

Commentationes

Physikalisch-chemisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München

Ein Beweis des Jahn-Teller-Theorems mit Hilfe eines Satzes über die Induktion von Darstellungen endlicher Gruppen

Von

E. RUCH und A. SCHÖNHOFER

Das Jahn-Teller-Theorem wird, im Gegensatz zur Beweisführung von JAHN und TELLER, ohne die Notwendigkeit einer detaillierten Diskussion einzelner Symmetrien und ihrer Realisierungsmöglichkeiten durch Atomanordnungen nach dem Muster einer früher gegebenen Argumentation [4] nochmals bewiesen. Dabei tritt der allen Einzelfällen gemeinsame physikalische Grund für die Gültigkeit des Theorems in den Vordergrund. Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen werden von Anfang an mit berücksichtigt. Der Beweis ohne Zuhilfenahme von Tabellen über Darstellungen von Normalkoordinaten usw. wird möglich unter Verwendung eines im Anhang abgeleiteten Satzes über die Induktion von Darstellungen endlicher Gruppen.

The Jahn-Teller theorem is proved again in a way roughly outlined some time ago [4]. In contrast to the way chosen by JAHN and TELLER the new method of proof eliminates the necessity of detailed discussions of specified symmetries and their realizations in molecules, and clearly shows the physical basis common to all special cases on which the theorem does apply. Spin-orbit and spin-spin interaction of the electrons are taken into account from the very beginning of the proof, and the aid of tables with numerous detailed data illustrating normal coordinates etc. is made unnecessary. In the appendix a theorem on the induction of representations of finite groups is given which makes the proof possible in its present form.

La présente publication donne de nouveau une démonstration du théorème de Jahn-Teller, qui, sans discussion détaillée des symétries différentes et de leur réalisation dans les molécules, mène directement au résultat souhaité suivant les arguments d'une publication antérieure [4]. Au cours de cet exposé les aspects physiques communs à tous les cas spéciaux sont mis au point. Dès le début on a tenu compte des interactions spin-orbite et spin-spin des électrons. La démonstration menée sans tableaux de représentations des coordonnées normales etc. est rendue possible par un théorème sur l'induction des représentations de groupes finis traité dans l'appendice.

Einleitung

Führt die quantenmechanische Behandlung eines Moleküls mit symmetrischer Anordnung der Atome in der Näherung fixierter Kernorte auf symmetriebedingte Energieentartung, so ist es für den Entartungsfall nicht möglich, unter Berufung auf die Kerngerüstsymmetrie, also mit den Mitteln der Gruppentheorie, das Wirken symmetrievermindernder Kräfte am Kerngerüst auszuschließen; es sei denn, das Molekül ist linear gebaut oder die Entartung ist die Kramers-Entartung. Dies ist die exakte Aussage eines Beweises, der 1937 von H. A. JAHN und E. TELLER [2, 3] geführt wurde. Das Ausbleiben der oben genannten Schlüsse beruht notwendig auf der Berücksichtigung grundsätzlich wirksamer Einflüsse geringerer Symmetrie. Würden im Einzelfall symmetrievermindernde Kräfte trotzdem verschwinden, so müßte dies dem Zufall zugeschrieben werden. Die Erfahrung

lehrt uns, daß solche Zufälle selten sind. Eine nichtlineare Symmetrie der Kernkonfiguration eines Moleküls in einem Zustand (nicht nur Kramers-) entarteter Energie entspricht demnach, von unwahrscheinlichen Zufällen abgesehen, keiner Gleichgewichtslage der Kerne. In dieser Aussage liegt die physikalische Bedeutung des Jahn-Teller-Theorems.

