

ПРИНЦИП ПОСТРОЕНИЯ

1. Принцип построения¹⁾ позволяет оценить положения энергетических уровней атомов. Анализируя правила отбора, расщепление во внешних полях и т. д., можно в принципе определить такие характеристики отдельных уровней, как орбитальное квантовое число. Однако полезно было бы также получить некоторые сведения относительно области спектра, в которой следует искать уровни заданного типа. Принцип построения и выполняет эту задачу.

Однако основное значение принципа построения заключается не в его приложениях к анализу сложных спектров, а в том, что положения энергетических уровней определяют наиболее важные физические и химические свойства атомов. Так, например, сильная электроположительность щелочных металлов является следствием их способности освобождать электрон с поглощением относительно малой энергии; иначе говоря, основное состояние лежит не намного ниже основного состояния иона. Наоборот, инертность благородных газов по отношению к химическим реакциям объясняется особенно большой разницей между возбужденными и ионизованными состояниями, с одной стороны, и основным состоянием, с другой. Этот подход, играющий столь большую роль в атомной физике, берет свое начало в объяснении Н. Бором наиболее важных особенностей периодической системы элементов. Наиболее важными этапами в открытии принципа построения были, по-видимому, векторная модель Ланде — Зоммерфельда, формулировка нормальной связи Ресселом и Саундерсом и принцип запрета одинаковых состояний Паули. Ясная формулировка принципа построения была дана Ф. Хундом.

Чтобы получить оценку положения энергетических уровней, т. е. собственных значений уравнения Шредингера

$$\sum_k \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) - \frac{Ze^2}{r_k} \right\} \psi + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{r_{ik}} \psi = E \psi, \quad (25.1)$$

¹⁾ См. примечание 2 на стр. 220.

начнем с упрощенного уравнения

$$\begin{aligned} H_0\psi &= (H_1 + H_2 + \dots + H_n)\psi = E\psi, \\ H_k &= -\frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) - \frac{Ze^2}{r_k} \end{aligned} \quad (25.1a)$$

(Z — заряд ядра), в котором мы пренебрегаем¹⁾ энергией взаимодействия электронов:

$$W = \sum_{k=2}^n \sum_{i=1}^{k-1} \frac{e^2}{r_{ik}}. \quad (25.16)$$

Затем попытаемся учесть это взаимодействие с помощью теории возмущений (см. гл. 17).

Метод теории возмущений пригоден только в том случае, когда потенциальная энергия электронов в поле ядра велика по сравнению с энергией взаимодействия W . Это условие выполнено лучше всего тогда, когда заряд ядра Z велик, а число электронов мало, т. е. в случае сильно ионизованных атомов. Применяемый здесь метод возмущений существенно отличается от приближенного метода, использованного в гл. 22 и 23: он никак не связан с малостью постоянной тонкой структуры

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.0},$$

что было существенно для законности сделанных ранее приближений. Фундаментальные константы e , \hbar и m входят в собственные значения уравнения (25.1) и во все приближения к ним в комбинации

$$\frac{me^4}{\hbar^2}, \quad (25.E.1)$$

что можно видеть сразу из соображений размерности: это единственное выражение с размерностью энергии, которое можно составить из m , e и \hbar (скорость света c не входит в нерелятивистское уравнение Шредингера). Поэтому рассматриваемое здесь приближение не является разложением энергии по степеням постоянной тонкой структуры или какой-либо другой малой постоянной подобного типа, за исключением, возможно, случая сильно ионизованных атомов, когда оно может рассматриваться как разложение по степеням $1/Z$.

Задача, связанная с нерелятивистским уравнением Шредингера (25.1), которую должна решить теория, рассматриваемая в дан-

¹⁾ Как будет показано ниже, такое предположение является слишком грубым.

ной главе, является отправным пунктом для рассмотрений предшествующих глав; она заключается в нахождении „невозмущенной системы“ или основной структуры. С этой точки зрения условия, при которых можно ожидать, что (25.1а) будет хорошим приближением для уравнения (25.1), как раз противоположны условиям, которые позволяют считать законным рассмотрение *модификаций* уравнения (25.1), описанных в предыдущих главах. Решения уравнения (25.1а) будут представлять хорошую основу для нахождения решений уравнения (25.1), если возмущение W , определяемое (25.1б), мало. Если это верно, то собственные значения уравнения (25.1), на которые расщепляются собственные значения уравнения (25.1), будут лежать близко друг к другу. С другой стороны, расчет расщепления тонкой структуры становится более точным, если собственные значения уравнения (25.1) лежат далеко одно от другого.

Эти утверждения о соотношении между приближениями последних глав и настоящей главы указывают лишь общую тенденцию, и поэтому должно быть много случаев, когда непригодно ни одно из них, и много случаев, в которых оба приближения применимы и полезны.

При расчете уровней с помощью принципа построения весьма полезно то, что большая часть энергии взаимодействия электронов может быть учтена путем видоизменения потенциала ядра. Если, например, в атоме Li рассматриваются два так называемых K -электрона ($N=1$) и один более сильно возбужденный электрон, то последний почти всегда будет двигаться под действием потенциала ядра e/r , так как действительный потенциал ядра Ze/r будет „экранирован“ двумя K -электронами, которые почти наверняка находятся в окрестности ядра. Таким образом, использование в (25.1а) вместо кулоновского потенциала Ze^2/r видоизмененного потенциала дает более точные результаты. Разумеется, если такая подстановка делается в (25.1а), то выражение (25.1б) также должно быть соответственно видоизменено, чтобы оно вместе с уравнением (25.1а) снова давало (25.1). Теория экранирования в квантовой механике была впервые введена Хартри. Она дает неожиданно хорошие результаты для уровней энергии и других свойств атомов¹⁾.

Вывод принципа построения, который мы теперь изложим, восходит к Слете²⁾. Хотя ни невозмущенная задача решения

¹⁾ D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc., 24, 89 (1928). См. также J. C. Slater, Phys. Rev., 35, 210 (1930); V. Fock, Zs. f. Phys., 61, 126 (1930); D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, New York, 1957 (см. перевод: Д. Хартри, Расчеты атомных структур, ИЛ, 1960).

²⁾ J. C. Slater, Phys. Rev., 34, 1293 (1929).

