

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

1. В гл. 18 мы вывели правила отбора для орбитального квантового числа, четности и мультиплетного числа в том виде, как они возникают в теории, не учитывая спин. Если учесть силы, возникающие вследствие наличия спинового магнитного момента электрона, то эти правила уже не будут точными, так как они опираются на предположение о том, что $P_R\Psi$ является собственной функцией оператора энергии, принадлежащей тому же собственному значению, что и Ψ . (Состояние $P_R\Psi$ предполагалось тождественным с точностью до вращения состоянию Ψ .)

Теперь мы знаем, что при учете спина не оператор P_R , а O_R осуществляет вращение состояния; P_R поворачивает только пространственные координаты системы. В соответствии с этим $P_R\Psi$ была бы собственной функцией оператора H только в том случае, если бы оператор H не зависел от спина. В действительности, в H появляются также члены, связанные со спином, так что функция $P_R\Psi$ не является собственной функцией оператора H для собственного значения, отвечающего функции Ψ , и поэтому не может быть записана в виде линейной комбинации собственных функций, принадлежащих этому собственному значению. Следовательно, при учете спина собственные функции не принадлежат какому-либо представлению группы вращений, связанному с операторами P_R , и понятие орбитального квантового числа уже не имеет строгого смысла. Только тогда, когда члены, связанные со спином, малы, и можно получить в хорошем приближении решения действительного уравнения Шредингера даже при пренебрежении ими, что зачастую законно, понятие орбитального квантового числа (и мультиплетного числа) имеет смысл, и только тогда верны правила отбора, выведенные в гл. 18. Ниже мы изложим все это точнее.

Вычисления, выполненные в гл. 18 с помощью операторов P , могут быть проведены также при использовании O вместо P . Поскольку инвариантность гамильтониана относительно операций относится ко *всем* его членам, то получаемые при этом результаты будут точными. Операторы O_R , соответствующие вращениям,

коммутируют с оператором инверсии O_I , и оба они коммутируют с операторами O_P , переставляющими все *четыре* координаты двух или более электронов:

$$\begin{aligned} O_P \Psi(x_{\alpha_1}, y_{\alpha_1}, z_{\alpha_1}, s_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_n}, y_{\alpha_n}, z_{\alpha_n}, s_{\alpha_n}) = \\ = \Psi(x_1, y_1, z_1, s_1, \dots, x_n, y_n, z_n, s_n) \end{aligned} \quad (22.1)$$

[здесь P есть перестановка $\begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \dots & \alpha_n \end{pmatrix}$]. Полная группа симметрии является прямым произведением группы O_R , описывающей вращения, на группы отражений и перестановок. Представления этого прямого произведения и, следовательно, собственные значения полного уравнения Шредингера, можно характеризовать тремя квантовыми числами или тремя символами. Они указывают представления трех групп, прямое произведение которых дает то представление полной группы симметрии, которому принадлежат собственные функции рассматриваемого собственного значения. Представление $\mathfrak{D}^{(J)}$ группы операторов вращения обсуждалось в предыдущей главе; оно дает квантовое число J полного момента количества движения¹⁾. Представление группы отражений $O_E = 1$, $O_I = P_I$ дает четность. Переходим теперь к более подробному изучению операторов перестановок O_P . Это изучение приводит к принципу Паули и завершает обсуждение точных свойств симметрии. Оставшаяся часть главы будет посвящена связи этих величин с приближенными понятиями гл. 18, в частности с орбитальным квантовым числом L и мультиплетным числом S .

Полезно разложить перестановки (22.1) всех четырех координат на два множителя, соответствующие двум множителям P_R и Q_R , составляющим O_R . Поэтому мы напишем

$$O_P = P_P Q_P = Q_P P_P, \quad (22.2)$$

где Q_P действует только на спиновые координаты,

$$\begin{aligned} Q_P \Psi(x_1, y_1, z_1, s_{\alpha_1}, \dots, x_n, y_n, z_n, s_{\alpha_n}) = \\ = \Psi(x_1, y_1, z_1, s_1, \dots, x_n, y_n, z_n, s_n), \end{aligned} \quad (22.2a)$$

а P_P — только на декартовы координаты

$$\begin{aligned} P_P \Phi(x_{\alpha_1}, y_{\alpha_1}, z_{\alpha_1}, \sigma_1, \dots, x_{\alpha_n}, y_{\alpha_n}, z_{\alpha_n}, \sigma_n) = \\ = \Phi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \dots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n). \end{aligned} \quad (22.2b)$$

¹⁾ В оставшейся части книги мы будем пользоваться символом J для обозначения этого квантового числа.

Поэтому, если в (22.2б) заменить Φ на $\mathbf{Q}_P\Phi$, то получим

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_P\mathbf{Q}_P\Phi(\dots, x_{\alpha_k}, y_{\alpha_k}, z_{\alpha_k}, \sigma_k, \dots) = \\ = \mathbf{Q}_P\Phi(\dots, x_k, y_k, z_k, \sigma_k, \dots), \end{aligned}$$

а последующая подстановка $\sigma_k = s_{\alpha_k}$ в этом соотношении приводит, в силу (22.2а) и (22.1), непосредственно к соотношению (22.2).

2. Существенное упрощение дальнейшего изложения получается вследствие того, что собственные функции всех *физических* состояний принадлежат антисимметричному представлению по отношению к операторам \mathbf{O}_P :

$$\mathbf{O}_P\Phi = \epsilon_P\Phi, \quad (\mathbf{O}_P - \epsilon_P)\Phi = 0, \quad (22.3)$$

где ϵ_P равно либо $+1$, либо -1 в зависимости от того, является ли P четной или нечетной перестановкой. Функции, удовлетворяющие (22.3), называются *антисимметричными функциями*; требование, чтобы все волновые функции были антисимметричными, составляет содержание *принципа Паули*¹⁾.

