

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII
POLIMERÓW

LABORATORIUM Z FIZYKI

Agregacja limitowana dyfuzją.

**Elektrolityczne hodowanie agregatów.
Symulacja błędzenia przypadkowego.**

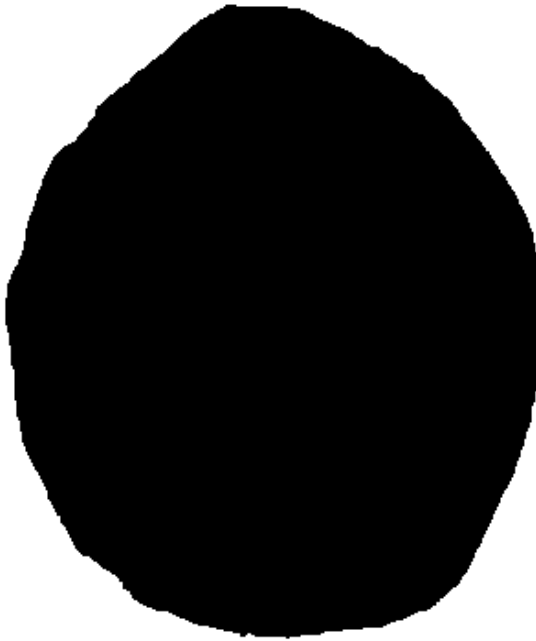
4.1 Wprowadzenie.

Dyfuzja występuje w wielu naturalnych i przemysłowych procesach jako ich najwolniejsza część, kontrolująca kinetykę całego procesu. Procesy agregacji limitowanej dyfuzyjnie (DLA - diffusion of limited aggregation) prowadzą do powstania struktur o pewnych unikalnych własnościach. Nazywamy je fraktalami. Fraktale (nie tylko utworzone podczas agregacji limitowanej dyfuzją) są dość powszechnie spotykane w przyrodzie: płatki śniegu, sieć naczyń krwionośnych (tętnice rozchodzące się w coraz naczynia włosowate), obiekty porowate (z samopodobną strukturą porów), drzewa (układ pnia i gałęzi), itp.

Precyzyjna definicja zbioru fraktalnego jest dość "techniczna" i jej wprowadzenie wymaga wprowadzenia pojęcia wymiaru fraktalnego.

Rozpatrzmy następujący proces agregacji w którym cząstki substancji agregują wokół centralnego punktu.

a)



b)



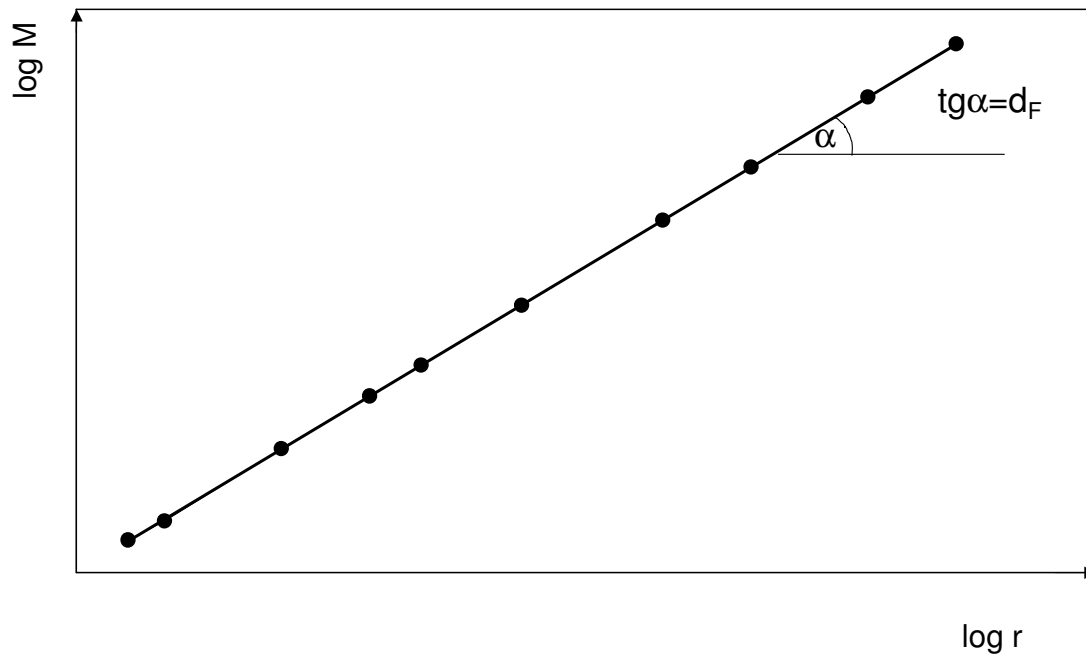
Rys. 4.1. Dwuwymiarowe agregaty.