Der von JAHN und TELLER angeführte Beweis beruht auf einer Beurteilung der Energieänderung des Moleküls bei Gerüstdeformationen mittels einer Störungsrechnung, und er wird für die verschiedenen Symmetrien und zu jeder Symmetrie für die damit verträglichen möglichen Kernanordnungen im einzelnen erbracht. Dazu sind umfangreiche Tabellen erforderlich. Außerdem wird Bahn- und Spinartung getrennt behandelt, und die Berücksichtigung der Spin-Bahnwechselwirkung macht zusätzliche Betrachtungen notwendig. Es ist daher schwer möglich, einen charakteristischen Grund für die Gültigkeit des Theorems aus diesem Beweisverfahren zu entnehmen. Das Bemühen, einen Beweis zu geben, der diese Nachteile nicht aufweist, ist zugleich von der Hoffnung bestimmt, die allen Einzelfällen gemeinsame physikalische Ursache für dieses Phänomen deutlicher zu machen. Die Formulierung eines solchen Schlusses in Worten wurde 1957 von uns [4] für Bahnentartung gegeben. Als logisch zwingender Gedankengang für den nachfolgenden Beweis und zugleich als dessen Résumé sei er hier, wegen der unnötigen ursprünglichen Beschränkung auf Bahnentartung etwas abweichend formuliert, nochmals ausgesprochen.

Liegt in einem symmetrischen Molekül mit starrem Kerngerüst symmetriebedingte Energieentartung vor, die nicht ausschließlich von der Invarianz der Energie gegenüber einer Bewegungsumkehr der Elektronen herrührt (Kramers-Entartung), dann enthält die Kerngerüstsymmetrie mindestens eine Dreh- oder Drehspiegelachse mit einer Zähligkeit, die größer als zwei ist. In diesem Falle findet sich unter den miteinander entarteten Eigenfunktionen immer eine, deren zugehörige Elektronenverteilung gegenüber diesen Achsenoperationen nicht totalsymmetrisch ist. Mit Ausnahme reiner Kramers-Entartung hat dann auch das elektrische Feld, das von den Elektronen in diesem Zustand erzeugt wird, diese Eigenschaft. Während also für das elektrische Feld die Achsenoperationen keine Deckoperationen sind, kommt ein außerhalb der Achse gelegener Atomkern mit symmetrieäquivalenten Kernen zur Deckung. In einem nichtlinearen Molekül würden also bezüglich dieser Achsensymmetrie äquivalente, nicht auf der Achse liegende Atomkerne an nichtäquivalenten Stellen eines elektrischen Feldes liegen. Äquivalente Gleichgewichtslagen von geladenen Teilchen an nichtäquivalenten Feldorten wären aber nicht symmetriebedingt und nur mit dem zufälligen Verschwinden des Feldes an sämtlichen Kernorten zu erklären. Abgesehen von solchen Zufällen kann demnach die angenommene Symmetrie des Kerngerüsts bei einem nichtlinearen Molekül keiner Gleichgewichtskonfiguration entsprechen.*

* In der unter [4] zitierten Formulierung wird von einer verschiedenen Energie der Lage äquivalenter Atomkerne gesprochen, obwohl ausschließlich das Feld zur Argumentation benützt wird. Diese Ausdrucksweise ist unkorrekt insofern, als der Schluß nur auf eine Verschiedenheit des elektrischen Feldes an den Stellen äquivalenter Kernlagen zu ziehen ist. Wie sich bei unserer späteren Fallunterscheidung Aa) und Ab) zeigen wird, ist ein Schluß auf die Verschiedenheit der potentiellen Energie mit Ausnahme von zwei Fällen gerechtfertigt, in denen nichtradiale Kernverrückungen diskutiert werden müssen.

Quantenmechanische Formulierung und Gültigkeitsgrenzen des Theorems

Um diesen Schluß in der Sprache der Quantenmechanik nachzuvollziehen, ist zu zeigen, daß es unmöglich ist, eine Ungleichung

$$\left(\varphi, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \varphi \right) \neq 0 \quad (1)$$

mit der folgenden physikalischen Bedeutung und unter den folgenden Bedingungen mit Symmetrieargumenten zu widerlegen.

\mathcal{H} sei der vollständige Energieoperator (einschließlich Spin-Spin- und Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen) für ein Molekül mit starrem nichtlinearem Atomkerngerüst der Symmetrie \mathcal{G} .