Принцип Паули не является следствием введенных ранее принципов квантовой механики; можно сказать, что в противоположность зависящему от времени уравнению Шредингера, играющему роль уравнения движения, этот принцип является начальным условием, выполненным для любой системы. Если уравнение (22.3) удовлетворяется в некоторый момент времени, оно, как мы сейчас покажем, удовлетворяется всегда. Из уравнения

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{O}_P - \epsilon_P)\Phi = \mathbf{H}\Phi,$$

поскольку \mathbf{H} является оператором, симметричным относительно операторов \mathbf{O}_P и, таким образом, коммутирующим с ними, следует, что

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{O}_P - \epsilon_P)\Phi = (\mathbf{O}_P - \epsilon_P)i\hbar \frac{\partial\Phi}{\partial t} = \mathbf{H}(\mathbf{O}_P - \epsilon_P)\Phi. \quad (22.3a)$$

Но отсюда следует, что $(\mathbf{O}_P - \epsilon_P)\Phi$ всегда обращается в нуль, если это выражение равнялось нулю в некоторый момент времени. Из (22.3а) заключаем, что скалярное произведение

$$((\mathbf{O}_P - \epsilon_P)\Phi, (\mathbf{O}_P - \epsilon_P)\Phi) \quad (22.E.1)$$

постоянно во времени; поэтому оно остается всегда равным нулю, если оно когда-либо было равно нулю. Однако из обращения

¹⁾ W. Heisenberg, Zs. f. Phys., 38, 411 (1926); P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc., A112, 661 (1926).

в нуль выражения (22.Е.1) следует равенство нулю выражения $(\mathbf{O}_P - \varepsilon_P)\Phi$. Мы видим, что принцип Паули по крайней мере совместим с квантовомеханическим уравнением движения.

Важный вывод из того, что все волновые функции принадлежат антисимметричному представлению, относится к разделению системы на несколько частей. Рассмотрим, например, систему из двух атомов гелия, которые взаимодействовали в течение некоторого времени, а затем отделились один от другого. Неприводимое представление симметрической группы четвертого порядка, которому принадлежала волновая функция до разделения атомов, обозначим через $D(P)$. Тогда можно поставить вопрос: каким представлениям симметрической группы второго порядка могут принадлежать состояния атомов гелия после их разделения? Если $D(P)$ является антисимметричным представлением, состояния каждого из атомов гелия после их разделения наверняка также антисимметричны. Тот факт, что одна из частей системы принадлежит определенному представлению, однозначно определяется тем, что полная система принадлежит антисимметричному представлению. То же самое имеет место и в случае, если $D(P)$ является симметричным (тождественным) представлением, но этого уже нельзя сказать о каком-либо ином представлении.

Причина антисимметричного характера всех волновых функций не может быть указана, исходя из общих соображений, а должна рассматриваться как экспериментальный факт¹⁾.

3. В дальнейшем мы будем считать, что оператор Гамильтона разделен на две части:

$$H = H_0 + H_1. \quad (22.4)$$

Первая часть является обычным оператором Шредингера, содержащим энергию взаимодействия зарядов и кинетическую энергию:

$$H_0 = -\hbar^2 \sum_k \frac{1}{2m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) + V(x_1, \dots, z_n). \quad (22.4a)$$

Этот оператор не содержит спина. Вторая часть гамильтониана H_1 включает магнитные моменты электронов; в нашем исследовании мы будем считать ее малой по сравнению с H_0 и рассматривать как „возмущение“. Это возмущение и является причиной появления тонкой структуры. Она проявляется в расщеплении собственных значений простого уравнения Шредингера с оператором (22.4a) (т. е. „уровней основной структуры“) на несколько компонент тонкой структуры.

Первым шагом в применении теории возмущений (см. гл. 5) будет определение „правильных линейных комбинаций“. Это необходимо, так как собственные значения невозмущенной задачи,

¹⁾ В дальнейшем Паули показал, что релятивистские теории поля могут быть легко сформулированы для частиц с полуцелым спином только тогда, когда они подчиняются принципу Паули.—Прим., добавленное в издании 1959 г.

т. е. оператора H_0 , вырождены. Это будет главной задачей настоящей главы. Можно принять, что правильные линейные комбинации принадлежат некоторому неприводимому представлению симметрической группы по отношению к операторам O_P ; в силу принципа Паули, мы используем только антисимметричные представления. Если изотропия пространства не нарушается, можно далее предположить, что они принадлежат одной строке некоторого неприводимого представления $\mathfrak{D}^{(J)}$ группы вращений по отношению к операторам O_R . В данном случае из собственных функций собственного значения оператора H_0 , принадлежащих определенной строке представления $\mathfrak{D}^{(J)}$, можно образовать только одну антисимметричную линейную комбинацию, так что правильную линейную комбинацию для метода возмущений можно определить на основе одного лишь этого требования.

Пусть E — собственное значение невозмущенного оператора H_0 и $\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$ — принадлежащая ему собственная функция, функция только декартовых координат. Собственную функцию оператора H_0 для собственного значения E , зависящую от всех координат $x_1, y_1, z_1, s_1, \dots, x_n, y_n, z_n, s_n$, мы получим, умножая ψ на произвольную функцию $f(s_1, \dots, s_n)$ спиновых координат. Поскольку H_0 является бесспиновым оператором (не зависит от спина), $f(s_1, \dots, s_n)$ можно рассматривать как постоянный множитель:

$$H_0\psi f = f H_0\psi = f E\psi = E\psi f. \quad (22.5)$$

Всего существует 2^n линейно независимых функций от s_1, s_2, \dots, s_n , $f_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_n} = \delta_{s_1 \sigma_1} \delta_{s_2 \sigma_2} \dots \delta_{s_n \sigma_n}$ ($\sigma_1 = \pm 1, \sigma_2 = \pm 1, \dots, \sigma_n = \pm 1$),

$$(22.6)$$

в виде линейных комбинаций которых могут быть представлены все функции от s_1, s_2, \dots, s_n , как мы уже видели в гл. 13, где были определены неприводимые представления симметрической группы. Следовательно, если

$$f_1, f_2, \dots, f_{2^n} \quad (22.6a)$$

является полной ортогональной системой функций переменных s [они могут быть функциями (22.6)], с помощью ψ можно образовать следующие 2^n собственных функций оператора H_0 :

$$\psi f_1, \psi f_2, \dots, \psi f_{2^n}. \quad (22.7)$$

Если несколько функций от $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ являются собственными функциями оператора H_0 , принадлежащими собственному значению E , то, согласно (22.7), с помощью каждой из них можно образовать 2^n линейно независимых собственных

функций, содержащих в качестве переменных спиновые координаты. Введение спиновых координат увеличивает кратность собственных значений бесспиновых операторов в 2^n раз. Это соответствует тому обстоятельству, что уравнение $H_0\psi = E\psi$ определяет только зависимость ψ от декартовых координат; для каждого из n спинов может быть еще сделан выбор между двумя противоположными направлениями.

