где

$$\mu_z = \sum_{\alpha=a,b,c} \lambda_{z\alpha}\mu_\alpha,$$

$\lambda_{z\alpha}$ — направляющая косинусов компонентов μ_α в гл. осях инерции относительно оси z. Можно показать, что оператор H имеет диагональные матричные элементы в состоянии $|J, m, \Gamma\rangle$ типа симметрии Γ, если тип симметрии JM содержится в симметричном произведении $[\Gamma^2]$, т. е. если

$$\Gamma(M_z) = \Gamma(J \cdot M) \subset [\Gamma^2]. \quad (31)$$

Т. к. M_z всегда относится к полносимметричному типу симметрии и $[\Gamma^2]$ всегда содержит полносимметричный тип, условие (30) фактически не ограничивает класс состояний, в к-рых H имеет диагональные элементы. Т. о., расщепление уровней энергии во внеш. магн. поле (*Зеемана эффект*) происходит для всех М. уже в первом приближении, т. е. наличие линейного по полю эффекта Зеемана ничем не ограничено. Величина линейного зеемановского расщепления для жёсткого асимметричного волчка даётся ф-лой:

$$H^{(1)} = - g_J \mu_я H_m, \quad (32)$$

где

$$g_J = \frac{1}{J(J+1)}\left(g_{aa}\langle J_a^2\rangle + g_{bb}\langle J_b^2\rangle + g_{cc}\langle J_c^2\rangle\right), \quad (33)$$

ср. значение $\langle J_a^2\rangle$ определяют численно.

Для симметричного волчка

$$g_J = g_{bb} + (g_{aa} - g_{bb})\frac{K^2}{J(J+1)}, \quad (34)$$

а для линейной М. $g_J = g$, т. е. не зависит от J. Обычно расщепления уровней энергии за счёт вращат. эффекта Зеемана малы и для их точного измерения используют магн. поля $\sim (20-50) \cdot 10^3$ Гс. Следует отметить, что в таких сильных полях, вследствие магн. восприимчивости χ, в М. возникает ещё и наведённый магн. момент, к-рый также вносит вклад в зеемановское расщепление.

По величине зеемановского расщепления уровней энергии определяются вращат. g-факторы и компоненты тензора χ, а из них вычисляются электрич. квадрупольные моменты М. по ф-лам:

$$Q_{\alpha\alpha} = -\frac{e}{2M_p}(2g_{\alpha\alpha}I_\alpha - g_{\beta\beta}I_\beta - g_{\gamma\gamma}I_\gamma) - \frac{2mc^2}{e}(2\chi_{\alpha\alpha} - \chi_{\beta\beta} - \chi_{\gamma\gamma}), \quad (35)$$

где $\alpha\beta\gamma = abc,\ cab,\ bca.$

В вырожденных электронных состояниях зеемановская энергия определяется также ф-лой (32), в к-рой, однако, следует заменить ядерный магнетон $\mu_я$ на магнетон Бора $\mu_Б$ и учесть, что g-факторы зависят от типа состояния и величины взаимодействия угл. моментов. Напр., в случае Хунда *а* в П- и Δ-состояниях двухатомной М. электронный магн. момент вдоль оси М. равен:

$$\mu_\Omega = -\mu_Б(\Lambda + g_s\Sigma), \quad (36)$$

а электронный g-фактор

$$g_J = \frac{(|\Lambda + \Sigma|)(\Lambda + g_s\Sigma)}{J(J+1)}. \quad (37)$$

Т. к. $\mu_Б/\mu_я \sim 10^3$, зеемановские расщепления вращат. уровней энергии вырожденных электронных состояний наблюдаются и точно измеряются уже в полях в неск. десятков Гс. Поэтому методы, основанные на эффекте Зеемана (зеемановская модуляция в микроволновой спектроскопии и лазерный магн. резонанс), используются для изучения радикалов и ионов с открытыми электронными оболочками.

Распределение М. по квантовым состояниям и статистическая сумма. Согласно Максвелла — Больцмана распределению, при тепловом равновесии число М. N_n в состоянии с энергией $\mathscr{E}_n$ и *статистическим весом* g_n пропорц. величине

$$Q_n = g_n \exp(-\mathscr{E}_n/kT).$$

При $T \approx 300$ К ($Tk \approx 200$ см$^{-1}$) подавляющее большинство М. находится в основном электронном состоянии и распределено по вращат. уровням основного колебат. состояния, а их небольшая часть — по уровням НЧ-колебаний (т. е. по уровням с энергией до 500—700 см$^{-1}$). Если М. не содержит ядер с отличным от нуля спином, то величина g_n равна числу состояний с различными магн. квантовыми числами m, т. е. $g_J = 2J + 1$. В случае жёсткого сферич. волчка вращат. уровни вырождены ещё и по квантовому числу K проекции вращательного угл. момента J по одной из осей М. и $g_J = (2J + 1)^2$. Если М. содержит ядра X, Y,... с ненулевыми спинами I_X, I_Y, ..., но не содержит тождеств. ядер (напр., HCl, HCN), то статистич. вес содержит множитель $(2I_X + 1)(2I_Y + 1)\ldots$, одинаковый для всех вращат. уровней, к-рый не влияет на распределение М. по вращат. уровням. Для М., содержащих тождеств. ядра, статистич. веса уровней с различными J, K будут иметь разл. спиновые множители. Напр., отношение спиновых статистич. весов симметричных (J чётное) и антисимметричных (J нечётное) вращат. уровней двухатомной М., состоящей из одинаковых ядер со спином I, равно $(I+1)/I$, если I целое ($I = 1, 2, 3\ldots$), или $I/(I+1)$, если I полуцелое ($I = 1/2, 3/2, \ldots$); если $I = 0$, то антисимметричные уровни отсутствуют.

Полное число М. в данном объёме пропорц. сумме величин Q_n по всем состояниям М., т. е.

$$Q = \sum_n Q_n = \sum_n g_n \exp(-\mathscr{E}_n/kT).$$

Величина Q наз. статистической суммой или суммой по состояниям, через неё могут быть выражены все термодинамич. ф-ции идеального газа, причём учитываются все степени свободы М., включая и её поступат. движение. Если не учитывать взаимодействие между видами внутр. движений М., то величину Q можно представить в виде произведения поступательной (Q_t), вращательной (Q_r), колебательной (Q_v) и электронной (Q_e) статистич. сумм:

$$Q = Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \cdot Q_e.$$

Статистич. сумма поступат. движения М. для объёма газа V и темп-ры T равна

$$Q_t = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$$

(m — масса М.). Вращат. статистич. сумма для жёсткой двухатомной или линейной многоатомной М. при $hcB \ll kT$ (без учёта ядерных спиновых статистич. весов)

$$Q_r = kT/hcB,$$

для М. типа жёсткого симметричного волчка

$$Q_r \simeq \sqrt{(\pi/AB^2)(kT/hc)^3},$$

а для жёсткого асимметричного волчка

$$Q_r \simeq \sqrt{(\pi/ABC)(kT/hc)^3}$$

(A, B, C — вращат. постоянные). Колебат. статистич. сумма Q_v в гармонич. приближении выражается как произведение величин

$$[1 - \exp(-hc\omega_k/kT)]^{-g_k}$$

для каждого нормального колебания с частотой ω_k и кратностью вырождения g_k. Если все возбуждённые электронные состояния М. сильно удалены от основного состояния (что справедливо для большинства устойчивых М.), можно положить $Q_e \approx 1$.

Т. о., если известны частоты нормальных колебаний и вращат. постоянные М., то можно найти полную ста-