

меньше межатомного расстояния, но в кристаллах, состоящих из лёгких атомов, она может быть немалой (см. *Квантовый кристалл*). В кристалле He нулевые колебания столь интенсивны, что кристалл существует при $T=0$ K лишь под давлением больше 25 атм. При меньших давлениях он «плавится», превращаясь в *квантовую жидкость*. Др. кристаллы плавятся при повышении темп-ры. Плавление наступает тогда, когда ср. амплитуда колебаний атомов превышает нек-рое критич. значение.

С увеличением амплитуды колебаний становится существенной нелинейность межатомных взаимодействий — появляется ангармонизм, к-рый проявляется в кинетич. процессах (теплопроводность, поглощение ультразвука) в кристалле.

К. к. р. влияют на электропроводность металлов и полупроводников, на оптич. свойства диэлектриков. Эксперим. методы изучения К. к. р. разнообразны. С помощью *неупругого рассеяния нейтронов* можно найти закон дисперсии и поляризацию колебаний, *Мёссбауэровская спектроскопия* позволяет измерять среднеквадратичные смещения атомов при К. к. р. Локальные и квазилокальные колебания изучаются при их возбуждении ИК-излучением.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, ч. 1, 3 изд., М., 1976; Лейбфрид Г., Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, пер. с нем., М.—Л., 1963; Косевич А. М., Физическая механика реальных кристаллов, К., 1981. А. М. Косевич.

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ — один из осн. видов внутримолекулярного движения, при к-ром происходит периодич. изменение отгосит. расположения ядер атомов, составляющих молекулу. Роль потенц. энергии для ядерного движения играет адиабатич. электронная энергия как ф-ция ядерных координат: $U(r_1, \dots, r_N)$. В общем случае нелинейных молекул адиабатич. электронная энергия зависит от $3N-6$ отгосит. координат ядер (N — число атомов в молекуле). Образование устойчивой молекулы возможно лишь при условии, что при нек-рых конечных значениях координат ядер $r_i, i=1, \dots, N$, ф-ция U имеет мин. значение. Координаты r_i соответствуют равновесному расположению ядер, т. е. характеризуют равновесную конфигурацию молекулы.

При малых отклонениях от положений равновесия ядра будут совершать малые колебания. В случае N -атомной нелинейной молекулы, ядра к-рой в равновесной конфигурации не лежат на одной прямой, колебат. движение характеризуется $n=3N-6$ степенями свободы. В случае линейных молекул колебат. движение имеет $n=3N-5$ степеней свободы. Гамильтониан системы, совершающей малые колебания около положений равновесия, в гармонич. приближении может быть записан в виде

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n (\hat{P}_k + \omega_k^2 Q_k^2), \quad (1)$$

где Q_k — нормальные координаты, или моды, колебаний, число к-рых равно числу колебат. степеней свободы молекулы, ω_k — частоты соответствующих им независимых колебаний, $\hat{P}_k = i\hbar \partial / \partial Q_k$ — операторы импульсов, соответствующих нормальным колебаниям Q_k . Поскольку гамильтониан (1) распадается на сумму независимых слагаемых, то колебат. уровни энергии представляются суммами:

$$\varepsilon[v] = \sum_{k=1}^n \hbar \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right). \quad (2)$$

Волновые ф-ции можно представить в виде произведений соответствующих ф-ций гармонич. осцилляторов:

$$\psi = \text{const} \cdot \prod_k \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{\omega_k}{\hbar} Q_k^2 \right) H_{v_k} \left(\sqrt{\frac{\omega_k}{\hbar}} Q_k \right), \quad (3)$$

где v_k — колебат. квантовое число, H_{v_k} — полином Эрмита степени v_k (см. *Ортогональные полиномы*).

Энергия самого низкого уровня энергии, для к-рого все $v_k=0$, равна $\sum_k \frac{1}{2} \hbar \omega_k$ и наз. энергией нулевых

колебаний. Уровни энергии, для к-рых все v_k равны нулю за исключением одного, равного 1, наз. фундаментальными. Уровни энергии с одним $v_k > 1$ наз. обертонами. Составные, или комбинационные, уровни энергии характеризуются неск. отличными от нуля квантовыми числами v_k . Схема колебат. уровней энергии приведена на рис. 1.

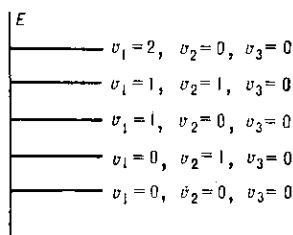


Рис. 1. Общая схема расположения колебательных уровней энергии многоатомной молекулы.

Если неск. нормальным колебаниям соответствует одна и та же частота ω_k , то её наз. кратной частотой. При наличии кратных частот в выражении для уровней энергии (2) появляются члены вида $g_k/2 + \sum_i v_{ik}$, где g_k — число нормальных колебаний, имеющих частоту ω_k , т. е. кратность частоты. В этом случае положение колебат. уровней энергии молекулы определяется квантовым числом $v_k = \sum_i v_{ik}$ и может иметь одно и то же значение для разл. наборов v_{ik} , т. е. уровень энергии вырождается. При этом кратность вырождения равна

$$\prod_{k=1}^n \frac{(v_k + g_k - 1)!}{v_k! (g_k - 1)!}.$$

Т. о., основной уровень энергии невырожден, кратность вырождения фундаментального уровня равна кратности частоты.

Появление кратных частот в К. м. связано с симметрией их равновесной конфигурации. Гамильтониан молекулы (1) должен быть инвариантным относительно

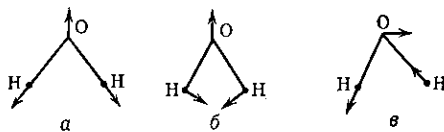


Рис. 2. Нормальные колебания молекулы воды: а — симметричное валентное колебание; б — деформационное колебание; в — антисимметричное валентное колебание.

преобразований симметрии. Это значит, что нормальные координаты, соответствующие одной и той же кратной частоте, осуществляют неприводимое представление группы симметрии молекулы; размерность этого представления равна кратности частоты. Для молекул с низкой симметрией возможны только невырожденные колебания, для молекул более высокой симметрии наряду с невырожденными возможны и дважды и трижды вырожденные колебания.

К. м. можно разделить на валентные, при к-рых изменяются в основном длины связей, и деформационные, при к-рых изменяются углы связей. Напр., молекула H_2O (группа симметрии C_{2v}) имеет два валентных колебания и одно деформационное (рис. 2). Молекула CO_2 (группа симметрии $D_{\infty h}$) имеет два невырожденных валентных колебания и одно дважды вырожденное деформационное колебание (рис. 3).

При учёте членов 3-го и 4-го порядков в разложении потенц. энергии по степеням нормальных координат появляются ангармонич. поправки к уровням энергии гармонич. приближения. В случае двух-