φ sei Eigenzustand zu einem symmetrieentarteten Eigenwert von \mathcal{H} .

q sei Koordinate eines Punkts im Konfigurationsraum symmetrieäquivalenter Atomkerne, d. h. einer Gesamtheit von N Kernen mit der Eigenschaft, daß jeder mit jedem durch eine Symmetrieeoperation aus \mathcal{G} zur Deckung gebracht werden kann.

$\frac{\partial}{\partial q}$ sei die Ableitung im Konfigurationsraum der äquivalenten Kerne in einer Richtung, die zufolge einer geeigneten Wahl des Koordinatensystems einer nichttotalsymmetrischen Deformation δq des Kerngerüsts entspricht.

$\left(\varphi, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \varphi \right)$ hat also die Bedeutung eines Erwartungswerts der elektrischen Kraft auf diese Kerne in Richtung der nichttotalsymmetrischen Verrückung δq im Konfigurationsraum.

$\left(\varphi, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \varphi \right) \delta q$ wäre demnach der Erwartungswert der Arbeit bei einer virtuellen, nichttotalsymmetrischen Verrückung δq^* .

Der quantenmechanische Nachweis der Unwiderlegbarkeit der Ungleichung (1) bestätigt die oben gegebene Deduktion des Jahn-Teller-Theorems mit Worten in allen Einzelheiten. Er kann folgendermaßen zusammengefaßt werden.

Bei symmetriebedingter Energieentartung kann das Verschwinden des Erwartungswerts der virtuellen Arbeit für eine symmetrievermindernde, geeignet gewählte virtuelle Verrückung δq äquivalenter Atomkerne in nichtlinearer Anordnung deswegen nicht geschlossen werden, weil eine zugehörige Elektronendichtematrix (Elektronenverteilung) mit Ausnahme reiner Kramers-Entartung einen bewegungsumkehr-invarianten Bestandteil hat (Beitrag zum elektrischen Feld), der nicht totalsymmetrisch ist.

In diesem Resultat des nachfolgenden Beweises sehen wir den physikalischen Grund für die Gültigkeit des Theorems.

* In einer 1959 erschienenen Arbeit von CLINTON und RICE [1] unter dem Titel „Reformulation of the Jahn-Teller Theorem“ wird die Zweckmäßigkeit einer Diskussion des Theorems ohne Störungsrechnung durch Beispiele belegt. Der Ausgangspunkt ihrer Betrachtung, die Variation des Erwartungswertes der Energie nach den Kernparametern $\frac{\partial(\varphi, \mathcal{H} \varphi)}{\partial q} \delta q$ führt über das Hellmann-Feynman-Theorem zu dem hier eingenommenen Standpunkt. Die bereits in [4] skizzierte Beweismöglichkeit auf dieser Basis wird nicht diskutiert. Insofern enthält die Arbeit weder für den Beweis gegenüber [2, 3] noch für die Interpretation des Jahn-Teller-Theorems gegenüber [4] neue Aspekte.

Vor dem eigentlichen Beweis sollen den Gültigkeitsbereich des Theorems betreffende Bemerkungen über die Begriffe *Molekülsymmetrie*, *Symmetrie des Energieoperators*, *Symmetrieentartung* und *Zufall* gemacht werden.

Unter Molekülsymmetrie wird nach Art ihrer experimentellen Feststellung eine innerhalb eines endlichen Zeitintervalls zeitunabhängige Besonderheit in der Geometrie der Atomanordnung verstanden. Sie ist charakterisiert durch die Symmetriegruppe \mathfrak{G} aller Drehungen, Spiegelungen und Drehspiegelungen, welche das Molekül mit sich zur Deckung bringen. Mit dieser Begriffsbildung ist also, wenn die Atomkerne als klassische Teilchen angesehen werden, eine zeitliche Mittelung der Kernlagen vorausgesetzt.