- a) zwarty (monolityczny)
- b) ażurowy

Kiedy przedstawiamy na wykresie zależność masy od promienia agregatu

$$M \sim r^{d_F} \tag{4.1}$$

we współrzędnych logarytmicznych



Rys. 4.2 Wykres przedstawia skalowanie masy wraz z promieniem we współrzędnych logarytmicznych.

otrzymamy dla przypadku (a) z rys. 4.1 $d_F = 2$, a dla przypadku (b) $d_F < 2$.

Wykładnik d_F nazywamy wymiarem fraktalnym badanego zbioru. Jeżeli zbiór jest "zanurzony" w dwuwymiarowej przestrzeni (na płaszczyźnie) i jego wymiar fraktalny jest $1 < d_F < 2$ to nazywamy go **fraktalem**, w pozostałych przypadkach tj. gdy $d_F = 2$ zbiór nazywamy **Euklidesowym** lub **klasycznym**.

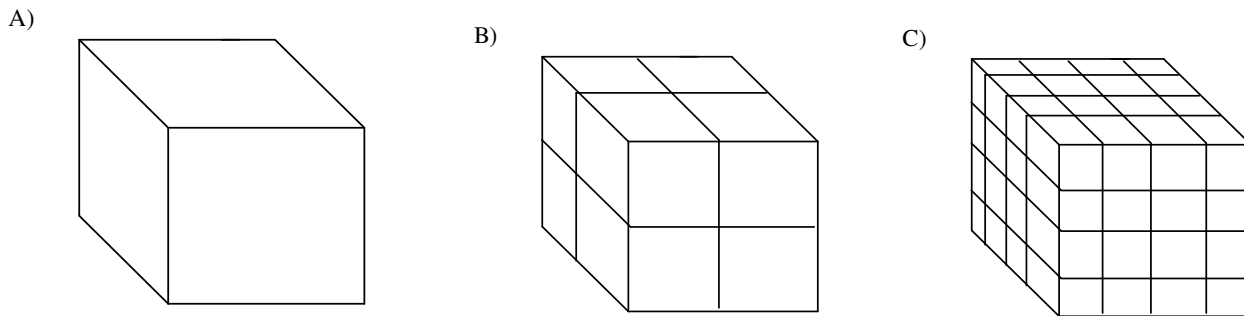


Fig. 5.3. Podział sześcianu o boku długości 1 na mniejsze sześciany o boku ε . A) $\varepsilon=1$, B) $\varepsilon=1/2$, C) $\varepsilon=1/4$.

