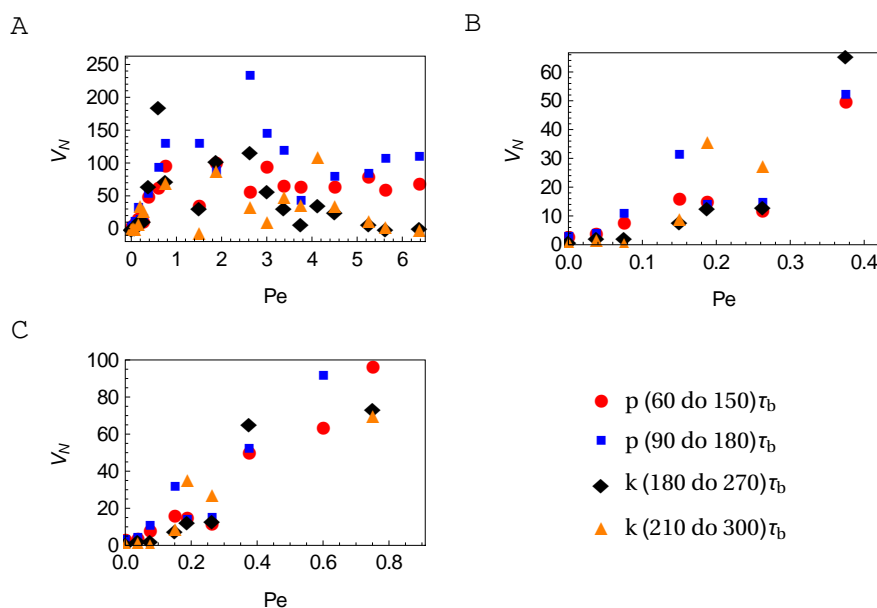
agregacji (panel C).



Rysunek 4.55: Unormowane średnie tempo agregacji polimerów (p) i średnie tempo agregacji kul (k) zależności od siły przepływu dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ dla takich samych przedziałów czasowych. Panel A: cały zakres liczb Pe, panel B: subliniowy wzrost tempa agregacji dla bardzo małych liczb Pe, panel C: liniowy wzrost dla małych liczb Pe.

Analiza miar zagregowania i ich zmienności w czasie wskazuje, że nie ma jakościowych różnic pomiędzy agregacją polimerów liniowych i kul pod warunkiem, że oddziaływania pomiędzy cząstkami są słabe i niespecyficzne. Agregaty składające się z wielu polimerów i równoważnej liczby kul mają podobne własności zarówno morfologiczne jak i dynamiczne. Gdy oddziaływania hydrodynamiczne są obecne agregaty mają kształt globul, natomiast gdy nie ma oddziaływań hydrodynamicznych, kształt cienkich wydłużonych w kierunku przepływu fibryli.

Od pewnego, krytycznego momentu w procesie agregacji, gdy znacząca część cząstek złączyła się w agregaty, fakt, czy agregat zbudowany jest z polimerów, czy z równoważnej im ilości kul nie powinien mieć znaczenia dla dalszego procesu agregacji. Potwierdzenie tej tezy można znaleźć porównując prędkość agregacji w sensie V_N na odpowiadających sobie etapach agregacji. Dla agregacji kul należy wybrać przedział czasu o takiej samej długości ale późniejszy, ponieważ polimery na początku procesu agregują szybciej. Należy wybrać taki moment, w którym pojedyncze cząstki prawie całkowicie zagregują w większe struktury. Na rysunkach 4.55 i 4.56 odpowiadające sobie panele, przedstawiają sytuację dla tego samego przedziału czasowego i przedziałów czasowych przesuniętych względem siebie o $120\tau_B$. Punkty, które dla tego samego przedziału czasowego znajdowały się daleko od siebie na panelach B i C (różne tempa agregacji), przesuwały się tak, że leżą prawie na tej samej prostej (to samo tempo agregacji). Szersze plateau na panelu A jest konsekwencją większej stabilności agregatów zbudowanych z polimerów i własność ta nie zależy od czasu.



Rysunek 4.56: Unormowane średnie tempo agregacji polimerów (p) i średnie tempo agregacji kul (k) zależności od siły przepływu dla ułamka objętościowego $\phi = 0.01$ dla przesuniętych przedziałów czasowych. Panel A: cały zakres liczb Pe , panel B: subliniowy wzrost tempa agregacji dla bardzo małych liczb Pe , panel C: liniowy wzrost dla małych liczb Pe .

4.5 Wyniki numeryczne w świetle eksperymentów

Najbardziej jaskrawym wnioskiem, który płynie z przeanalizowanych rezultatów jest jakościowa różnica wyników pomiędzy symulacjami uwzględniającymi i pomijającymi oddziaływania

hydrodynamiczne. Ta konstatacja jest istotna dla społeczności naukowej badającej dynamikę układów cząstek w polach zewnętrznych. Pomijanie oddziaływań hydrodynamicznych w rozważaniach i symulacjach dotyczących zarówno morfologii, jak i dynamiki procesów, prowadzi do sztucznych i niefizycznych wyników. Na przykład zaniedbując oddziaływania hydrodynamiczne można stwierdzić, że to fibryl jest preferowanym kształtem w procesie agregacji w przepływie ścinającym. Nie jest to prawda. Kształt agregatów bez specyficznych oddziaływań chemicznych jest globularny. Aby otrzymać agregaty o innym niż globularny kształcie -na przykład fibryli, niezbędne jest dodanie odpowiedniego modelu oddziaływań pomiędzy cząstkami.

W przypadku słabo i niespecyficznie oddziałujących cząstek ich kształt nie ma większego wpływu ani na dynamikę agregacji ani na morfologię agregatów. Analiza procesu agregacji prowadzona dla kul i liniowych polimerów pokazała, że największe zmiany wynikają ze zmiany stabilności agregatów i efektywnych rozmiarów cząstek, z których te agregaty się składają.

Czas brownowski τ_B dla kilku charakterystycznych wielkości cząstek zawieszony w wodzie o temperaturze 300K zaprezentowany został w tabeli 4.3. Symulacje zaprezentowane w niniejszej rozprawie trwały około $600\tau_B$. Trzecia kolumna pokazuje, w jaki sposób przekłada się to na czas rzeczywisty. Niestety przeprowadzenie dłuższych symulacji wymaga większego układu w sensie liczby cząstek, żeby proces agregacji mógł postępować dalej niż zostało to obliczone do tej pory. Ze zwiększeniem układu wiąże się wzrost złożoności obliczeniowej, więc obliczenie trajektorii dla dwa razy większego układu $N = 1024$ trwałoby około osiem razy dłużej. Niestety, w zastosowanym podejściu numerycznym, z powodu konieczności obliczania rozkładu LU macierzy mobilności dla całego układu, nie poddaje się on popularnym dziś metodom obliczeń równoległych. Istnieją inne metody uwzględniania oddziaływań hydrodynamicznych, w ramach których obliczenia mogą być przeprowadzane równoległe takie jak na przykład Lattice Boltzmann, gdzie oddziaływania hydrodynamiczne pojawiają się niejako samoistnie. Autor niniejszej dysertacji nie znalazł w literaturze podobnego studium wykonanego w innym modelu oddziaływań hydrodynamicznych.

a [nm]	τ_B [s]	$600\tau_B$ [s]
1	2×10^{-9}	1.2×10^{-6}
10	2×10^{-6}	1.2×10^{-3}
100	2×10^{-3}	1.2
1000	2	1200 \approx 20 min

Tabela 4.3: Charakterystyczne czasy brownowskie dla cząstek o różnej wielkości.

Dla cząstek porównywalnych rozmiarami z amyloidem- β (1 nm) całkowity czas symulacji przekłada się na niecałą mikrosekundę. Natomiast dla oligomeru - agregatu bez wewnętrznej struktury β ($N = 1000$) na niecałą milisekundę. Opisane w tej pracy eksperymenty agregacji białek przeprowadzane są w czasie rzędu godzin. W tym czasie następuje wielostopniowy proces agregacji. Od monomerów, przez oligomery do fibryli. Pomimo takiej rozbieżności skal czasowych, która związana jest między innymi z siłą oddziaływań pomiędzy cząstkami (niespecyficzne oddziaływania pomiędzy białkami mogą mieć głębokość potencjału niewiele większą niż energia fluktuacji termicznych), niniejsza praca wyjaśnia następujące obserwowane doświadczalnie zjawiska dotyczące agregacji białek w przepływie:

- liniowy wzrost tempa agregacji dla małych temp ścinania,
- istnienie maksymalnego tempa agregacji w funkcji ścinania,
- brak agregacji, gdy przepływ ścinający jest zbyt szybki.

Interesujące w świetle wyników doświadczalnych jest, że o ile cząsteczki oddziałują ze sobą słabo, to jakościowe zachowanie agregującego układu nie zależy od kształtu cząstek, ponieważ symulacje agregacji kul i wydłużonych polimerów dają jakościowo podobne rezultaty. Dostatecznie duży agregat luźno związanych cząstek nie różni się „z zewnątrz” niezależnie od typu budujących go cząstek. Można się spodziewać, że zjawiska opisane w niniejszej rozprawie będą zachodziły na różnych skalach czasowych i przestrzennych, a zatem na różnych stopniach agregacji pod warunkiem, że cząstki oddziałują słabo. Na przykład dla agregacji β -amyloidów opisane w niniejszej rozprawie procesy powinny być obserwowane zarówno gdy monomery stają się oligomerami a oligomery większymi obiektami, które dopiero przebudują się w fibryle. Rezultaty powinny też mieć jakościowe zastosowanie do agregacji cząstek o różnych kształtach. Wyjątkiem są sytuacje o bardzo dużych ułamkach objętościowych, gdy długie cząstki mogą łatwo tworzyć przypadkowe sieci. Te jednak są w polu zainteresowania odrębnych doświadczeń.

Pokazano, że dla bardzo małych przepływów przyspieszenie w tempie agregacji jest subliniowe, a następnie liniowo rośnie aż do pewnej siły przepływu. Dla większych temp przepływu tempo agregacji zaczyna spadać aż do zupełnego ustania, co również zostało zaobserwowane doświadczalnie. Układ agreguje z różną, zależną od siły przepływu prędkością albo nie agreguje wcale. Jest to związane z niewielką siłą oddziaływań pomiędzy monomerami i może być ważną wskazówką dotyczącą oddziaływań pomiędzy cząsteczkami tworzącymi agregaty. W przypadku sztywnych agregatów przepływ rozrywa i modyfikuje agregaty. Obserwowany jest w zależności od tempa ścinania stacjonarny rozkład wielkości agregatów, który silny przepływ przesuwają ku mniejszym agregatom o większych wymiarach fraktalnych.

Protokół doświadczalny, który może być bezpośrednio porównany z wynikami symulacji został zastosowany w analizie wczesnych etapów agregacji [132]. Agregujące cząstki polistyrenu o średnicy 20 nm były kilkakrotnie przepuszczane przez urządzenie, w którym liczba $Pe \approx 10$. Zawiesina znajduje się w takim przepływie przez dziesiątki mikrosekund. To skale czasu podobne do przebadanych w niniejszej pracy. Niestety, cząstki oddziałują ze sobą potencjałem DLVO o zasięgu kilku nm ze studnią potencjału rzędu 50-500 $k_B T$. Z poprzednich rozdziałów wiadomo, że pojawią się zachowania jakościowo różne, gdy na skutek silnego potencjału agregaty stają się sztywne i nie mogą się łatwo reorganizować.

Rozdział 5

Podsumowanie

Agregacja polimerów znajduje się w centrum wielu procesów technologicznych i biologicznych. Towarzyszy ludzkim chorobom neurodegeneracyjnym takim jak choroba Alzheimera (agregacja β -amyloidów) czy choroba Creutzfeldta-Jakoba (agregacja prionów). Jest przyczyną powstawiania dokuczliwych złożeń u ludzi przyjmujących insulinę, której agregaty mogą odkładać się w pobliżu miejsc iniekcji. Zrozumienie mechanizmów towarzyszących agregacji jest nie tylko ciekawe ale i ważne.

Jednym z niezrozumiałych mechanizmów, które mogą dać nowe informacje o agregacji, jest wpływ przepływu w zawiesinie na jej agregację. Doświadczenia pokazują, że umiarkowany przepływ przyspiesza agregację, silny natomiast może całkowicie jej zapobiec. Agregaty powstające w przepływie mają różne właściwości zależnie od siły przepływu. Zmienia się ich kształt, wymiar fraktalny, sztywność i rozkład agregatów w zawiesinie. Na wiele z tych własności decydujący wpływ mają własności chemiczne zawiesiny, lecz istnieją zachowania od tych własności niezależne.

Dwie duże klasy agregujących cząstek, które można wyszczególnić, to cząstki oddziałujące ze sobą słabo w porównaniu z energią fluktuacji termicznych oraz cząstki oddziałujące silnie w porównaniu z energią fluktuacji termicznych. Agregaty cząstek oddziałujących silnie są znane w literaturze i badane zarówno doświadczalnie, teoretycznie, jak i poprzez modelowanie numeryczne ze względu na swoje zastosowania w technologii. Agregaty cząstek oddziałujących słabo i niespecyficzenie, które obecne są w organizmach żywych, zostały przebadane teoretycznie i numerycznie w niniejszej rozprawie. Większość agregatów w kontekście biologicznym, zanim cząstki będące w kontakcie zmieniają konformację i zaczną oddziaływać specyficzenie i silnie, najpierw musi oddziaływać ze sobą słabo i niespecyficzenie. Zachowania agregatów dwóch powyższych typów w wielu aspektach różnią się jakościowo.

