

# Escalamiento y universalidad en la agregación coloidal fractal

AGUSTÍN E. GONZÁLEZ\*

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado postal 20-364, 01000 México, D.F.*

Recibido el 18 de octubre de 1996; aceptado el 11 de noviembre de 1996

RESUMEN. Se hace un recuento de los modelos computacionales que hemos utilizado para describir la agregación coloidal fractal. Se hace notar cómo los algoritmos nos llevan a la universalidad y al escalamiento —tanto de la función de distribución de tamaños de cúmulo como del factor de estructura— que aparecían en los experimentos de la agregación coloidal limitada por difusión, la que ocurre cuando la probabilidad de adhesión al contacto entre las partículas coloidales es uno. En el caso de la agregación coloidal limitada por reacción, la que ocurre cuando esta probabilidad tiende a cero, veremos cómo sólo al utilizar los algoritmos *correctos* obtenemos la universalidad y el escalamiento de la función de distribución de tamaños, no habiendo en este caso escalamiento del factor de estructura. Finalmente, notamos con agrado que sistemas aparentemente complejos como los estudiados, son susceptibles de ser descritos con alta fidelidad por medio de algoritmos computacionales relativamente simples; dichos algoritmos se convierten entonces en el medio idóneo para la obtención de exponentes, funciones de escalamiento, y otras cantidades físicas, en toda una variedad de casos particulares, lo que sería muy difícil y/o laborioso de hacer usando sistemas experimentales

ABSTRACT. An account is made of the computational models that we have used to describe fractal colloidal aggregation. We notice how the algorithms lead us into the universality and scaling—of the cluster size distribution function as well as of the structure factor—shown in the experiments of diffusion limited colloid aggregation, that occurs when the sticking probability is one. In the case of reaction limited colloid aggregation, that occurs when this probability is very small, we will see how by using only the correct algorithms the universality and scaling of the cluster size distribution is obtained, not being scaling of the structure factor in this case. Finally, we are very pleased to notice that systems apparently complex are susceptible of a high fidelity description with relatively simple computational algorithms; such algorithms become then the ideal tool for the obtention of the exponents, scaling functions, and some other physical quantities, in a whole variety of particular cases, which would be very cumbersome to do with experimental systems.

PACS: 64.60.Qb; 02.70.-c; 05.40.+j

## 1. INTRODUCCIÓN

Ya hace cerca de 30 años que los investigadores propusieron las primeras leyes de escalamiento que gobernaban ciertos fenómenos físicos. La experiencia con transiciones de

---

\*Electronic mail: agustin@fenix.ifisicacu.unam.mx

fase u otros aspectos asintóticos de la física indica que la mayor parte de las funciones de dos variables toman la forma siguiente:

$$F(x, y) = x^C f(y/x^D), \quad (1)$$

cuando tanto  $x$  como  $y$  tienden a cero. Si tenemos una variable que en lugar de ir a cero tiende a infinito, se considera en su lugar la variable recíproca. Quizás los ejemplos más notables de relaciones de este tipo provienen del área de las transiciones de fase y fenómenos críticos. Tomemos el caso de un ferromagneto cerca del punto crítico, que ocurre cuando  $T$  está cerca de la temperatura crítica  $T_c$  y el campo magnético externo aplicado  $H$  está cercano a cero. En ese caso ocurre que la magnetización  $M$  se puede escribir como [1]

$$M(\epsilon, H) = |\epsilon|^\beta m(H |\epsilon|^{-\beta\delta}) \quad (2)$$

o

$$M(\epsilon, H) = H^{1/\delta} m'(|\epsilon| H^{-1/\beta\delta}), \quad (3)$$

en donde  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ . A las cantidades  $\beta$  y  $\delta$  se les conoce como exponentes críticos universales, en el sentido de que no dependen del tipo de red en que se encuentre el ferromagneto sino únicamente de la dimensión espacial y del tipo de este último.

Investigaciones posteriores encontraron que no únicamente funciones relacionadas con la energía libre o sus derivadas satisfacían relaciones de escalamiento, sino que también funciones relacionadas con la función de correlación de pares  $g(r)$  cumplían con relaciones semejantes. Así por ejemplo, se encontró que el factor de estructura, que es esencialmente la transformada de Fourier de la función de correlación de pares  $S(q, t) = 1 + \rho \int g(r, t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ , satisfacía una relación de escalamiento dinámico durante un proceso de separación de fase del tipo [2]

$$S(q, t) = q_m^{-d}(t) f(q/q_m(t)). \quad (4)$$

En (4) la función universal  $f(x)$  no tenía una dependencia temporal explícita y  $q_m(t)$  era la posición del máximo de  $S(q, t)$ , que disminuía con el tiempo y que indicaba, en el espacio recíproco, el tamaño de las inhomogeneidades que ocurrían en el sistema como función del tiempo. Otra forma en que se puede reescribir la Ec. (4) para el caso de una transformación de fase líquido-gas vía nucleación de gotas es [2]

$$S(q, t) = R(t)^d f(q R(t)), \quad (5)$$

siendo  $R(t)$  el diámetro promedio de las gotas como función del tiempo, dado que el tamaño de dichas inhomogeneidades en el sistema es proporcional a  $R(t)$ .

La percolación [3] es un ejemplo importante de una transición de fase geométrica que presenta escalamiento y universalidad. De hecho, se sabe que todos los exponentes de la percolación se pueden obtener [4] a través de dos de ellos ( $\sigma$  y  $\tau$ ), que se definen por medio de la función de distribución de tamaños de cúmulos. Si  $n_s(p)$  denota el número



de cúmulos de tamaño  $s$  cuando la probabilidad de ocupación de los sitios en la red es  $p$ , entonces el escalamiento de  $n_s(p)$  toma la forma

$$n_s(p) = s^{-\tau} f((p - p_c)s^\sigma), \tag{6}$$

siendo  $p_c$  la probabilidad de ocupación crítica, para la que tenemos la aparición de un “cúmulo infinito”. Numerosos estudios han demostrado que si bien  $p_c$  depende de la red usada, los exponentes  $\sigma$  y  $\tau$  —y por lo tanto, todos los demás exponentes— dependen únicamente de la dimensionalidad de la red utilizada, por lo que este modelo presenta una universalidad bien marcada.

