

Morfogénesis de patrones formados por electrodeposición

E. J. Suárez-Domínguez^{a,†}, E. Izquierdo-Kulich^b, E. Tejera^c, J.A. Llanos-Pérez^a, L.I. Ledesma-Fosados^a, J. A. Betancourt-Mar^a, R. Quintana^c y J. M. Nieto-Villar^{c,d}

a) Laboratorio UNE-SAS, Universidad del Noreste, Tampico, México, ejonsd@yahoo.co.uk

b) Dpto. de Ing. Química. Fac. de Ing. Química, Inst. Superior Politécnico ISPJAE; elena@quimica.cujae.edu.cu †

c) Dpto. de Química-Física, Fac. de Química, Universidad de La Habana, nieto@fq.uh.cu;

d) Cátedra de Sistemas Complejos *H. Poincaré*, Universidad de La Habana, Cuba

†autor para la correspondencia

Recibido el 1/2/2007. Aprobado en versión final el 1/5/2007.

Sumario. Se realizó un estudio de la dinámica de formación de patrones de zinc formados por electrodeposición a dos valores de corriente constante (3,0 y 10,3 mA). Los resultados experimentales mostraron que la dimensión fractal oscila de forma amortiguada y tiende a un valor constante de $D_0 \cong 1.7$. Un comportamiento semejante fue obtenido mediante la simulación del proceso utilizando el modelo DLA (Diffusion Limited Aggregation). Se propone un modelo mesoscópico para describir la formación de los patrones, y a partir del cual se deduce una ecuación discreta que predice el comportamiento oscilatorio de la dimensión fractal y que la misma converge a un valor aproximado de 1,6667. El formalismo estocástico desarrollado permite comprender mejor la morfogénesis de la formación de los patrones. Los resultados obtenidos apoyan la hipótesis de que la complejidad observada en los patrones se encuentra relacionada con la naturaleza multifractal de estos.

Abstract. It was made an analysis of the pattern dynamics of zinc electrodeposition at two constant current values (3,0 and 10,3 mA). The experimental results show damped oscillations in fractal dimension that converge to a constant value of $D_0 \cong 1.7$. In fact, we found a similar phenomenology in a simulated DLA (Diffusion Limited Aggregation) growth process. The mesoscopic model proposed allows us to get a better insight of the pattern formation dynamic morphogenesis. In this sense, this stochastic formalism makes possible not only to reproduce but also to understand the observed physical complexity. An important characteristic of the formalism developed here is that a discrete equation is obtained. This equation allows us to reproduce the phenomenological results obtained. These results support the hypothesis that the observed complexity of patterns is related with its multifractal nature.

Palabras clave. Morphogenesis 87.18.La, Patter formation 89.75.Kd, Electrodeposition 81.15.Pq

1 Introducción

Los sistemas biológicos exhiben bellas y diversas estructuras en formas, tamaños, colores etc. Por ejemplo, los cultivos formados por la bacteria *Bacillus subtilis*¹, exhiben diferentes morfologías, en dependencia de las condiciones del medio de crecimiento, que van desde estructuras densas a estructuras ramificadas de tipo dendríticas.

La existencia de estructuras ordenadas no es única de los sistemas biológicos, sino que se presentan además en diferentes sistemas tales como mezclas de fluidos² (*Hele-Shaw flow*), en determinados sistemas químicos³ (reacción de Belousov-Zhabotinsky), en las dunas del desierto etc.

La dinámica no-lineal constituye la base teórica y la herramienta práctica para la explicación de la complejidad que exhiben estas estructuras ordenadas⁴, donde su

formación es el resultado de la acción colectiva de cada uno de una de sus partes o entidades que la conforman.

Estas estructuras ordenadas o patrones, son el resultado de la auto-organización espacio-temporal, del sistema lejos del equilibrio termodinámico⁵, y se producen como consecuencia de la naturaleza no-lineal de las interacciones de la colectividad y de los procesos de retroalimentación (*feedback*) internos. El origen de los patrones nos conduce a la búsqueda de los mecanismos morfogenéticos de los mismos.

El trabajo seminal de Turing en 1952⁶ establece como bases de la morfogénesis que, la emergencia de los patrones en la naturaleza es debida a la aparición de una bifurcación la cual conduce al rompimiento de la simetría y que está asociada con el acoplamiento de mecanismos del tipo *reacción-difusión*.

Estos patrones tienen una característica común relacionada con su geométrica, la cual tiene naturaleza fractal⁷. En 1984 Matsushita y col.⁸ estudiaron la morfología dendrítica que exhibían los patrones de zinc obtenidos por electrodeposición. Este tipo de patrones pueden ser obtenidos mediante la electrólisis de soluciones de $ZnSO_4$ a diferentes concentraciones. El proceso tiene lugar entre dos placas de cristal o acrílico de diferentes espesores, separadas a distancias pequeñas y utilizando electrodos de oro o platino, de tal forma que estos no reaccionen durante el proceso ni interfieran de una forma u otra en el mecanismo de electrodeposición del zinc⁹.

La morfología de los patrones puede modificarse de diferentes maneras: añadiendo un electrolito soporte, modificando las dimensiones de las celdas, cambiando las concentraciones, el voltaje y la corriente eléctrica¹⁰ o variando la velocidad de electrodeposición. Una de las opciones para variar la velocidad de electrodeposición consiste en modificar la corriente eléctrica cambiando la distancia entre los electrodos, donde la corriente disminuye cuando esta distancia se incrementa y viceversa.

