

Абсолютный радиус многоэлектронных атомов по данным их поляризуемостей

Потапов А.А. (alex_p@icc.ru)

Институт динамики систем и теории управления СО РАН

В настоящее время для описания размеров атома используются около десятка различного рода атомных радиусов, таких как ван-дер-ваальсовы, орбитальные, кинетические, ковалентные и др. Такое обилие радиусов объясняется в первую очередь вероятностным характером волновых функций, принимаемых для описания электронного строения атома. Согласно этим представлениям атомы не имеют четких границ и понятие атомного радиуса ассоциируется со сферой, в которой заключена "подавляющая часть электронной плотности атома (90-98%)" [1, с. 40]. В тоже время различие численных значений между разными радиусами может достигать 100% и более. Создалась недопустимая ситуация, когда основополагающее понятие атомной физики, – понятие атомного радиуса, оказалось противоестественным и по своей сути не раскрытым.

Предшествующий анализ и многочисленные исследования подтверждают простую связь между поляризуемостью и радиусом a атомов и ионов [2]

$$\alpha_e = \kappa a^3 \quad (1)$$

где α_e – электронная поляризуемость атомов или ионов.

Её можно объяснить тем, что в силу сферической симметрии атомов (и ионов) у них проявляется только один вид поляризации – электронный. С другой стороны, опять же, благодаря сферической симметрии атомов (и ионов), для описания их структуры достаточно лишь одного параметра – радиуса.

По имеющимся литературным данным коэффициент κ в (1) может быть как равным, а также меньшим или большим единицы. Наибольшее распространение на практике имеет случай $\kappa=1$, для которого имеется косвенное обоснование, опирающееся на модели Бора и Томсона атома водорода. Квантовомеханические расчеты, для атома водорода дают $\kappa = 4, 5$. Такая неопределенность коэффициента κ в значительной мере обусловлена неопределенностью входящей в (1) величины a . Действительно, на практике имеет место широкое хождение различных радиусов, таких как ван-дер-ваальсовы, кинетические, орбитальные, ковалентные и др. [1, 2]. Каждый из них несет вполне определенный физический смысл, соответствующий

выбранному методу регистрации или принимаемой модели описания соответствующей микросистемы. Причину такого разнообразия радиусов атома обычно объясняют пространственной неопределенностью границ атомов в связи с вероятностным характером распределения их электронного заряда.

В качестве примера на рис. 1 (см. приложение), представлены зависимости поляризуемостей атомов благородных газов от «разных» радиусов, в том числе ван-дер-ваальсовых a_B [3, 4], кинетических a_k и a_e [5-7], магнитных a_M [8, 9], орбитальных a_o [10, 11], а также «поляризационных» радиусов a_e , рассчитываемых по (1) в приближении $\kappa=1$. Все зависимости $\alpha(a)$ в области малых численных значений радиусов имеют явно выраженную нелинейность. Вместе с этим все они явно коррелированы между собой и отражают общую для них внутреннюю взаимосвязь. Зависимости $\alpha(a)$ дают наглядное представление о характере поведения поляризуемости как свойства атомов к упругой деформации в ряду закономерного изменения их радиусов. По мере увеличения радиуса поляризуемость начинает быстро расти, отражая факт ослабления связи внешних электронов с ядром. С другой стороны, поляризуемость сильно зависит от выбора расстояния ядра до места локализации электронного заряда, т.е. от выбора типа радиуса атома.

Аналогичная неопределенность в выборе оптимального радиуса характерна и для других атомов таблицы Менделеева [2]. Сложилась парадоксальная ситуация, когда для описания простейшей сферически симметричной системы, какой является атом, понадобилось такое обилие разношерстных радиусов.

Как уже отмечалось выше, объяснением наблюдаемой неопределенности служат представления о «диффузной» природе волновой функции атома, вероятностный характер которой приводит к сложившимся на сегодняшний день представлениям о размытых границах электронной оболочки атома и о присущей атому неопределенности его размеров [1, 12].

Обратимся в этой связи к сравнительному анализу физического смысла наиболее употребляемых на практике радиусов.

Ван-дер-ваальсов радиус a_B определяется как расстояние между центрами соседних атомов в конденсированном состоянии вещества [1, 13]. Здесь уже в самом определении делается совершенно не оправданное отождествление радиуса с половинным расстоянием между ближайшими атомами. Выступать в качестве атомного радиуса «ван-дер-ваальсов радиус» не может как минимум по

двум причинам: а) между атомами в конденсированном состоянии благородных газов сохраняется «зазор», обусловленный взаимным отталкиванием одноименных зарядов на их поверхностях (присущих атомам и проявляющихся в их сродстве к электрону или протону); б) межатомное расстояние в конденсированном состоянии зависит от интенсивности межатомного взаимодействия, что проявляется в зависимости различных физических свойств от параметров состояния вещества.

Данное выше определение ван-дер-ваальсова радиуса относится в большей степени к характеристике вещества, – его межатомному расстоянию, и конечно же не может выступать в роли атомной константы. Вместе с этим понятно, что истинный радиус атома не может быть большим ван-дер-ваальсова расстояния между атомами, поэтому имеющиеся экспериментальные данные по «ван-дер-ваальсовым радиусам» косвенно могут служить свидетельством конечных размеров атомов.

Смысл термина «*кинетический радиус*» следует из широко используемого в физике атомных столкновений понятия эффективного сечения атомных столкновений. Например по [7], кинетический диаметр – это расстояние между центрами незаряженных частиц в состоянии соударения. Кинетические радиусы получают на основании данных измерения эффективных диаметров в экспериментах по рассеянию частиц и измерению вязкости. Они также как и ван-дер-ваальсовы радиусы имеют лишь опосредованное отношение к истинным размерам атомов. Их численные значения остаются конечными, хотя и варьируются в достаточно широком диапазоне; они зависят в конечном итоге от способа получения исходной информации.

В еще меньшей мере роли «абсолютного радиуса» отвечают так называемые *ковалентные и металлические радиусы*. Они являются параметрами молекулы и/или вещества и их нельзя применять для описания атомов без специальных оговорок.

Поляризационный радиус не нашел своего «официального» признания в атомной физике, по-видимому, в связи с исторически возникшей неопределенностью коэффициента κ в формуле (1). Последние исследования в этой области показывают, что для атомов справедливо соотношение $\alpha = a_e^3$, которое вытекает из (1) при $\kappa = 1$ и $a = a_e$ [2]. Из данного соотношения следует определяющая поляризационный радиус формула

$$a_e = (\alpha)^{1/3} \quad (2)$$

Здесь величина α представляет собой атомную константу, тем самым обеспечивая статус константности и поляризованному радиусу. Это новый результат и он требует своего осмысления. Обратимся в этой связи к генезису радиуса a_e .

Атомную систему можно представить в виде мгновенного диполя p , образуемого связанными между собой эффективным зарядом q_+ положительного ядра и эффективным зарядом q_- валентных электронов, которые находятся на расстоянии a_e друг от друга. Во внешнем поле E на эти заряды действует пара сил $F_+ = q_+ E$ и $F_- = q_- E$, которые вызывают соответствующие смещения Δa_+ и Δa_- . Причем в каждый момент времени эти силы разнонаправлены и приводят к растяжению (или сжатию) диполя p на $(\Delta a_+ + \Delta a_-)$. С другой стороны, мгновенный диполь определяется как $p = a_e q$ (в приближении $q_+ = q_- = q$). Отсюда следует, что точками приложения сил F_{\pm} должны выступать собственно заряды q_{\pm} , которые находятся на расстоянии a_e между ядром и валентными электронами.

На достаточно больших временных интервалах (когда частота анализирующего поля существенно меньше собственных частот вращения электронов вокруг ядра) в результате вращательного движения электронов по некоторым заданным орбитам образуется квазинепрерывная сфера радиусом a_e . Внешняя граница атома оказывается однозначно заданной радиусом a_e , придавая поляризованному радиусу статус атомной константы.

Полученный результат находится в полном соответствии с законом сохранения энергии. По определению энергия \mathcal{E} связи равна сумме кинетической \mathcal{E}_k и потенциальной энергии \mathcal{E}_n , т.е. $\mathcal{E} = \mathcal{E}_k + \mathcal{E}_n$. Для замкнутой системы, каковой является атом, полная энергия системы представляет постоянную величину, не зависящую от радиуса a , т.е. величина

$$\mathcal{E} = -\frac{e^2}{2a} = const \text{ при } a \leq a_e. \quad (3)$$

Рассмотрим два предельных случая: 1) система удовлетворяет условию минимума потенциальной энергии $\mathcal{E}_n = -\frac{e^2}{a_0}$ при $a = a_0$, где a_0 – орбитальный радиус. Это условие $a = a_0$ устойчивого состояния атома, которое осуществляется за

счет динамического баланса между силами кулоновского притяжения ядра и силами центробежного отталкивания электронов от ядра; 2) система удовлетворяет условию минимума кинетической энергии и максимума потенциальной энергии $\mathcal{E}_n = -\frac{e^2}{a_e}$ при $a = a_e$. Это условие можно назвать условием квазистатического состояния, когда устойчивость атома определяется преимущественно за счет сил кулоновского притяжения внешних электронов к ядру. При этом имеет место равенство $a_e = 2a_0$.

Электрон, подобно гармоническому осциллятору (типа условно-периодической системы[12]), совершает колебательное движение относительно положения минимума потенциальной энергии a_0 с амплитудой a_e . При этом полная энергия атома \mathcal{E} сохраняется неизменной. Наибольшее удаление электрона от ядра задает естественную границу атома как автономной, изолированной системы. А условие связанного состояния между электронами и ядром соответствует требованию $\mathcal{E} = 0$ за пределами электронной оболочки, т.е. при $a \geq a_e$.

Из предшествующего рассмотрения со всей очевидностью следует, что поляризационный радиус в семействе радиусов занимает особое положение, претендуя на роль «абсолютного» радиуса. В данном контексте уместно обратиться к исходным положениям, лежащим в основании экспериментальных методов исследования атомной структуры.

1). Все методы исследования атомов, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным полем, дают самую непосредственную информацию о поляризационном радиусе (в силу рассмотренного выше диполь-поляризационного механизма взаимодействия). Собственно факт экспериментального наблюдения поляризационных явлений и эффектов уже служит неоспоримым доказательством того, что атом имеет ограниченный объем и вполне определенные геометрические размеры. Внешняя оболочка атома радиусом a_e препятствует проникновению внешнего поля E_a вовнутрь атома (благодаря жесткой связи электронов с ядром), устанавливая его естественную границу. По сути, в исходном звене преобразования сигнала такой аппаратуры (такой как спектроскопия, рефрактометрия, диэлькометрия, приборы для измерения параметров светорассеяния и др.) лежит фундаментальное явление поляризации атомов во внешнем электрическом поле, проявляющееся благодаря наличию у атомов мгновенного дипольного момента, фактически задающего геометрические размеры атомов. Все известные явления и

эффекты с наложением электрического поля E (такие как эффекты Керра, Штарка, Поккельса и др.) также могут служить подтверждением пространственной локализации электронов в пределах сферы радиусом a_e ; в их основании также лежит поляризационный механизм взаимодействия мгновенного диполя $p = ea_e$ с полем E_a [2].

2). Методической основой поляризационных методов исследования атомов является концепция отклика атомной системы на внешнее воздействие. Когда в качестве внешнего воздействия используется электрическое поле E_a , то отклик системы регистрируется в виде совокупности индуцированных дипольных моментов p_i всех микрочастиц системы. В линейной области они связаны эмпирическим соотношением $p_i = \alpha E_a$, где $\alpha = const$. Константность величины α подтверждается всем опытом экспериментальных исследований в широком диапазоне напряженностей поля E_a , а также согласием результатов измерения поляризуемостей, получаемых в экспериментах по наблюдению самых разных поляризационных явлений, таких как светорассеяние, преломление и отражение света на границе двух сред, резонансные явления дисперсии и поглощения электромагнитных волн и др.