Un avance importante ocurrió alrededor de 1967 [5] cuando Kadanoff produjo un argumento intuitivo plausible para la forma escalante de la energía libre. Consideremos por simplicidad un sistema de espines de Ising, que toman valores 1 y  $-1$ . La propiedad común de todos los sistemas cerca de un punto crítico es que la longitud de correlación  $\xi$  es mucho mayor que la distancia entre espines vecinos cercanos y, exactamente en  $T = T_c$ ,  $\xi = \infty$ . De acuerdo con Kadanoff, consideremos ahora la subdivisión de la red entera en pequeños bloques de  $L^d$  espines, siendo  $L$  un entero mayor pero del orden de la unidad. Ahora supondremos que cada bloque se puede caracterizar por un nuevo espín de Ising, que toma nuevamente valores 1 y  $-1$ . Heurísticamente, esperamos que el estado del sistema de bloques de espines puede ser descrito en términos de parámetros efectivos  $\tilde{\epsilon}$  y  $\tilde{H}$ , los que miden la distancia del sistema de bloques de espines a la criticalidad. La relación más simple entre estas variables, que conserva los requerimientos de que  $\tilde{H} \rightarrow -\tilde{H}$  cuando  $H \rightarrow -H$  y de que  $\tilde{\epsilon} \rightarrow \tilde{\epsilon}$  cuando  $H \rightarrow -H$ , así como la condición de que  $\tilde{\epsilon} = \tilde{H} = 0$  cuando  $\epsilon = H = 0$  es

$$\tilde{H} = L^x H, \quad \tilde{\epsilon} = L^y \epsilon, \tag{7}$$

en donde los exponentes  $x$  y  $y$  son arbitrarios, excepto por el hecho de que deben ser positivos para asegurar que el sistema de bloques está más alejado de la criticalidad que el sistema original. La parte singular de la energía libre  $G$  del sistema de bloques de espines debe ser la misma función de  $\tilde{\epsilon}$  y  $\tilde{H}$  que lo que la parte singular de la energía libre del sistema de espines originales es de  $\epsilon$  y  $H$ . Dado que hay  $L^d$  espines originales en un bloque, debemos tener

$$G(\tilde{\epsilon}, \tilde{H}) = L^d G(\epsilon, H) \quad \text{o} \quad G(\epsilon, H) = L^{-d} G(L^y \epsilon, L^x H), \tag{8}$$

lo que indica que la parte singular de la energía libre es una función homogénea generalizada. Si al parámetro arbitrario  $L$  lo ponemos como  $L = |\epsilon|^{-\beta\delta/x}$ , obtenemos para la magnetización  $M(= -\partial G/\partial H)$

$$M(\epsilon, H) = |\epsilon|^{-\frac{(x-d)\beta\delta}{x}} M(|\epsilon|^{-\frac{\beta\delta y}{x}} \epsilon, H|\epsilon|^{-\beta\delta}), \tag{9}$$

lo que nos lleva a la relación (2), siempre que  $x = d\delta/(1 + \delta)$  y  $y = d/\beta(1 + \delta)$ .

La derivación de Kadanoff del escalamiento nos provee de un método intuitivo que nos enseña que si un sistema físico tiene inhomogeneidades hasta una distancia  $\xi$ , entonces dicho sistema puede ser descrito por medio de las variables de partícula originales o por



medio de variables de grano más grueso, estando este sistema más alejado de la criticalidad que el sistema original. Una interpretación intuitiva para el escalamiento dinámico de (4) y (5) nos dice simplemente que un sistema dinámico, cuyas inhomogeneidades van creciendo de tamaño a medida que transcurre el tiempo, se ve más o menos igual a tiempos diferentes, siempre que las reglas unitarias  $l(t)$  que usemos para medir dicho sistema varíen como

$$l(t) \sim q_m^{-1}(t) \sim R(t). \quad (10)$$

El entendimiento de la agregación irreversible ha sido una meta primordial en el área de la física coloidal a lo largo de muchos años [6, 7]. Aparte de su importancia en procesos comerciales, la agregación coloidal es un prototipo de un sistema aleatorio complicado que puede mostrar aspectos de autosimilaridad, escalamiento y universalidad. La autosimilaridad de los cúmulos de partículas coloidales significa que dichos cúmulos exhiben simetría de dilatación y que por lo tanto pueden ser descritos como fractales [8]. El descubrimiento de la estructura fractal de los agregados coloidales [9, 10] promovió un vivo interés en el estudio de estos sistemas, por lo que casi inmediatamente se confirmó el valor de la dimensión fractal ( $d_f$ ) obtenida por los investigadores [11]. Además, se encontró que existían dos regímenes límite en el proceso de agregación irreversible: (a) La llamada agregación coloidal limitada por difusión (DLCA), ocurría en forma rápida y estaba caracterizada por  $d_f \approx 1.8$ . En este tipo de agregación, las partículas que colisionan se suponía que se pegaban al primer contacto entre ellas. En oposición, (b) la agregación coloidal limitada por reacción (RLCA), ocurría muy lentamente y estaba caracterizada por cúmulos más compactos, con  $d_f \approx 2.1$ . Se pensaba que en este tipo de agregación había muchas colisiones entre las partículas, antes de que dos de ellas decidieran unirse con un enlace irreversible. Esta diferencia en dimensiones fractales puede racionalizarse al notar que dos cúmulos que colisionan en RLCA se interpenetran más antes de quedar pegados, resultando en un cúmulo más compacto.