5.1 Nowe rozwiązania metodologiczne

Oddziaływania hydrodynamiczne stanowią kluczowy element w problemie agregacji w przepływie. W rozważaniach teoretycznych i symulacjach numerycznych uwzględnione zostały poprzez macierze mobilności. Macierz mobilności wyznacza liniową relację pomiędzy siłami działającymi na wszystkie cząstki w zawiesinie oraz przepływem zewnętrznym a ich ruchem. Wśród wielu możliwości wybrane zostało przybliżenie Rotne-Pragera-Yamakawy - obecnie złoty standard w symulacjach, który jest kompromisem pomiędzy dokładnością a czasem obliczeń. Pomija ono co prawda siły lubrykacyjne dla małych odległości pomiędzy powierzchniami kul, ale szczegóły mikroskopowe w układach biologicznych (kształt cząstek, geometria oddziaływań, uwodnienie) są tak złożone, że przybliżanie kształtów przez kule na odległo-

ściach, w których obserwuje się wpływ lubrykacji traci sens. Wyprowadzone zostały macierze mobilności dla kul o różnych rozmiarach, które mogą się przekrywać. Zaproponowany został sposób, w jaki należy poprawnie wykorzystać te macierze w różnych geometriach nie tylko w nieskończonej przestrzeni ale też w periodycznych warunkach brzegowych. Wyniki te mają doniosłe znaczenie w dziedzinie obliczeniowej mechaniki płynów w skali mikro, ponieważ po raz pierwszy zaprezentowane zostało i systematycznie wyłożone pełne sformułowanie oddziaływań hydrodynamicznych w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy ze wszystkimi stopniami swobody, dla rozłącznych i przekrywających się kul. Dzięki nim poprawnie można badać dynamikę ciał sztywnych, których kształt przybliża się przy pomocy modeli złożonych z kul o różnych rozmiarach.

Na podstawie programu HYDROMULTIPOLE [108] powstał program do obliczania macierzy mobilności w nieograniczonej przestrzeni oraz w periodycznych warunkach brzegowych. Napisany został program do symulacji dynamiki brownowskiej procesu agregacji kul w przepływie ścinającym, który wykorzystuje obliczone macierze hydrodynamiczne.

Program ten został wykorzystany do symulacji agregacji kul w granicy zerowej koncentracji (para kul w pustej przestrzeni) oraz pełnego procesu agregacji dla skończonych ułamków objętościowych $\phi = 0.01, 0.05, 0.1$. Dla skończonych ułamków objętościowych przeprowadzone zostały również symulacje agregacji wydłużonych polimerów. Polimery zbudowane były z pięciu kul połączonych sztywnym potencjałem harmonicznym. Wykorzystano spójne warunki brzegowe Leesa-Edwardsa dla ruchu cząstek i oddziaływań hydrodynamicznych w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy, które uwzględniły wpływ obecności kul na przepływ zewnętrzny.

Przeprowadzono analizę kształtu oraz stabilności agregatów dla słabo oddziałujących cząstek w przepływie ścinającym. Analiza została przeprowadzona na podstawie równania Smoluchowskiego i modelu oddziaływań hydrodynamicznych. Analitycznie wyznaczono jak tempo ścinania modyfikuje efektywny potencjał trzymający cząstkę na powierzchni agregatu. Pokazano przy pomocy symulacji i rozważań teoretycznych, że, o ile agregat będzie się tworzył, to jego stabilność będzie rosła wraz z rozmiarem. Jest to wynik jakościowo inny od zachowania agregatów silnie oddziałujących cząstek, które tworzą się zawsze ale ich rozmiar jest ograniczany przez przepływ i wywołane nim naprężenia wewnątrz agregatu. Powyżej pewnych rozmiarów agregaty takie są rozrywane na mniejsze.

Do rozwiązania zmiennego w czasie równania Smoluchowskiego z oddziaływaniami hydrodynamicznymi wykorzystano otwartą bibliotekę do rozwiązywania równań różniczkowych cząstkowych OpenFOAM. Równania dynamiki populacji opisujące ewolucję układu agregatów zostały rozwiązane przy pomocy programu BioNetGen, który służy do deterministycznych i stochastycznych obliczeń stanów układów dynamicznych w biologii systemowej.

5.2 Symulacje numeryczne

Została usystematyzowana wiedza teoretyczna o wpływie przepływu ścinającego oraz oddziaływań hydrodynamicznych na tempo asocjacji twardych kul. Przeprowadzono symulacje dynamiki brownowskiej asocjacji twardych kul w rozrzedzonej zawieszynie zarówno z jak i bez oddziaływań hydrodynamicznych. Obliczone templa asocjacji porównano z wynikami teoretycznymi w granicy małych (tempo asocjacji $\propto Pe^{1/2}$) i dużych liczb Pe (tempo asocjacji $\propto Pe$). Wyznaczone zostały zakresy, kiedy przybliżenia dla małych oraz dużych liczb Pe mogą być stosowane. Analiza numeryczna potwierdziła, że stosowanie fenomenologicznego wzoru, który w sposób gładki łączy oba asymptotyczne zachowania jest uprawnione.

Wykonane zostały symulacje rozpadu małych agregatów, żeby oszacować wpływ głębo-

kości potencjału przyciągania między cząsteczkami na agregację. Symulacje rozpadu dużych agregatów wykorzystane zostały do numerycznego zbadania stabilności w zależności od tempa ścinania i wielkości agregatu. Dla potencjału Lennarda-Jonesa o głębokości $5k_B T$ wykonano serię symulacji agregacji kul i liniowych polimerów składających się z 5 kul każdy w przypadku uwzględniającym i pomijającym oddziaływania hydrodynamiczne. Pokazane zostało, że agregaty cząstek o słabym i niespecyficznym potencjale oddziaływania, mają zupełnie inne własności niż agregaty silnie związanych monomerów znane z eksperymentów w kontekście technologicznym: kul lateksu czy polistyrenu.

Wyniki symulacji zostały poddane analizie zarówno pod kątem morfologii agregatów jak i dynamiki procesu agregacji ze względu na obecność oddziaływań hydrodynamicznych. Wykazano, że kształty agregatów nie różnią się od siebie jedynie gdy nie ma przepływu. Jeśli w układzie występuje nawet mały przepływ, bez oddziaływań hydrodynamicznych agregaty mają kształt wydłużonych fibryli. Gdy uwzględni się oddziaływania hydrodynamiczne kształt jest globularny i przeważnie zbliżony do sferycznego. Wpływ oddziaływań hydrodynamicznych na kształt został wyjaśniony w oparciu o prosty analityczny model. Pokazane zostało, że dynamika agregacji jest jakościowo inna zależnie od przyjętego modelu oddziaływań hydrodynamicznych. To konsekwencja relacji pomiędzy współczynnikami dyfuzji agregatów o różnej wielkości w stosunku do siebie i do prędkości unoszenia. Dla agregatów bez oddziaływań hydrodynamicznych krótkoczasowy współczynnik dyfuzji skaluje się jak $1/n$, gdzie n oznacza liczbę monomerów, z których zbudowany jest agregat. Oddziaływania hydrodynamiczne zmieniają tę zależność na $1/n^{1/3}$.

Pokazane zostało, że agregaty, których wnętrza mogą się reorganizować, raczej nie rozrywają się w przepływie. Zmiana tempa agregacji w miarę wzrostu przepływu wynika z charakterystycznego czasu oczekiwania na przybycie nowej cząstki i czasu jaki należy czekać na oderwanie się cząstki od agregatu. Tempa te mają inną zmienność wraz ze wzrostem tempa ścinania. W rezultacie istnieje optymalne tempo przepływu ścinającego w którym układ agreguje najszybciej.

5.3 Wpływ przepływu ścinającego na agregację

Przepływ ścinający modyfikuje proces agregacji zarówno na poziomie morfologii agregatów jak i dynamiki ich powstawania. Morfologia agregatów zależy od charakteru koloidu. Z jednej strony są koloidy, które mają potencjał typu DLVO odpychający na dużych odległościach a przyciągający na małych o bardzo głębokiej studni potencjału (setki razy silniejszy od energii fluktuacji termicznych), który realizowany jest na przykład przez kule z lateksu lub polistyrenu zawieszony w wodzie. Agregaty utworzone z takich cząstek mają sztywną strukturę o wymiarach fraktalnych mniejszych niż 3, które mogą być rozrywane przez silny przepływ, a włożone do umiarkowanego przepływu zmieniają swoją strukturę na bardziej kompaktową - o większym wymiarze fraktalnym. Z drugiej strony są układy cząstek, które oddziałują ze sobą słabo (kilka $k_B T$) realizowane przez niespecyficznie oddziałujące białka. Agregaty takie przybierają kształt na ogół globularny a przepływ utrzuca ten kształt. Zachowują się one bardziej jak krople niż ciała stałe. Ich wewnętrzna struktura wciąż się reorganizuje, a cząstki są gęsto upakowane. Wymiar fraktalny agregatów słabo oddziałujących cząstek jest zbliżony do 3.

Dynamika agregacji zmienia się także w zależności od charakteru oddziaływań. Na ogół przepływ do pewnego stopnia przyspiesza agregację jednak jeśli jest zbyt duży, cząstki słabo i silnie oddziałujące zachowują się inaczej. Cząstki silnie oddziałujące tworzą agregaty, których wielkość ograniczona jest przez ich wytrzymałość mechaniczną. Cząstki słabo oddziałujące

nie agregują, a jeśli już zaczynają agregować, to przepływ nie ogranicza ich rozmiaru.

Agregacja cząstek o słabym oddziaływaniu przebiega podobnie niezależnie od tego czy monomery są sferyczne czy też mają wydłużony kształt. Agregaty stają się sferyczne lub w kształcie spłaszczonych sferoid o najmniejszym wymiarze w kierunku wirowości przepływu. Oznacza to, że dla osiągnięcia kształtów, które nie są sferyczne niezbędne są oddziaływania specyficzne, które zapewnią pożądany kształt [153]. W przypadku β -amyloidów wiadome jest, że przed pojawieniem się fibryli pojawiają się oligomery, w których monomery przebywają dostatecznie długo by powstały specyficzne wiązania, które budują struktury β [57]. Dopiero one budują fibryle.

Przyspieszenie agregacji przez przepływ ścinający zaobserwowane w symulacjach, w zależności od tempa ścinania, podlega takiemu samemu zachowaniu dla niespecyficznemu oddziaływającym kul, jak dla tworzących się fibryli zaobserwowane eksperymentalnie. Bardzo mały przepływ przyspiesza agregację w stopniu znikomym, następnie występuje faza liniowego przyspieszenia aż wreszcie agregaty i fibryle przestają się tworzyć [44]. Prawidłowość ta jest istotnym argumentem, że w procesie fibrylogenezy nie występuje proces samo-zasiewania, który postulowany jest na podstawie doświadczeń [154] jak i zaproponowany został do modelowania tworzenia się fibryli na poziomie równań M (prawa działania mas) [122]. Proces ma polegać na tworzeniu się fibryli, które następnie rozpadają się i służą jako jądra agregacji dla kolejnych fibryli. Współczynniki odczytane przez Knowlesa i innych [122] na podstawie pracy Hill i innych [44] nie dają w efekcie liniowej zależności tempa agregacji od siły przepływu zaobserwowanej w eksperymencie. Kolejnym argumentem przeciwko jest wyjątkowa mechaniczna trwałość fibryli. Jest mało prawdopodobne by rozpadały się czy to ze względu na stosowane przepływy czy w skutek fluktuacji termicznych. Co więcej, gdyby tak rzeczywiście było tempo wzrostu fluorescencji powinno mieć charakter nie liniowy a wykładniczy, gdyż przyrost liczby fibryli N_f powinien być proporcjonalny do liczby fibryli

$$\frac{dN_f}{dt} = C_1 N_f \quad \rightarrow \quad N_f(t) = C_2 \exp [C_1 t]. \quad (5.1)$$

Przeciwko tezie o samo-zasiewaniu świadczą także eksperymenty na α -synukleinie [46]. Zawieszona była cyklami przepuszczana przez membranę, gdzie doświadczała przepływu ścinającego. Przyrost fluorescencji ThT był proporcjonalny do liczby przepłynięć przez membranę a więc do czasu, który zawieszona spędza w przepływie.

Ograniczenie wzrostu fibryli można wyjaśnić bez argumentów o łamaniu się fibryli. Nawet bardzo długie fibryle w eksperymentach są rozmieszczone w przestrzeni równomiernie jeśli chodzi o kierunek osi fibryla (patrz rozdział 1.6.2). Gdy fibryl jest dostatecznie długi liczba Pe na jego końcach ma dużo wyższą wartość, ponieważ liniowy wymiar fibryla jest bardzo duży. Oznacza to, że słabo oddziałujące cząstki nie zdążą się „przebudować” i dołączyć do fibryla nim przepływ nie uniesie ich ze sobą.

Większość eksperymentów badających tempo powstawania fibryli to eksperymenty fluorescencyjne z wykorzystaniem ThT. Mierzona jest fluorescencja przyłączony do fibryli cząsteczek ThT a nie samych fibryli. Możliwe, że takie eksperymenty nie są dobrą miarą tempa tworzenia się fibryli, ponieważ to właśnie dynamika przyczepiania się molekuł do gotowych już fibryli jest decydująca dla pomiarów. Taką właśnie dynamikę niespecyficznego przyłączania się do istniejących już fibryli bardzo dobrze modeluje rozważany w niniejszej rozprawie proces agregacji.

