

Aus dem physikalisch-chemischen und elektrochemischen Institut  
der Technischen Hochschule München

## Über zugeordnete Funktionen

Von

E. RUCH und A. SCHÖNHOFER

Unter dem Begriff zugeordnete Funktionen werden im folgenden solche Funktionen untersucht, die aus einem Satz von Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators durch eine lineare Transformation hervorgehen. Es wird ein zugeordnetes Variationsproblem diskutiert. Für gegebene Symmetrien des Operators bieten sich dabei spezielle Transformationen an, die in allgemeiner Form behandelt werden. Die Diagonalisierung der zugehörigen Energiematrix wird besprochen. Die lokalisierten Funktionen von KOSTER, die äquivalenten Funktionen von HALL und die Wannierfunktionen erscheinen in diesem Zusammenhang als Spezialfälle. Auf die Verwendung der zugeordneten Funktionen für Probleme der Quantenchemie wird hingewiesen.

The notion associated functions (zugeordnete Funktionen) means in the following functions resulting from linear transformation of a set of eigenfunctions belonging to a hermitian operator. An associated variational problem is formulated. For given symmetries of the operator, suitable transformations are treated. The diagonalization of the corresponding energy matrix is discussed. In this connection, KOSTER's localized functions, HALL's equivalent functions and WANNIER's functions appear as special cases. Possible applications of associated functions to quantum chemical problems are indicated.

Par la notion fonctions associées (zugeordnete Funktionen) on entendra dans ce qui suit des fonctions résultant d'un ensemble de fonctions propres d'un opérateur hermitique par une transformation linéaire. Un problème variationnel associé sera discuté. Pour des symétries données de l'opérateur des transformations spéciales s'offrent, qui seront traitées d'une manière générale. La diagonalisation de la matrice d'énergie associée sera discutée également. De ce point de vue les fonctions localisées de KOSTER, les fonctions équivalentes de HALL et les fonctions de WANNIER apparaîtront comme des cas spéciaux. On indique aussi la possibilité d'appliquer les fonctions associées dans des problèmes de la chimie quantique.

Es ist eine erfolgreiche Praxis für die Behandlung der Schrödingergleichung eines Moleküls mit starrem Kerngerüst, ihre Eigenfunktionen aus Eigenfunktionen einer korrespondierenden Einelektronengleichung zu approximieren, bei der die Wechselwirkung der Elektronen untereinander stellvertretend durch ein Abschirmfeld beschrieben wird. Es entspricht andererseits der Natur der chemischen Fragestellung, Eigenschaften des Moleküls zurückzuführen auf Eigenschaften von Molekülteilen und die Topologie ihres Zusammenhangs. Demgemäß kann eine Methode, bei der die Eigenfunktionen des Moleküls aus solchen Funktionen linear kombiniert werden, die sich wesentlich auf Molekülteile beziehen, insofern mehr als ein Näherungsverfahren sein, als sie dem erwähnten Bedürfnis in durchsichtiger Weise Rechnung trägt. Ist es speziell möglich, gleichartige Stellen im Molekül, repräsentiert durch gleichartige Molekülteile mit gleichartiger Umgebung zu finden, so gewinnt das genannte Verfahren an Bedeutung, da es sich auf gleichartige

Funktionen, die sich höchstens durch Bezugspunkt und Orientierung der Elektronenkoordinaten unterscheiden, stützen kann. Schon auf der Näherungsstufe des Einelektronenmodells kann das Vorliegen gleichartiger Stellen zum Anlaß für einen entsprechenden Aufbau der zugehörigen Einelektroneneigenfunktionen gemacht werden. Der in der Ebene trigonal gebundene Kohlenstoff mit ungesättigter  $\pi$ -Bindungsvaleanz ist ein besonders wichtiges Beispiel eines Molekülteils, der gleichartig bei einer großen Zahl von Molekülen auftritt.

Gleichartige oder „äquivalente“ Funktionen in Molekülen sind von LENNARD-JONES und POPE [4] diskutiert und von HALL [1] speziell hinsichtlich gewisser Transformationseigenschaften untersucht worden. Von KOSTER [3] ist in Analogie zum Aufbau der Blochfunktionen aus Wannierfunktionen [8], den äquivalenten Einelektronenfunktionen des Translationsgitters, gezeigt worden, daß auch bei allgemeinen räumlichen Symmetrien des Energieoperators eines Einelektronenproblems die exakten Eigenfunktionen streng als Linearkombinationen von äquivalenten Funktionen interpretierbar sind und daß diese äquivalenten Funktionen aus einem Variationsproblem gefunden werden können.

Obwohl alle diese Überlegungen, den linearen Aufbau von Eigenfunktionen aus äquivalenten Funktionen betreffend, am Einelektronenproblem vorgenommen sind, wird von dieser Eigenschaft bei der mathematischen Deduktion kein Gebrauch gemacht. Die Resultate gelten also auch für die Lösungen eines Mehrelektronenproblems. Diese Tatsache legt es einerseits nahe, die Mehrelektroneneigenfunktionen eines Systems, wenn möglich, aus äquivalenten Mehrelektronenfunktionen aufzubauen und so zum Beispiel die exakten Eigenfunktionen eines starren Moleküls formal zu diskutieren. Verbunden damit gewinnt natürlich eine explizite Berechnung von äquivalenten Mehrelektronenfunktionen an Interesse. Andererseits entsteht die Frage nach dem Zusammenhang einer solchermaßen aufgebauten Lösung mit entsprechend zerlegten Eigenfunktionen von Einelektronenmodellen mit dem Zweck einer kritischen Analyse ihres Näherungscharakters. Da das zweite Hückelsche Näherungsverfahren in einer Zerlegung der  $\pi$ -Elektronenfunktionen in äquivalente Kohlenstoff- $p_z$ -Funktionen besteht, kann es als eine Methode der besprochenen Art mit vereinfachenden Annahmen über die äquivalenten Einelektronenfunktionen angesehen werden. Eine Verbesserung dieses Verfahrens kann in einer verbesserten Approximation der äquivalenten Funktionen gesucht werden. Die Erweiterung des zweiten Hückelschen Näherungsverfahrens durch Mitberücksichtigung von  $p_z$ -Funktionen höherer Hauptquantenzahlen, wie sie von HARTMANN [2] und einem von uns [5] gegeben wurde, ist eine spezielle Approximation in diesem Sinne. Die Rolle von Kohlenstoffatomfunktionen anderer Rasse (z. B.  $d$ -Funktionen) sollte in dem allgemeinen Formalismus für äquivalente Funktionen leicht überschaubar sein. Das generelle Studium äquivalenter Funktionen am zweidimensionalen Graphitgitter mit dem Ziel einer Übertragung auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe liegt nahe.

