

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**  
**WYDZIAŁ CHEMICZNY**

KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII  
POLIMERÓW

---

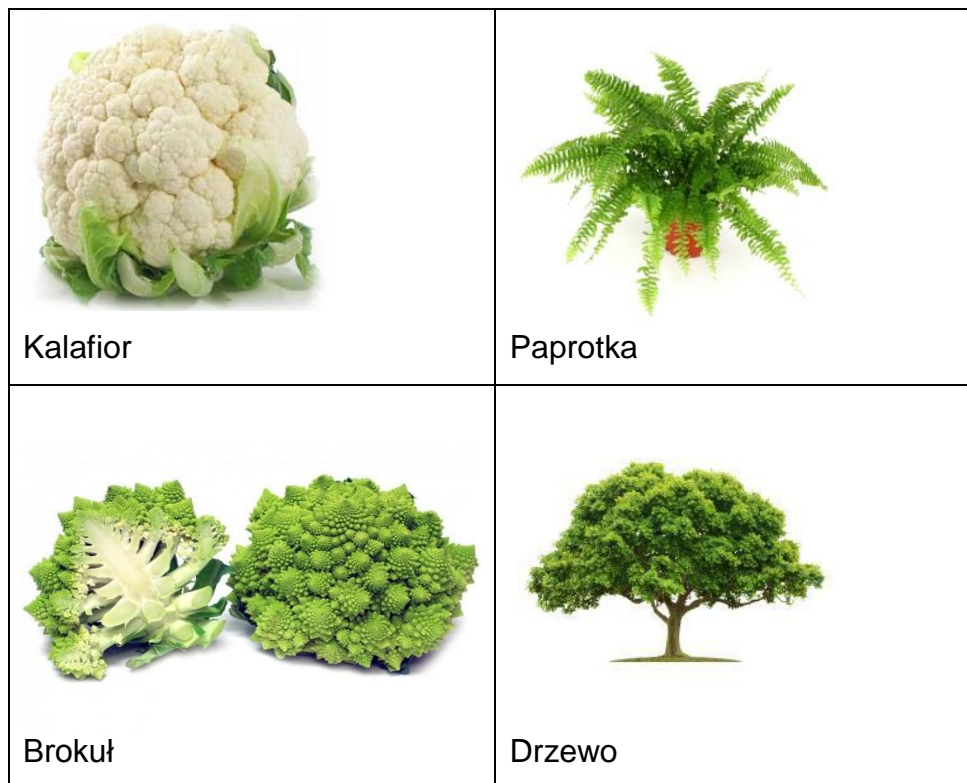
***LABORATORIUM Z FIZYKI***  
***I BIOFIZYKI***

***Agregacja limitowana dyfuzją.***

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

## 1 Wprowadzenie.

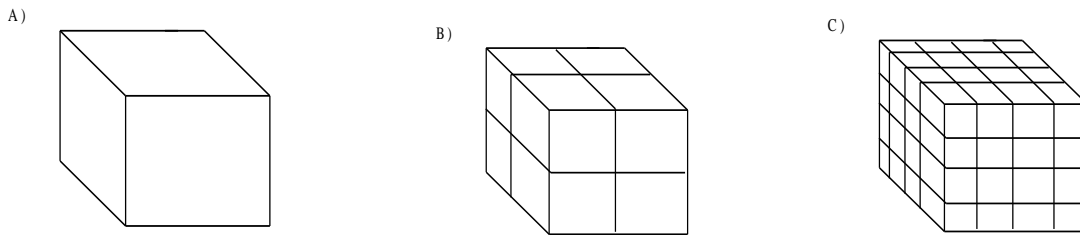
Termin fraktal został wprowadzony przez francuskiego matematyka Benoit Mandelbrota dla określenia figur geometrycznych przypominających kształty znajdujące w naturze: płatki śniegu, rośliny, chmury, linie brzegowe rzek i oceanów, układ nerwowy człowieka, sieć naczyń krwionośnych (tętnice rozchodzące się w naczynia włosowate), obiekty porowate (z samopodobną strukturą porów), drzewa (układ pnia i gałęzi), itp. (Rys.1). Według Mandelbrota fraktale występują powszechnie, dlatego, że taka właśnie jest geometryczna struktura przyrody. Fraktal w znaczeniu potocznym oznacza obiekt samopodobny (tzn. taki, którego części są podobne do całości) albo "nieskończenie subtelny" (ukazujący subtelne detale nawet w wielokrotnym powiększeniu).