уравнения (25.1а), ни возмущение (25.1б) не содержат каким-либо образом спиновых координат, Следовательно с самого начала вводят спиновые переменные. Это кажущееся усложнение в действительности значительно упрощает исследования, так как с самого начала мы ограничиваемся антисимметричными волновыми функциями. Таким путем в качестве собственных функций получаются не собственные функции $\psi_{x_\mu}^{SL}$ (которые принадлежат к определенной строке представления $A^{(S)}$ симметрической группы по отношению к перестановкам декартовых координат электронов), а функции $\Xi_{\nu_\mu}^{SL}$, найденные в гл. 22, включающие также спиновые координаты и антисимметричные относительно перестановок всех координат электронов. Мультиплетное число для функций $\Xi_{\nu_\mu}^{SL}$ проявляется во вращениях Q_R спиновых координат: $\Xi_{\nu_\mu}^{SL}$ принадлежит ν -й строке представления $D^{(S)}$ относительно Q_R .

2. Пусть собственные функции оператора H_k (см. 17, п. 2) помечены одним индексом b :

$$H_k \psi_b(x_k, y_k, z_k) = E_b \psi_b(x_k, y_k, z_k). \quad (25.2)$$

Тогда индекс „орбиты“ b означает комбинацию главного квантового числа N , квантового числа орбитального момента количества движения l и магнитного квантового числа μ . Предполагается, что случайное вырождение (совпадение собственных значений с одинаковыми N , но с разными l), которое имеет место в чисто кулоновом центральном поле в атоме водорода, снимается экранированием. Тогда уровни с разными l будут расщеплены даже при одинаковых N ; как детальная теория, так и эксперимент показывают, что уровни с одним и тем же N лежат ниже для меньших l , чем для больших l . Поскольку H_1, H_2, \dots, H_n различаются лишь тем, что они действуют на переменные различных электронов, собственные значения всех H_k численно совпадают; их собственные функции также одинаковы, за исключением того, что они зависят от разных переменных.

При введении спиновой координаты s из каждой собственной функции $\psi_b(x_k, y_k, z_k)$ получаются две собственные функции

$$\psi_{b\sigma}(x_k, y_k, z_k, s_k) = \psi_b(x_k, y_k, z_k) \delta_{s_k \sigma} \quad (\sigma = \pm 1). \quad (25.3)$$

Следовательно, собственные функции оператора H_0 , как функции всех координат $x_1, y_1, z_1, s_1, \dots, x_n, y_n, z_n, s_n$, являются произведениями

$$\psi_{b_1 \sigma_1 b_2 \sigma_2 \dots b_n \sigma_n} =$$

$$= \psi_{b_1 \sigma_1}(x_1, y_1, z_1, s_1) \psi_{b_2 \sigma_2}(x_2, y_2, z_2, s_2) \dots \psi_{b_n \sigma_n}(x_n, y_n, z_n, s_n) \quad (25.4)$$

собственных функций операторов H_k . Каждые две функции $\psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}$ и $\psi'_{b_1\sigma'_1 \dots b_n\sigma'_n}$ ортогональны, если они различны; если $b_i \neq b'_i$, то скалярное произведение обращается в нуль после интегрирования по x_i, y_i, z_i , а если $\sigma_i \neq \sigma'_i$, то оно равно нулю, так как сумма по s_i обращается в нуль. Собственные функции (25.4) для всех 2^n систем значений чисел $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_n$ принадлежат собственному значению

$$E = E_{b_1} + E_{b_2} + \dots + E_{b_n}. \quad (25.4a)$$

Кроме того, поскольку гамильтониан инвариантен относительно перестановок O_P электронов, все собственные функции, которые получаются из $\psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}$ путем применения операторов O_P , по-прежнему принадлежат собственному значению (25.4a):

$$O_P \psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}(1', 2', \dots, n') = \psi_{b_1\sigma_1}(1) \dots \psi_{b_n\sigma_n}(n'). \quad (25.5)$$

где P — перестановка $\begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ 1' & 2' & \dots & n' \end{pmatrix}$ и число k означает четыре переменные x_k, y_k, z_k, s_k . Перестановка множителей преобразует правую часть (25.5) в $\psi_{b_1\sigma_1}(1') \dots \psi_{b_n\sigma_n}(n')$. Таким образом, если подставить снова $1, 2, \dots, n$ вместо $1', 2', \dots, n'$, то получим

$$O_F \psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}(1, 2, \dots, n) = \psi_{b_1\sigma_1}(1) \dots \psi_{b_n\sigma_n}(n). \quad (25.5a)$$

Ясно, что собственное значение оператора (25.5a),

$$E_{b_1} + E_{b_2} + \dots + E_{b_n}$$

совпадает с собственным значением (25.4a).

Мы можем представить все собственные функции собственного значения (25.4a), получающиеся одна из другой при перестановках электронов, в виде последовательности

$$\psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}, O_{P_1} \psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}, O_{P_2} \psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}; \quad (25.6)$$

эту последовательность мы назовем *конфигурацией*. Таким образом, конфигурация характеризуется n символами (b_k, σ_k) :

$$(b_1\sigma_1)(b_2\sigma_2) \dots (b_n\sigma_n) = (N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1) (N_2 l_2 \mu_2 \sigma_2) \dots (N_n l_n \mu_n \sigma_n) \quad (25.E.2)$$

независимо от порядка. Ясно, что из любой собственной функции (25.5a), к которой уже была применена перестановка, с помощью перестановок переменных получаются в точности те же самые собственные функции, как и из $\psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}$. Поэтому в символе (25.E.2) для конфигурации может быть предписан любой

порядок величин b , например порядок, определяемый неравенствами

$$\begin{aligned} N_i &\leq N_{i+1}, \\ l_i &\leq l_{i+1} \quad \text{при } N_i = N_{i+1}, \\ p_i &\leq p_{i+1} \quad \text{при } N_i = N_{i+1}, \quad l_i = l_{i+1} \end{aligned} \quad (25.7)$$

и

$$\sigma_i \leq \sigma_{i+1} \quad \text{при } N_i = N_{i+1}, \quad l_i = l_{i+1}, \quad p_i = p_{i+1}. \quad (25.7a)$$

Каждая собственная функция принадлежит одной и только одной конфигурации, причем собственные функции различных конфигураций ортогональны, так как все различные функции вида (25.4) ортогональны.