Die angeschnittenen Fragen bezeichnen ein Programm, für dessen Durchführung in der vorliegenden Arbeit die mathematischen Voraussetzungen entwickelt werden sollen. Unter erneuter Ableitung von Ergebnissen aus [4], [1] und [3] wollen wir die erforderliche Erweiterung dieser Ansätze in Form einer für unsere Zwecke geeigneten Gesamtdarstellung über „zugeordnete Funktionen“ behandeln.

### 1. Zugeordnete Funktionen. Definition und allgemeine Eigenschaften

Gegeben seien ein linearer hermitescher Operator  $\mathcal{H}$  und ein Satz von  $n$  willkürlich ausgewählten linear unabhängigen Eigenfunktionen  $\psi_k$  mit Eigenwerten  $E_k$ . In den beabsichtigten Anwendungen wird  $\mathcal{H}$  Energieoperator eines Ein- oder Mehrerelektronenproblems sein und die  $\psi_k$  als seine Eigenfunktionen werden demnach von den Koordinaten eines oder mehrerer Elektronen abhängen.

Die Eigenwertgleichungen

$$\mathcal{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad \text{für } k = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

nehmen in der Schreibweise

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}, \quad E = \begin{pmatrix} E_1 & & 0 \\ & E_2 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & E_n \end{pmatrix}$$

die Gestalt

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (2)$$

an, in der  $\mathcal{H}$  als  $n$ -reihige Operatormatrix der Form

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H} & 0 \\ & \mathcal{H} \\ & & \ddots \\ 0 & & & \mathcal{H} \end{pmatrix}$$

erscheint. Da die Operatormatrix  $\mathcal{H}$  mit allen  $c$ -Zahlen-Matrizen  $C$  vertauschbar ist, kann (2) durch Ähnlichkeitstransformation mit einer nichtsingulären Matrix  $C$  wegen  $C^{-1}\mathcal{H}C = \mathcal{H}$  auf die Form

$$\mathcal{H}\varphi = W\varphi \quad (3)$$

oder ausgeschrieben  $\mathcal{H}\varphi_i = \sum_{k=1}^n W_{ik}\varphi_k$  für  $i = 1, 2, \dots, n$  gebracht werden, wobei zwischen (2) und (3) die Umformungen gelten

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_n \end{pmatrix} = \varphi = C^{-1}\psi, \quad W = C^{-1}EC \quad (4)$$

$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  nennen wir einen den Eigenfunktionen  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  mittels  $C$  „zugeordneten Funktionensatz“.

Eine Lösung des Operatorgleichungssystems (3) besteht also in einem Satz von Funktionen  $\varphi_i$  und Zahlen  $W_{ik}$  mit den Indexwerten  $i, k = 1, 2, \dots, n$ .  $n$  linear unabhängige Lösungsfunktionen  $\varphi_i$  stellen einen zugeordneten Funktionensatz dar, da dann eine nichtsinguläre Matrix  $C$  existiert, die nach (4) die Transformation auf  $n$  Eigenfunktionen und Eigenwerte ermöglicht.

Der zweite Teil unserer Behauptung gilt, da sich zeigen läßt, daß zu jedem linear unabhängigen Lösungssystem  $\varphi_i$  ein Zahlensystem  $W_{ik}$  gehört, das einer auf reelle Eigenwerte diagonalisierbaren Matrix  $W$  entspricht. Eine Einsicht in diesen Sachverhalt dient gleichzeitig der Formulierung eines dem Gleichungssystem (3) äquivalenten Variationsproblems.

Notwendige und hinreichende Bedingung für die Möglichkeit einer Ähnlichkeitstransformation einer Matrix  $Z$  auf reelle Diagonalform ist [10], daß  $Z = XY$  als Produkt zweier hermitescher Matrizen  $X$  und  $Y$  dargestellt werden kann, wovon eine die Eigenschaft hat, eigentlich positiv definit zu sein. Um diese Zerlegung in unserem Fall nachzuweisen, verwenden wir

die Überlappungsmatrix  $S = S^\dagger$  mit  $S_{ik} \equiv (\varphi_i, \varphi_k)$ ; sie ist wegen der linearen Unabhängigkeit der  $\varphi_i$  nichtsingulär, besitzt also eine inverse Matrix  $S^{-1}$ , und  $S$  sowohl wie  $S^{-1}$  sind eigentlich positiv definit,

sowie die Matrix des Operators  $\mathcal{H}: H = H^\dagger$  mit  $H_{ik} \equiv (\varphi_i, \mathcal{H}\varphi_k)$ .

Das Gleichungssystem (3) führt durch Linksmultiplikation mit den  $\varphi_i^*$  und Integration auf

$$H = S \tilde{W} ,$$

wenn unter  $\tilde{W}$  die zu  $W$  transponierte Matrix verstanden wird; damit ist aber  $\tilde{W} = S^{-1}H$  in der geforderten Weise zerlegt und die Diagonalähnlichkeit von  $\tilde{W}$  und natürlich auch die von  $W$  nachgewiesen.

Äquivalent zu dem Gleichungssystem (3) ist ein Variationsproblem, das sich wegen  $\text{spur } E = \text{spur } W = \text{spur } \tilde{W} = \text{spur } S^{-1}H$  und mit den eingeführten Bezeichnungen in der Form ergibt:

$$\begin{aligned} \text{spur } S^{-1}H &= \sum_{i,k=1}^n (S^{-1})_{ki} (\varphi_i, \mathcal{H}\varphi_k) \\ &= \text{stationär unter den Nebenbedingungen } (\varphi_i, \varphi_k) = S_{ik} , \end{aligned} \quad (5)$$

wobei die vorgegebenen Zahlen  $S_{ik}$  Elemente einer hermiteschen, eigentlich positiv definiten Matrix  $S$  seien.

Die Variation nach den  $\varphi_i$  liefert nämlich

$$\tilde{S}^{-1} \mathcal{H}\varphi = \overline{W}\varphi ,$$

wobei die Zahlen  $\overline{W}_{ik}$ , die Lagrangeschen Variationsparameter zu den Nebenbedingungen, ebenso wie die  $S_{ik}$  Elemente einer hermiteschen Matrix sein müssen.

Durch Linksmultiplikation mit  $\tilde{S}$  ergibt sich das ursprüngliche Gleichungssystem (3)

$$\mathcal{H}\varphi = W\varphi ,$$

wobei sich zeigt, daß die Matrix  $W$  zwar nicht hermitisch, aber von der Form  $W = \tilde{S}\overline{W}$  sein muß und insofern durch die geforderte Überlappungsmatrix  $S$  mitbestimmt wird.

