

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Zur gruppentheoretischen Bestimmung der Atomzustände in Ligandenfeldern

Von

KARL HEINZ HANSEN

Es wird vorgeschlagen, die Bezeichnungen „weak-field-Methode“ bzw. „strong-field-Methode“ durch „(L Γ)-Methode“ bzw. „($\gamma\gamma'\Gamma$)-Methode“ zu ersetzen.

Nach einer kurzen Einführung in die ($\gamma\gamma'\Gamma$)-Methode wird mit den Mitteln der Gruppen- und Darstellungstheorie eine Formel abgeleitet, mit deren Hilfe man schnell Rasse und Multiplizität der Terme eines Komplexions in der ($\gamma\gamma'\Gamma$)-Methode angeben kann. Einige Spezialfälle dieser Formel und die systematische Bestimmung der ($\gamma\gamma'\Gamma$)-Funktionen werden erörtert.

It is suggested that the misleading designations “weak field method” and „strong field method” be replaced by “(L Γ) method” and „($\gamma\gamma'\Gamma$) method”, respectively.

Following a brief introduction to the ($\gamma\gamma'\Gamma$) method an equation is derived by group theoretical means which leads to rapid classification of the ($\gamma\gamma'\Gamma$) terms. Several special cases and short cuts are discussed as well as the systematic determination of the ($\gamma\gamma'\Gamma$) functions.

Le remplacement des termes «méthode du champ faible» et «méthode du champ fort» par «méthode (L Γ)» et «méthode ($\gamma\gamma'\Gamma$)» est proposé.

Après une introduction dans la méthode ($\gamma\gamma'\Gamma$) une formule est dérivée à l'aide de la théorie des groupes et des représentations, qui donne la représentation irréductible et la multiplicité des termes d'un ion complexe dans le cadre de la méthode ($\gamma\gamma'\Gamma$). Quelques cas spéciaux de cette formule et la détermination systématique des fonctions ($\gamma\gamma'\Gamma$) sont discutés.

A. Einleitung

Das Problem, die aus einer Konfiguration eines freien Atoms nach Einschaltung der Elektronenwechselwirkung entstehenden Terme zu ermitteln, ist bereits gegen Ende der zwanziger Jahre mit den Mitteln der Gruppen- und Darstellungstheorie gelöst worden. Damals wurde auch das sog. Vektormodell der Atome, das man zuvor auf Konfigurationen mit nicht äquivalenten Elektronen angewandt hatte, gruppentheoretisch begründet. Eine Beschreibung dieser Methoden findet man in den bekannten Büchern von H. WEYL [7] und E. P. WIGNER [8].

Zwar hat H. A. BETHE wenig später in seiner grundlegenden Arbeit [1] aus dem Jahre 1929, ebenfalls mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen, gezeigt, wie man auch bei nicht kugelsymmetrischen Problemen die Rasse der entstehenden Terme erhalten kann [4], doch fehlte insbesondere in der Methode des starken Ligandenfelds bislang eine allgemein anwendbare Vorschrift, die dem Slaterschen Vorgehen bei den freien Atomen entsprechen hätte. Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine solche Methode anzugeben.

Wir wollen im folgenden statt von der Methode des schwachen Komplexfelds von der (L Γ)-Methode sprechen, da die Methode durch den verwendeten Eigenfunktionstyp (L Γ) gekennzeichnet und nicht an das Vorhandensein schwacher

Komplexfelder gebunden ist. Durch das Symbol (LI') soll ausgedrückt werden, daß die Funktionen (LI') Eigenfunktionen zum Operator des Drehimpulsbetrags L^2 mit den Eigenwerten $L(L+1)$ sind und sich außerdem nach bestimmten irreduziblen Darstellungen Γ der infrage kommenden Symmetriegruppe des Hamiltonoperators transformieren. Ähnlich wollen wir die Bezeichnung „Methode des starken Komplexfelds“ durch $(\gamma\gamma'I)$ -Methode ersetzen und dadurch zum Ausdruck bringen, daß die Funktionen $(\gamma\gamma'I)$ ebenfalls zu bestimmten irreduziblen Darstellungen Γ der betrachteten Symmetriegruppe gehören. Darüber hinaus gehören diese Funktionen jeweils zu einer Konfiguration, die durch Angabe der besetzten Einelektronenzustände γ bzw. γ' gekennzeichnet ist*.

Sowohl die Funktionen (LI') , als auch die $(\gamma\gamma'I)$ sind ebenfalls Eigenfunktionen zu den Spinoperatoren S^2 und S_z (s. Abschnitt E) mit den Eigenwerten $S(S+1)$ bzw. M_s . Die vollständigen Symbole für diese Funktionen lauten also $(LI'SM_s)$ und $(\gamma\gamma'I'SM_s)$. Die Abkürzung dieser Symbole zu (LI') und $(\gamma\gamma'I)$ und der obige Vorschlag, die bisherigen Bezeichnungen strong- bzw. weak-field-Methode durch $(\gamma\gamma'I)$ - bzw. (LI') -Methode zu ersetzen, erfolgen in Anlehnung an die aus der Theorie der Atome bekannten Bezeichnungen (jj) , bzw. (LS) . Tatsächlich ist, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, der Übergang zwischen (LS) - und (jj) -Kopplung dem Übergang von der (LI) - zur $(\gamma\gamma'I)$ -Methode weitgehend analog.

Für die weitere Diskussion wollen wir die $(\gamma\gamma'I)$ -Methode als Ausgangspunkt wählen. Diese Methode soll deshalb im folgenden Abschnitt kurz besprochen werden.

B. Die $(\gamma\gamma'I)$ -Methode

Wenn wir die Spin-Bahnwechselwirkung als vernachlässigbar klein ansehen, lautet der Hamiltonoperator für das Modell des elektrostatischen Komplexions wie folgt:

$$H = - \sum_i \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \sum_k \frac{q_k}{r_{ik}} \quad (1)$$

Dabei wird über alle Valenzelektronen des Zentralions aufsummiert. Die verschiedenen Anteile von (1) haben folgende Bedeutung:

$-\frac{1}{2} \nabla_i^2$ ist die kinetische Energie des i . Valenzelektrons,

$-\frac{Z}{r_i}$ die potentielle Energie des i . Valenzelektrons in bezug auf den durch die r_i Rumpfelektronen abgeschirmten Kern des Zentralions mit der effektiven Kernladung Z ,

$\frac{1}{r_{ij}}$ ist die potentielle Energie zwischen dem i . und dem j . Valenzelektron,

$\frac{q_k}{r_{ik}}$ ist die potentielle Energie zwischen dem i . Valenzelektron und dem k . Liganden mit der Punktladung $-q_k$.