Если оператор O_P применить к функциям заданной конфигурации, то получающиеся при этом функции можно выразить в виде линейных комбинаций первоначальных функций конфигурации; действительно, они тоже являются функциями конфигурации. Поэтому функциям (25.6) принадлежит некоторое представление группы операторов O_P , симметрической группы n -й степени. С помощью матрицы, приводящей это представление, можно образовать линейные комбинации функций (25.6), которые принадлежат неприводимым представлениям группы O_P . Наоборот, функции (25.6) могут быть записаны в виде линейных комбинаций этих „неприводимых“ функций. В силу принципа Паули, из этих неприводимых линейных комбинаций нам понадобятся только антисимметрические комбинации, т. е. антисимметрические компоненты последовательности $O_P \psi_{b_1 \sigma_1} \dots b_n \sigma_n$; соотношение (12.6) показывает, что эти комбинации даются в виде

$$\sum_P \epsilon_P O_P O_{P_x} \psi_{b_1 \sigma_1} \dots b_n \sigma_n = \sum_P \epsilon_P O_{PP_x} \psi_{b_1 \sigma_1} \dots b_n \sigma_n, \quad (25.8)$$

где ϵ_P равно +1 для четных перестановок и равно -1 для нечетных; это и есть $D(R)_{xx}^*$ из (12.6) для антисимметричного представления. Антисимметрические компоненты (25.8) всех функций одной и той же конфигурации с точностью до знака совпадают: при $P_x = E$ функция (25.8) имеет как раз форму определителя¹⁾

$$\sqrt{n!} \cdot \chi_{b_1 \sigma_1} \dots b_n \sigma_n = \begin{vmatrix} \psi_{b_1 \sigma_1}(1) & \psi_{b_1 \sigma_1}(2) & \dots & \psi_{b_1 \sigma_1}(n) \\ \psi_{b_2 \sigma_2}(1) & \psi_{b_2 \sigma_2}(2) & \dots & \psi_{b_2 \sigma_2}(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{b_n \sigma_n}(1) & \psi_{b_n \sigma_n}(2) & \dots & \psi_{b_n \sigma_n}(n) \end{vmatrix}. \quad (25.8a)$$

¹⁾ Множитель $\sqrt{n!}$ введен с целью сохранить нормировку функции $\chi_{b_1 \sigma_1} \dots b_n \sigma_n$. Выражения вида (25.8a) часто называются определителями Слетеера.

Поскольку функция $O_P \psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}$ отличается от функции $\psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}$ только перестановкой переменных, соответствующая антисимметрическая комбинация отличается от (25.8а) только тем, что функция переменных x_k, y_k, z_k, s_k входит не в k -й, а в другой столбец. Поэтому снова можно получить первоначальную функцию с помощью перестановки столбцов, что вызывает, самое большое, изменение знака.

Наоборот, отсюда следует, что антисимметрические линейные комбинации (25.8а) являются единственными, которые можно образовать из функций (25.6). Если F антисимметрична, то, приравнивая антисимметрические компоненты в обеих частях равенства

$$F = \sum_P c_P O_P \psi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n},$$

находим, что F с точностью до постоянного множителя равно $\chi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}$, так как антисимметричная компонента каждого члена в правой части есть $\chi_{b_1\sigma_1 \dots b_n\sigma_n}$.

Таким образом, из функций заданной конфигурации можно образовать не больше одной антисимметрической линейной комбинации, причем нельзя построить ни одной такой комбинации, если в последовательности (25.Е.2) $\sigma_i = \sigma_k$ для каждой пары i, k , для которой $b_i = b_k$ (т. е. $N_i = N_k, l_i = l_k, \mu_i = \mu_k$). В этом случае две строки определителя (25.8а) были бы равны и он обращался бы в нуль.

Итак, каждая конфигурация, для которой $b_i = b_k$ и $\sigma_i = \sigma_k$, не имеет места одновременно для какой-либо пары i, k , дает одно состояние, разрешенное принципом Паули; конфигурация, для которой $b_i = b_k, \sigma_i = \sigma_k$, для какой-либо пары i, k исключается принципом Паули. Это и есть первоначальная формулировка принципа Паули, который до открытия квантовой механики мог быть сформулирован только для нашей „невозмущенной задачи“ (25.1а), т. е. для гамильтонiana, в котором пренебрегается взаимодействием электронов и каждому электрону приписывается некоторая орбита. В квантовой механике принцип Паули в его первоначальной форме является частным случаем требования антисимметричности волновых функций¹⁾, которое справедливо для всех систем электронов.

Из первоначальной формы принципа Паули следует, в частности, что те комбинации b_1, b_2, \dots, b_n , для которых три орбиты

¹⁾ Впервые это было замечено В. Гейзенбергом и П. Дираком; этот вывод был отправной точкой теоретико-группового рассмотрения теории спектров.

$b_i = b_j = b_k$ совпадают, не могут описывать „разрешенные“ конфигурации. Для разрешенной конфигурации мы должны были бы иметь $\sigma_i \neq \sigma_k$ и $\sigma_j \neq \sigma_k$, что невозможно, так как σ может принимать лишь два значения: -1 и $+1$. В каждом орбитальном состоянии могут находиться, самое большое, два электрона.

3. Теперь мы можем определить число разрешенных состояний, энергия которых была бы равна (25.4а), если бы взаимодействие между электронами отсутствовало. Если бы все собственные значения E_k оператора H_k (рассматриваемого только как функция от x_k, y_k, z_k) были простыми, то следовало бы только сосчитать разрешенные конфигурации среди всех 2^n конфигураций, даваемых различными наборами значений величин σ . Если несколько функций принадлежат одному собственному значению E_k , то мы должны учесть каждую возможную комбинацию орбит b с энергией $E_{b_1} + E_{b_2} + E_{b_3} + \dots + E_{b_n} = E^1$).

Нас интересует не только число состояний, на которые расщепляется состояние с энергией (25.4а) вследствие взаимодействия между электронами, но также их характеристики, т. е. их мультиплетное число и орбитальное квантовое число. Последнее имеет смысл, если система имеет вращательную симметрию, что выполняется для атомов, с которыми мы главным образом имеем дело.