Darüber hinaus findet man aus  $S_{ik} = (\varphi_i, \varphi_k)$  und (4), falls die Transformation  $C$  auf orthonormierte Eigenfunktionen führen soll, den Zusammenhang

$$C^\dagger C = S^{*-1} . \quad (6)$$

Bei festgelegten Nebenbedingungen, d. h. gegebener Überlappungsmatrix  $S$  sind also die einem Satz von Eigenfunktionen zugeordneten Funktionen nur bis auf eine unitäre Transformation, d. h. die Transformationsmatrix nur bis auf eine Matrix  $D$  mit der Eigenschaft  $D^\dagger S^{*-1} D = S^{*-1}$  festgelegt, und die Transformationsmatrizen  $C'$  und  $C$ , welche man aus der Diagonalisierung von  $W'$  bzw.  $W$  erhält, stehen zueinander in der Beziehung  $C' = CD$ . Es sei noch darauf hingewiesen, daß der Forderung  $\text{spur } S^{-1}H = \text{Minimum}$  mit den Nebenbedingungen von (5)

diejenigen zugeordneten Funktionen entsprechen, die zu den  $n$  tiefsten Eigenwerten gehören. Falls die Matrix  $S$  der Einheitsmatrix gleichgesetzt wird, lautet das Variationsproblem

$$\text{spur } H = \text{stationär} \quad \text{mit } (\varphi_i, \varphi_k) = \delta_{ik}, \quad (7)$$

und die Variation führt unmittelbar auf die Gleichung (3) mit hermitischer Matrix  $W$ .

## 2. Zugeordnete Funktionen bei Eigenwertproblemen mit Symmetrie

Es liegt im wesentlichen an der Anpassungsfähigkeit der einem Satz von Eigenfunktionen zugeordneten linear unabhängigen Lösungen eines Gleichungssystems (3) an Besonderheiten in der Struktur des Operators  $\mathcal{H}$ , daß eine Diskussion eines Eigenwertproblems (2) auf dem Umweg über oder in Verbindung mit (3) Vorteile bringen kann. Rein formal beinhaltet diese Anpassung eine geeignete Festlegung der unitären Transformation  $D$  neben geeigneter Wahl von  $S$ . Im besonderen gestattet das Bestehen einer Symmetrie, die Vertauschbarkeit des Operators  $\mathcal{H}$  mit den Elementen einer Symmetriegruppe  $\mathfrak{G}$ , eine in mancher Hinsicht interessante Spezialisierung des Gleichungssystems (3) bzw. des Variationsproblems (5), die wir jetzt untersuchen wollen. Für das folgende sei  $\mathfrak{G}$  die Symmetriegruppe von  $\mathcal{H}$ .

Nehmen wir an, daß der Satz von Eigenfunktionen  $\psi_k$  in bezug auf die Symmetrieoperationen aus  $\mathfrak{G}$  abgeschlossen sei. Dies ist beispielsweise garantiert, wenn mit einer Eigenfunktion zum Eigenwert  $E_k$  auch alle linear unabhängigen Eigenfunktionen zum selben  $E_k$  dem ausgewählten Satz angehören. Die Eigenfunktionen induzieren dann eine Darstellung  $\Gamma$  von  $\mathfrak{G}$ , und es gibt eine Zerlegung der Form

$$\Gamma = \sum_{l=1}^t z_l \Gamma^{(l)}. \quad (8)$$

Dabei kennzeichnen die  $\Gamma^{(l)}$  irreduzible Darstellungen von  $\mathfrak{G}$  und die ganzen Zahlen  $z_l$  die Häufigkeit, mit der sie in  $\Gamma$  auftreten. Da Eigenfunktionen sich grundsätzlich nach den irreduziblen Darstellungen klassifizieren lassen, liegt folgende Umbenennung auf der Hand:

$$\begin{aligned} \psi_k &\rightarrow \psi_{ij}^{(l)} \\ E_k &\rightarrow E_j^{(l)}, \end{aligned} \quad \text{wobei } i = 1, \dots, n_l, \quad j = 1, \dots, z_l \quad \text{und } l = 1, \dots, t.$$

Hier unterscheiden die Indizes

$i$  die Basisfunktionen in einer irreduziblen Darstellung,

$j$  die Basisfunktionen verschiedener äquivalenter Darstellungen,

$l$  die Basisfunktionen inäquivalenter Darstellungen.

Es gilt  $\sum_{i=1}^t n_i z_i = n$ , wenn  $n$  die Dimension der Darstellung  $\Gamma$  ist. Nehmen wir zufällige Entartungen aus, dann gelten die Orthogonalitätsrelationen

$$(\psi_{ij}^{(l)}, \psi_{i'j'}^{(l')}) = \delta_{jj'} \delta_{ll'} (\psi_{ij}^{(l)}, \psi_{ij}^{(l)}). \quad (9)$$

Da der Satz von Eigenfunktionen  $\psi_{ij}^{(l)}$  einen Raum aufspannt, zu dem die zugeordneten Funktionen als neue Basisvektoren anzusehen sind, ist  $\Gamma$  auch die von diesen Funktionen induzierte Darstellung. Andererseits sind die  $\varphi_i$  aber nicht wie die  $\psi_{ij}^{(l)}$  a priori an die Zerfällung (8) adaptiert, und in den zugehörigen Dar-

stellungsmatrizen wird diese Zerfällung dann erst nach einer Ähnlichkeitstransformation sichtbar. Die zugeordneten Funktionen dagegen können, wenn  $\mathfrak{G}$  eine Gruppe von Deckoperationen im Raum bezeichnet, zu Repräsentanten äquivalenter, d. h. durch Symmetrieeoperationen ineinander überführbarer Raumpunkte gemacht werden, deren Existenz ja für das Bestehen der Symmetriegruppe verantwortlich ist, und sie können insofern neben der Geometrie des Problems weitere wertvolle physikalische Informationen repräsentieren. Einen solchen Sachverhalt spiegeln mit den Funktionen auch ihre Darstellungsmatrizen wider, wie zunächst ohne Bezug auf das Eigenwertproblem besprochen werde.

$m_q$  Funktionen  $\varphi_i^{(1)}$  mit  $i = 1, \dots, m_q$  seien Basisfunktionen eines Darstellungsraums zu einer irreduziblen Darstellung  $\gamma^{(q)}$  einer Untergruppe  $\mathfrak{U}$  von  $\mathfrak{G}$ . Dann gilt die Beziehung

$$\mathcal{U} \varphi_i^{(1)} = \sum_{j=1}^{m_q} d_{ji}^{(q)}(\mathcal{U}) \varphi_j^{(1)} \quad ; \quad (10)$$

dabei sei  $\mathcal{U}$  ein Symmetrieeoperator aus  $\mathfrak{U}$ ;  $d^{(q)}(\mathcal{U})$  sei die Darstellungsmatrix zu  $\mathcal{U}$  von  $\gamma^{(q)}$ . Zur Erweiterung der Darstellung  $\gamma^{(q)}$  von  $\mathfrak{U}$  auf eine solche von  $\mathfrak{G}$  sollen folgende Festsetzungen gelten:

Die Ordnungen von  $\mathfrak{U}$  und  $\mathfrak{G}$  seien  $g'$  und  $g$ ;

$\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{U}, \mathfrak{N}_2, \dots, \mathfrak{N}_s$  mit  $s = \frac{g}{g'}$  seien die Linksnebenklassen von  $\mathfrak{U}$ .

