Andrzej Molski, Teresa Łuczak

ĆWICZENIE 3

Agregacja kontrolowana przez dyfuzję: przykład fraktala

Podstawowe pojęcia: fraktal, wymiar fraktalny, trójkąt Sierpińskiego, agregacja kontrolowana przez dyfuzję, elektroliza

Wstęp

Celem ćwiczenia jest przedstawienie eksperymentu, w którym tworzy się fraktal oraz symulacja fraktala przy użyciu komputera. Jako przykład eksperymentu służy elektroliza wodnego roztworu $ZnSO_4$ na powierzchni płaskiej [1], a symulacje komputerowe przeprowadza się w oparciu o model przedstawiony w publikacji [2].

Teoria

Proste figury (obiekty) liniowe (np. odcinek prostej, łuk okręgu) mają wymiar 1. Oznacza to m.in., że masa M obiektu jest proporcjonalna do jego wymiaru liniowego L, $M(L) \propto L^1$. Figury płaskie (np. trójkąt, koło, czworobok) wymiar 2: $M(L) \propto L^2$, natomiast natomiast figury przestrzenne (np. sześcian, kula) mają wymiar 3, $M(L) \propto L^3$. *Fraktale* są obiektami geometrycznymi mającymi złożony kształt, który powoduje, że zależność pomiędzy rozmiarami obiektu i jego masą nie można opisać wymiarem całkowitym 1, 2 lub 3. Obiektom fraktalnym, chcemy przypisać wymiar, który będzie mógł przyjmować wartości ułamkowe, i który będzie uogólnieniem dobrze znanego wymiaru figur liniowych, płaskich i przestrzennych.

Definicja *wymiaru fraktalnego* d_f: jeśli masa M obiektu geometrycznego zależy od jego wymiaru liniowego w następujący sposób

$$M(L) \propto L^{d_f} , \qquad (1)$$

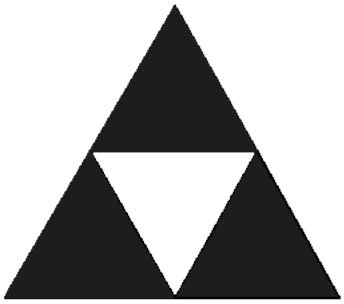
to *wymiar fraktalny* tego obiektu wynosi d_f.

Fraktale mogą się tworzyć przez samo-powtarzanie tych samych elementów, tzn. patrząc na powiększony obraz fraktala zauważa się, iż mały fragment obiektu ma tą samą strukturę, co cały obiekt. Dla takich obiektów występuje ciekawa zależność gęstości od wielkości obiektu. Im większy obszar, tym mniejszą ma gęstość, (gdy obszar jest nieskończenie duży, gęstość osiąga zero).

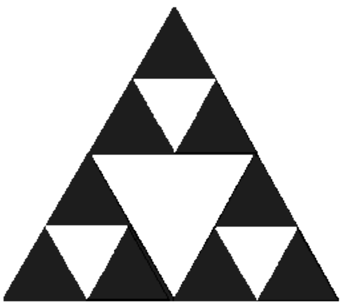
Przykład fraktala: trójkąt Sierpińskiego

Poniżej prześledźmy jak w prosty sposób można skonstruować trójkąt Sierpińskiego (wymiar fraktalny d_f =1,585) jako reprezentatywny *fraktal deterministyczny*.

1. Narysować trójkąt równoboczny o długości boku np. 1. Środki boków trójkąta połączyć odcinkami. Powstają cztery trójkąty równoboczne, każdy o długości boku 1/2. Usunąć środkowy trójkąt:

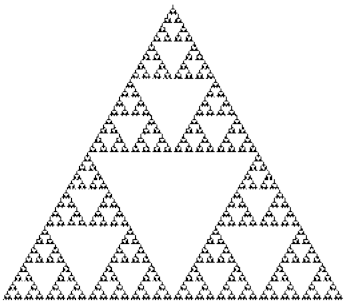


2. Każdy z pozostałych mniejszych trójkątów podzielić ponownie na cztery równe trójkąty. Ich wierzchołkami są środki boków trójkątów otrzymanych w poprzednim kroku. Usunąć środkowe trójkąty:



3. Powtarzać procedurę z punktu 2.

Po *k* krokach początkowy trójkąt będzie miał $1+3+3^2+...+3^{k-1}$ dziur, którymi są usunięte trójkąty różnej wielkości. Rysunek poniżej pokazuje trójkąt po 5 krokach konstrukcji.