Argould y col.¹¹ en 1993, realizaron mediciones del potencial de la celda en el tiempo y encontraron, evidencias experimentales de la existencia de caos tipo *homoclínico* durante el proceso de electrodeposición de zinc. En 1997 Fleury¹² aportó una nueva evidencia sobre el carácter oscilatorio de la formación de patrones, durante el proceso de nucleación, donde el tamaño del grano después de un evento de nucleación define un ruido geométrico que conlleva a la pérdida de estabilidad de la interfase.

Recientemente Wang y col.¹³, contrario a lo hallado por Argould y col.¹¹, encontraron oscilaciones periódicas del potencial de la celda, las cuales atribuyeron a la alternancia entre los procesos de deposición de zinc y de hidróxido de zinc, respectivamente.

En 1981 Witten and Sander¹⁴ introdujeron un modelo físico, agregación limitada por difusión, DLA (Difusión Limited Aggregation) que simula el crecimiento fractal. El modelo DLA se ha empleado para simular el crecimiento de patrones en una diversidad de procesos¹⁵, debido a su simplicidad, aunque su limitación fundamental es que no explica la naturaleza fractal de los patrones¹⁶.

El proceso de electrodeposición representa *per se* un modelo de experimentación ideal para indagar sobre el origen de la complejidad que exhiben los patrones naturales. En este trabajo el objetivo que se persigue es profundizar en las bases morfogenéticas de los patrones formados por electrodeposición en dos dimensiones. El mismo está estructurado de la siguiente manera: en la sección 2 se describe el método experimental empleado, en la sección 3 se reportan los resultados observados y se comparan con los que se predicen por el modelo DLA, en la sección 4 se desarrolla un formalismo para la obtención de un modelo mesoscópico con objeto de buscar una explicación teórica a las fluctuaciones observadas en la dinámica de crecimiento de los patrones y finalmente, en la sección 5, se presentan las conclusiones.

2 Parte experimental y descripción del Experimento

A. Sistema. El sistema utilizado para generar los patrones por electrodeposición se muestra esquemáticamente en la figura 1. La celda está formada por una placa Petri cubierta con una placa de polietileno y se usaron electrodos de platino 0.44 mm de diámetro; el cátodo se encuentra por el centro introducido en la parte inferior y el ánodo de forma circular de diámetro igual a 88 mm.

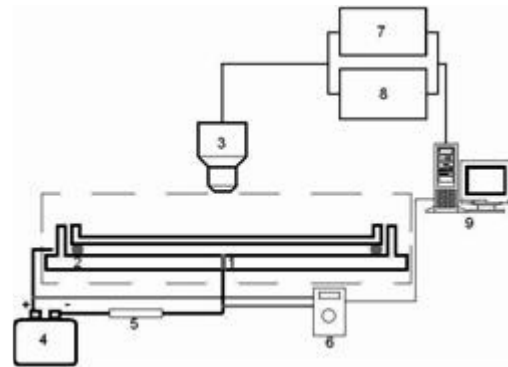


Figura 1. Esquema de la celda empleada utilizada para el experimento. En la celda el cátodo (1) es colocado por la parte inferior de la misma y el ánodo (2) de forma circular ($\phi=88$ mm) es colocado entre las dos placas (parte punteada), (3) microscopio, (4) fuente de poder, (5) resistencia mayor a la resistencia de la celda, (6) multímetro, (7) registro de imagen, (8) captura de video y (9) ordenador.

Para la electrodeposición se utilizaron 5 y 10 mL de solución 0.1 M de $ZnSO_4$ y los experimentos se realizaron a corriente constante, 3 mA y 10.3 mA, utilizando "luz fluorescente" para iluminar los patrones a temperatura constante e igual a 25°C. La variación del potencial de la celda en el tiempo se registró con un Multímetro digital Steren MUL-500 con interfase a la computadora.

B. Crecimiento de los patrones. Los crecimientos de los patrones se realizaron a un tiempo máximo de electrodeposición de 390 segundos y las imágenes se captu-

raron cada 30 segundos con una cámara Samsung Digi-max con su mayor resolución y se empleó un microscopio marca Zeigen a 10 ampliaciones (ver Figuras 2 y 3). Los experimentos se repitieron por triplicado.

Las imágenes obtenidas del crecimiento se llevaron a blanco y negro con ayuda del programa ImageJ 1.36b (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>).

La dimensión fractal D_0 de los patrones se determinó por el método del conteo de cajas¹⁷ (box counting), el algoritmo fue optimizado y se programó en Delphi 7.

3 Dinámica de la formación de patrones

A pesar de que la literatura, sobre el tema de la formación de patrones por electrodeposición, exhibe puntos de vistas diferentes en relación con el origen y tipo de oscilaciones, se evidencia no obstante la existencia de procesos de auto-organización espacio-temporal. Con el objetivo de conocer la dinámica fenomenológica de la formación de patrones, se determinó la dimensión fractal D_0 de los mismos en el tiempo. Esto permitió una parametrización precisa de la complejidad de los patrones formados, lo cual es equivalente a “congelar” la dinámica en el tiempo.

Tal y como se muestra en la figura 4, se observan oscilaciones en la dimensión fractal de los patrones que se amortiguan en el tiempo y que tienden a un valor constante de $D_0 \cong 1.7$, independientemente del valor de corriente aplicado, lo cual sugiere un comportamiento fenomenológico general e independiente de las características particulares de cómo se lleve a cabo el experimento. Por otra parte, esto complementa lo encontrado por Fleury¹² en relación a las oscilaciones observadas durante en la etapa de nucleación en la formación de los patrones y apoya las evidencias experimentales con relación a la naturaleza multifractal de los patrones formados por electrodeposición¹⁵.