Zu ihrer Erzeugung,  $\mathfrak{R}_\mu = \mathfrak{R}_\mu \mathfrak{U}$ , durch Linksmultiplikation mit Gruppenelementen  $\mathfrak{R}_\mu$  aus  $\mathfrak{G}$  sei ein geeigneter Satz  $\mathfrak{R}_1 = \mathcal{E}, \mathfrak{R}_2, \dots, \mathfrak{R}_s$  ausgewählt. Ferner seien die aus  $\varphi_i^{(1)}$  durch Anwendung der Gruppenoperationen  $\mathfrak{R}_\mu$  entstehenden Funktionen

$$\varphi_i^{(\mu)} \equiv \mathfrak{R}_\mu \varphi_i^{(1)} \quad (11)$$

voneinander linear unabhängig; eine Forderung, die immer erfüllbar ist mit Funktionen  $\varphi_i^{(1)}$ , welche genügend allgemein sind, d. h. denen gewisse Transformationseigenschaften bezüglich solcher Gruppenoperationen aus  $\mathfrak{G}$ , die nicht zu  $\mathfrak{U}$  gehören, per definitionem nicht zukommen.

Die  $n = m_q s$  Funktionen  $\varphi_i^{(\mu)}$  induzieren eine Darstellung  $\Gamma$  von  $\mathfrak{G}$  der folgenden Gestalt:

$$\mathcal{R} \varphi_i^{(\mu)} = \sum_{j=1}^{m_q} \sum_{\nu=1}^s D_{ji}^{(\nu\mu)}(\mathcal{R}) \varphi_j^{(\nu)} \quad . \quad (12)$$

Dabei ist  $\mathcal{R}$  ein allgemeines Gruppenelement aus  $\mathfrak{G}$ .

$D^{(\nu\mu)}(\mathcal{R})$  ist Teilmatrix der in  $s$  gleich breite Horizontal- und Vertikalstreifen aufgeteilten Matrix  $D(\mathcal{R})$  im Kreuzungsfeld des Horizontalstreifens  $\mu$  und des Vertikalstreifens  $\nu$ .

In dieser schachbrettartigen Einteilung der Darstellungsmatrizen  $D(\mathcal{R})$  von  $\Gamma$  zeigt sich eine Besonderheit, die der Vergleich von (12) mit einer Gleichung ergibt, in der (10) und (11) und die eindeutige Schreibung eines Elementes  $\mathfrak{R}\mathfrak{R}_\mu$  als Linksnebenklasselement von  $\mathfrak{U}$ ,  $\mathfrak{R}\mathfrak{R}_\mu = \mathfrak{R}_{\mu'} \mathfrak{U}$  benützt wird:

$$\mathcal{R} \varphi_i^{(\mu)} = \mathcal{R} \mathfrak{R}_\mu \varphi_i^{(1)} = \mathfrak{R}_{\mu'} \mathfrak{U} \varphi_i^{(1)} = \sum_{j=1}^{m_q} d_{ji}^{(q)}(\mathcal{U}) \varphi_j^{(\mu')} \quad .$$

$\mu'$  ist dabei durch die Bedingung  $\mathfrak{R}_{\mu'}^{-1} \mathfrak{R} \mathfrak{R}_\mu = \text{Element aus } \mathfrak{U}$  zu jedem  $\mathcal{R}$  und  $\mu$  festgelegt. Es muß also gelten

$$D_{j_i}^{(\nu\mu)}(\mathcal{R}) = \begin{cases} d_{j_i}^{(q)}(\mathcal{U}) & , \quad \text{falls } \mathcal{U} = \mathcal{R}_\nu^{-1} \mathcal{R} \mathcal{R}_\mu \text{ Element aus } \mathfrak{U} \\ 0 & \text{andernfalls} \end{cases} \quad (13)$$

$\mathcal{U} = \mathcal{R}_\mu^{-1} \mathcal{R} \mathcal{R}_\mu$  kann bei gegebenem  $\mathcal{R}$  für verschiedene  $\mu$  verschieden sein. Da außerdem zu verschiedenen  $\mu$  verschiedene  $\mu'$  gehören — andernfalls würde aus  $\mathcal{R} \mathcal{R}_\mu = \mathcal{R}_{\mu'} \mathcal{U}_1$  und  $\mathcal{R} \mathcal{R}_{\mu'} = \mathcal{R}_{\mu'} \mathcal{U}_2$  folgen  $\mathcal{R}_\mu^{-1} \mathcal{R}_\mu = \mathcal{U}_2^{-1} \mathcal{U}_1$ , und  $\mathcal{R}_\mu$  und  $\mathcal{R}_{\mu'}$  wären entgegen unserer Festsetzung Elemente der gleichen Linksnebenklasse —, erkennt man:

Die Matrizen  $D(\mathcal{R})$  der von den  $\varphi_i^{(\mu)}$  induzierten Darstellung  $\Gamma$  haben Schachbrettstruktur mit  $s^2$  Feldern. In jedem Horizontal- und Vertikalstreifen ist nur jeweils eine Untermatrix von Null verschieden, und diese ist mit einer der Matrizen aus  $\gamma^{(q)}$  identisch.

Während der Funktionensatz  $\varphi_i^{(1)}$  mit  $i = 1, \dots, m_q$  die irreduzible Darstellung  $\gamma^{(q)}$  von  $\mathfrak{U}$  induziert, gibt der Funktionensatz  $\varphi_i^{(\mu)} = \mathcal{R}_\mu \varphi_i^{(1)}$  mit festem  $\mu$  zur gleichen Darstellung  $\gamma^{(q)}$  der konjugierten Untergruppe  $\mathcal{R}_\mu \mathfrak{U} \mathcal{R}_\mu^{-1}$  Veranlassung und kann insofern als äquivalenter Funktionensatz angesprochen werden. Die von den Funktionen  $\varphi_i^{(\mu)}$  induzierte Darstellung  $\Gamma$  zeigt in der Gestalt (12) diesen Aufbau aus Darstellungen zu äquivalenten Untersymmetrien, aber nichts von ihrem Aufbau aus irreduziblen Darstellungen zur Gesamtsymmetrie. Für eine Zerlegung nach den letzteren hilft der Induktionssatz [7, 6]:

Die „von der irreduziblen Darstellung  $\gamma^{(q)}$  einer Untergruppe  $\mathfrak{U}$  induzierte“ Darstellung  $\Gamma$  von  $\mathfrak{G}$  enthält eine vorgegebene irreduzible Darstellung  $\Gamma^{(q)}$  von  $\mathfrak{G}$  ebenso oft, wie  $\Gamma^{(q)}$ , auf die Elemente von  $\mathfrak{U}$  beschränkt, also als Darstellung von  $\mathfrak{U}$ , die irreduzible Darstellung  $\gamma^{(q)}$  von  $\mathfrak{U}$  enthält.

