

М. Е. Колпаков, А. Ф. Дресвянников, Е. А. Ермолаева

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ключевые слова: мультифрактал, фрактальная размерность, самоподобие, полиметаллические микрочастицы.

Мультифрактальный анализ представляет один из инструментов исследования сложных объектов с самоподобной структурой, например, дисперсных полиметаллических систем. В данной работе рассматривается применение мультифрактального анализа для описания и оценки характеристик дисперсных полиметаллических систем (Fe-Al-Co, Fe-Al-Cr, Fe-Al-Mo), полученных методом гальванического замещения. В результате исследования выявлены важные аспекты, такие, как распределение фрактальных размерностей, что позволяет глубже понять механизмы формирования и развития структур в полиметаллических системах. Представленные результаты могут быть полезны для разработки новых материалов и технологий, а также для улучшения существующих методов анализа и контроля качества полиметаллических систем. Показано, что спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Co подобен спектру додекаэдра Серпинского - S-образная нисходящая кривая. Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность равна 1,662, что свидетельствует о меньшей сложности структуры образца Fe-Al-Co по сравнению с модельным додекаэдром Серпинского. На микрофотографии частицы синтезированного дисперсного образца системы Fe-Al-Cr представлена агломерированная структура микронных размеров, которая, в свою очередь, сформирована из связанных друг с другом сфероподобных образований размером 50-200 нм. Спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Cr также представляет собой S-образную восходящую кривую. Обобщенная фрактальная размерность в данном случае составляет 1,881, что выше, чем у образца дисперсной системы Fe-Al-Co. Полученные результаты показали, что мультифрактальный спектр и распределение фрактальных размерностей могут служить инструментами анализа механизмов формирования и эволюции структуры полиметаллических систем. Это открывает новые возможности для разработки инновационных материалов с заданными свойствами, улучшения существующих технологий и контроля качества материалов.

М. Е. Kolpakov, A. F. Dresvyannikov, E. A. Ermolaeva

MULTIFRACTAL ANALYSIS OF DISPERSED POLYMETALLIC SYSTEMS

Keywords: multifractal, fractal dimension, self-similarity, metal microparticles.

Multifractal analysis is one of the tools for studying complex objects with self-similar structure, such as dispersed polymetallic systems. This paper deals with the application of multifractal analysis to describe and evaluate the characteristics of dispersed polymetallic systems (Fe-Al-Co, Fe-Al-Cr, Fe-Al-Mo) obtained by galvanic substitution. The study reveals important aspects, such as the distribution of fractal dimensions, which allows a deeper understanding of the mechanisms of formation and development of structures in polymetallic systems. The presented results can be useful for the development of new materials and technologies, as well as for the improvement of existing methods of analysis and quality control of polymetallic systems. It is shown that the spectrum of generalized fractal dimensions of Fe-Al-Co is similar to the spectrum of the Serpinsky dodecahedron - an S-shaped downward curve. The calculated generalized fractal dimension is 1.662, which indicates a lower complexity of the Fe-Al-Co sample structure compared to the model Serpinsky dodecahedron. The micrograph of a particle of the synthesized Fe-Al-Cr disperse sample shows an agglomerated structure of micron dimensions, which, in turn, is formed from interconnected spherical-like formations of 50-200 nm in size. The spectrum of generalized fractal dimensionality of Fe-Al-Cr also presents an S-shaped rising curve. The generalized fractal dimension in this case is 1.881, which is higher than that of the Fe-Al-Co dispersed system sample. The obtained results have shown that the multifractal spectrum and the distribution of fractal dimensions can serve as tools for analyzing the mechanisms of formation and evolution of the structure of polymetallic systems. This opens up new opportunities for the development of innovative materials with specified properties, improvement of existing technologies and quality control of materials.

Пористые частицы различных веществ и материалов как правило имеют чрезвычайно сложную внутреннюю структуру, которую сложно адекватно представить с помощью приемов евклидовой геометрии [1]. Применение фрактального анализа для описания систем с так называемыми фрактальными сложными формами симметрии представляет собой одно из перспективных направлений в исследовании свойств материалов [2].