Ya para entonces se había propuesto un modelo computacional que describía la agregación irreversible de partículas que se movían con cinética browniana [12, 13], aunque dicho modelo sólo se había simulado en  $d = 2$ . Cuando posteriormente se hicieron las simulaciones en 3 dimensiones, se encontró una correspondencia notable entre los valores de la dimensión fractal obtenidos a partir del modelo y de los experimentos. En dicho modelo [12, 13] la agregación se efectuaba en una red hipercúbica con  $L^d$  sitios, en los que se distribuían aleatoriamente  $N_o$  partículas. Si cualesquiera dos partículas se tocaban, se decía que pertenecían al mismo cúmulo conectado por enlaces de vecinos cercanos. Se escogían cúmulos en forma (i) ya sea totalmente aleatoria o (ii) pesados de acuerdo a su movilidad, y se movían rígidamente un espaciamiento de la red en cualquiera de las 2d posibles direcciones, simulando así una caminata aleatoria o movimiento browniano para los cúmulos. Si en su devenir browniano cualesquiera dos cúmulos llegaban a ser vecinos cercanos, se volvían a unir para formar un cúmulo más grande, y así sucesivamente. Es claro que este modelo describiría la agregación DLCA, que ocurría en forma rápida. Para describir la agregación RLCA se tendría que incluir una probabilidad de unión  $P$  entre dos cúmulos que llegaban a ser vecinos cercanos, debiendo considerar el caso en que  $P$  tendía a cero. Desafortunadamente, en aquella época las computadoras



eran bastante más lentas que hoy en día, por lo que las simulaciones con una  $P$  muy pequeña tomaban mucho tiempo de CPU, y se tuvo que recurrir a otros modelos [14] para describir la agregación RLCA. Entre las cantidades que se estudiaban, tanto en las simulaciones como en los experimentos, estaban el tamaño de cúmulo promedio numérico  $S_n(t)$  y promedio pesado  $S_w(t)$ , así como la distribución de tamaños de cúmulo  $n_s(t)$ , que nos da el número de cúmulos de tamaño  $s$  al tiempo  $t$ . Se encontró experimentalmente en DLCA que  $S_w(t)$  y  $S_n(t)$  crecían en forma de ley de potencia como función del tiempo [11, 15, 16]  $S_w(t) \sim S_n(t) \sim t^z$ , con  $z \approx 1$ . Por su parte, la distribución de tamaños de cúmulos, a semejanza con la percolación, se pudo encontrar por simulaciones únicamente que presentaba el escalamiento [17]

$$n_s(t) = N_o S^{-2} F(s/S), \tag{11}$$

en donde  $S$  era  $S_w(t)$  o  $S_n(t)$  y  $F$  era una función universal con forma de campana más o menos simétrica. No fue sino hasta 1990 que se publicaron [18] los primeros resultados experimentales para  $n_s(t)$  y que mostraban que la función  $F$  era en realidad asimétrica, con más puntos en la rama derecha que en la izquierda. Para el caso de RLCA, se encontró experimentalmente [11, 15, 16] que tanto  $S_w$  como  $S_n$  crecían exponencialmente con el tiempo, mientras que la función de distribución de tamaños satisfacía [18] el escalamiento (11) pero con  $S = S_w$  solamente, indicando que en este caso  $S_w$  y  $S_n$  no son proporcionales. La función  $F$  tenía ahora la forma  $F(x) \sim x^{-\tau} g(x)$ , en donde  $g(x)$  decaía exponencialmente rápido para  $x > 1$  y  $\tau = 1.5$ . Desafortunadamente, las simulaciones efectuadas para describir el proceso RLCA no proporcionaron ni el crecimiento exponencial ni el decaimiento de la función de distribución de tamaños, en términos del exponente  $\tau$ . Quizás esto se debió a haber utilizado algoritmos diferentes al descrito, con  $P$  tendiendo a cero, para modelar el proceso RLCA.

Más recientemente [19], se encontró por medio de estudios de dispersión de luz en el límite DLCA, que la distribución de luz dispersada  $I(q)$  —proporcional al factor de estructura  $S(q)$ — mostraba un pico pronunciado alrededor de un valor finito de  $q$ . La posición  $q_m$  del pico se movía a valores más pequeños, mientras que la intensidad del pico aumentaba a medida que transcurría el tiempo. Este comportamiento se asemejaba fuertemente al de la dinámica de transición de fase llamada descomposición espinodal. Se encontró también, al igual que en la descomposición espinodal, que las curvas  $S(q, t)$  para las últimas etapas de la agregación mostraban el escalamiento (4)

$$S(q, t) = q_m^{-d_f} f(q/q_m(t)), \tag{12}$$

en donde el exponente era ahora  $-d_f$ , la dimensión fractal de los cúmulos, en lugar de la dimensión espacial del sistema. Finalmente, para el caso RLCA, es preciso mencionar que en un par de grupos experimentales no se encontraron picos para  $S(q, t)$ , mientras que en otro grupo sí se obtuvieron picos aunque no escalamiento.

En esta presentación queremos relatar nuestras contribuciones, con base en simulaciones por computadora, a diferentes aspectos de estos sistemas agregantes. En la siguiente sección describiremos brevemente los 3 modelos utilizados principalmente, y que sirvieron para llenar los huecos que simulaciones previas no pudieron obtener. En la sección que



sigue describiremos los resultados de estas simulaciones en lo que concierne principalmente a la universalidad y al escalamiento, tanto de la función de distribución de tamaños como del factor de estructura. Finalmente, terminaremos con una breve discusión de los resultados obtenidos.