Die Gruppe  $\mathfrak{G}$  des letzten Abschnitts sei im folgenden Symmetriegruppe von  $\mathcal{H}$ . Ein Satz von Funktionen  $\varphi_i^{(\mu)}$ , der wie besprochen aus äquivalenten Funktionensätzen zu  $\mathfrak{G}$  besteht, sei nun gleichzeitig ein Satz von zugeordneten Funktionen im Sinne der zu Anfang gegebenen Definition, d. h. Lösung eines Operatorgleichungssystems (3). Dazu genügt es, wenn die  $n$  Funktionen  $\varphi_i^{(\mu)}$  ein linear unabhängiges Lösungssystem folgender  $m_q$  Gleichungen sind:

$$\mathcal{H} \varphi_i^{(1)} = \sum_{j=1}^{m_q} \sum_{v=1}^s W_{ij}^{(1v)} \mathcal{R}_v \varphi_j^{(1)} \quad \text{mit } i = 1, \dots, m_q ; \quad (14)$$

denn die übrigen  $(s-1)m_q$  Gleichungen

$$\mathcal{H} \varphi_i^{(\mu)} = \sum_{j=1}^{m_q} \sum_{v=1}^s W_{ij}^{(\mu v)} \mathcal{R}_v \varphi_j^{(1)} \quad \text{mit } i = 1, \dots, m_q ; \quad \mu = 2, \dots, s \quad (14a)$$

entstehen aus (14) durch Linksmultiplikation mit  $\mathcal{R}_\mu$  unter Benützung von  $\mathcal{R}_\mu \mathcal{H} = \mathcal{H} \mathcal{R}_\mu$ , wenn man setzt

$$W_{ij}^{(\mu v)} = \sum_{k=1}^{m_q} \sum_{q=1}^s W_{ik}^{(1q)} D_{jk}^{(vq)}(\mathcal{R}_\mu) . \quad (15)$$

Das Gleichungssystem (14 a) beinhaltet also keine zusätzliche Forderung an die Lösungen  $\varphi_i^{(\mu)}$ . Die Beziehung (15) gestattet die  $W_{ij}^{(\mu v)}$  aus den  $W_{ij}^{(1q)}$  zu berechnen, da die  $D_{jk}^{(vq)}(\mathcal{R}_\mu)$  nach (13) aus der Darstellung  $\gamma^{(q)}$  bekannt sind. Speziell liefert (13)

$$D_{jk}^{(\nu\mu)}(\mathcal{R}_\mu) = \begin{cases} d_{jk}^{(q)}(\mathcal{R}_\mu^{-1} \mathcal{R}_\nu \mathcal{R}_\mu) & , \quad \text{falls } \mathcal{R}_\mu = \mathcal{R}_\nu = \mathcal{E} \\ 0 & \text{andernfalls} \end{cases} = \delta_{jk} \delta_{q1} ,$$

und damit ergibt sich in (15) für  $\mu = \nu$

$$W_{ij}^{(\mu\mu)} = W_{ij}^{(11)} . \tag{15a}$$

Die für zugeordnete Funktionen zu fordernde lineare Unabhängigkeit kann ebenso wie für das Gleichungssystem (3) in der Bedingung formuliert werden:

Die Überlappungsmatrix  $S$  mit  $S_{ij}^{(\mu\nu)} = (\varphi_i^{(\mu)}, \varphi_j^{(\nu)})$  sei eigentlich positiv definit.

Ebenso wie innerhalb der  $W_{ij}^{(\mu\nu)}$  findet man für die  $S_{ij}^{(\mu\nu)}$  die Möglichkeit der Berechnung aus den  $S_{ij}^{(1\varrho)}$ , wenn man die Unitarität der Operatoren  $\mathcal{R}$  in der Form

$$(\varphi_i^{(\mu)}, \varphi_j^{(\nu)}) = (\mathcal{R}_\mu \varphi_i^{(1)}, \varphi_j^{(\nu)}) = (\varphi_i^{(1)}, \mathcal{R}_\mu^{-1} \varphi_j^{(\nu)})$$

benützt. Es folgt dann

$$S_{ij}^{(\mu\nu)} = \sum_{k=1}^{m_\varrho} \sum_{\varrho=1}^s S_{ik}^{(1\varrho)} D_{kj}^{(\varrho\nu)} (\mathcal{R}_\mu^{-1}) ; \tag{16}$$

speziell unter Benützung von (13)

$$S_{ij}^{(\mu\mu)} = S_{ij}^{(11)} . \tag{16a}$$

Da die Überlappungsmatrix hermitisch, also  $S_{ij}^{(\mu\nu)*} = S_{ji}^{(\nu\mu)}$  sein muß, ergibt sich aus (16) für die Wahl der  $S_{ij}^{(1\nu)}$  die einschränkende Bedingungsgleichung

$$S_{ij}^{(1\nu)*} = \sum_{k=1}^{m_\varrho} \sum_{\varrho=1}^s S_{jk}^{(1\varrho)} D_{ki}^{(\varrho\nu)} (\mathcal{R}_\nu^{-1}) . \tag{17}$$

Eine mit (17) verträgliche Wahl ist beispielsweise

$$S_{ij}^{(1\nu)} = \delta_{ij} \delta_{1\nu} \tag{18}$$

mit der Konsequenz

$$S_{ij}^{(\mu\nu)} = \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} , \tag{18a}$$

d. h. die  $\varphi_i^{(\mu)}$  bilden ein Orthonormalsystem.

