

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 $1/3$ 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. Сканави 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.