
6. CREIXEMENT FRACTAL: ALS LÍMITS DE LA MODELITZACIÓ

Francesc Mas^{*(+)}, Jordi Mach*, Pedro Pablo Trigueros*,
Josep Claret* i Francesc Sagués*

6.1. RESUM

La geometria fractal és una de les eines matemàtiques que caracteritzen millor la gran diversitat d'estructures que sorgeixen en els experiments de creixement fora de l'estat d'equilibri. Aquestes estructures es poden caracteritzar per llur complexitat i pel fet d'estar desordenades irregularment. Moltes d'elles presenten una invariància d'escala i es pot dir que són autosemblants en un sentit estadístic. Es presenta l'electrodeposició del Zn com a exemple experimental de la formació d'estructures fractals.

6.2. INTRODUCCIÓ

Una gran quantitat de científics (físics, químics, biòlegs,...) que treballen en àrees diferents han pogut observar que moltes de les estructures que acostumen a obtenir en llurs experiments posseeixen una mena especial de complexitat geomètrica. Aquesta àrea de coneixement ha estat considerablement inspirada per l'activitat de Benoit B. Mandelbrot, que ha cridat l'atenció sobre les propietats geomètriques de certs objectes que ens són ben familiars, com la costa dels continents, les branques dels arbres o la superfície dels núvols (1). B. B. Mandelbrot va introduir el nom *fractal* per a

* Departament de Química Física. Facultat de Química. Universitat de Barcelona. Martí i Franquès, 1. E-08028 Barcelona (Catalunya).
(+) Fax: (93) 402 12 31; e-mail: francesc@daphne.gf.ub.es

aquest tipus d'estructures, que estan caracteritzades per tenir una dimensió fraccionària (fractal) (1, 2).

Un camp important on s'observen estructures geomètriques més o menys complexes és el dels fenòmens de creixement lluny de l'equilibri, els quals són prou habituals en molts camps de la ciència i la tecnologia. Alguns exemples d'aquests processos inclouen la solidificació en un medi sobrefredat, els dits viscosos que són observats quan un fluid menys viscos és injectat en un altre que ho és més, l'agregació col·loïdal, la dissolució química, la cristallització d'una sal per precipitació química, la ruptura dielèctrica d'una descàrrega elèctrica dins d'un medi dielèctric, l'electrodeposició d'ions sobre un elèctrode i la formació de polímers conductors per electropolimerització (figures 1 i 2).

A principis de la dècada dels vuitanta, Witten i Sander van introduir l'algorisme d'agregació limitat per difusió (DLA, diffusion-limited aggregation) (3), el qual és considerat com la rutina idònia per a simular, almenys idealment, molts processos d'agregació i de deposició quan l'etapa limitadora és la difusió. Aquest

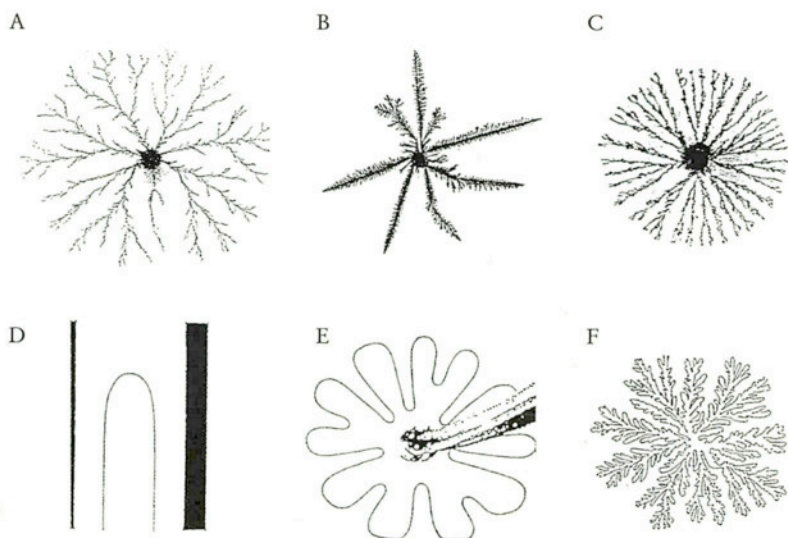


FIGURA 1. Exemples d'estructures que donen lloc a geometries complexes en diversos experiments de creixement d'interfases inestables. (A, B i C): electrodeposició de Zn. (D, E i F): digitacions viscoses (*viscous fingering*) d'aire injectat en oli.

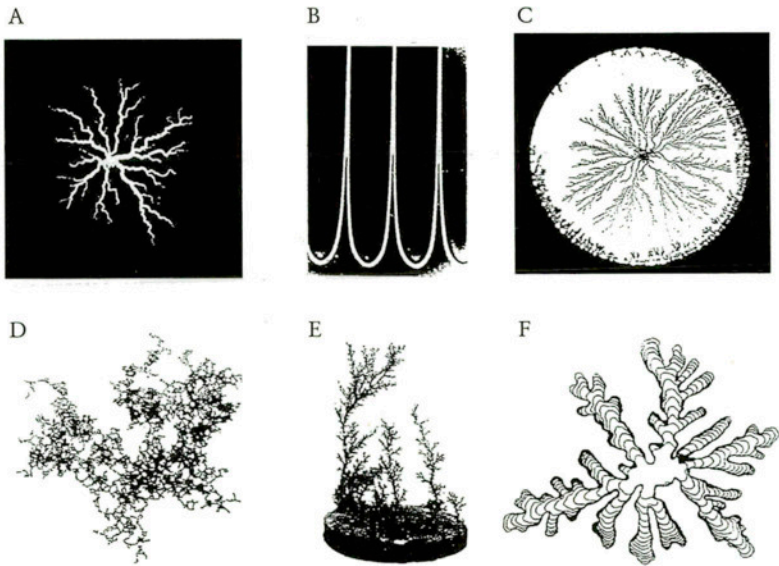


FIGURA 2. Altres exemples d'estructures complexes que apareixen en diversos tipus d'experiments: (A) descàrrega elèctrica en un dielèctric. (B) solidificació direccional d'àcid pivalic. (C) electropolimerització de pirrole per donar un polímer conductor de polipirrole. (D) agregació col·loïdal d'or. (E) arbres tridimensionals obtinguts al final d'un experiment de dissolució química. (F) creixement d'un cristall de NH_4Cl per precipitació.

algorisme és usat generalment quan se sospita que el procés de creixement està regit per un camp laplaciana. L'estructura d'objectes desordenats, com els obtinguts per l'algorisme de DLA, pot ésser caracteritzada quantitativament en termes de la geometria fractal (1) calculant la dimensió fractal de la seva distribució de massa (4-6).

