

Дискуссионная рубрика

Регистрационный код публикации: 14-37-1-124

Тематический раздел: Теоретические исследования.

Подраздел: Теория строения вещества.

Редакционный комментарий: Публикуемая статья является дискуссионной в силу нетрадиционного, а именно классического подхода к описанию природы электронного строения вещества, в частности ионных кристаллов. Необычность представлений новой теории о природе ковалентной и ионной связи, базирующейся на модели электронного кольца на оси молекулы, с первого взгляда вызывает недоумение. Тем не менее, углубленное прочтение материала позволяет прийти к выводу, что авторская интерпретация может являться, как минимум удобным приближением, позволяющим осуществлять, как ни странно, корректное описание свойств, в частности, диэлектрической проницаемости ионных кристаллов. Рецензенты статьи считают, что новый взгляд автора на казалось бы академически незыблемые основы теории строения вещества позволяет инициировать научную дискуссию на эту тему, что может привести к неожиданным результатам в фундаментальном мировоззрении.

Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно

действующей интернет-конференции "Бутлеровские чтения". <http://butlerov.com/readings/>

УДК 538.91. Поступила в редакцию 12 марта 2014 г.

Молекулярное строение ионных кристаллов

© Потапов Алексей Алексеевич

E-mail: aleksey.potapov.icc@gmail.com

Ключевые слова: ионные кристаллы, диэлектрическая поляризация, молекулярная модель.

Аннотация

Обсуждается проблема описания так называемых ионных кристаллов, исходя из новых представлений о природе ковалентной связи в соответствии с моделью кольца на оси молекулы. Дается обоснование молекулярного строения "ионных" кристаллов. Получены уравнения диэлектрической поляризации, устанавливающие связь диэлектрической проницаемости с упругой ориентационной и ионной внутримолекулярной поляризуемостями, которые собственно и отвечают за механизм поляризации кристаллов.

Введение

Ионные системы образуются в результате взаимодействия разных атомов, преимущественно атомов, принадлежащих крайним группам таблицы Менделеева. Атомы металлов (Me) имеют высокие поляризуемости и низкие энергии ионизации $\mathcal{E}_n$; галогены (Hal), наоборот, относительно небольшие поляризуемости и относительно большие энергии ионизации. Современные представления о природе электронного строения ионных кристаллов основываются на предположении о том, что в процессе кристаллизации атомы Me диссоциируют, образуя катионы Me^+ , и передают свои валентные электроны атомам Hal , образуя анионы Hal^- . Эти катионы и анионы выступают в роли структурообразующих элементов ионных кристаллов $MeHal$, так что ионная система представляет решетку, в узлах которой расположены квазиточечные заряды. Для такого рода структур применим метод вычисления сумм, разработанный О. Маделунгом [1, 2], согласно которому полная энергия взаимодействия выделенного иона со своим окружением представляет собой сумму по всем точечным зарядам. Рассчитываемые таким образом энергии u ионных кристаллов неплохо (с погрешностью на уровне 10%) согласуются с экспериментальными данными. Введение соответствующих поправок позволяет улучшить такого рода расчеты. Данное обстоятельство оказалось решающим в закреплении в кристаллохимии представлений об анион-катионном строении ионных кристаллов.

Однако такая упрощенная модель имеет ряд существенных недостатков, главным из которых является приближение точечных, статических зарядов [1, 3]. Дело в том, что радиусы ионов соизмеримы с межионными расстояниями, поэтому характер межионных взаимодействий существенно отличается от характера взаимодействий гипотетических точечных зарядов. Недостатки модели стали очевидными при анализе карт распределения электронной плотности, которые выявили факт несферичности ионов щелочногалогенидных кристаллов, а также присутствие конечной электронной плотности между ионами [4, с.84]. Что касается распределения зарядов, то возникает принципиальное возражение – данная модель не удовлетворяет основополагающей теореме Ирншоу, которая гласит о том, что система статических зарядов не может быть устойчивой. Имеются и другие возражения в отношении физического смысла модели ионной связи [1, 3].