Ebenso wie das Gleichungssystem (14) gegenüber (3) reduziert erscheint, tritt für das korrespondierende Variationsproblem eine Vereinfachung ein. Es lautet wegen (15a)

$$\sum_{i,j=1}^{m_\varrho} \sum_{\nu=1}^s (S^{-1})_{ij}^{(1\nu)} (\varphi_j^{(\nu)}, \mathcal{H} \varphi_i^{(1)}) = \text{stationär unter den Nebenbedingungen } (\varphi_i^{(1)}, \varphi_j^{(\nu)}) = S_{ij}^{(1\nu)} . \tag{19}$$

Wird die Annahme (18) getroffen, so wird aus (19)

$$\sum_{i=1}^{m_\varrho} (\varphi_i^{(1)}, \mathcal{H} \varphi_i^{(1)}) = \text{stationär unter den Nebenbedingungen } (\varphi_i^{(1)}, \varphi_j^{(\nu)}) = \delta_{ij} \delta_{1\nu} . \tag{19a}$$

Die dem Gleichungssystem (14) bzw. dem Variationsproblem (19) oder (19a) entsprechenden Lösungen sind zugeordnete Funktionen; die Diagonalisierung von  $W$  nach (4) führt zu den Eigenwerten bzw. zu den Eigenfunktionen, und diese gehören zu den irreduziblen Darstellungen von  $\Gamma$ , deren Auffindung mit dem Induktionssatz gelingt.

Ersetzt man in (19) bzw. (19a) die Forderung der Stationarität durch die nach dem Minimum, dann erhält man auf diese Weise zu jeder in  $\Gamma$  enthaltenen irreduziblen Darstellung  $\Gamma^{(l)}$  die  $z_l n_l$  Eigenfunktionen mit den tiefsten Eigenwerten.

**3. Die Diagonalisierung von  $W$**

Die Lösung von (14) bzw. (19) oder (19a), eine Aufgabe am speziellen Problem, sei gefunden. Die Auffindung der Eigenfunktionen und Eigenwerte besteht dann in der Diagonalisierung von  $W$ , und diese sei im folgenden diskutiert. Sie geschieht in zwei Schritten.

a) Wir stellen, am besten mit Hilfe des Induktionssatzes, die Zerlegung (8) der von den  $\varphi_i^{(\nu)}$  induzierten Darstellung  $\Gamma$  in ihre irreduziblen Bestandteile fest. Für jedes in  $\Gamma$  vorkommende  $\Gamma^{(l)}$  legen wir bestimmte Darstellungsmatrizen  $D^{(l)}(\mathcal{R})$  zugrunde, zweckmäßigerweise in unitärer Form. Mit diesen bilden wir die Operatoren

$$\mathcal{P}_{ij}^{(l)} \equiv \frac{n_l}{g} \sum_{\mathcal{R} \in \mathfrak{G}} D_{ij}^{(l)*}(\mathcal{R}) \mathcal{R} . \tag{20}$$

Die  $n_l$  Funktionen  $\chi_i^{(l)} \equiv \mathcal{P}_{ij}^{(l)} \chi$ ,  $i = 1, \dots, n_l$ , die durch Anwendung der  $\mathcal{P}_{ij}^{(l)}$  mit festem  $j$  auf eine beliebige Funktion  $\chi$  entstehen, bilden [9] (falls sie nicht identisch verschwinden) jeweils eine Basis für die irreduzible Darstellung  $\Gamma^{(l)}$ :

$$\mathcal{R} \chi_i^{(l)} = \sum_{k=1}^{n_l} D_{ki}^{(l)}(\mathcal{R}) \chi_k^{(l)} . \tag{21}$$

Wegen der Eigenschaft von  $\mathcal{P}_{ij}^{(l)}$  Projektionsoperator zu sein, besteht die all-gemeinste Möglichkeit, aus den gegebenen  $\varphi_k^{(\nu)}$  Basisfunktionen zur  $i$ -ten Zeile von  $\Gamma^{(l)}$  zu gewinnen, in der Bildung von  $\mathcal{P}_{ij}^{(l)} \varphi_k^{(\nu)}$  für alle  $j = 1, \dots, n_l$ ,  $k = 1, \dots, m_q$  und  $\nu = 1, \dots, s$ . Natürlich erhalten wir dabei im allgemeinen zu viele derartige Funktionen; nur ein Teil davon ist linear unabhängig. Wieviele das sind, sagt uns Gleichung (8): Es ergeben sich  $z_l$  linear unabhängige Funktionen zur  $i$ -ten Zeile von  $\Gamma^{(l)}$ , wenn  $\Gamma^{(l)}$   $z_l$ mal in  $\Gamma$  auftritt.

Wie sich zeigen läßt, brauchen wir jedoch gar nicht alle  $\varphi_k^{(\nu)}$  zu verwenden; es genügt vielmehr schon  $\varphi_1^{(1)}$ , d. h.  $z_l$  von den  $n_l^*$  Funktionen  $\mathcal{P}_{ij}^{(l)} \varphi_1^{(1)}$ ,  $j = 1, \dots, n_l$ . Bei geeigneter Numerierung\*\* können wir

$$\bar{\psi}_{ij}^{(l)} \equiv \mathcal{P}_{ij}^{(l)} \varphi_1^{(1)} , \quad j = 1, \dots, z_l , \tag{22}$$

als linear unabhängiges Funktionssystem wählen. Alle übrigen  $\mathcal{P}_{ij}^{(l)} \varphi_k^{(\nu)}$  zum gleichen  $i$  und  $l$  erweisen sich als Linearkombinationen der Funktionen (22).

Die Gleichungen (22), (20) und (12) vermitteln eine lineare Transformation der  $n$  linear unabhängigen Funktionen  $\varphi_i^{(\nu)}$  in die  $n$  linear unabhängigen Funktionen  $\bar{\psi}_{ij}^{(l)}$ ;

$$\bar{\psi}_{ij}^{(l)} = \sum_{k=1}^{m_q} \sum_{\nu=1}^s A_{ijk}^{(l\nu)} \varphi_k^{(\nu)} \tag{23}$$

oder in Matrixform

$$\bar{\psi} = A \varphi \tag{24}$$

mit  $\bar{\psi} \equiv (\bar{\psi}_{ij}^{(l)})$ . Die Elemente der nichtsingulären Matrix  $A$  lauten explizit

$$A_{ijk}^{(l\nu)} = \frac{n_l}{g} \sum_{\mathcal{Q} \in \mathfrak{U}} D_{ij}^{(l)*}(\mathcal{R}_\nu \mathcal{Q}) d_{k1}^{(l)}(\mathcal{Q}) . \tag{25}$$

\* Nach dem Induktionssatz kommt  $\gamma^{(a)}$   $z_l$ mal in  $\Gamma^{(l)}$  vor; es muß also  $n_l \geq m_q z_l$  sein.

\*\* Es kann geschehen, daß zunächst für ein  $j' \leq z_l$   $\mathcal{P}_{ij'}^{(l)} \varphi_1^{(1)} = 0$  wird. Da es aber insgesamt  $z_l$  Werte  $j$  mit  $\mathcal{P}_{ij}^{(l)} \varphi_1^{(1)} \neq 0$  gibt, können wir in diesem Fall die Reihen der Darstellungsmatrizen  $D^{(l)}(\mathcal{R})$  so umnumerieren, daß die ersten  $z_l$  Funktionen  $\mathcal{P}_{ij}^{(l)} \varphi_1^{(1)}$  nicht verschwinden.