Dodatek A

Gęstości sił indukowanych

Cząstka sferyczna o promieniu a w płynie o lepkości μ , na którą działa siła \mathbf{F} , zgodnie z prawem Stokesa [155] porusza się z prędkością

$$\mathbf{U} = \frac{\mathcal{F}}{6\pi\mu a}. \quad (\text{A.1})$$

Na cząstce obowiązują warunki przylegania a zatem

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{U}, \quad \mathbf{r} \in S, \quad (\text{A.2})$$

gdzie S oznacza powierzchnię cząstki a $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ jest polem prędkości w płynie. Płyn musi spełniać warunki brzegowe na cząstce. W celu uproszczenia rozwiązania wprowadza się konstrukcję sił indukowanych. Zamiast rozważać stałą cząstkę w płynie, można zastąpić cząstkę płynem oraz rozkładem sił indukowanych tak, aby przepływ w miejscu gdzie znajdowała się granica cząstki i płynu był dokładnie taki sam jak gdyby znajdowała się tam cząstka [156, 69, 70].

W następujących wyprowadzeniach, dla klarowności rozumowania, będę używał podwójnej notacji: wektorowej i z greckimi indeksami, które oznaczają współrzędne kartezjańskie. Wybór rozkładu gęstości sił indukowanych \mathbf{f} nie jest jednoznaczny. Dla twardych kul z warunkiem brzegowym przylegania wygodnie używać jest rozkładu, który skoncentrowany jest na powierzchni sfery

$$\mathbf{f} = -\delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - a) \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}. \quad (\text{A.3a})$$

$$[\mathbf{f}]_{\alpha} = -\delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - a) [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})]_{\alpha\beta} [\mathbf{n}]_{\beta}. \quad (\text{A.3b})$$

A.1 Gęstość sił indukowanych związana z siłą zewnętrzną działającą na cząstkę

Pole prędkości, które wytwarza sfera poruszająca się z prędkością \mathbf{U} pod wpływem siły $\mathcal{F} = 6\pi\mu a\mathbf{U}$ jest postaci

$$\mathbf{v}(\boldsymbol{\rho}) = \left(1 + \frac{a^2}{6}\nabla^2\right) \mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}) \cdot \mathcal{F}. \quad (\text{A.4a})$$

$$[\mathbf{v}(\boldsymbol{\rho})]_{\alpha} = \left[\left(1 + \frac{a^2}{6}\nabla^2\right) \mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}) \right]_{\alpha\beta} [\mathcal{F}]_{\beta}. \quad (\text{A.4b})$$

W powyższym równaniu $\boldsymbol{\rho}$ jest odległością od środka sfery. Należy wyznaczyć tensor naprężeń w płynie wokół sfery. Wprowadzony zostanie operator pomocniczy

$$\boldsymbol{\nu} = \nabla \left(1 + \frac{a^2}{6}\nabla^2\right) \mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}) \quad (\text{A.5a})$$

$$\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} = \partial_\alpha \left[\left(1 + \frac{a^2}{6} \nabla^2 \right) \mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}) \right]_{\beta\gamma}. \quad (\text{A.5b})$$

Następnie tensor naprężeń można zapisać jako

$$\boldsymbol{\sigma} = \eta \left(\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}} + [\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}]^\text{T} \right) - \boldsymbol{\mathcal{W}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}} \quad (\text{A.6a})$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \eta (\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{F}_\gamma + \mathcal{V}_{\beta\alpha\gamma} \mathcal{F}_\gamma) - \mathcal{W}_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{F}_\gamma. \quad (\text{A.6b})$$

W powyższych równaniach związany z wkładem ciśnieniowym do tensora naprężeń tensor trzeciego rzędu $\boldsymbol{\mathcal{W}}$ jest postaci

$$\boldsymbol{\mathcal{W}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}} = \delta p = \frac{1}{8\pi\eta} \boldsymbol{\delta} \left(\frac{2\eta\hat{\boldsymbol{\rho}}}{\rho^2} + \mathcal{P}^\infty \right) \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}} \quad (\text{A.7a})$$

$$\mathcal{W}_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{F}_\gamma = \delta_{\alpha\beta} p = \frac{1}{8\pi\eta} \delta_{\alpha\beta} \left(\frac{2\eta\hat{\rho}_\gamma}{\rho^2} + \mathcal{P}_\gamma^\infty \right) \mathcal{F}_\gamma \quad (\text{A.7b})$$

Wektorowa część sił indukowanych jest postaci

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} = \eta \left(\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}} + [\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}]^\text{T} \right) \cdot \mathbf{n} - (\boldsymbol{\mathcal{W}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}) \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A.8a})$$

$$\sigma_{\alpha\beta} n_\beta = \eta (\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{F}_\gamma n_\beta + \mathcal{V}_{\beta\alpha\gamma} \mathcal{F}_\gamma n_\beta) - \mathcal{W}_{\alpha\beta\gamma} n_\beta \mathcal{F}_\gamma \quad (\text{A.8b})$$

Następnie po zróżniczkowaniu i uproszczeniu tensora $\boldsymbol{\mathcal{V}}$

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} &= \partial_\alpha \left(1 + \frac{a^2}{6} \partial_\chi \partial_\chi \right) \frac{1}{8\pi\eta\rho} (\delta_{\beta\gamma} + \hat{\rho}_\beta \hat{\rho}_\gamma) \\ &= \frac{1}{8\pi\eta} \left[\frac{1}{\rho^2} (-\delta_{\beta\gamma} \hat{\rho}_\alpha + \delta_{\alpha\beta} \hat{\rho}_\gamma + \delta_{\alpha\gamma} \hat{\rho}_\beta - 3\hat{\rho}_\alpha \hat{\rho}_\beta \hat{\rho}_\gamma) - \frac{a^2}{\rho^4} (\delta_{\beta\gamma} \hat{\rho}_\alpha + \delta_{\alpha\beta} \hat{\rho}_\gamma + \delta_{\alpha\gamma} \hat{\rho}_\beta - 5\hat{\rho}_\alpha \hat{\rho}_\beta \hat{\rho}_\gamma) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Na powierzchni sfery $|\boldsymbol{\rho}| = a$ więc

$$\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma}|_{\rho \in S} = -\frac{1}{4\pi\eta a^2} (\hat{\rho}_\alpha \delta_{\beta\gamma} - \hat{\rho}_\alpha \hat{\rho}_\beta \hat{\rho}_\gamma). \quad (\text{A.10})$$

$$\mathcal{W}_{\alpha\beta\gamma}|_{\rho \in S} = \frac{1}{8\pi\eta a^2} (2\eta \delta_{\alpha\beta} \hat{\rho}_\gamma + \delta_{\alpha\beta} \mathcal{P}_\gamma^\infty) \quad (\text{A.11})$$

Wektor normalny do powierzchni $\mathbf{n} = \hat{\boldsymbol{\rho}}$, więc

$$\boldsymbol{\sigma}|_{\rho \in S} \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}} = \eta \left(\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}} + [\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}]^\text{T} \right) \Big|_{\rho \in S} \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}} - (\boldsymbol{\mathcal{W}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}) \Big|_{\rho \in S} \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}}. \quad (\text{A.12})$$

Podstawiając postać tensora $\boldsymbol{\mathcal{V}}$ można przepisać jako

$$\eta \left(\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}} + [\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}]^\text{T} \right) \Big|_{\rho \in S} \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}} = -\frac{1}{4\pi a^2} (\mathbf{1} - \hat{\boldsymbol{\rho}} \hat{\boldsymbol{\rho}}) \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}} \quad (\text{A.13a})$$

$$\eta (\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{F}_\gamma + \mathcal{V}_{\beta\alpha\gamma} \mathcal{F}_\gamma) \Big|_{\rho \in S} \hat{\rho}_\beta = -\frac{1}{4\pi a^2} (\delta_{\alpha\gamma} - \hat{\rho}_\alpha \hat{\rho}_\gamma) \mathcal{F}_\gamma \quad (\text{A.13b})$$

natomiast tensora $\boldsymbol{\mathcal{W}}$ jako

$$(\boldsymbol{\mathcal{W}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}) \Big|_{\rho \in S} \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}} = \frac{1}{8\pi\eta a^2} (2\eta \hat{\boldsymbol{\rho}} \hat{\boldsymbol{\rho}} + \hat{\boldsymbol{\rho}} \mathcal{P}^\infty) \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}} \quad (\text{A.14a})$$

$$(\mathcal{W}_{\alpha\beta\gamma}\mathcal{F}_\gamma)|_{\rho\in S}\hat{\rho}_\beta = \frac{1}{8\pi\eta a^2} \left(2\eta\hat{\rho}_\alpha\hat{\rho}_\gamma + \hat{\rho}_\beta\mathcal{P}_\gamma^\infty \right) \mathcal{F}_\gamma \quad (\text{A.14b})$$

Dodając wkład prędkościowy i ciśnieniowy otrzymuje się tensor naprężeń na powierzchni kuli postaci

$$\boldsymbol{\sigma}|_{\rho\in S} \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}} = -\frac{1}{4\pi a^2} \mathbf{1} - \frac{1}{8\pi\eta a^2} \hat{\boldsymbol{\rho}}\mathcal{P}^\infty \quad (\text{A.15})$$

Wyznaczone zostaną wkłady do całki od ciśnienia i od siły. Wkład od ciśnienia zewnętrznego \mathcal{P}^∞ wynosi

$$\int_S \hat{\boldsymbol{\rho}}\mathcal{P}^\infty dA = \int_S \hat{\boldsymbol{\rho}}\mathcal{P}^\infty a^2 \sin\theta d\phi d\theta = 0. \quad (\text{A.16})$$

Wynika to z bezpośredniego obliczenia dla każdej składowej. Ostatecznie zostaje wkład od delty i gęstość sił indukowanych na sferze przez zewnętrzną siłę można zapisać jako

$$\mathbf{f} = \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - a) \frac{1}{4\pi a^2} \mathbf{1} \cdot \mathcal{F}. \quad (\text{A.17})$$

Wtedy całkowita siła działająca na sferę dla obliczonego tensora naprężeń wynosi

$$\int_S \mathbf{f} dA = \mathcal{F} \quad (\text{A.18})$$

A.2 Gęstość sił indukowanych związana z zewnętrznym momentem siły działającym na cząstkę

Wyznaczona zostanie gęstość sił pochodząca od cząstki rotującej pod wpływem momentu sił $\boldsymbol{\mathcal{T}}$ w spoczywającej cieczy. Prędkość obrotowa cząstki wynosi $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\mathcal{T}}/(8\pi\eta a^3)$ a pole prędkości wokół niej [14]

$$\mathbf{v}(\boldsymbol{\rho}) = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\rho} \frac{a^3}{\rho^3} = \frac{a^3}{\rho^3} (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\rho}) \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (\text{A.19a})$$

$$[\mathbf{v}(\boldsymbol{\rho})]_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \omega_\beta \rho_\gamma \frac{a^3}{\rho^3} \quad (\text{A.19b})$$

Podobnie jak poprzednio wprowadzony zostanie pomocniczy operator

$$\boldsymbol{\mathcal{V}} = \nabla \left(\frac{a^3}{\rho^3} (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\rho}) \right) \quad (\text{A.20a})$$

$$\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} = \partial_\alpha \left(\epsilon_{\beta\gamma\delta} \rho_\delta \frac{a^3}{\rho^3} \right). \quad (\text{A.20b})$$

W przypadku przepływu spowodowanego punktowym momentem siły wkład ciśnieniowy do tensora naprężeń jest stały. Aby się o tym przekonać należy rozwiązać ze względu na ciśnienie równanie Stokesa (patrz równanie 1.16) podstawiając pole prędkości z równania A.19a. Okazuje się, że

$$\nabla^2 \mathbf{v} = 0 \quad (\text{A.21})$$

więc $\nabla p = 0$ a zatem ciśnienie jest stałe. Całkowity tensor naprężeń można zapisać jako

$$\boldsymbol{\sigma} = \eta \left(\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\omega} + [\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\omega}]^T \right) - p \mathbf{1} \quad (\text{A.22a})$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \eta (\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} \omega_\gamma + \mathcal{V}_{\beta\alpha\gamma} \omega_\gamma) - p \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{A.22b})$$

Część pochodząca od ciśnienia można zaniedbać, ponieważ nie będzie od niej wkładu po całkowaniu po sferze. Następnie

$$\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} = \partial_\alpha \left(\epsilon_{\beta\gamma\delta} \rho_\delta \frac{a^3}{\rho^3} \right) = -3 \frac{a^3}{\rho^5} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \rho_\delta \rho_\alpha + \frac{a^3}{\rho^3} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \quad (\text{A.23})$$

Na powierzchni sfery

$$\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma}|_{\rho \in S} = -3 \epsilon_{\beta\gamma\delta} \hat{\rho}_\delta \hat{\rho}_\alpha + \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \quad (\text{A.24})$$