Ионные кристаллы относятся к классу диэлектриков, и их описание достигается с применением уравнений диэлектрической поляризации [1-3]. Анализ уравнений поляризации и принятого в их основании подхода [3] показывает, что их следует рассматривать как некоторое феноменологическое приближение, не имеющее строгого обоснования. Проблемы диэлектрической поляризации ионных систем, по сути, являются следствием незавершенности общей теории межатомных и межмолекулярных взаимодействий [3].

Примером диэлектрического описания ионных кристаллов может служить формула Сцигетти, получившая широкое распространение на практике [3],

$$\varepsilon - \varepsilon_{\infty} = \left(\frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi q^2 N}{\omega_T^2 M}, \quad (1)$$

где q – эффективный заряд иона, N – молекулярная плотность, M – приведенная масса, ω_T – константа поперечных колебаний, ε_{∞} – диэлектрическая проницаемость на оптических частотах, $\varepsilon_{\infty} = n^2$, где n – показатель преломления. Здесь предполагается, что введение в (1) эффективного заряда учитывает неполноту ионной связи из-за присутствия некоторой доли ковалентной связи.

Для согласования диэлектрического описания ионных кристаллов с экспериментом в исходное уравнение (1) вводятся две специфические поправки – поправка на поле Лорентца $\left(\frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{3} \right)^2$ и поправка на заряды ионов в составе кристалла. В работе [3] показана физическая несостоятельность поправки Лорентца, в том числе и в приложении к ионным кристаллам. Основное возражение против данной поправки сводится к тому, что характер колебаний ионов в первом (точечном) приближении определяется их зарядами и не зависит от поляризуемости самих ионов, а соответственно и от показателя преломления (который обусловлен поляризуемостью ионов). Введение в (1) эффективного заряда q физически не обосновано и, по сути, служит подгоночным параметром. Таким образом, некорректное теоретическое описание ионных систем подтверждает несостоятельность принятой в исходном пункте модели ионного строения "ионных" кристаллов.

Результаты и их обсуждение

Автором предложена логически последовательная и физически обоснованная модель молекулярного строения "ионных" систем [5]. Атомы галогенов и щелочных металлов, находясь в газовой фазе, стремятся перейти в связанное молекулярное состояние. В процессе конденсации молекулы в твердом состоянии сохраняют свою индивидуальность, то есть не диссоциируют и не ионизируются. Подтверждением тому может служить наличие устойчивых структур, типа димеров Hal_2Me_2 , тримеров Hal_3Me_3 , тетрамеров Hal_4Me_4 и так далее. Таким образом, есть все основания для утверждения, что структурными элементами ионных кристаллов выступают не ионы, как это принято полагать в существующих теориях, а двухатомные молекулы.

Молекулы галогенидов щелочных металлов $MeHal$ в модели кольца на оси молекулы [6, 7] представляют ковалентно связанные между собой катионы атомов галогена Hal^+ и щелочного металла Me^+ . Ковалентная связь образуется в результате переноса валентных электронов атомов Hal и Me и их обобществления на молекулярной орбите. Плоскость орбиты располагается между катионами атомов металла и галогена перпендикулярно линии связи между катионами. Устойчивость молекул обеспечивает баланс кулоновских сил притяжения между электронами молекулярной орбиты с каждым из катионов, с одной стороны, и сил взаимного отталкивания катионов, – с другой. Механизм образования ковалентной связи молекул $MeHal$ такой же, как и у гомоатомных двухэлектронных молекул (типа молекул водорода, азота, кислорода) [6, 8].

Отличие лишь в том, что молекулярная орбита находится не посередине как у молекул из одинаковых атомов, а смещена в сторону катиона Hal^+ . Этим объясняется наличие у молекул $MeHal$ дипольного момента. Вместе с этим, электроны на молекулярной круговой

орбите делокализованы (радиус молекулярной орбиты намного превышает радиусы катионов) и, находясь между катионами Hal^+ и Me^+ , предопределяют тем самым максимум в распределении электронной плотности в молекулах. Такое электронное строение молекул $MeHal$ создает необходимые условия для образования молекулярного строения "ионных" кристаллов, структурными единицами (строительными элементами) которых выступают двухатомные молекулы.

