



СТРУКТУРА ДВОЙНОГО СЛОЯ ВБЛИЗИ ФРАКТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В.Т. Перцев, П.А. Головинский

Показано, что явления на межфазных границах в реальных системах осложняются в ряде случаев фрактальностью поверхности твердой фазы. Рассмотрены поверхности, обладающие развитой шероховатостью и пористостью с фрактальной структурой. Развита представления об энергии связи воды в дисперсных системах с фрактальной поверхностью. Исследован двойной слой для этого случая. Сформулирован подход, основанный на дробном интегрировании по нормали к поверхности. Полученные выражения для массы жидкости и энергии двойного слоя в системах с фрактальной поверхностью сопоставлены с результатами calorиметрических измерений для влажного песка.

Межфазные границы в различных структурах представляют принципиальный интерес с точки зрения протекающих на них физико-химических процессов. Многие современные технологии зависят от процессов вблизи поверхности твердого тела. Область межфазных границ представляет собой самостоятельную форму существования материала с особыми физико-химическими характеристиками [1]. Межфазные границы обладают избыточной свободной энергией, которая проявляется в форме различных структурных перестроек. Этим объясняются большие изменения в многофазных системах при относительно слабых внешних воздействиях. Такие особенности являются предпосылками для возникновения эффектов самоорганизации в процессах формирования межфазных границ. Изучение подобных эффектов важно для целенаправленного формирования межфазных границ и управления их характеристиками [2].

Описание явлений на межфазных границах в реальных системах осложняется в ряде случаев фрактальностью поверхности твердой фазы. Наличие у твердой фазы нерегулярных поверхностей со сложной шероховатой структурой оказывает существенное влияние на кинетические параметры физико-химических процессов [3]. Предметом наших исследований являются процессы, протекающие на межфазных границах системы кварцевый песок – вода. Характерным для подобных систем является образование на межфазной границе двойного электрического слоя. Он во многом определяет протекание физико-химических процессов. Результаты выполненных нами ранее исследований [4] показали, что отличительная особенность молотого кварцевого песка заключается в проявлении его частицами фрактальных свойств. На рис. 1 приведена фотография частицы песка с характерной фрактальной структурой поверхности. Песок является достаточно типичной дисперсной системой. Подобно многим веществам песок

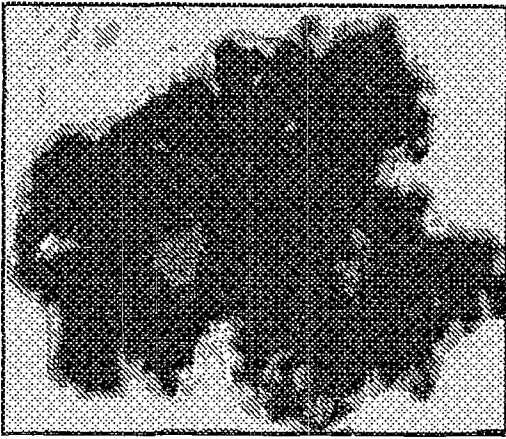


Рис. 1. Характерный вид поверхности частиц молотого кварцевого песка. Удельная поверхность молотого кварцевого песка 200 м²/кг

возникает необходимость проведения исследований двойного слоя для этого случая. В работе [7] показано, что фрактальные свойства объекта приводят к дробному интегрированию при описании интегрирования по структуре объекта, то есть при построении меры. Изложенный в ней вывод основан на рассмотрении канторова множества, однако полученные результаты имеют значительно более широкую применимость. Мы используем подход, основанный на дробном интегрировании в случае произвольной фрактальной поверхности с плоским основанием.

Шероховатая поверхность, покрывая электролитом, приобретает определенный заряд, который мы для определенности будем считать отрицательным. Тогда силовые линии электрического поля в образующемся двойном слое могут оканчиваться на разных выступах и впадинах рельефа поверхности. Вне фрактальной поверхности (в жидкой фазе) поле ведет себя обычным образом. Применим теорему Гаусса – Остроградского к области внутри поверхности. Будем считать, что фрактальная поверхность представляет собой рыхлую, сильно изрезанную структуру над плоской подложкой, как показано на рис. 2. Ее можно описать некоторой зависимостью $z=z(x,y)$, где z – вертикальная координата локальной точки поверхности над точкой подложки с координатами (x,y) . Выберем поверхность интегрирования в форме параллелепипеда, ориентированного двумя гранями вдоль поверхности так, что верхняя грань проходит в глубине тела, а нижняя прорезает рельеф параллельно подложке. Тогда

$$\int_S E dS = -4\pi \int \rho(z) dS dz, \quad (1)$$

где E – напряженность электрического поля, ρ – объемная плотность заряда, S – разрывная поверхность. Интегрирование плотности заряда по фрактальной структуре вдоль оси z мы будем моделировать дробным интегрированием [7]. Такое интегрирование с дробным показателем учитывает появление дополнительного заряда по мере продвижения в глубь фрактальной поверхности (в твердую фазу). Напомним, что дробным интегралом порядка λ называется оператор, действующий на произвольную функцию g по правилу [8]

$$g_\lambda(x) = 1/\Gamma(\lambda) \int_0^x (x-t)^{\lambda-1} g(t) dt, \quad (2)$$

где $\Gamma(\lambda)$ – гамма-функция, t – переменная интегрирования. При целых значениях параметра интегрирования λ правило (2) порождает обычные операции дифференцирования и интегрирования.

