

а полный электронный спин M . получается как векторная сумма спинов атомов

$$S = \sum_i S_i. \quad (18)$$

Напр., если M . HCN образована из атомов H , C , N в их основных состояниях 2S_g , 3P_g , 4S_u соответственно, то $\Lambda = 1$ или 0 и $S = 3, 2, 2, 1, 1, 0$ и для HCN получаются след. уровни: $^1\Sigma$, $^1\Pi$, по два уровня типа $^2\Sigma$, $^3\Pi$, $^5\Sigma$, $^5\Pi$, по одному уровню $^7\Sigma$ и $^7\Pi$. Уровни HCN можно получить также из уровней H и CN .

Модели о. а. и р. а. позволяют определить кол-во электронных уровней разл. типов симметрии, но не дают надёжных сведений относительно их энергии. Более полную информацию о расположении уровней и их устойчивости дают молекулярные орбитали.

Электронные уровни энергии расщепляются за счёт спин-орбитального взаимодействия на т. н. мультиплетные уровни (см. *Мультиплетность*). В случае нормальной связи это расщепление равно:

$$\Delta \mathcal{E} = A \Lambda \Sigma; \quad (19)$$

константа A спин-орбитального взаимодействия быстро растёт с ростом зарядов ядер атомов, составляющих M . Квантовые числа Λ и Σ теряют смысл хороших квантовых чисел, а расщеплённые подуровни теперь характеризуются значениями квантового числа $\Omega = \Lambda + \Sigma$ проекции полного электронного угл. момента на ось M . Напр., уровень $^3\Pi$ линейной M . за счёт спин-орбитального взаимодействия расщепляется на подуровни Σ^+ , Σ^- , Π , Δ , соответствующие значениям $\Omega = 0, 0, 1, 2$. Константа A составляет от неск. cm^{-1} для лёгких M . до неск. сотен cm^{-1} для тяжёлых M .

Колебательная структура вырожденных электронных состояний M . Колебат. структура синглетных электронных состояний M . описывается ф-лами (13) — (15), в к-рых, однако, следует учесть зависимость частот колебаний и постоянных ангармоничности от электронного состояния. Они также описывают уровни невырожденных колебаний в вырожденных электронных состояниях или же уровни вырожденных колебаний в невырожденных электронных состояниях. Качественно новые эффекты возникают в вырожденных электронных состояниях при возбуждении вырожденных колебаний, в основном за счёт взаимодействия колебат. угловых моментов вырожденных колебаний с электронным орбитальным угл. моментом.

Для симметричного волчка или линейной молекулы электронно-колебательные (вибронные) уровни энергии можно классифицировать по значениям квантового числа $K = \Lambda + l$ проекции вибронного угл. момента на ось симметрии M . Электронно-колебат. взаимодействие снимает вырождение по Λ и l , и вибронные уровни энергии расщепляются. В M . типа симметричного и сферич. волчков линейные члены разложения электронного гамильтониана по координатам вырожденных колебаний не равны нулю, расщепление вибронных уровней в этом случае наз. ливейным эффектом Яна — Теллера (см. *Вибронное взаимодействие*). Энергия расщеплённых подуровней даётся ф-лой:

$$G = (v_2, l_2) = \omega_2(v_2 + 1) \mp 2D\omega_2(l_2 \pm 1) \quad (20)$$

при малых величинах параметра Яна — Теллера D . Для линейных M . ливейные члены разложения электронного гамильтониана равны нулю и расщепление описывают квадратичные члены разложения (эффект Реннера). В реальных M . эффекты Яна — Теллера и Реннера следует учитывать совместно с ангармонизмом и спин-орбитальным взаимодействием.

