

Применение дробного интегродифференцирования для расчета термодинамических свойств поверхностей

© С.Ш. Рехвиашвили

Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004 Нальчик, Россия

E-mail: rsergo@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2006 г.)

Рассмотрена термодинамика атомарно-шероховатой поверхности, которая имеет фрактальную структуру. С помощью математического аппарата дробного интегродифференцирования получены выражения для энергии и адсорбции Гиббса. В рамках данной модели найдена связь между показателем дробной производной и фрактальной размерностью поверхности. Проведено сравнение с имеющимися теоретическими моделями и экспериментальными результатами.

PACS: 68.03.Cd, 68.35.Md

I. Реальная межфазная граница представляет собой сложный объект, для которого невозможно точное аналитическое описание. Характерным примером является граница раздела „твердое тело–газ“, содержащая различные адсорбированные атомы и дефекты структуры. Исследованию свойств неидеальных поверхностей раздела посвящено огромное количество работ (см., например, монографию [1] и ссылки в ней). При этом в теории наибольшее распространение получили: электронно- и молекулярно-статистические методы; метод, основанный на вычислении межатомных потенциалов и решеточных сумм; термодинамические методы слоя конечной толщины и Гиббса; численное моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики; квантовые методы, основанные на рассмотрении тепловых колебаний атомов с учетом особенностей межатомного потенциала. Для всех перечисленных методов характерны свои допущения, разумность которых в каждом конкретном случае требует обоснования. По этой причине разработка наиболее общих теоретических моделей, существенно расширяющих класс описываемых систем, представляет актуальную задачу.

В настоящей работе для расчета поверхностной энергии и адсорбции Гиббса предлагается использовать формализм дробного интегродифференцирования — математический аппарат, широко используемый в теории фракталов [2,3]. В основе подхода лежит идея о необходимости введения для анализа объектов низкой гладкости показателя Гельдера и дробного дифференциального оператора [2,4]. Данный подход уже успешно использовался в работе [5] для анализа процесса взаимодействия нанозонда атомно-силового микроскопа с поверхностью твердого тела.

II. Рассмотрим сначала задачу о вычислении энергии атомарно-шероховатой поверхности, в рамках которой можно наглядно ввести оператор дробного интегродифференцирования Римана–Лиувилля. Отметим, что этот оператор является ключевым понятием дробного исчисления [2].

Согласно определению, для удельной поверхностной энергии в изобарно-изотермических условиях имеем

$$\gamma = \frac{dG}{d\Omega} = \frac{1}{\Omega_0} \frac{dG}{d\omega}, \quad (1)$$

где G — энергия Гиббса; Ω — площадь поверхности; $\omega = \Omega/\Omega_0$ — безразмерная площадь; Ω_0 — некоторая постоянная с размерностью площади, физический смысл которой будет установлен далее. Задача состоит в замене первой производной в выражении (1) на дробную производную Римана–Лиувилля. Это осуществляется с помощью известного правила композиции [2,3], которое в нашем случае запишем в виде

$$D_{0x}^\alpha D_{0x}^\beta y(x) = D_{0x}^{\alpha+\beta} y(x), \quad (2)$$

где символы D_{0x}^α , D_{0x}^β и $D_{0x}^{\alpha+\beta}$ означают операторы дробного дифференцирования Римана–Лиувилля порядка α , β и $\alpha + \beta$, действующие на интервале от 0 до x . С помощью (2) целочисленная производная представляется в виде двух дробных производных

$$\frac{dy(x)}{dx} = D_{0x}^\alpha D_{0x}^{1-\alpha} y(x). \quad (3)$$

Применяя (3) к выражению (1), получим

$$\gamma = \frac{1}{\Omega_0} D_{0\omega}^\alpha G_0,$$

$$D_{0\omega}^\alpha G_0 = \frac{1}{\Gamma(1 + [\alpha] - \alpha)} \frac{d^{[\alpha]+1}}{d\omega^{[\alpha]+1}} \int_0^\omega \frac{G_0(\omega') d\omega'}{(\omega - \omega')^{\alpha - [\alpha]}}, \quad (4)$$

$$G_0 = D_{0\omega}^{1-\alpha} G,$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция Эйлера. Квадратные скобки в (4) означают целую часть числа (антье). Выражение (4) представляет собой дифференциальное уравнение дробного порядка для неизвестной функции G_0 . Можно показать, что, если удельная поверхностная

энергия γ не зависит от площади поверхности Ω , степенная функция

$$G_0 = \frac{\gamma \Omega_0 \omega^\alpha}{\Gamma(1 + \alpha)} \quad (5)$$

будет являться решением уравнения (4). Независимость γ от Ω следует из простых физических соображений. Пусть ΔH_s — молярная теплота сублимации, тогда удельная (приходящаяся на единицу площади) энергия, требуемая для отрыва одного атома от поверхности, будет равна постоянной величине $\gamma = \Delta H_s / (\Omega_0 N_A)$, где N_A — постоянная Авогадро; Ω_0 — площадь, занимаемая атомом.