В молекулярной модели вещества "ионные" кристаллы представляют пространственную решетку, узлы которой составляют молекулы. Молекулярные двухэлектронные орбиты точно совмещены с узлами решетки. Формирование кристаллической структуры обязано направленным электростатическим силам взаимодействия между зарядами остовов атомов, образующих молекулы, с одной стороны, и зарядами электронов на молекулярных орбитах, – с другой [2, 6]. В этом отношении "ионные" кристаллы напоминают молекулярные кристаллы, типа азота, кислорода, галогенов и так далее, у которых узлами решетки выступают двухатомные молекулы N_2 , O_2 , Hal_2 соответственно [8]. Также как и ионные кристаллы, они образуют строго упорядоченные структуры, а различие между структурными типами кристаллов объясняется электронной конфигурацией молекул и в первую очередь наличием дипольного момента у узловых молекул (как у молекул ионных кристаллов) или их отсутствием (как у молекулярных кристаллов). В обоих случаях формирование кристаллической решетки осуществляется благодаря межмолекулярным взаимодействиям, имеющим невалентную электростатическую природу.

Наличие у молекул дипольного момента приводит к тому, что соседние молекулы стремятся принять по отношению друг другу антипараллельную ориентацию $\uparrow\downarrow$. При такой ориентации молекул энергия диполь-дипольного притяжения достигает максимума, что дает существенный вклад в результирующую энергию межмолекулярных взаимодействий. Этим объясняется тот факт, что энергия связи "ионных" кристаллов намного больше, чем у молекулярных кристаллов. Наблюдаемое различие чисто количественное и не затрагивает их единой молекулярной основы.

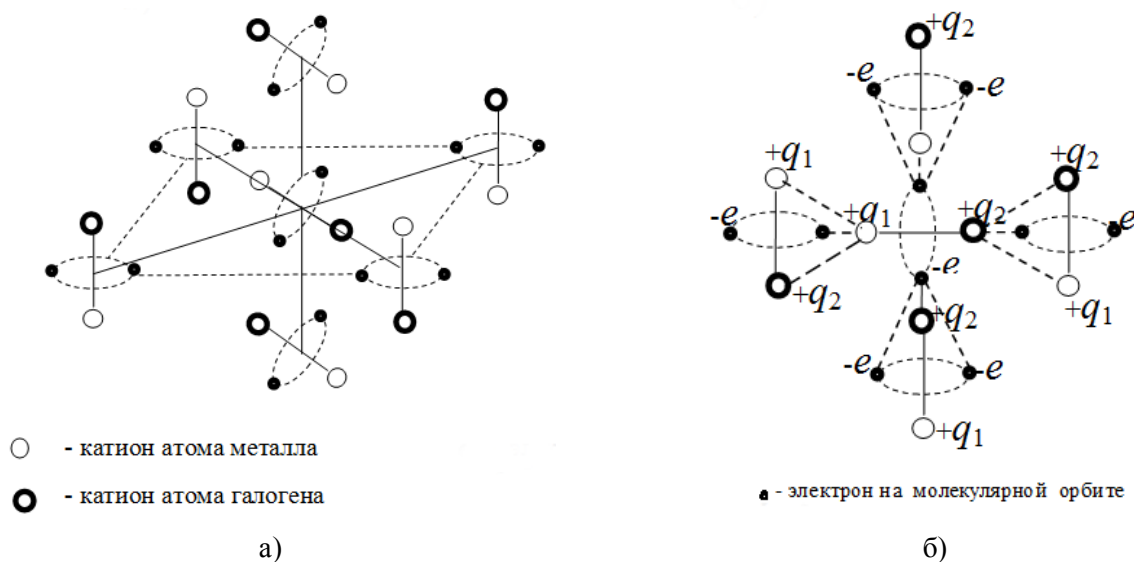


Рис. 1. Схематическое изображение распределения зарядов "ионных" кристаллов в молекулярной модели: а) фрагмент структуры ОЦК- решетки; б)фрагмент с предполагаемым расположением зарядов катионов ($+q_1$, $+q_2$) и электронов ($-e$) на молекулярной орбите (показаны пунктирными линиями)