Rys.1 Fraktale w naturze

Precyzyjna definicja zbioru fraktalnego jest dość "techniczna" i jej wprowadzenie wymaga wprowadzenia pojęcia wymiaru fraktalnego. Za pomocą wymiaru fraktalnego określa się stopień złożoności różnego typu obiektów (matematycznych, geometrycznych, biologicznych, fizycznych) czy procesów. Strukturą fraktalną określa

się taki obiekt, którego wymiar fraktalny jest ułamkiem mieszczącym się w przedziale  $1 < d_F < 2$ , a ściślej mówiąc którego wymiar nie jest liczbą całkowitą. W pozostałych przypadkach tj. gdy  $d_F = 2$  zbiór nazywa się Euklidesowym lub klasycznym. 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  $\varepsilon$ . Ilość (hiper)sześcianów pokrywających zbiór, oznaczana jako  $N(\varepsilon)$ , jest związana z długością boku  $\varepsilon$  następującą formułą  $N \sim (1/\varepsilon)^{d_F}$ , gdzie  $d_F$  to wymiar fraktalny. Działanie powyższej zależności ilustruje Rys. 2.



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

Przechodząc z 2A do 2C można zauważyć, że sześcian zostaje pokryty  $4 \cdot 4 \cdot 4 = 64$  mniejszymi sześcianami o długości boku 4 razy mniejszej od długości boku dużego sześcianu. Można zauważyć, 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  $N$  i  $(1/\varepsilon)$ , otrzymuje się definicję “pudełkowego” wymiaru fraktalnego:

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

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

$$|A| = \sup |x - y| \quad (2)$$

$x, y \in A$

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, pokrywa się badany zbiór podzbiórami o średnicy mniejszej niż  $\delta$ ,  $|A_i^\delta| < \delta$  i szuka takiego pokrycia, które wymaga użycia jak najmniejszej ilości podzbiorów. Dla takiego pokrycia, definiuje się następującą miarę Hausdorffa:

$$\Gamma_H^d(\delta) = \inf_{A_i^\delta} \sum |A_i^\delta|^d \quad (3)$$

Następnie sprawdza się zachowanie zdefiniowanej miary, w granicy gdy  $\delta$  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 Hausdorffa badanego zbioru, wyznaczmy wartości miary dla pokrycia z Rys. 2, dla  $d=2,3,4$

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

W granicy  $\delta$  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.

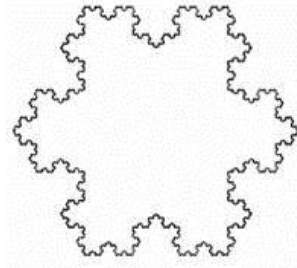
Należy ponadto zauważyć, że w powyższych obliczeniach nie używa się długości boku  $\varepsilon$ , lecz średnicy  $|A|$  która dla  $d=2,3,4$  jest równa odpowiednio długości przekątnej kwadratu, sześcianu i hipersześcianu.

Ostatnim omawianym tutaj rodzajem wymiaru jest wymiar samopodobieństwa. Jak można zaobserwować na Rys. 2 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. 2, przy skalowaniu równym  $\varepsilon=1/4$ , potrzebne są 64 mniejsze kopie by całkowicie pokryć wyjściowy sześciąt. Wymiar samopodobieństwa określa się następującym wzorem:

$$d = \frac{\log N(\varepsilon)}{\log\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} \quad (4)$$

Dla sześciąt 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 (rys.3). Jak wynika z rysunku 2 potrzebne są cztery krzywe przeskalowane o  $\varepsilon=1/3$ , aby pokryć krzywą wyjściową, dlatego też wymiar samopodobieństwa wynosi tu  $d = \log N(4) / \log(3) = 1.262$ .