Für die folgende Untersuchung wird das Molekül in der Näherung starrer Kernanordnung behandelt. Diese Annahme ist nach der Born-Oppenheimer-Näherung ein physikalisch sinnvoller Ansatz für die Gleichgewichtslage der Kerne in einem realen Molekül. Unsere Resultate, eine Kritik an der Symmetrie der Gleichgewichtslage der Kerne, betreffen daher die Molekülsymmetrie nur in soweit, als Molekülsymmetrie und Symmetrie der Gleichgewichtslage identisch sind. Dies trifft wohl im allgemeinen zu; daß es aber nicht notwendig der Fall sein muß, sei hier ausdrücklich hervorgehoben.

Der vollständige Energieoperator \mathcal{H} eines starren Moleküls enthält die Kernkoordinaten nur als Parameter. Die relevanten Konsequenzen der Kernsymmetrie für den Energieoperator bestehen in seiner Invarianz gegenüber Relativbewegungen und -spiegelungen zwischen dem System der Kerne und dem System der Elektronen gemäß der Beziehung

$$\mathcal{O}_E(r) \mathcal{H} \mathcal{O}_E^{-1}(r) = \mathcal{H} = \mathcal{O}_K^{-1}(r) \mathcal{H} \mathcal{O}_K(r). \quad (2)$$

Dabei sind $\mathcal{O}_E(r)$ und $\mathcal{O}_K(r)$ dem Gruppenelement r zugeordnete Operatoren, die auf die Elektronen- bzw. Kernvariablen wirken. Bei Anwendung eines solchen Operators auf eine Zustandsfunktion spinbehalteter Teilchen ist allerdings zu beachten, daß zwei Drehungen oder Drehspiegelungen, die sich um eine Drehung ε mit dem Drehwinkel 2π unterscheiden, von verschiedenem Einfluß sein können. Erst eine Drehung um 4π läßt eine solche Zustandsfunktion in jedem Falle ungedändert. Demgemäß ist es im Sinne einer umkehrbar eindeutigen Zuordnung zwischen Operatoren und Gruppenoperationen notwendig, die Operatoren den Symmetrieoperationen der Doppelgruppe \mathfrak{G}^\dagger zuzuordnen. \mathfrak{G}^\dagger besteht aus Elementen $r, r\varepsilon$, die sich paarweise um ε unterscheiden, und es ist $r\varepsilon = \varepsilon r$ und $\varepsilon^2 = e =$ Gruppeneinheit. Demgemäß gilt die Isomorphiebeziehung $\mathfrak{G} \cong \mathfrak{G}^\dagger / (e, \varepsilon)$.

Da im Energieoperator eines Moleküls mit starrem Kerngerüst und Kernen ohne Spin kein äußeres Magnetfeld auftritt, ist \mathcal{H} auch mit dem Zeitumkehr- (oder Bewegungsumkehr-) operator \mathcal{T} vertauschbar. Die Zeitumkehroperation t als Gruppenelement steht mit den Gruppenelementen r aus \mathfrak{G}^\dagger im Zusammenhang. Es gilt nämlich $t^2 = \varepsilon$ und $tr = rt$ für alle r aus \mathfrak{G}^\dagger . Damit ist

$$\mathfrak{S} = (\mathfrak{G}^\dagger, \mathfrak{G}^\dagger t)$$

als die Symmetriegruppe von \mathcal{H} aufzufassen. Sie enthält \mathfrak{G}^\dagger als Normalteiler vom Index 2. Ein weiterer Normalteiler ist die Zeitumkehrgruppe $\mathfrak{Z} = (t, t^2 = \varepsilon, t^3, e)$, und es gilt

$$\mathfrak{G} \cong \mathfrak{S} / \mathfrak{Z}.$$

In dieser Isomorphiebeziehung kommt zum Ausdruck, daß Operationen aus \mathfrak{S} in ihrer Anwendung auf zeitungkehrinvariante Zustandsfunktionen als Operationen aus \mathfrak{G} aufzufassen sind, daß also in diesem Fall Operatoren $\mathcal{O}(r)$, $\mathcal{O}(r\mathcal{E})$, $\mathcal{T}\mathcal{O}(r)$, $\mathcal{T}\mathcal{O}(r\mathcal{E})$ nicht unterschieden werden müssen und durch einen Operator $\mathcal{O}(g)$ zu einem Element g aus \mathfrak{G} ersetzt werden können.