Definicja wymiaru fraktalnego

Jedną z najprostszych metod wyznaczenia wymiaru fraktalnego jest zastosowanie metody pudełkowej (**box counting**). Pierwszym krokiem w wyznaczaniu wymiaru pudełkowego jest podział zbioru zanurzonego w n -wymiarowej przestrzeni na (hiper)sześciany o boku długości ε . Ilość (hiper)sześcianów pokrywających zbiór, oznaczana jako $N(\varepsilon)$, jest związana z długością boku ε następującą formułą $N \sim (1/\varepsilon)^{df}$, gdzie df to wymiar fraktalny. Działanie powyższej zależności ilustruje Rys. 5.3. Przechodząc z 5.3A do 5.3C można zauważyć, że sześcian zostaje pokryty $4 \cdot 4 \cdot 4 = 4^3 = 32$ mniejszymi sześcianami o długości boku 4 razy mniejszej od długości boku dużego sześcianu. Zauważ, że wykładnik użyty do obliczenia ilości pokryć wynosi 3 i jest on równy wymiarowi sześcianu. Przechodząc w granicy do nieskończenie małych pokryć, i biorąc logarytm z wykładniczej zależności między N and $(1/\varepsilon)$, otrzymujemy definicję "pudełkowego" wymiaru fraktalnego

$$d_F = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln(N(\varepsilon))}{\ln\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}$$

Inną definicją wymiaru fraktalnego jest definicja **Hausdorffa**. W tym podejściu pokrywamy badany zbiór podzbiórami, o średnicy określonej przez następującą relację

$$|A| = \sup_{x, y \in A} |x - y|$$

gdzie x i y to elementy zbioru A . Jak wynika z definicji, średnica jest równa odległości między najbardziej oddalonymi od siebie elementami zbioru. Konstruując wymiar Hausdorffa, pokrywamy badany zbiór podzbiórami o średnicy mniejszej niż δ , $|A_i^\delta| < \delta$. δ i szukamy takiego pokrycia, które wymaga użycia jak najmniejszej ilości podzbiórów. Dla takiego pokrycia, definiujemy następującą miarę Hausdorffa:

$$\Gamma_H^d(\delta) = \inf_{A_i^\delta} \sum |A_i^\delta|^d$$

Następnie sprawdzamy zachowanie zdefiniowanej miary, w granicy gdy δ dąży do zera. Jeżeli dla danego d miara osiąga skończoną, niezerową wartość, wtedy wykładnik d jest wymiarem Hausdorffa badanego zbioru.

Aby zilustrować zachowanie miary dla przypadku kiedy d nie jest równe wymiarowi Hausdorfa badanego zbioru, wyznaczmy wartości miary dla pokrycia z Rys. 5.3, dla $d=2,3,4$

ε	$N \cdot A ^d, d=2$ $ A =\sqrt{2} \cdot \varepsilon$	$N \cdot A ^d, d=3$ $ A =\sqrt{3} \cdot \varepsilon$	$N \cdot A ^d, d=4$ $ A =\sqrt{4} \cdot \varepsilon$
1	2	$3^{3/2}$	16
1/2	$8 \cdot 2 \cdot 1/4 = 4$	$8 \cdot 3^{3/2} \cdot 1/8 = 3^{3/2}$	$8 \cdot 16 \cdot 1/16 = 8$
1/4	$32 \cdot 2 \cdot 1/8 = 8$	$32 \cdot 3^{3/2} \cdot 1/32 = 3^{3/2}$	$32 \cdot 16 \cdot 1/128 = 4$
$1/2^n$	$(2^n)^3 \cdot 2 \cdot 1/(2^n)^2 = 2^{n+1}$	$(2^n)^3 \cdot 3^{3/2} \cdot 1/(2^n)^3 = 3^{3/2}$	$(2^n)^3 \cdot 16 \cdot 1/(2^n)^4 = 2^{-n+4}$

W granicy δ dąży do zera, n dąży do nieskończoności, dlatego miara dąży do nieskończoności dla $d=2$ i do zera dla $d=4$. Tylko dla $d=3$, tzn. tylko dla rzeczywistego wymiaru badanego obiektu wartość miary jest skończona i niezerowa.

Należy ponadto zauważyć, że w powyższych obliczeniach nie używamy długości boku ε , lecz średnicy $|A|$ która dla $d=2,3,4$ jest równa odpowiednio długości przekątnej kwadratu, sześcianu i hipersześcianu,.

