

Р. Фейнман говорил: «Предположим, что имеются две теории А и В, совершенно различные с психологической точки зрения, построенные на совершенно разных принципах и т.д., но такие, что все вытекающие из них следствия в точности одинаковы и совпадают с экспериментом <...> зададим себе вопрос, на каком основании мы отдадим предпочтение одной из них? Наука этого не знает, <...> и не существует научного метода выяснения, какая из них верна»[9]. Доказано, что в работе «Электромагнитные явления в системах движущихся со скоростью, меньшей скорости света» (1904) Лоренц не просто вплотную подошел к теории относительности, но создал (пусть в неосознанном виде) один из вариантов СТО [10].

6. Заключение

Подведем итог.

Любая естественнонаучная дисциплина может рассматриваться как своеобразный искусственный язык, отличающийся от естественного языка большей однозначностью понятий (слов) и применением математических символов.

Использование математической символики в современном естествознании – не просто удобный прием, но условие его существования и развития, источник новых открытий.

Одну и ту же естественнонаучную теорию можно изложить на разных «языках», предпочтение одного «языка» другому обусловлено лишь соображениями удобства.

Истинность теории следует понимать как ее непротиворечивость.

Язык естествознания непрерывно совершенствуется, обогащается новыми понятиями, а старые понятия наполняются новым содержанием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кессиди Ф.Х. От мифа к логосу. – М. : Мысль, 1972. – с. 197-198.
2. Розенталь И.Л. Геометрия, динамика, Вселенная. – М. : Наука, 1987. – с. 39.
3. Эйнштейн А. Физика и реальность (сборник статей). – М. : Наука, 1965. – с. 67.
4. Вигнер Е. Этюды о симметрии. – М. : Мир, 1971. – с. 175.
5. Барашенков В.С. Существуют ли границы науки: количественная и качественная неисчерпаемость материального мира. – М. : Мысль, 1982. – с. 190.
6. Волковисский Р.Ю. Определение физических понятий и величин. – М. : Просвещение, 1976.
7. Стоцкий Л.Р. Физические величины и их единицы. – М. : Просвещение, 1984.
8. Владимиров Ю.С., Турыгин А.Ю. Теория прямого межчастичного взаимодействия. – М. : Энергоатомиздат, 1986. – 136 с.
9. Фейнман Р. Характер физических законов. – М. : Наука, 1987. – с. 154.
10. Тяпкин А.А. Дополнение к книге: Б. Клайн. В поисках физики и квантовая теория. – М. : Атомиздат, 1971. – с. 255-287; Выражение общих свойств физических процессов // УФН. – 1972. – т. 106. – Вып. 4.

А.Н. ВЕРХОЗИН

ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ В СЛАБОМАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Рассмотрены причины малой популярности магнитооптических методик в структурных исследованиях. Описан универсальный способ расчета структурно-чувствительных величин, характеризующих молекулу вещества в конденсированном и газообразном состоянии, основанный на сопоставлении экспериментально найденной постоянной Верде и рассчитанной по классической формуле Беккереля.

Начиная с 60-х гг. прошлого века магнитооптические эффекты Керра и Фарадея широко и успешно применяются для изучения структуры ферро- и ферромагнетиков. Эффект Керра – вращение плоскости поляризации линейно поляризованного света и изменение интенсивности света при отражении от намагниченного ферромагнитного зеркала – применяется для изучения магнитной микроструктуры поверхности ферромагнетика. Таким путем еще в 60-е годы впервые была измерена толщина доменных границ. Эффект Фарадея – вращение плоскости поляризации света в продольном магнитном поле – применяется для изучения структуры «прозрачных» ферромагнетиков.