Die Permutationsgruppe der Elektronen, die auch zur Symmetriegruppe von \mathcal{H} zu zählen wäre, hat über das Pauli-Prinzip hinaus keine weiteren Konsequenzen für Energieentartung. Sie kann daher für das Folgende unberücksichtigt bleiben.

Energieentartung, die wegen der Symmetrie \mathfrak{S} von \mathcal{H} auftritt, nennen wir symmetrieeingetrag. Eine zusätzliche Entartung wäre „zufällig“. Der Begriff Zufall ist hier mit der Definition „Symmetrie des Energieoperators“ verknüpft. Es besteht Veranlassung, anzunehmen, daß mit der Erfassung der ganzen räumlichen Symmetrie \mathfrak{G} des Energieoperators in der Symmetriegruppe \mathfrak{S} alle relevanten Symmetrien erfaßt sind. Entsprechend zeigt die Erfahrung, daß zufällige Entartung selten ist.

Der Zufall kommt auch ins Spiel bei der Behauptung, die angenommene Symmetrie als Symmetrie der Gleichgewichtslage sei bis auf Zufälle auszuschließen. Der Zufall erscheint in der mathematischen Behandlung als die Zufälligkeit, mit der ein Integral den Wert Null annimmt, wenn feststeht, daß alle dazu hinreichenden Symmetrieeigenschaften des Integranden bezüglich \mathfrak{S} nicht vorliegen.

Schließlich betrifft der Zufall auch die richtige Wahl der Kernkoordinaten als Gleichgewichtslage gegenüber totalsymmetrischen Deformationen. Von dieser Wahl muß aber eine Analyse der Voraussetzung „Symmetrie der Gleichgewichtslage“ unabhängig sein. Dasselbe gilt für alle nicht symmetrievermindernden Verrückungen des Kerngerüsts. Es ist daher im folgenden dafür Sorge zu tragen, daß totalsymmetrische Deformationen und Kernverrückungen, die einer starren Bewegung des ganzen Kerngerüsts entsprechen, zur Kritik an den Gleichgewichtslagen der Kerne nicht herangezogen werden.

Ebenso wie \mathcal{H} gemäß Gl. (2) ist auch der Operator $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}$ invariant gegenüber der gleichzeitigen Anwendung von Gruppenoperationen aus \mathfrak{S} auf Kern- und Elektronenvariable, d. h.

$$\mathcal{O}_K(r) \mathcal{O}_E(r) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \mathcal{O}_E^{-1}(r) \mathcal{O}_K^{-1}(r) = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}, \tag{3}$$

woraus folgt

$$\mathcal{O}_E(r) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \mathcal{O}_E^{-1}(r) = \mathcal{O}_K^{-1}(r) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \mathcal{O}_K(r). \tag{3a}$$

Da andererseits $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \delta q$ invariant ist gegenüber Transformationen der Kernkoordinaten, muß sich $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}$ bezüglich der Kernkoordinaten kontragrredient zu δq oder wegen (3a) δq bezüglich der Kernkoordinaten äquivalent zu $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}$ bezüglich der Elektronenvariablen transformieren. Im folgenden wird \mathcal{O}_E mit \mathcal{O} bezeichnet.

Es erweist sich als vorteilhaft, für Ungleichung (1) die Orts-Spin-Darstellung zu wählen:

$$\left(\varphi, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \varphi \right) = \mathbf{S}_{x, x'} \varrho(x, x') \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}(x', x) . \quad (4)$$

Dabei steht x für die Orts- und Spinkoordinaten sämtlicher Elektronen.

\mathbf{S} bedeutet bezüglich der Ortskoordinaten Integration und bezüglich der Spinkoordinaten Summation. Im folgenden soll der Prozess \mathbf{S} kurz als „Integration über die Elektronenkoordinaten“ bezeichnet werden.