В нелинейной области взаимодействия атомов с полем E_a поляризуемость является функцией напряженности поля, т.е. $\alpha(E_a)$. Данная зависимость отражает обусловленность поляризуемости атома его радиусом. В этом случае размеры атома зависят не только от кулоновского (внутреннего) поля, действующего между ядром и внешними электронами, но и от поля E_a внешнего (силового) источника [14]. Зависимость поляризуемости атомов от интенсивности воздействия поля проявляется также в эффекте всестороннего растяжения электронной оболочки атома как результата взаимной поляризации атомов в плотных средах [2]. Дать объяснение всей совокупности поляризационных явлений, опираясь на представления о неопределенных размерах атомов и их размытых границах, не удастся. Более убедительной моделью атома является модель упругой сферической оболочки с четко выраженной границей.

3). Сопротивляемость всех веществ всестороннему сжатию является в конечном итоге следствием взаимной непроницаемости атомов, а следовательно, и их ограниченного объема. Разность между объемом, приходящемся на один атом

$V = 1/N$ (где N – атомная плотность), и собственным объемом атома $V = \frac{4\pi}{3} a_e^3$,

определяет свободный объем вещества V_c . Он обнаруживается в таких хорошо известных явлениях, как диффузия, тепловые колебания микрочастиц, испарение, микрофлуктуации плотности и диэлектрической проницаемости и др.

В свою очередь, свободный объем зависит от соотношения между радиусом атома a_e и межатомным расстоянием a ; их зачастую условно принимают как ван-дер-ваальсовы $a_B \left(= \frac{a}{2} \right)$ и ковалентные «радиусы» $a_{ков} \left(= \frac{a}{2} \right)$. Экспериментально установлено, что в большинстве случаев $a_B > a_e$, причем наибольшее различие $(a_B - a_e)$ наблюдается у атомов галогенов и у благородных газов и наименьшее – у металлов. У ковалентных систем, наоборот, $a_{ков} < a_e$, причем наибольшее различие $(a_e - a_{ков})$ имеет место у атомов металлов и наименьшее – у атомов галогенов и благородных газов. По сути величины a_B и $a_{ков}$ (также как и другие «радиусы») не являются характеристиками атома, представляя в большей степени структурные особенности плотного вещества. У атома как изолированной системы может быть только один радиус; им является поляризационный радиус. Все прочие «радиусы» лишь отражают генетическое родство с «абсолютным» радиусом. Тот факт, что величина поляризационного радиуса заключена между экспериментально определяемыми ван-дер-ваальсовым и ковалентным «радиусами» $(a_{ков} < a_e < a_B)$, может служить дополнительным аргументом в опровержении укоренившегося в атомной физике предположения о неопределенности границ атомов.

Убедительным эмпирическим доказательством замкнутого объема атома может служить наблюдаемое у атомов так называемое средство к электрону (или протону), заключающееся в способности атомов притягивать к себе электроны (или протоны). Это означает, что в целом нейтральные атомы на своей поверхности имеют относительно небольшие электрические заряды. Происхождение этих зарядов связано с неполной взаимной компенсацией зарядов ядра q_+ и электронов q_- . Средству электронов соответствует разностный заряд $\Delta q_s = q_+ + q_- \geq 0$. Для систем со сферически симметричным распределением заряда согласно теореме Гаусса такой суммарный заряд эквивалентен точечному положительному заряду Δq_s , помещенному в центр атома. В соответствии с классическими законами

электростатики этот заряд обладает электрическим потенциалом $\varphi = \frac{\Delta q_s}{a}$ и напряженностью электрического поля $E = \frac{\Delta q_s}{a^2}$, благодаря которым у атомов и проявляется сродство к электрону. Такое распределение зарядов $\Delta q_s > 0$ предполагает, то что за пределами сферы с радиусом a_e какие-либо проявления электронного заряда q_- полностью исключены.

При этом радиальное положение a_e внешних электронов по отношению к ядру детерминировано в соответствии с уравнениями всесторонне апробированных законов электростатики. Это дает право говорить о том, что для описания атома необходимо и достаточно иметь всего один, – абсолютный, радиус. Имеются все основания для того, чтобы в качестве такого абсолютного радиуса рассматривать поляризационный радиус a_e . Аналогичные рассуждения справедливы и для атомов, обладающих сродством к протону. Изменяется только направление атомного поля E .

Итак, граница атома не размыта, как это следует из представлений о диффузной природе волновых функций атомов, но строго задана в соответствии с определением поляризационного радиуса a_e . Данный вывод радикально отличается от квантовомеханического описания электронного строения атома.

Согласно квантовомеханической модели атома состояние электрона в атоме задается волновой функцией (орбиталью), которая для основного состояния имеет

вид $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(\frac{-a}{a_B}\right)$, где a_B – радиус Бора, a – координата в направлении

радиуса. Для установления пространственного положения электрона используется так называемая функция радиального распределения, определяемая для атома

водорода как $R = \frac{4a^2}{a_B^3} \exp\left(-\frac{2a}{a_B}\right)$. Максимуму этой функции соответствует наиболее

вероятный радиус при $a = a_B$. Аналогичный по своей структуре вид имеют

радиальные функции распределения и другие атомы [15]. Характерным для этих функций является экспоненциальный спад электронной плотности на расстояниях

$a > a_B$. На расстояниях $a \approx 2a_B$, соответствующих поляризационному радиусу, вероятность нахождения электрона резко падает. Хотя и остается конечной.

В отличие от квантовомеханической модели у рассмотренной выше оболочечной модели атома электронная оболочка ограничена радиусом a_e и электроны внешней оболочки не могут выходить за пределы сферы a_e . Тем не менее, благодаря присущему атомам сродству к электрону (или протону) у них, имеются эффективные заряды Δq_s , которые являются источниками соответствующих потенциалов и напряженностей электрического поля $E = \frac{\Delta q_s}{a^2}$. Быстропадающий характер поля $E(a)$ этих зарядов напоминает хвост функции распределения электронной плотности $R(a)$. Данное обстоятельство позволяет в принципиальном отношении объяснить химическую активность атомов, оставаясь в рамках классического описания.

Удивительным представляется обнаруженное соответствие между орбитальным и поляризационным радиусами. На рис. 2 (см. приложение) приведены зависимости разности $(2a_0 - a_e)$ от порядкового номера таблицы Менделеева первых трех периодов. Для элементов 2-го периода углерода, кислорода, азота, фтора и неона имеет место точное равенство $2a_0 = a_e$. У атомов других периодов наблюдается асимптотическое приближение зависимости разности $(2a_0 - a_e)$ от номера элемента к некоторым постоянным величинам $\Delta a = 2a_0 - a_e$. Наибольшие разности Δa имеют щелочные атомы, минимальные – атомы благородных газов. Более или менее систематический характер зависимости $(2a_0 - a_e)$ от порядкового номера элемента в соответствующих периодах Таблицы позволяет сделать предположение о том, что различие между величинами $2a_0$ и a_e связано, скорее всего, с несовершенными расчетами орбитального радиуса a_0 . Основанием для данного утверждения может служить то, что расчет a_0 включает в себя процедуру нормирования подгоночных параметров (константы экранирования и/или эффективного главного числа). По экспериментальным данным потенциалов ионизации I атомов, которые без достаточного на то обоснования принимаются в качестве «абсолютных» энергий связи \mathcal{E} электронов в атоме. Данное предположение подтверждается наблюдаемой нерегулярностью в поведении разности $(2a_0 - a_e)$ в периодах (см. рис. 2). Особенно это заметно во втором периоде

в ряду Na–Mg–Al, где перепады между \mathcal{E} и I очень велики. Относительные изменения $\frac{2a_0 - a_e}{2a_0}$ находятся в пределах $0 \div 20\%$.

Выявленные корреляции между радиусами a_0 и a_e могут свидетельствовать о наличии глубинных и закономерных взаимосвязей между ними. Смысл этих взаимосвязей раскрывается в понимании взаимообусловленности между радиусом и энергией связи электронов в атоме. В частности равенство $a_e = 2a_0$ следует непосредственно из закона сохранения энергии. В соответствии с (3) для рассмотренных выше предельных состояний a_0 и a_e потенциальная энергия \mathcal{E}_n отличается ровно в два раза. Отсюда следует важное соотношение $a_e = 2a_0$.

ВЫВОД

В отличие от сложившихся в квантовой механике представлений о неопределенности размеров атомов и их размытых границах, в настоящей работе показано, что объем атома точно задан и характеризуется «абсолютным» радиусом, который можно определить на основании данных измерения поляризуемости атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 928 с.
2. Потапов А.А. Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. – Новосибирск: Наука, 2004. – 511 с.
3. Финкельнштейн Д.Н. Инертные газы. – М.: Наука, 1979. – 200 с.
4. Фано Н., Фано Л. Физика атомов и молекул. М.: Наука, 1980. – 656 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
6. Price A.H. Dielectric Properties and Molecular Behavior. – 1969. Chi. 4. – p. 232-279.
7. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. – М.: Мир, 1981. – 319 с.
8. Дорфман А.Г. Диамагнетизм и химическая связь. – М.: Физматлит, 1961. – 231 с.
9. Вульфсон С.Г. Молекулярная магнетохимия. – М.: Наука, 1991. – 261 с.
10. Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. – Новосибирск, Наука.
11. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.

12. Шпольский Э.В. Атомная физика. т.1. – М.: Наука, 1974, - 576 с.
13. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 240 с.
14. Делоне Н.Б. Атом в сильном поле лазерного излучения. – М.: Физматлит, 2002. – 64 с.
15. Минкин В.И. и др. Теория строения молекул. – М.: Высшая школа, 1997. – 570 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Поляризуемости и радиусы атомов благородных газов

Атом	$a \cdot 10^{24},$ см ³	$a_0,$ Å	$a_e,$ Å	$a_k,$ Å	$a_B,$ Å	$a_g,$ Å	$a_m,$ Å
H	0,667	0,53	0,87		1,2	0,26	–
He	0,205	0,29	0,58	0,96	1,25	1,1	–
Ne	0,396	0,354	0,73	1,18	1,60	1,3	0,54
Ar	1,640	0,66	1,18	1,45	1,92	1,83	0,85
Kr	2,484	0,79	1,41	1,60	1,98	2,1	1,03
Xe	4,0	0,99	0,58	1,77	2,18	2,47	1,44

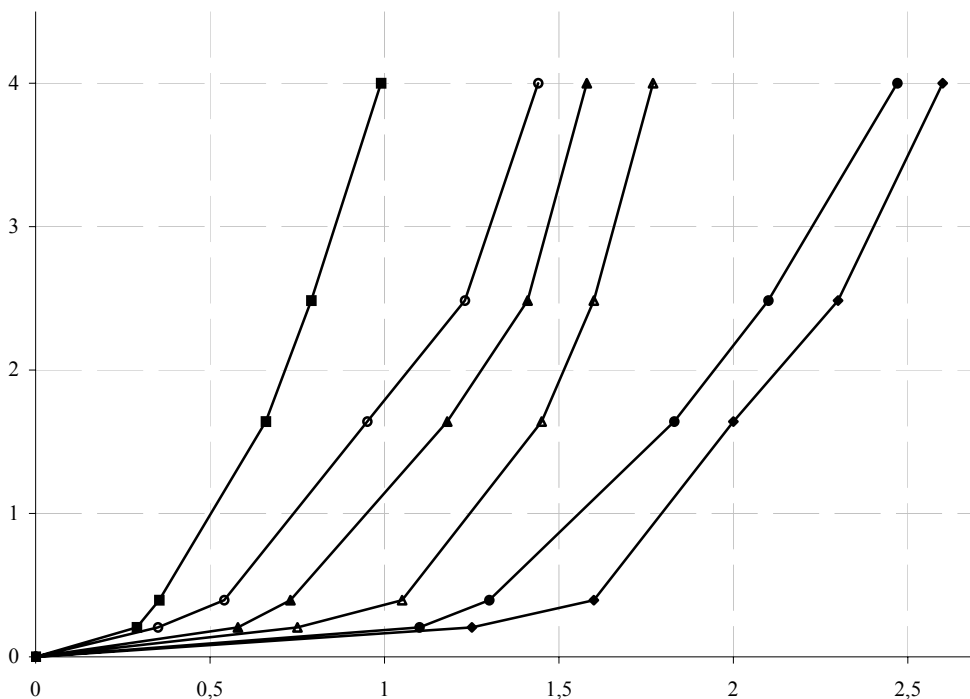


Рис. 1. Зависимости поляризуемости атомов благородных газов и водорода от типа радиуса:

- орбиталь
- ▲— кинетический
- кинетический (по вязкости)
- ▲— поляризационный
- ◆— ван-дер-ваальсовый
- магнитный

Таблица 2

Z	$(2a_0 - a_e)$	Z	$(2a_0 - a_e)$	Z	$(2a_0 - a_e)$	Z	$(2a_0 - a_e)$
Li	0,27	Na	0,55	K	0,8	Rb	1,0
Be	0,28	Mg	0,36	Ca	0,5	Sr	0,7
B	0,1	Al	0,6	Gr	0,5		
C	0,03	Si	0,39	Ge	0,36		
N	0,005	P	0,3	As	0,38		
O	0,009	S	0,2	Se	0,3		
K	-0,03	Cl	0,15	Br	0,25		
Ne	-0,02	Ar	0,14	Kr	0,14	Xe	0,4

II период
III период
IV период

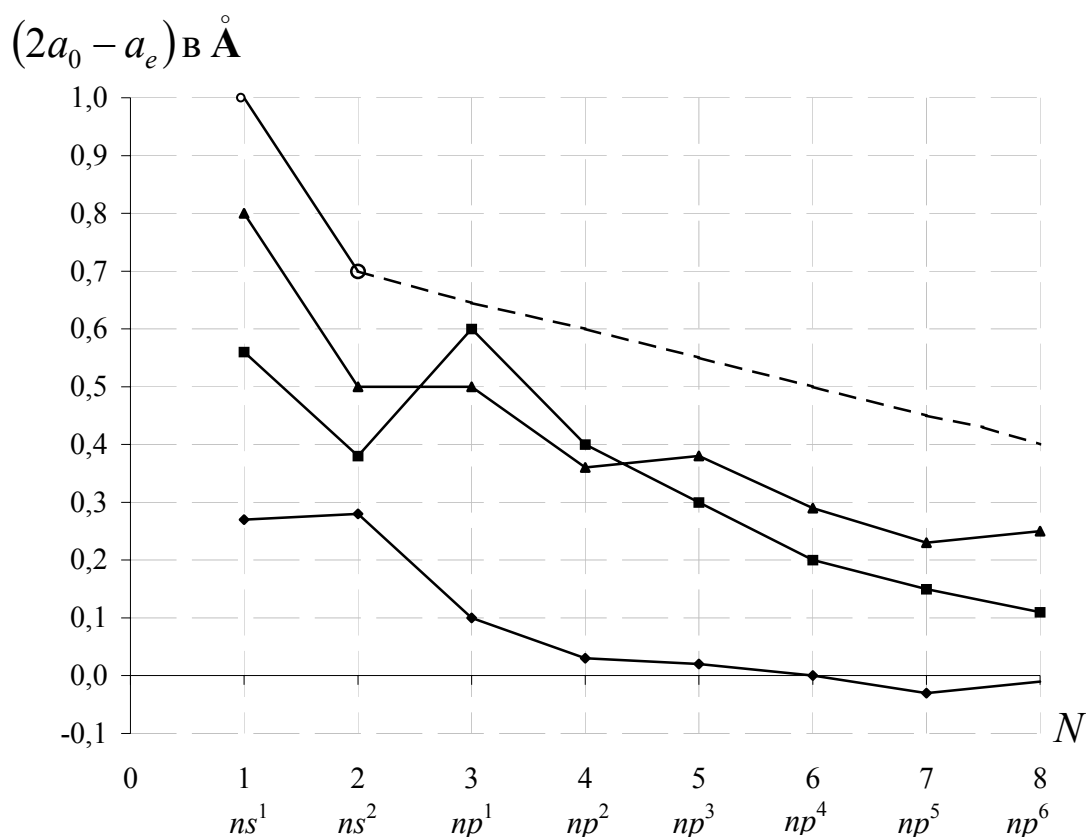


Рис. 2. Зависимость разности $(2a_0 - a_e)$ от порядкового номера таблицы Менделеева для:

- третий период
- ▲— четвертый период для s- и p-элементов
- -○- Rb, Sr и Xe

Энергия связи многоэлектронных атомов по данным их поляризуемостей и ее периодичность в таблице Д.И. Менделеева

Потапов А.А. (alex_p@icc.ru)

Институт динамики систем и теории управления СО РАН

Основные закономерности, подтверждающие периодичность элементов, были установлены на основании анализа ряда экспериментально определяемых величин, таких как атомные объемы, плотность, ионизационные потенциалы и др. [1-6]. Наиболее представительной из числа известных величин, претендующих на роль атомной константы, является потенциал ионизации, который по определению представляет собой работу, необходимую для отрыва электрона от свободного атома. Однако связь между потенциалом ионизации и энергией связи внешнего электрона с атомом не однозначна, поскольку потенциал ионизации складывается из двух составляющих – энергии отрыва электрона и энергии, освобождаемой за счет перестройки электронной оболочки после удаления электрона. Аналогичная ситуация имеет место и с родственной потенциалу ионизации величиной – сродством к электрону.

По сравнению с перечисленными величинами поляризуемость имеет ряд несомненных преимуществ. Поляризуемость может быть измерена в условиях идеального состояния вещества, что обеспечивает ей безусловный статус константы. При этом она может быть измерена с высокой точностью (до 0,02%). В настоящее время найдены надежные корреляции поляризуемости с электронной структурой микрочастиц. Существенным представляется и то, что относительно недавно были получены достоверные данные по поляризуемостям большинства атомов в свободном состоянии [7]. В таблице сведены наиболее достоверные данные по поляризуемостям атомов в соответствии с их порядковым номером N в таблице Менделеева. Эти данные приняты для построения зависимости $\alpha(N)$ (см. рис. 1). Здесь представлены *ns*- и *np*- элементы первых четырех периодов [7]. Зависимости $\alpha(N)$ обнаруживают регулярное поведение поляризуемости в соответствии с периодическим характером заполнения электронных оболочек атомов. Из рис. 1 видно, что наибольшие значения α у атомов щелочных металлов, а минимальные – у атомов благородных газов. В пределах каждого из периодов поляризуемость

атомов плавно уменьшается при увеличении порядкового номера Таблицы. В четвертом периоде эта закономерность для $4s$ - и $4p$ -элементов также сохраняется.

Наблюдаемое поведение $\alpha(N)$ вполне согласуется со сложившимися представлениями об электронном строении атомов. У атомов- 1-й группы Таблицы (атомы щелочных металлов) на внешней оболочке имеется по одному электрону, которые связаны с остовом атома относительно слабыми силами. А у атомов VIII группы оболочка заполнена полностью и электроны на этой оболочке имеют наибольшую энергию связи с ядром. Этим объясняется наблюдаемое поведение $\alpha(N)$: у атомов I группы поляризуемость (как мера податливости) имеет наибольшую величину, а у атомов VIII группы – наименьшую; у промежуточных атомов она плавно изменяется от наибольшего значения к наименьшему.

Поляризуемость атомов связана с их радиусом a_e простым соотношением [8]

$$a_e = \sqrt[3]{\alpha} \quad (1)$$

Понятно, что зависимости $a_e(N)$ должны передавать закономерности рассмотренных выше зависимостей $\alpha(N)$. Примем в качестве периодической функции обратный радиус $v_e = 1/a_e$. Рассчитанные величины v_e приведены в таблице. Построенная по этим данным зависимости $v_e(N)$ приведены на рис. 2. В таком виде зависимости $v_e(N)$ выявляют новые особенности, присущие связям между поляризуемостью и электронным строением атома. Во-первых, выявляется небольшое различие в поведении s - и p -элементов, проявляющееся в различной крутизне зависимости $v_e(N)$ как следствие различия в электронном строении s - и p -подоболочек атомов. Во-вторых, наблюдается высокая степень линейности у зависимостей $v_e(N)$ p -элементов в соответствующих периодах; их крутизна уменьшается при переходе от $2p$ - к $3p$ - и затем к $4p$ -элементам.

Зависимости $v_e(N)$ по своему характеру очень близки к аналогичным зависимостям рассчитываемых обратных орбитальных радиусов [1]. С другой стороны, ранее было установлено, что поляризационный и орбитальный радиусы связаны между собой соотношением $a_e = 2a_0$ [8]. Орбитальный радиус атома водорода – это боровский радиус a_B , который выступает в качестве атомной константы и который предопределяет энергию связи атома водорода

$$\mathcal{E}_H = \frac{-e^2}{2a_B}, \quad (2)$$

где e – элементарный заряд.

Аналогичная (2) связь обратного орбитального радиуса с энергией связи (или потенциалом ионизации), по-видимому, характерна для всех атомов [1, с. 49].

Выявленные закономерности в поведении $\alpha(N)$ и $v_e(N)$ являются следствием присущей всем элементам обусловленности свойств (поляризуемости) их структурой (радиус, обратный радиус). В свою очередь структура атома предопределяет величину его энергии связи. Примером тому может служить основополагающее уравнения (2).

Принимая во внимание линейность зависимости $v_e(N)$, уравнение (2) можно обобщить на многоэлектронные атомы, так что

$$\mathcal{E} = -e^2 v_a \text{ или } \mathcal{E} = -\frac{e^2}{a_e} \quad (3)$$

В таком простейшем виде уравнение (3) было принято для расчета энергии связи атомов (см. таблицу), по которым, в свою очередь, построены зависимости $\mathcal{E}(N)$ для соответствующих периодов таблицы Менделеева (см. рис. 3). Закономерности, характерные для зависимостей $v_e(N)$ по рис. 2, проявляются и у соответствующих зависимостей $\mathcal{E}(N)$. Это вполне ожидаемый результат, подтверждающий линейную связь между величинами \mathcal{E} и v_e . Неожиданным оказалось то, что величины \mathcal{E} , рассчитанные по уравнению (3), находятся на удивление в неплохом согласии с данными по потенциалам ионизации I [9]. У отдельных элементов имеются достаточно большие расхождения между этими величинами, но они имеют вполне систематический характер. Зависимости $\mathcal{E}(N)$ выглядят как результат спрямления зависимостей $I(N)$. Такое соответственное поведение величин \mathcal{E} и I указывает на их одинаковое происхождение.

Наблюдаемые различия между \mathcal{E} и I имеют простое объяснение. Энергия связи \mathcal{E} определяется методом измерения, согласно которому энергетический уровень отсчета в процессе измерения поляризуемости остается неизменным. При определении потенциала ионизации I происходит значительная перестройка энергетического уровня конечного (ионизированного) состояния атома за счет перестройки электронной оболочки после удаления электрона. Поэтому потенциал ионизации зависит не только от действительной энергии связи электрона с ядром, но и от энергии конечного состояния ионизированного атома. Данное положение подтверждается систематическими отклонениями энергии $\Delta = (\mathcal{E} - I)$ по группам

Таблицы: для I группы (ns^1 -элементы) величина Δ находится в пределах (0,2-0,4)эВ (что свидетельствует об относительно небольшом возмущении энергии остовов водородоподобных атомов); для II группы (ns^2 -элементы) Δ увеличивается до (1-1,2)эВ (свидетельствуя о различии ns^1 - и ns^2 -состояний атомов этой группы); для III группы (np^1 -элементы) Δ соответствует (1-1,6)эВ; для IV группы Δ снова уменьшается и т.д. Наибольшие величины Δ (до 3,6эВ) наблюдаются у атомов благородных газов (np^6 -элементы VIII группы).

Т.о., между энергией связи и потенциалом ионизации имеется вполне однозначное соответствие. Зависимости $\mathcal{E}(Z)$ и $I(Z)$ коррелированы между собой, отражая их единство в самом важном аспекте нашего рассмотрения – стабильности и устойчивости атомов. Они не тождественны друг другу, но взаимодополнительны.

Характерно, что для атомов II периода, у которых потенциалы ионизации I и энергии связи \mathcal{E} атомов наиболее близки друг к другу, имеет место неплохое согласие между поляризационными и орбитальными радиусами $a_e = 2a_0$ [8]. Напротив, чем большее различие между I и \mathcal{E} , тем большая разница ($2a_0 - a_e$). Можно предположить, что различие между величинами $2a_0$ и a_e связано с недостаточно совершенными расчетами орбитальных радиусов a_0 , включающими в себя процедуру нормирования подгоночных параметров (константы экранирования и эффективного квантового числа) по эмпирическим потенциалом ионизации I [10, с. 339].