## 2. LOS MODELOS

En el primer modelo que consideramos [20, 21] para tratar de explicar el crecimiento exponencial así como el escalamiento en RLCA, tomamos una red cúbica tridimensional con condiciones de frontera periódicas, en la que a un cierto tiempo intermedio una colección de cúmulos hechos de celdas de la red vecinas cercanas se difunde aleatoriamente. Escogemos uno de los cúmulos al azar y lo movemos una unidad de la red en una de las 6 posibles direcciones, siempre que un cierto número al azar  $X$  uniformemente distribuido en el intervalo  $0 < X < 1$  satisface la condición  $X < D(s)/D_{\max}$ , en donde  $D(s) \sim s^{-1/d_f}$  es el coeficiente de difusión del cúmulo seleccionado de tamaño  $s$  y  $D_{\max}$  es el máximo coeficiente de difusión de los cúmulos del sistema (que corresponde al de los cúmulos más pequeños). Después de que cada cúmulo se selecciona, el tiempo se incrementa por  $1/(N_c D_{\max})$ , en donde  $N_c$  es el número de cúmulos en el sistema en ese tiempo, independientemente de que el cúmulo se mueva realmente. Si el cúmulo intenta moverse a una de las celdas de la red ocupadas por algún otro cúmulo (lo que significaría una colisión), el movimiento no se permite y el cúmulo que se mueve (i) se pega y se une al otro cúmulo con probabilidad  $P$  o (ii) permanece lado a lado con el otro con probabilidad  $1 - P$ . Se hizo notar [20] que en un sistema real fuera de la red, una colisión de dos cúmulos ocurre entre sólo dos partículas coloidales al mismo tiempo. En el modelo de la red, con partículas hechas de cubos perfectos del mismo tamaño, colisiones entre varios pares de partículas coloidales pueden ocurrir exactamente al mismo tiempo. Como no esperamos que el modelo sea idéntico al sistema real sino únicamente que lo represente, solo una prueba de unión con probabilidad  $P$  se hizo, sin importar que dos o más celdas del cúmulo que se mueve traten de traslapar a celdas del segundo cúmulo. Sin embargo, para el caso DLCA, en donde  $P$  vale exactamente uno, el hecho de que el traslape ocurra en uno o más lugares es irrelevante.

Dado que el modelo anterior no produjo ni el crecimiento exponencial en RLCA ni el escalamiento de  $n_s(t)$  observado experimentalmente, se propuso un segundo modelo [22] en donde se hacía notar que en el modelo sobre la red habíamos involuntariamente igualado dos cantidades que no eran necesariamente iguales. El tamaño lineal de las celdas, que definía el tamaño de las partículas, lo habíamos hecho igual a la longitud del paso en el devenir browniano de los cúmulos. No obstante, sabemos que la longitud de paso elemental en la mayor parte de los sistemas brownianos es bastante más pequeña que el tamaño de las partículas. Se hizo notar que si bien este hecho no debería importar en el caso DLCA, en el que hay unión al primer contacto, en RLCA con longitud de paso elemental muy pequeña comparada con el tamaño de partícula, hay muchas colisiones entre dos partículas coloidales —que pertenecen a dos cúmulos— antes de que los cúmulos se alejen. Este hecho podría muy bien cambiar los resultados. Se propuso entonces un modelo en el continuo con partículas esféricas de diámetro  $d$ , que podría tomar en cuenta



longitudes de paso muy diversas, desde  $d/1.4$  hasta  $d/20.0$ .

Finalmente, un tercer modelo se diseñó [23], casi idéntico al primer modelo en una red, con la excepción de que se hacía una prueba de unión con probabilidad  $P$  por cada traslape que ocurría.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. OBTENCIÓN DEL CRECIMIENTO EXPONENCIAL Y DEL ESCALAMIENTO DE $n_s(t)$ EN RLCA

Al hacer uso del primer algoritmo [20, 21], se observó que si bien había inicialmente un crecimiento exponencial en el tiempo de los tamaños de cúmulo promedio, éste ocurría en una fracción muy pequeña del tiempo de agregación total, habiendo un cruzamiento a ley de potencia en tiempos posteriores. También se observó que las gráficas log-log de las curvas  $n_s(t)$  vs.  $s$  empiezan a mostrar una recta después de un tiempo transiente. No obstante, se notó que el exponente  $\tau$  (con valor inicial de 1.5 para valores de  $P$  pequeños) disminuía en el tiempo, lo que impedía el escalamiento (11) con  $S = S_w$  y  $F(x) = x^{-\tau}g(x)$ .

Al utilizar el segundo modelo de agregación [22], se encontraron los mismos resultados que con el primer modelo, o sea un tiempo de agregación exponencial muy corto y un exponente  $\tau$  que empezaba en 1.5 pero que en seguida empezaba a disminuir. La única diferencia en los resultados, con el primer modelo, es que con el segundo modelo el tiempo físico de agregación se reducía considerablemente. Esto indicaba en efecto que, si la longitud del paso era pequeña respecto al diámetro, dos partículas coloidales vecinas — que pertenecen a dos cúmulos— efectúan muchas colisiones antes de que los dos cúmulos se alejen. Al meditar un poco se llega a la conclusión de que si queremos un exponente  $\tau$  constante y no uno que decrezca con el tiempo, necesitamos un mecanismo que acelere la agregación de cúmulos medianos y grandes. Se hizo notar [23] que cuando dos cúmulos grandes se acercan, lo hacen no solo alrededor de un par de partículas que se aproximan sino alrededor de varios pares. Desde luego que si únicamente se considera difusión traslacional, sólo uno de esos pares es el privilegiado para colisionar [23], lo que a su vez impide la colisión en los otros pares. Sin embargo, al introducir la difusión rotacional que en realidad ocurre en el sistema, todos esos pares estarán accesibles para colisionar.

