

H_M — магнитное взаимодействие между электронами и ядрами, H_{ex} — взаимодействие с внешними (электрическими или магнитными) полями.

H_M и H_{ex} в дальнейшем здесь не рассматриваются. H_M кроме специальных случаев, меньше других вкладов. H_{kin} и $H_{el-nucl}$ представляют главные вклады. Объединяем их в нулевом приближении в оператор H_0 . H_{el-el} , H_{so} и H_{CF} являются возмущениями по отношению к H_0 . Приближение, которое напрашивается само собой, заключается в том, чтобы учесть сначала вместе с H_0 только один из этих трех операторов, затем использовать технику теории возмущений для дальнейшего обобщения решений путем учета вклада второго оператора и т. д.

Предполагаем для свободного атома, что расщепление уровней, вырожденных в нулевом приближении, за счет межэлектронного взаимодействия больше, чем за счет спин-орбитального взаимодействия. Для атома, встроенного в решетку, можно тогда различать три случая:

- 1) Сильные внутрикристаллические поля: $H_{CF} > H_{el-el} > H_{so}$.
- 2) Умеренные внутрикристаллические поля: $H_{el-el} > H_{CF} > H_{so}$.
- 3) Слабые внутрикристаллические поля: $H_{el-el} > H_{so} > H_{CF}$.

Эти три случая определяют стадию, на которой следует рассматривать в расчете по теории возмущений внутрикристаллическое поле.

Внедрение примесного атома в первичную решетку нарушает также симметрию окружения. Внутрикристаллическое поле, следовательно, не обязано быть идентичным с полем, которое «видит» атом решетки. Если искажение решетки симметрично, т. е. если замещение меняет только расстояние до ближайших соседей, то расщепление внутрикристаллическим полем продолжает определяться точечной группой первичной решетки. Асимметричные искажения решетки изменяют симметрию в окрестности рассматриваемого атома. Такие искажения часто следует принимать во внимание. Причину можно увидеть из следующего: фиксируем сначала положения равновесия соседних атомов и замещаем атом решетки примесным атомом. Энергетические уровни атома расщепляются во внутрикристаллическом поле. Затем делаем возможным смещение соседних атомов при сохранении симметрии решетки. Это проявляется в смещении энергетических уровней, но не в дополнительном расщеплении. Если понижение энергии основного состояния ассоциируется со смещениями, симметричное искажение решетки будет приводить к новому равновесному состоянию. В качестве дальнейшего шага допускаем смещения, которые понижают симметрию в окрестности инородного атома. Если основное состояние невырождено, то такие смещения будут связаны с увеличением энергии. Если оно вырождено, то понижение симметрии будет приводить к расщеплению основного состояния. При слабом расщеплении центр тяжести этих энергетических уровней остается неизменным. Один из отщепившихся уровней должен, следовательно, вести к более низкой энергии