Дальнейшее рассмотрение учитывает только симметрию относительно вращений спиновых координат и декартовых координат Q_R и P_R ; рассматривать симметрию относительно перестановок электронов нет необходимости. Вращение декартовых координат является операцией симметрии только в сферически симметричном случае, тогда как вращение спиновых координат всегда является операцией симметрии, поскольку ни исходная задача (25.1а), ни возмущение (25.1б) не содержат спиновых координат. Следовательно, вся задача инвариантна относительно всех операторов, действующих только на спиновые координаты. Мы можем ограничиться лишь вращениями Q_R , так как их уже достаточно для определения мультиплетного числа отдельных возмущенных уровней. Полная симметрия, которую следует учитывать, является прямым произведением O_P на Q_R , а в изотропном случае — также и на P_R .

4. Прежде всего рассмотрим анизотропный случай. Если применить оператор Q_R к антисимметричной линейной комбина-

¹⁾ Обычно предполагается, что только те комбинации орбит b дают одну и ту же энергию

$$E_{b_1} + E_{b_2} + \dots + E_{b_n} = E_{c_1} + E_{c_2} + \dots + E_{c_n}, \quad (25.E.3)$$

для которых *отдельные* энергии — в правой и левой частях (25.E.3) — попарно равны.

ции $\chi_{b_1\sigma_1} \dots b_n\sigma_n$ невозмущенного уровня E , мы снова получим антисимметричные собственные функции с тем же самым собственным значением; поэтому они могут быть выражены в виде линейных комбинаций первоначальных собственных функций. Коэффициенты разложения образуют представление группы вращений. Если неприводимое представление $\mathfrak{D}^{(S)}$ группы Q_R содержится в этом представлении A_S раз, то A_S является также числом антисимметричных уровней с мультиплетным числом S , которые возникают благодаря возмущению из уровня с $E = E_{b_1} + \dots + E_{b_n}$. Неприводимые компоненты представления группы вращений могут быть найдены непосредственно из матриц, соответствующих вращениям вокруг оси Z . Если представление $(\exp(i\eta\varphi))$ двумерной группы вращений встречается a_m раз в этих матрицах, то неприводимое представление $\mathfrak{D}^{(S)}$ содержит в полном представлении $A_S = a_S - a_{S+1}$ раз (см. гл. 15, п. 1).

Если R — вращение на угол φ вокруг Z , то оператор Q_R означает просто умножение функций конфигурации (25.6) на $\exp\left[\frac{1}{2}i(\sigma_1 + \dots + \sigma_n)\varphi\right]$. То же самое имеет место и для антисимметричной линейной комбинации $\chi_{b_1\sigma_1} \dots b_n\sigma_n$, так что эта последняя принадлежит представлению группы вращений вокруг Z с магнитным квантовым числом $m = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n)$. Если собственное значение E имеет всего a_m разрешенных конфигураций с суммой $\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n = 2m$, то возмущение приводит к $a_S - a_{S+1}$ уровням, принадлежащим $\mathfrak{D}^{(S)}$ относительно вращений спиновых координат.

Поскольку предыдущие абзацы относятся к анизотропному случаю, рассмотрим пример, в котором все собственные значения E_k оператора H_k простые. В случае четырех электронов, когда имеются два электрона на одной орбите и две орбиты с одним электром каждая,

$$b_1 = b_2 \neq b_3 \neq b_4, \quad b_1 \neq b_4,$$

комбинации величин σ , представленные в табл. 7, дают каждая по одной антисимметричной собственной функции.

Таким образом,

$$a_0 = 2, \quad a_1 = 1, \quad a_2 = a_3 = \dots = 0,$$

и поэтому имеется $a_1 = 1$ уровень с представлением $\mathfrak{D}^{(1)}$ и $a_0 - a_1 = 1$ уровень с представлением $\mathfrak{D}^{(0)}$.

Уровень, имеющий $2S + 1$ антисимметричных собственных функций, принадлежащих $\mathfrak{D}^{(S)}$ относительно Q_R , имеет мультиплетное число S . Действительно, если ввести взаимодействие спинов, он распадается, вообще говоря (в случае анизотропии!),

ТАБЛИЦА 7

Пример антисимметричных комбинаций четырех электронов *

σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	$\frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$
-1	+1	-1	-1	-1
-1	+1	-1	+1	0
-1	+1	+1	-1	0
-1	+1	+1	+1	+1

* Поскольку $b_1 = b_2$, при подсчете числа конфигураций можно принять, что $\sigma_1 \leq \sigma_2$ [см. (25.7а)]. Но $\sigma_1 = \sigma_2$ запрещено принципом Паули, так что может встретиться только $\sigma_1 < \sigma_2$.

на $2S+1$ компонент тонкой структуры. Легко проверить, что это определение мультиплетного числа совпадает с использованным ранее. Согласно гл. 22, каждая функция от s , которая принадлежит $\mathfrak{D}^{(S)}$ относительно \mathbf{Q}_P , принадлежит $\mathbf{A}^{(S)*}$ относительно \mathbf{Q}_P . Кроме того, для каждой антисимметричной функции F , которая принадлежит $\mathbf{A}^{(S)*}$ относительно \mathbf{Q}_P [см. соотношение (12.10)], функция

$$\sum_P \sum_x A^{(S)}(P)_{xx} \mathbf{Q}_P F = \frac{n!}{g_S} F \quad (25.9)$$

принадлежит $\bar{\mathbf{A}}^{(S)}$ относительно \mathbf{P}_P , а это и является определением мультиплетного числа. Последнее утверждение следует из (25.9) в силу антисимметричности F (т. е. $\mathbf{O}_P F = \varepsilon_p F$), тождества $\mathbf{Q}_P = \mathbf{P}_{P^{-1}} \mathbf{O}_P$ и равенства (22.17). Таким образом,

$$\begin{aligned} \sum_P \sum_x A^{(S)}(P)_{xx} \mathbf{P}_{P^{-1}} \mathbf{O}_P F &= \sum_P \sum_x A^{(S)}(P^{-1})_{xx}^* \mathbf{P}_{P^{-1}} \varepsilon_p F = \\ &= \sum_P \sum_x \bar{A}^{(S)}(P^{-1})_{xx}^* \mathbf{P}_{P^{-1}} F, \end{aligned} \quad (25.9a)$$

поскольку $\varepsilon_p = \varepsilon_{P^{-1}}$, и $\mathbf{A}^{(S)}$ унитарно.