Для иллюстрации характера распределения электронной плотности на рис. 1 приведен фрагмент структуры ионного кристалла (1а), узлы решетки которого образованы молекулами $MeHal$ (1б). Каждая из молекул представляют собой кольцо (показаны пунктиром) на оси молекулы. Особенность двухатомных молекул (кружками показаны остовы атомов) в том, что их круговые двухэлектронные (электроны показаны точками) круговые орбиты создают объемное распределение электронной плотности в кристалле. По отношению друг другу двухэлектронные орбиты локализованы на молекулярных связях и не перекрываются, чем объясняется характерная для "ионных" кристаллов предельно низкая проводимость.

Устойчивость "ионных" кристаллов обеспечивается благодаря балансу сил электростатических взаимодействий между молекулами. Характер взаимодействий можно пояснить на фрагменте структуры кристалла, который приведен на рис. 1б и рис. 2.

С учетом симметричного распределения молекул в кристалле и взаимно перпендикулярного расположения их дипольных моментов, можно в первом приближении записать уравнение баланса парных взаимодействий

$$u = -\frac{q_{cl}q_e}{l_1} + \frac{2p_1p_2\cos\varphi}{l_2^3}, \quad (2)$$

где первое слагаемое представляет энергию взаимного притяжения эффективных зарядов одного из катионов q_1 и электронов q_e на молекулярной орбите, находящихся на расстоянии l_1 ; второе слагаемое в (2) представляет энергию взаимного отталкивания локальных дипольных моментов $p_{\pi 1}$ и $p_{\pi 2}$, принадлежащих разным молекулам как показано на рис. 2, φ – угол между направлениями диполей p_1 и p_2 .

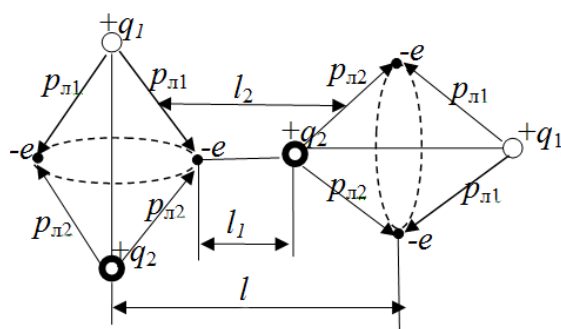


Рис. 2. Схематическое изображение молекул модели парного взаимодействия по (2)

относительно большими величинами зарядов катионов атомов металлов и галогенов, которые в свою очередь обусловлены относительно большими константами экранирования [10]. Одним из проявлений межмолекулярных взаимодействий является факт снижения колебательных частот молекул в свободном состоянии от порядка 10^2 - 10^3 см^{-1} [12] до 30-300 см^{-1} – в кристаллическом состоянии.

Модель молекулярного строения ионных кристаллов согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Рефлексы, получаемые рентгеновским методом, соответствуют максимумам в распределении электронной плотности кристалла, которым в предлагаемой модели соответствуют двухэлектронные молекулярные орбиты, являющимися узлами кристаллической решетки. Молекулярная модель "ионных" кристаллов позволяет объяснить их наблюдаемые свойства.

В основе нашего описания "ионных" кристаллов принят тот факт, что узловые молекулы имеют дипольный момент $p_0 = qr$, где q – эффективный заряд, образованный связанными зарядами остовов-катионов и электронов на молекулярной орбите, r – эффективное расстояние между ними. Молекулы жестко закреплены в узлах кристаллической решетки, но сохраняют относительную свободу вращения на относительно небольшие углы. Во внешнем электромагнитном поле $E_0 \exp(-i\omega t)$ дипольные моменты молекул испытывают упругое смещение, ориентируясь по полю E , так что проекция дипольного момента на направление электрического поля E определяется соотношением [3] $p = \alpha_d E$, где α_d – угловая дипольная поляризуемость.