In der $(\gamma\gamma'I)$ -Methode [6] setzt man nun:

$$H = H^0 + H'$$

$$H^0 = - \sum_i \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_i \sum_k \frac{q_k}{r_{ik}} \quad (1a)$$

$$H' = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1b)$$

* Bei Einelektronenzuständen verwenden wir kleine Buchstaben, also γ statt Γ .

Die Schrödingergleichung für das ungestörte Problem mit dem Hamiltonoperator (1a) ist separierbar. Die Separation führt auf das repräsentative Ein-elektronenproblem mit dem Hamiltonoperator

$$H_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_k \frac{q_k}{r_{ik}} \quad (1c)$$

für das i . Elektron. Die Lösungen der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1c) sind bekannt. H. A. BETHE hat sie in der bereits zitierten Arbeit für alle wichtigen Fälle angegeben. Es sind Linearkombinationen der d -, f -, g -Elektronenfunktionen, die sich nach bestimmten irreduziblen Darstellungen γ der infrage kommenden Symmetriegruppe transformieren.

Wir wollen im folgenden nur Komplexe der zwei- und dreiwertigen Ionen mit d -Valenzelektronen betrachten und uns außerdem auf den allerdings häufigsten Fall (pseudo-)oktaedrischer Symmetrie des Ligandenfelds beschränken. Die wesentlichen Ergebnisse lassen sich ohne weiteres auf f -Elektronenfunktionen und niedrigere Symmetrien übertragen.

Die Lösungen des Problems $d^1(O)$, also des repräsentativen d -Einknotenproblems im Oktaederfeld*, mit dem Hamiltonoperator (1c) sind die Einelektronenfunktionen:

$$\begin{aligned} \theta = (20) & \quad \zeta = \frac{i}{\sqrt{2}}[(2-2) - (22)] \\ \varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}}[(22) + (2-2)] & \quad \eta = \frac{1}{\sqrt{2}}[(2-1) - (21)] \\ & \quad \xi = \frac{i}{\sqrt{2}}[(2-1) + (21)] \end{aligned} \quad (2)$$

also Linearkombinationen der d -Elektronenfunktionen ($2 m_l$). Hierbei verwenden wir die von J. S. GRIFFITH [2] eingeführten Bezeichnungen. θ und ε , die sich nach der zweidimensionalen Darstellung $\gamma = e$ der Symmetriegruppe O transformieren, gehören zu dem doppelt entarteten Eigenwert $6 Dq^{**}$. ζ , η und ξ transformieren sich nach der dreidimensionalen Darstellung $\gamma' = t_2$ und gehören zu dem dreifach entarteten Eigenwert $-4 Dq$.

Geht man nun zum Mehrelektronenproblem $d^n(O)$ über, so besetzt man die Zustände e bzw. t_2 mit (maximal 4 bzw. 6) Elektronen und erhält die Konfigurationen $(\gamma\gamma') = e^m t_2^{n-m}$. Wir können die Lösungen der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1a) nach Angabe der Konfiguration aufschreiben. Die Energie der Konfiguration $e^m t_2^{n-m}$ ist:

$$E_0 = 6 m Dq - 4 (n - m) Dq = (10 m - 4 n) Dq \quad (3)$$

Die diesen Energien zugeordneten Eigenfunktionen Φ_λ sind antisymmetrische Funktionen, also Heisenberg-Slater-Determinanten der θ, \dots, ξ . So gehören z. B. zur Konfiguration e^2 die sechs $H-S$ -Determinanten:

$$|\theta^+ \theta^-\rangle, |\varepsilon^+ \varepsilon^-\rangle, |\theta^+ \varepsilon^+\rangle, |\theta^- \varepsilon^-\rangle, |\theta^+ \varepsilon^-\rangle \text{ und } |\theta^- \varepsilon^+\rangle,$$

* Da die d -Funktionen gegen Inversion invariant sind, genügt es in den folgenden gruppentheoretischen Betrachtungen, sich auf die Symmetrioperationen der Gruppe O (statt der vollen Gruppe O_h) zu beschränken

** Dq ist der sog. kubische Feldparameter

denn es gibt $\binom{4}{2} = 6$ mit dem Pauli-Prinzip verträgliche Kombinationen der beiden zur Darstellung e gehörenden Funktionen θ und ε^* .

Im nächsten Näherungsschritt, der Störungsrechnung mit dem Operator (1 b), berücksichtigen wir die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen. Da indes die zur Konfiguration $e^m t_2^{n-m}$ gehörende Energie E_0 stets entartet ist, müssen wir zunächst die sog. richtigen Linearkombinationen 0. Näherung der Φ_λ , also die Funktionen $(\gamma\gamma'I)$ bestimmen. Diese Funktionen lassen sich leicht angeben (s. Abschnitt E), sobald wir Rasse I und Multiplizität $(2S + 1)$ der aus einer Konfiguration $(\gamma\gamma')$ entstehenden Spaltterme kennen.

C. Rasse und Multiplizität der Terme eines Komplexions in der $(\gamma\gamma'I)$ -Methode**

Das vorliegende Problem gleicht in vieler Hinsicht dem verwandten Problem der gruppentheoretischen Klassifikation von Termen freier Atome. Hier wie dort ist der Hamiltonoperator (1) gegen beliebige Drehungen \mathfrak{S} der Spinkoordinatensysteme invariant, solange die Spin-Bahnwechselwirkung unberücksichtigt bleibt, der Hamiltonoperator also keine Spinkoordinaten enthält. Wenn man deshalb, wie dort, fordert, daß die Linearkombinationen $(\gamma\gamma'I)$ der Φ_λ in bezug auf Drehungen \mathfrak{S} des Spinkoordinatensystems zu Darstellungen $\vartheta^{(S)}$ der Kugeldrehgruppe gehören, hat man die Äquivalenz der Elektronen bereits voll berücksichtigt, kann also zur Lösung unseres Problems auf die Anwendung der Permutationsgruppen verzichten [8].

In bezug auf den Ortsanteil (θ usw.) der verwendeten Basis unterscheidet sich das vorliegende Problem vom Problem kugelsymmetrischer, freier Atome, da der Hamiltonoperator (1) einen Anteil mit oktaedrischer Symmetrie enthält. Während der Hamiltonoperator (1 a) invariant gegen voneinander unabhängige Drehungen der Koordinatensysteme der Einzelelektronen ist (sofern diese Drehungen Symmetrieoperationen der Oktaedergruppe entsprechen), ist der Hamiltonoperator (1) nur noch invariant gegen gleiche Drehungen \mathfrak{X}_R der Koordinatensysteme aller Elektronen.