В упрощенном виде под фракталом понимают геометрическое образование, параметры которого описываются дробными размерностями. В отличие от топологической, фрактальная размерность может принимать нецелочисленные значения [3].

Общая закономерность геометрических свойств физического мира, открытая Б.Б. Мандельбротом [4]

и проявляющаяся в самоподобии его строения, находит множество применений в материаловедении и открывает новые возможности для описания неупорядоченных микроструктур материалов с использованием строгих количественных характеристик, таких как фрактальная размерность.

За последние несколько десятилетий было предложено множество синтетических методов получения фрактальных материалов – одним из них является метод электрохимического восстановления. Так, например, в работе [5] трехмерные фрактальные наноструктуры Ag получены с помощью подхода, основанного на реакции замещения между дисперсным Mg и раствором AgNO₃. Аналогичным образом созданы разветвленные фрактальные наноструктуры Au [6]. С помощью совместного электроосаждения

синтезированы биметаллических фрактальные структуры Cu/Ag [7]. Использование водорода в процессе электрохимического восстановления Ni^{2+} и Cu^{2+} приводит к формированию иерархически структурированного трехмерного металлического фрактального материала, состоящего из сплава Ni-Cu [8]. Восстановление предшественников Pt, Pd и Cu на алюминиевой подложке способствует образованию кластеров PtPdCu, которые постепенно эволюционируют во фрактальные структуры [9].

В работе [10] определена фрактальная размерность микрочастиц алюминия, а также железоалюминиевых и железных частиц, полученных в водных растворах. Однако, поскольку синтезированные дисперсные полиметаллические системы представляют собой неоднородные фрактальные объекты, для полного их описания, в отличие от регулярных фракталов, недостаточно введения одной величины – фрактальной размерности, в данном случае необходим спектр таких размерностей.

Поэтому целью работы является количественное определение уровня самоорганизации и степени упорядоченности микрочастиц полиметаллических систем, полученных методом гальванического замещения в водных растворах.

Постоянная фрактальная размерность не может точно описать неоднородный объект. Цифровые изображения со сложной структурой можно анализировать и классифицировать с помощью мультифрактального подхода. Мультифрактал - математическая концепция, которая обобщает значения фракталов. В то время, как традиционные фракталы описываются одной фрактальной размерностью, мультифракталы включают множество значений фрактальной размерности, позволяющих учитывать сложную и неоднородную природу объекта или явления.

Мультифрактал представляет собой совокупность фракталов, каждый из которых характеризуется своей размерностью, а мультифрактальные спектры позволяют описывать объект, не прибегая к расчетам множества фрактальных размерностей, входящих в состав мультифрактала.

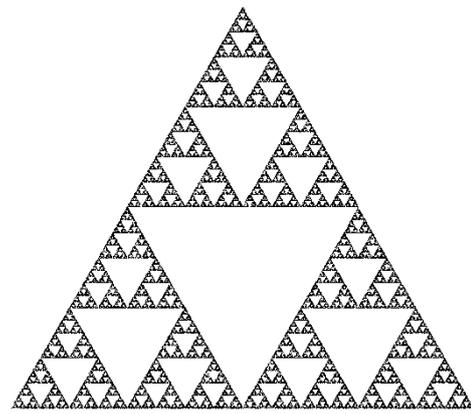
Для мультифрактальной параметризации использовали программный комплекс MFRDrom В.Г. Встовского [11], который применяют для компьютерной мультифрактальной обработки изображений на основе метода генерации мер огрубленных разбиений с использованием алгоритмов автоматического выбора масштабов и статистического анализа спектров.

В качестве примеров обычного фрактала и мультифрактала на рис.1 приведены два треугольника Серпинского: один – однородный (регулярный) (рис.1а), второй – неоднородный, специально частично высветленный (рис.1в).

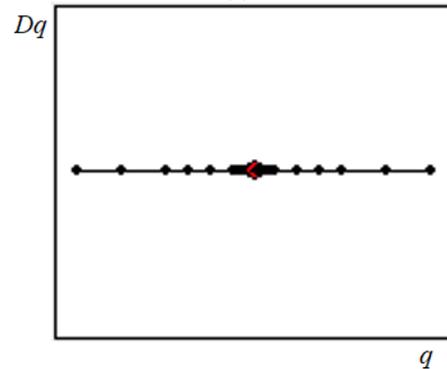
Видно (рис.1в), что точки внутри второго треугольника распределены неравномерно – большая их часть находится у левой нижней вершины и ее преобразов.