Под действием возмущения \mathbf{W} правильные линейные комбинации функций $\chi_{b_1 \sigma_1 \dots b_n \sigma_n}$ превращаются просто в функции Ξ_m^S гл. 22, которые были образованы из готовых бесспиновых собственных функций уравнения Шредингера (25.1).

Важной чертой метода Слетера является то, что он позволяет полностью избежать рассмотрения симметрии уравнения Шредингера

(25.1) по отношению к перестановкам одних только декартовых координат, рассматривая вместо этого его инвариантность относительно вращений Q_R спиновых координат. Рассмотрим, например, правило отбора для мультиплетного числа уровней в оптических переходах (интеркомбинационный запрет). Это правило следует из того факта, что собственные функции с различными мультиплетными числами принадлежат различным представлениям относительно Q_R и что умножение на $(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)$ симметрично относительно Q_R , так как эта сумма вообще не действует на спиновые координаты. (Ранее мы вывели интеркомбинационный запрет из того факта, что собственные функции различных мультиплетных чисел принадлежат различным представлениям группы перестановок P_P декартовых координат.) Мы не пользовались методом Слетеера в таком виде, поскольку нас интересуют все свойства симметрии, и, когда возможно, мы используем их полностью.

Хотя должны существовать случаи, в которых можно получить больше сведений о системе из рассмотрения перестановок P_P декартовых координат, чем из учета одних только Q_R , удивительно, насколько полные результаты, вытекающие более прямо из инвариантности относительно группы P_P , дает группа оператора Q_R .

Существенным условием применимости метода Слетеера является то, чтобы внутренние координаты рассматриваемых частиц могли принимать только два значения. Если бы имели дело с частицами, имеющими три возможные ориентации (спиновый момент равен \hbar , а не $\hbar/2$, как, например, в случае ядра азота), то вместо $\mathfrak{D}^{(1/2)}$ в соотношении, определяющем операторы Q_R [соотношение (21.66)], появилось бы $\mathfrak{D}^{(1)}$. Это оказалось бы очень малое влияние на рассуждения в настоящей главе. Однако заключения, которые можно было бы вывести в такой теории из инвариантности относительно вращений (относительно Q_R), были более ограниченными, чем следствия инвариантности по отношению к P_P . Действительно, в этом случае несколько уровней, определяемых уравнением Шредингера, совпадают, и это совпадение не могло бы быть объяснено из рассмотрения одних только Q_R . Тогда необходимо было бы либо ввести другие операторы, нарушая тем самым простоту теории, или использовать симметрию относительно операторов P_P , как это было сделано в первом выводе принципа построения¹). В этом заключается причина того, что мы рассматривали в этой книге перестановки декартовых координат частиц и представления симметрической группы, и того, почему была явно показана эквивалентность Q_R с P_P для электронов.

5. Основное различие между *сферически симметричным* случаем и *асимметричным* заключается в том, что в сферически симметричном случае собственные значения $E_{l_k}^N$ операторов H_k , рассматриваемых только как функции от x_k, y_k, z_k , не являются

¹) См. E. Wigner, Zs. f. Phys., 43, 624 (1927), § 21—25; M. Delegnick, Zs. f. Phys., 51, 181 (1928). Фактически уровни, возникающие из некоторой конфигурации, быстрее могут быть определены с помощью методов, изложенных в указанных статьях, чем методом, изложенным в настоящей книге. Однако изложенный здесь метод (принадлежащий Слетееру) является более наглядным и легче запоминается.

простыми, а $(2l_k + 1)$ -кратно вырожденными¹), и что мы должны определить не только мультиплетное число, но также и квантовое число орбитального момента количества движения уровней, отвечающих полному гамильтониану. Невозмущенные уровни определяются указанием главного и орбитального квантовых чисел орбитальных состояний

$$N_1 l_1, N_2 l_2, \dots, N_n l_n. \quad (25.E.4)$$

Чтобы получить все конфигурации невозмущенных уровней (25.E.4), мы должны для μ и σ в символе конфигурации

$$(N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1) (N_2 l_2 \mu_2 \sigma_2) \dots (N_n l_n \mu_n \sigma_n) = (b_1 \sigma_1) (b_2 \sigma_2) \dots (b_n \sigma_n) \quad (25.E.2)$$

взять все возможные значения ($|\mu_k| < l_k$, $\sigma_k = \pm 1$). В (25.E.2) мы можем ограничить значения N_k , l_k и μ_k условиями (25.7) и, поскольку мы хотим работать только с разрешенными конфигурациями, (25.7a) можно заменить на

$$\sigma_i < \sigma_{i+1} \quad \text{при} \quad N_i = N_{i+1}, \quad l_i = l_{i+1}, \quad \mu_i = \mu_{i+1}. \quad (25.76)$$

Для каждой разрешенной конфигурации существует одна антисимметричная собственная функция (25.8a).

Если применить операции $Q_R P_{R'}$ к этим антисимметричным линейным комбинациям собственных функций (25.E.4) и выразить получающиеся при этом функции через исходные функции,

$$Q_R P_{R'} \chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n} = \\ = \sum_{\mu', \sigma'} \Delta(R, R')_{\mu'_1 \sigma'_1 \dots \mu'_n \sigma'_n; \mu_1 \sigma_1 \dots \mu_n \sigma_n} \chi_{N_1 l'_1 \mu'_1 \sigma'_1 \dots N_n l'_n \mu'_n \sigma'_n}, \quad (25.10)$$

то матрицы $\Delta(R, R')$ будут образовывать представление прямого произведения групп операторов Q_R и $P_{R'}$. Если неприводимое представление $\mathfrak{D}^{(S)}(R) \times \mathfrak{D}^{(L)}(R')$ содержится в $\Delta(R, R')$ A_{SL} раз, то число уровней с мультиплетным числом S и орбитальным квантовым числом L , которые возникли из уровня (25.E.4) благодаря возмущению W , будет равно A_{SL} . Соответствующие линейные комбинации функций χ снова образуют первое приближение функций для вычисления величин, которые в гл. 22 были обозначены через E_{μ}^{SL} .