В случае слабомагнитных веществ, а особенно диамагнетиков, ситуация совсем другая. В ряду физических методов, применяемых в структурных исследованиях слабомагнитных веществ (ИК-, УФ-спектроскопия, ЯМР, масс-спектрометрия и т.д.), магнитооптика вообще и эффект Фарадея в частности занимают очень скромное место. Первая причина такого положения теоретическая. Сложность явления означает трудность интерпретации опытных данных. Один из известных специалистов по эффекту Фарадея в этой связи остроумно заметил: «... магнитное вращение плоскости поляризации столь сложно в теоретическом аспекте (электромагнитная волна, магнитное поле и набор молекулярных орбиталей при сильных взаимодействиях), что на лекции физиков-теоретиков, развивающих формальную математическую сторону дела, иногда спрашиваешь себя, тот ли эффект изучаем мы теперь, который впервые обнаружил Фарадей?». Чтобы убедиться в этом, достаточно почитать работы таких теоретиков, как Крониг, Розенфельд, Крамерс, Сербер и др.

Существует и экспериментальная причина, связанная с трудностью наблюдения явления, особенно в длинноволновой части спектра: эффект в диа- и парамагнетиках значительно слабее, чем в ферромагнетиках, и уменьшается с увеличением длины волны.

Принцип наблюдения эффекта Фарадея показан на рис. 1. (S – источник света; N₁, N₂ – поляризатор и анализатор; ФП – фотоприемник).

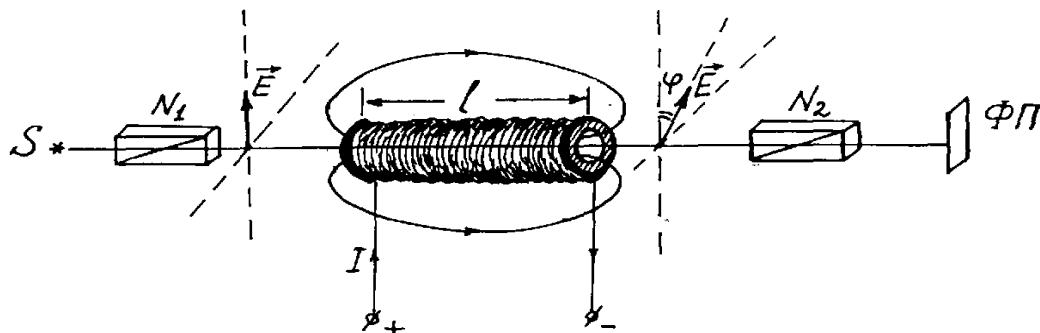


Рис. 1

Угол поворота плоскости поляризации φ необходимо связать со структурой молекулы, т.е. решить *обратную задачу магнитооптики*.

Количественно эффект Фарадея в диамагнетиках описывается законом Фарадея-Верде:

$$\varphi = VBl. \quad (1)$$

Постоянная Верде V по классической теории дается формулой Беккереля. В стандартных обозначениях:

$$V_n(\omega, T) = \frac{e}{2m_e c} \omega \frac{dn}{d\omega}. \quad (2)$$

Вычисленная таким образом постоянная Верде называется «нормальной». Из закона Фарадея-Верде следует, что для увеличения угла поворота можно увеличивать длину намагниченного участка. Однако, в толстых слоях прозрачные вещества становятся непрозрачными (увеличивается оптическая плотность), и возникает сложная при использовании некогерентных источников света проблема коллимации световых пучков. Можно увеличивать индукцию магнитного поля. В самых мощных установках такого рода индукция составляет 1,5-2 Тл. Электромагнит при этом представляет собой громоздкое и дорогостоящее сооружение. Кроме того, в полях 2,5 Тл и выше начинают сказываться нелинейные эффекты. А это уже совсем другая теория и совсем другой эксперимент.

Хотя первые попытки связать магнитное вращение со структурой вещества относятся к 19-му веку, и сегодня эффект Фарадея почти неизвестен специалистам как метод исследования структуры слабомагнитных веществ. Эффект Фарадея до последнего времени применялся лишь для чисто технической проверки структурных формул с помощью аддитивной схемы, разработанной Галле (Франция). Появление лазеров в 60-е гг.

означало революцию в магнитооптике. Особенно большое значение имеет большая мощность в узком спектральном диапазоне и малая угловая расходимость лазерного луча, позволяющая легко осуществлять коллимацию светового пучка и свести к минимуму помехи, возникающие при отражении света от покровных стекол и стенок кюветы. Но оставалась *проблема некорректности обратной магнитооптической задачи*.