Фрактальная размерность однородного треугольника Серпинского (рис.1а) определяется как мера сложности его структуры и может быть вычислена с использованием формулы

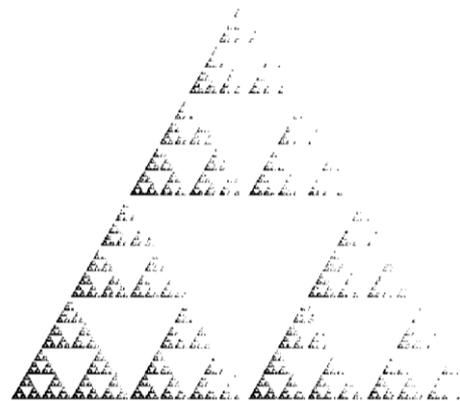
$$D = \lg(N)/\lg(1/r) = \lg(3)/\lg(1/(1/2)) \approx 1,585.$$



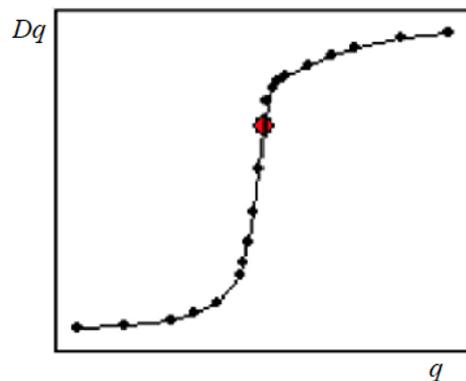
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 1 – Треугольники Серпинского (а - однородный, в – неоднородный) и соответствующие спектры обобщенных фрактальных размерностей (б, г)
 Fig. 1 – Sierpinsky triangles (a - homogeneous, c - inhomogeneous) and corresponding spectra of generalized fractal dimensions (b, d)

Это значение указывает на то, что треугольник Серпинского имеет фрактальную размерность примерно 1,585, что подтверждает его самоподобную структуру и сложность.

В контексте мультифрактального анализа, Dq (мультифрактальная спектральная размерность) является функцией параметра q , который управляет взвешиванием различных масштабов в анализе. Кривая $Dq(q)$ может быть как восходящей, так и нисходящей, и это различие отражает разные аспекты структуры исследуемого объекта.

Для однородного треугольника Серпинского мультифрактальная спектральная размерность $Dq = const$, т.е. не зависит от параметра степенного разложения q (рис.1б). Следовательно, данное множество точек представляет собой обычный регулярный фрактал, который характеризуется всего лишь одной величиной - фрактальной размерностью.

Для неоднородного треугольника Серпинского функция Dq меняется от параметра степенного разложения q , представляя собой S-образную восходящую кривую (рис.1г). Восходящая кривая указывает на то, что в структуре объекта преобладают мелкие детали. Это означает, что при увеличении q (т.е., при большем весе мелких масштабов) размерность Dq возрастает, что говорит о большой сложности и разнообразии мелких структур. Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность неоднородного треугольника Серпинского составляет 1,278 (табл.1).

Таблица 1 – Результаты мультифрактального анализа

Table 1 – Results of multifractal analysis

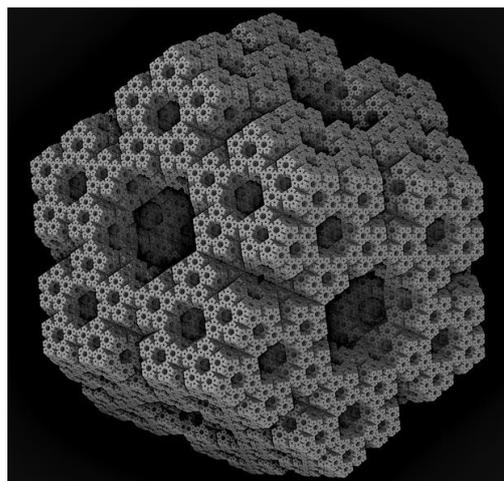
Образец	Обобщенная фрактальная размерность	Коэффициент корреляции
Треугольник Серпинского (однородный)	1,585	1,000
Треугольник Серпинского (неоднородный)	1,278	0,998
Додекаэдр Серпинского	1,998	0,999
Частица Fe-Al-Co	1,662	0,986
Частица Fe-Al-Cr	1,881	0,999
Частица Fe-Al-Mo	1,928	0,999