L'electrodeposició constitueix un exemple fascinant del fenomen de creixement sota condicions de no-equilibri. Comparant-la amb altres fenòmens de creixement, l'electrodeposició permet d'obtenir, depenent de les condicions experimentals, una gran quantitat de morfologies prou diferents, des de les que són molt desordenades (fractals) fins a les estructures anisotròpiques de les dendrites, aparentment ben ordenades (5). Aquí hom es concentrarà en la morfologia oberta-fractal, la qual sovint és tinguda en compte com un exemple paradigmàtic de l'algorisme introduït prèviament (DLA) (7).

6.3. GEOMETRIA FRACTAL

6.3.1. Què és una fractal?

En el passat, l'estudi matemàtic de conjunts i funcions es limitava als o a les que són suficientment suaus i regulars. Així, els que no complien aquests requisits tendien a ser ignorats. Actualment, l'interès per a estudiar conjunts i funcions més realistes, que en general solen ser menys regulars i menys suaus, ha donat lloc a l'estudi de la geometria fractal.

En la literatura és difícil trobar una definició satisfactòria del concepte de fractal. Així doncs, quan aquí ens referim a un conjunt fractal pensem en un conjunt que té alguna de les següents característiques, o totes elles (2, 8):

a) que és suficientment irregular per a no poder ésser descrit amb el llenguatge geomètric habitual, tant localment com globalment;

b) que té estructura fina, és a dir, que té detalls a qualsevol escala en què s'observa;

c) que sovint presenta alguna forma d'autosemblança, que pot ser aproximada o estadística;

d) que, usualment, té una dimensió fractal (definida d'alguna manera) més gran que la seva dimensió topològica, dimensió fractal que no té per què ser entera.

Fent ús d'aquestes quatre característiques, el litoral de la Costa Brava podria ésser un exemple d'un objecte susceptible d'ésser considerat com a fractal ja que és suficientment irregular, presenta una estructura fina, podria presentar alguna mena d'autosemblança i se'n podria calcular la dimensió fractal per a comprovar-ho. Que efectivament presenta estructura fina queda clar si es pensa només en el tipus d'observació que es faria depenent del patró utilitzat: si es fes amb un patró d'1 km s'observarien els caps, golfs i badies; si es mesurés amb un patró d'1 m s'observaria la distribució del rocam; si es mesurés amb un patró d'1 cm s'observaria la forma de les roques; si s'utilitzés fins i tot un patró d'1 μm s'observaria la rugositat de les roques; etc. Que és suficientment irregular, se seguiria igualment de les observacions anteriors. Pel que fa a l'autosemblança, s'hauria de comprovar (de forma estadística, potser) si la distribució del rocam presenta badies, caps i golfs; i també si cada roca presenta al seu torn també petits caps, golfs i badies;... En frac-

tals matemàtics es pot augmentar i disminuir l'escala d'observació tant com es vulgui, però quan es tracta d'observacions experimentals, com en el cas de la Costa Brava, en algun moment s'ha de tallar l'escala d'observació (per exemple quan s'arriba a escales moleculars i atòmiques, o quan se l'observa a escales tan grans que només es percep un punt).

De què serveix aleshores caracteritzar un conjunt (objecte) tan irregular? Doncs bé, permet de comprovar-ne l'autosemblança, i això ajuda a caracteritzar un objecte prou irregular a partir d'un patró i una regla de generació del conjunt. També permet, si es calcula la dimensió fractal, d'assignar una magnitud a aquesta irregularitat. Si el que s'observa és la gràfica de l'evolució temporal d'alguna magnitud, també podria fer-se alguna mena de previsió. A part d'aquests dos usos, també permet de comparar conjunts irregulars i dir si presenten algunes característiques comunes, com la dimensió fractal, la regla generadora, etc.

Un cop delimitat una mica el concepte de fractal, es pot veure com generar-ne una amb una regla molt senzilla. Aquesta fractal podria ser, per exemple, el conjunt de Cantor (degut a Georg Cantor, matemàtic alemany del segle XIX). La construcció d'aquest conjunt fractal s'inicia agafant un segment de longitud-unitat, partint-lo en tres parts iguals i eliminant-ne la del mig. Les parts dels extrems seran partides al seu torn en tres parts iguals, i així successivament fins a l'infinit (vegeu la figura 3). Aquesta regla fa que a cada iteració el nombre de segments es duplica; així, per la iteració k -èsima el nombre de segments és 2^k . La longitud de cada segment és $1/3$ de la longitud del segment en la iteració anterior; així, per la iteració k -èsima cada segment té longitud $(1/3)^k$. Aleshores, quan s'itera fins a l'infinit es té un objecte que té longitud, L ,

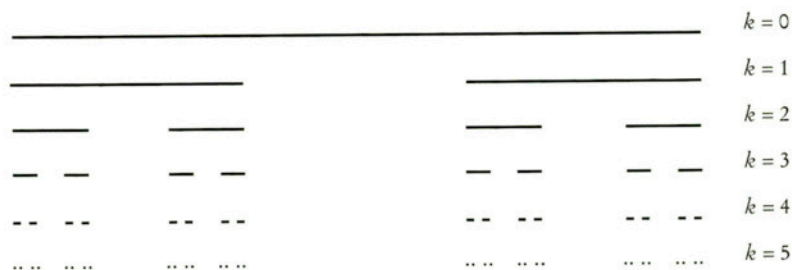


FIGURA 3. Construcció del conjunt de Cantor, $D_f = \log 2 / \log 3 = 0,6309\dots$

$$L(k) = 2^k \left(\frac{1}{3}\right)^k = \left(\frac{2}{3}\right)^k; \quad L = \lim_{k \rightarrow \infty} L(k) \rightarrow 0$$

nul·la, ja que es tenen 2^k segments de longitud $(1/3)^k$. Aleshores es pot dir que no es tracta d'una línia (dimensió euclidiana igual a 1). Però es disposa d'infinits elements $N(k)$

$$N(k) = 2^k; \quad \lim_{k \rightarrow \infty} N(k) \rightarrow \infty$$

que quan $k \rightarrow \infty$ són punts de mesura nul·la (dimensió euclidiana igual a 0). Així, aquest objecte ha de tenir una dimensió fractal que pertanyi a l'interval $[0, 1]$. Com es veurà més endavant, la dimensió fractal d'aquest conjunt és $D_f = \log 2 / \log 3 = 0,6909\dots$