Unser ursprüngliches Gleichungssystem (14), (14a) der Gestalt (3) geht durch diese Transformation über in

$$\mathcal{H}\bar{\psi} = \bar{E}\bar{\psi}, \quad \bar{E} = AWA^{-1}. \quad (26)$$

b) Mit der Transformation  $A$  ist die Diagonalisierung von  $W$  so weit getrieben, wie dies durch Ausnützung der Symmetrie allein möglich ist. Wir haben jetzt bereits Funktionen  $\bar{\psi}_{ij}^{(l)}$ , die zu den verschiedenen Zeilen  $i$  der irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^{(l)}$  gehören. Falls jedoch  $\Gamma^{(l)}$  mehrfach in  $\Gamma$  auftritt, brauchen sie damit noch nicht Eigenfunktionen  $\psi_{ij}^{(l)}$  von  $\mathcal{H}$  zu sein; vielmehr werden sich im allgemeinen Linearkombinationen ergeben:

$$\psi_{ij}^{(l)} = \sum_{j'=1}^{z_l} B_{ijj'}^{(l)} \bar{\psi}_{ij'}^{(l)} \quad (27)$$

oder in Matrixform

$$\psi = B \bar{\psi} \quad (28)$$

$$\text{mit } B = (B_{ijj'}^{(l)}), B_{ijj'}^{(l)} = \delta_{ii'} \delta_{jj'} B_{ijj'}^{(l)}.$$

Nun gilt aber

$$\psi_{ij}^{(l)} = \mathcal{P}_{i1}^{(l)} \psi_{1j}^{(l)}; \quad (29)$$

die rechts stehende Funktion ist wegen  $\mathcal{P}_{ij}^{(l)} \mathcal{H} = \mathcal{H} \mathcal{P}_{ij}^{(l)}$  mit  $\psi_{1j}^{(l)}$  entartet und gehört zur  $i$ -ten Zeile von  $\Gamma^{(l)}$ , ist somit nach (9) gleich  $\psi_{ij}^{(l)}$ . Die analoge Gleichung folgt aus (22) für  $\bar{\psi}_{ij}^{(l)}$ . Wenden wir daher auf

$$\psi_{1j}^{(l)} = \sum_{j'=1}^{z_l} B_{1jj'}^{(l)} \bar{\psi}_{1j'}^{(l)}$$

$\mathcal{P}_{i1}^{(l)}$  an, so folgt mit (27)

$$\sum_{j'=1}^{z_l} B_{ijj'}^{(l)} \bar{\psi}_{ij'}^{(l)} = \sum_{j'=1}^{z_l} B_{1jj'}^{(l)} \bar{\psi}_{ij'}^{(l)},$$

d. h. wegen der linearen Unabhängigkeit der  $\bar{\psi}_{ij'}^{(l)}$

$$B_{ijj'}^{(l)} = B_{1jj'}^{(l)}.$$

Auf Grund unserer speziellen Basiswahl (22) sind also die Matrixelemente von  $B$  unabhängig von  $i$ ,  $B_{ijj'}^{(l)} = \delta_{ii'} \delta_{jj'} B_{1jj'}^{(l)}$ , so daß gilt

$$\psi_{ij}^{(l)} = \sum_{j'=1}^{z_l} B_{jj'}^{(l)} \bar{\psi}_{ij'}^{(l)}. \quad (30)$$

Durch die Transformation  $B$  geht (26) schließlich in die Form (2) über; es ist also

$$E = B \bar{E} B^{-1} = C W C^{-1}, \quad C = B A. \quad (31)$$

$B$  kann somit berechnet werden als Matrix, welche  $\bar{E}$  diagonalisiert. Wegen (30) ist dabei für jede  $z_l$ mal in  $\Gamma$  auftretende Darstellung  $\Gamma^{(l)}$  lediglich ein  $z_l$ -reihiges Säkularproblem zu lösen, da der Zeilenindex  $i$  nicht in  $B$  auftritt. Weil  $\Gamma^{(l)}$  unitär gewählt wurde, sind die resultierenden Eigenfunktionen  $\psi_{ij}^{(l)}$  auch bezüglich des Index  $i$  orthogonal.

#### 4. Spezialfälle und Diskussion

Der Zweck der vorstehenden Überlegungen wurde schon in der Einleitung kurz skizziert. Wir erhalten bereits behandelte Spezialfälle, wenn wir für  $\gamma^{(l)}$  die identische Darstellung von  $\mathbb{1}$  wählen. Damit werden aus den äquivalenten Funktionensätzen äquivalente Funktionen, wie sie speziell von LENNARD-JONES, POPLÉ

und HALL behandelt wurden. Wird außerdem noch die Untergruppe  $\mathfrak{U}$  mit der Einheitsgruppe  $\mathfrak{G} = \{\mathcal{E}\}$  identifiziert, so führt dies zu dem von KOSTER systematisch behandelten Fall. Von KOSTER angeführte Beispiele, in denen von dieser Beschränkung nicht Gebrauch gemacht wird, liegen nicht im Rahmen seiner Systematik.

Die genannten Spezialisierungen erhalten wir

1. indem wir setzen  $\varphi_1^{(1)} \equiv \varphi^{(1)}$ ;  $\mathcal{U} \varphi^{(1)} = \varphi^{(1)}$  für alle  $\mathcal{U}$  aus  $\mathfrak{U}$ .
2. Wird für  $\mathfrak{U}$  die Einheitsgruppe  $\mathfrak{G}$  angenommen, dann ist  $\Gamma$  die reguläre Darstellung von  $\mathfrak{G}$  und enthält als solche jede irreduzible Darstellung von  $\mathfrak{G}$  ebenso oft, wie deren Grad beträgt. Diese Aussage von BURNSIDE ist ein Spezialfall des Induktionssatzes.