Ostatnim rodzajem omawianym tutaj rodzajem wymiaru jest **wymiar samopodobieństwa**. Jak można zaobserwować na Rys. 5.3 każdy podział sześcianu prowadzi do powstania jego mniejszych kopii. Można powiedzieć, że wymiar samopodobieństwa określa relację między skalowaniem zbioru a ilością mniejszych kopii potrzebnych do całkowitego pokrycia zbioru wyjściowego. Jak wynika z Rys. 5.3, przy skalowaniu równym $\varepsilon=1/4$, potrzebne są 32 mniejsze kopie by całkowicie pokryć wyjściowy sześcian. Wymiar samopodobieństwa określa się następującym wzorem

$$d = \log[N(\varepsilon)] / \log(1/\varepsilon)$$

Dla sześcianu mamy więc odpowiednio $d = \log 32 / \log 4 = 3$. Widać więc, że idea wymiaru samopodobieństwa jest dość podobna do idei wymiaru "pudełkowego". Bardziej interesującym obiektem, dla którego wymiar samopodobieństwa nie jest liczbą całkowitą jest krzywa Kocha (płatki śniegu Kocha). Jak wynika z rysunku 5.4 potrzebne są cztery krzywe przeskalowane o $\varepsilon=1/3$, aby pokryć krzywą wyjściową, dlatego też wymiar samopodobieństwa wynosi tu $d = \log[N(4)] / \log(3) = 1.262$.

Podsumowując, można stwierdzić, że istnieją obiekty, których własności najlepiej określa wymiar nie będący liczbą całkowitą, zwany ogólnie wymiarem fraktalnym. Istnieją jednakże różne miary wymiaru fraktalnego, (trzy z nich przedstawiono powyżej), podkreślające różne aspekty pojęcia wymiarowości.

Jedną z technik otrzymywania agregatów powstających na drodze DLA jest elektroliza. W swojej klasycznej definicji, elektroliza rozumiana jest jako reakcja chemiczna zachodząca na granicy elektroda/elektrolit w skutek przepuszczania prądu elektrycznego przez elektrolit. W czasie elektrolizy jony dodatnie wędrują do katody, a ujemne do anody. Ilościowa analiza elektrolizy jest opisana prawami Faraday'a. W naszym ćwiczeniu korzystamy z pierwszego prawa Faraday'a, według którego masa produktu utworzonego na elektrodzie jest proporcjonalna do przepływającego przez nią ładunku”

$$M = k i t$$

(4.2)

gdzie:

i – natężenie prądu,

t – czas elektrolizy,

k – równoważnik elektrochemiczny substancji

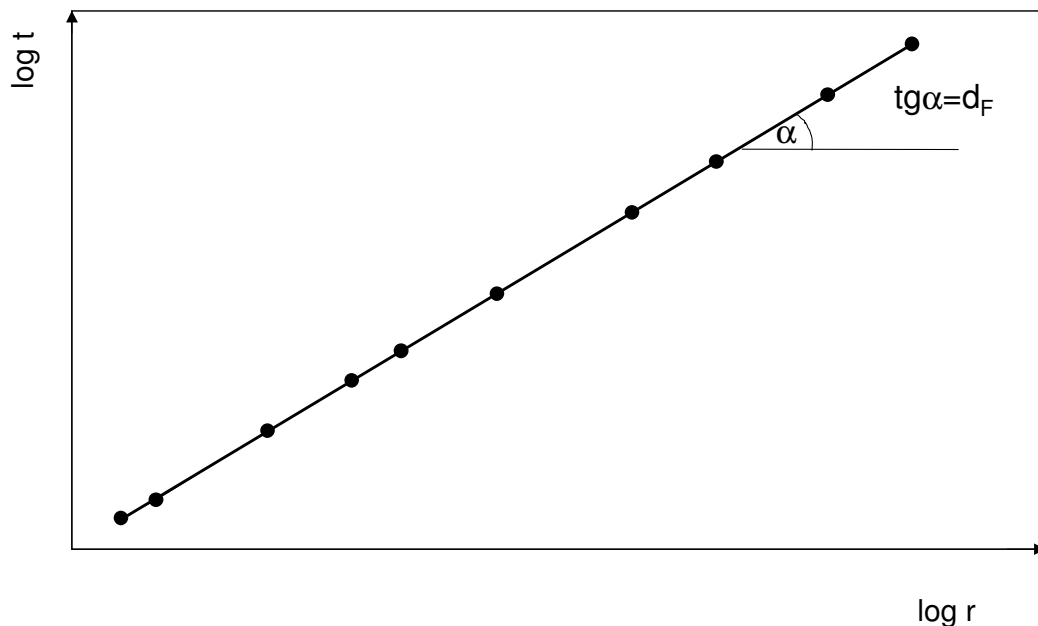
Jak łatwo można zobaczyć z równania 4.2 dla stałych wartości k i i otrzymujemy

