Teoria Agregacji i Koagulacji
Warszawa, 28 marca 1987
Prace IPPT 41/1987

Agregacja limitowana dyfuzją

Zbigniew J.Grzywna, Adam Gadomski

Zakład Podstaw Chemii Fizycznej
Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów
Politechnika Śląska,44-100 Gliwice,ul.Kuczewskiego 9

I.Wstęp

Nieodwracalna agregacja cząstek skupia baczną uwagę badaczy różnych specjalności [1]. Niewątpliwym wykładnikiem tego zainteresowania jest liczba prac ukazujących się ostatnio na ten temat. W przypadku, gdy proces agregacji limitowany jest przez dyfuzję powstające "obiekty" mogą mieć formę fraktali [2], co dodatkowo zwiększa zainteresowanie tymi badaniami [3,4].

Stochastyczny model agregacji limitowanej dyfuzją (DLA) wprowadzony przez Wittena-Sandera [3,4] jest bardzo prosty: cząstka startująca z brzegu obszaru skończonego, błądzi w nim tak długo, aż "przyklei się" do rosnącego w środku obszaru agregatu. Mimo pozornej prostoty powyższej sytuacji sprawa jej satysfakcjonującego (i poprawnego matematycznie) opisu ciągłego jest stale otwarta. Wydaje się, że główny problem leży tutaj w niedokładnej analizie pierwszej pracy na ten temat tj. pracy Mullinsa-Sekerki [5], do której odwołują się niemal wszystkie współczesne prace z DLA. Mullins i Sekerka rozpatrywali następujący problem: w środku kulistosymetrycznego obszaru skończonego wypełnionego przesyconym roztworem o stężeniu c_{∞} rośnie kulisty agregat. Wzrost agregatu limitowany jest dyfuzyjnym transportem masy: pole koncentracji ma charakter stacjonarny, warunki brzegowe są typu Dirichleta. Powierzchnia wzrastającego agregatu zostaje w pewnej chwili zaburzona. Istota analizy stabilności przeprowadzonej w powyższej pracy polega na znalezieniu warunków na zachowanie się zaburzenia w czasie (w szczególności, gdy $t \to \infty$).

Aby wykazać przydatność pracy Mullinsa-Sekerki do badania DLA należy odpowiedzieć na takie podstawowe pytania, jak:

1. Jaka relacja ma miejsce między modelem Wittena-Sandera (W-S) a modelem Mullinsa-Sekerki (M-S)
2. Rodzaje stabilności rozwiązań zagadnień różniczkowych a stabilność liniowa w sensie Mullinsa-Sekerki
3. Możliwości opisu obiektów typu "fraktale" metodami fizyki ośrodków ciągłych,

oraz wyjaśnić cały szereg innych, bardziej szczegółowych kwestii. Co do modelu Wittena-Sandera to wydaje się, że autorzy nie skomentowali go w zadawalający sposób [4]: twierdzą bowiem z jednej strony, że proces błądzenia przypadkowego w ich modelu podlega schematowi :

$$u(\underline{x},k+1) = \frac{1}{c} \sum_{\underline{l}} u(\underline{x}+\underline{l},k) \quad (1)$$

gdzie $\underline{x}$ jest wektorem położenia błądzącej cząstki, k jest dyskretnym czasem, zaś c i $\underline{l}$ odpowiednio: ilością najbliższych sąsiadów oraz ich współrzędnymi, co prowadzi w efekcie do równania dyfuzji zależnego od czasu:

$$u_t = D \nabla^2 u \quad (2)$$

Z drugiej strony przedstawiają "argumenty" pozwalające zapisać pole dyfuzji jako :

$$\nabla^2 u = 0 \quad (3)$$

Naszym zdaniem schemat (1) powinien raczej mieć postać niezależną od czasu (chodzi przecież wyłącznie o to, że cząstka startująca z brzegu obszaru "przykleja się" w końcu do rosnącego agregatu niezależnie od czasu jaki był do tego potrzebny), tzn.:

$$u(\underline{x}) = \frac{1}{c} \sum_{\underline{l}} u(\underline{x}+\underline{l}) \quad (4)$$

co prowadzi wprost do równania (3).

Z istoty obu modeli wynika, że warunek dodatkowy na zewnętrznym brzegu obszaru jest typu Dirichleta: stały i różny od zera w modelu M-S oraz równy zero w modelu W-S.