Конечно же, наблюдаемое совпадение величин \mathcal{E} и I , а также $2a_0$ и a_e нельзя считать случайным. Чтобы объяснить это совпадение, надо дать обоснование фактически угаданному уравнению (3).

В первую очередь, надо отметить, что по своей форме уравнение (3) представляет потенциальную энергию взаимодействия единичных зарядов. Действительно, данное требование выполняется для электронов, находящихся на максимальном удалении от ядра (т.е. на расстоянии a_e), когда в соответствии с законом сохранения энергии кинетическая энергия достигает минимума, а полная энергия связи \mathcal{E} определяется её потенциальной энергией.

Далее, в формулу (3) входят не эффективные, а единичные заряды. Объяснить такое упрощение модели атома можно на основании следующего. Внешние электроны не различимы между собой и к ним вполне применимо хорошо известное в атомной физике приближение независимых электронов. В данном приближении

энергия взаимодействия эффективного заряда остова атома с каждым из электронов внешней оболочки одинакова для всех электронов. Поэтому один из зарядов в (3) можно с полным правом отнести к заряду электрона e_- .

В соответствии с оболочечной моделью атома и на основании теоремы Гаусса действующий на внешние электроны заряд ядра равен $q_+ = Ne_+$, где N – число электронов на внешней оболочке. Энергия взаимодействия между ними равна $\mathcal{E} = \frac{Ne_+e_-}{a}$, где a – расстояние между зарядами q_+ и e_- . Это выражение тождественно уравнению (3) в приближении $a_e = \frac{a}{N}$, где a_e – эффективный (измеряемый) радиус атома.

Т.о., уравнение (3) имеет не только эмпирическое обоснование (на уровне погрешности соответствия между энергией связи и потенциалом ионизации атомов таблицы Менделеева), но и правильно отражает концептуальные положения оболочечной модели атома.

Некоторое неудовлетворение вызывает тот факт, что при относительно неплохом согласии величин \mathcal{E} и I атомов I группы (металлы), различие между величинами $2a_0$ и a_e этих же атомов оказывается более существенным и достигает 20%. Причина такого расхождения заключается в следующем.

По определению орбитальный радиус a_0 – это расстояние между ядром и внешними электронами, которому соответствует максимум электронной плотности [1]. В гипотетической модели слабого взаимодействия внешнего электрона с остовом атома удвоенный орбитальный радиус был бы равен действительному радиусу атома $2a_0 = a_e$. Но резкий переход от одного периода к другому сопровождается сильным возмущением остова атома, имеющего конфигурацию атома VIII группы предшествующего $(n-1)$ периода, ns^1 -электроном. Дело в том, что переход между периодами сопровождается закономерным сокращением радиусов всех внутренних оболочек атома и соответствующим перераспределением заряда остова ns^1 -элемента при увеличении заряда ядра на единицу e_+ . В результате этого остов атома «приобретает» эффективный заряд Δq , соответствующим образом оказывая воздействие на валентный ns^1 -электрон. Степень такого воздействия можно оценить производя экстраполяцию линейного участка зависимости $\mathcal{E}(N)$ в область предполагаемого нулевого заряда остова атома как показано на рис. 3.

Отсекаемый на оси ординат отрезок $\mathcal{E}_{\text{ост}}$ представляет собой «остаточную» энергию взаимодействия $\mathcal{E}_{\text{ост}}$ остова атома с внешним электроном e_- . Эта энергия обусловлена дополнительным зарядом Δq , так что $\mathcal{E}_{\text{ост}} = \frac{\Delta q e_-}{a_e}$ (здесь a_e – радиус остова атома, принимаемый равным радиусу атома благородного газа предшествующей оболочки). Данное выражение для $\mathcal{E}_{\text{ост}}$ можно привести к виду $\frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = \frac{\Delta q}{e_-}$, поскольку относительные изменения радиуса $\frac{\Delta a}{a}$ обусловлены относительными изменениями заряда $\frac{\Delta q}{e_-}$, то $\frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = \frac{\Delta a}{a_e}$. Т.о., поправку на возмущение остова атома можно найти, используя данные $\mathcal{E}_{\text{ост}}$, полученные путем экстраполяции зависимостей $\mathcal{E}(N)$ на $N=0$, так что $\Delta a = a_e \frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}}$.

Можно дать количественную оценку поправок Δa для ns^1 -элементов таблицы Менделеева. Для $2s^1$ -элемента (лития) экстраполяция прямой Li – Be дает $\mathcal{E}_{\text{ост}} \approx 2\text{эВ}$ и соответственно $\frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = \frac{2}{5}$; отсюда данная поправка равна $\Delta a = 0,4a_e \approx 0,21\text{Å}$, где a_e – радиус атома гелия, выступающего как радиус невозмущенного остова атома лития. С учетом данной поправки величина $(2a_0 - \Delta a)$ равна $2,96\text{Å}$, что с погрешностью порядка 1% согласуется с поляризационным радиусом a_e .

Для $2s^2$ -элемента (бериллия) экстраполяция прямой Be – Ne на рис. 3 дает $\mathcal{E}_{\text{ост}} \approx 4\text{эВ}$ и соответственно $\frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = 0,5$; $\Delta a = 0,5 \cdot 0,59\text{Å} = 0,29\text{Å}$; $2a_0 - \Delta a = 2,08 - 0,29\text{Å} = 1,79\text{Å}$ (при $a_e = 1,78\text{Å}$).

В силу линейной зависимости $\mathcal{E}(N)$, поправка Δa для $2p$ -элементов невелика и для них равенство $2a_0 \approx a_e$ выполняется на уровне погрешности принимаемых для расчета величин.

Сопоставим между собой величины $(2a_0 - \Delta a)$ и a_e других ns -элементов.

Натрий ($3s^1$): $\mathcal{E}_{\text{ост}} = 3\text{эВ}$, $\frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = \frac{3}{5}$; $\Delta a = 0,6a_e = 0,6 \cdot 0,735\text{Å} \approx 0,44\text{Å}$;

$2a_0 - \Delta a = (3,42 - 0,4)\text{Å} = 2,98\text{Å}$ (при $a_e = 2,89\text{Å}$).

$$\text{Магний } (3s^2): \quad \mathcal{E}_{\text{ост}} = 4,5\text{эВ}; \quad \frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = \frac{4,5}{6,5}; \quad \Delta a = 0,735 \cdot 0,69 \text{ \AA} \approx 0,82 \text{ \AA};$$

$$2a_0 - \Delta a = (2,56 - 0,52) \text{ \AA} \approx 2,04 \text{ \AA} \quad (\text{при } a_e = 2,20 \text{ \AA}).$$

$$\text{Калий } (4s^1): \quad \mathcal{E}_{\text{ост}} = 3\text{эВ}, \quad \frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = \frac{3}{4}; \quad \Delta a = 0,75 \cdot 1,18 \text{ \AA} \approx 0,88 \text{ \AA};$$

$$2a_0 - \Delta a = (4,32 - 0,88) \text{ \AA} \approx 3,44 \text{ \AA} \quad (\text{при } a_e = 3,51 \text{ \AA}).$$

$$\text{Кальций } (4s^2): \quad \mathcal{E}_{\text{ост}} = 3\text{эВ}, \quad \frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = \frac{3}{5}; \quad \Delta a = 0,6 \cdot 1,18 \text{ \AA} \approx 0,7 \text{ \AA};$$

$$2a_0 - \Delta a = (3,38 - 0,7) \text{ \AA} = 2,68 \text{ \AA} \quad (\text{при } a_e = 2,20 \text{ \AA}).$$

$$\text{Рубидий } (5s^1): \quad \mathcal{E}_{\text{ост}} = 3\text{эВ}, \quad \frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = \frac{3}{4}; \quad \Delta a = 0,75 \cdot 1,35 \text{ \AA} \approx 1,0 \text{ \AA};$$

$$2a_0 - \Delta a = (4,58 - 1,0) \text{ \AA} \approx 3,58 \text{ \AA} \quad (\text{при } a_e = 3,62 \text{ \AA}).$$

$$\text{Стронций } (5s^2): \quad \mathcal{E}_{\text{ост}} = 3\text{эВ}, \quad \frac{\mathcal{E}_{\text{ост}}}{\mathcal{E}} = \frac{3}{5}; \quad \Delta a = 0,6 \cdot 1,35 \text{ \AA} \approx 0,8 \text{ \AA};$$

$$2a_0 - \Delta a = (3,68 - 0,8) \text{ \AA} \approx 2,9 \text{ \AA} \quad (\text{при } a_e = 3,02 \text{ \AA}).$$

Полученные таким образом оценки поправок Δa показывают, что они улучшают согласие между рассчитываемыми орбитальными радиусами и эмпирическими поляризационными радиусами ns -элементов.

Зависимости $\mathcal{E}(N)$ (рис. 3) внешне напоминают закон Мозли, которому подчиняются внутренние электроны атомов. Этот закон можно представить в виде [11, с. 68]

$$\mathcal{E} = -\frac{e^2(Z-\delta)^2}{2a_B n^2}, \quad (5)$$

где Z – порядковый номер элемента, δ – константа экранирования, n – номер электронной оболочки, a_B – борковский радиус.

С позиций классической электростатики уравнение (5) можно интерпретировать следующим образом. Для выделенного электрона n -й оболочки данное уравнение описывает взаимодействие эффективного заряда ядра $e_+(Z-\delta)$ с эффективным зарядом всех вышележащих электронов, равным $e_-(Z-\delta)$, разделяемых расстоянием $2a_B n^2$. Такой подход основан на теореме Гаусса о квазиточечном заряде сферы с зарядом, равным сумме всех положительных и

отрицательных зарядов внутри данной сферы. Здесь константа экранирования δ соответствует числу электронов внутри выделенной сферы.

В пределе внешних электронов и в приближении невзаимодействующих электронов заряд $e_-(Z - \delta)$ в формуле (5) становится равным единичному заряду e_- , а заряд ядра в соответствии с теоремой Гаусса – квазиточечному заряду на предшествующей внешним электронам оболочке, т.е. $Ze_+ + (Z - N)e_- = Ne_+$. Производя замену зарядов в (5) на e_- и Ne_+ для внешних электронов, получаем уравнение (3) с эффективным радиусом $a_e = \frac{2a_b n^2}{N}$. В отличие от закона Мозли, согласно которому энергия связи внутренних электронов квадратична по Z , уравнение (3) представляет линейную связь энергии внешних электронов с порядковым номером элемента N в соответствующем периоде таблицы Менделеева и в этом отношении его можно рассматривать как предельный случай уравнения (5).

Интересные закономерности в поведении $\mathcal{E}(Z)$ обнаруживаются при рассмотрении энергии связи \mathcal{E} в зависимости от порядкового номера элемента Z в группах таблицы Менделеева. На рис. 4 представлены зависимости $\mathcal{E}(Z)$ ns^1 -элементов (атомов водорода и металлов – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и $\mathcal{E}(Z)$ np^6 -элементов (атомов благородных газов – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). У обеих зависимостей наблюдается быстрое падение энергии \mathcal{E} в области малых Z и насыщение величин \mathcal{E} в области больших Z . Такое поведение $\mathcal{E}(Z)$ атомов в крайних группах таблицы Менделеева отражает характер заполнения электронных оболочек. Заполнение каждой новой оболочки начинается с одного ns^1 -электрона, который для всех ns^1 -элементов находится в кулоновском поле единичного положительного заряда e_+ (в соответствии с теоремой Гаусса). Т.е. энергия связи \mathcal{E} ns^1 -элементов $\mathcal{E} = -\frac{e^2}{a_e}$ зависит только от радиуса атома a_e . В свою очередь, радиус a_e увеличивается с увеличением номера n оболочки и в качественном отношении объясняет обратную степенную функцию $\mathcal{E}(Z)$ на рис. 4. Естественно предположить, что для двух взаимодействующих единичных зарядов e_+ и e_- при достижении некоторого предельного радиуса, энергия связи уже не сможет обеспечить устойчивость атома как целостной автономной системы. Из рис. 4 видно, что энергия атома франция вплотную примыкает к критической величине энергии,

получаемой в пределе $Z \rightarrow \infty$ (на рис. 4 показана пунктиром). Образование следующей оболочки (VIII), как это следует из рис. 4, оказывается не возможным из-за недостаточной энергии связи такого гипотетического $8s^1$ -элемента.

