

ного механич. электронного и ядерного спинового моментов). При $J \geq I$ число подуровней равно $2I + 1$, а при $J < I$ оно равно $2J + 1$. Энергия \mathcal{E} подуровня записывается в виде:

$$\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_J + \mathcal{E}_{M_1} + \mathcal{E}_{E_2},$$

где \mathcal{E}_J — энергия уровня в пренебрежении С. с., \mathcal{E}_{M_1} — энергия магн. диполь-дипольного взаимодействия, \mathcal{E}_{E_2} — энергия электр. квадрупольного взаимодействия.

В атомах и ионах осн. роль играет магн. взаимодействие, энергия к-рого

$$\mathcal{E}_{M_1} = \frac{1}{2} h A C, \quad C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1);$$

константа A (Гц) определяется усреднением по состоянию с полным моментом F оператора магн. взаимодействия электронов с ядерным моментом $\hat{V}_{M_1} = h A I J$. Величина взаимодействия пропорц. ядерному магнетону $\mu_{яд} = (m/m_p)\mu_0$, где μ_0 — магнетон Бора, m — масса электрона и m_p — масса протона. Расстояние между подуровнями С. с. в атоме примерно в 1000 раз меньше, чем расстояние между компонентами тонкой структуры. Характерные величины сверхтонкого расщепления (\mathcal{E}_{M_1}/h) для основного состояния атомов порядка одного или неск. ГГц. Сверхтонкое расщепление возбуждённых уровней энергии убывает пропорц. энергии связи возбуждённого электрона в степени $3/2$ и быстро уменьшается с увеличением орбитального момента электрона. В случае водородоподобных атомов (H, He⁺ и т. д.)

$$A = \frac{(Ry/2\pi h)\alpha^2 Z^3}{n^3(l+1/2)J(J+1)} \cdot \frac{m}{m_p} g_I,$$

где $Ry = me^4/2h^2$ — Ридберга постоянная, α — тонкой структуры постоянная, Z — заряд ядра (в единицах заряда электрона), n и l — главное и орбитальное квантовые числа, g_I — ядерный Ланде множитель.

Электр. квадрупольное взаимодействие существует при $J \geq 1$ для несферич. ядер с $I \geq 1$. Оно даёт поправки к энергии подуровней атома

$$\mathcal{E}_{E_2} = \frac{3h}{8} B \frac{C(C+1) - 4/3 I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)}.$$

Константа B определяется усреднением по состоянию с полным моментом F оператора квадрупольного взаимодействия

$$V_{E_2} = 3/4 h B [\hat{I}_i \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_i - 2/3 I(I+1) \delta_{ik}] J_i J_k,$$

где $i, k = 1, 2, 3$, δ_{ik} — Кронекера символ. Обычно постоянная квадрупольного взаимодействия B на один-полтора порядка меньше константы A . Квадрупольное взаимодействие приводит к нарушению правил интервалов Ланде.

Для дипольных переходов между подуровнями С. с. разных уровней выполняются отбора правила: $\Delta F = 0, \pm 1$; $F + F' \geq 1$. Между подуровнями С. с. одного уровня разрешены магн. дипольные переходы с указанными выше правилами отбора, а также электр. квадрупольные переходы с правилами отбора $\Delta F = 0, \pm 1, \pm 2$; $F + F' \geq 2$.

Почти у всех молекул в основном электронном состоянии суммарный механич. момент электронов равен нулю и магн. С. с. колебательно-вращат. уровней энергии гл. обр. связана с вращением молекулы. В случае двухатомных, линейных многоатомных молекул и молекул типа симметричного волчка (см. Молекула), содержащих одно ядро со спином I на оси молекулы,

$$\mathcal{E}_{M_1} = h \frac{a K^2}{J(J+1) + b} \cdot C,$$

где J и K — квантовые числа полного вращат. момента и его проекции на ось волчка соответственно. Магн. расщепления составляют 1–100 кГц. Если спином обладают неск. ядер молекулы, то вследствие магн.