Zauważmy, że warunek Dirichleta równy zero skierowuje dyfuzję od środka na zewnątrz obszaru, a przecież intencją autorów jest DLA w środku obszaru. Wymaga to, oczywistej korekty. Po dokonaniu tej i innych niezbędnych poprawek, zwłaszcza w modelu W-S, oba podejścia okazały się identyczne (na tyle, na ile mogą być identyczne opisy dyskretne i ciągłe).

Spróbujmy przeanalizować obecnie istotę stabilności w sensie M-S na podstawie [5]. Zauważmy przede wszystkim, że należy ona do szerokiej klasy stabilności w sensie Laplace'a [6], która orzeka tylko czy zaburzone rozwiązanie rośnie do nieskończoności (niestabilność), czy też pozostaje ograniczone (stabilność), gdy $t \to \infty$. Drugą istotną cechę stabilności w sensie M-S jest jej liniowość tj. uwzględnienie wpływu zaburzenia tylko w pierwszej potędze.

Pierwszym etapem w podejściu Mullinsa i Sekerki do problemu DLA jest uzyskanie stacjonarnego rozwiązania zagadnienia dyfuzji z ruchomą granicą. W przypadku, gdy granica ta jest powierzchnią sferyczną zagadnienie:

$$\nabla^2 c = 0 \quad ; \quad \nabla^2 = r^{-2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) \tag{5}$$

$$c(r = \infty) = c_\infty$$

$$c(r=R) = c_o(1+\Gamma_D K) = c_o\left(1 + \frac{2\Gamma_D}{R}\right) = c_s \,, \tag{6}$$

gdzie $K = \frac{2}{R}$ jest średnią krzywizną sfery, zaś Γ_D - stałą kapilarności, daje:

$$c(r) = \frac{(c_o - c_\infty)R + 2c_o\Gamma_D}{r} + c_\infty \tag{7}$$

Warunek dyfuzyjnego wzrostu agregatu:

$$\frac{D}{\rho_o}\int_S \mathrm{grad}\,c\cdot\underline{n}\,dS = \frac{d}{dt}\left(V_r - V_{r_o}\right) \tag{8}$$

prowadzi do równania na szybkość ruchu wewnętrznej granicy:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{c-c_R}\,\frac{c_\infty - c_R}{R} \tag{9}$$

gdzie: $c_R = c_o(1 + 2\Gamma_D/R)$.

Zaburzając wewnętrzną granicę małym zaburzeniem δ, tj.:

$$r = \rho(\theta,\phi) = R + \delta\, Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{10}$$

stwarza się możliwość zbadania ewolucji R oraz δ w czasie.

W sformułowaniu Mullinsa i Sekerki problem z zaburzoną granicą ma następującą postać (wątpliwości związane z warunkiem 13 roztrzygniemy w paragrafie III):

$$\nabla^2 c = 0 \tag{11}$$

$$\nabla^2 = r^{-2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + r^{-2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

$$c(r=\infty) = c_\infty \tag{12}$$

$$c(r = R + \delta\, Y_{lm}) = c_s \tag{13}$$

gdzie: $c_s = c_o(1 + \Gamma_D K) = c_o\left[1+(2\Gamma_D/R) + (l+2)(l-1)(\Gamma_D\delta Y_{lm}/R^2)\right]$

Przypomnijmy krótko, jak się rozwiązuje takie zagadnienia [7].

Otóż zakładamy, że rozwiązanie można przedstawić w formie szeregu:

$$c(r,\theta,\phi)=\sum_{n=1}^{\infty} c_n(r,\theta,\phi)\delta^n, \tag{14}$$

zaś funkcję $c = c(r=R+\delta Y_{lm})$ rozwijamy w szereg Taylora względem R z dokładnością do $O(\delta^2)$. Wykorzystując rozwinięcie (14), otrzymujemy (dla n=1) z 11-13 dwa zagadnienia, których rozwiązanie nie nastręcza już żadnych trudności. Relacja (14) przyjmuje wtedy konkretną postać, mianowicie:

$$c(r,\theta,\phi) = \frac{(c_o-c_\infty)R+2c_o\Gamma_D}{r} + \frac{(c_o-c_\infty)R^l+c_o\Gamma_D R^{l-1}\,l(l+1)}{r^{l+1}}\,\delta Y_{lm} + c_\infty, \tag{15}$$

Z warunku (8) dostajemy teraz oprócz równania (9) jeszcze równanie ewolucyjne dla $\delta(t)$:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{c_oD(l-1)}{(C-c_R)R^2}\left\{\frac{c_\infty-c_o}{c_o} - \frac{\Gamma_D}{R}\,[\,(l+1)(l+2)+2]\right\}\delta \tag{16}$$

Mamy zatem (oprócz elementarnych rozważań stabilnościowych) możliwość przewidywania kształtu obiektu rosnącego wewnątrz pewnego obszaru kulistosymetrycznego (dla $t<+\infty$).