Физический смысл этого соотношения заключается в том, что внешнее поле E , преодолевая силы внутренних межмолекулярных полей, стремится повернуть диполь на некоторый (небольшой) угол φ , соответствующий балансу внешних и внутренних сил, действующих на дипольную молекулу, так что [9].

$$p = \frac{p_0^2 \sin^2 \theta}{u}, \quad (3)$$

где θ – угол между направлениями E поля и диполя молекулы,
 u – энергия квазиупругой силы.

Для оценки ожидаемой величины диэлектрической проницаемости можно воспользоваться стандартным уравнением диэлектрической поляризации с учетом упругого характера поляризации [3, 9].

$$\varepsilon - n^2 = \frac{4\pi N p^2}{2u}, \quad (4)$$

где N – молекулярная плотность, M – приведенная масса молекулы, p – дипольный момент молекулы, u – эффективная энергия межмолекулярных взаимодействий.

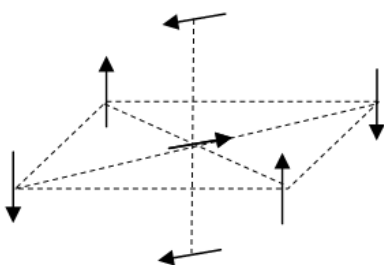


Рис. 3. Схематическое изображение взаимной ориентации молекул в ОЦК-решетке. Стрелками показаны дипольные моменты молекул, принадлежащим двум разным подсистемам.

При выводе формулы (4) были учтены два важных обстоятельства: 1) структура кристалла состоит из двух подсистем молекул, имеющих близкую к взаимно перпендикулярной ориентации, и 2) энергия u представляет собой эффективную энергию взаимно перпендикулярных дипольных моментов, закрепленных в узлах решетки под углом θ по отношению к направлению электрического поля связи выделенной молекулы с ее ближним окружением, равную в первом приближении свободной энергии (энергии Гельмгольца) образования кристалла (поскольку его структурными элементами являются двухатомные молекулы) [11]. Суммарный дипольный момент в числителе формулы (4) определяется как

$$\frac{N}{2} p_0^2 \sin^2 \theta + \frac{N}{2} p_0^2 \sin^2 \left(\theta + \frac{\pi}{2} \right) = \frac{N}{2} p_0^2 (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) = \frac{N p^2}{2},$$

где p_0 – дипольный момент молекулы, θ – угол между направлением диполей одной половины молекул по отношению к направлению электрического поля E , $\theta + \frac{\pi}{2}$ – угол между направлением диполей второй половины молекул по отношению к направлению электрического поля E .

Коэффициент 2 в знаменателе формулы (4) учитывает взаимодействие между дипольными моментами, относящимися к разным подсистемам (рис. 3).

Рассчитанные по (4) величины $(\varepsilon - n^2)$ приведены в таблице. Здесь же для сравнения приведены экспериментальные данные. Очевидно, что дипольный вклад в $(\varepsilon - n^2)$ систематически занижен по отношению к экспериментальным данным. Кроме того, дипольная составляющая диэлектрической проницаемости по (4) не отражает наблюдаемую в эксперименте дисперсию ε в инфракрасной области частот.

Для объяснения частотного поведения "ионных" кристаллов можно обратиться к классической модели гармонического осциллятора. В данной модели предполагается, что в электрическом поле $E_0 \exp(-i\omega t)$ заряды микрочастиц на связи с массой M смещаются на малую величину x относительно равновесного положения в соответствии с гармоническим законом $r = r_0 \exp(-i\omega t)$. Уравнение движения зарядов на ковалентной связи в соответствии с моделью гармонического осциллятора имеет вид [3, 13].

$$M\ddot{r} + kr + qE_0 \exp(-i\omega t) = 0, \quad (5)$$

где k – коэффициент квазиупругой силы. В уравнении (5) первый член отражает инерционный вклад силы, второй – квазиупругий и третий – силу, действующую со стороны электрического поля.