Un altre exemple és la corba de Von Koch. Aquesta corba es construeix partint d'un segment unitat, que es divideix en tres parts iguals, se n'elimina la del mig i se n'afegeixen dos més com s'indica a la figura 4. Aleshores a cada segment se li aplica la mateixa operació, i així el procediment es repeteix fins a l'infinít. És fàcil veure que a la iteració k es tenen 4^k segments i que cada segment de la

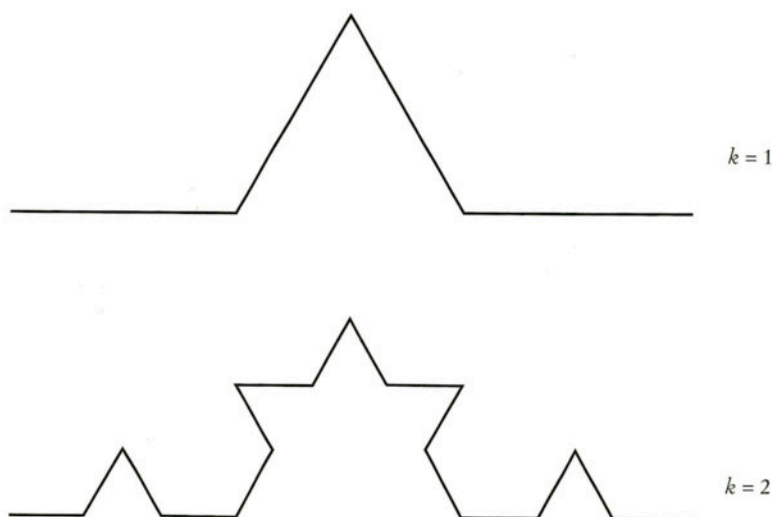


FIGURA 4. Construcció de la corba de Von Koch, $D_f = \log 4 / \log 3 = 1,2618\dots$

iteració k té una longitud $1/3^k$. Com que la longitud de la corba de von Koch és el nombre de segments (4^k) per la longitud de cada segment ($1/3^k$), resulta que, quan es fan infinites iteracions la longitud és:

$$L(k) = 4^k \left(\frac{1}{3}\right)^k = \left(\frac{4}{3}\right)^k; \quad L = \lim_{k \rightarrow \infty} L(k) \rightarrow \infty$$

i el nombre de segments:

$$N(k) = 4^k; \quad \lim_{k \rightarrow \infty} N(k) \rightarrow \infty$$

Així es té un objecte que té longitud infinita. Com que té longitud infinita, hom pot pensar que es tracta d'un objecte bidimensional, d'una superfície. Per a mesurar la seva àrea es poden sumar les àrees de les caixes quadrades de costat $1/3^k$ (àrea = $(1/3^k)^2$). Per cobrir tota la corba calen 4^k caixes. Així, l'àrea total de la corba de von Koch és

$$A(k) = 4^k \left(\frac{1}{3}\right)^{2k} = \left(\frac{4}{9}\right)^k; \quad A = \lim_{k \rightarrow \infty} A(k) \rightarrow 0$$

Noteu que la corba de von Koch té longitud infinita i àrea nul·la. Així, aquest objecte ha de tenir una dimensió fractal que pertanyi a l'interval $[1, 2]$. Com es veurà més endavant, la dimensió fractal d'aquest conjunt és $D_f = \log 4 / \log 3 = 1,2618\dots$

6.3.2. Dimensió fractal

Com s'ha vist en l'apartat anterior, les fractals presenten una característica pròpia que és la relació entre llur volum (mesura en un espai R^d , on d és la dimensió euclidiana) i llur mida lineal. Abans de demostrar res, primer és convenient recordar una sèrie de nocions. S'anomenarà d a la dimensió euclidiana on es troba inclòs l'objecte fractal. Òbviament, el volum d'un objecte fractal, $V(l)$, pot ésser mesurat cobrint-lo amb caixes d -dimensionals, de costat l . Aquesta aproximació és anomenada comptatge de caixes (*box-counting*). Aleshores, l'expressió

$$[1] \quad V(l) = N(l) l^d$$

dóna una estimació del volum, on $N(l)$ és el nombre de caixes necessàries per recobrir completament l'objecte, essent l molt més petit que L , la mida de l'objecte sencer. Per a objectes regulars, $V(l)$ convergeix ràpidament a un valor constant, mentre que per a les fractals s'obté típicament $V(l) \rightarrow 0$ quan $l \rightarrow 0$.

Si es considera que una fractal, malgrat tot, té un volum real ($\neq 0$) i, per tal de mantenir la igualtat [1], l'exponent d no pot ésser enter, aleshores aquest nou exponent, anomenat dimensió fractal D_f , és el que fa que l'expressió [1] doni un valor finit. Per a calcular la dimensió fractal D_f , hom assumeix que $V(1) = \text{constant}$ i de l'expressió [1] s'obté

$$[2] \quad N(l) \propto l^{-D_f}$$

Aquesta expressió també pot ser entesa en termes d'una longitud de caixa normalitzada, $\varepsilon \equiv l/L$, on L és la longitud màxima que cobreix l'objecte.

$$[3] \quad N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-D_f}; \quad D_f = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(\varepsilon)}{-\log \varepsilon}$$

En els dos exemples anteriors es veu com es poden arribar a conèixer $N(\varepsilon)$ i ε , i en tractar-se d'objectes construïts iterativament, fer el límit $\varepsilon \rightarrow 0$ equival a fer el límit $k \rightarrow \infty$, ja que tant ε com $N(\varepsilon)$ depenen de k . Així, en el cas del conjunt de Cantor: $N(k) = 2^k$ i $\varepsilon(k) = 1/3^k$; per tant, la dimensió fractal calculada a partir de [3] no depèn de k i és $D_f = \log 2 / \log 3 = 0,6309\dots$ Per a la corba de von Koch: $N(k) = 4^k$ i $\varepsilon(k) = 1/3^k$; per tant, la dimensió fractal calculada a partir de [3] tampoc depèn de k i és $D_f = \log 4 / \log 3 = 1,2618\dots$