Para tener un complemento adicional en relación a la fenomenología observada se generaron patrones utilizando el modelo DLA (ver figura 5). De forma análoga se determinó la D_0 de los mismos en el tiempo. Según se muestra en la figura 6 se observa, independientemente de los detalles, oscilaciones temporales que se amortiguan y convergen a un valor constante de de $D_0 \cong 1.7$, valor este, que coincide con lo ya reportado en la literatura¹⁵.

Estos resultados apoyan que, en la formación de los patrones por electrodeposición e independientemente de las particularidades del experimento, el proceso esta gobernado por una dinámica compleja lo que evidencia la auto-organización espacio-temporal lejos del equilibrio termodinámico. En otras palabras, este fenómeno, está gobernado por las bifurcaciones, de ahí el rol que puedan desempeñar las fluctuaciones durante el crecimiento de los mismos.

Según se muestra en las Figuras 2 y 3, a medida que transcurre el tiempo va creciendo el número de ramificaciones de los patrones. De ahí que un tratamiento estocástico ayudaría a esclarecer las bases morfogénicas de

la formación de los patrones.

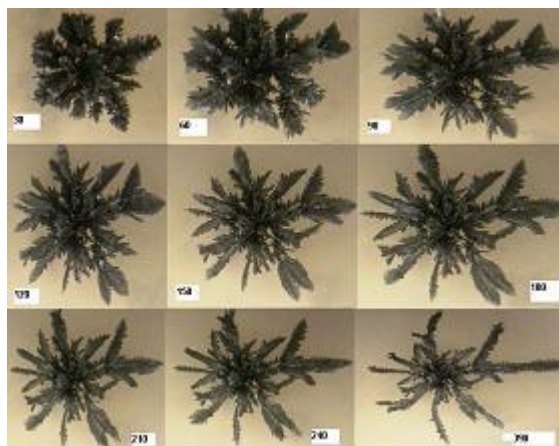


Figura 2. Patrones obtenidos por electrodeposición a diferentes tiempos a corriente constante igual a 10.3 mA y a la temperatura de 25°C.

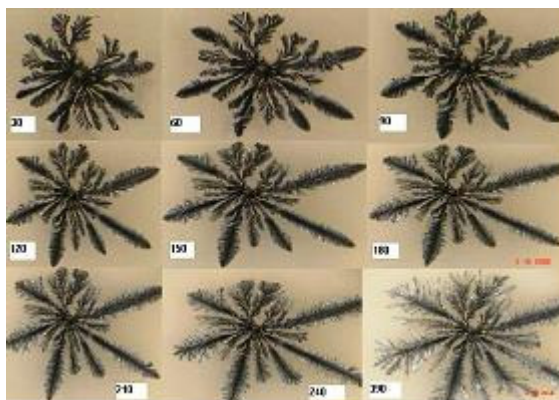


Figura 3. Patrones obtenidos por electrodeposición a diferentes tiempos a corriente constante igual a 3 mA y a la temperatura de 25°C.

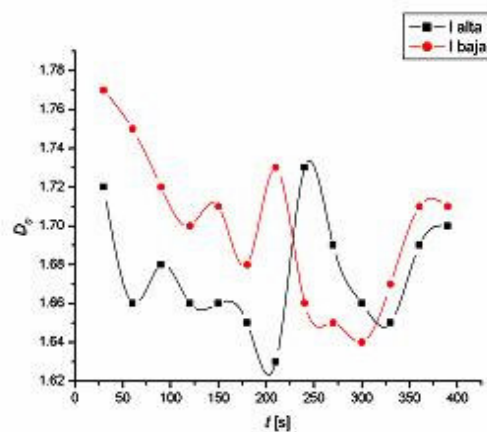


Figura 4. Variación de la dimensión fractal D_0 de los patrones formados en el tiempo para diferentes valores de corriente, 10.3 mA (alta) y 3 mA (baja).

4 Modelo mesoscópico

A. Geometría del sistema. Con el propósito de establecer un formalismo estocástico se postula que el sistema considerado está formado por dos fases distinguibles entre sí: una es la disolución en la cual se encuentran disueltos los iones I , y la otra es un sólido cuya superficie circular se encuentra en contacto con la disolución y sobre la cual se forma el agregado de partículas depositadas Z . Esta superficie se divide en celdillas elementales de igual área, donde todas estas celdillas tienen forma de sector anular, excepto la del centro, que es circular, y sobre la cual se deposita la partícula semilla a partir de la cual se conforma todo el conglomerado (ver Figura 7).

Cada celdilla tiene un centro de coordenadas definido por el radio r y el ángulo θ . El área de la celda central se determina como:

$$\alpha_0 = \pi r_0^2 \quad (1)$$

mientras que el área del resto de las celdillas, considerando que la distancia entre los anillos es constante e igual a r_0 , está dada por:

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{1}{2} \theta_n \left[(r_n + 0,5.r_0)^2 - (r_n - 0,5.r_0)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \theta_n r_0 r_n \end{aligned} \quad (2)$$