Чтобы определить числа A_{SL} , снова достаточно — как это будет показано — найти матрицы $\Delta(R, R')$, в которых R и R' являются

¹) Если бы H_k действительно имели вид, указанный в (25.1), то все собственные значения $E(N_k, l_k)$ ($l_k = 0, 1, 2, \dots, N_k - 1$) с одним и тем же N_k совпадали. Однако мы предположили, что кулоновское поле достаточно изменено экранированием, чтобы вырождение всех собственных значений было снято, т. е. собственные значения были расщеплены.

вращениями вокруг оси Z . Если R — вращение на угол α вокруг Z , то мы имеем

$$\Omega_{\{\alpha\}} \chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n} = e^{\frac{1}{2} l (\sigma_1 + \dots + \sigma_n) \alpha} \chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n}. \quad (25.11)$$

При вычислении $P_{\{\alpha'\}} \psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_1 l_1}, \dots, \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}$ оператор $P_{\{\alpha'\}}$ может быть применен к отдельным сомножителям; при этом все множители с магнитными квантовыми числами μ_k остаются без изменения, если не считать появления множителя $\exp(l \mu_k \alpha')$. Поэтому имеем

$$P_{\{\alpha'\}} \chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n} = e^{l (\mu_1 + \dots + \mu_n) \alpha'} \chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n}, \quad (25.11a)$$

поскольку это выполняется для всех собственных функций конфигурации

$$(N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1)(N_2 l_2 \mu_2 \sigma_2) \dots (N_n l_n \mu_n \sigma_n)$$

и, таким образом, для всех их линейных комбинаций. Соотношение (25.11a) выражает то обстоятельство, что Z -компоненты моментов количества движения отдельных электронов просто аддитивны. Из соотношений (25.11) и (25.11a) следует, что

$$\begin{aligned} & \Omega_{\{\alpha\}} P_{\{\alpha'\}} \chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n} = \\ & = e^{\frac{1}{2} l (\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n) \alpha} e^{l (\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n) \alpha'} \chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n}. \end{aligned} \quad (25.12)$$

Матрицы $\Delta(R, R')$, соответствующие вращению спиновых координат на угол α вокруг Z , а декартовых — на угол α' , являются диагональными матрицами; диагональным элементом, соответствующим собственной функции $\chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n}$, является $\exp[l(\nu\alpha + \mu\alpha')]$, где

$$\nu = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n) \quad \text{и} \quad \mu = (\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n).$$

Поэтому след этой матрицы получается путем сложения всех $\exp[l(\nu\alpha + \mu\alpha')]$ для всех разрешенных конфигураций. Характеры представления $\Delta(R, R')$ (R и R' — вращения вокруг оси Z), получаемые таким путем, могут быть сведены в таблицу типа приведенной на стр. 223, если каждому ν сопоставить строку и каждому μ — столбец и поместить на их пересечении столько крестиков, сколько имеется разрешенных конфигураций с

$$\frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n) = \nu \quad \text{и} \quad \mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n = \mu.$$

В качестве примера рассмотрим два электрона, невозмущенные энергии которых равны и соответствуют p -состоянию ($l = 1$). Разрешенные конфигурации представлены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Разрешенные конфигурации * двух электронов в вырожденных p -состояниях

Конфигурация	μ_1	σ_1	μ_2	σ_2	μ	ν
1	(-1 -1)	(-1 1)			-2	0
2	(-1 -1)	(0 -1)			-1	-1
3	(-1 -1)	(0 1)			-1	0
4	(-1 -1)	(1 -1)			0	-1
5	(-1 -1)	(1 1)			0	0
6	(-1 1)	(0 -1)			-1	0
7	(-1 1)	(0 1)			-1	1
8	(-1 1)	(1 -1)			0	0
9	(-1 1)	(1 1)			0	1
10	(0 -1)	(0 1)			0	0
11	(0 -1)	(1 -1)			1	-1
12	(0 -1)	(1 1)			1	0
13	(0 1)	(1 -1)			1	0
14	(0 1)	(1 1)			1	1
15	(1 -1)	(1 1)			2	0

* В обозначениях символов конфигураций опущены главные и орбитальные квантовые числа, так как они соответственно равны 2 и 1. Поэтому вместо $(2^1 \mu_k \sigma_k)$ стоит $(\mu_k \sigma_k)$.

В последних двух столбцах записаны соответственно $\mu = \mu_1 + \mu_2$ и $\nu = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$. В табл. 9 крестик поставлен в соответствующем месте пересечения для каждой строки табл. 8.

ТАБЛИЦА 9

Разрешенные Z-компоненты спинового и орбитального моментов для двух эквивалентных p -электронов

ν	μ				
	-2	-1	0	1	2
-1		+	+	+	+
0	+	++	+++	++	+
1		+	+	+	+

Эта таблица дает характеристы элементов группы $Q_{\{\alpha 00\}} P_{\{\alpha' 00\}}$ в представлении $\Delta(R, R')$. С другой стороны, характер этого элемента в неприводимом представлении $\mathfrak{D}^{(S)} \times \mathfrak{D}^{(L)}$ равен

$$\sum_{\mu} [\mathfrak{D}^{(S)}(\{\alpha 00\}) \times \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha' 00\})]_{\nu\mu; \nu\mu} = \sum_{\mu=-L}^L \sum_{\nu=-S}^S e^{i(\nu\alpha + \mu\alpha')}. \quad (25.13)$$

Он был бы представлен в табл. 9 прямоугольником из отдельных крестиков, простирающимся по ν от $-S$ и до S и по μ от $-L$ до $\mu=L$. Если характер, представленный в табл. 9, рассматривать как сумму неприводимых характеров, т. е. как сумму прямоугольных полей крестиков, то числа $a_{\nu\mu}$ крестиков на пересечении ν -й строки и μ -го столбца будут суммой чисел A_{SL} представлений $\mathfrak{D}^{(S)} \times \mathfrak{D}^{(L)}$ с $S \geq |v|$ и $L \geq |\mu|$, содержащихся в $\Delta(R, R')$:

$$a_{\nu\mu} = A_{S,L} + A_{S+1,L} + A_{S+2,L} + \dots + \\ + A_{S,L+1} + A_{S+1,L+1} + \dots + A_{S,L+2} + A_{S+1,L+2} + \dots \quad (25.14)$$

Здесь A_{SL} является также числом уровней с мультиплетным числом S и орбитальным квантовым числом L , которые получаются из уровня (25.Е.4) при введении возмущения. Согласно (25.14),

$$A_{SL} = a_{S,L} - a_{S+1,L} - a_{S,L+1} + a_{S+1,L+1} \quad (25.14a)$$

Это показывает, что неприводимые компоненты представления $\Delta(R, R')$ действительно полностью определяются характеристиками тех элементов, в которых R и R' являются вращениями вокруг оси Z , так как эти характеристики могут быть разложены на неприводимые характеристики (25.13) только одним способом¹⁾.