Различие значений фрактальной размерности однородного и неоднородного треугольников Серпинского может быть связано с тем, что однородный треугольник Серпинского создается путем удаления одинаковых частей на каждом уровне итерации, что приводит к высокорегулярной и самоподобной структуре.

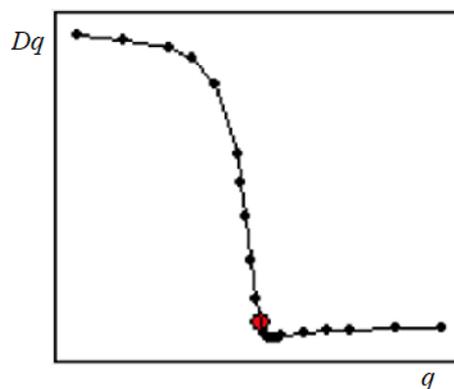
В случае неоднородного треугольника Серпинского, вместо равномерного удаления одинаковых частей, могут применяться разные приемы изъятия или добавления сегментов на каждом уровне. Это приводит к меньшей регулярности и неоднородной структуре, которая не сохраняет самоподобие в той же степени, что и однородный треугольник Серпинского. В

результате фрактальная размерность уменьшается, так как структура теряет часть своей сложности и регулярности, что отражается в меньшей обобщенной фрактальной размерности. Неоднородность и меньшая самоподобность приводят к тому, что треугольник становится более «простым» с точки зрения фрактальной геометрии, что и объясняет меньшую фрактальную размерность.

Еще одним примером геометрической структуры с фрактальными свойствами является модельный додекаэдр Серпинского (рис.2а). Он получен в процессе итерационного «разделения» граней правильного додекаэдра на меньшие части.



(а)



(б)

Рис. 2 – Додекаэдр Серпинского (а) и соответствующий спектр обобщенных фрактальных размерностей (б)

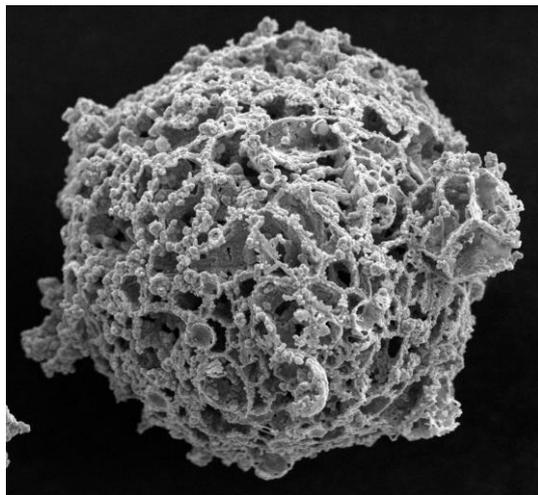
Fig. 2 – Sierpinsky dodecahedron (a) and the corresponding spectrum of generalised fractal dimensions (b)

Мультифрактальная спектральная размерность Dq додекаэдра Серпинского зависит от параметра степенного разложения q , представляя собой S-образную нисходящую кривую (рис.2б), которая указывает на то, что в структуре объекта преобладают крупные детали. При увеличении q (т.е., при большем весе мелких масштабов) размерность Dq уменьшается, что указывает на меньшее разнообразие и сложность мелких структур по сравнению с крупными. Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность составляет 1,998 (табл.1), что свидетельствует о высокой степени слож-

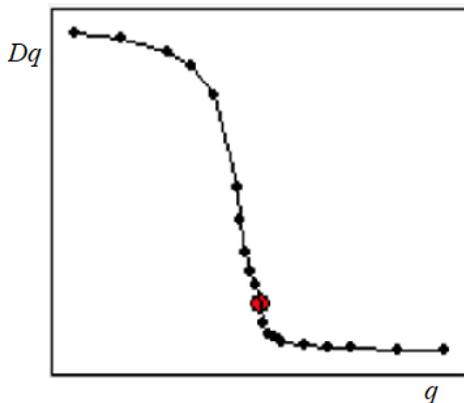
ности структуры додекаэдра, заполняющей пространство с высокой плотностью и детализацией.

