

$$V = \frac{1}{I \operatorname{ch}^2 y} \cdot \left( I_z \omega_z^0 \operatorname{th} y - \frac{1}{2} (\omega_z^0)^2 + \frac{1}{2} \frac{I \omega_0^2}{\operatorname{ch}^2 y} + \frac{3}{2} (I - I_z) \omega_0^2 \frac{\cos^2 x}{\operatorname{ch}^2 y} \right).$$

Полученные уравнения (2) допускают интеграл (1) и могут быть сведены к одному уравнению.

Известному плоскому движению  $(\theta = 0, \quad \omega_z^0 = 0)$  соответствует решение

$$x'' = V'_x \Big|_{\omega_z^0 = 0} = -\frac{\omega_\psi^2}{2} \sin 2x_0, \quad y \equiv 0.$$

Выполнив замену  $\sin x = k \operatorname{sn}(u, k)$ ,  $\frac{du}{dx} = \frac{1}{k \operatorname{cn} u}$ , получим уравнение

$$\frac{d^2 y}{du^2} + z(u)y = 0,$$

(3)

где 
$$z = 2 \left( k \operatorname{cn} u - \frac{\omega_0}{2\omega_\psi} \right)^2 + \frac{\omega_0^2}{2\omega_\psi^2} + k^2 \geq 0.$$

Уравнение (3) – уравнение Хилла, при  $z \geq 0$  его нулевое решение устойчиво при условии  $\int_0^T Z(u) du \leq 4T$ . Следовательно нулевое решение уравнения (3) т.е. плоское

движение, можно взять за «порождающее» при решении системы (1) и строить решение системы близким к плоскому.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Астахова И.С. Структуры решения уравнений движений ИСЗ. Математика в вузе. Труды научно-метод. конференции. СПб. – 1997.
2. Белецкий В.В. Движение ИСЗ относительно центра масс. – М.: Наука, 1965.
3. Гантмахер Ф.Р. Лекции по аналитической механике. – М.: Физматгиз, 1990.

*А.Н.ВЕРХОЗИН*

### МАГНИТООПТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖИДКОЙ ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА И СТРУКТУРНАЯ ПЕРЕСТРОЙКА МОЛЕКУЛ $\text{H}_2\text{O}$

При переходе воды из жидкости в пар фактор магнитооптической аномалии, характеризующий симметрию электронного облака молекулы, обращается в нуль в пределах точности эксперимента. Это объясняется переходом части молекул от уголковой к высокосимметричной линейной форме. Возможность такого объяснения подтверждается анализом корреляционной диаграммы для молекулярных орбиталей молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

В работе [1] отмечалось, что фактор магнитооптической аномалии воды  $\gamma = 0,23$  при переходе жидкости в пар скачком уменьшается до нуля. Это было объяснено переходом молекулы воды от обычной (угловой) структуры с точечной группой симметрии  $C_{2v}$  к симметричной линейной форме с осью симметрии бесконечного порядка (точечная группа  $D_{\infty h}$ ). Попытаемся обосновать такую возможность количественным расчетом, используя метод молекулярных орбиталей.

График зависимости энергии орбитали  $E$  от какой-либо внутренней координаты молекулы (расстояния между атомами, угла между валентными связями и пр.) называется

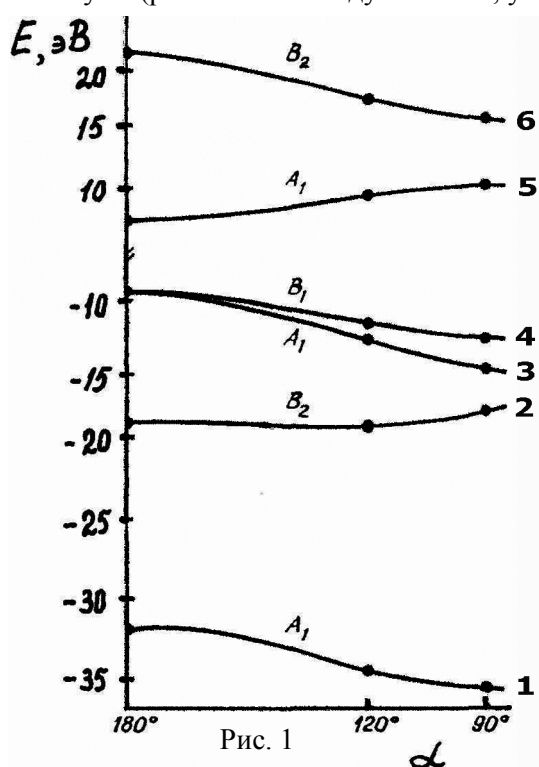


Рис. 1

корреляционной диаграммой или диаграммой Уолта.

На рис. 1 изображена корреляционная диаграмма для молекулярных орбиталей молекулы  $H_2O$ . В качестве внутренней координаты взять валентный угол  $\alpha$ . При построении диаграммы использовались результаты расчета Питцера и Меррифила [2].