Наблюдаемая зависимость $\mathcal{E}(Z)$ для атомов благородных газов также имеет свое объяснение. Увеличение энергии связи в каждом из периодов в процессе заполнения внешней оболочки в соответствии с теоремой Гаусса определяется увеличивающимся зарядом Ne_+ остова атома. Поэтому в каждом из периодов энергия связи атома благородного газа достигает максимальной величины (см. таблицу). Отличие энергий связи разных атомов благородных газов лишь в их радиусах. Поэтому увеличение числа оболочек атома приводит к увеличению его радиуса и согласно (3) к соответствующему уменьшению энергии связи, что находит свое подтверждение в виде экспериментальной зависимости $\mathcal{E}(Z)$ на рис. 4. В пределе $Z \rightarrow \infty$ имеем предельно допустимую величину энергии связи для атомов благородных газов. К этой величине (пунктирная линия на рис. 4) вплотную приближается энергия связи атома радона – последнего из класса благородных газов, а завершение следующей $7p^6$ -оболочки по этой причине становится уже не возможным.

Обращает на себя внимание тот факт, что лучи зависимостей $\mathcal{E}(Z)$ ns -элементов IV, V, и VI периодов при их экстраполяции на нулевой заряд $N \rightarrow 0$ остова сходятся в узловой точке, равной некоторой критической энергии $\mathcal{E}_{кр}$ (рис. 3). Это означает, что распределение зарядов высоколежащих оболочек на границе остова атома и внешнего электрона уже не зависит от порядкового номера элемента и фактически определяется только радиусом атома. Радиус атома также предопределяет и крутизну зависимости $\mathcal{E}(Z)$ внутри каждого из периодов. Так что устойчивость и стабильность атома целиком определяется его оболочечным строением и его радиусом.

В этом отношении напрашивается связь между устойчивостью атома и явлением радиоактивности. В начале 20-го столетия достаточно популярной была гипотеза о зависимости устойчивости тяжелых ядер от электронного строения оболочек, в первую очередь K -оболочки (в связи с сильным сокращением исходного боровского радиуса) [2, с. 196]. Если принять эту версию, то α -распад как первичный процесс явления радиоактивности неизбежно должны приводить к нарушению равновесия между электрическими зарядами ядра и электронов, что запускает процесс испускания «избыточных» электронов, в результате которого

восстанавливается первоначальный баланс между зарядами в атоме. В свою очередь, β -распад влечет за собой γ -излучение, обусловленное квантовыми переходами электронов между оболочками.

ВЫВОДЫ

1. При всей сложности (или неопределенности нашего понимания) электронного строения атомов, их энергия связи подчиняется предельно простому эмпирическому уравнению $\mathcal{E} = -\frac{e^2}{a_e}$, которое представляет собой энергию кулоновского взаимодействия точечных единичных зарядов e ядра атома и валентных электронов, находящихся на максимальном друг от друга удалении a_e . Данной феноменологии атома соответствует оболочечная модель слабо взаимодействующих электронов.

2. Величины \mathcal{E} и a_e взаимосвязаны и взаимообусловлены, что обеспечивает атомам высокий уровень самоорганизации их электронной структуры, проявляющийся в присущей атомам индивидуальности и тождественности.

3. Энергия связи атомов обнаруживает линейную зависимость от порядкового номера в пределах соответствующих периодов таблицы Менделеева. Зависимости энергии связи от порядкового номера элемента Z в крайних (I и VIII) группах таблицы Менделеева представляют собой обратные степенные функции, которые путем их экстраполяции позволяют выявить уровни предельной «естественной» устойчивости атомов в области больших Z .

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. – Новосибирск: Наука, 1979. – 181 с.
2. Трифонов Д.Н. Структура и границы периодической системы. – М.: Атомиздат, 1969. – 272 с.
3. Трифонов Д.Н. Возникновение и развитие современной атомистики. – В кн.: Физика XX века: развитие и перспективы. – М.: Наука, 1984. – с. 93-135.
4. Фримантл М. Химия в действии. – М.: Мир, 1998. – 528 с.
5. Кораблева Т.П., Корольков Д.В. Развитие теории периодической системы во второй половине 20 века. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002, т.43, № 2, с. 113-116.
6. Регель А.З., Глазков В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1978. – 309 с.
7. Miller T.M., Bederson B. – Adv. At. Mol. Phys., 1977, v. 13. с. 1-40.

8. Потапов А.А. Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. – Новосибирск: Наука, 2004. – 511 с.
9. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М. Изд-во стандартов, 1986. – 240 с.
10. Флайгер У. Строение и динамика молекул. – М.: Мир, 1982. т. 1. – 407 с.
11. Робертсон Б. Современная физика в прикладных науках. – М.: Мир, 1985. – 272с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица. Данные по поляризуемостям, поляризационным радиусам, орбитальным радиусам, потенциалам ионизации, энергиям связи, обратным поляризационным радиусам элементов периодической таблицы Д.И. Менделеева

Z	$\alpha, \text{Å}^3$	$a_e, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}$	$I, \text{эВ}$	$\mathcal{E}, \text{эВ}$	$\epsilon_e, 1/\text{Å}$	N	период
H	0,667	0,874	0,529	13,6	16,5	1,145	1	I
He	0,205	0,590	0,291	24,6	24,5	1,70	2	
Li	24,3	2,90	1,586	5,39	4,97	0,345	1	II
Be	5,60	1,78	1,040	9,32	8,06	0,56	2	
B	3,03	1,49	0,776	8,30	9,65	0,67	3	
C	1,76	1,21	0,620	11,3	12,0	0,83	4	
N	1,10	1,03	0,521	14,5	14,0	0,97	5	
O	0,802	0,93	0,450	13,6	15,5	1,08	6	
F	0,557	0,823	0,396	17,4	17,5	1,215	7	
Ne	0,395	0,734	0,354	21,6	19,6	1,36	8	
Na	24,1	2,89	1,713	5,14	4,98	0,346	1	III
Mg	10,6	2,20	1,28	7,65	6,55	0,455	2	
Al	8,34	2,03	1,31	5,99	7,1	0,493	3	
Si	5,38	1,75	1,07	8,15	8,21	0,57	4	
P	3,63	1,54	0,92	10,5	9,36	0,65	5	
S	2,90	1,43	0,81	10,4	10,1	0,70	6	
Cl	2,18	1,30	0,725	13,0	11,1	0,77	7	
Ar	1,64	1,18	0,66	15,8	12,24	0,85	8	
K	43,4	3,514	2,16	4,34	4,1	0,285	1	IV
Ca	25,0	2,92	1,69	6,11	4,9	0,34	2	
Ga	8,12	2,01	1,25	6,00	7,16	0,50	3	
Ge	6,07	1,82	1,09	7,90	7,89	0,55	4	
As	4,31	1,63	1,00	9,81	8,85	0,614	5	
Se	3,77	1,56	0,92	9,75	9,25	0,64	6	
Br	3,05	1,45	0,85	11,8	9,93	0,69	7	
Kr	2,48	1,35	0,795	14,0	10,64	0,74	8	
Rb	47,3	3,62	2,29	4,18	3,98	0,28	1	V
Sr	27,6	3,02	1,84	5,69	4,76	0,33	2	
:								
Xe	4,04	1,64	0,99	12,1	8,79	0,61	8	
Cs	59,6	3,9	2,52	3,89	3,69	0,256	1	VI
Ba	39,7	3,4	2,06	5,21	4,22	0,29	2	
:								

Rh	6,3	5,8	1,09	10,8	8,1	0,55	8	
Fr	67	4,05	2,45	3,98	3,56	0,25	1	

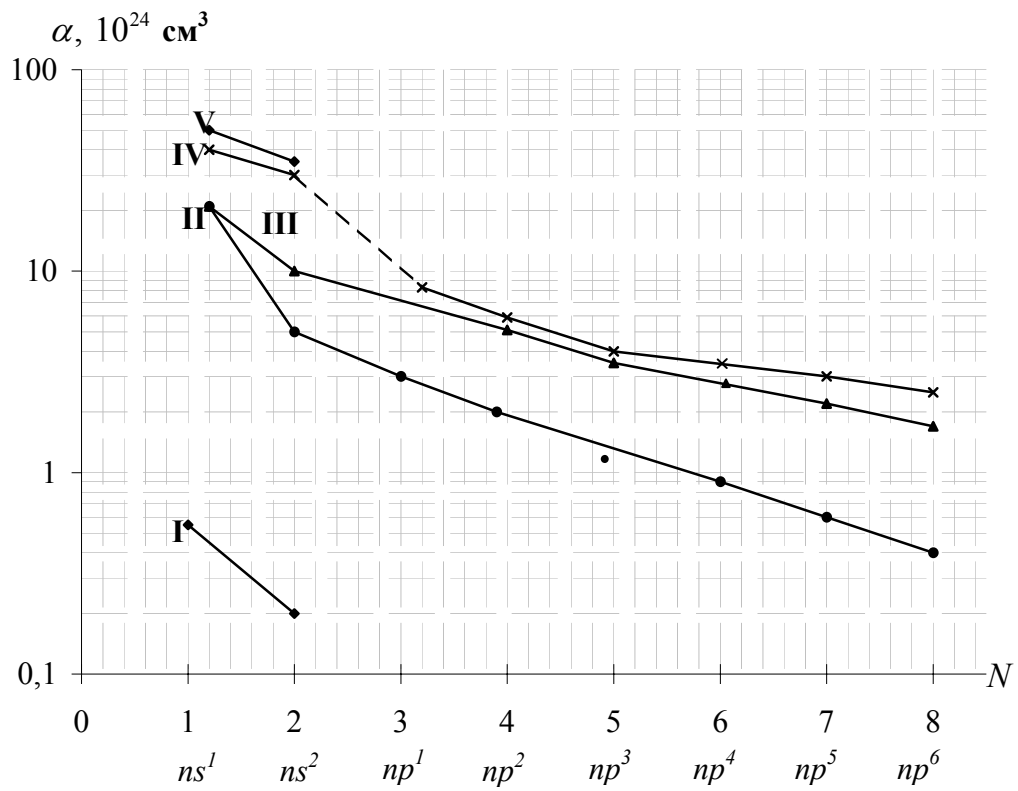


Рис. 1. Зависимость поляризуемостей ns - и np -элементов от порядкового номера N в разных (I-IV) периодах таблицы Менделеева.