Решение уравнения (5) имеет вид

$$r = -\frac{qE_0}{M(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (6)$$

Здесь величина q представляет эффективный заряд, который формируется совокупностью зарядов катионов Hal^+ , Me^+ и электронов на молекулярной орбите.

Таблица. Рассчитанные и экспериментальные данные $(\varepsilon - n^2)$ ряда галогенидов щелочных металлов

Кристалл	$N, \text{см}^{-3}$	p, D [10]	$u, \text{эВ}$ [11]	$(\varepsilon - n^2),$ эксперимент [3]	$(\varepsilon - n^2),$ по (4)	$\omega_0,$ рад/с	$\sigma,$ Me/Hal	$(\varepsilon - n^2)$ по (10)	$(\varepsilon - n^2)$ по (11)
LiF	5.3	6.3	6.0	7.0	1.4	5.7	1.58/1.11	5.4	6.8
LiCl	2.94	7.1	3.9	8.5	2.1	3.7	1.58/0.68	5.6	7.7
LiBr	2.4	7.23	3.4	9.9	1.1	3.25	1.58/0.62	5.8	6.9
LiI	1.82	7.43	2.8	12.9	1.1	2.7	1.58/0.53	8.3	9.4
NaF	3.67	8.12	5.6	3.4-4.3	1.4	4.6	1.51/1.11	3.8	5.2
NaCl	2.25	8.97	3.9	3.2-3.6	1.8	3.1	1.51/0.68	2.5	4.3
NaBr	1.87	9.09	3.6	3.8	1.7	2.55	1.51/0.62	2.3	4.0
NaI	1.47	9.21	2.4	3.9-4.4	2.0	2.2	1.51/0.53	2.1	4.7
KCl	1.59	10.2	4.2	2.5-2.7	1.5	2.65	1.28/0.68	2.0	3.5
RbF	1.68	8.51	5.4	4.5-4.6	0.9	3.0	1.23/1.11	2.4	3.3
RbCl	1.38	10.5	4.2	2.6-2.7	1.4	2.2	1.23/0.68	1.2	2.6
RbBr	1.22	10.9	3.9	2.4-2.5	1.4	1.7	1.23/0.62	1.6	3.0
RbI	0.98	11.5	3.4	2.3	1.5	1.4	1.23/0.53	1.4	2.9

Индукцированный полем E дипольный момент $p = -qr$ следует за изменением напряженности поля

$$p = p_0 \exp(-i\omega t) = \frac{q^2 E_0}{M(\omega_0^2 - \omega^2)} \exp(-i\omega t). \quad (7)$$

В соответствии с определением индуцированного дипольного момента имеем

$$p = \alpha_d E_0 \exp(-i\omega t), \quad (8)$$

Сравнивая (7) и (8), получаем выражение для упругой поляризуемости, обусловливаемой смещением катионов относительно центра масс молекулы,

$$\alpha_d = \frac{q^2}{M(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (9)$$

Эффективный заряд определяется зарядами обоих катионов, поэтому его можно представить в виде $q = \sqrt{q_{Me} q_{Hal}}$. Упругая поляризуемость вносит свой независимый вклад в диэлектрическую проницаемость, так что

$$\varepsilon - n^2 = \frac{4\pi N q_{Me} q_{Hal}}{M(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (10)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость вещества, n – показатель преломления вещества, N – молекулярная плотность, q_{Me} и q_{Hal} – эффективные заряды катионов металла и галогена, соответственно; ω_0 – резонансная частота колебаний катионов на связи, ω – частота колебаний внешнего электрического поля, M – приведенная масса остовов-катионов на оси молекулы.

Это уравнение похоже на уравнение диэлектрической поляризации, полученное М. Борном, хотя, по сути, оно принципиально отличается от него. Теория Борна построена на модели упругого смещения разноименных ионов предполагаемой решетки кристалла, а при составлении уравнения (10) принята модель связевой поляризуемости молекул, создаваемой упругим характером ковалентной связи. Действительно, наличие у молекул дипольного момента делает тепловые внутримолекулярные колебания остовов-катионов наблюдаемыми в оптическом эксперименте. Можно утверждать, что наблюдаемые в инфракрасной области частот резонансы ω_0 , характерные для "ионных" кристаллов, имеют сугубо колебательную природу.