Rys. 1. Trójkąt Sierpińskiego.

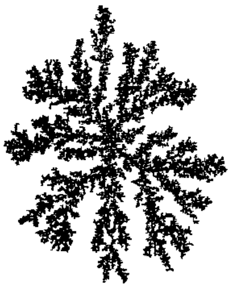
Agregacja kontrolowana przez dyfuzję (DLA, ang. *Diffusion Limited Aggregation*)

Dla uproszczenia rozpatrujemy dyfuzję na dwuwymiarowej sieci kwadratowej. Na środku sieci znajduje się nieruchomy zarodek. Na okręgu, którego środkiem jest zarodek umieszcza się losowo nową cząstkę. Cząstka ta wykonuje błądzenie przypadkowe, które reprezentuje proces dyfuzji. Jeśli cząstka znajdzie się w miejscu sąsiadującym z zarodkiem lub powstałym wokół niego agregatem, zostaje włączona do agregatu i na okręgu generowana jest nowa cząstka, która rozpoczyna błądzenie przypadkowe. Jeśli cząstka oddali się od agregatu tak, że wyjdzie poza okrąg, zostaje zastąpiona nową cząstka generowaną losowo na okręgu. Odpowiedni algorytmu, który można zaimplementować w języku programowania (np. C++, python), ma postać:

1. Utworzyć sieć kwadratową z węzłami, którym przypisano wartość 0 (= pusty węzeł).
2. W środek sieci wstawić zarodek, tzn. przypisać temu węzłowi wartość 1 (= zajęty węzeł).
3. Wyznaczyć losowo punkt początkowy dla nowej cząstki na okręgu wokół zarodka.

4. Określić losowy kierunek kroku cząstki (N, E, S W) i przesunąć cząstkę do nowego miejsca.
5. Sprawdzić, czy nowe miejsce znajduje się poza okręgiem: jeśli tak, to proces zostaje przerwany i generujemy nową cząstkę zgodnie z punktem 3.
6. Sprawdzić, czy nowe miejsce sąsiaduje z jakąś cząstką agregatu: jeśli tak, cząstka staje się częścią agregatu i powtarzamy punkt 3, jeśli nie powtarzamy punkt 4.

Jednym z eksperymentalnych sposobów otrzymywania agregatów DLA jest przeprowadzenie elektrolizy rozpuszczalnej soli. W trakcie procesu obserwujemy proces agregacji masy wokół środka (punktu centralnego).
W rezultacie otrzymujemy fraktal DLA zbliżony kształtem do przedstawionego na poniższym rysunku



Rys. 2. Fraktal DLA.

Część praktyczna

Metoda

Ćwiczenie podzielone jest na 2 części.
W części I – doświadczalnej agregat DLA cynku otrzymuje się metodą elektrochemiczną przeprowadzając elektrolizę wodnego roztworu $ZnSO_4$ przy zastosowaniu elektrod cynkowych.
W części II – numerycznej przeprowadza się komputerową symulację powstawania agregatu DLA.

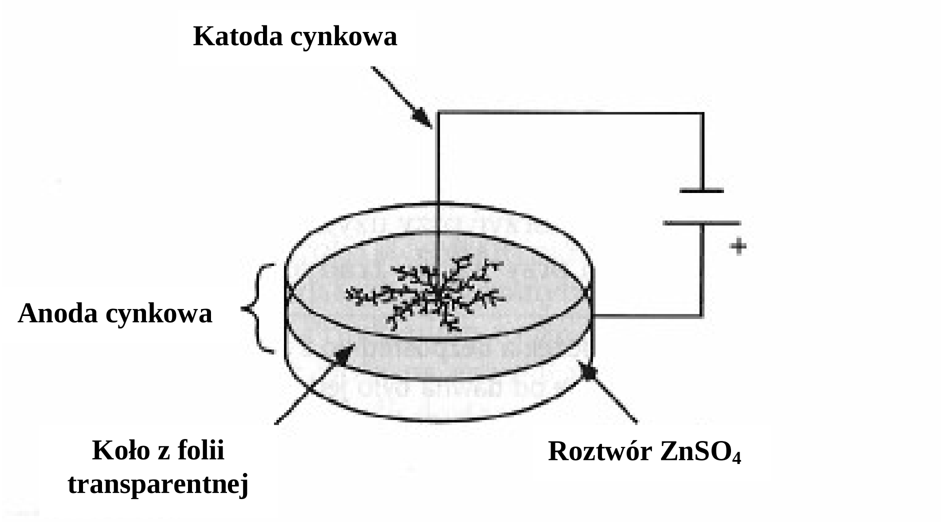
Odczynniki i aparatura
-$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$;
-2 szalki Petriego;