Entonces, es claro que el algoritmo a considerar [23], para describir RLCA, puede ser el primer algoritmo en la red pero con una prueba de unión con probabilidad  $P$  por cada par de traslapes, que indicarían pares de partículas coloidales cercanas. Este es el que hemos denominado modelo 3 en el presente artículo. En las Figs. 1 y 2 describimos algunos de los resultados del modelo 3 aplicado a RLCA. En la Fig. 1 se muestra el logaritmo del tamaño de cúmulo promedio pesado así como el logaritmo del número de cúmulos, ambos como funciones del tiempo, para una probabilidad de unión de 0.0005. Como se puede notar hay una recta apreciablemente grande, abarcando cerca de  $1/3$  del tiempo de agregación total, indicando así un crecimiento exponencial tanto para  $S_w$  como para  $S_n (= N_o/N_c)$ . En la Fig. 2 se muestra una gráfica log-log de la función  $F \equiv S_w^2(t) n_s(t)/N_o$  vs.  $x \equiv s/S_w(t)$  para una de las simulaciones con  $\phi = 0.01$  y  $P = 0.0005$ . El hecho de que los puntos que corresponden a tiempos diferentes caigan en una misma curva, indica que el escalamiento (11) con  $F(x) = x^{-\tau}g(x)$  y  $\tau = 1.5$

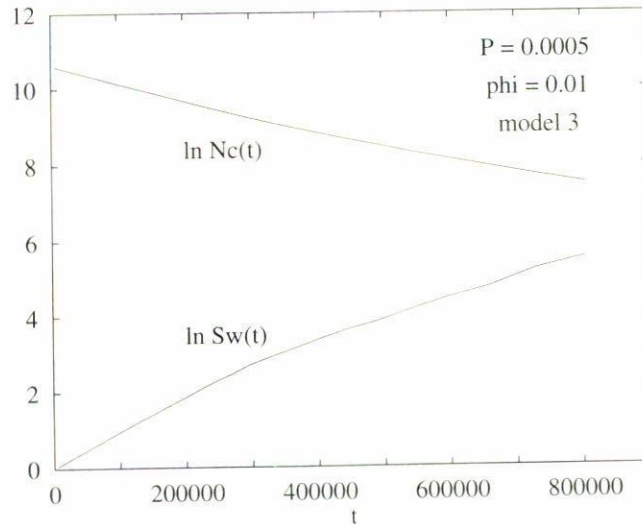


FIGURA 1. El logaritmo del tamaño de cúmulo promedio pesado,  $S_w(t)$ , y el logaritmo del número de cúmulos,  $N_c(t)$ , como funciones del tiempo, para una simulación con fracción de volumen de 0.01 y probabilidad de adhesión al contacto de 0.0005, usando el tercer modelo explicado en el texto.

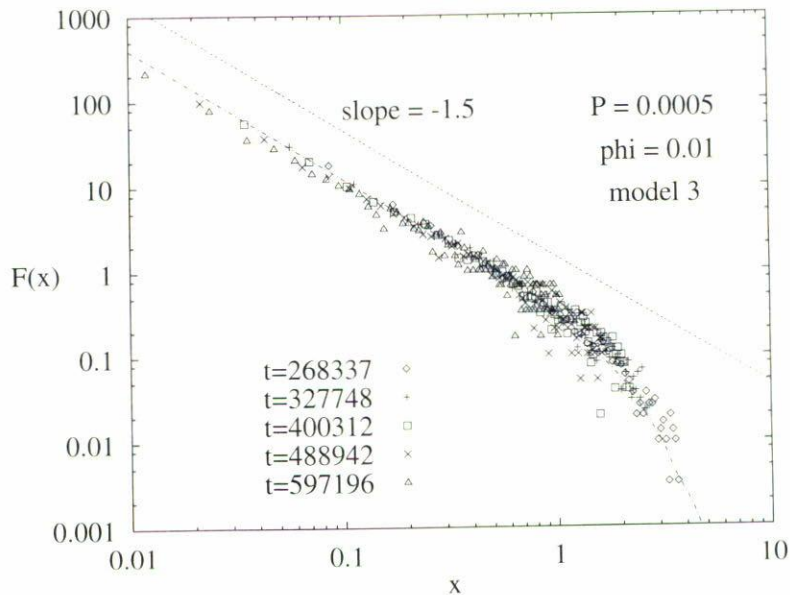


FIGURA 2. Gráfica log-log de la función  $F \equiv S_w^2(t) n_s(t)/N_0$  vs.  $x \equiv s/S_w(t)$ , para 5 tiempos diferentes de la misma simulación de la Fig. 1. La línea punteada que pasa a través de nuestros puntos proviene de una gráfica experimental similar [18]. La recta punteada con pendiente  $-1.5$  es únicamente una guía para el ojo.