Para garantizar que todas las celdillas elementales tengan igual área el espacio no puede ser discretizado de forma arbitraria, sino que el número de sectores anulares depende de la distancia al centro de la superficie. En este caso, a partir de consideraciones geométricas, se obtiene que el número de celdas N_r en un anillo donde todas sus celdillas tienen como coordenada radial el valor de r_n , está dado por:

$$N_r = 4\sqrt{\pi \cdot \alpha_0} \frac{r_n}{\alpha_0} \quad (3)$$

B. Formación de los patrones. En la formación de los patrones se asume que: en el centro de la superficie tiene lugar la deposición de una primera partícula, la cual actúa como un atractor primario para los iones, los cuales se mueven en dirección radial hacia el atractor. Los iones se mueven libremente hasta que encuentran una partícula depositada, con la cual interaccionan, convirtiéndose entonces en parte del agregado. Debido a que la deposición ocurre cuando se produce la interacción, y es más probable que los iones interaccionen con las partículas depositadas que se encuentran en las zonas más alejadas del centro, la estructura empieza a ramificarse a partir del centro y comienza a definirse su carácter fractal. Posteriormente, las partículas que forman parte del agregado primario, pueden a su vez convertirse en atractores secundarios de los iones, produciéndose entonces la formación de ramificaciones y agregados secundarios que rompen con la simetría original del agregado (ver Figura 8).

Este proceso se repite, de forma tal que es posible, al

menos teóricamente, la formación de infinitas ramificaciones. Cada ramificación implica una bifurcación, en el sentido de que los iones cambian la dirección de su movimiento y se orientan hacia el nuevo atractor. Es importante señalar que la formación de las ramificaciones ocurre de forma simultánea, es decir, la formación de los agregados secundarios se produce mientras a su vez evoluciona el agregado primario.



Figura 5. Patrón aleatorio obtenido por la simulación con el modelo DLA, para 10000 partículas

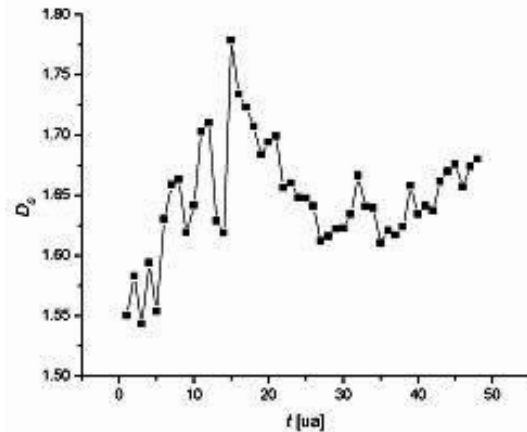


Figura 6. Variación de la dimensión fractal D_0 de los patrones formados en el tiempo generados por la simulación con el modelo DLA

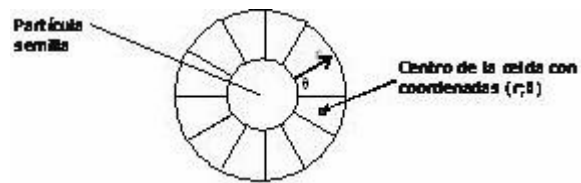


Figura 7. Discretización del espacio para modelar el sistema, donde r representa la distancia radial desde el centro de la superficie y θ representa el ángulo

Por otra parte, se establecen un conjunto de definiciones importantes para establecer las bases de un modelo coherente. En primer lugar, se considera como *entidad* a un sitio de la superficie que se encuentra ocupado, mientras que un *atractor* es una entidad que es capaz de atraer

hacia sí a los iones.

En segundo lugar, se considera la escala en la cual se realizan las observaciones, y que en el experimento pueden observarse sitios ocupados, es decir, entidades, que al nivel microscópico tengan una determinada estructura fractal, tal y como se muestra en la Figura 9.

A partir de las consideraciones anteriores, relativas a la formación de la estructura y sus características, se definen los fenómenos que ocurren a escala microscópica. Para ello lo que se visualiza es lo que sucede en cada celdilla elemental del espacio, donde el estado de cada celdilla se caracteriza por el número de iones disueltos en contacto con esta y el número de partículas que se encuentran depositadas.

Se considera entonces que el cambio en el estado de la celda es causado por dos fenómenos fundamentales: el primero es el movimiento de los iones (migración, difusión y convección) hacia el atractor, donde esta movilidad solo ocurre en aquellas zonas en las cuales no existen partículas depositadas. El segundo es la deposición, la cual solo puede tener lugar cuando un ión llega a una celda, adyacente a la cual existe una celda ocupada por una partícula depositada. Nótese que la movilidad y la deposición son fenómenos excluyentes entre sí, y que una vez que se produce la deposición en un sitio en este se alcanza un estado estacionario, ya que la deposición es irreversible (se garantiza la ausencia de electrodisolución).

Considerando estos dos fenómenos se suponen entonces los tres procesos microscópicos fundamentales que tienen lugar al nivel de las partículas individuales y las celdillas elementales. El primer proceso es el aumento de los iones debido a la movilidad de estos desde las celdas adyacentes más alejadas del atractor, el segundo proceso es la disminución de los iones debido al movimiento de estos hacia las celdas más cercanas al atractor y el tercer proceso es la conversión de los iones en partículas depositadas cuando en la celda adyacente existen partículas depositadas. Estos procesos tienen lugar con determinada probabilidad.

En este caso, las probabilidades *a priori* que se establecen son las probabilidades de transición por unidad de tiempo asociadas a los procesos microscópicos. A partir de estas probabilidades *a priori* se obtiene la Ecuación Maestra (EM) que describe el comportamiento de la probabilidad asociada a la concentración de los iones y de las partículas depositadas, respectivamente, en una celda elemental. Como solo interesa el comportamiento del patrón espacial de las partículas depositadas, la EM se resuelve congelando el sistema en el tiempo, es decir, se obtiene la solución correspondiente al estado estacionario.