Amb aquestes expressions ja es pot trobar la dimensió fractal de qualsevol objecte que hom pensés que és prou irregular, encara que no se sàpiga quin és el procés iteratiu seguit per a construir-lo. Per exemple, es pot intentar mesurar la longitud de la Costa Brava (figura 5) amb obertures de compàs de longitud diferent. Com pot veure's a la taula I, el nombre de caixes no disminueix proporcionalment amb la mida de la caixa (obertura del compàs), i si s'empra l'expressió d'una regressió lineal (figura 6) per tal d'obtenir D_f es té que la dimensió fractal de la Costa Brava és $D_f = 1,135 \pm 0,007$ (9). Noteu que no es tracta d'una línia recta, ni tan sols d'una corba regular: el perímetre de la Costa Brava és més que un objecte d'una

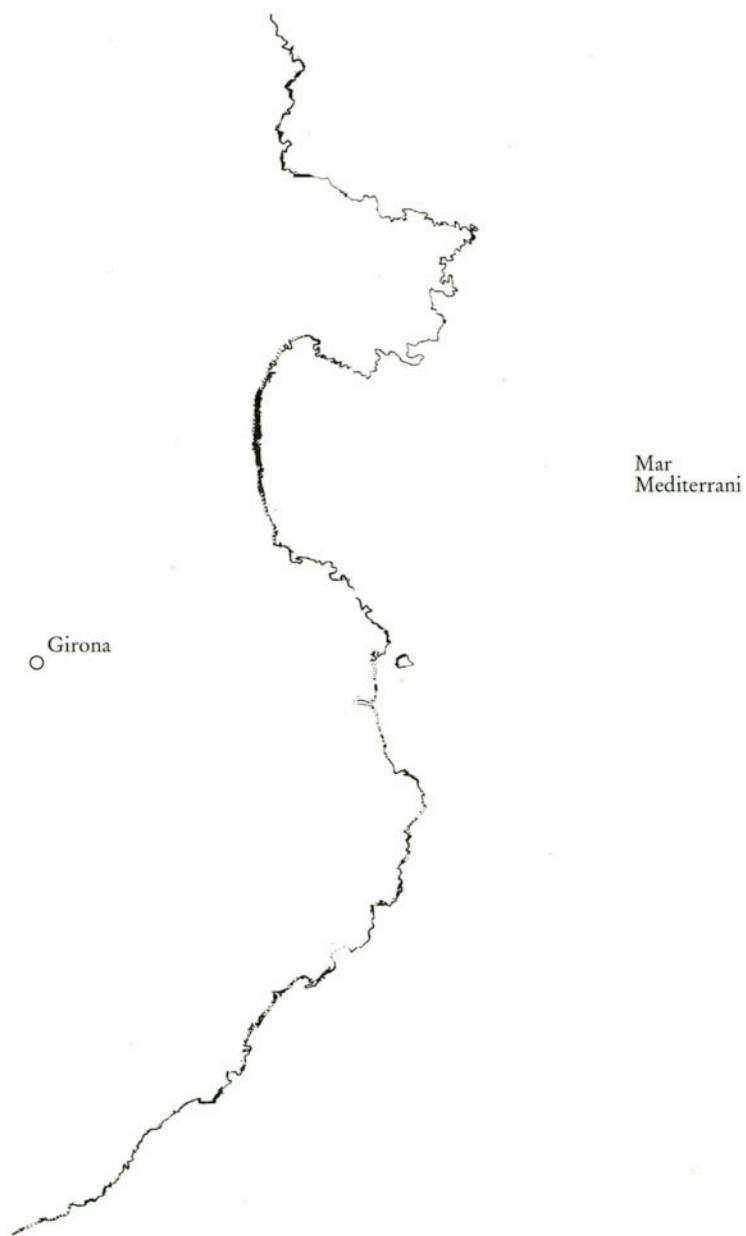


FIGURA 5. Perímetre de la Costa Brava.

sola dimensió (una corba) i menys que un objecte de dues dimensions (una superfície).

TAULA I

Resultats de mesurar la longitud de la Costa Brava variant el patró de mesura

| <i>Escala</i> | <i>Patró (km)</i> | <i>Longitud total (km)¹</i> |
|---------------|-------------------|--|
| 1:50.000 | 0,55 | 148,5 |
| | 1,00 | 131,0 |
| | 2,00 | 118,0 |
| | 4,00 | 108,0 |
| | 8,00 | 104,0 |
| | 10,05 | 100,5 |
| 1:400.000 | 4,4 | 110,0 |
| | 8,0 | 104,0 |
| | 16,0 | 96,0 |
| | 74,0 | 74,0 |

¹Resultats obtinguts en mesurar la longitud de la Costa Brava (vegeu la figura 2) amb caixes de mida diferent (amb obertures de compàs diferents). Per a la realització d'aquest càlcul han estat emprats dos mapes editats per la Generalitat de Catalunya, «l'Alt Empordà» i «el Baix Empordà», d'escala 1:50.000, i un d'editat per Michelin, «Catalunya, Aragón y Valencia», d'escala 1:400.000.

6.3.3. *Dimensions fractals generalitzades*

Una forma millor de caracteritzar els objectes fractals, sobretot si són agregats experimentals, és en termes de les anomenades dimensions fractals generalitzades, D_q , on $q \in R$ és un índex que ens caracteritza la dimensió fractal. Això és adequat per a estructures fractals que necessiten un nombre infinit d'exponents, tipus dimensió, per a caracteritzar-ne les propietats d'escala (10).