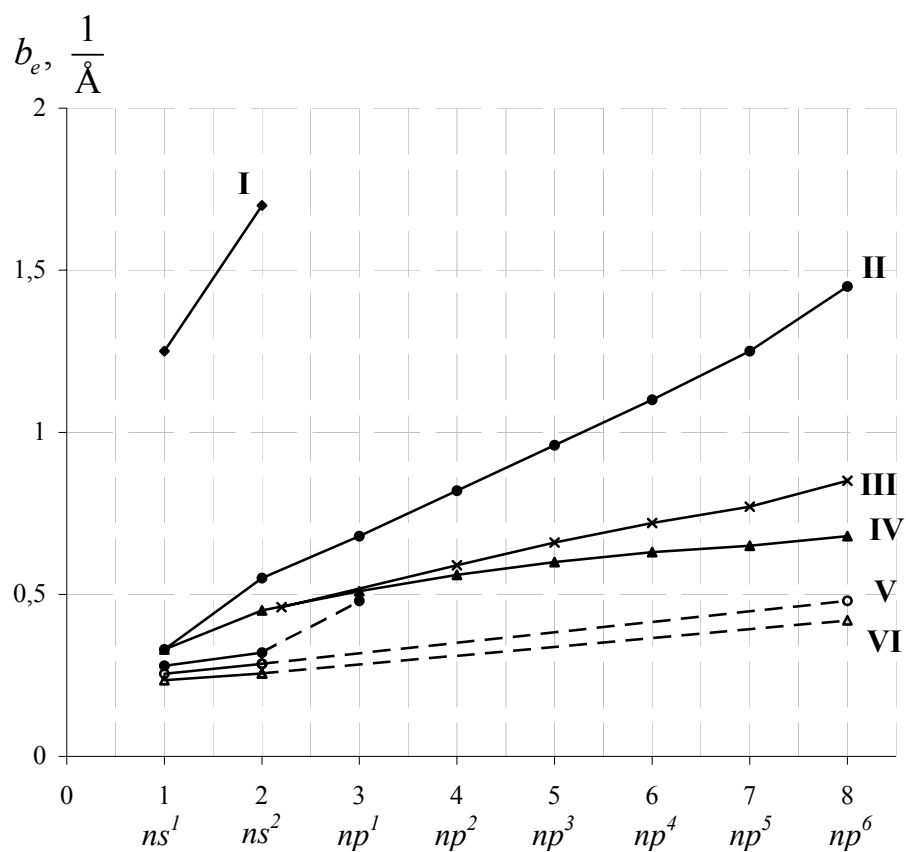


Рис. 2. Зависимость обратного поляризационного радиуса от порядкового номера атома в разных (I-VI) периодах таблицы Д.И. Менделеева.

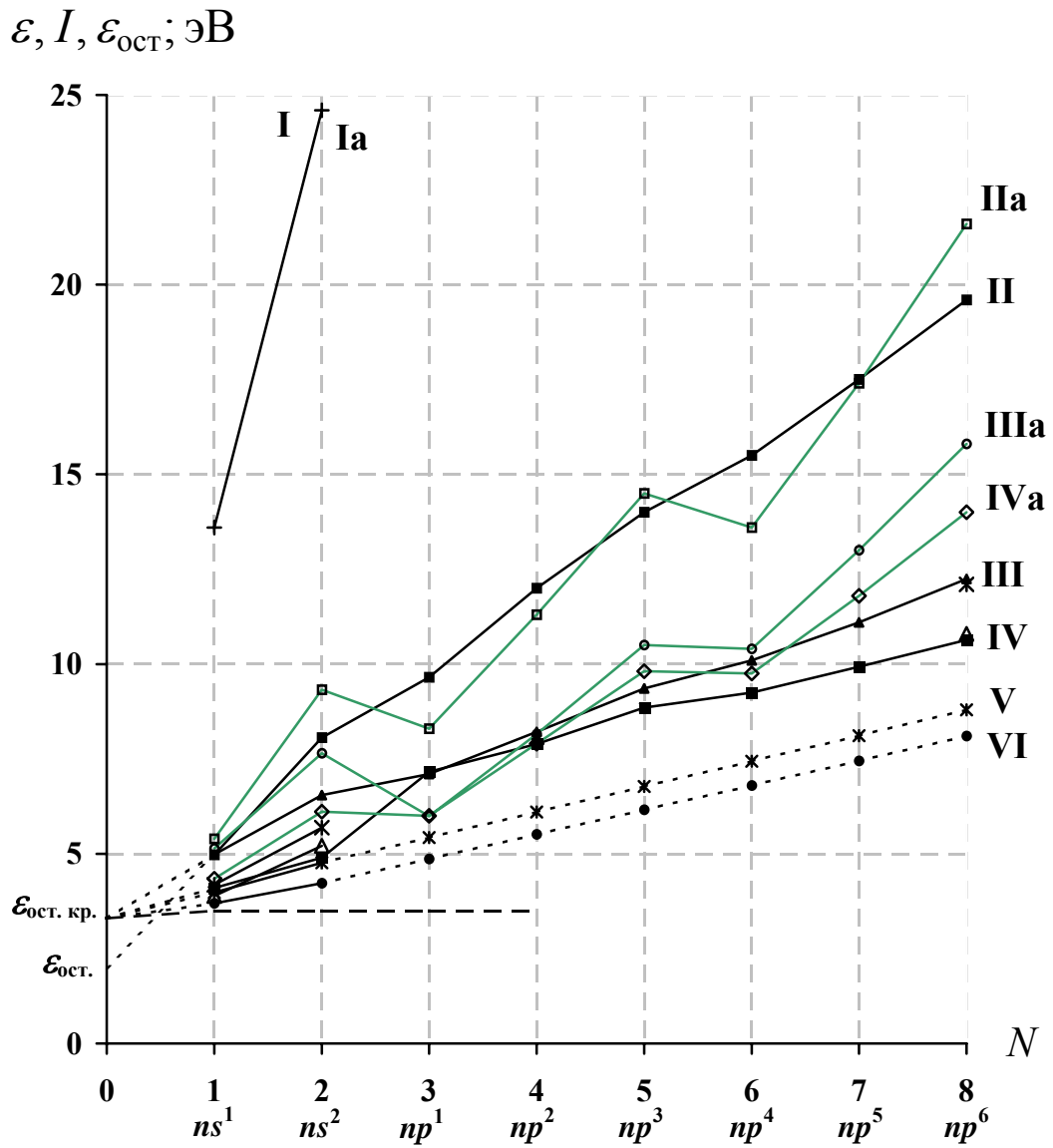


Рис. 3. Зависимости энергии связи ε (I-VI) и потенциала ионизации I (Ia-IVa) от порядкового номера N в разных периодах I-VI для ns - и np -элементов.

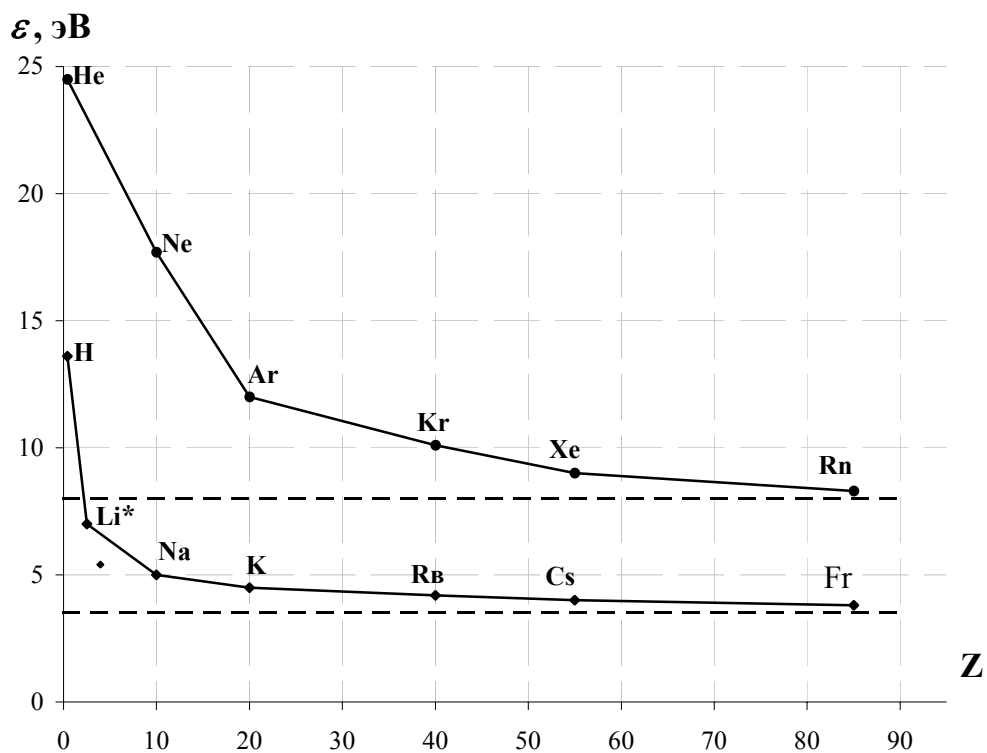


Рис. 4. Зависимости энергии связи и потенциала ионизации от порядкового номера элемента таблицы Д.И.Менделеева:

—●— 1 - для первой группы —●— 2 - для восьмой группы

Пунктиром показаны предельные уровни энергии, полученные путем экстраполяции этих зависимостей на $Z \rightarrow \infty$.

* Здесь для расчета энергии принята поляризуемость $\alpha = 12 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ по данным Парселл Э. «Электричество и магнетизм». – М.: Наука, с. 306.

Виральная теория деформационной поляризации

Потапов А. А. (alex_p@icc.ru)

Институт динамики систем и теории управления СО РАН

Поляризуемость представляет собой фундаментальное свойство микрочастиц, проявляющееся при упругой деформации их оболочек под действием электрических полей. Данное свойство микрочастиц предопределяет все физико-химические свойства веществ и материалов. При построении известных теорий деформационной поляризации обычно принимается модель континуальной сферы Лорентца. Согласно данной модели на выделенную молекулу действует эффективное поле $E_{\text{л}} = \frac{\varepsilon + 2}{3}E$, где E – напряженность внешнего электрического поля. При этом описание деформационной поляризации достигается с помощью уравнения Клаузиуса - Моссотти(К.-М.) [1-6]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha, \quad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, ρ – плотность вещества, α – поляризуемость молекул, M – относительная молекулярная масса.

Основным недостатком уравнения К.-М. является его относительно невысокая точность при описании деформационной поляризации даже в рамках одного класса молекулярных веществ. Ограниченность уравнения К.-М. является следствием нереалистичной модели непрерывной среды, лежащей в его основании.

В настоящей работе предлагается принципиально иной подход к описанию поляризационных явлений. Отличительной особенностью данного подхода является утверждение о том, что наряду с "обычной" поляризацией внешним электрическим полем всегда присутствует "внутренняя" самополяризация вещества, обусловленная действием сильных межмолекулярных полей. Результатом межмолекулярной самополяризации является индуцированный дипольный момент $p_i = \alpha E_a = 2qDa$, где q – эффективный заряд электронной оболочки молекулы, $2Da$ – смещение заряда q под действием молекулярных

полей E_a . Для характерных величин $q \approx 5 \cdot 10^{-10}$ ед. CGSq, $E_a \approx 10^5$ ед. CGSE, $\alpha \approx 10^{-23}$ см³, возмущение электронной оболочки равно $2Da = \frac{\alpha E_a}{q} \approx 2 \cdot 10^{-9}$ см, а относительные изменения радиуса a молекулы оказываются порядка $\frac{2Da}{a} \approx 10\%$. Если принять во внимание известное соотношение $\alpha = \kappa a^3$, то возмущению $\frac{2Da}{a} \approx 10\%$ будет соответствовать относительное изменение поляризуемости порядка $\frac{D\alpha}{\alpha} \approx 30\%$! Т.е. по сравнению с поляризуемостью свободной молекулы поляризуемость "сольватированной" молекулы увеличивается приблизительно на 30%. Такие радикальные изменения поляризуемости связаны с действием дисперсионных сил межмолекулярного притяжения, обеспечивающих саму возможность сцепления молекул между собой.

Подтверждением тому может служить вид потенциальной функции – зависимости энергии взаимодействия между молекулами от расстояния между ними, имеющей характерный минимум энергии в области равновесного состояния вещества. При больших расстояниях между молекулами их электронные оболочки находятся в невозмущенном состоянии. По мере сближения молекул начинают проявляться силы взаимного притяжения между молекулами, которые выступают одновременно как возмущающий электронные оболочки этих молекул фактор. В конденсированном состоянии вещества имеет место баланс сил притяжения и отталкивания между молекулами. Путем сжатия вещества можно скомпенсировать силы отталкивания и достичь квазисвободного состояния молекул, когда эффективная энергия взаимодействия между молекулами становится равной нулю. Это может означать, что между свободным и квазисвободным состояниями молекул их электронные оболочки находятся в возмущенном состоянии, проявляющемся в том, что их радиусы несколько превышают свои радиусы в невозмущенном состоянии. Т.е. у реальных веществ радиусы электронных оболочек составляющих их молекул всегда больше, чем у свободных (невзаимодействующих) молекул. Отсюда следует, что и поляризуемость

молекул реального вещества всегда больше поляризуемости идеального (в отсутствие взаимодействий) вещества.