Zauważmy, iż równanie ewolucyjne (16) otrzymujemy faktycznie z warunku (8) po pewnym zmodyfikowaniu go, a konkretnie, po zastąpieniu występującej w nim pochodnej normalnej względem $c=c(r,\theta,\phi)$ pochodną radialną względem tej samej funkcji. Do takiego "zabiegu" upoważnia nas fakt, iż rozpatrujemy jedynie taką sytuację fizyczną, w której po zaburzeniu powierzchni sfery jej kształt różni się tylko nieznacznie od kształtu pierwotnego.

II. Sformułowanie problemu

Z powodów, które wyjaśnimy w punkcie III proponujemy następujące, alternatywne sformułowanie zagadnienia wzrostu agregatu na drodze dyfuzyjnego transportu masy:

$$\nabla^2 c = 0 \tag{17}$$

$$c(r=\infty) = c_\infty \tag{18}$$

$$-D \left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{r=\rho} = J_o\left[1+(2\Gamma_D/R)+(1+2)(1-1)(\Gamma_D Y_{lm}\delta/R^2)\right] = J_r \tag{19}$$

Otrzymane na omówionej poprzednio drodze równania ewolucyjne dla R oraz δ przyjmują teraz następującą postać:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{1}{C-c_R} J_o\left(1+\frac{2\Gamma_D}{R}\right) \tag{20}$$

$$\frac{d\delta}{dt} = -\frac{1}{C-c_R}\,\frac{J_o\Gamma_D(1-1)(1+2)}{R^2}\,\delta \tag{21}$$

Wykorzystując znaną relację postaci J_o =-D·grad c, gdzie grad c jest wektorem normalnym do powierzchni sferycznej otrzymuje się dobrą zgodność z rezultatami uzyskanymi przez Sekerkę i Mullinsa.

III. Omówienie wyników i wnioski

Nie będziemy tutaj analizować wszystkich kontrowersyjnych fragmentów podejścia Mullinsa i Sekerki [5], jest ich sporo, ale ogólnie stymulujący charakter tej pracy sprawia, że warto podjąć trud jej zrozumienia. Pierwszy z tych fragmentów dotyczy operatora dyfuzji: laplasjan czy parabolian? (a więc stacjonarne czy niestacjonarne pole koncentracji). Mimo poważnych wątpliwości w stosunku do argumentów Mullinsa i Sekerki uważamy również, że pole koncentracji powinno być opisane operatorem Laplace'a. Można wysunąć przynajmniej kilka poważnych argumentów na poparcie tego stwierdzenia; ograniczymy się tutaj jednakże tylko do dwóch:

a) Laplasjan odzwierciedla, na sposób ciągły, własności operatora dyfuzji z modelu Wittena-Sandera

b) stan stacjonarny dyfuzji mimo, iż prostszy rachunkowo wydaje się równocześnie lepiej, niż niestacjonarny "oddawać" fizykę dyfyzyjnej części DLA.

Z powyższym problemem wiąże się, zdaniem Mullinsa i Sekerki, wielkość obszaru, wewnątrz którego zachodzi DLA. Z pracy Mullinsa oraz Sekerki oraz z szeregu innych wynika, że musi to być obszar półnieskończony. Łatwo pokazać, że nie jest to konieczne założenie dla wykonania poprawnych rachunków, nie mówiąc o fizycznej stronie zagadnienia. Wystarczy założyć, poprostu, że wielkość obszaru pozwoli na swobodny wzrost agregatu. Tak więc zmieniając warunek 12 na:

$$c(r = R_o) = c_{R_o}\ , \quad \text{gdzie: } R_o < +\infty\ ,$$

Otrzymujemy:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{C-c_R}\ \frac{1}{1-(R/R_o)}\ \frac{c_{R_o}-c_R}{R} \tag{22}$$

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{c_o D(l-1)}{(C-c_R)R^2}\left\{\frac{c_{R_o}-c_o}{c_o} - \frac{\Gamma_D}{R}\left[(l+1)(l+2)\left(1-\frac{R}{R_o}\right)+2\right]\right\}\left(1-\frac{R}{R_o}\right)\delta \tag{23}$$