4. Прежде всего рассмотрим систему, не имеющую иной симметрии, кроме эквивалентности электронов, т. е. такую, в которой пространственная симметрия нарушена внешним полем. Можно предположить, что функции ψ_1, ψ_2, \dots от $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ являются собственными функциями заданного собственного значения оператора H_0 , принадлежащими некоторому неприводимому представлению симметрической группы n -й степени:

$$P_P \psi_x = \sum_{x'} D(P)_{x'x} \psi_{x'}. \quad (22.8)$$

Эти соотношения выполняются также при замене ψ_x на $\psi_x f_\lambda$, поскольку функция спиновых координат может рассматриваться как постоянный множитель по отношению к операторам P_P .

Собственная функция $\psi_x f_\lambda$ оператора H_0 также должна принадлежать представлению группы операторов O_P , так как при учете спина электроны по-прежнему эквивалентны. Состояние $O_P \psi_x f_\lambda$, в котором электроны просто поменялись местами по сравнению с $\psi_x f_\lambda$, также должно быть собственной функцией H_0 с тем же собственным значением, что и $\psi_x f_\lambda$, и поэтому может быть выражено в виде линейной комбинации функций $\psi_{x'} f_{\lambda'}$. Мы можем подставить выражение (22.8) для $P_P \psi_x$ в

$$O_P \psi_x f_\lambda = P_P O_P \psi_x f_\lambda = P_P \psi_x \cdot O_P f_\lambda \quad (22.9)$$

и выразить функции $O_P f_\lambda$ через $f_{\lambda'}$, так как всякая функция от s может быть выражена через $f_{\lambda'}$. Однако, чтобы получить по возможности наиболее простую систему коэффициентов, следует начать с ортогональной системы (22.6а), функции которой принадлежат неприводимым представлениям симметрической группы по отношению к операторам O_P .

5. В гл. 13 мы определили такую ортогональную систему для s . Там мы воспользовались ортогональной системой

$$s_1^{\gamma_1}, s_2^{\gamma_2}, \dots, s_n^{\gamma_n} \quad (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n = 0 \text{ или } 1), \quad (22.6b)$$

а не (22.6). Мы расположили эти функции таким образом, что все функции k -й строки были функциями k -й степени ($\gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n = k$); всего было $\binom{n}{k}$ таких функций. Далее,

было показано, что при $k \leq n/2$ можно образовать линейные комбинации функций k -й степени, каждая из которых принадлежит одной строке одного из представлений

$$\mathbf{D}^{(0)}, \mathbf{D}^{(1)}, \mathbf{D}^{(2)}, \dots, \mathbf{D}^{(k)}. \quad (22.E.2)$$

Поскольку размерность $\mathbf{D}^{(i)}$ равна

$$l_i = \binom{n}{i} - \binom{n}{i-1}, \quad (22.10)$$

число этих функций действительно равно $l_0 + l_1 + l_2 + \dots + l_k = \binom{n}{k}$. При $k \geq n/2$ вместо представлений (22.E.2) появляются представления

$$\mathbf{D}^{(0)}, \mathbf{D}^{(1)}, \mathbf{D}^{(2)}, \dots, \mathbf{D}^{(n-k)} \quad (22.E.3)$$

(см. примеры в виде таблиц на стр. 161).

Если обозначить функции k -й степени, принадлежащие λ -й строке представления $\mathbf{D}^{(i)}$, через $g_{\lambda k}^{(i)}$, то

$$\mathbf{Q}_P g_{\lambda k}^{(i)} = \sum_{\lambda' = 1}^{l_i} D^{(i)}(P)_{\lambda' \lambda} g_{\lambda' k}^{(i)} \quad (i = 0, 1, 2, \dots, k \text{ или } n-k). \quad (22.11)$$

Мы использовали функции (22.6б), а не функции (22.6) потому, что для них множители $s_p^{\gamma_p}$ при $\gamma_p = 0$ можно просто опустить, а это упрощает формулы. Однако теперь снова вернемся к функциям (22.6), заменяя $s_p^0 = 1$ на $\delta_{s_p, -1}$ и $s_p^1 = s_p$ на $\delta_{s_p, 1}$, т. е. заменяя всюду $s_p^{\gamma_p}$ на $\delta_{s_p, 2\gamma_p - 1}$. Таким образом, функция

$$UF(s_1, s_2, \dots, s_n) = \sum_{\gamma_p=0,1} c_{\gamma_1 \gamma_2 \dots \gamma_n} \delta_{s_1, 2\gamma_1 - 1} \delta_{s_2, 2\gamma_2 - 1} \dots \delta_{s_n, 2\gamma_n - 1} \quad (22.12a)$$

заменит всюду функцию

$$F(s_1, s_2, \dots, s_n) = \sum_{\gamma_p=0,1} c_{\gamma_1 \gamma_2 \dots \gamma_n} s_1^{\gamma_1} s_2^{\gamma_2} \dots s_n^{\gamma_n}. \quad (22.12)$$

Это не изменяет трансформационных свойств, поскольку ясно, что замена (22.12) на (22.12a) коммутирует с перестановкой переменных. Поэтому, если мы запишем

$$\mathbf{U} g_{\lambda k}^{(i)} = f_{\lambda, k - \frac{1}{2}n}^{\left(\frac{1}{2}n-i\right)}, \quad \mathbf{U} g_{\lambda, \frac{1}{2}n+m}^{(\frac{1}{2}n-s)} = f_{\lambda m}^{(s)} \quad (22.13)$$

и 1)

$$\mathbf{D}^{(l)}(P) = \mathbf{A}^{\left(\frac{1}{2}n-l\right)}(P)^*, \quad \mathbf{D}^{\left(\frac{1}{2}n-s\right)}(P) = \mathbf{A}^{(s)}(P)^*, \quad (22.13a)$$

то, согласно (22.11), будем иметь

$$\mathbf{Q}_P f_{\lambda m}^{(S)} = \sum_{\lambda'} A^{(S)}(P)_{\lambda' \lambda}^* f_{\lambda' m}^{(S)}. \quad (22.11a)$$

Для четных n как S , так и m являются целыми; при нечетных n — полуцелыми.