Hi ha diferents procediments desenvolupats per a calcular l'espectre de dimensions fractals generalitzades. Aquí n'explicarem un de basat en un algorisme tipus comptatge de caixes (*box-counting*) semblant a l'introduït per a calcular D_f segons [3] (4, 5, 6, 7, 10). Es defineix una funció de partició (a causa de l'analogia amb la mecànica estadística):

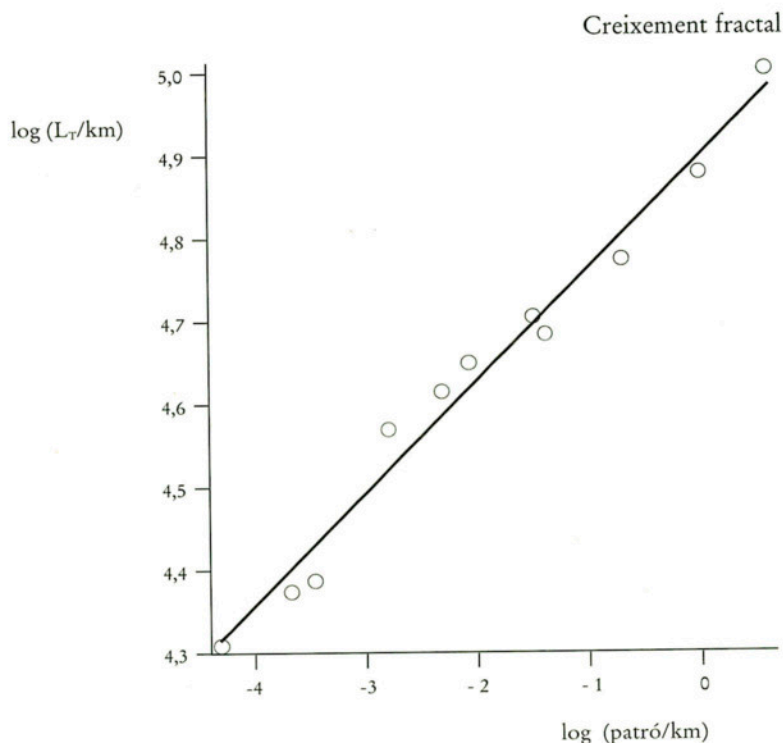


FIGURA 6. Representació logarítmica de la longitud de la Costa Brava enfront de la longitud del patró mesurador.

$$[4] \quad Z_q(\epsilon) \equiv \sum_{i=1}^{N(\epsilon)} p_i^q(\epsilon)$$

on $p_i(\epsilon)$ és la porció relativa de mesura (quantitat de partícules) continguda dins de la i -èsima caixa de mida lineal ϵ que recobreix l'agregat, de manera que, considerat el caràcter de probabilitat de p_i , es pugui establir la condició de normalització:

$$[5] \quad \sum_{i=1}^{N(\epsilon)} p_i(\epsilon) = 1$$

i $N(\epsilon)$ és el nombre mínim de caixes de mida lineal ϵ que recobriren l'agregat.

Aquesta funció de partició, referida a la mida lineal ϵ de la caixa, segueix la llei d'escala següent:

$$[6] \quad Z_q(\epsilon) \sim \epsilon^{(q-1)D_q}$$

Aquesta relació permet de trobar la dimensió fractal generalitzada a partir d'una representació log-log de la forma que ja hem descrit anteriorment

$$[7] \quad D_q = \frac{1}{(q-1)} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\log Z_q(\epsilon)}{\log(\epsilon)}$$

En general, D_q ens donarà idea de les propietats d'escala, no de l'estructura global ($q = 0$), sinó de diferents zones segons el seu pes, és a dir, per a $q < 0$ tindran més importància les zones de probabilitat baixa ($p_i \rightarrow 0$) i per a $q > 0$ en tindran més les zones de probabilitat alta ($p_i \rightarrow 1$).

Les fractals autosembllants obtingudes a partir d'una llei matemàtica determinista tenen $D_q = D_f$ per qualsevol $q \in \mathbb{R}$, i es diu que la mesura de llur distribució de massa és uniforme. Llavors, per a les fractals estocàstiques (més semblants a les experimentals) també direm que són autosembllants, en sentit estadístic, quan tot l'espectre de dimensions fractals generalitzades, calculades aquestes naturalment amb una certa estadística (vegeu la secció 6.3.4), és igual a D_f .

6.3.4. Algorismes per a calcular la dimensió fractal

Existeixen molts algorismes i estratègies diferents per estimar la dimensió fractal d'un objecte irregular. Aquí se'n proposa un, el de comptatge de caixes (*box-counting*). Aquest algorisme consisteix a cobrir l'agregat (o objecte) amb una xarxa mòbil de quadrats, la mida dels forats de la qual es farà variar (vegeu la figura 7). Com que la xarxa no sempre tallarà exactament les unitats d'informació de l'agregat (píxels), quan es faci un recompte de les caixes es tindran en compte les fraccions de superfície incloses en la unitat de la xarxa [4, 6, 9]. Per estimar l'error estadístic es faran una sèrie de càlculs amb diferents recobriments de la xarxa. Després, fent ús de tècniques de regressió lineal, basades en mínims quadrats estadísticament ponderats adaptats a representacions logarítmiques, s'obindrà el pendent, que serà la dimensió fractal.

Per a mostrar l'eficàcia d'aquest algorisme, es pot estudiar una fractal determinista inclosa en un espai bidimensional, generat segons la regla explicada a la figura 8. Aquesta fractal determinista és

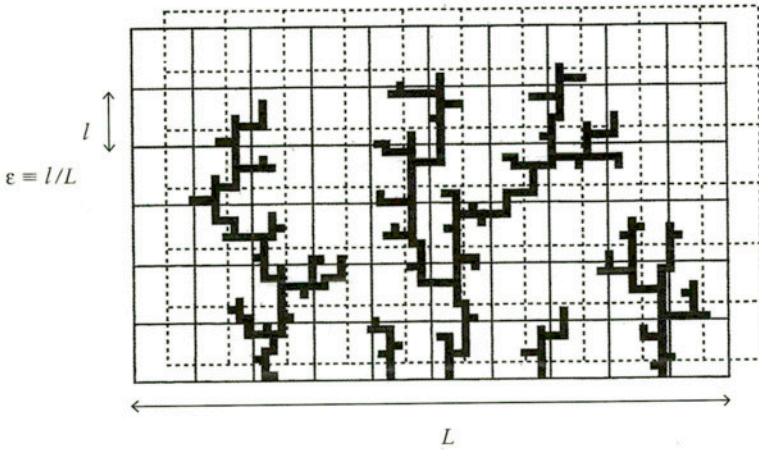


FIGURA 7. Algorisme de comptatge de caixes a talla fixa (*box-counting fixed-size algorithm*).

autosemblant i la seva dimensió fractal pot ésser calculada a partir de les seves raons d'homotècia quan es construeix a $k \rightarrow \infty$ iteracions (10), i dóna $D_f = \log 5 / \log 3 = 1,46497\dots$ ja que el nombre de segments per a la iteració k -èsima és 5^k i la longitud lineal de cada segment és $(1/3)^k$. Amb un objecte obtingut amb $k = 6$ iteracions (figura 8) emprant l'algorisme explicat més amunt, s'obté $D_f = \langle D_q \rangle = 1,45 \pm 0,01$ (9), que dóna una estimació molt bona del valor exacte. A la taula II es donen els valors d'unes quantes dimensions fractals generalitzades, D_q , la mitjana de les quals és precisament el valor presentat abans.