Признание факта явления самополяризации молекул приводит к необходимости учета зависимости поляризуемости молекул от характера и интенсивности межмолекулярных взаимодействий (ММВ) при описании деформационной поляризации. Это означает, что энергия межмолекулярного взаимодействия должна входить в уравнения диэлектрической поляризуемости как параметр теории.

Исходным для нашего рассмотрения является уравнение диэлектрической поляризации для идеального состояния вещества [7]

$$\varepsilon_g - 1 = 4\pi N\alpha, \quad (2)$$

где ε_g – диэлектрическая проницаемость (ДП) гипотетического вещества, соответствующего его идеальному состоянию.

Это уравнение имеет такой же смысл, как и уравнение идеального состояния газа в термодинамике. Этим предполагается, что молекулы сохраняют неизменной свою индивидуальную электронную структуру и соответственно свою поляризуемость. Рассчитанные по (2) величины $\varepsilon_g - 1$ на основании данных "газовых" поляризуемостей α и для плотностей ρ , соответствующих плотностям реальных веществ, систематически занижены по сравнению с экспериментальными данными ε этих веществ. Естественно связать это различие с наличием сил молекулярных взаимодействий: уплотнение вещества приводит к уменьшению межмолекулярных расстояний и к соответствующему увеличению сил ММВ. Этот экспериментальный факт лежит в основе представлений о природе конденсированного состояния вещества. Данное положение является основой всесторонне апробированного термодинамического метода исследования ММВ – метода вириального разложения коэффициента сжимаемости в ряд по степеням плотности [8, 9]. Если принять это достаточно очевидное положение, то необходимо отказаться от постулата о константности поляризуемости молекул, который заложен в уравнении К.-М.. Надо заметить, что в уравнении (2) кроме поляризуемости нет других величин, от которых могли бы зависеть диэлектрические свойства вещества. Поэтому наблюдаемое в эксперименте различие в ε вполне логично

было бы связать с изменениями собственно поляризуемости молекул. Т.е. для описания плотных сред в уравнение (2) следовало бы внести поправку $D\alpha/\alpha$, которой бы учитывалось наличие ММВ, так что

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N\alpha(1 + D\alpha/\alpha) = 4\pi N\alpha Z_\varepsilon \quad (3)$$

Здесь величина $Z_\varepsilon = 1 + D\alpha/\alpha$ представляет так называемый диэлектрический коэффициент сжимаемости, который следует непосредственно из сравнения уравнений (2) и (3). Он также как и термодинамический коэффициент сжимаемости Z_p представляет собой меру межмолекулярных взаимодействий. Отклонения величины Z_ε от единицы может свидетельствовать о возмущении электронной оболочки молекул, а, следовательно, и об изменении ее поляризуемости.

Можно представить молекулу в виде совокупности жестко связанных между собой атомов с эффективным и характерным для нее размером a . Каждая молекула представляет собой источник флуктуирующего электрического поля E_a , которым оно оказывает поляризующее действие на свое ближайшее окружение. Тем самым молекулярные поля E_a совершают работу поляризации, равную $u_m = \frac{1}{2} p_{ia} E_a$. Ее смысл заключается в совершении работы по деформации $2(Da)$ электронной оболочки относительно почти неподвижного ядра (они имеют приблизительно одинаковые эффективные заряды $q_e \approx q_j$). Поэтому каждая молекула испытывает со стороны своих соседей всестороннее растяжение, и размеры молекулы во всех направлениях увеличиваются на $2Da$. В результате такой перекрестной поляризации нормально поверхности молекулы по всем направлениям возникают индуцированные дипольные моменты $p_{ia} = 2q_e Da$.

С другой стороны, стабильность и устойчивость атомов, входящих в состав молекулы, обеспечивается энергией связи электронов внешней оболочки с эффективным зарядом ядра каждого из атомов (равная потенциалу ионизации). Именно эта энергия противодействует деформации (эффекту самополяризации) молекул.

Найдем относительное возмущение электронной оболочки поляризующим полем как отношение энергии возмущения u_m к потенциалу ионизации. Для этой цели воспользуемся соотношением $I = \frac{u_k}{2}$ [10] между потенциалом ионизации I и энергией кулоновского притяжения $u_k = -q_y q_e / a$, где q_e и q_y – эффективные заряды электронной оболочки и ядра. В первом приближении

$$\frac{u_m}{I} = \frac{2u_m}{u_k} = \frac{p_{ia} E_a a}{q_y q_e} = \left(\frac{2Da}{a} \right)^2. \quad (4)$$

При выводе этого соотношения также учтены известные выражения $p_{ia} = \alpha E_a$ и $\alpha = a^3$, а также приняты приближения $q_e = q_y$ и $p_{ia} = 2q_e Da$.

Согласно (4), уплотнение среды приводит к увеличению размеров молекулы, что предполагает соответствующее увеличение ее поляризуемости. Связь между относительными изменениями величин α и a следует непосредственно из приведенного выше соотношения $\alpha = a^3$ (как результат его дифференцирования):

$$\frac{D\alpha}{\alpha} = 3 \frac{Da}{a}. \quad (5)$$

Подстановка величины $D\alpha/\alpha$ в (3) с учетом (4) и (5) приводит к вириальной форме уравнения диэлектрической поляризации в самом общем виде

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N \alpha_e \left(1 + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{u_m}{I}} \right). \quad (6)$$

Молекулярные взаимодействия по своей природе имеют кооперативный характер, и в растяжении электронной оболочки выделенной молекулы участвуют все окружающие ее молекулы. В молекулярных системах энергия ММВ в первом приближении определяется дисперсионной энергией u_d парного взаимодействия [11,12] и числом молекул, окружающих выделенную молекулу, так что

$$u_m = \eta u_d = -\frac{3\alpha^2 I \eta}{4r^6}, \quad (7)$$

где I – эффективный потенциал ионизации, r – расстояние между центрами взаимодействующих молекул, η – координационное число, определяющее кооперативный характер взаимодействия.

Подстановка величин u_m и I в (4) с учетом того, что молекулярный объем $V_m (=1/N)$ (объем, приходящийся на одну молекулу, равен элементарному объему r^3), приводит к уравнению диэлектрической поляризации

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N \alpha_e \left(1 + \frac{9\alpha_e N}{2} \right) = 4\pi N \alpha_e \left[1 + \frac{9(\varepsilon - 1)}{8\pi} \right], \quad (8a)$$

где подстрочный индекс у поляризуемости α_e отражает электронный характер поляризации.

Уравнение (8a) принимает более простой вид в записи через диэлектрическую восприимчивость χ

$$\frac{2\chi}{9\chi + 2} = \alpha_e N, \quad (8b)$$

где $\varepsilon - 1 = 4\pi\chi$.

Принятая при этом координация $\eta = 12$ (в предположении, что коэффициент упаковки максимален и равен $\xi = 0,78$) может служить оценкой верхней границы рассчитываемых по (8) величин. Известно, что максимальный коэффициент заполнения пространства шарами с одинаковым радиусом равен $\xi^* = 0,64$ [13]. Поэтому в действительности коэффициент η обычно меньше, чем принятое выше значение.

Рассчитываемые по уравнениям (1) и (8) величины $(\varepsilon - 1)$ дают достаточно близкие друг к другу результаты для большого числа недипольных веществ. Погрешность их определения находится в пределах погрешности измерения входящих в это уравнение величин. Уравнения К.-М. (1) и (8) отличаются поправками, которые, по сути, и в том и в другом случае являются поправками на ММВ. Действительно, для координационного числа, равного $\eta \approx 11$ (соответствующего условию равенства лорентцовской поправки, входящей в уравнение К.-М., и поправки на межмолекулярные взаимодействия по уравнению (8), т.е. при $\sqrt{\eta} = \left(\frac{16\pi}{9\sqrt{3}} \right)$) уравнение (8) переходит в (1). Т.о.,

удивительно высокая точность уравнения К.-М. теперь находит свое естественное объяснение; оно сводится к тому, что поправка Лорентца $\frac{\varepsilon + 2}{3}$ просто равна поправке на изменение поляризуемости молекул $\frac{D\alpha}{\alpha}$, обусловленное действием межмолекулярных взаимодействий. Поскольку характер межмолекулярных взаимодействий для класса недипольных веществ приблизительно одинаков и определяется дисперсионными силами взаимодействия, то и проявления их в широком диапазоне плотностей оказываются соответственно одинаковыми.

Однако погрешность уравнений (8) и К.-М. в ряде случаев резко возрастает (достигая, например, для йода десятков процентов). Причиной тому, очевидно, являются не учитываемые этими уравнениями других видов межмолекулярного взаимодействия. Характерно, что у молекул типа брома и йода энергия ковалентной связи значительно меньше, чем у других веществ, что, конечно же, должно приводить к существенному повышению роли ММВ в формировании атомной поляризации ковалентной связи. Чтобы учесть вклад атомной поляризации в результирующую диэлектрическую проницаемость (ДП) или показатель преломления (ПП), необходимо уточнить модель молекулы, в которой было принято приближение абсолютно жесткой связи между атомами. Реальные молекулы имеют конечную величину энергии ковалентной связи и более того, она меньше потенциала ионизации составляющих ее атомов. Поэтому атомы на линии связи имеют достаточно высокую податливость и обуславливают тем самым возникновение дополнительной атомной поляризации.

Различие в механизмах атомной и электронной поляризации проявляется в частотной дисперсии ДП или ПП. При этом более высокочастотной области соответствует электронная (более "быстрая") поляризация, а относительно низкочастотной области – атомная (менее "быстрая") поляризация. Это означает, что на оптических частотах вклад в ДП определяется сугубо электронной поляризацией. Обычно этот вклад выражают через ПП, так что согласно (8)

$$n^2 - 1 = 4\pi N\alpha_e \left[1 + \frac{9(n^2 - 1)}{8\pi} \right]. \quad (9)$$

Очевидно, что не учитываемая уравнением (8) разность $(\varepsilon - n^2)$ обусловлена процессами атомной поляризации. Ее отличительной особенностью является то, что она имеет явно выраженную направленность. Данное обстоятельство следует учесть при определении величины энергии дисперсионного взаимодействия. Т.е., поскольку атомную поляризацию формируют силы, действующие только в направлении оси молекулы, то энергия атомной поляризации должна составлять $\frac{1}{3}$ от общей энергии дисперсионного взаимодействия. Тогда в силу конечной величины энергии ковалентной связи и по аналогии с (7), энергию осевого растяжения молекулы можно записать в виде

$$u_{ma} = -\frac{3\alpha_a^2 u_p \eta}{4r^6 \cdot 3}, \quad (10)$$

где u_p – энергия диссоциации молекул, играющая роль потенциала ионизации, α_a – атомная поляризуемость. В этой же связи атомная поляризуемость обуславливает только продольную составляющую ДП. По аналогии с (8) при $\eta = 12$ имеем

$$\varepsilon_{\parallel} - n^2 = 4\pi N \alpha_a \left[1 + \frac{3\sqrt{3}(\varepsilon_{\parallel} - n^2)}{8\pi} \right]. \quad (11)$$

Здесь учтено то, что для гомоядерных молекул продольная составляющая показателя преломления в первом приближении равна средней величине показателя преломления. Чтобы учесть эту величину в уравнении (8), примем во внимание известное соотношение между среднестатистической поляризуемостью α и ее поперечной и продольной составляющими α_{\perp} и α_{\parallel}

$$\alpha = \frac{1}{3}(2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}) \quad (12)$$

Для гомоядерных молекул в первом приближении $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\parallel e} + \alpha_a$. Здесь величина α_a выступает в качестве поправки к продольной составляющей электронной поляризуемости $\alpha_{\parallel e}$. Кроме этого можно учесть соотношение $\varepsilon_{\parallel} - n^2 = 3(\varepsilon - n^2)$.