Выражение (5) интерпретируется с использованием понятия размерности подобия (фрактальной размерности), которая вводится с помощью соотношения [6]: $N^{(\omega)} \xi^d = 1$, где $N^{(\omega)}$ — число „атомных ячеек“, из которых образуется поверхность; ξ — показатель подобия, равный отношению линейного размера одной ячейки к линейному размеру всей поверхности; d — фрактальная размерность. Исходя из данного определения, имеем $N^{(\omega)} = \xi^{-d} = (L/2r_a)^d$ и $d = \ln(N^{(\omega)}) / \ln(L/2r_a)$, где $r_a = \sqrt{\Omega_0}/2$ — эффективный атомный радиус ($r_a \sim 0.1-0.2$ nm), $L = \sqrt{\Omega}$ — линейный размер поверхности. С учетом приведенного выше выражение (5) можно переписать в следующем виде:

$$E = G_0 \Gamma(1 + \alpha) = \gamma \Omega_0 \omega^\alpha = \gamma \Omega_0 N^{(\omega)} = 4\gamma r_a^2 \left(\frac{L}{2r_a} \right)^d, \quad (6)$$

где $N^{(\omega)} = \omega^\alpha$, а фрактальная размерность связана с показателем дробной производной соотношением $d = 2\alpha$. Формула (6) имеет ясный физический смысл — она выражает энергию образования атомарной поверхности с фрактальной размерностью d . Последняя, как это явствует из определения, отражает степень дискретности поверхности. Так, увеличению фрактальной размерности от 1 до 2 соответствует застраивание поверхности, начиная от отдельных атомов и до сплошного плоского континуума площадью Ω . Высокие значения размерности ($d > 2$) относятся к чрезмерно загроможденным атомами поверхностям.

III. Проведенные выше частные рассуждения могут быть экстраполированы на двухфазную многокомпонентную термодинамическую систему. Изменение полной внутренней энергии такой системы обуславливается изменением теплоты, внешней механической работы, энергии границы раздела фаз и числа атомов. Вводя дробную производную в объединенное начало термодинамики, получим

$$dU = TdS - pdV + (D_{0\omega}^\alpha G_0)d\omega + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (7)$$

где T — температура, S — энтропия, p — давление, V — объем, μ_i и N_i — химический потенциал и число атомов

i -го сорта двухфазной системы. Запись (7) вполне правомочна, поскольку под G_0 понимается некоторая термодинамическая функция, дробная производная которой дает энергию, приходящуюся на единицу безразмерной площади. Если вычесть из (7) изменение внутренней энергии, связанное с объемными фазами, то получим уравнение для изменения энергии межфазной границы. Дополнение к полному дифференциалу этого уравнения есть

$$S^{(\omega)} dT + \omega d(D_{0\omega}^\alpha G_0) + \sum_i N_i^{(\omega)} d\mu_i = 0, \quad (8)$$

где $S^{(\omega)}$ — энтропия границы раздела, $N_i^{(\omega)}$ — число атомов i -го сорта на границе раздела. Для изотермических условий из (8) получаем аналог адсорбционного уравнения Гиббса с дробной производной

$$d(D_{0\omega}^\alpha G_0) = -\Omega_0 \sum_i \Gamma_i^{(j)} d\mu_i, \quad (9)$$

где $\Gamma_i^{(j)}$ — инвариантная относительно разделяющей поверхности адсорбция, переход к которой производится стандартным образом [7]. Напомним, что $\Gamma_i^{(j)}$ представляет собой абсолютный избыток i -го компонента на эквимолекулярной поверхности, на которой избыток j -го компонента равен нулю. Отсюда находим

$$\Gamma_i^{(j)} = -\frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{d(D_{0\omega}^\alpha G_0)}{d\mu_i} \right)_{p,T,\mu_{i \neq j}}. \quad (10)$$