$$M \sim t \tag{4.3}$$

Wobec czego równanie 4.1 może być zapisane:

$$t \sim r^{d_F} \tag{4.4}$$

dzięki czemu d_F może być łatwo odczytane z wykresu (rys. 4.3) w skali logarytmicznej.



Rys. 4.3. Wykres przedstawia czas elektrolizy w zależności od promienia otrzymanego agregatu.

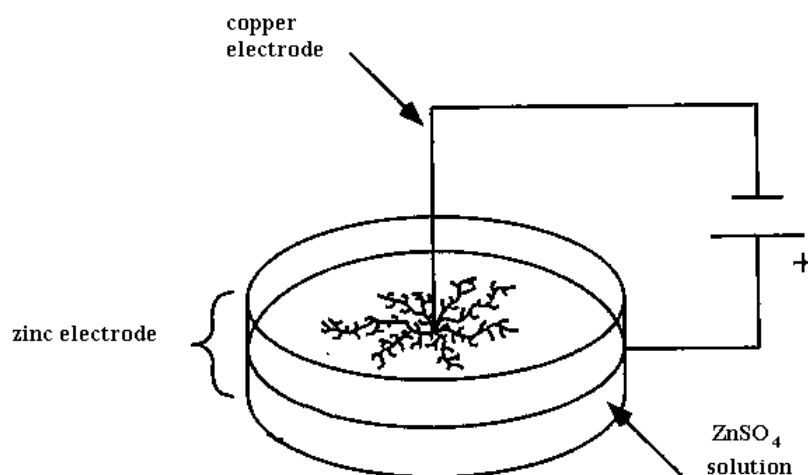
4.2 Część doświadczalna

Ćwiczenie obejmuje:

- a) wykonania eksperymentu tj. elektrolityczne otrzymanie agregatu DLA
- b) symulacja powstawania agregatu DLA metodą Monte Carlo.

4.2.1 Przebieg doświadczenia

Doświadczenie wykonuje się używając prostego zestawu do elektrolizy (patrz Rys. 4.4).