C. Obtención y solución de la EM. Para obtener la EM es necesario definir las ecuaciones que describen las probabilidades de transición por unidad de tiempo asociados a cada uno de los procesos que tienen lugar a escala microscópica y el cambio en el estado de la celda

que tiene lugar cuando ocurren los mismos. Se considera la presencia de dos especies de entidades, los iones I y las partículas Z depositadas sobre la superficie y que conforman el agregado. De esta forma, el estado de cada celda elemental se define a través del vector:

$$n(r, \theta) = \begin{bmatrix} I(r, \theta) \\ Z(r, \theta) \end{bmatrix} \quad (4)$$

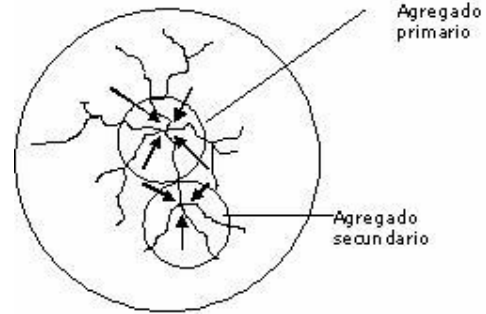


Figura 8. Ramificaciones que ocurren en un agregado de partículas con dimensión fractal. Las flechas indican la dirección seguida por los iones durante la formación del agregado producto de la anisotropía creada en el espacio por un atractor.

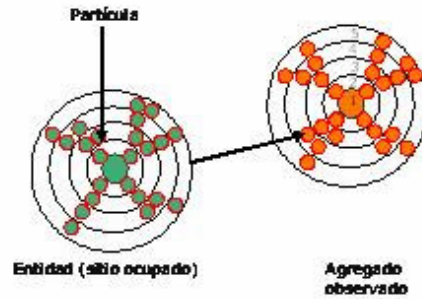


Figura 9. Concepción de agregado, entidad y partícula de acuerdo con las consideraciones establecidas

Los procesos que se suponen que tienen lugar al nivel de las entidades elementales y que provocan un cambio en el estado de la celda, así como las probabilidades de transición asociadas a los mismos, son los siguientes: El incremento en 1 de los iones en la celda con coordenadas (r, θ) debido al movimiento de estos desde el sitio adyacente $(r + \Delta r, \theta)$:

$$W_1 = \frac{v}{\Delta r} E_r^{\Delta r} [I(r, \theta)] \delta[Z(r, \theta)] \quad (5)$$

Donde se supone que esta probabilidad de transición es lineal con respecto al número de iones en la celda adyacente con coordenadas $(r + \Delta r, \theta)$ y directamente proporcional al inverso del tiempo de residencia de los iones en contacto con la celdilla, definido como la distancia entre las celdas y la velocidad de movimiento de la partícula en la dirección radial. La delta δ de Dirac que aparece en la ecuación implica que esta movilidad solo es posible cuando en la celda no existen partículas depositadas.

El segundo proceso, es la disminución en 1 de los iones presentes en la celda con coordenadas (r, θ) debido al paso de las partículas hacia la celda con coordenadas $(r - \Delta r, \theta)$:

$$W_2 = \frac{v}{\Delta r} I(r, \theta) \delta \left[E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] \right] \delta [Z(r, \theta)] \quad (6)$$

Donde esta probabilidad de transición, al igual que la anterior, se considera proporcional al inverso del tiempo de residencia de los iones en la celda y que depende linealmente de la concentración de partículas en la celda. Al igual que en la ecuación (5) la presencia de las dos funciones de Dirac implica que esta disminución asociada a la movilidad solo es posible cuando no existen partículas depositadas en la celda analizada ni en la adyacente.

El tercer proceso es la disminución en 1 de los iones debido a su deposición al contactar con una partícula depositada en el sitio adyacente:

$$W_3 = k_d I(r, \theta) \left[E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] - Z(r, \theta) \right] \quad (7)$$

Se supone que este proceso solo ocurre cuando no existen partículas depositadas en la celda analizada pero sí en la celda adyacente. En las ecuaciones anteriores v es la velocidad radial de movimiento de los iones debido a la atracción ejercida por la partícula semilla, k_d es una constante que involucra al inverso del tiempo requerido por la reducción de los iones zinc y formar parte del conglomerado, Δr caracteriza el tamaño de la celda elemental y E es el operador paso que actúa sobre las funciones en variable discreta de forma tal que:

$$E_n^a [f(n)] = f(n + a) \quad (8)$$

A partir de las probabilidades de transición por unidad de tiempo dadas por las ecuaciones (5), (6) y (7) se obtiene la EM¹⁸ que describe al sistema bajo estudio:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = & (E_r^{-1} - 1) \frac{v}{\Delta r} E_r^{\Delta r} [I(r, \theta)] \delta [Z(r, \theta)] P \\ & + (E_r^{+1} - 1) \frac{v}{\Delta r} I(r, \theta) \delta \left[E_r^{-\Delta r} [I(r, \theta)] \right] \delta [Z(r, \theta)] P \\ & + (E_r^{+1} E_z^{-1} - 1) k_d I(r, \theta) \left(E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] - Z(r, \theta) \right) P \end{aligned} \quad (9)$$

donde P es la probabilidad de tener I iones y Z partículas depositadas en la celda al tiempo t .