Функция $g_{\lambda, \frac{1}{2}n+m}^{\left(\frac{1}{2}n-s\right)}$ имеет степень $\frac{1}{2}n+m$, т. е., если она записана в виде (22.12), в нее входят только члены, содержащие $\frac{1}{2}n+m$ множителей s_p^1 (и $\frac{1}{2}n-m$ множителей s_p^0). Поэтому в $\mathbf{U} g_{\lambda, \frac{1}{2}n+m}^{\left(\frac{1}{2}n-s\right)} = f_{\lambda m}^{(S)}$ входят только те члены, которые содержат $\frac{1}{2}n+m$ множителей $\delta_{s_p, 1}$ (и $\frac{1}{2}n-m$ множителей $\delta_{s_p, -1}$); функции $f_{\lambda m}^{(S)}$ могут быть отличными от нуля только для тех наборов значений переменных s_p , в которых точно $\frac{1}{2}n+m$ из s равны $+1$ (и $\frac{1}{2}n-m$ равны -1), так что сумма всех s_p равна

$$\frac{1}{2}n+m - \left(\frac{1}{2}n-m \right) = 2m;$$

$$f_{\lambda m}^{(S)}(s_1, s_2, \dots, s_n) = 0 \quad \text{при} \quad s_1 + s_2 + \dots + s_n \neq 2m. \quad (22.14)$$

Если функции

$$f_{\lambda m}^{(S)}, \quad (22.E.4)$$

где

$$\lambda = 1, 2, \dots, \left(\frac{1}{2}n-S \right) - \left(\frac{1}{2}n-S-1 \right),$$

$$m = -S, -S+1, \dots, S-1, S,$$

$$S = \frac{1}{2}n, \frac{1}{2}n-1, \frac{1}{2}n-2, \dots, \frac{1}{2} \quad \text{или} \quad 0,$$

¹⁾ Фактически звездочки в (22.13а) не имеют какого-либо значения, так как $\mathbf{D}^{(l)}(P)$ вещественны. Они введены только для упрощения последующих вычислений, так как делают излишним использование вещественности представлений $\mathbf{D}^{(l)}$.

взяты в качестве полной ортогональной системы функций от s , то, используя (22.8) и (22.11а), для (22.9) получаем

$$\mathbf{O}_P \psi_x f_{\lambda m}^{(S)} = \sum_{x'} \sum_{\lambda'} D(P)_{x' x} A^{(S)}(P)_{\lambda' \lambda}^* \psi_{x'} f_{\lambda' m}^{(S)}. \quad (22.9a)$$

Таким образом, функции $\psi_x f_{\lambda m}^{(S)}$ преобразуются между собой по прямому произведению

$$\mathbf{D}(P) \times \mathbf{A}^{(S)}(P)^*.$$

6. Можно предположить, что собственные функции первого приближения, т. е. правильные линейные комбинации

$$\sum_{\substack{x s' \\ \lambda m}} a_{x s' \lambda m} \psi_x f_{\lambda m}^{(S')}, \quad (22.15)$$

в теории возмущений, вводящей спиновые силы, принадлежат неприводимым представлениям группы операторов \mathbf{O}_P . Так как принцип Паули требует, чтобы использовались собственные функции, представления которых антисимметричны, достаточно определить антисимметричные линейные комбинации (22.15); первое приближение для собственных функций, удовлетворяющих принципу Паули, должно представлять собой их линейную комбинацию.

Поэтому предположим, что линейные комбинации (22.15) антисимметричны. Тогда из (22.9а) и линейной независимости функций $\psi_x f_{\lambda' m}^{(S')}$ следует, что

$$\sum_{\lambda \lambda} a_{x s' \lambda m} D(P)_{x' x} A^{(S')} (P)_{\lambda' \lambda}^* = \epsilon_P a_{x' s' \lambda' m}. \quad (22.16)$$

Если представление, *присоединенное* представлению $\mathbf{A}^{(S')}(P)$, обозначить через

$$\bar{\mathbf{A}}^{(S')}(P) = \epsilon_P \mathbf{A}^{(S')}(P) \quad (22.17)$$

и умножить (22.16) на ϵ_P , то в силу того, что $\epsilon_P^2 = 1$, получаем

$$\sum_{\lambda \lambda} a_{x s' \lambda m} D(P)_{x' x} \bar{\mathbf{A}}^{(S')}(P)_{\lambda' \lambda}^* = a_{x' s' \lambda' m}. \quad (22.18)$$

Суммируя по всем перестановкам P , из соотношений ортогональности можно заключить, что левая часть обращается в нуль, если $\mathbf{D}(P)$ и $\bar{\mathbf{A}}^{(S')}(P)$ не эквивалентны. Если $\mathbf{D}(P)$ не эквивалентно какому-либо из представлений $\bar{\mathbf{A}}^{(S')}(P)$, то все $a_{x' s' \lambda' m}$ обращаются в нуль, и из функций $\psi_x f_{\lambda m}^{(S')}$ нельзя образовать никаких антисимметричных линейных комбинаций. Антисимметричная собственная функция может быть построена из функций от s и собственных

функций оператора H_0 , принадлежащих некоторому неприводимому представлению операторов P_P , только в том случае, если это представление эквивалентно одному из представлений $\bar{A}^{(\frac{1}{2}n)}$, $\bar{A}^{(\frac{1}{2}n-1)}$, $\bar{A}^{(\frac{1}{2}n-2)}$, Следовательно, собственные функции и собственные значения оператора H_0 , принадлежащие другим представлениям, исключаются принципом Паули.