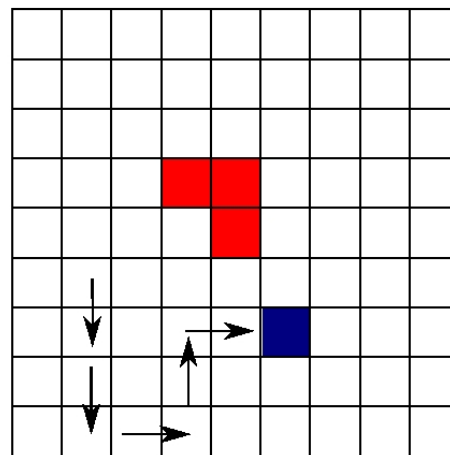
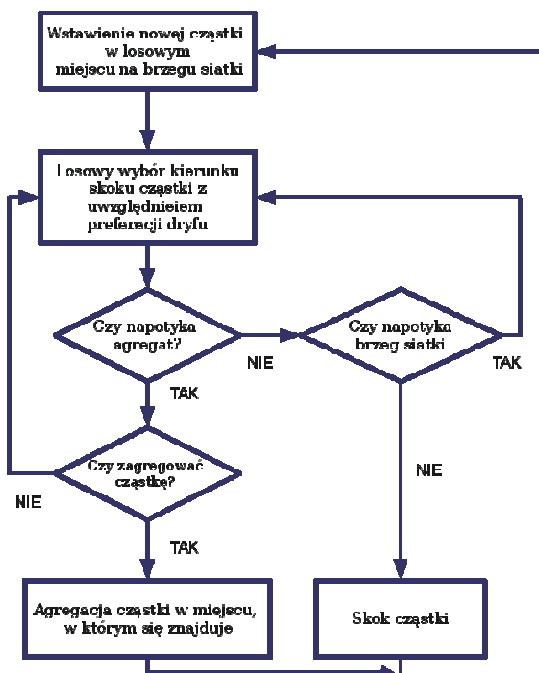
Rys. 4.4. Elektroliza uwodnionego siarczanu cynku prowadzi do powstania fraktala z cynku osadzającego się wokół katody.

Doświadczenie należy wykonać w następujący sposób:

1. Przygotować w osobnych zlewkach roztwory wodne $ZnSO_4 \cdot H_2O$ o stężeniu 0.5 i 0.1 M.
2. Wlać roztwór do szalki Petriego, aby utworzył cienką warstwę o grubości ok. 1-1.5 mm.
3. Wyciąć okrągłą membranę z przezroczystej folii dopasowaną do wymiarów szalki Petriego.
4. Przykryć roztwór w szalce membraną, tak aby nie było pod nią bąbli powietrza.
5. Umieścić elektrodę z miedzi w środku układu, a elektrodę z cynku dookoła wewnętrznego brzegu szalki Petriego.
6. Ustawić szalkę Petriego tak, aby jej środek pokrywał się ze środkiem okręgów narysowanych na papierze.
7. Podłączyć elektrody do zasilacza (elektrodę z miedzi do bieguna ujemnego, a elektrodę z cynku do dodatniego) i włączyć.
8. Obserwować uważnie proces agregacji i mierzyć czas osiągnięcia przez powstający obiekt kolejnych okręgów.

4.2.2. Symulacja DLA .

Komputerowe symulacje błądzenia przypadkowego są popularnymi metodami modelowania wielu zjawisk fizycznych (ruchy Browna, DLA), ekonomicznych (wysokości stóp zwrotu, hipoteza rynku efektywnego) i biologicznych (ruchliwość bakterii, dryf genetyczny). Program wxDLA używa błądzenia przypadkowego do symulacji powstawania agregatu, którego szybkość wzrostu limitowana jest szybkością dyfuzji cząstek. Symulacja rozpoczyna się umieszczeniem w centrum siatki pierwszej cząstki agregatu, tzw. ziarna (seed). Kolejne kroki symulacji ilustruje Rys.1.



a)

b)

Rys. 4.5 a) Schemat blokowy działania programu. Zauważ, że błądząca cząstka nie może opuścić siatki. Następna cząstka jest umieszczana na siatce, tylko po agregacji poprzedniej. Warunek „Czy zagregować cząstkę” jest związany z prawdopodobieństwem przyłączenia do agregatu, opisanym w dalszej części instrukcji. b) przykład siatki używanej w programie. Czerwone cząstki zostały już zagregowane, cząstka niebieska błądzi przypadkowo. Strzałki pokazują poprzednie położenia błądzącej cząstki.

Brzeg siatki na którym umieszczane są nowe cząstki podlega rozszerzaniu w miarę wzrostu agregatu, co znacznie redukuje średni czas po jakim cząstka zostanie zagregowana i sprawia, że symulacja przebiega szybciej.

4.2.3 Używanie programu wxDLA.

Parametry symulacji

Po wybraniu języka, należy dokonać odpowiednich ustawień w okienku *Parametry symulacji* posługując się wartościami podanymi w tabeli 1, po uzgodnieniu z osobą prowadzącą zajęcia.