6.4. SIMULACIÓ D'UN PROCÉS D'AGREGACIÓ. MODEL D'AGREGACIÓ LIMITADA PER DIFUSIÓ (DLA)

Una gran varietat de models de creixement, agregació i deposició han estat introduïts des de fa trenta anys, però des de la introducció el 1981 del model d'agregació limitada per difusió (DLA) de Witten i Sander (3), l'activitat en aquest camp s'ha incrementat fortament (11). Aquest model pot ésser resumit amb els següents passos: a) es comença amb una partícula llavor a l'origen de la xarxa;

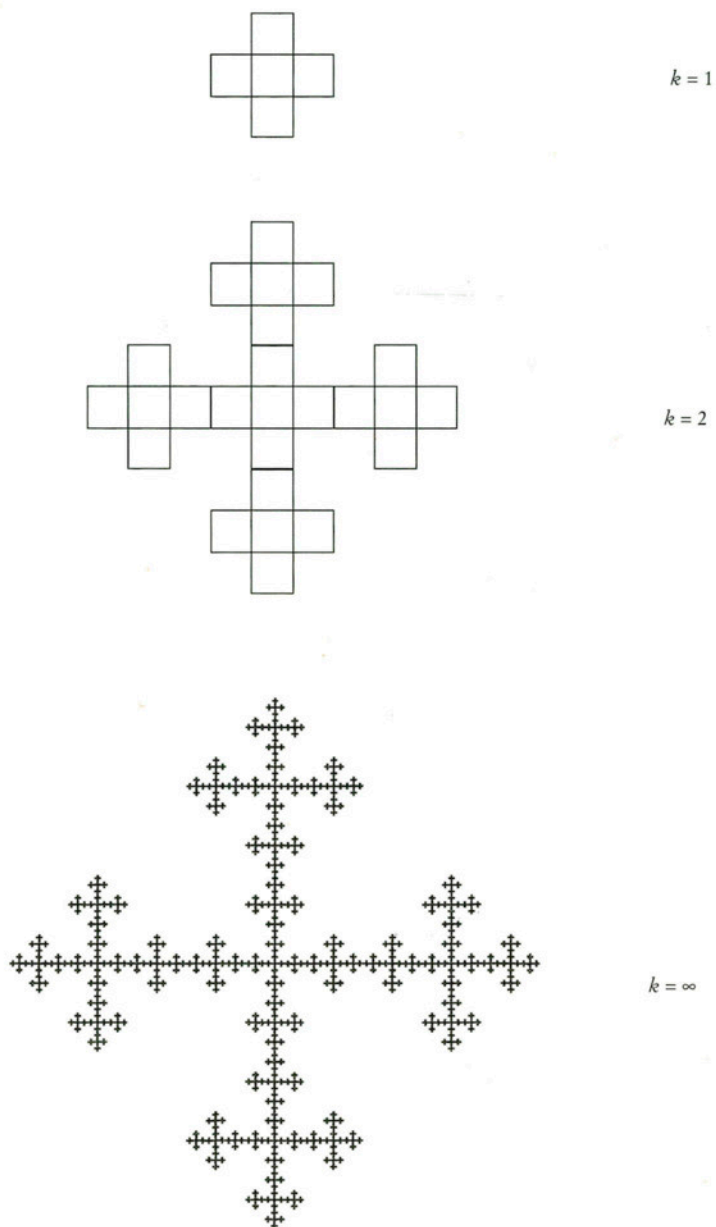


Figura 8. Agregat fractal, $D_f = \log 5 / \log . 3 = (1,46497\dots)$

TAULA II

Dimensions fractals generalitzades per a la fractal determinista de la figura 8, per a $k = 6$

| q | Dq |
|------|-----------------|
| -2,0 | $1,5 \pm 0,3$ |
| -1,5 | $1,7 \pm 0,3$ |
| -1,0 | $1,7 \pm 0,1$ |
| -0,5 | $1,46 \pm 0,06$ |
| 0,0 | $1,46 \pm 0,02$ |
| 0,5 | $1,46 \pm 0,01$ |
| 1,0 | $1,46 \pm 0,02$ |
| 1,5 | $1,46 \pm 0,01$ |
| 2,0 | $1,46 \pm 0,02$ |
| 4,0 | $1,47 \pm 0,03$ |
| 6,0 | $1,46 \pm 0,04$ |

L'interval de regressió és [2,72; 128,0] en unitats de píxel.

b) es llença un altra partícula i es mou aleatòriament (és a dir, es difon) fins que arriba a una de les posicions adjacents a la partícula situada precedentment; *c*) aleshores s'agrega en aquesta posició; *d*) finalment, es llença una altra partícula i es repeteix el procés. La figura 9 mostra un esquema d'aquest procés. Normalment, la dimensió fractal d'un DLA típic és aproximadament de $D_f = 5/3 = 1,6-1,7$ (11). A més, aquesta mesura de la distribució de la massa d'un DLA resulta ésser autosemblant (7).

6.5. SECCIÓ EXPERIMENTAL

Els experiments en electrodeposició ocorren en una cel·la quasi-bidimensional en la qual es manté constant la diferència de potencial entre l'ànode i el càtode. Els electrodepòsits creixen dins d'una capa tan estreta com es pugui, que conté una solució de sulfat de zinc entre dues plaques de vidre. En aquest cas, el càtode és un fil de coure ($70 \mu\text{m } \phi$) o de platí ($25 \mu\text{m } \phi$), i el seu diàmetre determina l'estretor de la cel·la. L'ànode és una barra de zinc que es troba situada externament a la cel·la i paral·lela al càtode (5, 12).

