

Dynamika płynów złożonych w przepływach i polach zewnętrznych

Paweł Jan Żuk

Pola zewnętrzne oraz przepływy istotnie modyfikują dynamikę i morfologię zawiesin. Na przykład zawiesina β -amyloidów – białek, których agregacja towarzyszy ludzkim chorobom takim jak choroba Alzheimera czy beta-amyloidoza. Jeśli spoczywa w naczyniu w temperaturze pokojowej nie obserwuje się agregacji. Wprowadzenie lekkiego przepływu sprawia, że agregacja rozpoczyna się i przyspiesza wraz ze zwiększaniem tempa przepływu aż do momentu, gdy zupełnie ustaje. W zależności od początkowego stężenia białek fibryle, które powstają w wyniku agregacji mają różne własności: dla małych stężeń (ułamek objętościowy poniżej 1%) są sztywne, a dla dużych giętkie. Podobne zachowania można odnaleźć wśród innych białek istotnych z punktu widzenia biologii i medycyny jak na przykład insulina czy albumina.

Eksperymentalne obserwacje procesu agregacji wykonywane są na dwa sposoby, które istotnie zaburzają próbkę. Bezpośrednio badanie agregacji polega na pobraniu próbki zawiesiny, którą następnie zbadać można mikroskopem sił atomowych. Taki pomiar zupełnie zmienia środowisko, w którym znajduje się agregat podczas agregacji i podczas pomiaru. Pośredni pomiar polega na dodaniu tioflawiny-T, która przyłączona do fibryli wykazuje fluorescencję. Interpretacja takich pomiarów jest bardzo prosta: im większa fluorescencja w układzie – tym większe zagregowanie układu, choć jest to pomiar pośredni i nie wiadomo jak obecność cząstek tioflawiny-T wpływa na proces agregacji.

Niniejsza rozprawa doktorska podejmuje próbę zrozumienia mechaniki agregacji w przepływie ścinającym, który najczęściej pojawia się w eksperymentach z agregacją biopolimerów w przepływie. Ponieważ agregacja i tworzenie się fibryli występuje w różnorodnych układach biologicznych praca ma na celu zbadanie zjawisk, które są możliwie ogólne ze szczególnym akcentem na wpływ oddziaływań hydrodynamicznych.

Oddziaływania hydrodynamiczne są wielocząstkowymi oddziaływaniami, które przenoszone są poprzez ośrodek ciągły pomiędzy cząstkami zawiesiny. Wynikają z rozwiązania równań Stokesa, które opisuje ruch ośrodka ciągłego pomiędzy cząstkami zawiesiny. Bez oddziaływań hydrodynamicznych współczynnik dyfuzji poszczególnych cząstek nie zależałby od ich położenia. Dla zawiesiny kul znane jest dokładne rozwiązanie zagadnienia Stokesa, jednak jego złożoność obliczeniowa jest zbyt wielka, żeby przeprowadzać symulacje dla układów, które mogą mieć interpretację biologiczną. W rezultacie wprowadzane są przybliżenia, z których najpowszechniej stosowanym jest przybliżenie Rotne-Pragera-Yamakawy, które zakłada, że cząstki w zawiesinie są kulami ale uwzględnia jedynie oddziaływania pomiędzy parami kul w pierwszym rzędzie szeregu rozproszeniowego. Częścią niniejszej rozprawy było uogólnienie przybliżenia Rotne-Pragera-Yamakawy na cząstki przekrywające się o różnych promieniach oraz wypisanie macierzy mobilności w przypadku periodycznych warunków brzegowych Leesa-Edwardsa, które są niezbędne do przeprowadzenia symulacji zawiesiny w przepływie ścinającym. Dzięki uogólnieniu na cząstki przekrywające się podczas symulacji, nawet gdy cząstki z powodów numerycznych przekryją się, macierz mobilności pozostaje dodatnio określona i nie jest konieczne śledzenie zderzeń cząstek, co znacznie przyspiesza symulację.