Die Funktionen $(\gamma\gamma'I)$ müssen also in bezug auf Drehungen \mathfrak{S} des Spinkoordinatensystems zur Darstellung $\vartheta^{(S)}$ der Kugelgruppe (von jetzt ab mit ${}^{2S+1}I$ bezeichnet) und in bezug auf Drehungen \mathfrak{X}_R des kartesischen Koordinatensystems (R ist eine Symmetrieoperation der Oktaedergruppe) zur irreduziblen Darstellung I_j der Oktaedergruppe gehören. Insgesamt müssen sie deshalb zu irreduziblen Darstellungen der Produktgruppe $\mathfrak{Q} = \mathfrak{S} \times \mathfrak{X}_R$ gehören. Es ist unsere nächste Aufgabe, diejenigen Darstellungen der Produktgruppe \mathfrak{Q} zu finden, die durch die Basis der Eigenfunktionen Φ_λ induziert werden und diese daran anschließend nach irreduziblen Darstellungen der Produktgruppe auszureduzieren. Diese Ausreduktion ist das gruppentheoretische Analogon der durch die elektrostatische Wechselwirkung bewirkten Aufspaltung. Wir können also jedem Spaltterm eine irreduzible Darstellung der Produktgruppe zuordnen und damit Rasse I_j und Multiplizität $(2S + 1)$ des betreffenden Terms bestimmen.

Für den „Spinfaktor“ \mathfrak{S} der Produktgruppe \mathfrak{Q} können wir nach dem, was weiter oben gesagt wurde, alle aus der Theorie der Atome bekannten Ergebnisse [8]

* + bzw. — bezeichnen Spin α bzw. β

** Bericht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft vom 27. Mai 1961

übernehmen. Insbesondere können wir uns, wie dort, auf diejenigen Darstellungsmatrizen beschränken, die Drehungen des Spinkoordinatensystems um die z -Achse entsprechen, da die Drehungen \mathfrak{S}_ω um die z -Achse (mit dem $\sphericalangle \omega$) eine Untergruppe der Kugelgruppe bilden. Wegen

$$\mathfrak{S}_\omega \alpha = e^{\frac{1}{2}i\omega} \alpha \text{ und } \mathfrak{S}_\omega \beta = e^{-\frac{1}{2}i\omega} \beta$$

bekommt man für die Anwendung von \mathfrak{S}_ω auf die Φ_λ das folgende Ergebnis:

$$\mathfrak{S}_\omega \Phi_\lambda (\tau_1 \varrho_1 \cdots \tau_n \varrho_n) = e^{\frac{1}{2}i\omega (\sigma_1 + \cdots + \sigma_n)} \Phi_\lambda (\tau_1 \varrho_1 \cdots \tau_n \varrho_n), \quad (4)$$

wenn τ_n die Ortsfunktion, ϱ_n die Spinfunktion des n . Elektrons bezeichnet und $\sigma = +1$ bzw. -1 ist, je nachdem ob $\varrho = \alpha$ oder β ist. So ergibt sich beispielsweise für die Anwendung von \mathfrak{S}_ω auf die Funktion $|\theta^+ \varepsilon^+\rangle$:

$$\mathfrak{S}_\omega |\theta^+ \varepsilon^+\rangle = \mathfrak{S}_\omega \Phi (\theta_1 \alpha_1; \varepsilon_2 \alpha_2) = e^{i\omega} |\theta^+ \varepsilon^+\rangle.$$

Für die irreduziblen Darstellungen ${}^{2S+1} \Gamma_j$ der Produktgruppe $\Omega = \mathfrak{S}_\omega \times \mathfrak{I}_R$ (bzw. deren Charaktere ${}^{2S+1} \chi_j$) benötigen wir weiter unten die Charaktere ${}^{2S+1} \chi(\omega)$ der irreduziblen Darstellungen ${}^{2S+1} \Gamma$ der Kugelgruppe. Sie sind durch

$${}^{2S+1} \chi(\omega) = \sum_{\nu=-S}^{+S} e^{i\nu\omega} \quad (5)$$

gegeben. Ein Tripletterm liefert also z. B. den Beitrag

$${}^3 \chi(\omega) = e^{-i\omega} + 1 + e^{i\omega}$$

zum Charakter ${}^3 \chi_j$.

Als nächstes untersuchen wir die Anwendung von \mathfrak{I}_R auf die Funktionen Φ_λ . Die H - S -Determinante $\Phi_\lambda (\tau_1 \varrho_1 \cdots \tau_n \varrho_n)$ zerfällt, wenn man sie entwickelt, in eine Summe von Produkten, von denen man das Produkt $\psi_1 (\tau_1 \varrho_1) \psi_2 (\tau_2 \varrho_2) \cdots \psi_n (\tau_n \varrho_n)$ als repräsentativ betrachten kann. Die Anwendung von \mathfrak{I}_R führt dieses Produkt im allgemeinen in eine Linearkombination der repräsentativen Produkte von $\Phi_\lambda, \Phi_{\lambda'}, \cdots$ und damit Φ_λ in eine Linearkombination der $\Phi_\lambda, \Phi_{\lambda'}, \cdots$ über. So bekommt man beispielsweise als Ergebnis der Anwendung von C_3 (C_3 sei eine Drehung im Uhrzeigersinn mit dem Winkel $2/3 \pi$ um die Oktaederachse $[111]$) auf die Funktion $|\theta^+ \theta^-\rangle$:

$$C_3 |\theta^+ \theta^-\rangle = \frac{1}{4} |\theta^+ \theta^-\rangle + \frac{1}{4} \sqrt{3} |\theta^+ \varepsilon^-\rangle + \frac{1}{4} \sqrt{3} |\varepsilon^+ \theta^-\rangle + \frac{3}{4} |\varepsilon^+ \varepsilon^-\rangle.$$

Dabei haben wir bereits die Kenntnis der Transformationseigenschaften der Einelektronenfunktionen (2) — insbes. $C_3 \theta = -1/2 \theta - 1/2\sqrt{3} \varepsilon$ — vorausgesetzt. Man kann sie den in der Literatur veröffentlichten Transformationstabellen [2a] entnehmen. Für den Charakter der durch die Φ_λ induzierten Darstellung interessiert nur der Faktor von Φ_λ , d. h. in dem obigen Beispiel der Faktor $1/4$ von $|\theta^+ \theta^-\rangle$.