-kolbka miarowa na 100 cm^3;
-zlewka na 50 cm^3;
-pipeta na 2 cm^3;
-tryskawka;
-folia transparentna;
-anoda cynkowa w kształcie dopasowanym do szalki Petriego;
-katoda cynkowa;
-2 łapy;
-statyw;
-papier z nakreślonymi okręgami współśrodkowymi o różnicy między poszczególnymi promieniami 0,005 m;
-zasilacz prądu;
-2 stopery.

Wykonanie ćwiczenia

Część eksperymentalna

1. Sporządzamy 100 cm^3 0,5 $mol \cdot dm^{-3}$ wodnego roztworu siarczanu (VI) cynku.
2. Elektrody płuczemy dokładnie wodą destylowaną i suszymy.
3. Montujemy zestaw do przeprowadzenia elektrolizy według przedstawionego poniżej schematu:



4. Anodę wykonaną z cynku umieszczamy w szalce Petriego, tak, aby pokrywała się z wewnętrznym brzegiem szalki.
5. Część przygotowanego roztworu wlewamy do zlewki na 50 cm^3.
6. Przy użyciu pipety roztwór $ZnSO_4$ pobieramy ze zlewki i równomiernie rozprowadzamy na szalce Petriego, tak, aby utworzył cienką warstwę cieczy o grubości ok. 1 mm – 1,5 mm.
7. Następnie przykrywamy roztwór kołem wyciętym z folii transparentnej o średnicy równej wewnętrznej średnicy szalki Petriego. W środku koła robimy otwór o średnicy około 1 mm.
UWAGA: zwrócić uwagę, aby pomiędzy folią i roztworem nie było pęcherzyków powietrza. Jeżeli się pojawią, należy je usunąć (np. za pomocą szklanej bagietki).
8. Przygotowaną w ten sposób szalkę Petriego z przykrytym roztworem umieszczamy na papierze, z nakreślonymi okręgami współśrodkowymi, których promienie różnią się o 5 mm.
UWAGA: Należy zwrócić uwagę, aby otwór w folii przykrywającej roztwór pokrywał się ze wspólnym środkiem okręgów wykreślonych na papierze.
9. Cynkową katodę przytrzymujemy łapą przykręconą do statywu, a jej koniec umieszczamy w otworze folii przykrywającej roztwór, zwracając uwagę, aby elektroda znajdowała się w kontakcie z roztworem.
10. Przed włączeniem zasilacza do sieci, oba potencjometry znajdujące się po prawej stronie aparatu opisane jako „Voltage” muszą być skręcone w prawo do oporu. Zapewnia to skorzystanie z maksymalnego napięcia wyjściowego zasilacza.
Jedną z elektrod łączymy ze źródłem zasilania (anoda – biegun dodatni; katoda – biegun ujemny). Mając tak przygotowany układ, wciskamy przycisk **„Power”** łącząc w ten sposób zasilacz z siecią, łączymy drugą elektrodę ze źródłem zasilania <u>i natychmiast ustawiamy żądane natężenie prądu</u>, np. 0,1 A, najpierw zgrubnie przesuwając, <u>**bardzo delikatnie**</u>, w prawo potencjometr znajdujący się nad napisem **„coarse”,** a następnie potencjometrem opisanym jako **„fine”** ustawiamy dokładną, żądaną wartość natężenia prądu (nastawiona wartość natężenia prądu w amperach wyświetla się na ekranie wskaźnika cyfrowego). <u>Natychmiast włączamy stopery</u>.
11. W tym momencie rozpoczyna się proces agregacji, obserwujemy proces wzrostu fraktala Zn. Mierzymy czas osiągnięcia przez wybrane dwa ramiona powstającego agregatu kolejnych okręgów (czas mierzymy dla 2 różnych ramion fraktala)**.** Dane umieszczamy w Tabeli 1:

R/m	t_1/s	t_2/s	m_1/g	m_2/g	ln R	lnm_1	lnm_2
0,005							
0,010							
0,015							
0.020							
0.025							
0.030							
0.035							
0.040							

R - promienie okręgów na papierze
t - czas osiągnięcia poszczególnych okręgów przez ramię fraktala
m - masa wydzielonego cynku.