Wektor normalny do powierzchni $\mathbf{n} = \hat{\rho}$, więc

$$\boldsymbol{\sigma}|_{\rho \in S} \cdot \hat{\rho} = \eta \left(\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\omega} + [\boldsymbol{\mathcal{V}} \cdot \boldsymbol{\omega}]^T \right) \Big|_{\rho \in S} \cdot \hat{\rho} = -3\eta (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\rho}) \quad (\text{A.25a})$$

$$\eta (\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma} + \mathcal{V}_{\beta\alpha\gamma}) \Big|_{\rho \in S} \hat{\rho}_\beta = -3\eta \hat{\rho}_\alpha \epsilon_{\beta\gamma\delta} \hat{\rho}_\beta \hat{\rho}_\delta - 3\eta \epsilon_{\alpha\gamma\delta} \hat{\rho}_\delta = -3\eta \epsilon_{\alpha\gamma\delta} \hat{\rho}_\delta \quad (\text{A.25b})$$

W ostatnim równaniu pierwszy człon znika ponieważ zwięzane są dwa indeksy tensora antysymetrycznego z tensorem symetrycznym. Ostatecznie gęstość sił indukowanych na sferze przez zewnętrzną siłę można zapisać jako

$$\mathbf{f} = \delta (|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - a) \frac{3}{8\pi a^3} (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\rho}) \cdot \boldsymbol{\mathcal{T}}. \quad (\text{A.26})$$

A.3 Gęstość sił indukowanych pochodząca od przepływu zewnętrznego

Pozostało wyznaczyć gęstość sił indukowanych na cząstce w przepływie zewnętrznym. W poniższym wyprowadzeniu pominięty zostanie dolny indeks ∞ przy \mathbf{E}_∞ w rachunkach w konwencji sumacyjnej, żeby wyprowadzenia były klarowne. Zmiana pola prędkości wokół kuli w przepływie zewnętrznym [14], którą wywołuje obecność kuli w centrum układu współrzędnych, wynosi

$$\mathbf{v}(\boldsymbol{\rho}) = \mathbf{E}_\infty \cdot \boldsymbol{\rho} + \frac{20}{3} \pi \eta a^3 (\mathbf{E}_\infty \cdot \nabla) \cdot \left(1 + \frac{a^2}{10} \nabla^2 \right) \mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}) \quad (\text{A.27a})$$

$$[\mathbf{v}(\boldsymbol{\rho})]_\alpha = \delta_{\alpha\beta} \rho_\gamma E_{\beta\gamma} + \frac{5}{6} a^3 E_{\beta\gamma} \partial_\gamma \left(1 + \frac{a^2}{10} \partial_\chi \partial_\chi \right) \left(\frac{1}{\rho} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{\rho^3} \rho_\alpha \rho_\beta \right) \quad (\text{A.27b})$$

pierwsze równanie można w postaci wektorowej przepisać w następującej postaci

$$\mathbf{v}(\boldsymbol{\rho}) = \mathbf{1}\boldsymbol{\rho} : \mathbf{E}_\infty + \frac{20}{3} \pi \eta a^3 \left[\left(1 + \frac{a^2}{10} \nabla^2 \right) \mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}) \overleftarrow{\nabla} \right] : \mathbf{E}_\infty \quad (\text{A.27c})$$

Pole ciśnienia, które jest związane z tym przepływem można obliczyć z równania Stokesa i wynosi ono

$$p = \frac{5}{6} a^3 \eta \left(\frac{2}{\rho^3} \mathbf{1} - \frac{6}{\rho^3} \hat{\rho} \hat{\rho} + \mathbf{P}^0 \right) : \mathbf{E}^\infty, \quad (\text{A.28a})$$

$$p = \frac{5}{6} a^3 \eta \left(\frac{2}{\rho^3} \delta_{\gamma\delta} - \frac{6}{\rho^3} \hat{\rho}_\gamma \hat{\rho}_\delta + P_{\gamma\delta}^0 \right) : E_{\gamma\delta}, \quad (\text{A.28b})$$

gdzie \mathbf{P}^0 jest stałym tensorem drugiego rzędu. Jak poprzednio wprowadzony zostanie pomocniczy operator związany z polem prędkości

$$\boldsymbol{\mathcal{V}} = \nabla \left(\frac{20}{3} \pi \eta a^3 \left[\left(1 + \frac{a^2}{10} \nabla^2 \right) \mathbf{T}_0(\boldsymbol{\rho}) \overleftarrow{\nabla} \right] \right) \quad (\text{A.29a})$$

$$\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{5}{6}a^3\partial_\alpha\partial_\delta \left(1 + \frac{a^2}{10}\partial_\chi\partial_\chi\right) \left(\frac{1}{\rho}\delta_{\beta\gamma} + \frac{1}{\rho^3}\rho_\beta\rho_\gamma\right). \quad (\text{A.29b})$$

oraz pomocniczy operator związany z polem ciśnienia

$$\mathcal{W} = \frac{5}{6}a^3\eta\mathbf{1} \left(\frac{2}{\rho^3}\mathbf{1} - \frac{6}{\rho^3}\hat{\rho}\hat{\rho} + \mathbf{P}^0\right), \quad (\text{A.30a})$$

$$\mathcal{W}_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{5}{6}a^3\eta \left(\frac{2}{\rho^3}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} - \frac{6}{\rho^3}\delta_{\alpha\beta}\hat{\rho}_\gamma\hat{\rho}_\delta + \delta_{\alpha\beta}P_{\gamma\delta}^0\right). \quad (\text{A.30b})$$

Wtedy tensor naprężeń można zapisać jako

$$\boldsymbol{\sigma} = \overline{\boldsymbol{\delta\delta}} : \mathbf{E}_\infty + [\overline{\boldsymbol{\delta\delta}} : \mathbf{E}_\infty]^\text{T} + \eta \left(\boldsymbol{\nu} : \mathbf{E}_\infty + [\boldsymbol{\nu} : \mathbf{E}_\infty]^\text{T}\right) - \mathcal{W} : \mathbf{E}_\infty \quad (\text{A.31a})$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}E_{\gamma\delta} + \delta_{\beta\delta}\delta_{\alpha\gamma}E_{\gamma\delta} + \eta (\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma\delta}E_{\gamma\delta} + \mathcal{V}_{\beta\alpha\gamma\delta}E_{\gamma\delta}) - \mathcal{W}_{\alpha\beta\gamma\delta}E_{\gamma\delta} \quad (\text{A.31b})$$

Operator związany z przepływem jest postaci

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma\delta} = & \frac{5}{6}a^3 \left[\left(-\frac{1}{\rho^3} - \frac{3a^2}{5\rho^5}\right) \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} + \left(\frac{3}{\rho^5} + 3\frac{a^2}{\rho^7}\right) \rho_\alpha\rho_\delta\delta_{\beta\gamma} \right. \\ & + \left(15\frac{1}{\rho^7} - 21\frac{a^2}{\rho^9}\right) \rho_\delta\rho_\alpha\rho_\beta\rho_\gamma + \left(\frac{1}{\rho^3} - \frac{3a^2}{5\rho^5}\right) (\delta_{\delta\beta}\delta_{\gamma\alpha} + \delta_{\delta\gamma}\delta_{\beta\alpha}) \\ & \left. + \left(-\frac{3}{\rho^5} + 3\frac{a^2}{\rho^7}\right) (\rho_\alpha\rho_\gamma\delta_{\delta\beta} + \rho_\alpha\rho_\beta\delta_{\delta\gamma} + \rho_\beta\rho_\gamma\delta_{\delta\alpha} + \rho_\delta\rho_\gamma\delta_{\alpha\beta} + \rho_\delta\rho_\beta\delta_{\alpha\gamma}) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Na sferze tensor związany z przepływem redukuje się do

$$\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma\delta}|_{\rho\in S} = \frac{5}{6} \left[-\frac{8}{5}\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} + 6\hat{\rho}_\alpha\hat{\rho}_\delta\delta_{\beta\gamma} - 6\hat{\rho}_\delta\hat{\rho}_\alpha\hat{\rho}_\beta\hat{\rho}_\gamma + \frac{2}{5}(\delta_{\delta\beta}\delta_{\gamma\alpha} + \delta_{\delta\gamma}\delta_{\beta\alpha}) \right], \quad (\text{A.33})$$

natomiast tensor związany z ciśnieniem

$$\mathcal{W}_{\alpha\beta\gamma\delta}|_{\rho\in S} = \frac{5}{6}\eta \left(2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} - 6\delta_{\alpha\beta}\hat{\rho}_\gamma\hat{\rho}_\delta + a^3\delta_{\alpha\beta}P_{\gamma\delta}^0\right). \quad (\text{A.34})$$

Po zważeniu z wektorem normalnym do powierzchni sfery

$$\boldsymbol{\sigma}|_{\rho\in S} \cdot \hat{\rho} = \left\{ \left(\overline{\boldsymbol{\delta\delta}} : \mathbf{E}_\infty + [\overline{\boldsymbol{\delta\delta}} : \mathbf{E}_\infty]^\text{T}\right) + \eta \left(\boldsymbol{\nu} : \mathbf{E}_\infty + [\boldsymbol{\nu} : \mathbf{E}_\infty]^\text{T}\right) - (\mathcal{W} : \mathbf{E}_\infty) \right\} \Big|_{\rho\in S} \cdot \hat{\rho} \quad (\text{A.35a})$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}\hat{\rho}_\beta &= (\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}E_{\gamma\delta} + \delta_{\beta\delta}\delta_{\alpha\gamma}E_{\gamma\delta})\hat{\rho}_\beta + \eta (\mathcal{V}_{\alpha\beta\gamma\delta}E_{\gamma\delta} + \mathcal{V}_{\beta\alpha\gamma\delta}E_{\gamma\delta})\hat{\rho}_\beta - \mathcal{W}_{\alpha\beta\gamma\delta}E_{\gamma\delta}\hat{\rho}_\beta \\ &= [\delta_{\alpha\delta}\hat{\rho}_\gamma + \delta_{\alpha\gamma}\hat{\rho}_\delta]E_{\gamma\delta} \\ &+ \frac{5}{6} \left[-\frac{6}{5}\delta_{\alpha\delta}\hat{\rho}_\gamma + \frac{24}{5}\delta_{\gamma\alpha}\hat{\rho}_\delta + \frac{4}{5}\delta_{\gamma\delta}\hat{\rho}_\alpha - 6\hat{\rho}_\alpha\hat{\rho}_\delta\hat{\rho}_\gamma \right] E_{\gamma\delta} \\ &- \frac{5}{6}\eta \left[2\hat{\rho}_\alpha\delta_{\gamma\delta} - 6\hat{\rho}_\alpha\hat{\rho}_\gamma\hat{\rho}_\delta + a^3\hat{\rho}_\alpha P_{\gamma\delta}^0 \right] E_{\gamma\delta} \end{aligned} \quad (\text{A.35b})$$

Pierwsze dwa człony po zważeniu z symetrycznym tensorem dają ten sam wynik

$$\delta_{\alpha\delta}\hat{\rho}_\gamma E_{\gamma\delta} = E_{\gamma\alpha}\hat{\rho}_\gamma = E_{\alpha\gamma}\hat{\rho}_\gamma = E_{\alpha\delta}\hat{\rho}_\delta = \delta_{\gamma\alpha}\hat{\rho}_\delta E_{\gamma\delta} \quad (\text{A.36})$$

Człon zawierające $\delta_{\gamma\delta}$ po zwężeniu z tensorem bezśladowym dają 0

$$\delta_{\gamma\delta}\hat{\rho}_\alpha E_{\delta\gamma} = \rho_\alpha E_{\gamma\gamma} = 0 \quad (\text{A.37})$$

Ostatni człon zawierający wkład od stałego ciśnienia $a^3\hat{\rho}_\alpha P_{\gamma\delta}^0$ daje 0 po uśrednieniu po sferze. Ostatecznie otrzymuje się

$$\boldsymbol{\sigma}|_{\rho \in S} \cdot \hat{\boldsymbol{\rho}} = 5\eta \mathbf{1}\hat{\boldsymbol{\rho}} : \mathbf{E}_\infty \quad (\text{A.38a})$$

$$\sigma_{\alpha\beta}\hat{\rho}_\beta = 5\eta\delta_{\alpha\delta}\hat{\rho}_\gamma : E_{\gamma\delta} \quad (\text{A.38b})$$

Zatem całkowita gęstość sił indukowanych na powierzchni sfery pochodząca od przepływu liniowego wynosi

$$\mathbf{f} = -5\eta\delta (|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - a) (\mathbf{1}\hat{\boldsymbol{\rho}}) : \mathbf{E}_\infty \quad (\text{A.39})$$

Dodatek B

Metoda całkowania gęstości sił indukowanych po powierzchni kuli

Część niżej zaprezentowanego obliczenia zostało opublikowane jako suplement do artykułu, którego autor dysertacji jest współautorem [62]. Dla klarowności procedura całkowania gęstości sił indukowanych po powierzchni kuli i , która znajduje się w przepływie wytworzonym przez kulę j , zostanie zademonstrowana dla kul o identycznym promieniu $a_i = a_j = a$. Wykonanie całkowania dla kul o różnych promieniach jest analogiczne. Położenie dwóch kul i oraz j oraz notacja zaprezentowana jest na rysunku B.1. Oś z wybrana jest w kierunku wektora $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ łączącego środki kul (łącznicy). Zmienna \mathbf{r}_i jest wektorem położenia względem środka kuli i natomiast \mathbf{r}' - wektorem położenia względem środka kuli j . Zostaną wykonane obliczenia dla równania (2.10).