Die für die irreduziblen Darstellungen der Produktgruppe Ω (bzw. deren Charaktere) benötigten Charaktere $\chi_j (R)$ der irreduziblen Darstellungen Γ_j der Gruppe O kann man ebenfalls der Literatur [3] entnehmen.

Wir sind nun in der Lage, diejenigen Darstellungen der Produktgruppe $\mathfrak{S}_\omega \times \mathfrak{I}_R$, die durch die Basis der Φ_λ induziert werden, anzugeben. Wenn wir $\mathfrak{S}_\omega \cdot \mathfrak{I}_R$ auf Φ_λ anwenden, so gehört zum Element (ω, R) die Darstellungsmatrix $\delta (\omega, R)$.

Die Gesamtheit dieser Matrizen bildet die im allgemeinen noch reduzible Darstellung $\Gamma_{\mathfrak{S}}$ der Produktgruppe. $\chi(\omega, R)$ sei der Charakter der Matrix $\delta(\omega, R)$. Wir bekommen $\chi(\omega, R)$, indem wir das Ergebnis der Anwendung von \mathfrak{S}_{ω} auf Φ_{λ} , also den Faktor $e^{\frac{1}{2}i\omega(\sigma_1 + \dots + \sigma_n)}$ in (4), multiplizieren mit dem Ergebnis der Anwendung von \mathfrak{T}_R auf Φ_{λ} (also mit den Faktoren von Φ_{λ}) und über alle Φ_{λ} der betreffenden Konfiguration ($\gamma\gamma'$) aufsummieren. In Tab. 1 ist das für alle sechs zu der Konfiguration e^2 gehörenden Φ_{λ} durchgeführt. Da der Faktor $e^{\frac{1}{2}i\omega(\sigma_1 + \dots + \sigma_n)}$ für eine bestimmte Funktion Φ_{λ} bei allen Operationen R gleich ist, ist er nur in der äußersten rechten Spalte der Tabelle (unter \mathfrak{S}_{ω}) angegeben. Man muß sich alle Beiträge zum Charakter, die aus der Anwendung von \mathfrak{T}_R auf Φ_{λ} entstehen und die also in derselben Reihe stehen, mit diesem Faktor multipliziert denken. In Tab. 1 sind ebenfalls angegeben: die Charaktere $\chi_j(R)$ für $\Gamma_j = A_1, A_2$ und E , die Diagonalelemente der durch die Funktionen θ und ε induzierten Matrixdarstellung der

Tabelle 1. Konfiguration e^2 aus $d^2(O)$

	E	C_2^z	C_4^z	C_3^{111}	C_2^{101}	\mathfrak{S}_{ω}
A_1	1	1	1	1	1	
E	2	2	0	-1	0	
A_2	1	1	-1	1	-1	
E_{θ}	1	1	1	-1/2	-1/2	
E_{ε}	1	1	-1	-1/2	1/2	
$ \theta^+ \theta^- \rangle$	1	1	1	1/4	1/4	1
$ \varepsilon^+ \varepsilon^- \rangle$	1	1	1	1/4	1/4	1
$ \theta^+ \varepsilon^+ \rangle$	1	1	-1	1	-1	$e^{i\omega}$
$ \theta^+ \varepsilon^- \rangle$	1	1	-1	1/4	-1/4	1
$ \theta^- \varepsilon^+ \rangle$	1	1	-1	1/4	-1/4	1
$ \theta^- \varepsilon^- \rangle$	1	1	-1	1	-1	$e^{-i\omega}$
$\chi(\omega, R)$	$4 + (e^{i\omega} + e^{-i\omega})$	$4 + (e^{i\omega} + e^{-i\omega})$	$-(e^{i\omega} + e^{-i\omega})$	$1 + (e^{i\omega} + e^{-i\omega})$	$-(e^{i\omega} + e^{-i\omega})$	
a_{2S+1}^R und α_{2S+1}^R	$a_1 = 4$ $\alpha_1 = 3$ $a_3 = 1$ $\alpha_3 = 1$	$a_1 = 4$ $\alpha_1 = 3$ $a_3 = 1$ $\alpha_3 = 1$	$a_1 = 0$ $\alpha_1 = 1$ $a_3 = -1$ $\alpha_3 = -1$	$a_1 = 1$ $\alpha_1 = 0$ $a_3 = 1$ $\alpha_3 = 1$	$a_1 = 0$ $\alpha_1 = 1$ $a_3 = -1$ $\alpha_3 = -1$	

Oktaedergruppe, sowie die Größen α_{2S+1}^R und a_{2S+1}^R , die wir später benötigen und dort erklären.

Die irreduziblen Darstellungen ${}^{2S+1}\Gamma_j$ der Produktgruppe $\mathfrak{S}_{\omega} \times \mathfrak{T}_R$ bekommt man [8] aus den irreduziblen Darstellungen der „Faktoren“, indem man das direkte Produkt bildet:

$${}^{2S+1}\Gamma_j = {}^{2S+1}\Gamma \times \Gamma_j.$$

Die (uns interessierenden) Charaktere ${}^{2S+1}\chi_j$ der Darstellungsmatrizen sind dann durch das Produkt

$${}^{2S+1}\chi_j = {}^{2S+1}\chi(\omega) \cdot \chi_j(R) \tag{6}$$

gegeben. Dabei kann man $\chi_j(R)$ den in der Literatur angegebenen Charakterentabellen (s. o.) entnehmen, während ${}^{2S+1}\chi(\omega)$ durch (5) gegeben ist. Zu den irreduziblen Darstellungen 1A_1 , 1E und 3A_2 (${}^1\Gamma_1$, ${}^1\Gamma_3$ und ${}^3\Gamma_2$ in der Schreibweise von H. A. BETHE) gehören also die in Tab. 2 angegebenen Charaktere:

Tabelle 2

	1A_1	1E	3A_2	${}^1A_1 + {}^1E + {}^3A_2$
E	1	2	$(e^{i\omega} + 1 + e^{-i\omega})$	$4 + (e^{i\omega} + e^{-i\omega})$
$3 C_2$	1	2	$(e^{i\omega} + 1 + e^{-i\omega})$	$4 + (e^{i\omega} + e^{-i\omega})$
$6 C_4$	1	0	$-(e^{i\omega} + 1 + e^{-i\omega})$	$-(e^{i\omega} + e^{-i\omega})$
$8 C_3$	1	-1	$(e^{i\omega} + 1 + e^{-i\omega})$	$1 + (e^{i\omega} + e^{-i\omega})$
$6 C_2'$	1	0	$-(e^{i\omega} + 1 + e^{-i\omega})$	$-(e^{i\omega} + e^{-i\omega})$