Für Fall 2 lauten die Elemente der Matrix  $A$

$$A_{ij}^{(g)} = \frac{n_i}{g} D_{ij}^{(g)*}(\mathcal{R}_v) . \quad (32)$$

Die Matrix  $\left( \sqrt{\frac{g}{n_i}} A_{ij}^{(g)} \right)$  ist unitär. Daher ergibt sich nach (26) für die Elemente von  $\bar{E}$

$$\bar{E}_{ij' i' j'}^{(g)} = \frac{n_i}{g} \sum_{v, v'=1}^s D_{ij}^{(g)*}(\mathcal{R}_v) W^{(vv')} D_{i' j'}^{(g)}(\mathcal{R}_{v'}) .$$

Nehmen wir ferner unsere  $\varphi^{(v)}$  als Orthonormalsystem an,

$$(\varphi^{(v)}, \varphi^{(v')}) = \delta_{vv'} , \quad (33)$$

so ist gemäß (14), (14a)

$$W^{(vv')} = (\varphi^{(v)}, \mathcal{H} \varphi^{(v')}) \quad (34)$$

und damit schließlich nach kurzer Zwischenrechnung

$$\bar{E}_{ij' i' j'}^{(g)} = \delta_{ii'} \delta_{ll'} \sum_{\mu=1}^s D_{ij}^{(g)*}(\mathcal{R}_\mu) W^{(\mu 1)} . \quad (35)$$

Die Diagonalisierung dieser Matrix mittels  $B$  liefert gemäß (27) und (22) zu jeder irreduziblen Darstellung  $\Gamma^{(l)}$  von der Dimension  $n_l$   $n_l^2$  Eigenfunktionen

$$\psi_{ij}^{(l)} = \sum_{j'=1}^{n_l} B_{jj'}^{(l)} \mathcal{P}_{ij'}^{(l)} \varphi^{(1)} ; \quad i, j = 1, \dots, n_l , \quad (36)$$

von denen jeweils  $n_l$  zum gleichen Eigenwert  $E_j^{(l)}$  gehören.

Gegenüber diesen Spezialfällen enthält unsere Betrachtung zunächst den allgemeinen Formalismus des Kapitels 2 über zugeordnete Funktionen, einen mathematischen Rahmen, innerhalb dessen neben und an Stelle von Symmetrieforderungen auch Bedingungen anderer Art eingeführt werden können. So kann z. B. eine entsprechende Struktur des Operators  $\mathcal{H}$  die Einführung zweier oder mehrerer inäquivalenter Sätze von äquivalenten Funktionssätzen nahelegen, für deren Beziehung zueinander sich aus der Physik des Problems gewisse Annahmen anbieten. Für die in Kapitel 2 diskutierten Symmetriebedingungen wird der Induktionsmechanismus zum Ausgangspunkt der Betrachtung gemacht, und damit wird es möglich, die Wahl der Untergruppe  $\mathfrak{U}$  und ihrer irreduziblen Darstellung  $\gamma^{(g)}$  völlig offen zu halten und gleichzeitig die damit zu beschreibenden Eigenfunktionen zu übersehen. In Verbindung mit einer von KOSTER abweichenden Formulierung des Variationsprinzips werden Aussagen über und eine Anweisung zur Berechnung von zugeordneten Funktionen zu Eigenfunktionen

bestimmter Rasse mit den jeweils tiefsten Eigenwerten möglich. Die freie Wahl von  $\mathfrak{U}$  und  $\gamma^{(d)}$  ist dabei von zweifachem Nutzen.

Einmal kann sich die Verwendung von Funktionen mit vorgegebenem Transformationsverhalten bezüglich bestimmter Untersymmetrien im Rahmen einer Näherung anbieten (z. B. die Verwendung von Atomzuständen bestimmter Rasse für Eigenfunktionen eines Moleküls). Zum anderen ist das Problem der Diagonalisierung von  $W$  um so einfacher zu lösen, je weniger oft eine interessierende irreduzible Darstellung in der von den zugeordneten Funktionen induzierten Darstellung  $\Gamma$  enthalten ist. Gehen wir von der Einheitsgruppe als Untergruppe aus (Fall 2), dann ist die induzierte Darstellung die reguläre Darstellung von  $\mathfrak{G}$  und enthält als solche zwar jede irreduzible Darstellung von  $\mathfrak{G}$ , aber die Häufigkeit ihres Auftretens entsprechend dem BURNSIDESchen Satz erschwert unter Umständen die Diagonalisierung von  $W$  erheblich. Gehen wir dagegen von der identischen Darstellung einer anderen Untergruppe  $\mathfrak{U}$  aus, so können damit im allgemeinen nur Eigenfunktionen ganz bestimmter Rasse beschrieben werden. Variiert man andererseits für eine gegebene Untergruppe die zugehörige irreduzible Darstellung, so zeigt der Induktionssatz, daß jede irreduzible Darstellung von  $\mathfrak{G}$  mindestens einmal als Bestandteil der auf diese Weise erzeugten Darstellungen auftritt. Die Möglichkeiten einer günstigen Wahl von  $\mathfrak{U}$  und  $\gamma^{(d)}$  sind aber in unserem Formalismus gegeben.

Wie schon zu Beginn erwähnt, ist der Anwendungsbereich der zugeordneten Funktionen nicht auf Einteilchenfunktionen beschränkt. Für Mehrteilchenfunktionen aber ist folgende Bemerkung von Interesse. Gehören die für den Satz ausgewählten Eigenfunktionen von  $\mathcal{H}$  alle zum gleichen Beobachtungsergebnis einer weiteren Observablen  $\mathcal{H}'$ , so gilt dies auch für die zugeordneten Funktionen. Aus dieser Feststellung kann der Schluß gezogen werden, daß die dem Pauli-Prinzip entsprechende Forderung an Eigenfunktionen eines Mehrelektronensystems, antisymmetrisch gegenüber Permutationen der Elektronen zu sein, auch die zugeordneten Funktionen betrifft. Ebenso läßt sich ein Satz von Eigenfunktionen gleicher Spinmultiplizität mit zugeordneten Funktionen derselben Spinmultiplizität beschreiben. Von diesem Umstand wird in den Anwendungen Gebrauch gemacht werden, die weiteren Arbeiten vorbehalten sein sollen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

### Literatur

- [1] HALL, G. G.: Proc. Roy. Soc. (London) **A 202**, 336 (1950).
- [2] HARTMANN, H.: Z. Naturforsch. **15 a**, 993 (1960).
- [3] KOSTER, G. F.: Physic. Rev. **89**, 67 (1953).
- [4] LENNARD-JONES, J.: Proc. Roy. Soc. (London) **A 198**, 14 (1949). LENNARD-JONES, J., and J. A. POPLÉ: Proc. Roy. Soc. (London) **A 202**, 166 (1950).
- [5] RUCH, E.: Z. Naturforsch. **16 a**, 808 (1961).
- [6] SCHULZ, K.: Z. Physik **163**, 293 (1961).
- [7] SPEISER, A.: Die Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 4. Aufl. Basel u. Stuttgart 1956, S. 200.
- [8] WANNIER, G. H.: Physic. Rev. **52**, 191 (1937).
- [9] Vgl. z. B. WIGNER, E. P.: Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. New York u. London 1959, S. 112 ff.
- [10] Vgl. ZURMÜHL, R.: Matrizen und ihre technischen Anwendungen. 3. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, S. 195.

(Eingegangen am 5. Juni 1964)