Najpierw pokazana zostanie równoważność całkowego i różniczkowego wzoru na pole prędkości wokół cząstki, na którą działa siła \mathcal{F} (równanie (2.6)). Całka będzie obliczona po sferze j . Ze względu na symetrię problemu układ współrzędnych zostanie wybrany tak, by punkt, w którym obliczona będzie prędkość płynu znajdował się na osi z . Wtedy wektor łączący środek kuli j z wybranym punktem można zapisać jako $\mathbf{R}' = (0, 0, R_z)$. Wektor łączący środek kuli j z jej powierzchnią $\mathbf{R}'' = a(\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$. W rezultacie wektor łączący element powierzchni kuli z wybranym punktem wynosi $\mathbf{R} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}''$. Jego długość wynosi $R = (R_z^2 - 2aR_z \cos\theta + a^2)^{1/2}$. Całka

$$\frac{1}{32\pi^2\eta a^2} a^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left[\frac{\mathbf{1}}{R} + \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^3} \right] \quad (\text{B.1})$$

może zostać obliczona bezpośrednio. Wynik będzie różnił się zależnie od stosunku R_z i a . Pierwszy wyraz dla $R_z \leq a$

$$\frac{1}{32\pi^2\eta a^2} a^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{\mathbf{1}}{R} = \frac{\mathbf{1}}{8\pi\eta a}, \quad (\text{B.2})$$

natomiast dla $R_z > a$

$$\frac{1}{32\pi^2\eta a^2} a^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{\mathbf{1}}{R} = \frac{\mathbf{1}}{8\pi\eta} \frac{a}{R_z}. \quad (\text{B.3})$$

Ze względu na całkowanie po kącie ϕ uproszczą się wszystkie wyrazy poza diagonalą macierzy $\mathbf{R}\mathbf{R}$. W rezultacie po wykonaniu całkowania otrzyma się dla $R_z \leq a$

$$\frac{1}{32\pi^2\eta a^2} a^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^3} = \frac{\mathbf{1}}{8\pi\eta a} \frac{1}{3}, \quad (\text{B.4})$$

a dla $R_z > a$

$$\frac{1}{32\pi^2\eta a^2} a^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^3} = \frac{1}{8\pi\eta} \left(\mathbf{1} \frac{\pi a^2}{3R_z^3} + \left(\frac{1}{R_z} - \frac{a^2}{R_z^3} \right) \frac{\mathbf{R}'\mathbf{R}'}{R'^2} \right). \quad (\text{B.5})$$

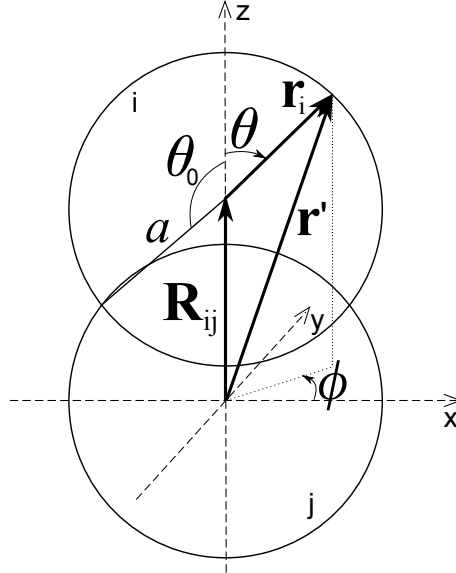
Wzór całkowy pozwala otrzymać wynik w dwóch przypadkach: gdy $R' > a$ i gdy $R' \leq a$. W przypadku wzoru różniczkowego, który obowiązuje jedynie dla $R' > a$ również niezbędne jest wykonanie bezpośredniego obliczenia

$$\frac{1}{8\pi\eta} \left(1 + \frac{a}{6} \nabla^2 \right) \left[\frac{\mathbf{1}}{R'} + \frac{\mathbf{R}'\mathbf{R}'}{R'^3} \right] = \frac{1}{8\pi\eta R'} \left(\mathbf{1} + \frac{\mathbf{R}'\mathbf{R}'}{R'^2} + \frac{a^2}{3R'^2} \mathbf{1} - \frac{a^2}{R'^4} \mathbf{R}'\mathbf{R}' \right). \quad (\text{B.6})$$

Porównując wyniki otrzymuje się dowód równoważności postaci całkowej i różniczkowej. Następnie obliczony zostanie postać macierzy mobilności. Całkę,

$$\mathbf{u}^t(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{1}{4\pi a^2} \int_{S_i} \mathbf{v}_0^t(\mathbf{r}') d\sigma_i. \quad (\text{B.7})$$

wykonuje się po powierzchni kuli i , zatem \mathbf{r}_i wyrażony jest we współrzędnych sferycznych



Rysunek B.1: Położenie osi oraz notacja dla obliczenia całek w przypadku przekrywających się kul.

(r, θ, ϕ) związanych z kulą i co prowadzi do

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} = \frac{1}{32\pi^2\eta} \int_0^{\theta_0} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{r'} \left[\left(1 + \frac{a^2}{3R'^2} \right) \mathbf{1} + \left(1 - \frac{a^2}{R'^2} \right) \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} \right] + \frac{1}{2\zeta^{tt}} \mathbf{1} \left(1 - \frac{R_{ij}}{2a} \right), \quad (\text{B.8})$$

gdzie θ_0 jest kątem południkowym przecięcia kul (patrz rysunek B.1), zdefiniowanym jako

$$\cos\theta_0 = -\frac{R_{ij}}{2a}. \quad (\text{B.9})$$

Wektor $\mathbf{r}' = \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{r}_i$ we współrzędnych kartezjańskich jest postaci

$$\mathbf{r}' = a \sin\theta \cos\phi \hat{\mathbf{e}}_x + a \sin\theta \sin\phi \hat{\mathbf{e}}_y + (R_{ij} + a \cos\theta) \hat{\mathbf{e}}_z, \quad R'^2 = R_{ij}^2 + 2R_{ij}a \cos\theta + a^2. \quad (\text{B.10})$$

Ostatni człon w (B.8) wynika z całkowania po $r \leq a$ wyrażenia (2.6) od θ_0 do π . Całki wzdłuż kątów równoleżnikowych (B.8) są łatwe do policzenia

$$\begin{aligned} \mu_{ij}^{tt} = & \frac{1}{\zeta^{tt}} \mathbf{1} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{R_{ij}}{2a} \right) + \frac{3}{8} \int_0^{\theta_0} d\theta \sin \theta \left(\frac{a}{r'} + \frac{a^3}{3R'^3} \right) + \frac{3}{16} \int_0^{\theta_0} d\theta \sin^3 \theta \left(\frac{a^3}{R'^3} - \frac{a^5}{R'^5} \right) \right] \\ & + \frac{3}{16\zeta^{tt}} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \int_0^{\theta_0} d\theta \sin \theta \left(\frac{a^3}{R'^3} - \frac{a^5}{R'^5} \right) \left[2 \left(\frac{R_{ij}}{a} + \cos \theta \right)^2 - \sin^2 \theta \right], \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

natomiast dla układu współrzędnych wybranego jak na rysunku (B.1)

$$\hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.12})$$

Obliczenie μ_{ij}^{tt} nie stanowi już żadnego kłopotu. W rezultacie

$$\int_0^{\theta_0} d\theta \frac{a \sin \theta}{\left(R_{ij}^2 + 2R_{ij}a \cos \theta + a^2 \right)^{1/2}} = 1, \quad (\text{B.13})$$

$$\int_0^{\theta_0} d\theta \frac{a^3 \sin \theta}{\left(R_{ij}^2 + 2R_{ij}a \cos \theta + a^2 \right)^{3/2}} = \frac{a}{R_{ij} + a}, \quad (\text{B.14})$$

$$\int_0^{\theta_0} d\theta \frac{a^3 \sin^3 \theta}{\left(R_{ij}^2 + 2R_{ij}a \cos \theta + a^2 \right)^{3/2}} = \frac{8a - 3R_{ij}}{12a}, \quad (\text{B.15})$$

$$\int_0^{\theta_0} d\theta \frac{a^5 \sin^3 \theta}{\left(R_{ij}^2 + 2R_{ij}a \cos \theta + a^2 \right)^{5/2}} = \frac{-R_{ij}^2 - R_{ij}a + 8a^2}{12a(R_{ij} + a)}, \quad (\text{B.16})$$

$$\int_0^{\theta_0} d\theta \frac{a \sin \theta (R_{ij} + a \cos \theta)^2}{\left(R_{ij}^2 + 2R_{ij}a \cos \theta + a^2 \right)^{3/2}} = \frac{3R_{ij} + 4a}{12a}, \quad (\text{B.17})$$

$$\int_0^{\theta_0} d\theta \frac{a^3 \sin \theta (R_{ij} + a \cos \theta)^2}{\left(R_{ij}^2 + 2R_{ij}a \cos \theta + a^2 \right)^{5/2}} = \frac{R_{ij}^2 + R_{ij}a + 4a^2}{12a(R_{ij} + a)}, \quad (\text{B.18})$$

i składowa tt translacyjno-translacyjna macierzy mobilności jest postaci

$$\mu_{ij}^{tt} = \frac{1}{\zeta^{tt}} \left[\left(1 - \frac{9R_{ij}}{32a} \right) \mathbf{1} + \frac{3R_{ij}}{32a} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right], \quad (\text{B.19})$$

jak w szczególnym przypadku (C.1) z równymi promieniami kul.

Dodatek C

Elementy macierzy mobilności

C.1 Elementy macierzy mobilności w nieskończonej przestrzeni

Poniżej zaprezentowane zostały elementy macierzy mobilności dla kul o różnych promieniach, które mogą się przekrywać. W poniższych wyrażeniach $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ wektorem odległości pomiędzy kulami (łącznicą), $a_>$ ($a_<$) oznacza promień mniejszej (większej) cząstki w parze i - j natomiast $\Theta(x)$ jest funkcją Heaviside'a.

Translacyjno-translacyjna część macierzy mobilności:

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} = \begin{cases} \left(\mathbf{1} + \frac{a_i^2 + a_j^2}{6} \nabla^2 \right) \mathbf{T}_0(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{1}{8\pi\eta R_{ij}} \left[\left(\mathbf{1} + \frac{a_i^2 + a_j^2}{3R_{ij}^2} \right) \mathbf{1} + \left(\mathbf{1} - \frac{a_i^2 + a_j^2}{R_{ij}^2} \right) \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right], & a_i + a_j < R_{ij} \\ \frac{1}{6\pi\eta a_i a_j} \left[\frac{16R_{ij}^3(a_i + a_j) - ((a_i - a_j)^2 + 3R_{ij}^2)^2}{32R_{ij}^3} \mathbf{1} + \frac{3((a_i - a_j)^2 - R_{ij}^2)^2}{32R_{ij}^3} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right], & a_> - a_< < R_{ij} \leq a_i + a_j \\ \frac{1}{6\pi\eta a_>} \mathbf{1} = \frac{1}{\zeta_{>}^{tt}} \mathbf{1}, & R_{ij} \leq a_> - a_< \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

Rotacyjno-rotacyjna część macierzy mobilności:

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{rr} = \begin{cases} -\frac{1}{4} \nabla^2 \mathbf{T}_0(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{1}{16\pi\eta R_{ij}^3} (3\hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} - \mathbf{1}), & a_i + a_j < R_{ij} \\ \frac{1}{8\pi\eta a_i^3 a_j^3} (\mathcal{A}_{ij} \mathbf{1} + \mathcal{B}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij}), & a_> - a_< < R_{ij} \leq a_i + a_j \\ \frac{1}{8\pi\eta a_>} \mathbf{1} = \frac{1}{\zeta_{>}^{rr}} \mathbf{1}, & R_{ij} \leq a_> - a_< \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

gdzie

$$\mathcal{A}_{ij} = \frac{5R_{ij}^6 - 27R_{ij}^4 (a_i^2 + a_j^2) + 32R_{ij}^3 (a_i^3 + a_j^3) - 9R_{ij}^2 (a_i^2 - a_j^2)^2 - (a_i - a_j)^4 (a_i^2 + 4a_j a_i + a_j^2)}{64R_{ij}^3},$$

oraz

$$\mathcal{B}_{ij} = \frac{3 \left((a_i - a_j)^2 - R_{ij}^2 \right)^2 (a_i^2 + 4a_j a_i + a_j^2 - R_{ij}^2)}{64R_{ij}^3}.$$

Rotacyjno-translacyjna część macierzy mobilności:

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{rt} = \begin{cases} \frac{1}{2} \nabla \times \left(\mathbf{1} + \frac{a_j^2}{6} \nabla^2 \right) \mathbf{T}_0(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{T}_0(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{1}{8\pi\eta R_{ij}^2} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij}, & a_i + a_j < R_{ij} \\ \frac{1}{16\pi\eta a_i^3 a_j} \frac{(a_i - a_j + R_{ij})^2 (a_j^2 + 2a_j(a_i + R_{ij}) - 3(a_i - R_{ij})^2)}{8R_{ij}^2} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij}, & a_> - a_< < R_{ij} \leq a_i + a_j \\ \theta(a_i - a_j) \frac{R_{ij}}{\zeta_i^{rr}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij}, & R_{ij} \leq a_> - a_< \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Ze względu na symetrię Lorentza [14], translacyjno-rotacyjna komponenta macierzy mobilności ma tę samą postać co $\boldsymbol{\mu}_{ij}^{rt}$ z zamienionymi promieniami a_i oraz a_j . Translacyjno-dipolowa część macierzy mobilności:

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{td} = \begin{cases} \frac{5}{6} a_j \left[-\frac{2(5a_i^2 a_j^2 + 3a_j^4)}{5R_{ij}^4} \mathbf{1} \hat{\mathbf{R}}_{ij} + \frac{a_j^2(5a_i^2 + 3a_j^2 - 3R_{ij}^2)}{R_{ij}^4} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right], & a_i + a_j < R_{ij} \\ \frac{5}{6} a_j \left[C_{ij} \mathbf{1} \hat{\mathbf{R}}_{ij} + D_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right], & a_> - a_< < R_{ij} \leq a_i + a_j \\ -\theta(a_j - a_i) R_{ij} \mathbf{1} \hat{\mathbf{R}}_{ij}, & R_{ij} \leq a_> - a_< \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

gdzie

$$C_{ij} = \frac{10R_{ij}^6 - 24a_i R_{ij}^5 - 15R_{ij}^4 (a_j - a_i)(a_j + a_i) + (a_j - a_i)^5 (a_i + 5a_j)}{40a_i a_j R_{ij}^4}, \quad (\text{C.5})$$

$$D_{ij} = \frac{\left((a_i - a_j)^2 - R_{ij}^2 \right)^2 \left((a_j - a_i)(a_i + 5a_j) + R_{ij}^2 \right)}{16a_i a_j R_{ij}^4}, \quad (\text{C.6})$$

Rotacyjno-dipolowa część macierzy mobilności:

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{rd} = \begin{cases} -\frac{5}{2} \left[\frac{a_j}{R_{ij}} \right]^3 \left(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right) \hat{\mathbf{R}}_{ij}, & a_i + a_j < R_{ij} \\ -\frac{5 \left((a_i - a_j)^2 - R_{ij}^2 \right)^2 \left(a_i^2 + 4a_i a_j + a_j^2 - R_{ij}^2 \right)}{64a_i^3 R_{ij}^3} \left(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right) \hat{\mathbf{R}}_{ij}, & a_> - a_< < R_{ij} \leq a_i + a_j \\ 0, & R_{ij} \leq a_> - a_< \end{cases} \quad (\text{C.7})$$

gdzie $[\mathbf{1} \hat{\mathbf{R}}_{ij}]_{\alpha\beta\gamma} = \delta_{\alpha\beta} [\hat{\mathbf{R}}_{ij}]_\gamma$.

C.2 Uniwersalne poprawki

Poniżej zebrane zostały wzory na uniwersalne poprawki do macierzy mobilności wprowadzone w rozdziale 2.3

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_{ij}^{tt} &= \Theta((a_i + a_j) - R_{ij}) \left\{ \right. \\ &+ \Theta(R_{ij} - (a_> - a_<)) \frac{1}{6\pi\eta a_i a_j} \left[\frac{16R_{ij}^3 (a_i + a_j) - \left((a_i - a_j)^2 + 3R_{ij}^2 \right)^2}{32R_{ij}^3} \mathbf{1} + \frac{3 \left((a_i - a_j)^2 - R_{ij}^2 \right)^2}{32R_{ij}^3} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right] \\ &+ \left. \Theta((a_> - a_<) - R_{ij}) \frac{1}{6\pi\eta a_>} - \mathbf{M}_{ij}^{tt} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_{ij}^{rr} &= \Theta((a_i + a_j) - R_{ij}) \left\{ \right. \\ &+ \Theta(R_{ij} - (a_> - a_<)) \frac{1}{8\pi\eta a_i^3 a_j^3} \left[\mathcal{A}_{ij} \mathbf{1} + \mathcal{B}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right] \\ &+ \left. \Theta((a_> - a_<) - R_{ij}) \frac{1}{8\pi\eta a_>} \mathbf{1} - \mathbf{M}_{ij}^{rr} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{Y}_{ij}^{rt} &= \Theta((a_i + a_j) - R_{ij}) \left\{ \right. \\
&+ \Theta(R_{ij} - (a_{>} - a_{<})) \frac{1}{16\pi\eta a_i^3 a_j} \left[\frac{(a_i - a_j + R_{ij})^2 (a_j^2 + 2a_j(a_i + R_{ij}) - 3(a_i - R_{ij})^2)}{8R_{ij}^2} \right] \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij} \\
&+ \Theta((a_{>} - a_{<}) - R_{ij}) \theta(a_i - a_j) \frac{R_{ij}}{\zeta_i^{rr}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij} - \mathbf{M}_{ij}^{rt} \left. \right\}, \tag{C.10}
\end{aligned}$$

$$\mathbf{Y}_{ij}^{tr} = -\mathbf{Y}_{ji}^{rt}, \tag{C.11}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{Y}_{ij}^{td} &= \Theta((a_i + a_j) - R_{ij}) \left\{ \right. \\
&+ \Theta(R_{ij} - (a_{>} - a_{<})) \frac{5}{6} a_j \left[\mathcal{C}_{ij} \mathbf{1} \hat{\mathbf{R}}_{ij} + \mathcal{D}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right] \\
&- \Theta((a_{>} - a_{<}) - R_{ij}) \theta(a_j - a_i) R_{ij} \mathbf{1} \hat{\mathbf{R}}_{ij} - \mathbf{M}_{ij}^{td} \left. \right\}, \tag{C.12}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{Y}_{ij}^{rd}(\mathbf{R}_{ij}; a_i, a_j) &= \Theta((a_i + a_j) - R_{ij}) \left\{ \right. \\
&- \Theta(R_{ij} - (a_{>} - a_{<})) \frac{5}{3a_i^3} \mathcal{B}_{ij} \left(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right) \hat{\mathbf{R}}_{ij} - \mathbf{M}_{ij}^{rd} \left. \right\}, \tag{C.13}
\end{aligned}$$

$[\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij}]_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} [\hat{\mathbf{R}}_{ij}]_{\gamma}$, $[\mathbf{1} \hat{\mathbf{R}}_{ij}]_{\alpha\beta\gamma} = \delta_{\alpha\beta} [\hat{\mathbf{R}}_{ij}]_{\gamma}$, $a_{>}$ ($a_{<}$) oznacza promień większej (mniejszej) cząstki z pary i lub j natomiast $\Theta(x)$ jest funkcją Heaviside'a. Składowe pochodzące od różniczkowania tensora Oseena są częściami wzorów z rozdziału C.1 dla nie przekrywających się kul

$$\mathbf{M}_{ij}^{tt} = \frac{1}{8\pi\eta r} \left[\left(1 + \frac{2A_{ij}^2}{3R_{ij}^2} \right) \mathbf{1} + \left(1 - \frac{2A_{ij}^2}{R_{ij}^2} \right) \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right], \tag{C.14}$$

$$\mathbf{M}_{ij}^{rr} = -\frac{1}{16\pi\eta R_{ij}^3} \left(\mathbf{1} - 3\hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right), \tag{C.15}$$

$$\mathbf{M}_{ij}^{rt} = \frac{1}{8\pi\eta R_{ij}^2} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij}, \tag{C.16}$$

$$\mathbf{M}_{ij}^{td} = \frac{5a_j^3}{6} \left[-\frac{16}{5} \frac{\mathcal{A}_{ij}^2}{R_{ij}^4} \mathbf{1} \hat{\mathbf{R}}_{ij} + \left(-3 \frac{1}{R_{ij}^2} + 8 \frac{\mathcal{A}_{ij}^2}{R_{ij}^4} \right) \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right] \tag{C.17}$$

$$\mathbf{M}_{ij}^{rd} = -\frac{5a_j^3}{2R_{ij}^3} \left(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right) \hat{\mathbf{R}}_{ij}. \tag{C.18}$$

Dodatek D

Współczynnik dyfuzji agregatu

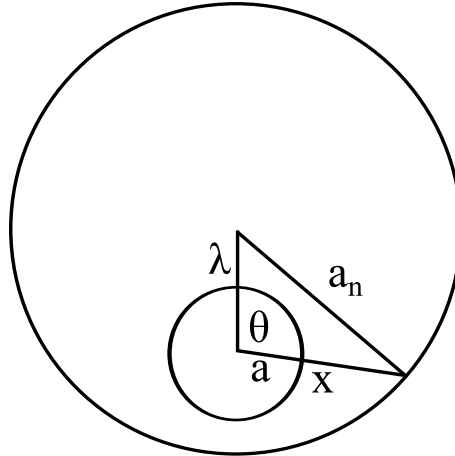
Interesować nas będzie skalowanie współczynnika dyfuzji w najwyższym rzędzie z liczbą kul budujących agregat n , a nie dokładna postać stałych multiplikatywnych. Dla uproszczenia rozumowania założone zostanie, że agregat posiada gęstość zadaną gładką funkcją. Gęstość w agregacie o wymiarze fraktalnym f zmienia się w zależności od odległości pomiędzy punktami jak [125]

$$\rho(r) = cr^{f-3}, \quad (\text{D.1})$$

więc

$$\sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (\text{D.2})$$

Jest to wyrażenie, którego forma jest identyczna jak w modelu współczynnika dyfuzji zaproponowanym przez Kirkwooda [130], który zastosował podobne rozumowanie wykorzystując model oddziaływań hydrodynamicznych w przybliżeniu Oseena [157]. Oznaczenia przyjęto



Rysunek D.1: Położenie osi oraz notacja dla obliczenia całek

jak na rysunku D.1. Dla oszacowania całki należy wykonać całkę po wnętrzu agregatu ale na zewnątrz pojedynczej kuli o promieniu $2a$ (kule nie mogą się przekrywać), a następnie po wszystkich położeniach cząstki wewnątrz agregatu. Odległość

$$x = \lambda \cos(\theta) + \sqrt{a_n^2 + \frac{\lambda^2}{2} (\cos(2\theta) - 1)} = \lambda \left[\cos(\theta) + \sqrt{\frac{a_n^2}{\lambda^2} + \frac{1}{2} (\cos(2\theta) - 1)} \right] \quad (\text{D.3})$$

można obliczyć z twierdzenia kosinusów. Ostatecznie sumę, która jest potrzebna od obliczenia współczynnika dyfuzji agregatu można obliczyć jako

$$\begin{aligned}
\sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}} &= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\
&= \int_0^{a_n - 2a} d\lambda \int_0^\pi d\theta \int_a^x dr \int_0^\pi d\theta' \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\phi' \frac{1}{r} \rho(r) r^2 \lambda^2 \sin(\theta) \sin(\theta') \\
&= 8\pi^2 \int_0^{a_n - 2a} d\lambda \int_0^\pi d\theta \int_a^x dr \frac{1}{r} \rho(r) r^2 \lambda^2 \sin(\theta) \\
&= 8\pi^2 c \int_0^{a_n - 2a} d\lambda \int_0^\pi d\theta \int_a^x dr r^{f-2} \lambda^2 \sin(\theta) \\
&= \frac{8\pi^2 c}{f-1} \int_0^{a_n - 2a} d\lambda \int_0^\pi d\theta \left(x^{f-1} - a^{f-1} \right) \lambda^2 \sin(\theta) \tag{D.4}
\end{aligned}$$

Otrzymanie dokładnego wyniku dla dowolnego f możliwe jest jedynie numerycznie. Można wyznaczyć charakter zależności od a_n , jeśli zauważyć, że wykonanie całki po θ w wiodącym rzędzie w λ zmieni jedynie współczynnik. Wtedy można oszacować

$$\sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}} = \tilde{c} \int_0^{a_n - 2a} d\lambda \lambda^{f+1} = \frac{\tilde{c}}{f+2} a_n^{f+2} + o\left(a_n^{f+2}\right) \tag{D.5}$$

Ostatecznie podstawiając 3.87 w wiodącym rzędzie

$$\sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}} = C n^{1 + \frac{2}{f}}, \tag{D.6}$$

gdzie C jest stałą zależną od szczegółów budowy fraktala.

Bibliografia

- [1] W. M. Gelbart and A. Ben-Shaul, “The “new” science of “complex fluids” ,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 31, pp. 13169–13189, 1996.
- [2] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, vol. 33. Oxford University Press, New York, 1999.
- [3] K. Raj, B. Moskowitz, and R. Casciari, “Advances in ferrofluid technology,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 149, no. 1, pp. 174–180, 1995.
- [4] D. Geldart, “Types of gas fluidization,” *Powder technology*, vol. 7, no. 5, pp. 285–292, 1973.
- [5] A. S. Goldstein, T. M. Juarez, C. D. Helmke, M. C. Gustin, and A. G. Mikos, “Effect of convection on osteoblastic cell growth and function in biodegradable polymer foam scaffolds,” *Biomaterials*, vol. 22, no. 11, pp. 1279–1288, 2001.
- [6] P. Becher, *Emulsions: theory and practice*. Chemical Rubber Co. Scientific Review Press, Cleveland, 1965.
- [7] W. Ramsden, “Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions’(observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—preliminary account,” *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 72, pp. 156–164, 1903.
- [8] S. Umfreville Pickering, “CXCVI.— Emulsions,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 91, pp. 2001–2021, 1907.
- [9] H. P. Erickson, “Size and shape of protein molecules at the nanometer level determined by sedimentation, gel filtration, and electron microscopy,” *Biological Procedures Online*, vol. 11, no. 1, pp. 32–51, 2009.
- [10] F. Feuillebois, “Some theoretical results for the motion of solid spherical particles in a viscous fluid,” *Multiphase Science and Technology*, vol. 4, no. 1-4, 1989.
- [11] S. R. De Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*. Courier Corporation, 2013.
- [12] G. K. Batchelor, *An introduction to fluid dynamics*. Cambridge University Press, 2000.
- [13] H. Lamb, *Hydrodynamics*. Cambridge University Press, 1993.
- [14] S. Kim and S. J. Karrila, *Microhydrodynamics: Principles and Selected Applications*. Butterworth-Heinemann, London, 1991.