Квантовомеханическое выражение постоянной Верде в области прозрачности по Серберу состоит в случае диамагнитных молекул из двух слагаемых, соответствующих двум механизмам магнитного вращения:

$$V = V_1 + V_2, \quad (3)$$

где V_1 и V_2 – сложные выражения, содержащие матричные элементы операторов электрического и магнитного моментов и суммы по различным электронным переходам и циклическим перестановкам координат «молекулярной» системы. Две компоненты постоянной Верде обусловлены снятием вырождения возбужденных энергетических уровней молекулы в магнитном поле (эффект «А») и смешением основного и возбужденных состояний в магнитном поле с другими состояниями, когда они связаны магнитным дипольным моментом перехода (эффект «В»).

Если просуммировать по всем индексам квантовомеханические выражения для членов «А» и «В», то в области прозрачности получим следующую аппроксимационную формулу для постоянной Верде:

$$V = \frac{A v^2}{(v_{01}^2 - v^2)^2} + \frac{B v^2}{v_{02}^2 - v^2}. \quad (4)$$

Одна комбинация постоянных, входящих в последнее уравнение, называется фактором магнитооптической аномалии δ , другая – габаритным фактором γ . Фактор магнитооптической аномалии представляет собой относительное отклонение экспериментальной постоянной Верде от рассчитанной по формуле Беккереля, экстраполированное на нулевую частоту. Оба фактора структурно-чувствительны. Для их определения необходимо разделить разные механизмы вращения. Задача по разделению эффектов «А» и «В» с применением только данных магнитооптического эксперимента оказывается некорректной, так как решение ее не удовлетворяет требованию устойчивости.

Новый метод интерпретации опытных данных по магнитному вращению [1] основан на сопоставлении постоянной Верде (удельного магнитного вращения), найденной экспериментально (V), и рассчитанной по классической формуле Беккереля (V_n). Первое слагаемое в последнем уравнении рассчитывается по формуле Беккереля. В случае конденсированной среды используется уравнение Лорентц-Лоренца. В этом случае в формуле (2) появляется множитель $9n/(n^2+2)^2$. Две постоянные из четырех в аппроксимационной формуле (4) находятся независимо от магнитооптических измерений, и некорректность задачи успешно преодолевается.

В наших установках наряду с постоянными магнитными полями применяются переменные поля и радиотехнические средства усиления сигнала. Это позволяет в полях с индукцией порядка 0,1 Тл добиться чувствительности до 10^{-5} градуса, что достаточно для измерения магнитооптической активности несжатых газов.

Метод применен для изучения большого числа соединений с ординарными и кратными связями и с делокализованными электронами. Показано, что введенные структурно-чувствительные характеристики δ и γ зависят не только от сорта молекул, но и от взаимодействия атомов и атомных групп, входящих в ее состав, а также от окружения молекулы. Показано, что метод особенно эффективен для исследования неупорядоченных жидкостей, когда рентгеноструктурный анализ и опыты по дифракции нейтронов не позволяют дать однозначную структурную интерпретацию экспериментальных результатов.

Таким образом, предложенный магнитооптический метод изучения структуры молекул, основанный на сопоставлении экспериментально найденной постоянной Верде и рассчитанной по классической формуле Беккереля, сводится к расчету постоянных A , B , v_{01} , v_{02} , в аппроксимации (4):

$$V = \frac{A * v^2}{(v_{01}^2 - v^2)^2} + \frac{B * v^2}{v_{02}^2 - v^2},$$

где первое слагаемое отождествляется с формулой Беккереля (2). Реализация метода без использования современных вычислительных приемов возможна, но связана с утомительными расчетами. Эта проблема решается с помощью системы компьютерной математики (например, MathCAD 2000).

Порядок расчета таков.