En la ecuación (9) aparecen involucradas dos escalas de tiempo diferentes. Una está relacionada con el tiempo de observación asociado a la formación del patrón al nivel macroscópico, y aparece de forma explícita en la derivada temporal del lado izquierdo de la ecuación. La otra escala está relacionada con la duración temporal de los procesos que tienen lugar a escala microscópica, y se encuentra implícita en las probabilidades de transición por unidad de tiempo. La condición inicial que se establece para la solución de la EM es que para tiempo igual a cero no existen partículas depositadas en ninguna celda excepto en la celda central, donde se encuentra la partícula semilla que actúa como atractor primario y a partir de la cual se genera todo el agregado.

La ecuación maestra (9) es no lineal en el sentido de las probabilidades de transición por unidad de tiempo,

por lo que para resolverla es inevitable el empleo de métodos aproximados, lo que constituye una de las limitaciones del modelo.

Como se explicó anteriormente, lo que interesa describir es el patrón espacial que forman las partículas depositadas, por lo que la solución de interés es la correspondiente al estado estacionario. En este sentido, se supone que en las cercanías a este la función de probabilidad asociada a la cantidad de partículas depositadas es normal o gaussiana, por lo que la misma queda completamente definida a través del primer momento o valor esperado y el segundo momento o varianza. Es por ello que para encontrar la solución de la ecuación maestra se aplica el método de aproximación lineal al ruido¹⁹.

Para esto se determina el primer y el segundo momento asociado a las probabilidades de transición por unidad de tiempo, donde el primer momento ω_1 es un vector definido como:

$$\omega_1 = \begin{bmatrix} \omega_I \\ \omega_Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_1 - W_2 - W_3 \\ W_3 \end{bmatrix} \quad (10)$$

y el segundo momento ω_2 es una matriz dada por:

$$\begin{aligned} \omega_2 &= \begin{bmatrix} \omega_{II} & \omega_{IZ} \\ \omega_{ZI} & \omega_{ZZ} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} W_1 + W_2 + W_3 & -W_3 \\ -W_3 & W_3 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (11)$$

Se determina entonces la derivada del primer momento de las probabilidades de transición por unidad de tiempo con respecto al vector de estado n dado por la ecuación (4), el cual está dado por la:

$$\partial_n \omega_1 = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial I} \\ \frac{\partial}{\partial Z} \end{bmatrix} [\omega_I \quad \omega_Z] = \begin{bmatrix} \frac{\partial \omega_I}{\partial \omega_I} & \frac{\partial \omega_I}{\partial \omega_Z} \\ \frac{\partial \omega_Z}{\partial \omega_I} & \frac{\partial \omega_Z}{\partial \omega_Z} \end{bmatrix} \quad (12)$$

De acuerdo con el método de la aproximación lineal al ruido el comportamiento del valor esperado del vector de estado se describe a través de la ecuación diferencial:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_1 \quad (13)$$

Mientras que el comportamiento de la matriz σ^2 de las varianzas y covarianzas se describe a través de la ecuación diferencial:

$$\frac{d\sigma^2}{dt} = (\partial_n \omega_1) \sigma^2 + \sigma^2 (\partial_n \omega_1)^T + \omega_2 \quad (14)$$

A partir de las ecuaciones de la (10) a la (14) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dI(r, \theta)}{dt} &= \frac{v}{\Delta r} E_r^{+\Delta r} [I(r, \theta)] \delta [Z(r, \theta)] \\ &- \frac{v}{\Delta r} I(r, \theta) \delta [Z(r, \theta)] \delta \left[E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] \right] \\ &- k_d I(r, \theta) \left(E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] - Z(r, \theta) \right) \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{dZ(r, \theta)}{dt} = k_d I(r, \theta) \begin{pmatrix} E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] \\ -Z(r, \theta) \end{pmatrix} \quad (16)$$

$$\frac{d \text{var}(I)}{dt} = \left[\frac{v}{\Delta r} \delta[Z(r, \theta)] \delta[E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)]] + k_d (E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] - Z(r, \theta)) \right] \text{var}(I) \quad (17)$$

$$+ \frac{v}{\Delta r} \delta[Z(r, \theta)] \begin{pmatrix} E_r^{+\Delta r} [I(r, \theta)] \\ +I(r, \theta) \delta[E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)]] \end{pmatrix} + k_d I(r, \theta) (E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] - Z(r, \theta))$$

$$\frac{d \text{cov}(I, Z)}{dt} =$$

$$\begin{pmatrix} k_d (E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] - Z(r, \theta)) \\ + \frac{v}{\Delta r} E_r^{+\Delta r} [I(r, \theta)] \end{pmatrix} \text{cov}(I, Z) \quad (18)$$

$$- I(r, \theta) \begin{pmatrix} \frac{v}{\Delta r} E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] \\ -k_d \end{pmatrix} \text{cov}(I, Z)$$

$$- k_d I(r, \theta) \begin{pmatrix} E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] \\ -Z(r, \theta) \end{pmatrix}$$

$$\frac{d \text{var}(Z)}{dt} = k_d I(r, \theta) \begin{pmatrix} E_r^{-\Delta r} [Z(r, \theta)] \\ -Z(r, \theta) \end{pmatrix} \quad (19)$$

Las ecuaciones de la (15) a la (19) describen la evolución dinámica del proceso de electrodeposición en relación con el comportamiento del valor esperado de la concentración de iones y partículas, respectivamente, y la magnitud de las fluctuaciones que se producen alrededor de este valor como resultado del carácter aleatorio de la movilidad de los iones y la deposición de las partículas. Con el propósito de describir la formación del patrón utilizando como variable macroscópica la dimensión fractal se congela el sistema en el tiempo, considerando entonces la solución de estado estacionario correspondiente a la concentración de partículas depositadas ρ_z en la celda, que se determina como:

$$\rho_z = \frac{Z}{\Omega} \quad (20)$$

donde Ω es el tamaño de la celda, el cual es igual al área de la misma. Sustituyendo la ecuación (20) en las ecuaciones (19) y (16) y expresando el operador paso E en su forma continua, se obtiene:

$$\frac{\partial \rho_z}{\partial t} = -k_d I(r, \theta) \frac{\partial \rho_z}{\partial r} \quad (21)$$

$$\frac{\partial \text{var}(\rho_z)}{\partial t} = -\frac{k_d I(r, \theta)}{\Omega} \frac{\partial \rho_z}{\partial r} \quad (22)$$