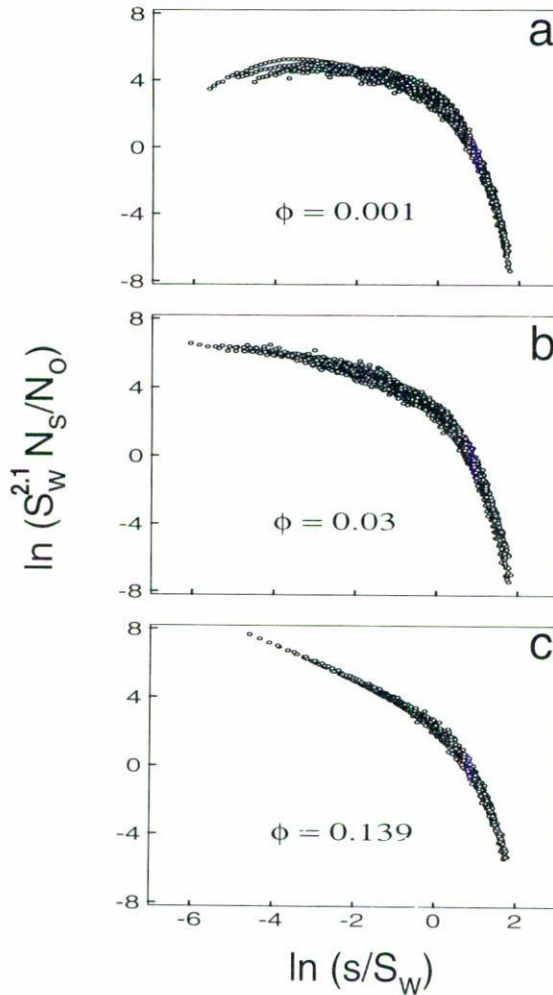


FIGURA 3. El logaritmo de  $F \equiv S_w^{2.1}(t) n_s(t) / N_0$  vs. el logaritmo de  $x \equiv s / S_w(t)$ , a muchos tiempos de una simulación DLCA, para tres fracciones de volumen diferentes: (a)  $\phi = 0.001$ , (b)  $\phi = 0.03$  y (c)  $\phi = 0.139$ .

sí funcionó. También fue sorprendente la superposición de los datos experimentales de Broide y Cohen [18] con nuestros datos. La curva discontinua que pasa a través de nuestros datos proviene de una gráfica semejante hecha en la Ref. 18.

### 3.2. OBTENCIÓN DEL ESCALAMIENTO DE $n_s(t)$ EN DLCA

Ya se indicó que las primeras simulaciones DLCA obtenían un escalamiento de la función de distribución de tamaños, con una  $F(x)$  en forma de campana más o menos simétrica. No obstante, experimentos subsecuentes demostraron que en dicha campana ocurrían más puntos en la rama derecha que en la izquierda. Una vez que contábamos con un modelo computacional adecuado para describir RLCA, fue sencillo utilizarlo en DLCA poniendo simplemente  $P = 1$ . De esta manera [24], encontramos la forma de la función

escalante  $F(x)$  para DLCA, que está descrita en la Fig. 3. En dicha figura podemos apreciar que efectivamente hay una campana asimétrica para la función de escalamiento  $F(x)$ , pero únicamente para concentraciones bajas (las que después de todo son las que se han estudiado en los sistemas experimentales). Para concentraciones mayores la rama izquierda se levanta y la  $n_s(t)$  decae como ley de potencia como función de  $s$ . Ésta es una predicción de simulación que todavía requiere la confirmación experimental.

### 3.3. OBTENCIÓN DEL ESCALAMIENTO DE $S(q, t)$ EN DLCA

Para este efecto [25, 26] se usó el algoritmo 3, aunque también se puede usar el 1, como ya se explicó. Para calcular el factor de estructura, primeramente determinamos la función de correlación de pares  $g(r, t)$  y luego hacemos una transformación de Fourier. Para evaluar  $g(r, t)$  detenemos momentáneamente la simulación a tiempos predeterminados y obtenemos un histograma, que nos da el número de pares de partículas cuya distancia está entre  $r$  y  $r + \delta r$ . La  $g(r)$  se puede calcular de este histograma con la fórmula

$$g(r) = \frac{\text{densidad de pares en } (r, r + \delta r)}{\text{densidad promedio de pares}}. \quad (13)$$

Una de las ventajas de las simulaciones numéricas sobre los estudios experimentales es que se pueden obtener cantidades que no se pueden o son muy difíciles de obtener experimentalmente. Pudimos entonces lograr pares de curvas  $g(r, t) - S(q, t)$ , en las que observamos muy notoriamente [25, 26] un mínimo en la  $g(r)$ , del que ya se había intuido su existencia con anterioridad. En las Figs. 4 y 5 mostramos un par de estas curvas en las que notamos dicho mínimo, definiendo una zona de vacío que rodea a cada cúmulo. Además, es preciso remarcar el hecho de que, en esas figuras, la posición del máximo de la  $S(q)$  corresponde, en el espacio real, a la distancia entre cúmulos vecinos cercanos. La confirmación de este último punto [25, 26] resolvió una discrepancia que existía entre los investigadores acerca del significado de la posición del máximo de la  $S(q)$ . En las Figs. 6 y 7 se muestran las diferentes curvas  $S(q, t)$  a diferentes tiempos, tanto en escala lineal como en escala logarítmica. En esta última gráfica notamos con claridad el decaimiento  $q^{-d_f}$  que tiene el factor de estructura  $S(q)$ , como debe ocurrir para cúmulos fractales. En la Fig. 8 se muestra el escalamiento (12) de este factor de estructura. Que las diferentes curvas  $S(q, t)$  se superpongan tan bien indica que dicho escalamiento se satisface plenamente.

## 4. DISCUSIÓN

Hemos visto cómo el definir algoritmos computacionales en forma plausible, nos lleva a la obtención de resultados que se acercan notablemente a los experimentales. En particular, los valores de las dimensiones fractales de los cúmulos, en el límite de dilución infinita [24], concuerdan notoriamente con los valores experimentales. Hemos observado también que es posible obtener las leyes de crecimiento y el escalamiento de la función de distribución de cúmulos, tanto para DLCA como para RLCA, que se obtenían en los experimentos. Más aún, hemos visto que podemos obtener el escalamiento del factor de