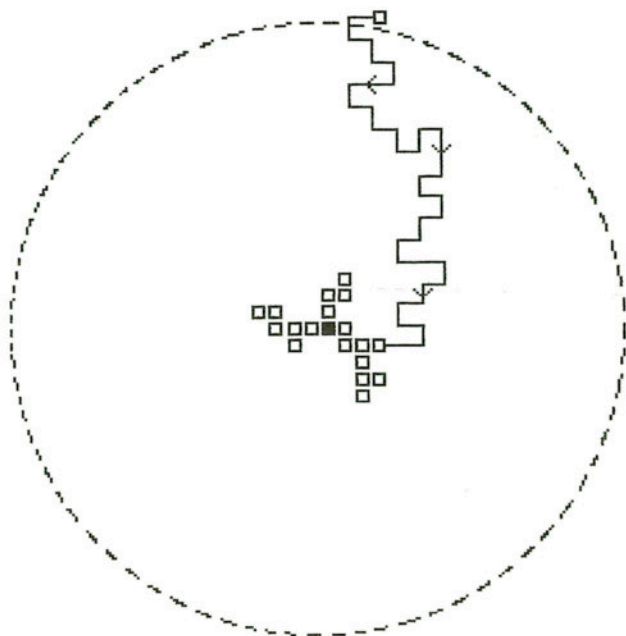


FIGURA 9. Esquema del model d'agregació limitada per difusió (DLA, diffusion limited aggregation).

6.5.1. Diagrama de morfologies dels electrodipòsits de zinc

L'electrodeposició quasibidimensional de zinc dóna lloc a una gran varietat d'estructures quan el potencial aplicat i la concentració de sulfat de zinc són variats convenientment. Aquesta riquesa de morfologies es pot observar a la figura 10 (5, 12).

Per a concentracions petites d'electròlit, s'obté la morfologia dita homogènia. En aquest cas, la característica més important és que el front de creixement és ben definit i paral·lel al càtode. La separació entre «arbres» i la ramificació d'aquests disminueix a mesura que el potencial aplicat augmenta. Hom pensa que la migració de l'anió cap a l'ànode és el que determina la velocitat de creixement de l'electrodipòsit.

Quan la concentració d'electròlit és intermèdia s'obtenen les típiques dendrites amb les ramificacions característiques i regulars.

Finalment, per a concentracions elevades d'electròlit, la morfo-

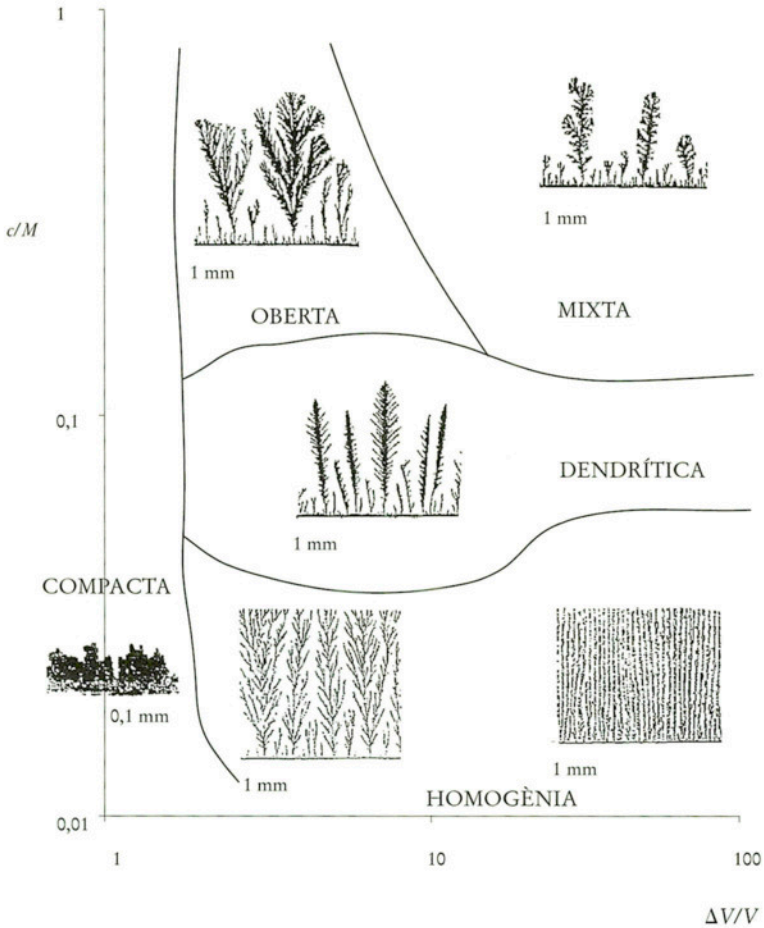


FIGURA 10. Diagrama de morfologies en l'electrodeposició de Zn. El gruix de la cel·la és $70 \mu\text{m}$, la longitud de l'electrode és $3,5 \text{ cm}$ i la separació entre electrodos és 3 cm .

logia del dipòsit depèn bàsicament de la diferència de potencial aplicada: 1) Amb petites diferències de potencial es formen estructures que s'anomenen obertes, en les quals pot apreciar-se com apareix una bifurcació (*tip-splitting*) en cada branca que està creixent. Aquestes estructures són força similars a les obtingudes fent una simulació de tipus DLA (3) i poden ésser caracteritzades amb la geometria fractal (5, 7). 2) A valors intermedis de la diferència de

potencial aplicat s'obtenen estructures mixtes, anomenades així perquè tenen un tronc de tipus dendrític i unes ramificacions laterals pròpies de la morfologia oberta. 3) Finalment, amb diferències de potencial grans s'obtenen fils gairebé sense ramificacions laterals.

6.5.2. Caracterització de l'autosemblança de la morfologia oberta

En la secció anterior, s'ha dit que només la morfologia que s'obté a concentracions elevades amb diferències de potencial petites pot ésser descrita en termes de geometria fractal. En aquesta secció es pretén de veure de quina manera està distribuïda la massa d'aquest electrodepòsit, a partir del càlcul de diferents valors de D_q .