Para obtener la solución de estado estacionario se hace igual a cero la derivada temporal que aparece en ambas ecuaciones, de donde se obtiene:

$$\rho_z = cte \quad (23)$$

$$\text{var}(\rho_z) = \frac{\rho_z}{\Omega} = \frac{\rho_z}{\pi r^2}$$

Una vez que se ha obtenido una ecuación para describir la concentración de partículas depositadas en una celda elemental se considera entonces como sistema observado no una celda elemental, sino una zona del agregado en el cual existe un solo atractor. Para ello se integra ρ_z con respecto al radio y se calcula la varianza considerando como sistema observado el tamaño total de la zona observada del agregado. En este caso, tomando en cuenta las consideraciones establecidas, se obtiene que la función de probabilidad asociada a la concentración de partículas en una zona del agregado donde existe un solo atractor está dada por:

$$P(s) = \frac{r^{0.5}}{\sqrt{4\pi\eta}} \exp\left(-\frac{r(s - 2\pi\eta r)^2}{4\eta}\right) \quad (24)$$

donde $P(s)$ es la probabilidad de tener una concentración s de partículas en una determinada zona del agregado y η es una constante que representa la cantidad de partículas que pueden ser contenidas en una celda. Nótese en este caso que la varianza es inversamente proporcional al tamaño del sistema observado, lo cual implica que la probabilidad de encontrar una partícula del agregado en una zona observada del mismo se incrementa a medida que se aumenta el tamaño de esta zona, lo cual está de acuerdo con las observaciones experimentales. Esta probabilidad representa el modelo mesoscópico del sistema, en el cual la concentración de partículas en una región del agregado resulta ser una variable estocástica debido al carácter aleatorio de los procesos que tienen lugar a escala microscópica.

D. Obtención de la dimensión fractal. La ecuación (24) indica que la distribución espacial de las partículas depositadas, y por ende la morfología particular que presenta el patrón, tiene un carácter probabilístico. Esto se refleja en el hecho de que, dos patrones, que aparentemente presentan morfologías diferentes cuando se observan visualmente, sean equivalentes cuando se caracterizan a través de la dimensión fractal (véase por ejemplo las imágenes de los patrones a 390 s en las figuras 2 y 3).

Sin embargo, para poder definir la dimensión fractal en su forma general es necesario estimar como se comporta la cantidad de entidades con respecto al radio del agregado en su conjunto, y no de una zona del mismo, así como establecer si las entidades son partículas individuales o agregados secundarios. Para esto se toma en cuenta el concepto de probabilidad como conjunto, en el cual la probabilidad se define como el número de entidades totales observadas dividido por el número de sitios

totales. Desde este punto de vista, el valor esperado de la probabilidad dada por la ecuación (24) se va a suponer como una estimación de la densidad de entidades presentes dentro de un radio r del agregado, tomando como radio igual a cero el centro de la superficie circular en la cual se genera todo el conglomerado y como η la densidad de sustancia en la entidad. En este caso, la cantidad de entidades contenidas dentro de un radio r se determina como:

$$\begin{aligned}\Phi &= \int_0^{2\pi r} \int_0^0 \langle P(s) \rangle dr d\theta \\ &= \int_0^{2\pi r} \int_0^0 C \frac{r^{0.5}}{\sqrt{\eta}} dr d\theta\end{aligned}\quad (25)$$

donde C es una constante.

La ecuación (25) se refiere al número de entidades, por lo tanto, se establece la siguiente expresión general para determinar la concentración de partículas en una entidad:

$$\eta = \frac{kr_0^{D_0}}{\pi r_0^2}\quad (26)$$

donde D_0 es la dimensión fractal de la entidad que actúa como atractor, la cual es igual a la dimensión topológica cuando la entidad observada es una partícula individual del agregado, mientras que será menor que dos cuando se ha producido una bifurcación en el sistema, de forma tal que las partículas que forman parte del agregado primario se convierten en atractores y se forman las ramificaciones secundarias.

En este sentido, tomando en cuenta que es posible la formación de infinitas ramificaciones, las ecuaciones (25) y (26) se relacionan entre sí de forma apropiada para establecer un algoritmo que describa la evolución de la dimensión fractal a medida que se van produciendo estas ramificaciones. Partiendo de esta definición se reescribe entonces la ecuación para obtener el valor esperado del número de partículas en función del orden de la ramificación:

$$\begin{aligned}\langle \Phi \rangle &= \int \frac{r^{0.5}}{\left(2 \frac{Kr^{D_0}}{\pi r^2} \left(1 + \frac{\beta}{V}\right)\right)^{0.5}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) dr \\ \langle \Phi \rangle_{n+1} &= \int K_{n+1} r^{0.5+0.5(2-D_{0(n)})} dr \\ \langle \Phi \rangle_{n+1} &= \lambda_{n+1} r^{1.5+0.5(2-D_{0(n)})}\end{aligned}\quad (27)$$

Aplicando entonces el concepto de dimensión de capacidad se obtiene entonces un algoritmo discreto que permite el cálculo de la misma como:

$$\begin{aligned}D_{0(n+1)} &= 1.5 + 0.5(2 - D_{0(n)}) \\ D_{0(n=0)} &= 2\end{aligned}\quad (28)$$

En la ecuación (28) n es el número de la ramificación, y contiene implícitamente al intervalo de tiempo necesario para que se produzcan las bifurcaciones. En la figura 10 se muestra la dinámica discreta, generada a partir de

la ecuación (28) de la dimensión fractal de los patrones formados.