Для уровней в табл. 8 из равенства (25.14a) следует, что $A_{11}=1$, $A_{02}=1$, $A_{00}=1$, а все остальные A_{SL} равны нулю. Поэтому два эквивалентных p -электрона²⁾ дают по одному уровню 3P , 1D и 1S . В табл. 10 вместо крестика, представляющего уровень, характер представления которого включает $\exp[i(\nu\alpha + \mu\alpha')]$, поставлен символ уровня.

¹⁾ Это связано с тем, что каждый класс группы прямого произведения Q_R и $P_{R'}$ содержит элемент, в котором R и R' являются вращениями вокруг оси Z . Поскольку в любом представлении все элементы одного и того же класса имеют одинаковые характеристики, характеристики этих элементов определяют все характеристики полностью.

²⁾ Состояния с орбитальными квантовыми числами $l=0, 1, 2, 3, \dots$ называются s, p, d, f, \dots -орбитами. Две орбиты эквивалентны, если их главные квантовые числа одинаковы. Следовательно, конфигурация, рассмотренная в табл. 9, является конфигурацией (Np, Np) или $(Np)^2$. Уровни системы в целом, соответствующие $L=0, 1, 2, \dots$, обозначаются через S, P, D, \dots , причем мультиплетность $(2S+1)$ дается цифрой у символа уровня слева сверху, а значение J — индексом справа внизу; например, P_0 , 3P_1 или 3P_2 и т. д. См. также гл. 8.

ТАБЛИЦА 10
Разрешенные уровни для двух *p*-электронов

ν	μ				
	-2	-1	0	1	2
-1					
0	1D	$^1D\ ^3P$	$^1S\ ^1D\ ^3P$	$^1D\ ^3P$	
1		3P	3P	3P	1D

6. Можно определить также четность полученных уровней. Для собственных функций одноэлектронной задачи четность определяется квантовым числом l орбитального момента количества движения [равенство (19.17)]: $w = (-1)^l$. Поэтому имеем ($O_I = P_I$ означает инверсию)

$$O_I \psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_1 l_1}(1) \dots \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}(n) = P_I \psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_1 l_1}(1) \dots P_I \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}(n) = \\ = (-1)^{l_1 + l_2 + \dots + l_n} \psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_1 l_1}(1) \psi_{\mu_2 \sigma_2}^{N_2 l_2}(2) \dots \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}(n), \quad (25.15)$$

независимо от μ_k и σ_k . Четность всех собственных функций собственного значения (25.Е.4) равна $(-1)^{l_1 + l_2 + \dots + l_n}$ и такова же четность всех возмущенных уровней. Таким образом, четность уровней, возникающих из (25.Е.4), положительна, если сумма орбитальных квантовых чисел для отдельных орбит $l_1 + l_2 + \dots + l_n$ является четной, и отрицательна, если эта сумма является нечетной. Отсюда, помимо прочего, следует, что электрические дипольные переходы между уровнями, возникающими из одного и того же невозмущенного уровня (25.Е.4), запрещены правилом Лапорта.

7. В заключение изложим вычисление первого приближения для сдвигов уровней энергии.

Обозначим функции

$$\chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n}$$

с $\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n = \mu$ и $\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n = 2\nu$, крестики для которых стоят на ν_μ -м месте в табл. 9, через $\chi_{\nu\mu 1}, \chi_{\nu\mu 2}, \chi_{\nu\mu 3}, \dots$ Правильные линейные комбинации $f_{\nu\mu 1}, f_{\nu\mu 2}, \dots$, принадлежащие ν_μ -й строке некоторого представления $\mathfrak{D}^{(S)} \times \mathfrak{D}^{(L)}$, могут быть записаны в виде линейных комбинаций одних лишь функций $\chi_{\nu\mu 1}, \chi_{\nu\mu 2}, \chi_{\nu\mu 3}, \dots$:

$$f_{\nu\mu x} = \sum_{\lambda} u_{x\lambda} \chi_{\nu\mu\lambda}. \quad (25.16)$$

Матрица преобразования унитарна, так как $\chi_{v\mu}$ и $f_{v\mu}$ являются ортогональными наборами:

$$\delta_{xx'} = (f_{v\mu x}, f_{v\mu x'}) = \sum_{\lambda\lambda'} (u_{x\lambda} \chi_{v\mu\lambda}, u_{x'\lambda'} \chi_{v\mu\lambda'}) = \\ = \sum_{\lambda\lambda'} u_{x\lambda}^* u_{x'\lambda'} \delta_{\lambda\lambda'} = \sum_{\lambda} u_{x\lambda}^* u_{x'\lambda}. \quad (25.17)$$

Поправка первого приближения по энергии возмущения к собственному значению, соответствующему функции $f_{v\mu}$, есть $(f_{v\mu}, Wf_{v\mu})$. Сумма энергий возмущения для всех x , т. е. для всех уровней с $S \geq |v|$, $L \geq |\mu|$, может быть вычислена до нахождения и:

$$\sum_x (f_{v\mu x}, Wf_{v\mu x}) = \sum_x \sum_{\lambda\lambda'} u_{x\lambda}^* u_{x\lambda'} (\chi_{v\mu\lambda}, W\chi_{v\mu\lambda'}) = \\ = \sum_{\lambda\lambda'} \delta_{\lambda\lambda'} (\chi_{v\mu\lambda}, W\chi_{v\mu\lambda'}) = \sum_{\lambda} (\chi_{v\mu\lambda}, W\chi_{v\mu\lambda}). \quad (25.18)$$

Отсюда сумма энергий возмущения для уровней с мультиплетным числом S и орбитальным квантовым числом L , возникающих из (25.Е.4), имеет вид по аналогии с (25.14а)

$$\sum_x \Delta E_{SLx} = \sum_{\lambda} [(\chi_{SL\lambda}, W\chi_{SL\lambda}) - (\chi_{S+1L\lambda}, W\chi_{S+1L\lambda}) - \\ - (\chi_{SL+1\lambda}, W\chi_{SL+1\lambda}) + (\chi_{S+1L+1\lambda}, W\chi_{S+1L+1\lambda})]. \quad (25.18a)$$

Если уровень (25.Е.4) невозмущенной задачи дает лишь один уровень с мультиплетным числом S и орбитальным квантовым числом L , то его энергия определяется непосредственно выражением (25.18а); в этом случае (25.18а) сводится к квадратурам.

