

## 2. СИЛЫ СВЯЗИ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

При рассмотрении процессов адсорбции на поверхности твердых тел пользуются понятиями физической адсорбции, слабой и сильной хемосорбции. Что же лежит в основе разделения этих процессов? Иногда в качестве критерия употребляют величину энергии адсорбции и говорят, например, о физической адсорбции, если эта энергия меньше 40 кДж/моль и о хемосорбции, если энергия больше 40 кДж/моль. Однако такие рамки весьма условны. Более обоснованной является классификация этих процессов с точки зрения сил связи, действующих при столкновении атомов и молекул с поверхностью.

Принято различать три типа сил связи: силы Ван дер Ваальса, обменные (гомеополярные) силы и гетерополярные (кулоновские) силы [2, 3].

### 2.1. Силы Ван дер Ваальса

Эти силы имеют место при физической адсорбции. Обычно их разделяют на три вида: силы, зависящие от ориентации электрических диполей (ориентационный эффект); силы, зависящие от электростатической индукции; силы, зависящие от взаимодействия между флуктуирующими диполями (дисперсионный эффект).

Ориентационный эффект и соответствующие силы связаны с тем, что молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , взаимодействуя между собой, ориентируются друг относительно друга, как только межмолекулярное расстояние  $r$  малым. Согласно Дебаю и Кизому, обменная энергия определяется в этом случае выражением

$$E_W = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^6} \frac{1}{kT}, \quad (2.1)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура.

Если молекула, имеющая постоянный электрический момент  $\mu$ , приближается к молекуле с нулевым электрическим моментом, пропорциональный ее поляризуемости  $\alpha$ . На расстоянии  $r$  энергия взаимодействия в этом случае будет равна

$$E_I = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}. \quad (2.2)$$

Дисперсионный эффект, впервые отмеченный Лондоном, заключается в том, что вследствие флуктуаций дипольных моментов между нейтральными атомами возникают силы взаимного притяжения (дисперсионные силы Лондона).

Дипольный момент появляется тогда, когда центр тяжести электронного заряда не совпадает с центром положительного заряда ядра атома. Величина и направление этого момента будут периодически меняться, причем, поскольку все направления для изолированного атома равновероятны, среднее по времени значение дипольного момента равно нулю. Индуцированный диполь будет следовать за этим диполем. Согласно Лондону энергия взаимодействия при этом равна:

$$E_i = \frac{C}{r^6} \quad \text{при} \quad C = -\frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (2.3)$$

где  $I_1, I_2$  - энергия ионизации атомов 1 и 2,  $\alpha_1, \alpha_2$  - их поляризуемость.

Другая модель была предложена Леннардом - Джонсом. Суть ее в том, что металл рассматривается как полностью поляризованное тело и исследуется взаимодействие между поверхностью металла и флуктуирующим диполем ударяющейся молекулы. Он нашел для энергии взаимодействия следующее выражение:

$$E_I = -\frac{m_e c^2 \chi}{2N_A r^3},$$

где  $c$  - скорость света,  $\chi$  - магнитная восприимчивость газа,  $N_A$  - число Авогадро,  $m_e$  - масса электрона.

Для малых  $r$  энергия взаимодействия, рассчитанная на основании теории свободного электрона Зоммерфельда, становится пропорциональной  $1/r$  и имеет вид

$$E_I = \frac{\pi \alpha^2 e^2 n}{2r}, \quad (2.4)$$

где  $\alpha$  - поляризуемость адсорбированного атома,  $e$  - заряд электрона,  $n$  - число электронов проводимости на  $1 \text{ см}^3$  металла.