1. *Аппроксимируем* показатель преломления n формулой:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{C}{v_0^2 - v^2}. \quad (5)$$

Для нахождения постоянных v_0 и C необходимо измерить $n_{1,2}$ для двух спектральных линий $v_{1,2}$ и подставить в формулу (5):

$$v_0^2 = \frac{\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} * v_1^2 - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} * v_2^2}{\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}}; \quad (6)$$

$$C = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} * (v_0^2 - v_1^2). \quad (7)$$

2. Подставим (5) в формулу Беккереля:

$$V_n = \frac{e}{2 * m * c} * v * \frac{dn}{dv}. \quad (8)$$

Получим:

$$V_n = \frac{e}{2 * m * c} * \frac{(n^2 + 2)^2}{6 * n} * \frac{2 * C * v^2}{(v_0^2 - v^2)^2}. \quad (9)$$

Выражение (9) справедливо для газов. В конденсированной среде следует ввести поправочный множитель $f(n) = 9n / (n^2 + 2)^2$. Тогда:

$$V_n = \frac{3 * e * C}{2 * m * c} * \frac{v^2}{(v_0^2 - v^2)^2}. \quad (10)$$

Для газа $n \approx 1$ и поправочный множитель равен единице. Значит, формула (10) годится и для конденсированной среды, и для газа.

Сравнивая (10) с первым слагаемым суммы (4), имеем:

$$A = \frac{3 * e * C}{2 * m * c} \quad \text{и} \quad v_{01} = v_0. \quad (11)$$

Зависимости $V_n(v)$ и $V(v)$ *выравниваются* в координатах:

$$x = v^2; \quad y = \frac{V_n}{v^2}.$$

В самом деле, с учетом того, что $\frac{v}{v_{01}} \ll 1$, $\frac{v}{v_{02}} \ll 1$,

$$\frac{V_n}{v^2} = \frac{A}{v_{01}^4 * \left[1 - \left(\frac{v}{v_{01}}\right)^2\right]^2} \approx \frac{A}{v_{01}^4} * \left[1 + 2 * \left(\frac{v}{v_{01}}\right)^2\right]; \quad (12)$$

$$\frac{V}{v^2} = \frac{A}{v_{01}^4 * \left[1 - \left(\frac{v}{v_{01}}\right)^2\right]^2} + \frac{B}{v_{02}^4 * \left[1 - \left(\frac{v}{v_{02}}\right)^2\right]^2} \approx$$

$$\approx \frac{A}{v_{01}^4} * \left[1 + 2 * \left(\frac{v}{v_{01}}\right)^2\right] + \frac{B}{v_{02}^4} * \left[1 + 2 * \left(\frac{v}{v_{02}}\right)^2\right]. \quad (13)$$

Или:

$$\frac{V_n}{v^2} = \frac{2 * A}{v_{01}^6} * v^2 + \frac{A}{v_{01}^4}; \quad (14)$$

$$\frac{V}{v^2} = \left(\frac{2 * A}{v_{01}^6} + \frac{B}{v_{02}^4}\right) * v^2 + \left(\frac{A}{v_{01}^4} + \frac{B}{v_{02}^2}\right). \quad (15)$$

Выражения (14) и (15) представляют собой уравнения прямых в указанных выше координатах. Наличие второго слагаемого в сумме (4) приводит к сдвигу прямой $y(x)$ вниз и уменьшению ее угла наклона к оси x (напомним, что $B < 0$).

3. Обозначим тангенс угла наклона прямой (угловой коэффициент) и отрезок, отсекаемый ею по оси y , соответственно, k и b .

$$\frac{2 * A}{v_{01}^6} + \frac{B}{v_{01}^4} = k; \quad (16)$$

$$\frac{A}{v_{01}^4} + \frac{B}{v_{02}^2} = b. \quad (17)$$

Или:

$$\frac{B}{v_{02}^4} = k - \frac{2 * A}{v_{01}^6}; \quad (18)$$

$$\frac{B}{v_{02}^2} = b - \frac{A}{v_{01}^4}. \quad (19)$$

Разделив выражения (18) и (19) одно на другое, получим формулу для расчета v_{02} :

$$v_{02}^2 = \frac{b - \frac{A}{v_{01}^4}}{k - \frac{2 * A}{v_{01}^6}}. \quad (20)$$

И, наконец, из (18) найдем B :

$$B = \frac{\left(b - \frac{A}{v_{01}^4}\right)^2}{k - \frac{2 * A}{v_{01}^6}}. \quad (21)$$

4. Фактор магнитооптической аномалии и габаритный фактор запишем в виде:

$$\gamma = \left| \frac{B}{A} * \frac{v_{01}^4}{v_{02}^2} \right|; \quad (22)$$

$$\delta = \frac{A}{v_{01}^2} = \frac{3 * e * C}{2 * m * c * v_{01}^2}. \quad (23)$$

Для целей сравнения необходимо умножить полученное значение δ на объем одного (кило)моля μ/ρ , где μ и ρ – соответственно (кило)молярная масса и плотность вещества.