Mit Hilfe der in den Spalten von Tab. 1 angegebenen Charaktere $\chi(\omega, R)$ und den a priori bekannten Charakteren ${}^{2S+1}\chi_j$ der irreduziblen Darstellungen ${}^{2S+1}\Gamma_j$ der Produktgruppe können wir jetzt die Ausreduktion „per inspectionem“ vollziehen, d. h. wir stellen durch Probieren fest, welche der bekannten Charaktere ${}^{2S+1}\chi_j$ sich für alle Elemente (ω, R) zu $\chi(\omega, R)$ aufsummieren. Durch Vergleich der letzten Spalte von Tab. 2 mit den in Tab. 1 angegebenen $\chi(\omega, R)$ bekommt man so das bekannte Ergebnis [6]:

$$\Gamma(e^2) = {}^1A_1 + {}^1E + {}^3A_2$$

Aus der Konfiguration e^2 entstehen bei Einschaltung der Elektronenwechselwirkung drei Spaltterme: ein Triplett mit der Oktaederrasse A_2 und zwei Singulets mit der Rasse A_1 bzw. E .

Im folgenden Abschnitt wollen wir eine Formel ableiten, die es gestattet, die Ausreduktion auch dann zu vollziehen, wenn dies nicht bereits per inspectionem gelingt.

D. Allgemeine Formulierung

Um die Darstellungen Γ_Ω nach den irreduziblen Darstellungen der Produktgruppe auszureduzieren, genügt es festzustellen, wie oft die Charaktere ${}^{2S+1}\chi_j$ in $\chi(\omega, R)$ enthalten sind. Unsere Aufgabe ist es also, die Zahlen $A_{2S+1, j}$ in der Formel

$$\chi(\omega, R) = \sum_S \sum_j A_{2S+1, j} {}^{2S+1}\chi_j \tag{7}$$

zu bestimmen. Nach (5) und (6) kann man dafür schreiben:

$$\begin{aligned} \chi(\omega, R) &= \sum_S \sum_j A_{2S+1, j} {}^{2S+1}\chi(\omega) \cdot \chi_j(R) \\ &= \sum_S \sum_j A_{2S+1, j} \cdot \chi_j(R) \sum_{\nu=-S}^{+S} e^{i\nu\omega}. \end{aligned} \tag{7a}$$

Führt man für den Beitrag $A_{2S+1, j} \chi_j(R)$ der j . Darstellung die Abkürzung $a_{2S+1, j}^R$ ein:

$$a_{2S+1, j}^R = A_{2S+1, j} \chi_j(R) \tag{8}$$

bekommt man:

$$\chi(\omega, R) = \sum_S \sum_j a_{2S+1, j}^R \sum_{\nu=-S}^{+S} e^{i\nu\omega}.$$

Faßt man jeweils gleiche Potenzen von $e^{i\omega}$ zusammen und bezeichnet die Faktoren von $e^{i\omega S}$ mit a_{2S+1}^R , kann man das im Fall ganzzahliger S wie folgt schreiben:

$$\chi(\omega, R) = \cdots + a_1^R + a_3^R e^{i\omega} + a_5^R e^{2i\omega} + \cdots \quad (9)$$

Es genügt, positive Potenzen von $e^{i\omega}$ in dieser Summe zu betrachten, da die Koeffizienten von $e^{i\omega}$ und $e^{-i\omega}$ gleich sind.

Der Faktor $a_{2S'+1}^R$ von $e^{i\omega S'}$ setzt sich aus den Zahlen $a_{2S'+1, j}^R$ zusammen. Nur die Darstellungen mit $S \geq S'$ liefern einen Beitrag:

$$\begin{aligned} a_{2S+1}^R &= \sum_j (a_{2S+1, j}^R + a_{2S+3, j}^R + \cdots) \\ a_{2S+3}^R &= \sum_j (\quad \quad \quad a_{2S+3, j}^R + \cdots) \end{aligned}$$

Für die Differenz $(a_{2S+1}^R - a_{2S+3}^R)$, die mit α_{2S+1}^R bezeichnet werden soll:

$$\alpha_{2S+1}^R = a_{2S+1}^R - a_{2S+3}^R \quad (10)$$

ergibt sich also:

$$\alpha_{2S+1}^R = \sum_j a_{2S+1, j}^R,$$

und wegen (8):

$$\alpha_{2S+1}^R = \sum_j A_{2S+1, j} \chi_j(R). \quad (11)$$

Multiplikation mit $\chi_j(R)$ und Summation über alle R ergibt:

$$\sum_R \chi_j(R) \alpha_{2S+1}^R = \sum_R \sum_j A_{2S+1, j} \chi_j(R) \chi_j(R) = h A_{2S+1, j}$$

wegen der für die $\chi_j(R)$ gültigen Orthogonalitätsrelationen [8]. Die gesuchten Zahlen $A_{2S+1, j}$ bekommt man also aus:

$$\boxed{A_{2S+1, j'} = \frac{1}{h} \sum_R \alpha_{2S+1}^R \chi_{j'}(R)} \quad (12)$$

h ist die Ordnung der infrage kommenden Symmetriegruppe.

Mit der Formel (12) kann man nun die Zahlen $A_{2S+1, j}$ in (7) auch dann ermitteln, wenn dies nicht bereits auf die im letzten Abschnitt beschriebene Weise gelingt. Hierzu entnimmt man zunächst aus (9) die Faktoren a_{2S+1}^R von $e^{i\omega S}$. Die α_{2S+1}^R bekommt man danach aus (10). Man setzt sie, zusammen mit den $\chi_j(R)$, die man einer Charakterentafel für die infrage kommende Symmetriegruppe entnehmen kann, ein in (12). So bekommt man mit den in Tab. 1 enthaltenen Zahlen α_{2S+1}^R und Charakteren $\chi_j(R)$ unter Berücksichtigung der Vielfachheit der Elemente von O und von $h = 24$ aus Formel (12) die folgenden Zahlen $A_{2S+1, j}$:

$$A_{1,1} = \frac{1}{24} (1 \times 3 + 3 \times 3 + 6 \times 1 + 8 \times 0 + 6 \times 1) = 1$$

$$A_{1,3} = \frac{1}{24} (2 \times 3 + 6 \times 3 + 0 \times 1 - 8 \times 0 + 0 \times 1) = 1$$

$$A_{3,2} = \frac{1}{24} (1 \times 1 + 3 \times 1 - 6 \times -1 + 8 \times 1 - 6 \times -1) = 1.$$

Alle anderen $A_{2S+1, j}$ sind gleich Null. Man bestätigt das gegen Ende von Abschnitt C per inspectionem erhaltene Ergebnis.