взаимодействий ядерных моментов возникают дополнит. расщепления порядка неск. кГц. Магнитная С. с. уровней энергии молекул, обладающих электронным моментом, того же порядка, что и для атомов.

Если молекула в состоянии $^1\Sigma$ содержит на своей оси ядро с $I \geq 1$, гл. роль играет квадрупольное расщепление:

$$\mathcal{E}_{E_2} = \frac{3}{8} h \beta \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) \frac{C(C+1) - 4/3 I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)J(2J+3)},$$

где β (Гц) — константа, характерная для уровня с данными K и J . Величины квадрупольных расщеплений составляют десятки и сотни МГц.

В растворах, стёклах и кристаллах С. с. могут, напр., иметь уровни энергии примесных ионов, свободных радикалов, электронов, локализованных на дефектах решётки.

С. с. изучается методами магн. резонанса, др. методами радиоспектроскопии. Для возбуждённых состояний используют методы двойного резонанса (оптический — радиочастотный, инфракрасный — радиочастотный резонансы), а также методы нелинейной лазерной спектроскопии.

Разл. изотопы хим. элементов обладают разл. значениями ядерного спина, а их линии испытывают изотопич. сдвиг. Поэтому часто происходит наложение спектров разных изотопов и С. с. спектральных линий дополнительно усложняется.

Лит.: Таунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия, пер. с англ., М., 1959; Собельман И. И., Введение в теорию атомных спектров, [2 изд.], М., 1977; Armstrong L. Jr., Theory of the hyperfine structure of free atoms, N. Y. — [a. o.], 1971; Радциг А. А., Смирнов Б. М., Параметры атомов и атомных ионов. Справочник, 2 изд., М., 1986. Е. А. Юков.

СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ — взаимодействие магн. и квадрупольного моментов ядер с магн. и электрическим полями окружающих электронов. С. в. приводит к сверхтонкой структуре энергетич. уровней в атомах, молекулах и твёрдых телах с характерным энергетич. масштабом, на 3 порядка меньшим масштаба тонкой структуры, связанной со спин-орбитальным взаимодействием. Число подуровней сверхтонкой структуры равно $2I + 1$, если спин ядра I меньше момента электронной оболочки J , и $2J + 1$ в противном случае.

Гамильтониан С. в. \mathcal{H} имеет вид:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_u + \mathcal{H}_q = -\mu H + \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_\alpha \partial r_\beta},$$

где \mathcal{H}_u и \mathcal{H}_q — гамильтонианы магн. и квадрупольного взаимодействий; H и φ — напряжённость магн. поля и электростатич. потенциал, создаваемые электронами в месте нахождения ядра; μ и $Q_{\alpha, \beta} = e(3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha, \beta})$ — магн. и квадрупольный моменты ядра, e — заряд электрона. Здесь угл. скобки (...) означают усреднение по волновым ф-циям ядра, r_α и r_β — компоненты вектора r ; индексы $\alpha, \beta = x, y, z$, ось z направлена вдоль спина ядра. Величины μ и $Q_{\alpha, \beta}$ можно выразить через ядерный спин:

$$\mu = \mu_B (m_e/m_p) g_I I; \quad Q_{\alpha, \beta} = \frac{3}{2} \frac{Q}{I(2I-1)} \times \left(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha - \frac{2}{3} I^2 \delta_{\alpha\beta} \right),$$

где $\mu_B = e\hbar/2m_e c$ — магнетон Бора, m_e, m_p — массы электрона и протона, g_I — гиромагнитное отношение, Q — ср. по волновым ф-циям ядра значение компоненты Q_{zz} в состоянии с макс. проекцией спина на ось z , $\delta_{\alpha\beta}$ — Кронекера символ. Магн. поле H , создаваемое электронами в месте нахождения ядра, является суммой поля, обусловленного орбитальным движением электронов $H_l = -\mu_B(2/r^3)I$ и поля H_s , связанного с распределением спиновой плотности. Поле H_s может быть представлено в виде суммы поля, соответствующего магнитодипольному взаимодействию $H_{s1} = \mu_B(2/r^3) \times$