1. Ustawienia rodzaju i siły dryfu

W celu wykonania symulacji przyciągania cząstek przez ścianki, powinno się zwiększyć prawdopodobieństwo skoku cząstki w kierunku wybranej ścianki w ramce *Prawdopodobieństwa skoku*. Uwaga: prawdopodobieństwa skoku muszą sumować się do 1!

W celu symulacji przyciągania cząstek do środka agregatu należy wybrać *Dryf dośrodkowy*, a następnie ustawić prawdopodobieństwo, z jakim losowany będzie skok cząstki w stronę agregatu. Ze względu na cztery dozwolone kierunki skoków, ustawienie prawdopodobieństwa mniejszego niż 0.25 da efekt odpychania błądzących cząstek od środka agregatu.

2. Kinetyka procesu przyłączania cząstek

Kinetyka przyłączania cząstek do agregatu jest uwzględniona przez wartość *Prawdopodobieństwa przyłączenia cząstki* w ramce *Aktywna granica*. Wartość ta określa z jakim prawdopodobieństwem cząstka napotykalna na agregat zostanie do niego przyłączona.

3. Przebieg symulacji

Po wybraniu przycisku *Rozpocznij symulację*, program dokonuje sprawdzenia poprawności zadanych parametrów i wyświetla komunikat o ewentualnych błędach. Jeżeli parametry zostały zadane poprawnie, program wyświetla główne okienko symulacji. Budowanie agregatu rozpoczyna się po naciśnięciu przycisku *Start*. Przycisk *Pauza* służy do tymczasowego zatrzymania symulacji, w celu umożliwienia zapisu agregatu do pliku w formacie *.bmp*. Przycisk *Stop* kończy symulację i wyświetla okienko *Zapis statystyki wymiaru fraktalnego*.

- pole *Zagregowano* zlicza cząstki budujące agregat.
- Pole *Wym. f.* podaje aktualnie obliczony wymiar fraktalny agregatu
- pole *Odch. std.* podaje odchylenie standardowe wyznaczonego wymiaru fraktalnego.

Plik tekstowy zapisywany w okienku *Zapis statystyki wymiaru fraktalnego*, które pojawia się po zakończeniu symulacji zawiera wartości wymiaru fraktalnego i jego odchylenia

standardowego obliczane po każdym przyłączeniu się cząstki do agregatu. Pozwala to oszacować wpływ dyskretnego charakteru modelu błędzenia przypadkowego na wyznaczone wielkości (widoczny zwłaszcza dla małych agregatów).

4.2. 5 Symulacje wzrostu agregatu w programie wxDLA

1. Wpływ dryfu na proces agregacji i na własności otrzymanego agregatu.
 - przeprowadź symulację dla prawdopodobieństw skoków równych 0.25. Porównaj kształt otrzymanego fraktala, oraz wymiar fraktalny z dwoma wariantami ustawień prawdopodobieństw wybranymi przez osobę prowadzącą ćwiczenia.
 - przeprowadź symulację z silnym dryfem w kierunku agregatu i w kierunku przeciwnym, dla zaznaczonej opcji dryf dośrodkowy, i prawdopodobieństw odpowiednio: 0.9 i 0.1. Przerysuj (lub użyj opcji Zapisz obraz) kształt agregatu, zanotuj jego charakterystyczne cechy i wymiar fraktalny.

2. Wpływ aktywnej granicy na proces agregacji i na własności otrzymanego agregatu.
 - przeprowadź symulację z jednakowymi prawdopodobieństwami skoków równymi 0.25 dla Prawdopodobieństwa przyłączenia do agregatu: 0.4 0.01 0.04. Czy można zaobserwować jakościowy związek między wymiarem fraktalnym agregatu a użytym prawdopodobieństwem?