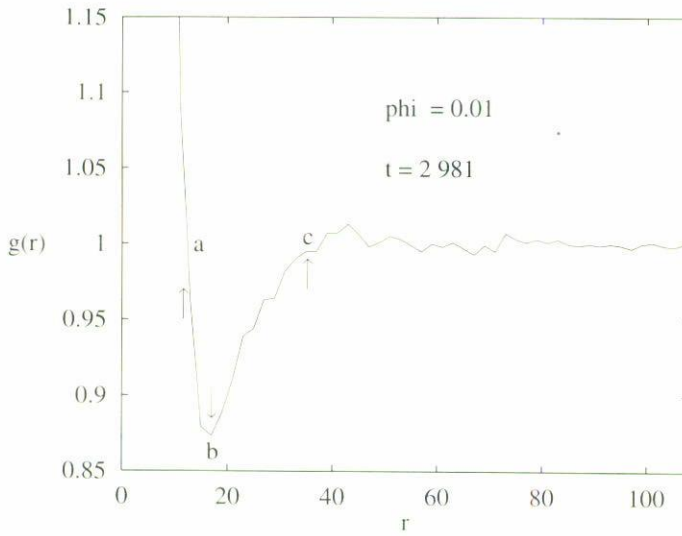


FIGURA 4. La función de correlación de pares  $g(r)$  vs.  $r$  al tiempo  $t = 2981$ , de una simulación DLCA con fracción de volumen de 0.01. El punto “a” está definido por el cruce de la curva con la unidad, mientras que el punto “b” define el mínimo de la curva. La definición del punto “c” se encuentra en la Fig. 5.

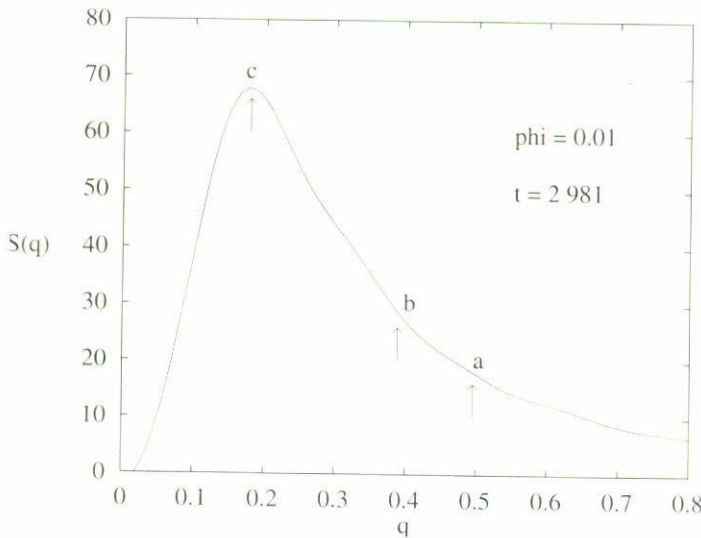


FIGURA 5. El factor de estructura  $S(q)$  vs.  $q$  para el mismo tiempo de la misma simulación de la Fig. 4. El punto “c” está definido como el máximo de la curva. Nótese que para obtener la posición de los puntos “a” y “b” en esta gráfica, hay que dividir  $2\pi$  entre la correspondiente posición de dichos puntos en la Fig. 4. En forma recíproca se obtiene la posición del punto “c” en la Fig. 4.

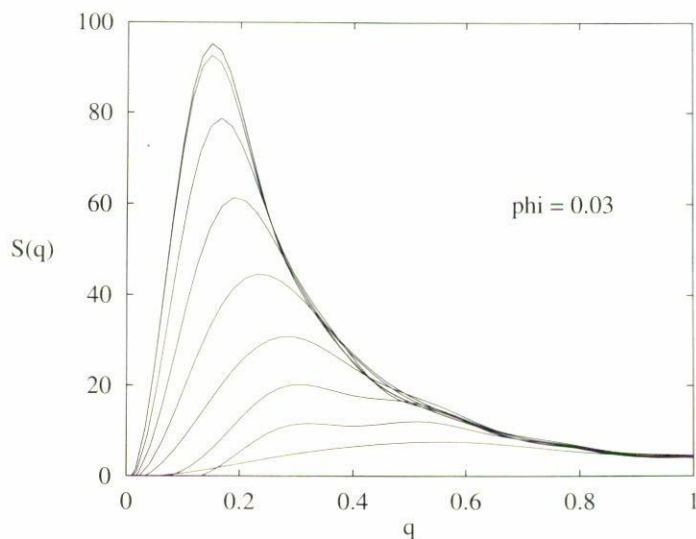


FIGURA 6. Las diferentes curvas  $S(q, t)$  para tiempos diferentes de una simulación DLCA con  $\phi = 0.03$ . Notamos que a medida que transcurre el tiempo la posición del máximo se corre hacia la izquierda mientras que dicho máximo aumenta en intensidad.

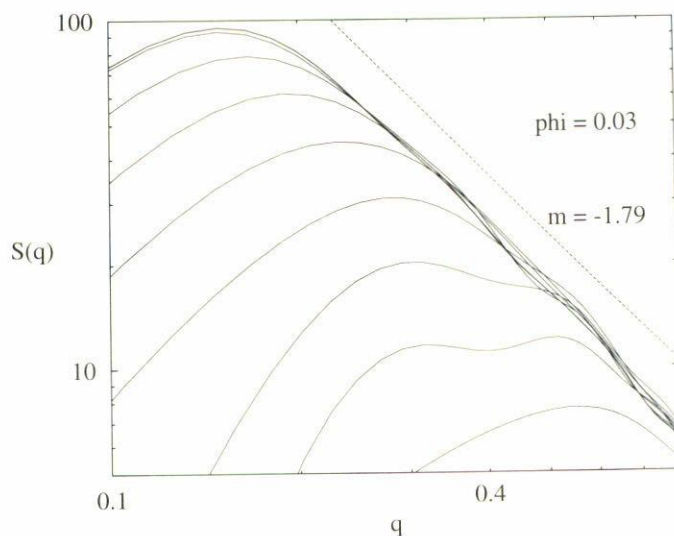


FIGURA 7. Las mismas curvas de la Fig. 6, pero en una gráfica log-log. El decaimiento  $S(q) \sim q^{-d_f}$  nos proporciona una estimación de la dimensión fractal.