В частности, для двухкомпонентной системы уравнение (9) сводится к выражению

$$d(D_{0\omega}^\alpha G_0) = -\Omega_0 (\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2). \quad (11)$$

Вследствие того, что адсорбции $\Gamma_{1,2}$ для 1-го и 2-го компонентов определены относительно произвольно выбранной разделяющей поверхности, одну из них (например, Γ_1) можно положить равной нулю. В этом случае для 2-го компонента

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{d(D_{0\omega}^\alpha G_0)}{d\mu_2} \right)_{p,T,\mu_1}, \quad (12)$$

где верхний индекс „(1)“ означает, что для выбранной поверхности раздела адсорбция 1-го компонента равна нулю. Для идеальных бинарных растворов химический потенциал 2-го компонента будет

$$\mu_2 = \mu_{02} + k_B T \ln N_2^{(\omega)} = \mu_{02} + \alpha k_B T \ln \omega, \quad (13)$$

где $\mu_{02} = \text{const}$, $N_2^{(\omega)} = \omega^\alpha$ — число атомов, k_B — постоянная Больцмана. Заменяя с помощью (13) переменную μ_2 на переменную ω , из (12) находим

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{\omega}{\alpha k_B T \Omega_0} D_{0\omega}^{\alpha+1} G_0. \quad (14)$$

Из выражения (14) видно, что знак адсорбции (т.е. фактически избыток или дефицит компонента) зависит от знака дробной производной порядка $\alpha + 1$ от термодинамической функции G_0 .

Уравнение (14) позволяет сделать ряд ценных выводов. Из классического адсорбционного уравнения с целочисленной первой производной [8] следует, что адсорбция равна нулю, если удельная поверхностная энергия не зависит от активности компонента. Здесь этому условию отвечает уравнение дробного порядка: $D_{0\omega}^{\alpha+1}G_0 = 0$. Нетрудно убедиться, что его точным решением является функция (5). С физической точки зрения этого и следовало ожидать, так как выражение (5) было получено без учета адсорбции. Можно, кроме того, показать, что, если $G_0 = \text{const}$, решение уравнения (14) имеет вид

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{G_0}{\Gamma(1-\alpha)\Omega_0 k_B T \omega^\alpha}. \quad (15)$$

При выводе (15) использовалась формула дробного дифференцирования степенных функций [3]. Как видно из (15), при увеличении показателя α в точке $\alpha = 1$ адсорбция меняет свой знак с положительного на отрицательный. Это обстоятельство указывает на то, что при увеличении фрактальной размерности выбранной эквивалентной поверхности адсорбция 2-го компонента перестает быть возможной. В общем случае, однако, данное положение не реализуется, поскольку G_0 может быть функцией концентрации частиц. Для адсорбирующегося одиночного атома в пределе при $\alpha \rightarrow 0$ из (15) получаем $\Gamma_2^{(1)} = G_0/(\Omega_0 k_B T)$, что непосредственно указывает на смысл G_0 . Энергия G_0 численно равна энергии Гиббса, приходящейся на один атом (см. также (6) при $\alpha = 0$).

IV. Представляет интерес сопоставить полученные результаты с экспериментами и имеющимися теоретическими моделями.

Результат (6) можно применить для расчета силы адгезии между двумя твердыми телами. Если считать, что атомы теряют связь друг с другом при удалении их на расстояние $2r_a$, то сила отрыва будет

$$F = W \frac{\Omega}{2r_a} = 2r_a W \left(\frac{L}{2r_a} \right)^d, \quad (16)$$

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12},$$

где W — удельная энергия адгезии; γ_1, γ_2 — удельные энергии поверхностей; γ_{12} — удельная межфазная энергия. В качестве численного примера рассмотрим открытую однослойную углеродную нанотрубку, которая своим торцом соприкасается с поверхностью монокристаллического кремния. Соответствующий эксперимент был впервые реализован в сканирующем зондовом микроскопе в работе [9]. В данном случае, очевидно, имеется одномерный контакт, поэтому $F = WL$, где L — периметр нанотрубки. Произведем оценку удельной энергии адгезии. Для этого применим формулу Лифшица для взаимодействия Ван-дер-Ваальса двух полубесконечных

сплошных пластин [10]

$$W = \frac{C}{2z_0^2} = \frac{\hbar\bar{\omega}}{16\pi^2 \left(r_a^{(1)} + r_a^{(2)} \right)^2}, \quad (17)$$