Die Ableitung von (12) ist allgemein. In ihr ist nichts verwendet worden, was sich auf eine spezielle Symmetriegruppe bezieht. Formel (12) ist daher auf alle Symmetriefälle anwendbar.

Bei der Betrachtung der Formel (12) fällt die Ähnlichkeit mit der sonst (d. h. insbes. für Symmetriegruppen) gültigen Formel

$$A_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$$

auf. Es ist offenbar lediglich α_{2S+1}^R an die Stelle von $\chi(R)$ getreten. Wir wollen deshalb einige Eigenschaften der Größen α_{2S+1}^R kennenlernen.

Zunächst gilt:

$$\sum_S \alpha_{2S+1}^R = \alpha_1^R. \tag{13}$$

Setzt man nämlich für α_{2S+1}^R die Definition (10) ein, bekommt man:

$$\begin{aligned} \sum_S \alpha_{2S+1}^R &= \sum_S (a_{2S+1}^R - a_{2S+3}^R) \\ &= (a_1^R - a_3^R) + (a_3^R - a_5^R) + \dots = a_1^R, \end{aligned}$$

da $a_{2S+1}^R = 0$ für $S > S_{max}$ ist.

Weiter gilt:

$$\sum_R \alpha_{2S+1}^R = h A_{2S+1,1} \tag{14}$$

als Spezialfall von (12). Wenn nämlich $\Gamma_j = A_1$ (totalsymmetrische Darstellung) ist, dann sind alle $\chi_j(R) = 1$. Endlich gilt

$$\sum_S (2S + 1) \alpha_{2S+1}^R = \chi(0, R). \tag{15}$$

D. h. wenn man die mit einem Gewichtungsfaktor $(2S + 1)$ multiplizierten α_{2S+1}^R aufsummiert, bekommt man dasselbe Ergebnis, wie wenn man $\omega = 0$ in $\chi(\omega, R)$ setzt, also das Spinkoordinatensystem nicht dreht. Zum Beweis verwenden wir die Beziehung (11):

$$\begin{aligned} \sum_S (2S + 1) \alpha_{2S+1}^R &= \sum_S (2S + 1) \sum_j A_{2S+1, j} \chi_j(R) \\ &= \sum_S \sum_j (2S + 1) A_{2S+1, j} \chi_j(R) \\ &= \sum_S \sum_j 2^{2S+1} \chi(0) A_{2S+1, j} \chi_j(R) \end{aligned}$$

da $2^{2S+1} \chi(0) = 2S + 1$ ist. Nach (7a) ist die rechte Seite gleich $\chi(0, R)$ q. e. d.

Weiterhin wollen wir zwei Spezialisierungen der Formel (12) betrachten. Für $\omega = 0$ „degeneriert“ der Spinfaktor \mathfrak{S}_ω der Produktgruppe $\mathfrak{Q} = \mathfrak{S}_\omega \times \mathfrak{I}_R$ zum Einheitsselement $\mathfrak{S}_0 = \mathfrak{C}_S$. \mathfrak{I}_R besitzt in dem durch die Φ_λ aufgespannten Raum die Darstellungen $E_S \times \Gamma_j$, die noch nach irreduziblen Darstellungen von \mathfrak{I}_R ausreduziert werden können. Und zwar ist

$$\chi(E_S \times \Gamma_j) = \chi(E_S) \cdot \chi(\Gamma_j) = (2S + 1) \chi_j,$$

da $\chi(E_S) = 2^{2S+1} \chi(0) = 2S + 1$ ist (s. o.).

Damit gilt $E_S \times I_j = (2S + 1) I_j$ für die Ausreduktion von $E_S \times I_j$. Wenn also die Darstellung ${}^{2S+1}I_j$ insgesamt $A_{2S+1, j}$ mal in der Darstellung Γ_{Ω} enthalten ist, kommt die Darstellung I_j für $\omega = 0$ insgesamt

$$A_j = \sum_S (2S + 1) A_{2S+1, j}$$

mal vor. Wenn man jetzt $A_{2S+1, j}$ durch (16) ausdrückt, erhält man

$$\begin{aligned} A_j &= \sum_S (2S + 1) \frac{1}{h} \sum_R \alpha_{2S+1}^R \chi_j (R) \\ &= \frac{1}{h} \sum_R \chi_j (R) \sum_S (2S + 1) \alpha_{2S+1}^R \end{aligned}$$

Man erhält daraus die für Symmetriegruppen geltende Formel

$$A_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi_j (R) \chi (0, R),$$

wenn man (15) verwendet.

Ist R auf das Symmetrieelement E (die Identität) beschränkt, dann „degeneriert“ der Faktor \mathfrak{X}_R zum Einheitselement $\mathfrak{X}_E = \mathfrak{E}_j'$. Dieser Fall ist bei völliger Anisotropie realisiert, da dann als Symmetriegruppe die Gruppe C_1 vorliegt ($h = 1$). Diese Gruppe besitzt als einzige Darstellung die totalsymmetrische Darstellung A_1 mit $\chi(E) = 1$. \mathfrak{E}_ω besitzt in dem durch die Φ_λ aufgespannten Raum die Darstellungen ${}^{2S+1}\Gamma \times E_j$, die noch nach irreduziblen Darstellungen von \mathfrak{E}_ω ausreduziert werden können. Wegen $\chi(E_j) = l_j$ (l_j ist die Dimension der j' . Darstellung der Symmetriegruppe) gilt:

$${}^{2S+1}\Gamma \times E_j = l_j \cdot {}^{2S+1}\Gamma.$$

Wenn also die Darstellung ${}^{2S+1}I_j$ insgesamt $A_{2S+1, j}$ mal in der Darstellung Γ_{Ω} enthalten ist, kommt die Darstellung ${}^{2S+1}\Gamma$ insgesamt $A_{2S+1} = \sum_{j'} l_{j'} A_{2S+1, j'}$ mal vor. Man kann hier über alle j' der Symmetriegruppe aufsummieren, weil diejenigen j' , für die $A_{2S+1, j'} = 0$ ist, keinen Beitrag liefern.