Przeanalizowane zostało tempo agregacji kul brownowskich w granicy bardzo rozrzedzonej zawiesiny w przepływie ścinającym. Zagadnienie to posiada analityczne rozwiązanie w przypadku bez oddziaływań hydrodynamicznych i bez przepływu zewnętrznego. Z oddziaływaniami hydrodynamicznymi znane jest stacjonarne asymptotyczne rozwiązanie w granicy słabych i silnych temp ścinania. W reżimie umiarkowanym, kiedy dyfuzja jest porównywalna z adwekcją niezbędne jest numeryczne wyznaczenie tempa agregacji. Na podstawie analizy danych z przeprowadzonych symulacji zaproponowane zostały fenomenologiczne wzory na tempo agregacji w rozrzedzonej zawiesinie zależne od tempa ścinania. Wyniki symulacji w granicy słabych i silnych przepływów zgadzały się z przewidywaniami teoretycznymi.

Wykonany został szereg symulacji agregacji kul oraz polimerów zbudowanych z pięciu kul, które połączone są ze sobą potencjałem harmonicznym na rozciąganie i zginanie na tyle silnym, aby ich kształt pozostawał liniowy. Poszczególne kule oddziaływały ze sobą potencjałem Lennarda-Jonesa o głębokości pięciokrotnie większej niż energia fluktuacji termicznych. Przeprowadzone zostały dwie klasy symulacji: pierwsza pomijająca oddziaływania hydrodynamiczne a druga uwzględniająca oddziaływania hydrodynamiczne w przybliżeniu Rotne-Pragera-Yamakawy.

Symulacje dla ułamka objętościowego 1% bez przepływu wykazały dobrą zgodność z modelem rozrzedzonej zawiesiny zarówno bez oddziaływań hydrodynamicznych jak i z oddziaływaniami

hydrodynamicznymi. Dla ułamka objętościowego 5% wystąpiły efekty, których model rozrzedzonej zawiesiny nie opisuje takie jak rozpad rozciągniętych agregatów na mniejsze o globularnym kształcie. Pokazane zostało, że współczynnik dyfuzji agregatu skaluje się inaczej z liczbą cząstek zależnie od zastosowanego modelu oddziaływań hydrodynamicznych.

Gdy w układzie pojawia się przepływ agregaty w symulacjach bez oddziaływań hydrodynamicznych zachowują się jakościowo inaczej niż agregaty w symulacjach z oddziaływaniami hydrodynamicznymi. Bez oddziaływań hydrodynamicznych agregaty tworzą wydłużone w kierunku przepływu fibryle, natomiast z oddziaływaniami hydrodynamicznymi agregaty to rotujące globule a w przypadku silnych przepływów globule spłaszczone w kierunku wektora rotacji. Następuje również jakościowa zmiana w kinetyce agregacji, gdzie oddziaływania hydrodynamiczne znacząco przyspieszają ten proces. Tym samym wykazano, że rozpatrywanie procesu agregacji, który łączy wiele skal czasowych i przestrzennych bez oddziaływań hydrodynamicznych prowadzi do jakościowo niewłaściwych wyników.

Zaproponowano teoretyczny model wyjaśniający kształt agregatu w przepływie z oddziaływaniami hydrodynamicznymi oraz stabilność agregatu. Rezultaty wynikające z modelu teoretycznego dobrze wyjaśniają wyniki symulacji. W przypadku agregatów zbudowanych ze słabo i niespecyficznie oddziałujących cząstek stabilność agregatu rośnie wraz z jego rozmiarem, co jest wynikiem jakościowo innym od tego co dzieje się w przypadku sztywnych silnie oddziałujących ze sobą agregatów, gdzie rozmiar agregatu ograniczony jest przez wewnętrzne naprężenia powstające w przepływie ścinającym. Pokazano, że stabilność agregatu o ustalonym rozmiarze maleje wraz ze wzrostem tempa ścinania. Ten mechanizm prowadzi do zaniku agregacji w zbyt silnych przepływach.

Pokazano, że zachowanie te są uniwersalne ze względu na kształt cząstek budujących agregat. Zachowanie układu zbudowanego z kul i liniowych polimerów od pewnego momentu stawało się nie odróżnialne. Oznacza to, że wyniki mogą być stosowane i pomagać w zrozumieniu agregacji na wielu skalach czasowych i przestrzennych o ile spełnione jest wymaganie słabego oddziaływania cząstek w zawieszynie.