имеет на поверхности активные центры, его можно довести до любой степени измельчения и он присутствует во многих композитных системах. Данная работа направлена на развитие представлений об энергии связи воды в дисперсных системах с фрактальными поверхностями.

Задача о поведении потенциала двойного слоя вблизи поверхности раздела твердое тело – электролит подробно исследована для случая гладкой границы [5,6]. Основу такого описания составляет представление об экранировании Дебая в электролитах. Поскольку поверхности частиц в исследуемой нами системе обладают заметной шероховатостью и пористостью с фрактальной структурой,

Введем связь между напряженностью поля и потенциалом φ в виде $E = -d\varphi/dz$, в соответствии с предположением о локально плоской геометрии поля. Изменение плотности заряда связано с потенциалом распределения Больцмана

$$\rho = \rho_0 \exp(-nq\varphi/T), \quad (3)$$

где n – кратность заряда иона для симметричных электролитов, q – единичный заряд, T – температура раствора по энергетической шкале. Для слабых электролитов в предположении малости изменения потенциала и концентрации $\delta\rho \approx 4\pi\rho_0 nq\varphi/T$. Переходя от интегрирования к дробному дифференцированию [7,8] вдоль единственного выделенного направления z , получим

$$d^\alpha\varphi/dz^\alpha = k\varphi, \quad (4)$$

где $k = 4\pi\rho_0/T > 0$, $2 < \alpha < 3$. Введем новую переменную $u = zk^{1/\alpha}$, приводящую уравнение (4) к безразмерному виду

$$d^\alpha\varphi/du^\alpha = \varphi. \quad (5)$$

Вообще вопрос о размерности при применении операций дробного интегрирования и дифференцирования требует дополнительного обсуждения. Ситуация проясняется, если учесть, что плотность заряда ρ следует понимать как величину заряда, отнесенную к объему фрактального объекта, который имеет дробную размерность [9]. Задача Коши для уравнения (5) с граничными условиями

$$d^{\alpha-k}/du^{\alpha-k}\varphi(u)|_{u=0} = b_k, \quad k = 1, 2 \quad (6)$$

имеет решение [10]

$$\varphi(u) = \sum_{k=1}^2 b_k \sum_{j=1}^{\infty} u^{\alpha j - k} / \Gamma(\alpha j - k + 1) = \sum_{k=1}^2 b_k u^{\alpha - k} E_{\alpha, 1 + \alpha - k}(u^\alpha), \quad (7)$$

где $E_{\alpha, \beta}(u)$ – функция Миттаг–Леффлера [11], определяемая рядом

$$E_{\alpha, \beta}(v) = \sum_{j=0}^{\infty} v^j / \Gamma(\alpha j + \beta), \quad \alpha > 0, \beta > 0. \quad (8)$$

Функция $E_{\alpha, \beta}(v)$ на действительной оси v имеет затухающее решение при уменьшении v , отвечающее экранировке заряда в электролите. При $\alpha = 2$ возникает обычная экранировка Дебая $\varphi_0 = A \exp(u)$ с экспоненциальным убыванием потенциала в области отрицательных u . Производя аналитическое продолжение (8) по α , получим $b_1 = b_2 = A$. Решение с дробным показателем $\alpha > 2$ обеспечивает более медленный, чем экспоненциальный, рост потенциала в глубь фрактальной поверхности, как это имеет место для потенциала вблизи гладкой заряженной поверхности.