Как видно, некоторые орбитали (кривые 1, 3, 4, 6) стабилизируются при изгибе, т. е. уменьшение угла  $\alpha$  приводит к уменьшению энергии  $E$ . Другие орбитали (кривые 2, 5) при этом дестабилизируются, энергия  $E$  для них минимальна при  $\alpha = 180^\circ$  и увеличивается с уменьшением угла  $\alpha$ . В основном состоянии орбитали 5 и 6 свободны. Минимум энергии молекулы  $H_2O$  соответствует угол  $\alpha = 104,5^\circ$ , т. е. молекула имеет угловое строение. Это означает, что при условиях, близких к нормальным, преобладает влияние орбиталей,

стабилизирующихся при изгибе. Остальные орбитали заполнены, причем только одна из них (2) слабо благоприятствует линейной конфигурации. Из диаграммы следует, что

геометрия молекул  $H_2O$  может изменяться при ионизации или электронном возбуждении: при удалении электрона с наивысшей заполненной орбитали (кривая 3), сильно благоприятствующей изгибу, энергетически более выгодным может оказаться линейная конфигурация молекулы  $H-O-H$ . В силу высокой симметрии  $\varepsilon$ -связей фактор магнитооптической аномалии для такой среды должен быть близким к нулю.

На первый взгляд кажется, что переход угловой формы в линейную энергетически не возможен. В самом деле, энергия ионизации угловой молекулы  $H_2O$   $e\varphi_i = 15,59$  эВ. Энергия электронного возбуждения такого же порядка (см. диаграмму на рис. 1), что значительно больше средней энергии теплового движения  $\bar{E}_k$ . Например, при  $t = 100^\circ C$ ,  $\bar{E}_k \approx 0,1$  эВ  $\ll e\varphi_i$ . Однако, функция распределения молекул по скоростям имеет «хвост», и при любой температуре имеется некоторое число достаточно быстрых молекул. Зная энергию ионизации, можно найти скорость молекулы, способной ионизировать другую молекулу,  $v_i = 1,29 \cdot 10^4$  м/с. По Максвеллу доля таких молекул при  $t = 100^\circ C$  очень мала.

Причиной электронного возбуждения или ионизации молекул может оказаться космическое излучение, создающее вблизи поверхности Земли поток быстрых частиц с энергией несколько десятков эВ и выше.

Таким образом, при  $100^0\text{C}$  мы имеем смесь небольшого числа линейных и обычных, угловых молекул. Постоянная Верде удельное магнитное вращение смеси может быть представлена в виде:

$$V = V_2 \frac{c_2}{\rho_2} + V_1 \frac{c_1}{\rho_1} = V_2 \frac{c_2}{\rho_2} \left[ 1 + \frac{V_1 c_1 \rho_2}{V_2 c_2 \rho_1} \right], \quad (1)$$

где  $V_1, V_2$  – постоянные Верде газа, состоящего из угловых и линейных молекул;

$c_1, c_2$  – концентрации компонентов смеси;

$\rho_1, \rho_2$  – плотности компонентов.

Выше было отмечено, что  $c_1 > c_2$ . Естественно предположить, что  $\rho_1 \approx \rho_2$ . Однако, если  $V_1 \ll V_2$  (что понятно из общих соображений), то второе слагаемое в выражении (1) может оказаться в пределах погрешности измерений ( $\sim 10\%$ ). Основной вклад в магнитное вращение вносит при таких условиях газ (пар), для которого фактор  $\gamma \approx 0$ .

Соотношение (1) позволяет оценить постоянную Верде газа, состоящего из линейных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Полагая второе слагаемое равным 0,1, имеем:

$$V_2 = 10V_1 \frac{c_1 \rho_2}{c_2 \rho_1}.$$

Для пары с угловыми молекулами в расчете на 1 кмоль  $V_1 = 0,08 \text{ рад} \cdot \text{Тл}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$  ( $\lambda = 546 \text{ нм}$  – зеленая линия ртути).

При  $\frac{c_1}{c_2} = 10$ ,  $\frac{\rho_2}{\rho_1} \approx 1$  и  $V_2 = 8,00 \text{ рад} \cdot \text{Тл}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$ , т. е. гипотетический

газ из одних линейных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  должен обладать аномально высокой магнитооптической активностью.

Подведем итог. Наблюдаемое уменьшение фактора магнитооптической аномалии до нуля при переходе воды из жидкого в парообразное состояние можно объяснить тем, что при электронном возбуждении молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  энергетически более выгодной оказывается линейная конфигурация. Даже при небольшой концентрации линейных молекул их вклад в магнитное вращение может быть значительно больше вклада угловых молекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Верхоzin А.Н.** Эффект Фарадея и строение диамагнитных молекул. – СПб.: изд-во СПбГПУ, 2005. - С. 75.
2. **Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.** Химическая связь. – М.: Мир, 1980. - С. 160.

*А.Н.ВЕРХОЗИН, Н.Ю.БЯНДИНСКАС*

### МАГНИТООПТИКА СМЕСИ ЭТИЛОГО СПИРТА И ВОДЫ

Рассмотрены аддитивные свойства постоянной Верде (удельного магнитного вращеня). Показано, что взаимодействие компонентов смеси сопровождается магнитооптической экзальтацией. Смесь невзаимодействующих компонентов подчиняется аддитивному закону.

Аддитивностью называется свойство величины, состоящее в том, что значение величины, характеризующее объект в целом, равно сумме значений величин, соответствующих его частям, при любом разбиении объекта на части. Аддитивны, например, длина, площадь, объём, масса и т. д.

Эффект Фарадея (магнитное вращение плоскости поляризации света в продольном магнитном поле) удаётся описать аддитивной схемой, как это сделал в конце 10-го века Д.Перкин, путём введения некоторой конститутивной постоянной. Перкин ввёл постоянную молярную Верде (удельное магнитное вращение):