Wyznaczona na podstawie (23) wartość promienia R ,ozn. $R_c(l)$, taka, że dla $R \leq R_c(l)$ "zaburzona" sfera jest stabilna, a dla $R > R_c(l)$ niestabilna wynosi:

$$R_c(l) = \frac{2\Gamma_D c_o}{(c_{R_o}-c_o) + c_o(\Gamma_D/R_o)(l+1)(l+2)}\left[\frac{1}{2}(l+1)(l+2)+1\right] \tag{24}$$

Czyniono też próby [11] rozwiązania zagadnienia DLA z warunkiem (12), gdzie prawa strona jest równa zero. Nie wydają się to być jednak próby udane jako, że skierowują dyfuzję w przeciwną do pożądanej stronę.

Warunek (13) również wymaga komentarza. Aby być w zgodzie z modelem Wittena-Sandera powinien być on raczej typu "absorbing boundary", czyli $c(r)\, H_{R+\delta Y_{lm}} = 0$, jednak prowadzi to do otrzymania mniej interesującej z fizycznego punktu widzenia postaci rozwiązania zagadnienia, analogicznego do zagadnienia

(11-13), tzn.:

$$c(r,\theta,\phi) = c_\infty - \frac{c_\infty R}{r} - \frac{c'_\infty R^l}{r^{l+1}}\, \delta\, Y_{lm} \tag{25}$$

Wydaje się, iż sformułowanie (17-19) jest wolne od powyższych kontrowersji. Porównanie rozwiązań: (15) oraz (25) (podobnie jest także, gdy porównalibyśmy (25) z nie podanym w tej pracy rozwiązaniem zagadnienia 17-19) prowadzi do dość oczywistych wniosków, szczególnie, gdy podkreślimy fakt, iż postać rozwiązania ogólnego jest identyczna we wszystkich przypadkach. Natomiast w rozwiązaniu (25) poprzez zerowy warunek na granicy wewnętrznej "zgubiliśmy" człon związany z Γ_D, tj. stałą kapilarności, wielkością zawierającą informację o występowaniu naprężeń wewnętrznych w agregacie, a to nie jest bez znaczenia dla modelowania DLA.

Ostatnim problemem, który chcemy tutaj omówić jest "hodowanie" fraktali. Według Sandera i współpracowników [11] szansa otrzymania tych obiektów związana jest z "przeskalowaniem" równań (22) i (23) tj. wprowadzeniem w miejsce wielkości R wielkości R^N (N-całkowite, nieparzyste). Powyższa operacja powoduje, że powstające agregaty mają powierzchnię proporcjonalną do promienia żyracji R_g w potędze D:

$$A \propto R_g^D \tag{26}$$

gdzie D jest niecałkowite dodatnie.

Warto zwrócić uwagę na fakt, że propagacja i ewolucja zaburzenia δ w czasie (a więc "hodowane" agregaty) powodują wzrost jego wielkości, a zatem i konieczność uwzględnienia wyższych członów, niż tylko liniowy w procedurze rozwiązywania zagadnienia typu 5-6. Powyższe problemy nie stanowią jednak zasadniczego tematu tej pracy i nie będą zatem szczegółowo analizowane.

Praca została wykonana w ramach problemu 02.11. "Membrany".

LITERATURA

1. F.Family, D.P.Landau "Kinetics of Aggregation and Gelation", Elsevier,1984
2. B.Mandelbrot "Fractals, Form, Chance and Dimension",Freeman, San Francisco, 1977
3. T.A.Witten, L.M.Sander, Phys.Rev.Lett. 47, 1400 (1981)
4. T.A.Witten, L.M.Sander, Phys.Rev.B. 27, 5686 (1983)
5. W.W.Mullins, R.F.Sekerka, J.Applied Phys. 34,2,323 (1963)
6. R.A.Struble "Równania różniczkowe nieliniowe" ,P.W.N., 1965
7. Zauderer "Partial Differential Equations of Applied Mathematics" ,Wiley, NY 1983
8. R.Ball, M.Nauenberg, T.A.Witten,Jr. Phys.Rev.A, 29, 2017, (1984)
9. J.M.Deutsch, P. Meakin, J.Chem.Phys. 78, 2093 (1983)
10. A.Novick-Cohen, G.I.Sivashinsky, preprint
11. L.M.Sander, P.Ramanlal, E.Ben-Jacob, preprint