

# 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;  $\Omega$  — площадь поверхности;  $\omega = \Omega/\Omega_0$  — безразмерная площадь;  $\Omega_0$  — 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  $D_{0x}^\alpha$ ,  $D_{0x}^\beta$  и  $D_{0x}^{\alpha+\beta}$  означают операторы дробного дифференцирования Римана–Лиувилля порядка  $\alpha$ ,  $\beta$  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  $\gamma$  не зависит от площади поверхности  $\Omega$ , степенная функция

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

будет являться решением уравнения (4). Независимость  $\gamma$  от  $\Omega$  следует из простых физических соображений. Пусть  $\Delta H_s$  — 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;  $\Omega_0$  — 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;  $\xi$  — 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  $\Omega$ . 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,  $\mu_i$  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,  $\Gamma_1$ ) 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  $\mu_2$  на переменную  $\omega$ , 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  $\alpha$  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;  $\gamma_1, \gamma_2$  — удельные энергии поверхностей;  $\gamma_{12}$  — 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  $5 \text{ nm}$  [9] находим силу отрыва  $5 \text{ nN}$ , 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 подобия 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  $\alpha$  „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.