- [15] H. Hasimoto, “On the periodic fundamental solutions of the Stokes equations and their application to viscous flow past a cubic array of spheres,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 5, no. 02, pp. 317–328, 1959.
- [16] P. Pusey, J. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, *Liquids, freezing and the glass transition*. Les Houches Summer Schools of Theoretical Physics Session LI (1989). North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [17] P. Pieranski, “Colloidal crystals,” *Contemporary Physics*, vol. 24, no. 1, pp. 25–73, 1983.
- [18] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1989.
- [19] P. Szymczak, *Memory function for collective diffusion of interacting Brownian particles, 2001*. PhD thesis, University of Warsaw.
- [20] H. A. Barnes, “Thixotropy—a review,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 70, no. 1, pp. 1–33, 1997.
- [21] T. Peterfi, “Die abhebung der befruchtungsmembran bei seeeigeiern,” *Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen*, vol. 112, pp. 680–686, 1927.
- [22] M. Smoluchowski, “O oddziaływaniu wzajemnem kul poruszających się w ośrodku lepkim,” *Pisma Mariana Smoluchowskiego*, vol. 1, no. 2, pp. 179–181, 1927.
- [23] C. Beenakker and P. Mazur, “On the Smoluchowski paradox in a sedimenting suspension,” *Physics of Fluids*, vol. 28, no. 3, pp. 767–769, 1985.
- [24] R. E. Rosensweig, “Fluid dynamics and science of magnetic liquids,” vol. 48 of *Advances in Electronics and Electron Physics*, pp. 103 – 199, Academic Press, 1979.
- [25] G. Quincke, “Ueber rotationen im constanten electrischen felde,” *Annalen der Physik*, vol. 295, no. 11, pp. 417–486, 1896.
- [26] T. B. Jones, “Quincke rotation of spheres,” *Industry Applications, IEEE Transactions on*, no. 4, pp. 845–849, 1984.
- [27] J. E. Jones, “On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas,” in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 106, pp. 463–477, The Royal Society, 1924.
- [28] M. Doi, *Introduction to polymer physics*. Oxford University Press, 1996.
- [29] S. M. Harris, *Dynamics of semi-flexible fibres in viscous flow*. PhD thesis, University of Leeds, 2007.
- [30] J. K. Dhont and W. J. Briels, “Rod-like Brownian particles in shear flow,” *Soft Matter: Complex Colloidal Suspensions*, edited by G. Gompper, M. Schick, vol. 2, 2006.
- [31] B. Trevelyan and S. Mason, “Particle motions in sheared suspensions. I. rotations,” *Journal of Colloid Science*, vol. 6, no. 4, pp. 354–367, 1951.
- [32] O. Forgacs and S. Mason, “Particle motions in sheared suspensions: X. orbits of flexible threadlike particles,” *Journal of Colloid Science*, vol. 14, no. 5, pp. 473–491, 1959.

- [33] F. Henyey and Y. Rabin, “Rotational isomeric model of the coil stretching transition of semiflexible polymers in elongational flow,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 9, pp. 4362–4368, 1985.
- [34] G. Nägele, “On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions,” *Physics Reports*, vol. 272, no. 5, pp. 215–372, 1996.
- [35] V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, vol. 689. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.
- [36] D. H. Napper, *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, vol. 3. Academic Press, London, 1983.
- [37] D. E. Dunstan, P. Hamilton-Brown, P. Asimakis, W. Ducker, and J. Bertolini, “Shear flow promotes amyloid- β fibrilization,” *Protein Engineering Design and Selection*, vol. 22, no. 12, pp. 741–746, 2009.
- [38] R. Wessel and R. Ball, “Fractal aggregates and gels in shear flow,” *Physical Review A*, vol. 46, no. 6, p. R3008, 1992.
- [39] D. Chen and M. Doi, “Microstructure and viscosity of aggregating colloids under strong shearing force,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 212, no. 2, pp. 286–292, 1999.
- [40] M. Soos, M. Lattuada, and J. Sefcik, “Interpretation of light scattering and turbidity measurements in aggregated systems: effect of intra-cluster multiple-light scattering,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 45, pp. 14962–14970, 2009.
- [41] U. Kätzel, R. Bedrich, M. Stintz, R. Ketzmerick, T. Gottschalk-Gaudig, and H. Barthel, “Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems: I. simulation of the diffusional behavior,” *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 25, no. 1, pp. 9–18, 2008.
- [42] W. Dzwolak, A. Lokszejn, A. Galinska-Rakoczy, R. Adachi, Y. Goto, and L. Rupnicki, “Conformational indeterminism in protein misfolding: chiral amplification on amyloidogenic pathway of insulin,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 24, pp. 7517–7522, 2007.
- [43] S. Xu, Z. Nie, M. Seo, P. Lewis, E. Kumacheva, H. A. Stone, P. Garstecki, D. B. Weibel, I. Gitlin, and G. M. Whitesides, “Generation of monodisperse particles by using microfluidics: control over size, shape, and composition,” *Angewandte Chemie*, vol. 117, no. 5, pp. 734–738, 2005.
- [44] E. K. Hill, B. Krebs, D. G. Goodall, G. J. Howlett, and D. E. Dunstan, “Shear flow induces amyloid fibril formation,” *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 1, pp. 10–13, 2006.
- [45] K. M. Batzli and B. J. Love, “Agitation of amyloid proteins to speed aggregation measured by tht fluorescence: A call for standardization,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 48, pp. 359–364, 2015.
- [46] G. Bhak, J.-H. Lee, J.-S. Hahn, and S. R. Paik, “Granular assembly of α -synuclein leading to the accelerated amyloid fibril formation with shear stress,” *PLoS One*, vol. 4, no. 1, p. e4177, 2009.

- [47] A. Loksztajn and W. Dzwolak, “Vortex-induced formation of insulin amyloid superstructures probed by time-lapse atomic force microscopy and circular dichroism spectroscopy,” *Journal of Molecular Biology*, vol. 395, no. 3, pp. 643–655, 2010.
- [48] I. B. Bekard and D. E. Dunstan, “Shear-induced deformation of bovine insulin in couette flow,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 25, pp. 8453–8457, 2009.
- [49] V. Castelletto and I. W. Hamley, “ β -lactoglobulin fibers under capillary flow,” *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 1, pp. 77–83, 2007.
- [50] X. Meng, H. Wu, and M. Morbidelli, “Kinetics and cluster morphology evolution of shear-driven aggregation of well-stabilized colloids,” *Langmuir*, vol. 31, no. 3, pp. 1113–1119, 2015.
- [51] C. Selomulya, R. Amal, G. Bushell, and T. D. Waite, “Evidence of shear rate dependence on restructuring and breakup of latex aggregates,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 236, no. 1, pp. 67–77, 2001.
- [52] C. Selomulya, G. Bushell, R. Amal, and T. Waite, “Aggregation mechanisms of latex of different particle sizes in a controlled shear environment,” *Langmuir*, vol. 18, no. 6, pp. 1974–1984, 2002.
- [53] S. Chimon, M. A. Shaibat, C. R. Jones, D. C. Calero, B. Aizezi, and Y. Ishii, “Evidence of fibril-like β -sheet structures in a neurotoxic amyloid intermediate of alzheimer’s β -amyloid,” *Nature Structural & Molecular Biology*, vol. 14, no. 12, pp. 1157–1164, 2007.
- [54] C. G. Glabe, “Structural classification of toxic amyloid oligomers,” *Journal of Biological Chemistry*, vol. 283, no. 44, pp. 29639–29643, 2008.
- [55] W. Yong, A. Lomakin, M. D. Kirkitadze, D. B. Teplow, S.-H. Chen, and G. B. Benedek, “Structure determination of micelle-like intermediates in amyloid β -protein fibril assembly by using small angle neutron scattering,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no. 1, pp. 150–154, 2002.
- [56] G. Bitan, M. D. Kirkitadze, A. Lomakin, S. S. Vollers, G. B. Benedek, and D. B. Teplow, “Amyloid β -protein ($\alpha\beta$) assembly: A β 40 and a β 42 oligomerize through distinct pathways,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 100, no. 1, pp. 330–335, 2003.
- [57] J. D. Schmit, K. Ghosh, and K. Dill, “What drives amyloid molecules to assemble into oligomers and fibrils?,” *Biophysical Journal*, vol. 100, no. 2, pp. 450–458, 2011.
- [58] T. P. Knowles, A. W. Fitzpatrick, S. Meehan, H. R. Mott, M. Vendruscolo, C. M. Dobson, and M. E. Welland, “Role of intermolecular forces in defining material properties of protein nanofibrils,” *Science*, vol. 318, no. 5858, pp. 1900–1903, 2007.
- [59] J. F. Smith, T. P. Knowles, C. M. Dobson, C. E. MacPhee, and M. E. Welland, “Characterization of the nanoscale properties of individual amyloid fibrils,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 43, pp. 15806–15811, 2006.
- [60] C. C. vandenAkker, M. F. Engel, K. P. Velikov, M. Bonn, and G. H. Koenderink, “Morphology and persistence length of amyloid fibrils are correlated to peptide molecular structure,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 45, pp. 18030–18033, 2011.

- [61] X. Zhang, K. Halvorsen, C.-Z. Zhang, W. P. Wong, and T. A. Springer, “Mechano-enzymatic cleavage of the ultralarge vascular protein von willebrand factor,” *Science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1330–1334, 2009.
- [62] E. Wajnryb, K. A. Mizerski, P. J. Zuk, and P. Szymczak, “Generalization of the Rotne–Prager–Yamakawa mobility and shear disturbance tensors,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 731, p. R3, 2013.
- [63] P. Zuk, E. Wajnryb, K. Mizerski, and P. Szymczak, “Rotne–Prager–Yamakawa approximation for different-sized particles in application to macromolecular bead models,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 741, p. R5, 2014.
- [64] K. A. Mizerski, E. Wajnryb, P. J. Zuk, and P. Szymczak, “The Rotne-Prager-Yamakawa approximation for periodic systems in a shear flow,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 18, p. 184103, 2014.
- [65] J. K. G. Dhont, *An introduction to dynamics of colloids*, vol. 2 of *Studies in Interface Science*. Elsevier Science, Amsterdam, 1996.
- [66] C. Pozrikidis, *Boundary integral and singularity methods for linearized viscous flow*. Cambridge University Press, 1992.
- [67] J. Rotne and S. Prager, “Variational treatment of hydrodynamic interaction in polymers,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 50, pp. 4831–4837, 1969.
- [68] H. Yamakawa, “Transport properties of polymer chains in dilute solution: Hydrodynamic interaction,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 53, pp. 436–443, 1970.
- [69] B. Felderhof, “Force density induced on a sphere in linear hydrodynamics: II. moving sphere, mixed boundary conditions,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 84, no. 3, pp. 569–576, 1976.
- [70] P. Mazur and W. van Saarloos, “Many-sphere hydrodynamic interactions and mobilities in a suspension,” *Physica A*, vol. 115, pp. 21–57, 1982.
- [71] B. Cichocki, R. B. Jones, R. Kutteh, and E. Wajnryb, “Friction and mobility for colloidal spheres in Stokes flow near a boundary: The multipole method and applications,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, pp. 2548–2561, 2000.
- [72] H. Lorentz, “A general theorem concerning the motion of a viscous fluid and a few consequences derived from it,” *Verlagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen. Afdeling Natuurkunde*, vol. 5, pp. 168–175, 1896.
- [73] N. Liron and R. Shahar, “Stokes flow due to a Stokeslet in a pipe,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 86, pp. 727–744, 1978.
- [74] C. W. Oseen, *Neuere methoden und ergebnisse in der hydrodynamik*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1927.
- [75] H. Hasimoto, “On the periodic fundamental solutions of the Stokes equations and their application to viscous flow past a cubic array of spheres,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 5, pp. 317–328, 1959.
- [76] J. A. Blake, “A note on the image system for a Stokeslet in a no-slip boundary,” *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 70, p. 303, 1971.

- [77] S. Bhattacharya, J. Bławdziewicz, and E. Wajnryb, “Hydrodynamic interactions of spherical particles in suspensions confined between two planar walls,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 541, pp. 263–292, 2005.
- [78] M. R. Pear and J. A. McCammon, “Hydrodynamic interaction effects on local motions of chain molecules,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 74, p. 6922, 1981.
- [79] P. Zipper and H. Durchschlag, “Calculation of hydrodynamic parameters of proteins from crystallographic data using multibody approaches,” *Progress in Colloid and Polymer Science*, vol. 107, pp. 58–71, 1997.
- [80] B. Carrasco, J. G. de la Torre, and P. Zipper, “Calculation of hydrodynamic properties of macromolecular bead models with overlapping spheres,” *European Biophysics Journal with Biophysics Letters*, vol. 28, pp. 510–515, 1999.
- [81] G. Arya, Q. Zhang, and T. Schlick, “Flexible histone tails in a new mesoscopic oligonucleosome model,” *Biophysical Journal*, vol. 91, pp. 133–150, 2006.
- [82] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen,” *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905.
- [83] M. Smoluchowski, “Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen,” *Annalen der Physik*, vol. 326, no. 14, pp. 756–780, 1906.
- [84] M. Smoluchowski, “Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen,” *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 92, no. 2, pp. 129–168, 1917.
- [85] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, “Reaction-rate theory: fifty years after Kramers,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 62, no. 2, p. 251, 1990.
- [86] L. Karp-Boss, E. Boss, P. Jumars, *et al.*, “Nutrient fluxes to planktonic osmotrophs in the presence of fluid motion,” *Oceanography and Marine Biology*, vol. 34, pp. 71–108, 1996.
- [87] P. J. Zuk, M. Kochończyk, J. Jaruszewicz, W. Bednorz, and T. Lipniacki, “Dynamics of a stochastic spatially extended system predicted by comparing deterministic and stochastic attractors of the corresponding birth–death process,” *Physical biology*, vol. 9, no. 5, p. 055002, 2012.
- [88] A. Acrivos and T. D. Taylor, “Heat and mass transfer from single spheres in Stokes flow,” *Physics of Fluids (1958-1988)*, vol. 5, no. 4, pp. 387–394, 1962.
- [89] N. A. Frankel and A. Acrivos, “Heat and mass transfer from small spheres and cylinders freely suspended in shear flow,” *Physics of Fluids (1958-1988)*, vol. 11, no. 9, pp. 1913–1918, 1968.
- [90] D. Feke and W. Schowalter, “The effect of Brownian diffusion on shear-induced coagulation of colloidal dispersions,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 133, pp. 17–35, 1983.
- [91] A. Z. Zinchenko and R. H. Davis, “Collision rates of spherical drops or particles in a shear flow at arbitrary peclet numbers,” *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 7, no. 10, pp. 2310–2327, 1995.