Рассчитанный таким путем фактор магнитооптической аномалии является *интенсивной* величиной. Можно ввести *экстенсивную* величину, перемножив выражения (22) и (23). Тогда фактор магнитооптической аномалии можно определить как

$$\gamma = B(\nu_{01} / \nu_{02})^2. \quad (24)$$

Пятьдесят лет тому назад Я.Г. Дорфман попытался «сдвинуть с мертвой точки магнетохимию диамагнетиков». Мы предприняли аналогичную попытку в магнитооптике диамагнетиков, преодолевая упомянутые выше трудности структурной интерпретации результатов магнитооптического эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

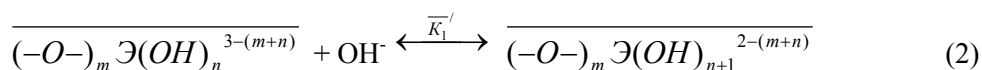
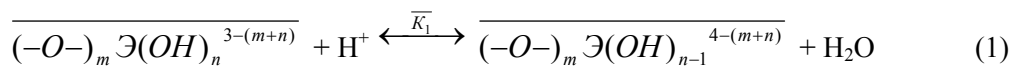
1. Верхозин А.Н. Магнитооптика слабомагнитных молекулярных систем. – СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2006. – 286 с.

М.Л. ДАВТЯН, В.Н. ВОЛКОВ

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

По данным рН-метрического гетерогенного титрования водных суспензий оксидов алюминия, галлия и индия азотной кислотой и гидроксидом натрия определены константы кислотно-основных равновесий и установлено, что основность оксидов уменьшается в ряду: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ga}_2\text{O}_3 > \text{In}_2\text{O}_3$, их кислотные свойства нивелированы между собой; полученные константы сопоставлены с константами для соответствующих реакций в гомогенном водном растворе.

Малорастворимые твёрдые оксиды галлия и индия, также как и оксид алюминия, обладают амфотерными свойствами. Существующие на их поверхности активные центры можно представить в виде оксогидроксикомплексов общей формулой $\overline{(-O-)}_m \text{Э}(\text{OH})_n^{3-(m+n)}$, где Э – Al, Ga и In; $(m+n) \leq 6$; противоионы и молекулы воды опущены [1]. Амфотерность этих оксидов проявляется в том, что поверхностные комплексы способны взаимодействовать с сильными кислотами и щелочами по реакциям:



Представляет интерес определение количественных характеристик реакций (1) и (2) в виде констант равновесия для указанных оксидов и сравнение их с аналогичными константами в гомогенных растворах.

Методика эксперимента состояла в рН-метрическом титровании суспензий образцов оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ азотной кислотой и гидроксидом натрия. Исходные значения рН суспензий были близки к семи. Поэтому нейтральной форме поверхностного оксогидроксикомплекса будет соответствовать формула $\overline{(-O-)}_m \text{Э}(\text{OH})_n^0$ и сумма коэффициентов должна равняться трём. Если n равно 1, то исходный комплекс будет иметь формулу $\overline{(-O-)}_2 \text{Э}(\text{OH})^0$ и взаимодействие оксида с кислотой происходит по одной реакции.

Обработку экспериментальных данных титрования проводили расчётно-графическим методом, как в работе [1]. Выражение константы равновесия реакции (1) преобразовывали в уравнение прямой в координатах $\frac{[\text{H}^+]}{C_{\overline{H}}}$ – $[\text{H}^+]$ и находили постоянные:

\overline{K}_1 и $C_{\overline{Э}}$ ($C_{\overline{Э}}$ – поверхностная концентрация иона Э^{3+} , моль/л или моль/г, опреде-