Подобный подход был применен для мультифрактального анализа дисперсных полиметаллических систем на основе железа и алюминия (Fe-Al-Co, Fe-Al-Cr, Fe-Al-Mo).

Микрофотография частицы полиметаллической системы Fe-Al-Co представлена на рис.3а [12]. Частица представляет собой объемную «конструкцию» микронных размеров, структура которой формируется из сферических элементов, объединенных в линейные и планарные образования. При этом можно отметить развитую поверхность и значительную пористость таких частиц. Спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Co подобен спектру додекаэдра Серпинского - S-образная нисходящая кривая (рис.3б).



(а)



(б)

Рис. 3 – Микрофотография частицы системы Fe-Al-Co (а) и соответствующий спектр обобщенных фрактальных размерностей (б)

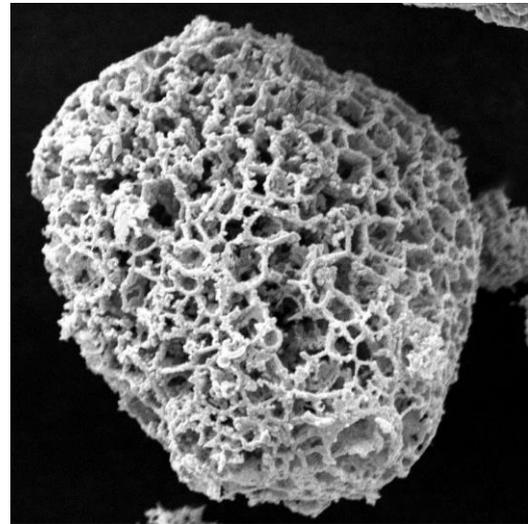
Fig. 3 – Microphotograph of a particle of Fe-Al-Co system (а) and the corresponding spectrum of generalized fractal dimensions (б)

Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность равна 1,662 (табл.1), что свидетельствует о меньшей сложности структуры образца Fe-Al-Co по сравнению с модельным додекаэдром Серпинского.

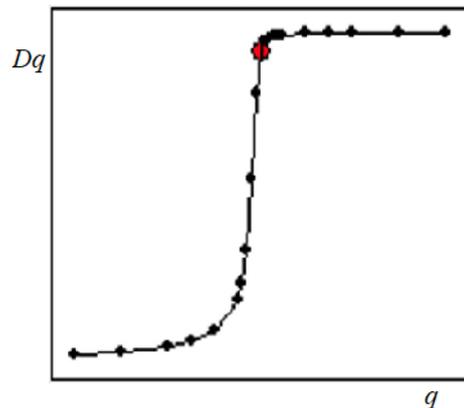
Микрофотография частицы синтезированного дисперсного образца системы Fe-Al-Cr приведена на рис.4а [13] – это агломерированная структура мик-

ронных размеров, которая, в свою очередь, сформирована из связанных друг с другом сфероподобных образований размером 50-200 нм.

Спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Cr представляет собой S-образную восходящую кривую (рис.4б). Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность 1,881 (табл.1) – в данном случае больше, чем у образца Fe-Al-Co.



(а)



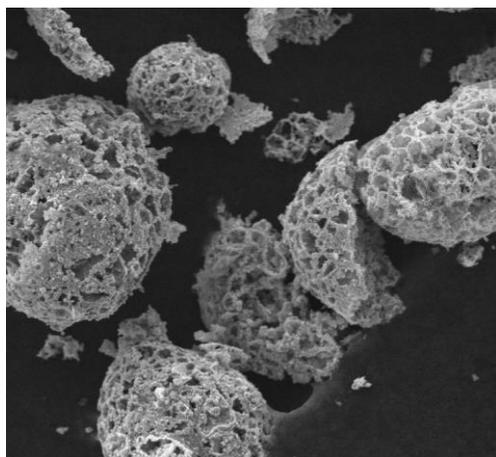
(б)