При расчете $(\varepsilon - n^2)$ по (10) также были учтены величины эффективных зарядов $q_{Me} = e\sqrt{\sigma_{Me}}$ и $q_{Hal} = e\sqrt{\sigma_{Hal}}$, где σ_{Me} и σ_{Hal} – константы экранирования атомов металла и галоген, соответственно [13]. Рассчитанные по (10) величины приведены в таблице.

Результирующая величина $(\varepsilon - n^2)$ определяется суммой ориентационного и поляризационного вкладов

$$\varepsilon - n^2 = \frac{4\pi N p^2}{2u} + \frac{4\pi N q_{Me} q_{Hal}}{M(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (11)$$

Если принять во внимание достаточно большую погрешность определения входящих в (10) величин, а также разброс экспериментальных данных $(\varepsilon - n^2)$, то согласие рассчитанных величин $(\varepsilon - n^2)$ с экспериментом для большинства кристаллов можно считать неплохим. Понятно, что для улучшения расчетов в формулу (10) необходимо ввести соответствующие поправки на межмолекулярные взаимодействия.

В целом уравнение (11) правильно передает физический смысл модели молекулярного строения ионных кристаллов. Решеточный вклад в диэлектрическую проницаемость вносит не межионная поляризация, как это трактуют известные теории ионных кристаллов, а обычная ориентационная поляризация дипольных молекул совместно с атомной поляризацией этих молекул, находящихся в узлах кристаллической решетки. При этом в уравнении (11), в отличие от уравнений типа (1), отсутствуют подгоночные параметры.

Выводы

1. Показано, что "ионные" кристаллы имеют молекулярное строение. В основе модели молекулярного строения ионных кристаллов лежит гипотеза, которая заключается в том, что структурными единицами вещества выступают исходные двухатомные молекулы. Именно молекулы являются строительными элементами "ионных" кристаллов. Ионные структуры представляют кристаллическую решетку, узлами которой выступают молекулы, а их молекулярные двухэлектронные орбиты точно соответствуют центрам узлов решетки. Формирование кристаллической структуры обязано направленным силам, имеющим электростатическую природу взаимодействий, и действующим между зарядами остовов атомов, образующих молекулы, с одной стороны, и зарядами электронов на молекулярных орбитах, – с другой. Настоящие исследования подтверждают вывод о том, что ионной связи как таковой в природе нет.
2. Установлено, что наблюдаемая в эксперименте дисперсия диэлектрической проницаемости в инфракрасном диапазоне частот имеет "обычную" внутримолекулярную колебательную природу.

Литература

- [1] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир. 1979. Т.1. 400с.
- [2] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. 702с.
- [3] Потапов А.А. Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука. 2004. 511с.
- [4] Гринвуд Н. Химия элементов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. Т.1. 607с.
- [5] Потапов А.А. Свидетельство на физическую модель "Молекулярное строение ионных кристаллов". Регистрационный № А1В045 от 25.02.2014 в каталоге регистрации приоритета авторских прав на общедоступном сайте WWW.a-priority.ru.
- [6] Потапов А.А. Природа и механизмы связывания атомов. М.: РИОР: ИНФРА-М. 2013. 295с.
- [7] Потапов А.А. Природа и механизм образования ковалентной связи. Бутлеровские сообщения. 2012. Т.32. №10. С.1-17.
- [8] Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука. 1979. 184с.
- [9] Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа. 1980. 400с.
- [10] Холанд А. Молекулы и модели. М.: УРСС: КРАСАНД. 2011. 384с.
- [11] Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. Мир. 1982. Т.2. 620с.
- [12] Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. В 2-х ч. М.: Мир. 1984. 408с., 369с.
- [13] Потапов А.А. Ренессанс классического атома. М.: Издат. дом «Наука». 2011. 444с.; Ренессанс классического атома. Физические основы электронного строения атомов. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 444с.