estructura y la función universal que aparecía en los experimentos, a través de nuestras simulaciones. Hemos reconocido también el hecho de que con las simulaciones por computadora es posible obtener cantidades que sería muy difícil, o aun imposible, de obtener experimentalmente, tornándose entonces dichas simulaciones en la herramienta ideal para la obtención de dichas cantidades. Si bien las simulaciones computacionales tienen un



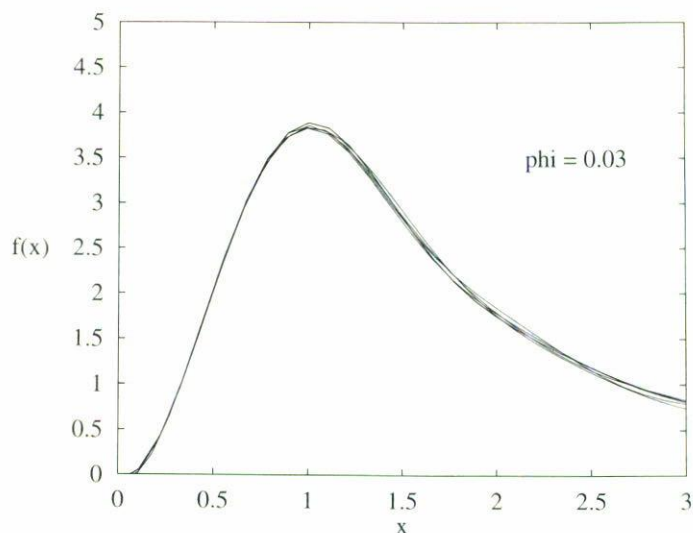


FIGURA 8. La función  $f \equiv q_m^{d_f}(t) S(q, t)$  vs.  $x \equiv q/q_m(t)$ , para las 6 últimas curvas de la Fig. 6. Notamos la superposición que existe de dichas curvas a tiempos diferentes.

límite (por ejemplo, el no poder bajar mucho más la probabilidad de pegamiento entre cúmulos sin aumentar exorbitantemente el tiempo de cómputo), son herramientas invaluableles con las que podemos probar el comportamiento de los diferentes sistemas físicos en condiciones diversas. Así entonces se vuelve más fácil estudiar, por ejemplo, una dependencia en la concentración [24] de todas las cantidades que consideramos en este artículo, vía simulación por computadora que vía estudios experimentales demasiado laboriosos. La concordancia tan notable simulación-experimento que hemos encontrado aquí, avala entonces los resultados dependientes de la concentración que se obtuvieron [24] exclusivamente con computadora. Varios otros problemas en este campo continúan abiertos, como la descripción de la agregación bajo el efecto de una deriva, que ocurriría cuando no podemos despreciar el campo gravitacional. Otro problema importante es el de la agregación de una mezcla binaria de coloides. Éstos y algunos otros problemas están siendo atacados actualmente en nuestro grupo.

## 5. AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a todos sus colaboradores, en particular a G. Ramírez Santiago, E. Blaisten Barojas y M. Lachhab, la valiosa ayuda así como la perspicacia mostrada, lo que redundó en un ataque más adecuado a los problemas expuestos. También desea agradecer al CONACyT (proyectos No. 4906-E y E120.1381) por la ayuda prestada para la obtención de las herramientas de cómputo, así como a Cray Research Inc. por el apoyo otorgado (proyectos SC-100394 y 006096).

## REFERENCIAS

1. H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1987).
2. H. Furukawa, *Adv. Phys.* **34** (1985) 703.
3. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London, 1992).
4. D. Stauffer en *On Growth and Form*, editado por H.E. Stanley y N. Ostrowsky, Martinus Nijhoff, Boston (1986).
5. L.P. Kadanoff, W. Gotze, D. Hamblen, R. Hecht, E.A.S. Lewis, V.V. Palciaukas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes, and J. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **39** (1967) 395.
6. E.J.W. Verwey and J.T.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
7. *Colloid Science*, editado por H.R. Kruyt (Elsevier, Amsterdam, 1952), Vol. 1.
8. B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982).
9. D.A. Weitz and M. Oliveria, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1433.
10. D.A. Weitz and J.S. Huang en *Kinetics of Aggregation and Gelation*, editado por F. Family and D.P. Landau (Elsevier, Amsterdam, 1984).
11. D.A. Weitz, J.S. Huang, M.Y. Lin, and J. Sung, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1416.
12. P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1119.
13. M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1123.
14. M. Kolb and R. Jullien, *J. Phys. (Paris)* **45** (1984) L977.
15. M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, and P. Meakin, *Nature* **339** (1989) 360.
16. J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, D. Schaefer, and J. Odinek, *Phys. Rev. A* **41** (1990) 4379.
17. P. Meakin, T. Vicsek, and F. Family, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 564.
18. M. L. Broide and R. J. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2026.
19. M. Carpineti and M. Giglio, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3327.
20. A. E. González, *Phys. Lett. A* **171** (1992) 293.
21. A. E. González, *J. Phys. A* **26** (1993) 4215.
22. A. E. González, *Phys. Rev. E* **47** (1993) 2923.
23. A. E. González, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2248.
24. M. Lach-hab, A. E. González, and E. Blaisten-Barojas, *Phys. Rev. E* **54** (1996) 5456.
25. A. E. González and G. Ramírez-Santiago, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1238.
26. A. E. González and G. Ramírez-Santiago, *J. Coll. Interf. Sci.* **182** (1996) 254.