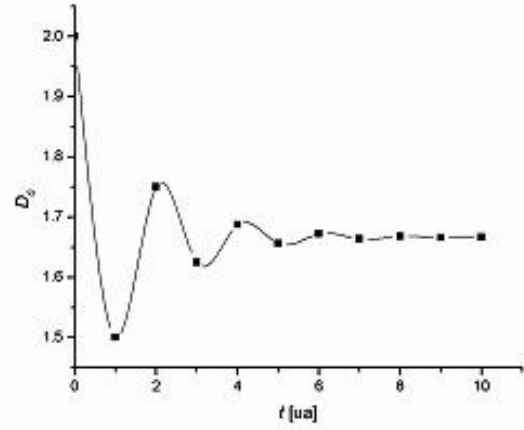


Figura 10. Dependencia de la dimensión fractal D_0 , predicha por la ecuación (28) en unidades arbitrarias de tiempo (ua)

El modelo mesoscópico predice que aparecen oscilaciones en la dimensión fractal que se amortiguan y convergen a un valor constante aproximadamente igual a 1.7, lo que coincide con lo encontrado experimentalmente y lo predicho con el modelo DLA. Este resultado teórico implica que la presencia de oscilaciones en el comportamiento de la dimensión fractal durante la evolución del patrón puede ser explicada considerando que estas oscilaciones se deben a la aparición de nuevos atractores, a partir de los cuales se conforman nuevos agregados de partículas dentro del conglomerado, y donde estos agregados también tienen una geometría fractal.

5 Conclusiones

En resumen, en el presente trabajo mostramos resultados experimentales relacionados con la dinámica de formación de los patrones de zinc obtenidos por electrodeposición, donde se encuentra que aparecen oscilaciones en la dimensión fractal que se amortiguan y convergen a un valor constante de $D_0 \cong 1.7$. De hecho, se encontró una fenomenología semejante al realizar la simulación utilizando el modelo DLA.

Se propone un modelo mesoscópico que permite una mejor comprensión de la morfogénesis de la dinámica de formación de patrones. En este sentido, este formalismo estocástico, posibilita no solo reproducir sino también entender la física de la complejidad observada.

A partir del modelo mesoscópico se obtuvo una ecuación que al relacionar la concentración de partículas depositadas con la probabilidad visualizada desde el punto de vista del conjunto explica que la distribución espacial de las partículas y la morfología particular de cada patrón tiene un carácter estocástico, lo que se refleja en el hecho de que, dos patrones, que aparentemente presentan morfologías diferentes cuando se observan visualmente, sean equivalentes cuando se caracterizan a través de la dimensión fractal.

Otra característica importante del formalismo desarrollado es que se obtiene una ecuación discreta para predecir el comportamiento oscilatorio de la dimensión fractal y que permite reproducir los resultados fenomenológicos obtenidos.

Agradecimientos

Nuestro agradecimiento a los Prof. C. Núñez y E. Pe-láez por sus valiosas sugerencias y comentarios. Este trabajo fue financiado parcialmente mediante el convenio entre la Universidad del Noreste y el Laboratorio SAS de Tampico, México. El trabajo de EIK, ET y JMN ha sido financiado por el Ministerio de Educación Superior.

Referencias

1. M. Matsushita, F. Hiramatsu, N. Kobayashi, T. Ozawa, Y. Yamazaki and T. Matsuyama, *Biofilms* 1, 305 (2004)
2. O. Praud and H. L. Swinney, *Phys. Rev. E* 72 011406 (2005).
3. A.T. Winfree, *The Geometry of Biological Time* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990).
4. A.L. Barabasi and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
5. G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems* (Wiley, NY, 1977).
6. P. Glandorf et I. Prigogine, *Structure Stabilité et Fluctuations* (Mansson et C^{ie}, 1971)
7. B. Mandelbrot, *La geometría fractal de la naturaleza* (Tusquets Editores, 1997)
8. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo and Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* 53, 286 (1984)
9. J.M. Costa, F. Sagués, and M. Vilarrasa, *Phys. Rev.* 43 7057 (1991).
10. P.P. Trigueros, F. Sagués, J. Claret, F. Mas, *J. Electroanal. Chem.* 328 165(1992).
11. F. Argoul, J. Huth, P. Merzeau, A. Arnéodo and Harry L. Swinney, *Physica D* 62 170 (1993).
12. V. Fleury, *Nature* 30 145(1997).
13. S. Wang, K. Zhang, Q. Xu, M. Wang, R. Peng, Z. Zhang and N. Ming, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72 1574 (2003).
14. T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 47 1400 (1981).
15. T. C. Halsey, *Physics Today* 53 36(2000).
16. L. M. Sander, *Contemporary Physics* 41 203 (2000).
17. A. Block, W. von Bloch and H.J. Schellnhuber, *Phys. Rev.* 42 1869 (1991).
18. Gardiner C. W. *Handbook of Stochastic Methods*, (Springer-Verlag, 2004).
19. N.G Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, (N.H Publications, 1992).