Verwendet man abermals Formel (12), so erhält man:

$$\begin{aligned} A_{2S+1} &= \frac{1}{h} \sum_{j'} l_{j'} \sum_R \alpha_{2S+1}^R \chi_{j'} (R) \\ &= \frac{1}{h} \sum_R \alpha_{2S+1}^R \sum_{j'} l_{j'} \chi_{j'} (R) \end{aligned}$$

Es ist nun:

$$\sum_{j'} l_{j'} \chi_{j'} (R) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } R \neq E \\ \sum_{j'} l_{j'}^2 = h & \text{wenn } R = E \end{cases}$$

Damit bekommt man:

$$A_{2S+1} = \frac{1}{h} (\alpha_{2S+1}^E h)$$

oder, nach (10):

$$A_{2S+1} = a_{2S+1}^E - a_{2S+3}^E$$

bzw.

$$A_{2S+1} = a_{2S+1} - a_{2S+3}$$

wenn man den überflüssigen Index E wegläßt. Dies ist in Übereinstimmung mit einem von E. P. WIGNER [8] erhaltenen Ergebnis, wenn man als Index S anstelle der Multiplizität $(2S + 1)$ benutzt:

$$A_S = a_S - a_{S+1}$$

Zuweilen ist man nur an bestimmten Darstellungen interessiert. Man greift dann mit Vorteil auf einige einfache Beziehungen zurück, die man mit Hilfe von Charakterentabellen und Formel (12) gewinnen kann. So gelten z. B. für die Symmetriegruppe O und für jedes Multiplettsystem die folgenden Summenbeziehungen:

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 + 2 A_3 &= \frac{1}{4} (\alpha^E + \alpha^3 C_2) \\ A_4 + A_5 &= \frac{1}{4} (\alpha^E - \alpha^{C_2}) \end{aligned} \quad (16)$$

C_2 ist eine Drehung mit dem Winkel π um die z -Achse [001]. Da sich α^{C_2} sehr leicht bestimmen läßt, bekommt man die Summen (16) durch wenig mehr als bloßes Abzählen. Die A_j sind ganze Zahlen ≥ 0 . Wenn also eine Summe solcher A_j gleich Null ist, so ist es auch jeder Summand.

Man kann auch bei Konfigurationen mit nichtäquivalenten Elektronen (d. h. $m, n \neq 0$ in $e^m t_2^{n-m}$) Formel (12) anwenden, um Rasse und Multiplizität der aus einer Konfiguration hervorgehenden Spaltterme zu ermitteln. Es gibt jedoch einen einfacheren Weg, bei dem man die Aufstellung einer Transformationstabelle (wie Tab. 1) vermeidet. Kennt man nämlich Rasse und Multiplizität der aus den Konfigurationen e^m und t_2^{n-m} entstehenden Terme, so bekommt man, wie beim analogen Atomproblem, Rasse und Multiplizität der aus der Konfiguration $e^m t_2^{n-m}$ hervorgehenden Terme, indem man das direkte Produkt aus allen möglichen Kombinationen $\Gamma(e^m) \times \Gamma(t_2^{n-m})$ bildet. Für die Ermittlung der Multiplizität kann dabei das bekannte Vektormodell der Atome verwendet werden.

Als ein Beispiel soll die Konfiguration $e^1 t_2^1$ aus $d^2(O)$ betrachtet werden. Aus der (Einelektronen)-Konfiguration e^1 geht als einziger Term 2E hervor. Ähnlich entsteht aus der (Einelektronen)-Konfiguration t_2^1 der Term 2T_2 . Dann induzieren die 24 Funktionen der Konfiguration $e^1 t_2^1$ vom Typ $|\theta^+ \xi^+\rangle$ die Darstellung ${}^2E \times {}^2T_2$. Aus der Kombination zweier Dublett-Terme bekommt man nach dem Vektormodell je ein Singulett und Triplett. Die Ausreduktion der Produktdarstellung $E \times T_2$ ergibt

$$E \times T_2 = T_1 + T_2.$$

Damit erhalten wir insgesamt und in Übereinstimmung mit [5]:

$${}^2E \times {}^2T_2 = {}^1T_1 + {}^1T_2 + {}^3T_1 + {}^3T_2.$$

E. Bestimmung der $(\gamma\gamma'\Gamma)$ -Funktionen

Abschließend wollen wir an Abschnitt B anknüpfen und die Frage erörtern, wie man von dem eben gewonnenen Standpunkt aus und abweichend von bisher in der Literatur beschriebenen Methoden die Funktionen $(\gamma\gamma'\Gamma)$ ermitteln kann.

Wir haben bereits weiter oben darauf hingewiesen, daß der Hamiltonoperator (1) keine Spinkoordinaten enthält und deshalb gegen Drehungen des Spinkoordinatensystems invariant ist. Er ist also vertauschbar mit den Spinoperatoren \mathbf{S}^2 und \mathbf{S}_z . Wie bei Atomproblemen, so müssen deshalb auch hier die richtigen Linearkombinationen der Funktionen 0. Näherung Φ_λ , also die Funktionen $(\gamma\gamma'\Gamma)$, Eigenfunktionen von \mathbf{S}^2 und \mathbf{S}_z sein, während die Φ_λ lediglich Eigenfunktionen von \mathbf{S}_z sind:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 (\gamma\gamma'\Gamma) &= S(S+1) (\gamma\gamma'\Gamma) \\ \mathbf{S}_z (\gamma\gamma'\Gamma) &= M_S (\gamma\gamma'\Gamma) \end{aligned}$$

Wir wollen deshalb von jetzt ab anstelle von $(\gamma\gamma'I)$ wieder das ausführlichere Symbol $(\gamma\gamma'ISM_S)$ bzw. $(e^m t_2^{n-m} \Gamma_\alpha SM_S)$ für die richtigen Linearkombinationen 0. Näherung verwenden. Die Kugelsymmetrie des Problems in bezug auf die Spinkoordinaten hat weiter zur Folge, daß man auch die Schiebeoperatoren $\mathbf{S}_- = \mathbf{S}_x - i \mathbf{S}_y$ und $\mathbf{S}_+ = \mathbf{S}_x + i \mathbf{S}_y$ wie bei Atomproblemen anwenden kann, um Partnerfunktionen mit gleichem S , aber verschiedenem M_S zu erhalten. Als Beispiel wollen wir die Funktionen $(e^{2t_2^0} \Gamma_\alpha SM_S)$ der aus der Konfiguration e^2 hervorgehenden Terme 1A_1 , 3A_2 und 1E aufsuchen.