Поэтому предположим, что $D(P)$ эквивалентно одному из представлений $\bar{A}^{(S')}(P)$, скажем $\bar{A}^{(S)}(P)$; фактически мы предполагаем, что оно совпадает с ним, поскольку преобразование подобия представления $D(P)$ сводится к определенному выбору линейно независимых собственных функций ψ_x . Назовем S мультиплетным числом собственных функций ψ_x , принадлежащих представлению $\bar{A}^{(S)}$. Если в (22.18) подставить

$$D(P) = \bar{A}^{(S)}(P) \quad (22.19)$$

и затем просуммировать по всем перестановкам, то получим [временно обозначая размерность представления $A^{(S)}(P)$ через g_S]

$$\sum_{\lambda\lambda'} a_{xS'\lambda m} \frac{n!}{g_S} \delta_{SS'} \delta_{x'x} \delta_{\lambda\lambda'} = n! a_{x'S'\lambda'm},$$

$$a_{x'S'\lambda'm} = \delta_{SS'} \delta_{x'x} \sum_x \frac{a_{xS'm}}{g_S} = \delta_{SS'} \delta_{x'x} b_m,$$
(22.20)

где b_m не зависит от S' , x' и λ' . Таким образом, антисимметричные линейные комбинации (22.15) функций $\psi_x f_{\lambda m}^{(S)}$ имеют вид

$$\sum_{\substack{xS' \\ \lambda m}} \delta_{SS'} \delta_{x\lambda} b_m \psi_x f_{\lambda m}^{(S')} = \sum_m b_m \sum_x \psi_x f_{xm}^{(S)}. \quad (22.20a)$$

Имеется $2S+1$ линейно независимых антисимметричных функций

$$\Xi_m^S = \sum_x \psi_x f_{xm}^{(S)}, \quad (22.20b)$$

соответствующих $2S+1$ значениям индекса m .

Если мы хотим образовать антисимметричные функции из собственных функций $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, принадлежащих некоторому собственному значению оператора H_0 , мы должны умножить функции ψ_x , принадлежащие x -й строке представления $\bar{A}^{(S)}$, на функцию $f_{xm}^{(S)}$ от s , принадлежащую x -й строке *присоединенного* представления $\bar{A}^{(S)*}$, и просуммировать эти произведения по всем x (для всех партнеров). Другие $g_S \cdot (2^n - 2S - 1)$ линейных комбинаций функций $\psi_x f_{\lambda m}^{(S)}$, которые ортогональны этим функциям, принадлежат

представлениям группы \mathbf{O}_P , отличным от антисимметричного представления.

7. Если к H_0 добавляются спиновые члены H_1 как возмущение, то H перестает быть бесспиновым оператором, и его собственное значение E расщепляется на несколько собственных значений, которые в общем случае принадлежат неприводимым представлениям группы операторов симметрии \mathbf{O}_P . Поскольку волновые функции всех физически реализуемых состояний антисимметричны, возможными уровнями энергии являются лишь уровни, принадлежащие антисимметричным представлениям. Если собственные функции оператора H_0 с собственным значением E , являющиеся функциями от $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$, принадлежат представлению $\bar{\mathbf{A}}^{(S)}(P)$, то около значения энергии E будут расположены $2S+1$ близких уровней. В первом приближении каждому из этих уровней принадлежит одна линейная комбинация функций Ξ_m , задаваемых соотношением (22.20б). Настоящую правильную линейную комбинацию [т. е. значения коэффициентов b_m в (22.20а)] нельзя определить без решения $(2S+1)$ -мерного секулярного уравнения для матрицы

$$(H_1)_{m'm} = (\Xi_{m'}, H_1 \Xi_m), \quad (22.20\text{в})$$

так как в рассматриваемом случае наличия внешних полей отсутствует симметрия, которая могла бы дать дополнительную информацию.

8. Рассмотрим теперь систему, в которой, помимо эквивалентности электронов, имеется полная вращательная симметрия. Функции от $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$, являющиеся собственными функциями оператора H_0 , кроме мультиплетного числа S , имеют определенное значение орбитального квантового числа L и могут быть выбраны так, чтобы они удовлетворяли соотношениям

$$P_P \psi_{x\mu} = \sum_{x'} \bar{\mathbf{A}}^{(S)}(P)_{x'x} \psi_{x'\mu}, \quad P_R \psi_{x\mu} = \sum_{\mu'} \mathfrak{D}^{(L)}(R)_{\mu'\mu} \psi_{x\mu}, \quad (22.21)$$

(здесь P является перестановкой, а R — вращением). Из функций $\psi_{x\mu}$ пространственных координат можно образовать функции $\psi_{x\mu} f_{\lambda m}^{(S)}$ всех координат, которые также являются собственными функциями оператора H_0 . Функции $\psi_{x\mu} f_{\lambda m}^{(S)}$, как и $\psi_{x\mu}$, удовлетворяют соотношениям (22.21); поскольку P не действует на спиновые координаты, спиновые функции $f_{\lambda m}^{(S)}$ могут рассматриваться в (22.21) как постоянные.

Функции $\psi_{x\mu} f_{\lambda m}^{(S)}$ должны также принадлежать некоторому представлению группы вращений относительно операторов \mathbf{O}_R , так как одно лишь введение спиновых координат не нарушает равно-

правности пространственных направлений. Действительно [см аналогичное соотношение (22.9)],

$$\mathbf{O}_R \psi_{x_\mu} f_{\lambda m}^{(S)} = \mathbf{P}_R \psi_{x_\mu} \cdot \mathbf{Q}_R f_{\lambda m}^{(S)}, \quad (22.22)$$

и в этом соотношении функции $\mathbf{P}_R \psi_{x_\mu}$ можно выразить через ψ_{x_μ} , пользуясь соотношениями (22.21); в то же время $\mathbf{Q}_R f_{\lambda m}^{(S)}$ можно выразить через $f_{\lambda m}^{(S)}$ — как и всякую функцию от s . Определим теперь эти коэффициенты.

Если выразить $\mathbf{Q}_R f_{\lambda m}^{(S)}$ через $f_{\lambda' m'}^{(S')}$, то нужно использовать только те $f_{\lambda' m'}^{(S')}$, которые также принадлежат λ -й строке представления $\mathbf{A}^{(S)}$, так как \mathbf{Q}_R является оператором, симметричным относительно перестановки переменных s и (в противоположность \mathbf{Q}_P) не меняет трансформационных свойств функций $f_{\lambda m}^{(S)}$. Поэтому будем иметь

$$\mathbf{Q}_R f_{\lambda m}^{(S)} = \sum_{m'=-S}^S \mathfrak{D}^{(S)}(R)_{m' m} f_{\lambda m'}^{(S)} \quad (m = -S, -S+1, \dots, S-1, S). \quad (22.23)$$

Кроме того, поскольку $\mathbf{Q}_R \mathbf{Q}_{R'} = \pm \mathbf{Q}_{RR'}$, матрицы $\mathfrak{D}^{(S)}(R)$ образуют $(2S+1)$ -мерное (однозначное или двузначное) представление группы вращений. Как сейчас будет показано, это представление является неприводимым представлением $\mathfrak{D}^{(S)}(R)$.