где $C = \hbar\bar{\omega}/8\pi^2$ — константа Лифшица, \hbar — постоянная Планка, $\bar{\omega}$ — характерная частота спектра поглощения, $z_0 = r_a^{(1)} + r_a^{(2)}$ — равновесное расстояние между поверхностями, $r_a^{(1,2)}$ — радиусы атомов контактирующих материалов. Для системы „алмаз–кремний“ при $\hbar\bar{\omega} = 6.13 \text{ eV}$ [11], $r_a^{(1)} = 0.077 \text{ nm}$ и $r_a^{(2)} = 0.118 \text{ nm}$ [12] получаем $W = 0.16 \text{ N/m}$. Таким образом, для нанотрубки радиусом 5 nm [9] находим силу отрыва 5 nN , которая очень хорошо согласуется с экспериментальным значением.

Уравнение (15) приводится к уравнению изотермы адсорбции Фрейндлиха, которое, как известно, в области средних концентраций дает хорошее совпадение с экспериментальными данными. Из (15) находим количество адсорбированных атомов

$$A = \Gamma_2^{(1)} \Omega_0 \omega = KN^{1/n}, \quad (18)$$

где коэффициенты K и n даются выражениями

$$K = \frac{G_0}{\Gamma(1-\alpha)k_B T}, \quad n = \frac{\alpha}{1-\alpha}. \quad (19)$$

Коэффициент пропорциональности K определяет так называемую сорбционную емкость и на практике представляет особый интерес. При $0 < \alpha < 1$ из (19) имеем условие $n > 0$, которое практически всегда выполняется в экспериментах. Типичные же значения показателя степени $1/n$ в (18) находятся в интервале от 0.6 до 0.8. При $\alpha = 1/2$ и $n = 1$ из (18) получается изотерма адсорбции Генри, справедливая при малой концентрации атомов. Коэффициент пропорциональности здесь равен

$$K = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{G_0}{k_B T}. \quad (20)$$

V. В заключение отметим, что нет никаких физических причин, которые бы запрещали вводить дробное интегрирование в определение (1) и объединенное начало термодинамики (7). В связи с этим считаем, что все полученные уравнения являются естественным обобщением известных в термодинамике поверхности уравнений. Имеется, кроме того, непосредственная связь между оператором Римана–Лиувилля и гильбертовой производной [2], на основании которой и формулы (4) для удельной поверхностной энергии можно написать

$$\gamma \approx \frac{1}{\Omega_0} \frac{\Delta G_0}{(\Delta\omega)^\alpha}. \quad (21)$$

Если принять во внимание выражение (21), то суть проведенного анализа становится более прозрачной. Реальные поверхности и межфазные границы могут иметь шероховатости, обладающие свойством фрактального самоподобия в различных пространственных масштабах. Для

них производная (1) не существует. Эту ситуацию в значительной мере спасают выражения типа (4) и (21) [2,4], в которых параметр α „управляет“ масштабом. В целом же в отличие от целочисленных производных (например, скорости или ускорения) изначально смысл дробного интегрирования не является очевидным. Он четко выясняется лишь в процессе решения конкретной задачи. Так, в нашем случае с помощью дробного интегрирования были вычислены энергия и адсорбция Гиббса для поверхности с фрактальной атомной структурой. Существенный интерес представляет решение и других известных задач физики межфазных явлений с применением этого подхода.

Список литературы

- [1] С.И. Попель. Поверхностные явления в расплавах. Металлургия, М. (1994). 440 с.
- [2] А.М. Нахушев. Дробное исчисление и его применение. Физматлит, М. (2003). 272 с.
- [3] А.В. Псху. Уравнения в частных производных дробного порядка. Наука, М. (2005). 199 с.
- [4] Я.Б. Зельдович, Д.Д. Соколов. УФН **146**, 493 (1985).
- [5] С.Ш. Рехвиашвили. ИФЖ **76**, 168 (2003).
- [6] Р.М. Кроновер. Фракталы и хаос в динамических системах. Постмаркет, М. (2000). 352 с.
- [7] С. Оно, С. Кондо. Молекулярная теория поверхностного натяжения. Изд-во иностранной литературы, М. (1963). 284 с.
- [8] А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. Мир, М. (1979). 568 с.
- [9] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smally. Nature **384**, 147 (1996).
- [10] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Статистическая физика. Физматлит, М. (2002). 496 с.
- [11] H. Butter, E. Gerlach. Chem. Phys. Lett. **5**, 91 (1970).
- [12] Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.