Тогда уравнение (8) с учетом поправки на атомную поляризацию принимает вид

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N \alpha_e \left[1 + \frac{9n^2 - 1}{2 \cdot 4\pi} \right] + \frac{4\pi N \alpha_a}{3} \left[1 + \frac{3\sqrt{3} \varepsilon_{\parallel} - n^2}{2 \cdot 4\pi} \right]. \quad (13)$$

Для всех гомоядерных молекул кроме брома и йода частотная дисперсия ДП невелика и величина $(\varepsilon_{\parallel} - n^2) \approx 0$ и для них уравнение (13) переходит в (8). Введение поправки на атомную поляризуемость брома и йода несколько подтягивает рассчитываемую величину ДП к экспериментальным данным, но отличие остается еще весьма значительным. Причину наблюдаемого несоответствия, по-видимому, следует связывать с недостаточностью, вводимой по (11) поправки. Действительно, в этой связи обращает на себя внимание тот факт, что энергия диссоциации йода не только наименьшая среди галогенов, но она соизмерима с энергией ММВ. В этом случае применение теории малых возмущений становится совершенно неприемлемым. Поэтому, допущение о независимости поляризуемости от поля E , принятое в исходном пункте нашего рассмотрения, следует уточнить. В общем случае поляризуемость является функцией напряженности электрического поля. Данное обстоятельство требует того, чтобы приближенное уравнение связи атомной поляризуемости с радиусом по (5) было заменено более точным соотношением

$$\frac{\alpha_{ав}}{\alpha_a} = \frac{a_g^3}{a^3}, \quad (14)$$

где $\alpha_{ав}$ – поляризуемость и α_g радиус выделенной молекулы, возмущенной своим ближайшим молекулярным окружением. Данное соотношение можно представить в виде: $1 + \alpha_{ал}/\alpha_a + \alpha_{анл}/\alpha_a = 1 + 3Da/a + 3(Da/a)^2 + (Da/a)^3$, где $\alpha_{ал}$ и $\alpha_{анл}$ – линейный и нелинейный вклады в атомную поляризуемость, $Da = (a_g - a)$ – изменение радиуса молекулы, обусловленное ее возмущением в результате взаимной межмолекулярной поляризации.

С учетом уравнения (14) и по аналогии с выводом уравнений (13) и (8) окончательно приходим к уравнению диэлектрической поляризации (V-теории) для веществ класса гомоядерных молекул

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N \alpha_e \left(1 + \frac{9}{2} y_n \right) + \frac{4\pi N \alpha_a}{3} \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{2} y_a \right)^3, \quad (15)$$

в котором первый член представляет электронный вклад $(n^2 - 1)$ в ДП, второй – атомный вклад $(\varepsilon - n^2)$; $y_n = \frac{n^2 - 1}{4\pi}$, $y_a = \frac{\varepsilon_{\parallel} - n^2}{4\pi}$.

Для "обычных" гомоядерных молекул с достаточно большими энергиями ковалентной связи нелинейная поляризуемость мала, поэтому уравнение (15) переходит в (14). Даже для брома нелинейный вклад атомной поляризуемости в ДП не превышает 0,01. Вклад от нелинейной атомной поляризации оказывается существенным только у йода. Для него получено неплохое согласие с экспериментом, что может служить подтверждением предлагаемой модели поляризации гомоядерных молекул. Принятую модель поляризации можно улучшать по мере уточнения экспериментальных данных.

Соотношение (14), принятое при выводе уравнения (15), можно использовать и для уточнения уравнения (8). Перепишем его в виде

$$\frac{\alpha_b}{\alpha_0} = \left(\frac{a_b}{a_0} \right)^3, \quad (16)$$

где подстрочные обозначения b и 0 означают возмущенное и невозмущенное состояние атома (или молекулы) соответственно. С учетом (4) и (5) это соотношение принимает следующий вид

$$\frac{a_b}{a_0} = 1 + \frac{Da}{a} = 1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{u_m}{I}}, \quad (17)$$

где $Da = a_b - a_0$.

С другой стороны, обращаясь к материальному уравнению $\chi = N\alpha$, имеем

$$\frac{\alpha_b}{\alpha_0} = \frac{\chi}{\chi_g} \quad (18)$$

Сравнение (16) и (18) дает

$$\frac{\chi}{\chi_g} = \left(1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{u_m}{I}} \right)^3. \quad (19)$$

Принимая $\eta = 12$, получаем аналогично (8)

$$\chi = \chi_g \left(1 + \frac{3}{2} \chi \right)^3, \quad (20a)$$

или в записи через диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon - 1 = (\varepsilon_g - 1) \left[1 + \frac{3}{8\pi} (\varepsilon - 1) \right]^3. \quad (20b)$$

Данное уравнение можно раскрыть, записывая его члены в порядке уменьшения их вклада в результирующую величину χ

$$\chi = \chi_g \left(1 + \frac{9}{2} \chi + \frac{27}{4} \chi^2 + \frac{27}{8} \chi^3 \right), \quad (21)$$

в котором первый член в скобках соответствует уравнению (8). Т.е. это уравнение согласуется с (8) и (20) только в области низких плотностей вещества, когда вторым и третьим членам в (21) можно пренебречь. При высоких плотностях уравнение (21) дает несколько завышенный результат. Такая ситуация возникает, очевидно, в связи с завышенной оценкой координационного числа $\eta = 12$. В этом случае следует учесть характерную для жидкостей пентагональную симметрию, а также меньшую чем у твердых тел плотность. Все это в совокупности приводит к фактическому снижению координационного числа коэффициента корреляции. Как нижнюю границу этой величины примем $\eta = 8$, тогда приходим к уравнению

$$\chi = \chi_g \left(1 + \sqrt{\frac{3}{2}} \chi \right)^3 = \chi_g \left(1 + 3\sqrt{\frac{3}{2}} \chi + \frac{9}{2} \chi^2 + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \chi^3 \right), \quad (22)$$

В таком виде уравнение (22) отражает нелинейный характер зависимости диэлектрической восприимчивости вещества от плотности. Данное обстоятельство существенным образом отличает данное уравнение от уравнения К.-М., в котором диэлектрическая функции К.-М. ϕ линейна по плотности.

С другой стороны, известно, что в поведении экспериментальных зависимостей ϕ от плотности наблюдаются экстремумы. Такое поведение функции К.-М. не находит в рамках известных теорий удовлетворительного объяснения. Вириальная теория поляризации (V-теория) объясняет эти зависимости $\phi(N)$ следующим образом. Уравнение (22) нелинейно по плотности N вещества, тогда как уравнение К.-М. представляет поправку на межмолекулярные взаимодействия только в линейном приближении, поэтому отклонение наблюдаемой величины $(\epsilon - 1)$ от гипотетически не зависящей от плотности величины $(\epsilon_g - 1)$ определяется поправкой $\left(1 + \frac{\epsilon - 1}{3} \right)$ (см. уравнение (1)). Согласно вириальному представлению поведение $\chi(N)$ описывается

уравнением (22), и поправка на взаимодействие здесь равна $\left[1 + \frac{3}{4\pi} \sqrt{\frac{3}{2}} (\varepsilon - 1) + \frac{9(\varepsilon - 1)^2}{2(4\pi)^2} + \dots\right]$ или $\left[1 + 0,29(\varepsilon - 1) + 0,028(\varepsilon - 1)^2 + \dots\right]$, а в уравнении (21) она равна $\left[1 + 0,36(\varepsilon - 1) + 0,043(\varepsilon - 1)^2 + \dots\right]$.

Поэтому экспериментальные зависимости $\phi(N)$ фактически отражают разность между действительным поведением $(\varepsilon - 1)$ от N и приближенным в линейной аппроксимации $(\varepsilon - 1)$ по К.-М. Если принять уравнение (22) как точное, то разность между данными по (22) и (8) в зависимости от плотности будет иметь характерный вид с максимумом. Действительно, в области низких плотностей, когда нелинейным вкладом в (22) можно пренебречь, знак крутизны зависимости $(\varepsilon - 1)$ от N будет определяться бóльшим коэффициентом 0,33 в (1) по сравнению с коэффициентом 0,29 в уравнении (22). По мере увеличения плотности роль нелинейного вклада повышается и при некоторой плотности скорости изменения поправок по (22) и (1) сравниваются, и функция $(\varepsilon - \varepsilon_{\text{К.-М.}})$ достигает максимума. Далее нелинейный вклад становится преобладающим и при относительно больших плотностях вещества они сравниваются (в данном случае при $\varepsilon - 1 \approx 1$); потому в этой области плотностей уравнение К.-М. имеет относительно небольшую погрешность описания. При дальнейшем увеличении плотности быстрый рост нелинейного члена в (22) обуславливает быстро спадающий характер зависимости $(\varepsilon - \varepsilon_{\text{К.-М.}})$ от N . Если коэффициент при линейном члене выше, чем 0,33 (так в уравнении (21) он равен 0,36), то наблюдаемая разность $(\varepsilon - \varepsilon_{\text{К.-М.}})$ остается во всей области плотностей положительной, хотя за счет разной скорости изменения поправок по (21) и (1) у этой зависимости будет наблюдаться характерный провал в области средних плотностей.

Приведенные примеры иллюстрируют тот факт, что дальнейшее повышение точности уравнения поляризации должно идти по пути учета атомно-молекулярной структуры вещества. Трудности продвижения по этому пути связаны с неопределенностью знания структуры исходных элементов – атомов и молекул, в первую очередь, их орбитальных радиусов, а также с неопределенностью знания надатомной и надмолекулярной структуры,

выражаемой, например, через координационное число или корреляционный коэффициент. Т.е. для построения универсального и "абсолютного" уравнения диэлектрической поляризации, оно должно включать в себя структурные параметры атомов и молекул и параметры межатомного или межмолекулярного взаимодействия. Принятые при выводе уравнений (21) и (22) координационные числа η , равные 8 и 12, по-видимому, задают естественные границы возможных вариаций структур недипольных пространственно изотропных веществ.

Запишем уравнение диэлектрической поляризации для молекулярных систем с электронной поляризацией и координационным числом η в общем виде

$$\chi = \chi_g \left(1 + \frac{\sqrt{3\eta}}{4} \chi \right)^3 = \chi_g \left(1 + \frac{3\sqrt{3\eta}}{4} \chi + \frac{9\eta}{16} \chi^2 + \frac{3\sqrt{3}}{64} \eta^{3/2} \chi^3 \right) \quad (23a)$$

или

$$\begin{aligned} \varepsilon - 1 &= (\varepsilon_g - 1) \left(1 + \frac{\sqrt{3\eta}}{16\pi} (\varepsilon - 1) \right)^3 = \\ &= (\varepsilon_g - 1) \left(1 + \frac{3\sqrt{3\eta}}{16\pi} (\varepsilon - 1) + \frac{9\eta(\varepsilon - 1)^2}{256\pi^2} + \frac{3\sqrt{3\eta}^{3/2}(\varepsilon - 1)^3}{4096\pi^3} \right) \end{aligned} \quad (23b)$$

При наличии в системе атомной поляризации (наряду с электронной поляризацией), ее следует учесть введением поправок, подобно тому, как это было сделано при выводе уравнения (15).

Т.о., в рамках вириального подхода к анализу явления диэлектрической поляризации удастся дать объяснение всей совокупности экспериментальных данных. Данный подход открывает путь для последовательного уточнения уравнения диэлектрической поляризации. Предложенная модель упруго деформируемой электронной оболочки максимально приближена к свойствам реальных атомов и молекул. В основании теории поляризации положена общепризнанная концепция межатомного и/или межмолекулярного взаимодействия, что позволяет согласовать исследования в области диэлектрической поляризации в русле междисциплинарных исследований конденсированного состояния вещества.

Литература

1. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. –251 с.
2. Койков С.Н. Физика поляризации. – М.: Изд-во Ленингр. политехн. ин-та, 1974. –164 с.
3. Браун В. Диэлектрики. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. –326 с.
4. Сканапи Г.И. Физика диэлектриков. – Л.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1949. –500 с.
5. Богородицкий Н.П. и др. Теория диэлектриков. – М.–Л.: Энергия, 1965, - 344 с.
6. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. – Киев: Вища шк., 1980. –400 с.
7. Потапов А.А. Диэлектрический метод исследования вещества. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. –256 с.
8. Мейсон Э. Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. – М.: Мир, 1972. – 280 с.
9. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика от тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002. –461 с.
10. Иванов Б.Н. Законы физики. – М.: Высш. шк., 1986. –335 с.
11. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982. –312 с.
12. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: – М.: Мир, 1989. – 276 с.
13. Наберухин Ю.И. Структурные модели жидкостей. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 1981. –83 с.