Wariant	Kierunki			
	Północ	Południe	Wschód	Zachód
1	0,236	0,264	0,235	0,265
2	0,285	0,215	0,254	0,246
3	0,229	0,271	0,272	0,228
4	0,266	0,234	0,297	0,203
5	0,250	0,250	0,278	0,222
6	0,216	0,284	0,209	0,291
7	0,214	0,286	0,279	0,221
8	0,224	0,276	0,232	0,268
9	0,285	0,215	0,214	0,286
10	0,289	0,211	0,234	0,266
11	0,297	0,203	0,273	0,227
12	0,209	0,291	0,290	0,210
13	0,232	0,268	0,205	0,295
14	0,272	0,228	0,295	0,205
15	0,243	0,257	0,259	0,241
16	0,298	0,202	0,213	0,287
17	0,293	0,207	0,284	0,216
18	0,282	0,218	0,282	0,218
19	0,221	0,279	0,208	0,292
20	0,202	0,298	0,211	0,289

Tabela 1. Warianty dryfu dobierane w symulacji.

4.3 Wyniki, obliczenia i analiza błędów

1. Napisz reakcje zachodzące na poszczególnych elektrodach.
2. Dla części doświadczalnej oblicz wymiar fraktalny agregatu używając regresji liniowej do wyznaczenia optymalnego liniowego dopasowania.
3. W części symulacyjnej, należy załączyć rysunki otrzymanych agregatów, wraz z zanotowanym wymiarem fraktalnym i ustawieniami symulacji. Ponadto należy udzielić krótkiej odpowiedzi na poniższe pytania:
 - a. Jak siła i kierunek dryfu wpływają na kształt budowanego agregatu?
 - b. Dlaczego w początkowej fazie wzrostu agregatu jego wymiar fraktalny rośnie z czasem symulacji?
 - c. Dlaczego dla dryfu działającego w kierunku przeciwnym do środka agregatu, agregat zbudowany jest najczęściej z pojedynczej gałęzi? (Wskazówka: Gdzie błądząca cząstka będzie przebywać najczęściej przy tak ustawionym dryfie?)
 - d. Jak prawdopodobieństwo przyłączenia cząstek wpływa na wymiar fraktalny agregatu? Czy dla małych wartości prawdopodobieństwa przyłączenia, wzrost agregatu jest nadal limitowany szybkością dyfuzji?

4.4 Pytania

1. W jaki sposób ruchy Browna związane są ze zjawiskiem dyfuzji.
2. Zdefiniuj pojęcie „fraktal”.
3. Podaj trzy definicje wymiaru fraktalnego i krótko opisz konstrukcję jednego z nich.
4. Zdefiniuj pojęcie „samopodobieństwo”. W jakim sensie brokuły są samopodobne?
5. Opisz zależność między pomiarem długości linii brzegowej wyspy a skalą, w której wykonujemy pomiar.
6. Zdefiniuj pojęcia: utlenianie, redukcja, reduktor, utleniacz.
7. Wy tłumacz warunek niskiego stężenia soli cynku w roztworze w celu otrzymania agregatu fraktalnego. Co dzieje się, gdy warunek nie jest spełniony?
8. Opisz podstawowe etapy symulacji błądzenia przypadkowego.
9. Jaki jest zależność między prawdopodobieństwami dryfu w symulacji a kierunkiem pola elektrycznego w doświadczeniu?

4.5 Literatura

1. H-O.Peitgen, H.Jürgens, D.Saupe "Granice chaosu FRAKTALE", PWN Warszawa 1995.
2. J.Kudrewicz, "Fraktale i chaos", WNT, Warszawa, 1993.
3. Dryński T., Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki", PWN, Warszawa, 1980
4. Ryll, Delta, Miesięcznik matematyczno-fizyczno-astronomiczny, 1985, nr 2
5. Ciesielski, Pogoda Z., Wiedza i Życie, 1989, nr 11
6. Schroeder H., Fractals, Chaos, Power Laws, W.H. Freeman and Company, New York, 1991
6. E. Ott, Chaos w układach dynamicznych, WNT, Warszawa, 1997