Rys.3 Krzywa Kocha

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 metod otrzymywania fraktali jest agregacja limitowana dyfuzyjnie (DLA - diffusion of limited aggregation). Odpowiada to doświadczeniu, w którym jony cynku poruszają się chaotycznie, zgodnie z ruchami Browna w roztworze elektrolitu i gromadzą, tworząc drzewiaste struktury. 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”

$$M = k \cdot I \cdot t \quad (5)$$

gdzie:

$I$  – natężenie prądu,  
 $t$  – czas elektrolizy,  
 $k$  – równoważnik elektrochemiczny substancji

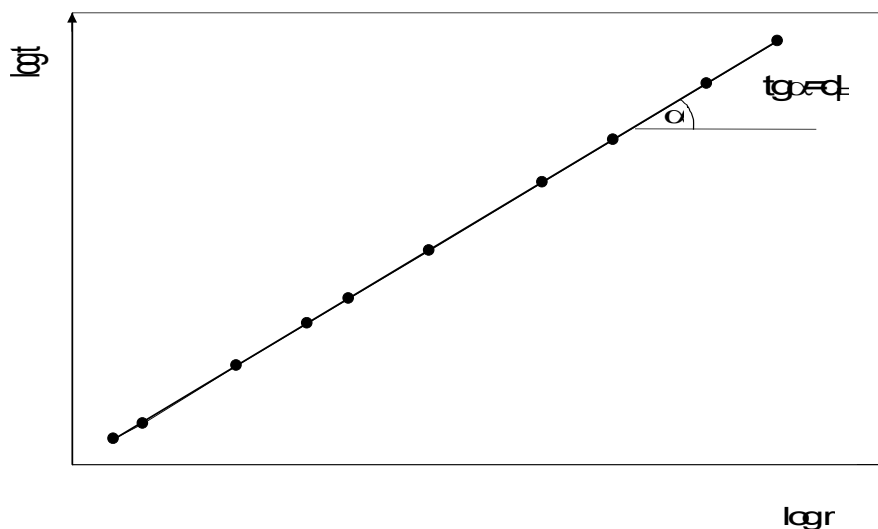
Jak łatwo można zauważyć z równania 5 dla stałych wartości  $k$  i  $I$  otrzymuje się:

$$M \sim t \quad (6)$$

gdzie:

$$t \sim r^{d_F} \quad (7)$$

dzięki czemu  $d_F$  może być łatwo odczytane z wykresu (rys. 4) w skali logarytmicznej.



Rys. 4 Wykres zależności czasu elektrolizy od promienia otrzymanego agregatu.