Вращательная структура вырожденных вибронных состояний. Определяющую роль в формировании вращат. структуры вырожденных электронных и вибронных состояний играют взаимодействия вращат. углового момента с электронным спином и орбитальным (или вибронным) угл. моментом. В общем случае многоатом-

ной M . учёт всех этих взаимодействий довольно сложен. Для двухатомных M . различают неск. предельных случаев связи угл. моментов, получивших назв. с л у ч а е в Х у н д а. В случае a предполагается наличие сильного спин-орбитального взаимодействия, что справедливо для достаточно тяжёлых M . В этом случае сначала учитывают связь L и S , а затем — связь суммарного момента $J = L + S$ с R . В случаях Хунда b спин-орбитальное взаимодействие предполагается очень слабым (справедливо для лёгких M . и для всех Σ -состояний): сначала учитывают связь R с L , а затем $N = R + L$ с S и получают J . Существуют и др. случаи Хунда. Ниже приведены вращат. энергии для M . типа жёсткого волчка для случаев a, b, c и d .

Случай по Хунду	Вращательная энергия	Квантовые числа электронного уровня	Степень вырождения электронного уровня
a	$B_J(J + 1)$	Λ, S, Σ	2 или 1
b	$B_N(N + 1)$	Λ, S, Σ	$2(2S + 1)$ или $(2S + 1)$
c	$B_J(J + 1)$	Ω	2 или 1
d	$B_R(R + 1)$	L, Λ, S, Σ	$(2L + 1)(2S + 1)$

Взаимодействие вращат. углового момента с электронными моментами приводит к снятию вырождения, указанного в последнем столбце этой табл. В $^1\Pi$ -состояниях взаимодействие типа L^2J^2 приводит к эффекту Λ -удвоения с величиной $\Delta v = q_e J(J + 1)$, где $q_e \approx 2B_e^2/v_e$, а v_e — разность энергии и ближайшего $^1\Sigma$ -состояния.

Ядерная сверхтонкая структура энергии уровней M . Каждый уровень энергии M . может иметь ядерную сверхтонкую структуру (СТС), обусловленную наличием у ядер электрич. и магн. моментов. В электронном $^1\Sigma$ -состоянии ядерная СТС взаимной формируется в результате: 1) электростатич. взаимодействия электрич. квадрупольного момента ядра с электрич. полем M . (квадрупольное взаимодействие или квадрупольная связь); 2) взаимодействия магн. дипольного момента ядра с магн. полем, возникающим при вращении M . (ядерное спин-вращательное взаимодействие); 3) взаимодействия магн. моментов разл. ядер между собой (ядерные спин-спиновые взаимодействия).

Обычно квадрупольное взаимодействие даёт осн. вклад в СТС, но оно имеет место только для ядер со спином $I > 1/2$ (напр., D , ^{14}N , Cl , Bg , I). В простейшем случае одиночного квадрупольного ядра в двухатомной M . энергия квадрупольного взаимодействия описывается ф-лой

$$W_Q = -eqQ \left[\frac{3}{4}C(C + 1) - I(I + 1)J(J + 1) \right] \times \\ \times \left[2I(2I - 1)(2J - 1)(2J + 3) \right]^{-1}, \quad (21)$$

где e — заряд электрона, q — градиент электрич. поля, Q — квадрупольный момент ядра, J — вращат. квантовое число, I — спин ядра,

$$C = F(F + 1) - I(I + 1) - J(J + 1), \quad (22)$$

а F — квантовое число полного угл. момента $F = J + I$, получающее значения $F = J + 1, J + I - 1, J + I - 2, \dots, J - I$. Число J теряет смысл хорошего квантового числа, и уровни СТС классифицируются по значениям F . Напр., вращат. уровень с $J = 1$ в случае ядра со спином $I = 5/2$ (ядра Al , I и др.) расщепляется на три подуровня с $F = 5/2, 7/2$ и $3/2$ с энергией $W_Q = +4eqQ/25, -eqQ/20$ и $-7eqQ/50$. Константа квадрупольной связи eqQ зависит и от типа ядра и от молекулярного окружения и изменяется в широком интервале.

Квадрупольная СТС обычно наблюдается в спектрах высокого разрешения. Спин-вращательные и спин-спиновые взаимодействия дают небольшой вклад в СТС и