Пусть R — вращение на угол α вокруг оси Z . Тогда

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_R f_{\lambda m}^{(S)}(s_1, \dots, s_n) &= \sum_{t_p=\pm 1} \dots \mathfrak{D}^{(1/2)}(R)_{\frac{1}{2} s_p, \frac{1}{2} t_p} \dots f_{\lambda m}^{(S)}(t_1, \dots, t_n) = \\ &= \sum_{t_p=\pm 1} \delta_{s_p t_p} e^{i \frac{1}{2} s_p \alpha} \dots \delta_{s_n t_n} e^{i \frac{1}{2} s_n \alpha} f_{\lambda m}^{(S)}(t_1, \dots, t_n) = \\ &= e^{i \frac{1}{2} (s_1 + \dots + s_n) \alpha} f_{\lambda m}^{(S)}(s_1, \dots, s_n), \end{aligned} \quad (22.24)$$

$$\mathbf{Q}_R f_{\lambda m}^{(S)}(s_1, \dots, s_n) = e^{+i m \alpha} f_{\lambda m}^{(S)}(s_1, \dots, s_n),$$

где мы полагаем $m = \frac{1}{2}(s_1 + s_2 + \dots + s_n)$, поскольку, согласно (22.14), функция $f_{\lambda m}^{(S)}$ наверняка обращается в нуль для других наборов значений s . Для $R = \{\alpha, 0, 0\}$ представление в (22.23) является диагональной матрицей с диагональными элементами $\exp\{-iS\alpha\}, \exp\{-i(S-1)\alpha\}, \dots, \exp\{+i(S-1)\alpha\}, \exp\{+iS\alpha\}$, что показывает его эквивалентность неприводимому представлению $\mathfrak{D}^{(S)}(R)$. Кроме того, (22.24) показывает, что $f_{\lambda m}^{(S)}$ принадлежат m -й

строке представления $\mathfrak{D}^{(S)}(R)$, так что $\mathfrak{D}^{(S)}(R)$ действительно должно входить в (22.23). Функции переменных s_1, s_2, \dots, s_n , которые принадлежат представлению $A^{(S)*} = D^{(\frac{1}{2}n-S)}$ по отношению к перестановке частиц, принадлежат представлению $\mathfrak{D}^{(S)}$ группы вращений по отношению к вращениям Q_R . Фактически они принадлежат представлению $A^{(S)*} \times \mathfrak{D}^{(S)}$ прямого произведения этих двух групп. Это можно показать, если действовать оператором Q_P на (22.23) и использовать (22.11а):

$$\begin{aligned} Q_P Q_R f_{\lambda m}^{(S)} &= \sum_{m'} \mathfrak{D}^{(S)}(R)_{m'm} Q_P f_{\lambda m}^{(S)}, = \\ &= \sum_{m'} \sum_{\lambda'} \mathfrak{D}^{(S)}(R)_{m'm} A^{(S)}(P)_{\lambda' \lambda}^* f_{\lambda' m'}^{(S)}, \end{aligned} \quad (22.24a)$$

т. е. $f_{\lambda m}^{(S)}$ принадлежит (λ, m) -й строке представления $A^{(S)}(P)^* \times \mathfrak{D}^{(S)}(R)$.

Описанные результаты можно хорошо проиллюстрировать с помощью разложений представлений, приведенных на стр. 161. Можно считать, что каждое $D^{(i)}$ заменено на функции, принадлежащие этому $D^{(i)}$. Тогда i -й столбец будет содержать те функции, которые принадлежат $D^{(i)} = A^{(\frac{1}{2}n-i)}$ по отношению к перестановкам переменных, причем $D^{(i)}$

k -й строки заменяются на $g_{1k}^{(i)}, g_{2k}^{(i)}, \dots$. Если $f_{\lambda, k - \frac{1}{2}n}^{(\frac{1}{2}n-i)} = U g_{\lambda k}^{(i)}$ из (22.13)

подставить теперь вместо $g_{\lambda k}^{(i)}$, то $k = (\frac{1}{2}n + m)$ -я строка будет содержать функции, принадлежащие $\exp(+im\varphi)$ по отношению к враще-

ниям вокруг оси Z . Из того факта, что каждое из $D^{(i)} = A^{(\frac{1}{2}n-i)}$

встречается не более чем один раз в каждой строке, видно, что существует не более одной функции от s , которая принадлежит заданной

строке представления $A^{(\frac{1}{2}n-i)}$ и $\exp(+im\varphi)$ по отношению к враще-

ниям вокруг оси Z . Поскольку $A^{(\frac{1}{2}n-i)}$ встречается в строках

$i, i+1, \dots, n-i-1, n-i$, выражение $m = k - \frac{1}{2}n$ будет принимать

в i -м столбце значения $-\frac{1}{2}n+i, -\frac{1}{2}n+i+1, \dots, \frac{1}{2}n-i-1$,

$\frac{1}{2}n-i$. Функции, появляющиеся в различных строках i -го столбца, при-

надлежат различным строкам представления $\mathfrak{D}^{(\frac{1}{2}n-i)}$ по отношению к трехмерным вращениям и являются партнерами.

Если бы мы использовали функции g из гл. 13 непосредственно вместо функций $f = Ug$, то следовало бы только заменить „вращения вокруг оси Z “ на „вращения вокруг оси X ; ничего больше не изменилось бы.

