

атомной молекулы уровни колебат. энергии с учётом ангармонизма даются ф-лой

$$\epsilon_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e x \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (3)$$

где индекс e означает гармонич. приближение, а постоянная ангармоничности x , как правило, не превышает 0,01—0,02. Наиб. значение она имеет для молекулы водорода (0,0285) и нек-рых гидридов.

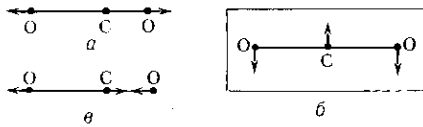


Рис. 3. Нормальные колебания молекулы CO_2 : a — симметричное валентное колебание; b — дважды вырожденное деформационное колебание; g — антисимметричное валентное колебание.

Для многоатомных молекул уровни колебат. энергии с учётом ангармонизма в общем случае даются ф-лой

$$\epsilon_{[v]} = \sum_i \hbar \omega_{0i} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i,k} d_{ik} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_k + \frac{1}{2} \right), \quad (4)$$

где индексом 0 выделены частоты гармонич. приближения. Ангармонич. поправка (второй член) содержит слагаемые вида $d_{ii} (v_i + \frac{1}{2})^2$, характеризующие внутримодовый ангармонизм, и слагаемые вида $d_{ik} (v_i + \frac{1}{2})(v_k + \frac{1}{2})$ ($i \neq k$), характеризующие межмодовый ангармонизм (d_{ik} — постоянные ангармоничности). Вследствие межмодового ангармонизма нормальные колебания молекулы перестают быть взаимно независимыми. Это особенно сильно проявляется при наличии т. н. резонансов Ферми. Если двум колебат. состояниям в гармонич. приближении соответствуют одинаковые или почти одинаковые энергии, а ангармонич. члены в разложении потенц. энергии имеют ненулевые матричные элементы между этими состояниями, то возникает сильное взаимодействие между этими уровнями (резонанс). Резонанс Ферми приводит к значит. изменениям соответствующих уровней энергии и форм колебаний по сравнению с гармонич. приближением, а следовательно, и частот и интенсивностей в спектрах колебат. переходов (см. *Молекулярные спектры*). В сложных многоатомных молекулах резонансы Ферми весьма вероятны даже при невысоком уровне возбуждения и потому необходимо считаться с ним при интерпретации колебательных спектров.

Для определ. связей и валентных углов в молекулах и для разл. их сочетаний характерны определённые частоты колебаний — т. н. *характеристические частоты*.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика. Нерелятивистская теория, 3 изд., М., 1974; Колебания молекул, 2 изд., М., 1972; Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, пер. с англ., М., 1949.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ ЧАСТИЦ — скорость, с к-рой движутся частицы среды, колеблющиеся при прохождении звуковой волны около положения равновесия, по отношению к среде в целом. К. с. ч. v следует отличать как от скорости движения самой среды, так и от скорости распространения звуковой волны, или *скорости звука* c .

В плоской бегущей звуковой волне $v = p/\rho c$, где p — звуковое давление, ρ — плотность среды. Величина $v \ll c$. Напр., вблизи двигателя реактивного самолёта $v \approx 2,5$ м/с, тогда как в воздухе $c = 342$ м/с: т. е. даже для таких сильных звуков $v/c < 0,01$. В зависимости от вида волны направление v может совпадать с направлением c , как, напр., для продольной волны, или не совпадать, как для поперечной, когда эти направления перпендикулярны. Если гармонич. волна имеет частоту f , то амплитуда К. с. ч. v_0 определяется ф-лой $v_0 = 2\pi f \xi_0$, где ξ_0 — амплитуда колебат. смещения частиц.

Пределы изменения К. с. ч. широки: в воздухе на пороге слышимости при $p = 2 \cdot 10^{-5}$ Па $v \approx 5 \cdot 10^{-8}$ м/с, при $p = 10^4$ Па $v \approx 25$ м/с; в воде при $p = 10^6$ Па (1 атм) $v \approx 7 \cdot 10^{-2}$ м/с; в твёрдых телах из-за больших значений ρ К. с. ч. меньше, чем в воде: в продольной волне в стали при амплитуде механ. напряжения $\sigma = 1$ кгс/см² $v \approx 3 \cdot 10^{-3}$ м/с, а на пределе циклич. прочности при $\sigma \approx 4000$ кгс/см² $v \approx 10$ м/с.

Определяется К. с. ч. в большинстве случаев по колебат. смещению частиц и звуковому давлению. К прямым методам измерения относится метод *Рэдея диска*.

В. А. Красильников.

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ молекул. Вращат. и колебат. движения в молекуле не являются независимыми. При колебаниях молекулы изменяются её моменты инерции. Поэтому вращат. уровни энергии колеблющейся молекулы отличаются от соответствующих уровней «жесткой» молекулы — молекулы с неподвижными атомными ядрами. Если считать, что вращат. постоянные A, B, C и центробежная постоянная D зависят от колебат. состояния, то, напр., для вращат. постоянной B получим:

$$B_{[v]} = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) - \dots, \quad (1)$$

где B_e — вращат. постоянная в равновесной конфигурации, α_i — малые по сравнению с B_e величины, g_i — кратность вырождения нормального колебания Q_i , суммирование проводится по всем i нормальным колебаниям. Аналогично получаются выражения для др. вращат. постоянных, к-рые позволяют вычислить вращат. уровни энергии двухатомных и многоатомных молекул в невырожденном колебат. состоянии с очень высокой точностью. В вырожденном колебат. состоянии К.-в. в. приводит к более сильным эффектам, чем приведенное изменение вращат. постоянных (1). Это связано с наличием колебат. момента импульса в вырожденном колебат. состоянии.

В случае линейной многоатомной молекулы колебат. момент может принимать значения $\sum_i l_{\alpha}$, где $l_{\alpha} = v_{\alpha}, v_{\alpha}-2, v_{\alpha}-4, \dots, -v_{\alpha}$, а суммирование проводится по всем вырожденным колебаниям. В сумме с электронным моментом он даёт полный момент молекулы l относительно её оси. Поскольку полный момент J не может быть меньше момента относительно оси, то J пробегает значения $|l|, |l|+1, \dots$. Состояний с $J=0, 1, \dots, |l|-1$ не существует.

При возбуждении дважды вырожденных колебаний молекул типа симметричного волчка и трижды вырожденных колебаний молекул типа сферич. волчка наб. сильным становится кориолисово К.-в. в. Оно приводит к появлению члена $\pm 2A_{[v]} \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} l_{\alpha} K$ в выражении

для вращат. энергии симметричного волчка, где A — вращат. постоянная, ξ_{α} — кориолисова постоянная α -го колебания, l_{α} — колебат. момент, K — проекция момента молекулы на ось волчка. Этот член снимает вырождение по знаку K . Для сферич. волчка в состоянии $v_{\alpha}=1$ трижды вырожденного нормального колебания кориолисово взаимодействие вызывает расщепление вращат. уровня на три подуровня с энергиями:

$$F^{(+)}(J) = B_{[v]} J(J+1) + 2B_{[v]} \xi_{\alpha} (J+1),$$

$$F^{(0)}(J) = B_{[v]} J(J+1),$$

$$F^{(-)}(J) = B_{[v]} J(J+1) - 2B_{[v]} \xi_{\alpha} J.$$

Кориолисовы постоянные всегда $\ll 1$ и имеют порядок $10^{-1}-10^{-2}$. См. также ст. *Молекула*.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика. Нерелятивистская теория, 3 изд., М., 1974; Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, пер. с англ., М., 1949.

М. С. Курдогьян.