

имеют место для всех ядер со спином  $I \geq 1/2$  ( $I = 1/2$  для Н, F и др.). Расщепления вращат. уровней за счёт этих взаимодействий составляют обычно не более 100 кГц и наблюдаются только на уникальных установках (пучковые мазеры, электрич. резонанс в пучке и др.). Эксперим. данные по константам квадрупольной связи и спин-вращательного взаимодействия дают ценную информацию об электронном строении М., а константы спин-спиновых взаимодействий зависят только от геом. параметров М.

В вырожденных электронных состояниях важное значение имеют взаимодействия электронного спина с ядерными спинами, энергия к-рых в  $g_e \mu_B / g_I \mu_N$  раз больше энергии чисто ядерных спин-спиновых взаимодействий, где  $g_e$  и  $g_I$  — электронный и ядерный  $g$ -факторы,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\mu_N$  — ядерный магнетон. Электрон-ядерные спин-спиновые взаимодействия бывают двух видов: 1) классич. диполь-дипольное взаимодействие (анизотропное), энергия к-рого в общем случае произвольной М. определяется тензором второго ранга с 9 компонентами; 2) не имеющее классич. аналога изотропное контактное взаимодействие Ферми  $aSI$ , обусловленное наличием электронной спиновой плотности в месте расположения ядра. В отличие от анизотропного спин-спинового взаимодействия контактное взаимодействие имеет место только в состояниях с  $\Lambda = 0$ , аналогичных  $s$ -состояниям атомов, т. е. только атомные  $s$ -орбитали создают спиновую плотность в месте расположения ядра. Константы обоих видов взаимодействий зависят от электронной плотности М. и дают ценную информацию об электронных волновых ф-циях М.

Все физ. и хим. свойства М. так или иначе связаны с системой уровней энергии М. и с переходами между ними под действием внеш. возмущений.

Электрические свойства М. Молекула как система положит. и отрицат. зарядов характеризуется определ. расположением зарядов, т. е. обладает электрич. дипольным, квадрупольным и т. д. моментами. Определяет электрич. свойства М. её дипольный момент  $\mu$ :

$$\mu = \sum_i e_i r_i, \quad (23)$$

где  $e_i$ ,  $r_i$  — заряд и радиус-вектор  $i$ -й частицы, входящей в М. Вектор  $\mu$  можно разложить на составляющие  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  и  $\mu_c$  по направлениям гл. осей инерции  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Асимметрия распределения заряда  $\rho$  характеризуется квадрупольным моментом, к-рый для М. определяется так же, как и для ядра:

$$Q = \int \rho(3r^2 - 1r^2) d\tau \quad (24)$$

или

$$Q_{aa} = \sum_i e_i (3r_{ai}^2 - r_i^2). \quad (25)$$

Дипольный момент М. определяет интенсивности линий в спектрах поглощения и испускания, различные электрич. явления в газах (электрич. потери, отклонения пучков М. в неоднородных электрич. полях и т. д.). Электрич. дипольный момент М.  $d$  зависит от нормальных колебат. координат  $q_k$ , и при малых смещениях ядер из положения равновесия его можно разложить в ряд Тейлора по степеням  $q_k$ . Первый не зависящий от  $q_k$  член  $\mu_e$  этого ряда наз. постоянным дипольным моментом. Он отличен от нуля, если по крайней мере одна из компонент электрич. дипольного момента принадлежит к полносимметричному типу симметрии группы симметрии М. Если  $\mu \neq 0$ , то М. наз. полярной, а М. с  $\mu = 0$  наз. неполярными. К полярным, напр., относятся  $H_2O$ ,  $NH_3$ , к неполярным —  $CH_4$ ,  $BF_3$ ,  $CO_2$ . В М.  $NH_3$  дипольный момент  $\mu_e$  направлен по оси симметрии  $C_3$ , в  $H_2O$   $\mu_{ea}$  — по оси  $C_2$ , а  $\mu_{eb}$  — перпендикулярно оси  $C_2$ .