Рис. 4 – Микрофотография частицы системы Fe-Al-Cr (а) и соответствующий спектр обобщенных фрактальных размерностей (б)

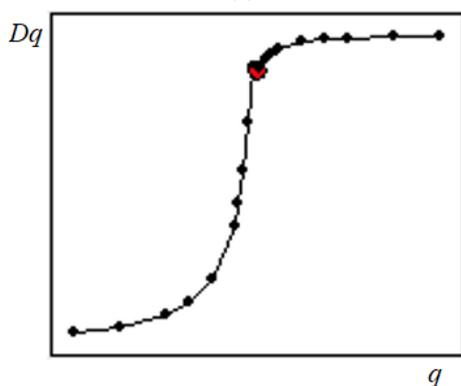
Fig. 4 – Microphotograph of a particle of Fe-Al-Cr system (а) and corresponding spectrum of generalized fractal dimensions (б)

Микрофотография частиц синтезированного образца дисперсной системы Fe-Al-Mo представлена на рис.5а [14]. Частицы, характеризуются сложным профилем поверхности, сформированной из геометрически сложных переплетений субмикронных и наноразмерных образований, имеющих цепочечную и сетчатую структуру.

Спектр обобщенных фрактальных размерностей Fe-Al-Mo подобен спектру образца Fe-Al-Cr – S-образная восходящая кривая (рис.5б). Рассчитанная обобщенная фрактальная размерность 1,928 (табл.1) – наибольшая среди всех рассмотренных синтезированных образцов и приближающаяся к таковой для модельного додекаэдра Серпинского.



(a)



(b)

Рис. 5 – Микрофотография частиц системы Fe-Al-Mo (а) и соответствующий спектр обобщенных фрактальных размерностей (б)

Fig. 5 – Microphotograph of particles of Fe-Al-Mo system (a) and corresponding spectrum of generalized fractal dimensions (b)

Достаточно высокие значения корреляционных коэффициентов (табл.1) позволяют утверждать, что именно мультифрактальный, а не монофрактальный спектр является типичным для рассматриваемых поверхностей и именно мультифрактальные параметры системы должны использоваться для адекватного описания таких частиц.

В ходе исследования продемонстрирована значимость мультифрактального анализа для оценки дисперсных полиметаллических систем. Его применение позволяет выявить структурную неоднородность и многоуровневые свойства таких систем, что невозможно осуществить с использованием традиционных методов.

Восходящая и нисходящая части кривой Dq предоставляют информацию о различных аспектах неоднородности мультифрактальной меры [15]. Восходящие кривые указывают на увеличение сложности, тогда как нисходящие - на ее уменьшение. Анализ формы кривой Dq позволяет получить ценные сведения о структуре и свойствах мультифрактальных систем.

Полученные результаты показали, что мультифрактальный спектр и распределение фрактальных размерностей могут служить инструментами анализа механизмов формирования и эволюции структуры

полиметаллических систем. Это открывает новые возможности для разработки инновационных материалов с заданными свойствами, улучшения существующих технологий и контроля качества материалов.

Благодаря мультифрактальному анализу становится возможным более точно охарактеризовать внутреннюю структуру дисперсных полиметаллических систем (например: Fe-Al-Co, Fe-Al-Cr, Fe-Al-Mo), что способствует дальнейшему развитию новых подходов к количественной оценке пористых порошковых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008). Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета».