12. Po zakończonym pomiarze, odłączamy źródło zasilania, wyciskając przycisk „Power" na zasilaczu. Elektrody odłączamy od zacisków (+) i (-), płuczemy dokładnie wodą destylowaną i suszymy.

13. Następnie, używając czystej szalki Petriego, powtarzamy doświadczenie dla kolejnej wartości natężenia prądu np. 0,5 A. Uzyskane wyniki pomiarów umieszczamy w oddzielnej Tabeli 2.

Obliczenia

1. Dla danej serii pomiarów, dla każdego z czasów t_1 i t_2,, obliczamy masę wydzielonego cynku stosując prawo Faraday'a:

$$m = kit$$

gdzie $k = M_{Zn}/(zF)$, M_{Zn}= 65,4 g·mol^{-1}, z - liczba moli elektronów wymienianych w procesie elektrodowym przy osadzeniu 1 mola Zn, F = 96485 C·mol^{-1} - stała Faraday`a,. Obliczone wartości mas wpisujemy do tabeli.

2. Obliczamy wartości ln$R$ i ln$m$, po czym wykreślamy zależność ln$m$ = f(ln$R$) dla dwóch obserwowanych ramion fraktala 1 i 2. Wartość wymiaru fraktalnego dla d_f obliczamy przy użyciu regresji liniowej. Wymiar fraktalny jest równy współczynnikowi kierunkowemu otrzymanej prostoliniowej zależności.

3. Z wartości d_f uzyskanych dla dwóch ramion agregatu obliczamy wartość średnią.

4. Obliczenia wykonane dla sposób opisany w punktach 1 - 3 wykonujemy dla 2 serii pomiarów różniących się natężeniem prądu.

Część numeryczna

Symulacje

Symulacja agregacji kontrolowanej przez dyfuzję wykonywana jest za pomocą programu `dla-2d.exe` dla różnych wielkości agregatu. Po uruchomieniu program pyta się o wielkość agregatu i zapisuje wyniki do pliku `dla-2d.data`.

Wizualizacja i analiza

Rysunki fraktali i analizę ich struktury (określenie wymiaru fraktalnego) można przeprowadzić w specjalizowanym programie do analizy danych (np. `Origin`) lub za pomocą arkusza kalkulacyjnego (np. korzystając z możliwości filtrowania danych).

1. Sporządzić rysunki agregatów złożonych z coraz większej liczby cząstek (np. 10^2, 10^3, 10^4, 10^5).
2.Wyznaczyć wymiar fraktalny agregatu DLA. Wyznaczyć kwadrat, który pokrywa obiekt fraktalny wokół zarodka agregacji kontrolowanej przez dyfuzję. Wyznaczyć liczbę cząstek (zajętych węzłów), które zmieściły się w tym kwadracie. Obliczyć gęstość ρ dzieląc liczbę zajętych węzłów M przez całkowitą liczbę miejsc w obrębie kwadratu L^2. Procedurę powtarzać stopniowo zmniejszając L (np. o około 2 razy). Wyniki zapisać w tabeli np.

L	M	$\rho = M/ L^2$
...		
161		
81		
41		
21		
...		

Narysować wykres ρ od L.

Wyznaczyć wymiar fraktalny d_f agregatu z wykresu zależności logarytmu gęstości ρ od logarytmu długości boku kwadratu L. Jeśli prawdziwy jest wzór:

$$\rho \propto L^{df\ -2} \qquad (2)$$

to wykres $\ln\rho = f(\ln L)$ jest prostą linią prostą o nachyleniu d_f–2 i badany obiekt jest fraktalem o wymiarze fraktalnym d_f. Porównać z wartością teoretyczną d_f = 1,66.

Dyskusja

1. Napisać równania reakcji, które zachodzą na elektrodach podczas tworzenia fraktala.
2. Określić, jakie czynniki decydują o szybkość powstawania fraktala cynku.
3. Jaka jest relacja między fraktalem otrzymanym w eksperymencie a fraktalem wygenerowanym komputerowo?

Literatura cytowana

[1] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 286.
[2] T. A. Witten, Jr., L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1400.

Zagadnienia dodatkowe

Elektroliza, prawa Faraday'a, dyfuzja.