- [92] K. A. Mizerski, “The detrimental effect of hydrodynamic interactions on the process of Brownian flocculation in shear flow,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 748, pp. 328–349, 2014.
- [93] A. Zaccone, H. Wu, D. Gentili, and M. Morbidelli, “Theory of activated-rate processes under shear with application to shear-induced aggregation of colloids,” *Physical Review E*, vol. 80, no. 5, p. 051404, 2009.
- [94] A. Zaccone, D. Gentili, H. Wu, and M. Morbidelli, “Shear-induced reaction-limited aggregation kinetics of Brownian particles at arbitrary concentrations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 13, p. 134903, 2010.
- [95] C. Pozrikidis, “Interception of two spherical particles with arbitrary radii in simple shear flow,” *Acta Mechanica*, vol. 194, no. 1-4, pp. 213–231, 2007.
- [96] M. Ekiel-Jezewska and E. Wajnryb, “Precise multipole method for calculating hydrodynamic interactions between spherical particles in the Stokes flow,” *Theoretical Methods for Micro Scale Viscous Flows, Transworld Research Network, ISBN*, pp. 978–81, 2009.
- [97] D. Jeffrey and Y. Onishi, “Calculation of the resistance and mobility functions for two unequal rigid spheres in low-reynolds-number flow,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 139, pp. 261–290, 1984.
- [98] M. Mohammadi, E. D. Larson, J. Liu, and R. G. Larson, “Brownian dynamics simulations of coagulation of dilute uniform and anisotropic particles under shear flow spanning low to high pecelet numbers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 2, p. 024108, 2015.
- [99] X. Sheng-Hua, S. Zhi-Wei, L. Xu, and J. T. Wang, “Coupling effect of Brownian motion and laminar shear flow on colloid coagulation: a Brownian dynamics simulation study,” *Chinese Physics B*, vol. 21, no. 5, p. 054702, 2012.
- [100] H. K. Versteeg and W. Malalasekera, *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*. Pearson Education, 2007.
- [101] H. G. Weller, G. Tabor, H. Jasak, and C. Fureby, “A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques,” *Computers in Physics*, vol. 12, p. 620–631, Nov. 1998.
- [102] H. Jasak, A. Jemcov, and Z. Tukovic, “Openfoam: A c++ library for complex physics simulations,” in *International Workshop on Coupled Methods in Numerical Dynamics*, vol. 1000, pp. 1–20, 2007.
- [103] D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics*. University Science Books, 1975.
- [104] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, vol. 1. Clarendon Press, Oxford, 1959.
- [105] D. Elrick, “Source functions for diffusion in uniform shear flow,” *Australian Journal of Physics*, vol. 15, no. 3, pp. 283–288, 1962.
- [106] S. Melis, M. Verduyn, G. Storti, M. Morbidelli, and J. Baldyga, “Effect of fluid motion on the aggregation of small particles subject to interaction forces,” *AIChE Journal*, vol. 45, no. 7, pp. 1383–1393, 1999.

- [107] B. Cichocki, B. U. Felderhof, K. Hinsén, E. Wajnryb, and J. Bławdziewicz, “Friction and mobility of many spheres in Stokes flow,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 3780–3790, 1994.
- [108] E. Wajnryb, “<http://www.ippt.pan.pl/staff/ewajnryb>.”
- [109] A. Lees and S. Edwards, “The computer study of transport processes under extreme conditions,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, no. 15, p. 1921, 1972.
- [110] D. J. Evans and G. Morriss, *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids*. Cambridge University Press, 2008.
- [111] C. Beenakker, “Ewald sum of the Rotne–Prager tensor,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 85, no. 3, pp. 1581–1582, 1986.
- [112] B. Cichocki and B. Felderhof, “Periodic fundamental solution of the linear Navier–Stokes equations,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 159, no. 1, pp. 19–27, 1989.
- [113] B. Cichocki, B. Felderhof, and K. Hinsén, “Electrostatic interactions in periodic Coulomb and dipolar systems,” *Physical Review A*, vol. 39, no. 10, 1989.
- [114] H. Kobayashi and R. Yamamoto, “Implementation of lees–edwards periodic boundary conditions for direct numerical simulations of particle dispersions under shear flow,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 6, pp. 064110–064110, 2011.
- [115] A. J. Wagner and I. Pagonabarraga, “Lees–edwards boundary conditions for lattice Boltzmann,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 107, no. 1-2, pp. 521–537, 2002.
- [116] N. Kikuchi, C. Pooley, J. Ryder, and J. Yeomans, “Transport coefficients of a mesoscopic fluid dynamics model,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, p. 6388, 2003.
- [117] N. G. Van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, vol. 1. Elsevier, 1992.
- [118] P. Szymczak and M. Cieplak, “Hydrodynamic effects in proteins,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 033102, 2011.
- [119] W. Rümelin, “Numerical treatment of stochastic differential equations,” *SIAM Journal on Numerical Analysis*, pp. 604–613, 1982.
- [120] A. Greiner, W. Strittmatter, and J. Honerkamp, “Numerical integration of stochastic differential equations,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 51, no. 1-2, pp. 95–108, 1988.
- [121] J. Honerkamp, *Stochastic dynamical systems: concepts, numerical methods, data analysis*. John Wiley & Sons, 1993.
- [122] T. P. Knowles, C. A. Waudby, G. L. Devlin, S. I. Cohen, A. Aguzzi, M. Vendruscolo, E. M. Terentjev, M. E. Welland, and C. M. Dobson, “An analytical solution to the kinetics of breakable filament assembly,” *Science*, vol. 326, no. 5959, pp. 1533–1537, 2009.
- [123] M. U. Bäbler, “A collision efficiency model for flow-induced coagulation of fractal aggregates,” *AIChE Journal*, vol. 54, no. 7, pp. 1748–1760, 2008.

- [124] L. Gmachowski, “Calculation of the fractal dimension of aggregates,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 211, no. 2, pp. 197–203, 2002.
- [125] Q. Jiang and B. E. Logan, “Fractal dimensions of aggregates determined from steady-state size distributions,” *Environmental Science & Technology*, vol. 25, no. 12, pp. 2031–2038, 1991.
- [126] Z. Adamczyk, K. Sadlej, E. Wajnryb, M. L. Ekiel-Jeżewska, and P. Warszyński, “Hydrodynamic radii and diffusion coefficients of particle aggregates derived from the bead model,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 347, no. 2, pp. 192–201, 2010.
- [127] B. Carrasco and J. G. de la Torre, “Improved hydrodynamic interaction in macromolecular bead models,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, pp. 4817–4826, 1999.
- [128] P. E. Rouse, “A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 7, 1953.
- [129] B. H. Zimm, G. M. Roe, and L. F. Epstein, “Solution of a characteristic value problem from the theory of chain molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, no. 2, 1956.
- [130] J. G. Kirkwood, “The general theory of irreversible processes in solutions of macromolecules,” *Journal of Polymer Science*, vol. 12, no. 1, pp. 1–14, 1954.
- [131] A. Gadomski and J. Luczka, “On anomalous diffusion of growing clusters,” *Fractals*, vol. 1, no. 04, pp. 875–880, 1993.
- [132] X. Meng, *Shear Driven Colloidal Aggregation and Its Application in Nanocomposites*. PhD thesis, Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 22258, 2014.
- [133] P. Flory, M. Volkenstein, *et al.*, *Statistical mechanics of chain molecules*. Wiley Online Library, 1969.
- [134] J. Vymetal and J. Vondrašek, “Gyration-and inertia-tensor-based collective coordinates for metadynamics. application on the conformational behavior of polyalanine peptides and trp-cage folding,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 41, pp. 11455–11465, 2011.
- [135] Y. M. Harshe, M. Lattuada, and M. Soos, “Experimental and modeling study of breakage and restructuring of open and dense colloidal aggregates,” *Langmuir*, vol. 27, no. 10, pp. 5739–5752, 2011.
- [136] R. Seto, R. Botet, and H. Briesen, “Hydrodynamic stress on small colloidal aggregates in shear flow using Stokesian dynamics,” *Physical Review E*, vol. 84, no. 4, p. 041405, 2011.
- [137] Y. M. Harshe and M. Lattuada, “Breakage rate of colloidal aggregates in shear flow through Stokesian dynamics,” *Langmuir*, vol. 28, no. 1, pp. 283–292, 2011.
- [138] A. Alexander-Katz and R. Netz, “Dynamics and instabilities of collapsed polymers in shear flow,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 9, pp. 3363–3374, 2008.
- [139] J. H. Conway and N. J. A. Sloane, *Sphere packings, lattices and groups*, vol. 290. Springer Science & Business Media, 2013.

- [140] J. Rallison, “The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows,” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 16, no. 1, pp. 45–66, 1984.
- [141] H. A. Stone, “Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids,” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 26, no. 1, pp. 65–102, 1994.
- [142] A. Alexander-Katz, M. Schneider, S. Schneider, A. Wixforth, and R. Netz, “Shear-flow-induced unfolding of polymeric globules,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 13, p. 138101, 2006.
- [143] A. S. Moussa, M. Lattuada, A. Zaccone, M. Morbidelli, and M. Soos, “Flow-induced aggregation and breakup of particle clusters controlled by surface nanoroughness,” *Langmuir*, vol. 29, no. 47, pp. 14386–14395, 2013.
- [144] Z. Ren, Y. M. Harshe, and M. Lattuada, “Influence of the potential well on the breakage rate of colloidal aggregates in simple shear and uniaxial extensional flows,” *Langmuir*, 2015.
- [145] J. F. Brady and G. Bossis, “Stokesian dynamics,” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 20, pp. 111–157, 1988.
- [146] M. Kobayashi, T. Maekita, Y. Adachi, and H. Sasaki, “Colloid stability and coagulation rate of polystyrene latex particles in a turbulent flow,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 73, no. 2, pp. 177–181, 2004.
- [147] V. Tolpekin, M. Duits, D. Van den Ende, and J. Mellema, “Aggregation and breakup of colloidal particle aggregates in shear flow, studied with video microscopy,” *Langmuir*, vol. 20, no. 7, pp. 2614–2627, 2004.
- [148] C. Binder, C. Feichtinger, H.-J. Schmid, N. Thürey, W. Peukert, and U. Rüde, “Simulation of the hydrodynamic drag of aggregated particles,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 301, no. 1, pp. 155–167, 2006.
- [149] P. Sandkühler, J. Sefcik, and M. Morbidelli, “Kinetics of aggregation and gel formation in concentrated polystyrene colloids,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 52, pp. 20105–20121, 2004.
- [150] M. Soos, J. Sefcik, and M. Morbidelli, “Master curves for aggregation and gelation: Effects of cluster structure and polydispersity,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 6, pp. 1709–1720, 2007.
- [151] M. L. Blinov, J. R. Faeder, B. Goldstein, and W. S. Hlavacek, “Bionetgen: software for rule-based modeling of signal transduction based on the interactions of molecular domains,” *Bioinformatics*, vol. 20, no. 17, pp. 3289–3291, 2004.
- [152] E. M. Hendriks, *Exact results for the Boltzmann equation and Smoluchowski’s coagulation equation*. PhD thesis, Rijksuniversiteit te Utrecht, 1955.
- [153] R. Pellarin and A. Caffisch, “Interpreting the aggregation kinetics of amyloid peptides,” *Journal of Molecular Biology*, vol. 360, no. 4, pp. 882–892, 2006.
- [154] P. Hamilton-Brown, I. Bekard, W. A. Ducker, and D. E. Dunstan, “How does shear affect $\alpha\beta$ fibrillogenesis?,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 51, pp. 16249–16252, 2008.

- [155] G. G. Stokes, "On some cases of fluid motion," *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 8, pp. 105–165, 1843.
- [156] P. Mazur and D. Bedeaux, "A generalization of Faxén's theorem to nonsteady motion of a sphere through an incompressible fluid in arbitrary flow," *Physica*, vol. 76, no. 2, pp. 235–246, 1974.
- [157] C. W. Oseen, *Neuere methoden und ergebnisse in der hydrodynamik*. Akademische Verlagsgesellschaft, 1927.