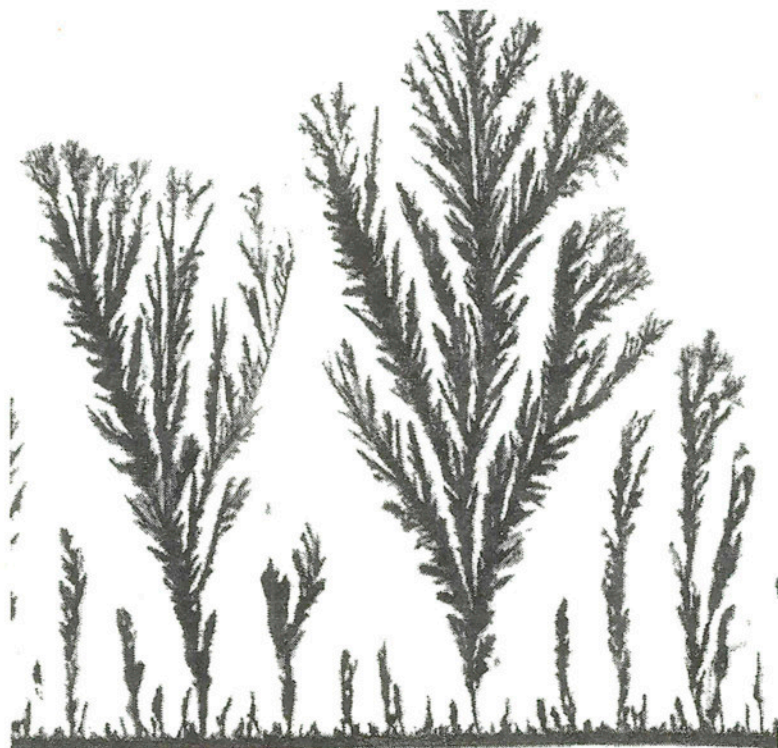


FIGURA 11. Electrodepòsit de morfologia oberta obtingut en les següents condicions experimentals: $[ZnSO_4] = 0,4 M$ i $\Delta V = 6V$; el gruix de la cel·la és $70 \mu m$ i tota l'amplada de la figura correspon a $6,5 mm$.

TAULA III

Valors de les dimensions fractals generalitzades, D_q , per a un electrodi-
pòsit de morfologia oberta

| <i>amplificació</i> | <i>q</i> | <i>D_q</i> |
|---------------------|----------|----------------------|
| 7,5 × | 0 | 1,630 + 0,002 |
| | 1 | 1,637 + 0,003 |
| | 2 | 1,641 ± 0,003 |
| | 6 | 1,642 ± 0,001 |
| 15 × | 0 | 1,618 ± 0,002 |
| | 1 | 1,642 ± 0,005 |
| | 2 | 1,658 ± 0,006 |
| | 6 | 1,664 ± 0,008 |
| 30 × | 0 | 1,618 ± 0,008 |
| | 1 | 1,629 ± 0,009 |
| | 2 | 1,634 ± 0,009 |
| | 6 | 1,608 ± 0,007 |

L'interval de regressió és [5,5; 64,0] en unitats de píxel.

Primer s'ha calculat la dimensió fractal d'electrodipòsit a una amplificació de 15× constant. Els nostres resultats (5) mostren que l'única morfologia que presenta certa autosemblança és la morfologia oberta dins d'uns marges de longituds entre 40 i 600 μm, amb un valor de la dimensió fractal $D_f = \langle D_q \rangle = 1,61 \pm 0,02$.

El següent pas és estendre aquestes conclusions a uns marges d'escala més grans, per a aquest mateix dipòsit. Per a poder-ho fer, l'anàlisi ha estat realitzada amb el mateix electrodi-
pòsit de la figura 11, que té els següents paràmetres experimentals $[ZnSO_4] = 0,4M$ i $\Delta V = 5V$, però variant-ne l'amplificació (7,5×, 15×, 30×) emprada en l'observació (13). S'han obtingut valors similars de la dimensió fractal per a totes les amplificacions (vegeu la taula III).

Així doncs, per a l'electrodipòsit obert de zinc es pot concloure que és realment una fractal autosemblant pel que fa a la distribució de la seva massa, i que té una dimensió fractal $D_f = \langle D_q \rangle = 1,64 \pm 0,02$ dins d'uns marges d'escala de longitud entre 25 μm i 12 mm. A més, la dimensió fractal obtinguda és prou coherent amb resultats previs de simulacions realitzades amb DLA (7).

AGRAÏMENTS

Dos de nosaltres, J. Mach i P. P. Trigueros, gaudim d'una beca F.P.I. del Ministerio de Educación y Ciencia. També hem rebut ajuda financera de la Dirección General de Investigación Científica y Tecnológica (DGICYT) amb els projectes PB90-0455 i PB93-0729.

També hem d'agrair al Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA) les facilitats a l'hora de realitzar els càlculs.

REFERÈNCIES

1. B. B. MANDELBROT (1988). *Los Objetos Fractales*. Tusquets Eds. [Trad. J. Llosa]; *The fractal Geometry of Nature*. San Francisco: Freeman, 1982; *Fractals and Multifractals: Noise, Turbulence and Galaxies*. Nova York: Springer, 1988.
2. J. FEDER (1988). *Fractals*. New York: Plenum Press.
3. T. A. WITTEN i L. M. SANDER (1981). *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400; *Phys. Rev.*, **B27** (1983), 5686.
4. F. SAGUÉS, F. MAS, M. VILARRASA i J. M. COSTA (1990). *J. Electroanal. Chem.*, **278**, 351.
5. P. P. TRIGUEROS, J. CLARET, F. MAS i F. SAGUÉS (1991). *J. Electroanal. Chem.*, **312**, 219.
6. J. MACH, F. MAS i F. SAGUÉS (1995). *J. Phys. A: Math. Gen.*, **28**, 5607.
7. F. ARGOU, A. ARNEODO, G. GRASSEAU i H. L. SWINNEY (1988). *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2558.
8. M. DE GUZMÁN, M. A. MARTÍN, M. MORÁN i M. REYES (1993). *Estructuras Fractales y sus Aplicaciones*. Barcelona: Labor.
9. J. MACH (1995). Tesi doctoral. Universitat de Barcelona.
10. T. VICSEK (1989). *Fractal Growth Phenomena*. Singapur: World Scientific.
11. P. MEAKIN (1989). A: D. AVNIR [ed.]. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids and Polymers*. Nova York: J. Wiley, sec. 3.1.2.
12. P. P. TRIGUEROS, J. CLARET, F. MAS i F. SAGUÉS (1992). *J. Electroanal. Chem.*, **328**, 165.
13. P. P. TRIGUEROS, F. MAS, J. CLARET, F. SAGUÉS, J. GALCERAN i J. PUY (1993). *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 221.