Поскольку поверхность твердого тела мы считаем достаточно рыхлой, то при переходе за ее границу в жидкость потенциал ведет себя гладко и непрерывно. Решения вне и внутри поверхности можно сшить из условия равенства логарифмических производных. Точка гладкого сшивания (положение границы поверхность – жидкость) определяется из условия

$$d/dz\varphi(z)|_{z=0} = 1. \quad (9)$$

Как уже отмечалось, проведенные ранее исследования структуры поверхности частиц песка показали их фрактальность. Заполнение в частицах



Рис. 2. Схема обводненной фрактальной поверхности твердой фазы

поверхностных пор жидкостью мы также опишем на основе дробного интегрирования. Масса жидкости в порах

$$m = \int \rho_m d^\beta z, \quad (10)$$

где ρ_m – поверхностная плотность массы жидкости; β – дробный показатель интегрирования, соответствующий пространству пор. Принимая величину $\rho_m = \text{const}$, получим закон изменения массы поверхностного слоя в зависимости от его толщины z в виде

$$m = \rho_m z^\beta / [\beta \Gamma(\beta)]. \quad (11)$$

Отсюда следует, что

$$z = [m\beta\Gamma(\beta)/\rho_m]^{1/\beta} = (Bm)^{1/\beta}, \quad z \sim u.$$

Таким образом, дробное интегрирование воспроизводит фрактальный характер структуры поверхности со степенным показателем $0 < \beta < 1$. Между показателями α и β , по всей видимости, существует связь. Однако в настоящее время она подробно не исследована. Если предположить на основании вложенности структур пор и выступов, что $\alpha - \beta = 2$, то можно связать увлажнение поверхности с электрической структурой образующегося на ней двойного слоя.

Определим электрическую энергию фрактального двойного слоя. Ее можно вычислить с помощью дробного интеграла

$$W = 1/2 \int_{z_0}^z \rho_c \varphi(u) d^\gamma u, \quad (12)$$

где $\gamma = \beta + 1$. Вынося постоянное значение плотности ρ_c за знак интеграла, получим

$$W = \rho_c / 2 \int_{z_0}^z \varphi(u) d^\gamma u = \rho_c / 2 \int_{z_0}^z d^\gamma u \sum_{k=1}^2 \sum_{j=1}^{\infty} u^{\lambda_j} / \Gamma(\lambda_j + 1), \quad \lambda_j = \alpha_j - k$$

Отсюда

$$W = \rho_c / 2 \sum_{k=1}^2 \sum_{j=1}^{\infty} u^{\lambda_j} / \Gamma(\lambda_j + 1) * u^\gamma / \Gamma(\gamma + 1), \quad (13)$$

где знак «*» означает свертку. Как показано в [8],

$$u^{\lambda_j} / \Gamma(\lambda_j + 1) * u^\gamma / \Gamma(\gamma + 1) = u^{\lambda_j + \beta} / \Gamma(\lambda_j + \beta + 1). \quad (14)$$

С учетом этого

$$W = \rho_c / 2 \sum_{k=1}^2 \sum_{j=1}^{\infty} u^{\lambda_j + \beta} / \Gamma(\lambda_j + \beta + 1) \Big|_{z_0}^z, \quad \lambda_j = \alpha_j - k. \quad (15)$$

Полученные выражения для массы жидкости и энергии двойного слоя можно сопоставить с результатами калориметрических измерений, записав (15) в виде

$$W \sim \sum_{k=1}^2 \sum_{j=1}^{\infty} (Bm)^{\lambda_j + \beta + 1} / \Gamma(\lambda_j + \beta + 1), \quad \lambda_j = \alpha_j - k = (2 + \beta)j - k. \quad (16)$$

Таким образом, уравнение (16) позволяет установить зависимость между количеством воды и энергией ее связи в дисперсной системе.

В уравнении (16) имеется два неизвестных параметра B и β , зависящих от свойств фрактальной поверхности твердой фазы. Мы определяем их на основании экспериментальной зависимости $W = f(m)$, где m – масса воды. В исследованной системе кварцевый песок – вода присутствовала вода с несколькими видами связей, которые с некоторой долей условности можно представить как пленочную, формируемую главным образом адсорбционными силами, капиллярную и свободную воду [12], заключенную в межзерновом пространстве. Энергия этих связей определялась экспериментально методом дифференциально-термического анализа системы кварцевый песок – вода [13]. Расчеты, выполненные на основании (16) с учетом зависимостей, приведенных на рис. 3, позволили получить

Экспериментально определенные параметры уравнения (16)

№	$S_{уд}, м^2/кг$	β	B
1	35	0.780	2.8
2	100	0.805	4.8
3	300	0.810	5.1

значения параметров B и β , приведенные в таблице. Параметры β являются дробными для исследованного диапазона дисперсностей. Это подтверждает фрактальный характер поверхности твердой фазы.