Наиб. прецизионный метод определения  $\mu_e$  состоит в измерении расщепления уровней энергии и соответствующих спектральных линий при наложении на М. внеш. электрич. поля (Штарка эффект). В общем случае вращат. уровень с заданными  $J$ ,  $K$  расщепляется в электрич. поле на  $(2J+1)$  компонентов, т. е. в электрич. поле энергия уровня зависит ещё и от магн. квантового числа  $m$ , т. е. квантового числа проекции угл. момента  $J$  на направление поля:  $m = -J, -J+1, \dots, +J$ . Обычно напряжённость внеш. электрич. поля  $E$  выбирают так, чтобы энергия взаимодействия М. с полем ( $-\mu E$ ) была значительно меньше энергии вращат. перехода. Тогда величина штарковского расщепления уровня энергии зависит от  $E$  или линейно (эффект Штарка 1-го порядка), или квадратично (эффект Штарка 2-го порядка); в общем случае она выражается как  $aE + bE^2 + \dots$ . Если поле направлено по оси  $z$ , фиксированной в пространстве, то энергия взаимодействия М. с полем будет равна  $-\mu_z E_z$ , где  $\mu_z$  — проекция  $\mu$  на ось  $z$ .

Электрич. дипольный момент обычно измеряют в единицах Дебая:  $1D = \pm 10^{-18}$  СГСЕ. Для полярных М. он составляет от долей до неск. D (напр., для  $SO_2$   $\mu_e = \mu_{eb} = 1,58D$ , для  $OCS$   $\mu_e = 0,7124D$ , для  $KCl$   $\mu_e = 10,27D$ , для  $NH_3$   $\mu_e = 1,49D$ ). Константа Штарка  $\mu E = 0,50344$  (МГц/Д)·(В/см). Поэтому при точности измерений частот ок. 10 кГц штарковское расщепление в полях  $10^2$ — $10^3$  В/см достаточно велико и поддаётся весьма точному измерению. Обычно дипольный момент М. измеряется с точностью до 0,01 D, но в спец. экспериментах достигнута точность вплоть до  $10^{-7}D$ .

Магнитные свойства М. В состоянии с орбитальным моментом  $L$  электрона М. имеет орбитальный магн. момент

$$\mu_L = -\mu_B L, \quad (26)$$

а в состоянии со спином  $S$  — спиновой магн. момент

$$\mu_S = -g_S \mu_B S, \quad (27)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g_s$  — спиновый  $g$ -фактор свободного электрона (см. Ланде множитель); знак минус указывает на то, что магн. и механич. моменты направлены антипараллельно. В  $^1\Sigma$ -состоянии ( $L=S=0$ ) электронный магн. момент отсутствует, но М. может иметь небольшой магн. момент, к-рый возникает из-за вращения М. При вращении М. происходит слабое перемешивание электронной волновой ф-ции основного состояния с волновыми ф-циями возбуждённых «парамагнитных» состояний. Кроме того, вращение ядер само по себе создаёт магн. момент. При этом возникает т. н. вращательный магн. момент с компонентами по гл. осям инерции в виде:

$$\mu_a = \mu_N g_{aa} J_a, \mu_b = \mu_N g_{bb} J_b, \mu_c = \mu_N g_{cc} J_c, \quad (28)$$

где  $\mu_N$  — ядерный магнетон и  $g_{aa}$ ,  $g_{bb}$ ,  $g_{cc}$  — компоненты тензора вращат.  $g$ -фактора, определяемые для основного состояния по ф-ле:

$$g_{aa} = \frac{M_p}{I_a} \sum_k z_k (r_{k\alpha}^2 - r_{k\alpha}^2) - \frac{2M_p}{mI_a} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | L_a | 0 \rangle^2}{E_n - E_0}, \quad (29)$$

где  $M_p$  — масса протона,  $I_a$  — гл. моменты инерции,  $m$  — масса электрона,  $z_k$  — заряд  $k$ -го ядра,  $r_k$  — его радиус-вектор,  $r_{k\alpha}$  — проекция  $r_k$  на ось  $\alpha$ , а суммирование по  $n$  проводится по всем возбуждённым электронным состояниям, связанным с основным состоянием матричными элементами орбитального момента: первый член даёт вклад ядер, второй — вклад электронов. Очевидно, что вращат. магн. момент намного (в  $10^3$ — $10^4$  раз) меньше орбитального и спинового магн. моментов.

Энергия взаимодействия магн. момента  $\mu$  с внеш. магн. полем  $H$ , направленным по оси  $z$  лабораторной системы координат, даётся ф-лой:

$$H = -\mu_z H_z, \quad (30)$$