Антисимметричная функция $x_1, y_1, z_1, s_1, \dots, x_n, y_n, z_n, s_n$, которая преобразуется согласно представлению $A^{(S)}$ при перестановках P_P одних только декартовых координат и имеет мультиплетное число S , должна преобразовываться [см. (22.21) и (22.11а)] согласно представлению $A^{(S)}$ при перестановках Q_P спиновых координат [см. (22.24а)] и согласно представлению $\mathfrak{D}^{(S)}$ при вращениях спиновых координат. Поэтому мультиплетное число не определяет только симметрию по отношению к перестановкам переменных (декартовых или спиновых координат). В силу специальной структуры функций от s , оно определяет также и симметрию по отношению к вращениям спиновых координат точно так же, как орбитальное квантовое число определяет симметрию по отношению к вращениям декартовых координат. Одна существенная разница между орбитальным квантовым числом и мультиплетным числом возникает вследствие того, что наиболее важные величины типа H_0 являются не зависящими от спина величинами, инвариантными относительно всех Q , если даже изотропность пространства нарушена внешним полем.

Тот факт, что функции $f_{\lambda m}^{(S)}$, которые принадлежат некоторому неприводимому представлению $A^{(S)}$ симметрической группы, принадлежат также неприводимому представлению $\mathfrak{D}^{(S)}$ группы вращений, и наоборот, представляет собой свойство функций переменных, принимающих только два значения. Если бы s могли принимать несколько значений, то функция, которая принадлежит определенному представлению симметрической группы, могла бы тем не менее принадлежать различным представлениям группы вращений; и наоборот, функция, принадлежащая заданному представлению группы вращений, могла бы также принадлежать различным представлениям симметрической группы. Трансформационные свойства относительно вращений и перестановок связаны описанным выше образом только с переменными, принимающими два значения.

9. Если теперь образовать антисимметричные комбинации функций $\psi_{x\mu} f_{\lambda m}^{(S)}$, согласно (22.20б), то получим $(2S+1)(2L+1)$ таких комбинаций, так как выражение (22.20б) может быть построено для любого μ :

$$\Xi_{m\mu}^{SL} = \sum_x \psi_{x\mu} f_{xm}^{(S)} \quad (\mu = -L, \dots, L, m = -S, \dots, S). \quad (22.25)$$

Если подвергнуть вращению состояния $\Xi_{m\mu}^{SL}$,

$$\begin{aligned} O_R \Xi_{m\mu}^{SL} &= \sum_x P_R \psi_{x\mu}^{SL} \cdot Q_R f_{xm}^{(S)} = \\ &= \sum_x \sum_{\mu' m'} \mathfrak{D}^L(R)_{\mu' \mu} \psi_{x\mu'}^{SL} \mathfrak{D}^{(S)}(R)_{m' m} f_{xm'}^{(S)} = \\ &= \sum_{\mu' m'} \mathfrak{D}^{(L)}(R)_{\mu' \mu} \mathfrak{D}^{(S)}(R)_{m' m} \Xi_{m'\mu'}^{SL}, \end{aligned}$$

то они преобразуются по прямому произведению $\mathfrak{D}^{(L)} \times \mathfrak{D}^{(S)}$,

Поэтому квантовое число полного момента J получающихся при этом антисимметричных собственных значений определяется путем разложения произведения $\mathfrak{D}^{(L)} \times \mathfrak{D}^{(S)}$. Это разложение уже было выполнено в гл. 17. Неприводимые компоненты имеют верхние индексы

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S, \quad (22.26)$$

а соответствующие линейные комбинации функций $E_{m\mu}^{SL}$ имеют, согласно (17.18a), вид

$$\Psi_m^J = \sum_{\mu} s_{J\mu, m-\mu}^{(LS)} E_{m-\mu, \mu}^{SL}. \quad (22.27)$$

Коэффициенты $s_{J\mu, m-\mu}^{(LS)}$ были определены в гл. 17 формулами (17.27) и (17.27б).

При введении спина уровней с орбитальным квантовым числом L и мультиплетным числом S расщепляется на $2L + 1$ или $2S + 1$ (на меньшее из этих чисел) „компонент тонкой структуры“ с квантовыми числами полного момента (22.26). Соответствующие собственные функции первого приближения даются равенством (22.27).

Хотя при наличии полной пространственной симметрии число собственных функций, которые принадлежат одному собственному значению, значительно больше, чем при отсутствии полной симметрии, правильные линейные комбинации для теории возмущений могут быть гораздо проще определены при наличии полной симметрии, чем в отсутствие ее. При наличии полной пространственной симметрии коэффициентами правильных линейных комбинаций являются просто коэффициенты модели векторного сложения, приведенные в явном виде в гл. 17. Таким образом, полная пространственная симметрия более чем окупает те усложнения, к которым она приводит.

Значения (22.26) квантового числа J показывают, что для уровней, возникающих при введении спина из уровня с орбитальным квантовым числом L и мультиплетным числом S , квантовые числа J полного момента даются моделью векторного сложения. Согласно этой модели, для получения результирующего вектора J нужно скомбинировать векторы L и S так, как показано на фиг. 9¹⁾. Вектор L истолковывается как орбитальный момент количества движения, а S — как момент количества движения, связанный со спином электрона; J является полным моментом количества движения.

¹⁾ Для этой цели на фиг. 9 (стр. 224) следует заменить l на L , \bar{l} на S и L на J .

10. Определим, наконец, четность функций (22.27). Если четность функции $\psi_{x\mu}$ есть w (она одинакова для всех $\psi_{x\mu}$), то

$$\mathbf{P}_I \psi_{x\mu} = w \psi_{x\mu}.$$

Это выполняется также для функций (22.27), поскольку эти функции, рассматриваемые как функции декартовых координат, являются линейными комбинациями функций $\psi_{x\mu}$ и $\mathbf{O}_I = \mathbf{P}_I$. Таким образом, при введении спиновых координат четность не меняется и совпадает для всех компонент тонкой структуры уровня с четностью соответствующего уровня основной структуры до введения спина.