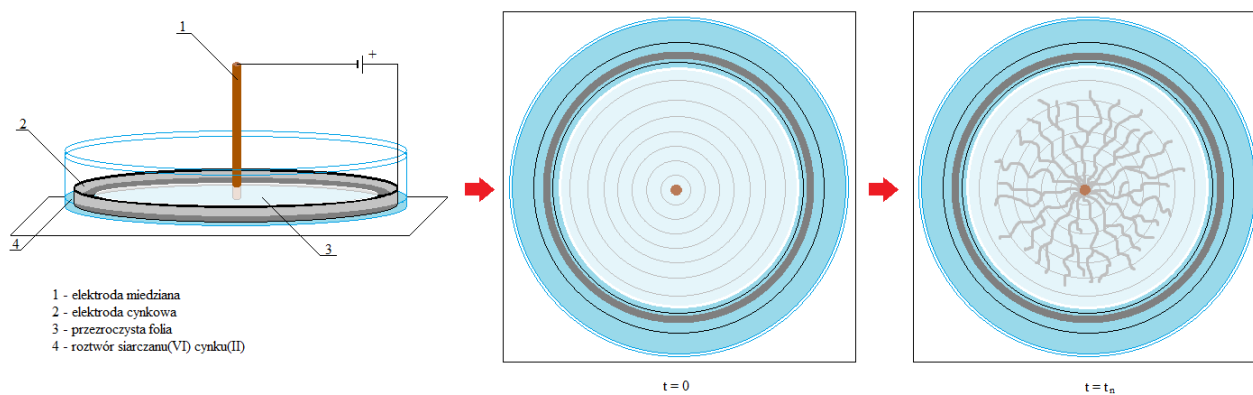
## 2. Część doświadczalna

Ćwiczenie obejmuje:

- a) wykonanie eksperymentu tj. elektrolityczne otrzymanie agregatu DLA
- b) symulację powstawania agregatu DLA metodą Monte Carlo.

### 2.1 Przebieg doświadczenia

Doświadczenie wykonuje się używając prostego zestawu do elektrolizy (patrz rys. 5).



Rys. 5 Elektroliza uwodnionego siarczanu cynku prowadząca do powstania fraktala z cynku osadzającego się wokół katody.

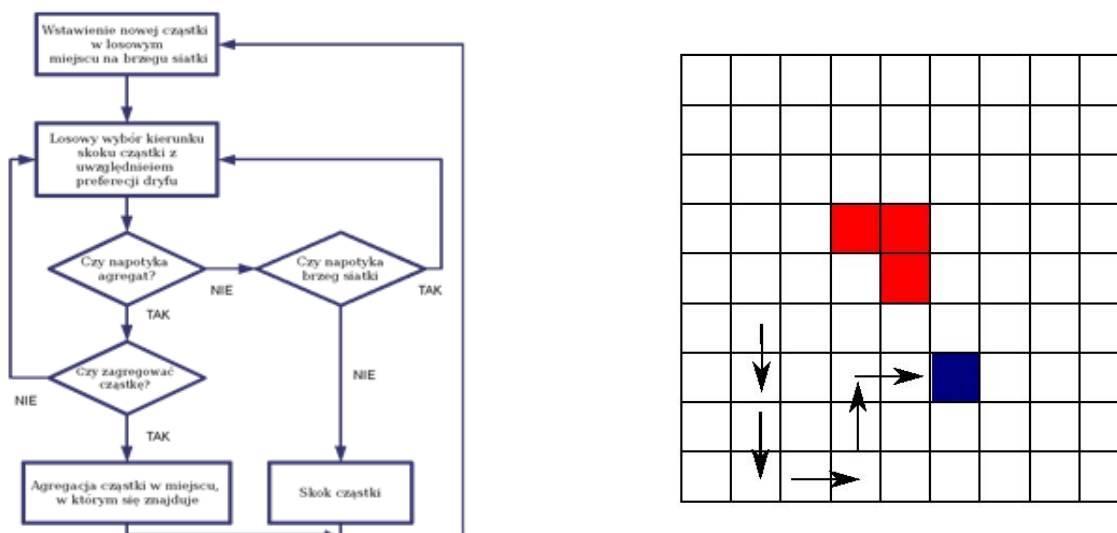
Doświadczenie należy wykonać w następujący sposób:

1. Przygotować w zlewce 10 ml wodnego roztworu  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  o odpowiednim stężeniu (podanym przez prowadzącego).
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.

## 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.6.



Rys. 6 a) Schemat blokowy działania programu. Zauważ, że błądząca cząstka nie może opuścić siatki. Następną cząstką 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.

### **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).

## 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.

### 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. 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. Podaj i omów prawa Faradaya.
8. Wy tłumacz warunek niskiego stężenia soli cynku w roztworze w celu otrzymania agregatu fraktalnego. Co dzieje się, gdy warunek nie jest spełniony?
9. Opisz podstawowe etapy symulacji błędzenia przypadkowego.
10. Jaki jest zależność między prawdopodobieństwami dryfu w symulacji a kierunkiem pola elektrycznego w doświadczeniu?

#### **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