Aus den sechs Funktionen Φ_λ , die zu e^2 gehören (vgl. Abschnitt B), lassen sich sechs neue Funktionen gewinnen, von denen eine zum Term 1A_1 , drei zum Term 3A_2 und zwei zum Term 1E gehören. Die beiden letzteren wollen wir mit $(e^{2t_2^0} E_\theta 00)$ bzw. $(e^{2t_2^0} E_\epsilon 00)$ bezeichnen. Wir wollen durch diese Bezeichnung im Anschluß an J. S. GRIFFITH [2] andeuten, daß sich die Funktion $(e^{2t_2^0} E_\theta 00)$ nach derselben Zeile der zweidimensionalen Darstellung E transformiert, nach der sich die Einelektronenfunktion θ transformiert. Entsprechend transformiert sich die Funktion $(e^{2t_2^0} E_\epsilon 00)$ nach derselben Zeile der Darstellung E , nach der sich die Einelektronenfunktion ϵ transformiert (vgl. Tab. 1). Man benötigt diese zusätzliche Klassifikation der Funktionen, wenn sie zu mehrdimensionalen Darstellungen gehören.

Wenn man die Liste der sechs Funktionen von e^2 betrachtet (Tab. 1), bemerkt man, daß sich die beiden Funktionen $|\theta^+ \theta^-\rangle$ und $|\epsilon^+ \epsilon^-\rangle$ wie $(A_1 + E_\theta)$, die beiden Funktionen $|\theta^+ \epsilon^-\rangle$ und $|\theta^- \epsilon^+\rangle$ wie $(A_2 + E_\epsilon)$ transformieren (die Summe der beiden Beiträge zum Charakter stimmt jeweils überein). Daraus folgt, daß es eine Linearkombination der Funktionen $|\theta^+ \theta^-\rangle$ und $|\epsilon^+ \epsilon^-\rangle$ gibt, die zur Darstellung A_1 gehört und daß es eine andere Linearkombination dieser beiden Funktionen gibt, die zur „ θ -Zeile“ der Darstellung E gehört. Entsprechendes gilt für das zweite Paar $|\theta^+ \epsilon^-\rangle$ und $|\theta^- \epsilon^+\rangle$. Die beiden restlichen Funktionen $|\theta^+ \epsilon^+\rangle$ und $|\theta^- \epsilon^-\rangle$ transformieren sich, wie man ebenfalls Tab. 1 entnimmt, nach der Darstellung A_2 und sind deshalb Triplettfunktionen:

$$|\theta^+ \epsilon^+\rangle = (e^{2t_2^0} A_2 11); \quad |\theta^- \epsilon^-\rangle = (e^{2t_2^0} A_2 1-1).$$

Anwendung des Operators \mathbf{S}_+ auf die Funktion $|\theta^- \epsilon^-\rangle$ oder des Operators \mathbf{S}_- auf die Funktion $|\theta^+ \epsilon^+\rangle$ führt zur Funktion

$$(e^{2t_2^0} A_2 10) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\theta^- \epsilon^+\rangle + |\theta^+ \epsilon^-\rangle)$$

mit $M_S = 0$. Die zu dieser Funktion orthogonale Linearkombination der Funktionen $|\theta^- \epsilon^+\rangle$ und $|\theta^+ \epsilon^-\rangle$ muß (s. o.) zu E_ϵ gehören. Sie lautet:

$$(e^{2t_2^0} E_\epsilon 00) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\theta^+ \epsilon^-\rangle - |\theta^- \epsilon^+\rangle)$$

Man findet den Partner $(e^{2t_2^0} E_\theta 00)$ zu dieser Funktion, indem man die Operation C_3 auf $(e^{2t_2^0} E_\epsilon 00)$ anwendet. Einerseits lautet nämlich die Definition der Partnerfunktion:

$$C_3 (e^{2t_2^0} E_\epsilon 00) = \frac{1}{2} \sqrt{3} (e^{2t_2^0} E_\theta 00) - \frac{1}{2} (e^{2t_2^0} E_\epsilon 00)$$

Andererseits bekommt man:

$$\begin{aligned} C_3 (|\theta^+ \epsilon^-\rangle - |\theta^- \epsilon^+\rangle) \\ = \frac{1}{2} \sqrt{3} (|\epsilon^+ \epsilon^-\rangle - |\theta^+ \theta^-\rangle) - \frac{1}{2} (|\theta^+ \epsilon^-\rangle - |\theta^- \epsilon^+\rangle) \end{aligned}$$

Da die linken Seiten der beiden Gleichungen übereinstimmen, müssen auch die rechten Seiten gleich sein. Man erhält daraus die Partnerfunktion zu $(e^2t_2^0 E_g 00)$:

$$(e^2t_2^0 E_g 00) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varepsilon^+ \varepsilon^- \rangle - |\theta^+ \theta^- \rangle)$$

Die zu dieser Funktion orthogonale Funktion:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\varepsilon^+ \varepsilon^- \rangle + |\theta^+ \theta^- \rangle)$$

muß (s. o.) zu A_1 gehören, ist also $(e^2t_2^0 A_1 00)$.

Wenn also das Ergebnis der Ausreduktion und die dafür benötigte Transformationstabelle bekannt sind, dann lassen sich die Funktionen $(\gamma\gamma'I)$ ähnlich systematisch bestimmen wie die Termfunktionen der freien Atome.

Ich danke Herrn Professor Dr. H. HARTMANN für den Hinweis auf das vorliegende Problem und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Literatur

- [1] BETHE, H. A.: Ann. Physik, 5. Folge **3**, 133 (1929).
- [2] GRIFFITH, J. S.: The Theory of Transition-Metal Ions, S. 226. Cambridge: Univ. Press 1961.
- [2a] — Ref. [2], S. 390.
- [3] HARTMANN, H.: Theorie der chemischen Bindung, S. 346 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954.
- [4] — u. H. L. SCHLÄFER: Z. Naturforsch., **6a**, 760 (1951).
- [5] McCURE, D. S.: In: Solid State Physics, Vol 9. New York: Academic Press 1959
- [6] TANABE, Y., and S. SUGANO: J. physical. Soc. Japan **9**, 753, 766 (1954).
- [7] WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Auflage. Leipzig: 1931.
- [8] WIGNER, E.: Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atom-spektren, Braunschweig: Vieweg 1931.

(Eingegangen am 6. Dezember 1962)