11. Оценим „мультиплетное расщепление“, т. е. разность энергий между компонентами тонкой структуры. С классической точки зрения расщепление связано с энергией взаимодействия спиновых магнитных моментов с током, возникающим вследствие кругового движения электронов вокруг ядра, а также друг с другом. Напряженность поля, создаваемого круговым током, будет $\sim ev/r^2c$, где e и v — соответственно заряд и скорость электрона, а r — его расстояние от начала координат. В качестве r можно взять радиус первой боровской орбиты \hbar^2/me^2 , который, согласно квантовой механике, равен среднему удалению внутренних электронов от ядра, а v можно оценить из соотношения $mvr \sim \hbar$. Тогда для напряженности магнитного поля получим

$$\sim \frac{m^2 e^7}{\hbar^5 c},$$

а для энергии магнитного диполя $e\hbar/2mc$ в этом поле — значение $me^8/2\hbar^4c^2$. (Точный расчет на основе релятивистской квантовой теории Дирака приводит к значению $me^8/32\hbar^4c^2$ для разности энергий двух уровней с $N=2$, $l=1$, $j=1/2$ и $j=3/2$ в атоме водорода.) Таким образом, расщепление тонкой структуры будет порядка

$$\sim \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 = \alpha^2 = \left(\frac{1}{137} \right)^2$$

от основной структуры или от расстояния между уровнями атома водорода с различными главными квантовыми числами ($\sim me^4/\hbar^2$). Постоянная α есть *постоянная тонкой структуры Зоммерфельда*.

Грубую оценку порядка величины различных физических эффектов можно получить, разлагая энергию по степеням постоянной тонкой структуры. Практически каждая степень связана с учетом в вычислениях новых физических явлений. Нулевую степень содержит лишь энергия покоя электрона mc^2 . Первая степень имеет нулевой коэффициент. Вторая степень приводит к энергии, даваемой обычной теорией Шредингера; она пропорциональна

$mc^2\alpha^2 = me^4/\hbar^2$ и представляет собой единственный член, в который не входит скорость света. Коэффициент при третьей степени α спять равен нулю. Мы только что видели, что члены четвертой степени дают энергию магнитного момента электрона, обладающего спином, в первом приближении теории возмущений. Пятая степень α приводит к ширине линий, связанной с дипольным излучением¹⁾. Член шестой степени дает второе приближение для спиновых эффектов, а член седьмой степени — уширение линий, связанное с квадрупольным излучением. Член восьмой степени дает третье приближение для спинового взаимодействия, а член девятой степени — уширение уровней за счет переходов, происходящих между уровнями с разной мультиплетностью (интеркомбинационный запрет) и т. д.

Разумеется, член разложения, содержащий высшую степень постоянной тонкой структуры, может быть больше, чем член с меньшей степенью, если его коэффициент достаточно велик. Однако, как правило, член с более высокой степенью α является наименьшим. Тем не менее коэффициенты некоторых членов (например, в формуле для расщепления тонкой структуры) обычно растут с увеличением порядкового номера атома, тогда как для других членов (например, радиационная ширина уровня) это не имеет места или не имеет места в общем случае. Так, второе приближение для расщепления тонкой структуры, за исключением нескольких первых элементов, существенно больше, чем радиационное уширение. Линии, которые исключаются интеркомбинационными запретами, почти всегда сильнее, чем квадрупольные линии, так что разложение по степеням α является иногда лишь способом группировки эффектов. Если член, раньше появляющийся в разложении по степеням α , больше, чем член, появляющийся позднее, то говорят, что связь является *нормальной*.

12. Если бы собственные функции оператора H давались точно выражениями (22.27), они принадлежали бы неприводимым представлениям $A^{(S)}(P)$ и $D^{(L)}(R)$ групп операторов P_P и P_R соответственно, и правила отбора для мультиплетного числа и орбитального квантового числа выполнялись бы точно. В действительности

1) Сумма ширин двух уровней дает естественную ширину линии, возникающей при переходах между ними. Ширина линии равна произведению \hbar на сумму вероятностей переходов для всех возможных переходов с данного уровня. Если в (18.1a) подставить $mc^2\alpha^2 \sim \hbar\omega$ вместо $\hbar\omega$, а радиус первой боровской орбиты подставить вместо матричного элемента от x , то вероятность перехода будет

$$\sim \frac{4}{3} \frac{e^2 m^3 c^6 \alpha^6}{\hbar c^3 \hbar^3} \cdot \frac{\hbar^4}{m^2 e^4} \approx \frac{1}{\hbar} \frac{4 m c^3 \hbar \alpha^6}{3 e^2} \sim \frac{mc^2}{\hbar} \alpha^6.$$

Она пропорциональна пятой степени постоянной тонкой структуры.

(22.27) является лишь первым приближением для собственных функций. Если второе приближение

$$\Phi_m^{NJ} = \Psi_m^{NJ} + \sum_{N' \neq N} \sum_{J'm'} \left(\frac{(\Psi_{m'}^{N'J'}, H_1 \Psi_m^{NJ})}{E_N - E_{N'}} \right) \Psi_{m'}^{N'J'} \quad (22.28)$$

по существу совпадает с первым, то можно предположить, что первое приближение является почти точным решением¹⁾. В этом случае переходы, исключаемые правилами отбора для S и L , не могут происходить с заметной интенсивностью.

В выражении (22.28) достаточно просуммировать по N' ; так как оператор H_1 симметричен относительно O_R , $(\Psi_{m'}^{N'J'}, H_1 \Psi_m^{NJ})$ наверняка исчезает при $J' \neq J$ или $m' \neq m$. Кроме того, $(\Psi_m^{N'J'}, H_1 \Psi_m^{NJ})$ оказывается того же порядка величины, что и произведение $(\Psi_m^{NJ}, H_1 \Psi_m^{NJ})$, дающее первое приближение энергии возмущения, связанной со спином (т. е. мультиплетное расщепление). С другой стороны, $E_N - E_{N'}$ является расстоянием от ближайшего уровня основной структуры, соответствующего собственному значению с квантовым числом J полного момента количества движения. Если первая величина значительно меньше, чем вторая, то приближение (22.27) является хорошим; в противном случае оно недостаточно. Пригодность приближения, таким образом, существенно зависит от наличия случайной близости уровней с тем же квантовым числом J , но с разными S и L . (Если S и L функции $\Psi_m^{N'J}$ равны S и L функции Ψ_m^{NJ} , то соответствующий член в (22.28) не меняет трансформационных свойств функций Ψ_m^{NJ} по отношению к P .)

¹⁾ $E_{N'}$ пробегает все собственные значения обычного уравнения Шредингера; индексы S и L (соответственно мультиплетное и орбитальное квантовые числа) включены в N' .