Рис. 3 показывает, что первоначально при обводнении отмечается замедленный рост величины энергии связи по сравнению с классическим дебаевским слоем. Это подтверждает сделанное нами предположение, что силовые линии электрического поля в образующемся двойном слое оканчиваются на выступах и ребрах рельефа поверхности и соответственно происходит первичное заполнение водой впадин и пор фрактальной поверхности твердой фазы. По мере заполнения толщина водных пленок растет, и когда она достигает размеров, превышающих размеры самых крупных выступов поверхности твердой фазы, формируется гладкий дебаевский слой. С увеличением дисперсности твердой фазы в системах возрастает и энергия связи воды в них.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили уточнить энергетические характеристики формирования межфазной границы в исследуемой системе кварцевый песок – вода с учетом реальных свойств поверхности твердой фазы. Установлено, что в исследованных системах фрактальность поверхности твердой фазы оказывает существенное влияние на энергетические показатели межфазных границ. Полученные результаты дают основание полагать, что учет влияния фрактальности поверхности твердой фазы может значительно изменить существующие представления о процессах формирования структуры дисперсно-зернистых материалов. Мы полагаем также, что развитые представления могут быть использованы для объяснения свойств пористого кремния.

Библиографический список

1. Boddy P.J. *Electroanal. Chem.*, 10. 1965. Vol. 50. P. 199.
2. Коноров П.П., Яфясов А.М., Божевольнов В.Б. Межфазная граница как самоорганизующаяся система // *Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении*. Воронеж: ВГУ, 1999. С.14.
3. Калинин С.В., Томашевич К.В., Вертигел А.А. Новый критерий для описания пространственных структур и временных последовательностей // *Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении*. Воронеж: ВГУ, 1999. С. 34.
4. Головинский П.А., Золототрубов Д.Ю., Золототрубов Ю.С., Перцев В.Т. Исследование распространения ультразвукового импульса в дисперсной фрактальной среде // *Письма в ЖТФ*. 1999. Т. 25, вып. 11. С.14.

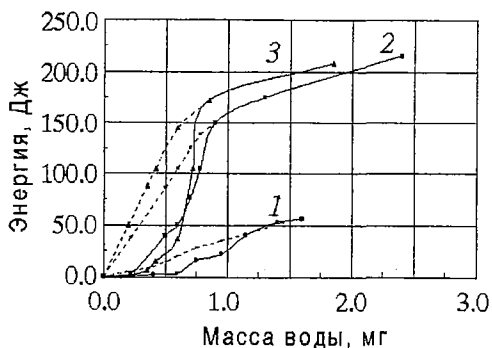


Рис. 3. Зависимость энергии связи в системе кварцевый песок – вода от массы поверхностного слоя воды для различной удельной поверхности песка: 1 – 35 м²/кг; 2 – 100 м²/кг; 3 – 300 м²/кг; пунктирная линия соответствует дебаевскому слою

5. Духин С.С. Электропроводность и электрические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975. 246 с.

6. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // Собрание трудов Л.Д.Ландау. М.: Наука, 1969. С.386.

7. Нигматуллин Р.Р. Дробный интеграл и его физическая интерпретация // ТМФ. 1992. Т. 90, № 3. С.354.

8. Гельфанд И.М., Шилов Г.Е. Обобщенные функции и действия над ними. М.: Физматгиз, 1958.

9. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.

10. Самко С.Л., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск: Наука, 1967. С.221.

11. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т.3. М.: Наука, 1967. С.221.

12. Лыков А.В. Тепломассообмен. М.: Энергия, 1978. 480 с.

13. Горшков В.С., Тимашов В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. 335с.

Воронежская государственная
архитектурно-строительная
академия

Поступила в редакцию 27.03.2000
после доработки 25.05.2000

DOUBLE LAYER STRUCTURE AT THE FRACTAL SURFACE

V.T. Pertzev, P.A. Golovinski

We demonstrate that inter surface processes becomes mere complex in the case of the fractal structure of solid state surface. We investigate surfaces with developed roughness. We derive new description of the bound energy for water in dispersed system. The double layer structure is investigated for this case. The approach based on the fractional integration along the normal to the surface was used. We obtained formulae for liquid mass and double layer energy in a system with fractal surface and compared them with the calorimetric analysis result for wet sand.



Перцев Виктор Тихонович – родился в Воронеже (1950), окончил Воронежскую государственную архитектурно-строительную академию (1972), там же работает до настоящего времени. Защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук в Днепропетровском инженерно-строительном институте (1983) в области вибрационного формирования структуры дисперсных материалов. Опубликовал более 50 статей по данному направлению.



Головинский Павел Абрамович – родился в Ульяновске(1955), окончил физический факультет Воронежского государственного университета (1977). После окончания университета работал в вычислительном центре ВГУ. Защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в институте теплофизики АН УзССР (1982) и доктора физико-математических наук по теоретической физике в Санкт-Петербургском государственном университете (1995). Основные научные интересы – в области теории взаимодействия сильных электромагнитных полей с веществом, оптики и спектроскопии, теории фрактальных структур и макромолкул. Автор монографии «Многочастичные процессы в атомах под действием сильного светового поля». Опубликовал более ста научных работ. Член ряда отечественных и зарубежных научных академических обществ.

E-mail: golovinski@node1.vgasa.voronezh.su