$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}(x, x')$ ist der Operator der elektrischen Kraft auf die Kerne in Richtung der Verrückung δq in der Orts-Spin-Darstellung, und $\varrho(x, x') = \varphi(x) \varphi^*(x')$ ist die Elektronendichtematrix zur Eigenfunktion $\varphi(x)$ in derselben Darstellung.

Das Integral $\mathbf{S}_{x, x'} \varrho(x, x') \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}(x', x)$ ist in seiner Eigenschaft als Erwartungswert per definitionem invariant gegenüber gemeinsamen unitären oder antiunitären Transformationen von ϱ und $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}$. Da sowohl das Integral selbst wie der zweite Faktor des Integranden, $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}(x', x)$, zeitumkehrinvariant ist, kann nur der zeitumkehrinvariante Anteil ϱ_+ von ϱ gemäß einer Zerlegung $\varrho = \varrho_+ + \varrho_- = \frac{1}{2}(\varrho + \varrho') + \frac{1}{2}(\varrho - \varrho')$, $\varrho' = \mathcal{T} \varrho \mathcal{T}^{-1}$, einen Beitrag zum Integral liefern. Es genügt also, den Integranden von $\mathbf{S}_{x, x'} \varrho_+(x, x') \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}(x', x)$ hinsichtlich seines Transformationsverhaltens gegenüber $\mathfrak{G} \simeq \mathfrak{S}/\mathfrak{I}$ zu untersuchen. Das Transformationsverhalten gegenüber \mathfrak{G} charakterisiert das Transformationsverhalten gegenüber \mathfrak{S} solange, als \mathcal{T} Einheitsoperator ist. Dies ist nur für eine zeitumkehrinvariante Basis bzw., wie später gezeigt wird, für reelle Darstellungsmatrizen der Fall. Die Darstellungen von \mathfrak{G} , welche aus irreduziblen Kodarstellungen* von \mathfrak{S} hervorgehen, sind dementsprechend reell irreduzibel.

Denken wir uns den Integranden in Komponenten nach den reell irreduziblen Darstellungen der Gruppe \mathfrak{G} zerlegt, so folgt, daß eine von Null verschiedene Komponente zur identischen Darstellung in dieser Zerlegung vorkommen muß, wenn das Integral nicht verschwinden soll; denn alle übrigen Komponenten tragen zum Integral nichts bei. Da der Integrand als Produkt von ϱ_+ und $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}$ vorliegt, kann das Auftreten einer Komponente zur identischen Darstellung aus der Komponentenzersetzung der beiden Faktoren beurteilt werden. Die identische Darstellung wird nur vom Produkt solcher Komponenten induziert, die zu adjungierten Darstellungen gehören. Da adjungierte reelle Darstellungen äquivalent sind und da ferner das Transformationsverhalten von $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}$ und δq , wie früher erwähnt, dasselbe ist, läuft die Untersuchung darauf hinaus, die Darstellungen Γ_{e_+} und $\Gamma_{\delta q}$ von \mathfrak{G} auf gleiche reell irreduzible Bestandteile hin zu untersuchen. Damit die Aussage, „abgesehen von Zufällen verschwindet der Erwartungswert $\left(\varphi, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \varphi \right)$ nicht“, nicht auf der Beurteilung von totalsymmetrischen Deformationen, Translationen und Rotationen beruht, müssen in $\Gamma_{\delta q}$ irreduzible Bestandteile, die solchen Verrückungen entsprechen, außer acht gelassen werden.

* Bezüglich des Begriffs *Kodarstellung*, zu welchem das Auftreten des antiunitären Operators \mathcal{T} Veranlassung gibt, vgl. WIGNER [6].

Für das Verständnis des nachfolgenden Beweises ist die Kenntnis des im Anhang abgeleiteten Induktionssatzes und der dabei benutzten Nomenklatur erforderlich.

