

усреднения получается  $\Delta E = \mu_B g_J J_z H$  с прежним  $g_J$  (113,7). Второе усреднение дает, аналогично (113,5),

$$\bar{J}_z = \frac{(JF)}{F^2} M_F.$$

Таким образом, окончательно получаем

$$\Delta E = \mu_B g_F H M_F, \quad g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}.$$

## § 122. Сверхтонкая структура молекулярных уровней

Сверхтонкая структура уровней энергии молекулы имеет природу, аналогичную природе сверхтонкой структуры атомных уровней.

У огромного большинства молекул полный электронный спин равен нулю. Основным источником сверхтонкого расщепления уровней является для них квадрупольное взаимодействие ядер с электронами; при этом, конечно, во взаимодействии участвуют лишь те из ядер, спин  $i$  которых отличен от 0 или  $1/2$  — в противном случае квадрупольный момент равен нулю.

Ввиду сравнительной медленности движения ядер в молекуле усреднение оператора квадрупольного взаимодействия по состоянию молекулы производится в два этапа: сначала должно быть произведено усреднение по электронному состоянию при закрепленных ядрах, а затем — усреднение по вращению молекулы.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу. В результате первого этапа усреднения взаимодействие каждого из ядер с электронами выразится оператором, пропорциональным скаляру  $\widehat{Q}_{ik} n_i n_k$ , составленному из оператора тензора квадрупольного момента ядра и единичного вектора  $n$  в направлении оси молекулы — единственной величины, определяющей ориентацию молекулы относительно направления спина ядра. Учитывая, что  $\widehat{Q}_{ii} = 0$ , этот оператор можно представить в виде

$$b \widehat{i}_i \widehat{i}_k \left( n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right); \quad (122,1)$$

при заданной величине проекции  $i_z$  спина ядра на ось молекулы эта величина равна  $b \left[ i_z^2 - \frac{1}{3} i(i+1) \right]$ .

В результате же усреднения оператора (122,1) по вращению молекулы он оказывается выраженным через оператор  $\widehat{K}$  сохраняющегося вращательного момента. Усреднение произведения  $n_i n_k$  производится по формуле, полученной в задаче к § 29 (с вектором  $K$  вместо  $I$ ), и дает в результате

$$-\frac{b}{(2K-1)(2K+3)} \widehat{i}_i \widehat{i}_k \left[ \widehat{K}_i \widehat{K}_k + \widehat{K}_k \widehat{K}_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} K(K+1) \right]. \quad (122,2)$$

Собственные значения этого оператора находятся так же, как это было указано для оператора (121,6).

В случае многоатомной молекулы вместо (122,1) получается, вообще говоря, оператор вида

$$b_{ik} \widehat{i}_i \widehat{i}_k, \quad (122,3)$$

где  $b_{ik}$  — тензор с равным нулю следом, представляющий собой определенную характеристику электронного состояния молекулы. После усреднения по вращению молекулы он оказывается выраженным через ее полный вращательный момент  $J$  формулой вида

$$\overline{b_{ik}} = b \left[ \widehat{J}_i \widehat{J}_k + \widehat{J}_k \widehat{J}_i - \frac{2}{3} J(J+1) \delta_{ik} \right]. \quad (122,4)$$

Коэффициент  $b$  может быть в принципе выражен через компоненты тензора  $b_{ik}$  относительно главных осей инерции молекулы  $\xi, \eta, \zeta$ ; поскольку эти оси неподвижно связаны с молекулой, то компоненты  $b_{\xi\xi}, \dots$  являются не затрагиваемой усреднением характеристикой молекулы. Для этого рассмотрим скаляр  $\overline{b_{ik} J_i J_k}$ . Вычисление с помощью (122,4) дает

$$\overline{b_{ik} J_i J_k} = b J(J+1) \left[ \frac{4}{3} J(J+1) - 1 \right] \quad (122,5)$$

(вычисление аналогично произведенному в задаче к § 29). С другой стороны, раскрывая тензорное произведение в осях  $\xi, \eta, \zeta$ , получим

$$\overline{b_{ik} J_i J_k} = b_{\xi\xi} \overline{J_\xi^2} + b_{\eta\eta} \overline{J_\eta^2} + b_{\zeta\zeta} \overline{J_\zeta^2}. \quad (122,6)$$

Здесь учтено, что средние значения произведений  $J_\xi J_\zeta, \dots$  равны нулю<sup>1)</sup>. Средние значения квадратов  $J_\xi^2, \dots$  вычисляются в принципе по волновым функциям соответствующих вращательных состояний волчка. В частности, для симметричного волчка имеем просто

$$\overline{J_\xi^2} = k^2, \quad \overline{J_\xi^2} = \overline{J_\eta^2} = \frac{1}{2} [J(J+1) - k^2].$$

Если спины ядер равны  $1/2$ , квадрупольное взаимодействие отсутствует. Одним из основных источников сверхтонкого расщепления в этом случае является прямое магнитное взаимодействие ядерных магнитных моментов друг с другом. Оператор

<sup>1)</sup> Действительно, в представлении, в котором матрица одной из компонент  $J$  (скажем  $J_\zeta$ ) диагональна, матрицы произведений  $J_\xi J_\zeta, J_\eta J_\zeta$  содержат элементы лишь с изменением квантового числа  $k$  на 1; волновые же функции стационарных состояний асимметричного волчка содержат функции  $\Psi_{Jk}$  со значениями  $k$ , отличающимися на четное число (см. § 103).

взаимодействия двух магнитных моментов  $\mu_1 = \mu_1 \mathbf{i}_1 / i_1$ ,  $\mu_2 = \mu_2 \mathbf{i}_2 / i_2$  дается формулой

$$\frac{\mu_1 \mu_2}{i_1 i_2 r^3} [\widehat{\mathbf{i}}_1 \widehat{\mathbf{i}}_2 - 3(\mathbf{i}_1 \mathbf{n})(\mathbf{i}_2 \mathbf{n})].$$

Для вычисления энергии расщепления он должен быть подвергнут усреднению по состоянию молекулы, подобному описанному выше.

При наличии в молекуле тяжелых атомов сравнимый вклад в сверхтонкое расщепление вносит, наряду с прямым, также и не прямое взаимодействие ядерных моментов через посредство электронной оболочки. С формальной точки зрения это взаимодействие представляет собой эффект второго приближения теории возмущений по отношению к взаимодействию ядерного спина с электронами. С помощью результатов § 121 легко найти, что отношение величины этого эффекта к эффекту прямого взаимодействия ядерных моментов порядка  $(Ze^2/\hbar c)^2$ ; при больших  $Z$  оно сравнимо с единицей.

Наконец, определенный вклад в сверхтонкое расщепление молекулярных уровней дает эффект взаимодействия ядерного момента с вращением молекулы. Вращающаяся молекула, как движущаяся система зарядов, создает определенное магнитное поле; это поле может быть вычислено с помощью известных из электродинамики формул по заданной плотности тока  $\mathbf{j} = \rho [\boldsymbol{\Omega} \mathbf{r}]$ , где  $\rho$  — плотность зарядов (электронов и ядер) в неподвижной молекуле, а  $\boldsymbol{\Omega}$  — угловая скорость ее вращения. Величина расщепления уровней получается как энергия магнитного момента ядра в этом поле, причем компоненты угловой скорости молекулы должны быть выражены через компоненты ее момента (ср. § 103).