При вычислении входящего в (25.18а) скалярного произведения

$$(\chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n}, W\chi_{N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1 \dots N_n l_n \mu_n \sigma_n}) = \\ = \frac{1}{n!} \sum_{PP'} \left(\epsilon_P \mathbf{O}_P \psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_1 l_1}(1) \dots \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}(n), W \epsilon_{P'} \mathbf{O}_{P'}, \psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_1 l_1}(1) \dots \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}(n) \right) \quad (25.19)$$

унитарный оператор $\epsilon_P \mathbf{O}_P$ можно перенести, поставив перед вторым множителем в виде $\epsilon_P \mathbf{O}_P^{-1}$; поскольку этот оператор коммутирует с W , он может быть скомбинирован с $\epsilon_{P'} \mathbf{O}_{P'}$. Теперь можно произвести суммирование по $P^{-1}P' = T$ вместо суммирования по P' ,

что дает просто $n!$. Тогда правая часть (25.19) принимает вид

$$\frac{1}{2} \left(\psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_i l_i}(1) \dots \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}(n), \sum_{i \neq k} \mathbf{W}_{ik} \sum_T \varepsilon_T \mathbf{O}_T \times \right. \\ \left. \times \psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_i l_i}(1) \dots \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}(n) \right),$$

где оператор энергии возмущения \mathbf{W} представлен в виде суммы членов \mathbf{W}_{ik} , соответствующих взаимодействию отдельных пар электронов.

Рассмотрим один конкретный член \mathbf{W}_{ik} . Подробно он может быть записан в форме

$$\sum_T \sum_{s_1 \dots s_n} \int \dots \int \psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_i l_i}(1)^* \dots \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}(n)^* \mathbf{W}_{ik} \varepsilon_T \mathbf{O}_T \times \\ \times \psi_{\mu_1 \sigma_1}^{N_i l_i}(1) \dots \psi_{\mu_n \sigma_n}^{N_n l_n}(n) dx_1 \dots dz_n. \quad (25.20)$$

Если здесь T действует не только на i -й и k -й электроны [т. е. T не является ни тождественным преобразованием, ни транспозицией (ik)], а преобразует, скажем, j в j' , то (25.20) обращается в нуль при интегрировании по x_j, y_j, z_j и суммировании по s_j в силу ортогональности собственных функций $\psi_{\mu_j \sigma_j}^{N_j l_j}$ и $\psi_{\mu_{j'} \sigma_{j'}}^{N_{j'} l_{j'}}$, поскольку в *разрешенной* конфигурации одновременное выполнение равенств $N_j = N_{j'}, l_j = l_{j'}$, $\mu_j = \mu_{j'}$ и $\sigma_j = \sigma_{j'}$ невозможно. Таким образом, при вычислении члена \mathbf{W}_{ik} достаточно считать T тождественным преобразованием и транспозицией (ik) . В обоих случаях интегрирование по декартовым координатам и суммирование по спиновым координатам всех электронов, отличных от i и k , дает множитель 1, и (25.20) принимает вид

$$\sum_{s_i, s_k} \int \dots \int \psi_{\mu_i \sigma_i}^{N_i l_i}(i) \psi_{\mu_k \sigma_k}^{N_k l_k}(k) \mathbf{W}_{ik} [\psi_{\mu_i \sigma_i}^{N_i l_i}(i) \psi_{\mu_k \sigma_k}^{N_k l_k}(k) - \\ - \psi_{\mu_k \sigma_k}^{N_k l_k}(i) \psi_{\mu_i \sigma_i}^{N_i l_i}(k)] dx_i dy_i dz_i dx_k dy_k dz_k. \quad (25.20a)$$

Если сюда подставить $\psi_{\mu_i \sigma_i}^{N_i l_i}(i) = \psi_{\mu_i}^{N_i l_i}(\mathbf{r}_i) \sigma_{s_i \sigma_i}$ и т. д. (\mathbf{r}_i означает декартовы координаты x_i, y_i, z_i i -го электрона), то суммирование по s_i, s_k может быть выполнено; тогда получим

$$\int \dots \int \psi_{\mu_i}^{N_i l_i}(\mathbf{r}_i) \psi_{\mu_k}^{N_k l_k}(\mathbf{r}_k) \mathbf{W}_{ik} [\psi_{\mu_i}^{N_i l_i}(\mathbf{r}_i) \psi_{\mu_k}^{N_k l_k}(\mathbf{r}_k) - \\ - \delta_{\sigma_i \sigma_k} \psi_{\mu_k}^{N_k l_k}(\mathbf{r}_i) \psi_{\mu_i}^{N_i l_i}(\mathbf{r}_k)] dx_i dy_i dz_i dx_k dy_k dz_k. \quad (25.21)$$

Складывая интегралы (25.21) для всех $\binom{n}{2}$ пар ik и всех разрешенных конфигураций $(N_1 l_1 \mu_1 \sigma_1), (N_2 l_2 \mu_2 \sigma_2), \dots, (N_n l_n \mu_n \sigma_n)$, для которых $\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n = \mu$ и $\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n = 2\nu$, получаем суммы (25.18) энергий возмущения для всех уровней, возникающих из (25.E.4), для которых $S \geq |v|$ и $L \geq |\mu|$. Тогда (25.18а) дает первое приближение изменения энергии, просуммированного по всем уровням с заданными S и L .

За дальнейшими подробностями этого расчета, в частности вычисления интегралов (25.21), которое в определенных случаях может быть произведено без явных вычислений, отсылаем читателя к оригинальной работе Слетера¹⁾. Там же даны интересные численные примеры.

¹⁾ См. примечание на стр. 379.