Литература

1. H.P. Tang, J.Z. Wang, J.L. Zhu, Q.B. Ao, J.Y. Wang, B.J. Yang, Y.N. Li, *Powder Technol.*, **217**, 383-387 (2012).
2. J.Z. Wang, J. Ma, Q.B. Ao, H. Zhi, H.P. Tang, *J. Chem.*, **2015**, 427297 (2015).
3. В.В. Поляков, С.В. Кучерявский, *Письма в ЖТФ*, **27**, 592-593 (2001).
4. B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, N.Y., 1983. 480 p.
5. G. Zhang, S. Sun, M.N. Banis, R. Li, M. Cai, X. Sun, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 6, 2493-2499 (2011).
6. J. Huang, X. Han, D. Wang, D. Liu, T. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 18, 9148-9154 (2013).
7. D. Li, J. Liu, H. Wang, C.J. Barrow, W. Yang, *Chem. Commun.*, **52**, 10968-10971 (2016).
8. X. Cui, P. Xiao, J. Wang, M. Zhou, W. Guo, Y. Yang, Y. He, Z. Wang, Y. Yang, Y. Zhang, Z. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 4488-4493 (2017).
9. Y.-X. Xiao, J. Ying, G. Tian, X. Yang, Y.-X. Zhang, J.-B. Chen, Y. Wang, M.D. Symes, K.I. Ozoemena, J. Wu, X.-Y. Yang, *Nano Lett.*, **21**, 18, 7870-7878 (2021).
10. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, *Журн. физ. химии*, **80**, 2, 321-327 (2006).
11. Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин, *Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов*. РХД, Москва, 2001. 116 с.
12. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Р.А. Назипов, *Журн. физ. химии*, **91**, 6, 1024-1029 (2017).
13. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Неорган. материалы*, **52**, 1, 19-24 (2016).
14. А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.А. Ермолаева, *Журн. неорг. химии*, **62**, 3, 368-374 (2017).
15. S. Jurecka, P.P. Sahoo, P. Cendula, *Appl. Phys. A*, **130**, 179 (2024).

References

1. H. P. Tang, J. Z. Wang, J.L. Zhu, Q.B. Ao, J.Y. Wang, B.J. Yang, Y.N. Li, *Powder Technol.*, **217**, 383-387 (2012).
2. J.Z. Wang, J. Ma, Q.B. Ao, H. Zhi, H.P. Tang, *J. Chem.*, **2015**, 427297 (2015).

3. V.V. Polyakov, S.V. Kucheryavsky, *Letters in ZhTF*, **27**, 592-593 (2001).
4. B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, N.Y., 1983. 480 p.
5. G. Zhang, S. Sun, M.N. Banis, R. Li, M. Cai, X. Sun, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 6, 2493-2499 (2011).
6. J. Huang, X. Han, D. Wang, D. Liu, T. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 18, 9148-9154 (2013).
7. D. Li, J. Liu, H. Wang, C.J. Barrow, W. Yang, *Chem. Commun.*, **52**, 10968-10971 (2016).
8. X. Cui, P. Xiao, J. Wang, M. Zhou, W. Guo, Y. Yang, Y. He, Z. Wang, Y. Yang, Y. Zhang, Z. Lin, *Angew. Chem. Int.Ed.*, **56**, 4488-4493 (2017).
9. Y.-X. Xiao, J. Ying, G. Tian, X. Yang, Y.-X. Zhang, J.-B. Chen, Y. Wang, M.D. Symes, K.I. Ozoemena, J. Wu, X.-Y. Yang, *Nano Lett.*, **21**, 18, 7870-7878 (2021).
10. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, *Russian J. of Physical Chemistry*, **80**, 2, 321-327 (2006).
11. G.V. Vstovsky, A.G. Kolmakov, I.J. Bunin, *Introduction to multifractal parameterisation of material structures*. RCD, Moscow, 2001. 116 p.
12. A.F. Dresviannikov, M.E. Kolpakov, R.A. Nazipov, *Russian J. of Physical Chemistry*, **91**, 6, 1024-1029 (2017).
13. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Inorganic materials*, **52**, 1, 19-24 (2016).
14. A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, E.A. Ermolaeva, *Russian J. of Inorganic Chemistry*, **62**, 3, 368-374 (2017).
15. S. Jurecka, P.P. Sahoo, P. Cendula, *Appl. Phys. A*, **130**, 179 (2024).

© **М. Е. Колпаков** – д-р хим. наук, профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХ-СМК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой Технологии электрохимических производств, КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **Е. А. Ермолаева** – канд. хим. наук, доцент кафедры АХСМК, КНИТУ.

© **М. Е. Колпаков** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (ACCQM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the Electrochemical Production Technologies department, KNRTU, alfedr@kstu.ru; **E. A. Ermolaeva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the ACCQM department, KNRTU.