Der Beweis

Die Symmetrieuntergruppe jener Deckoperationen aus der Symmetriegruppe \mathcal{G} eines Moleküls, die einen Atomkern a fest lassen, sei \mathfrak{U} . Wir wählen diesen Atomkern außerhalb des Fixpunkts aller Deckoperationen der Symmetriegruppe und außerhalb der Hauptachse, falls die betreffende Symmetrie eine Hauptachse besitzt; das ist immer möglich für Moleküle nichtlinearer Kernanordnung. In jedem Falle gilt also

$$\mathfrak{U} \subseteq C_{nv} \quad \text{mit} \quad n \leq 5.$$

\mathfrak{U} ist demnach eine der Symmetriegruppen C_1, C_s, C_n, C_{nv} . Eine Auslenkung δq_a des Atomkerns a induziert eine Darstellung $\gamma_{\delta q_a}$ von \mathfrak{U} . Der zugehörige Darstellungsmodul $m_{\delta q_a}$ ist ein Vektorraum von Auslenkungen des Atoms a mit der Dimension d , $1 \leq d \leq 3$. Der Modul $m_{\delta q_a}$ zur Untergruppe \mathfrak{U} induziert eine Darstellung $\Gamma_{\delta q_a}$ von \mathcal{G} regulär; regulär deshalb, weil alle Operationen einer Linksnebenklasse von \mathfrak{U} den Kern a in einen äquivalenten Kern b überführen, während Operationen aus verschiedenen Linksnebenklassen den Kern a in verschiedene äquivalente Kerne überführen. Die Zahl der Linksnebenklassen und die Zahl der zu a äquivalenten Kerne ist also dieselbe. Auslenkungen verschiedener Kerne sind aber linear unabhängig.

Der zeitumkehrinvariante Dichtematrixanteil ϱ_+ zu einer Eigenfunktion φ induziert eine Darstellung γ_{ϱ_+} von \mathfrak{U} . Der zugehörige Darstellungsmodul m_{ϱ_+} , ein Linearformenmodul solcher Matrizen, induziert eine Darstellung Γ_{ϱ_+} von \mathcal{G} . (Diese Induktion ist im allgemeinen nicht regulär.)

Unser Beweisverfahren läuft nun darauf hinaus, φ und δq_a so zu wählen, daß m_{ϱ_+} und $m_{\delta q_a}$ äquivalente Darstellungsmoduln zu \mathfrak{U} , die Darstellungen γ_{ϱ_+} und $\gamma_{\delta q_a}$ also gleich sind. Unter dieser Voraussetzung besagt der Induktionssatz

$$\Gamma_{\varrho_+} \subseteq \Gamma_{\delta q_a}.$$

Damit ist aber eine Zerlegung von $\Gamma_{\delta q_a}$ in zwei Bestandteile $\Gamma_{\delta q_a} = \Gamma_{\delta q} + \Gamma_{\delta \bar{q}}$ gewährleistet, deren einer $\Gamma_{\delta q}$ gleich Γ_{ϱ_+} ist. In der Produktdarstellung $\Gamma_{\varrho_+} \times \Gamma_{\delta q_a}$ gibt somit jeder irreduzible Bestandteil von $\Gamma_{\delta q}$ zu einer identischen Darstellung Veranlassung. Daraus folgt, daß für alle Verrückungen aus dem Darstellungsmodul zu $\Gamma_{\delta q}$, also für spezielle Linearkombinationen von Auslenkungen der zu a äquivalenten Atomkerne, das Bestehen der Ungleichung (1) nicht ausgeschlossen werden kann.

Das Jahn-Teller-Theorem ist demnach bewiesen, wenn ϱ_+ und δq_a so gewählt werden können, daß

1. $\gamma_{\varrho_+} = \gamma_{\delta q_a}$ bzw. $m_{\varrho_+} \approx m_{\delta q_a}$ ist,
2. Γ_{ϱ_+} nicht die identische Darstellung ist und
3. der Darstellungsmodul zu $\Gamma_{\delta q}$ keine starren Bewegungen des ganzen Kerngerüst enthält*.

* Diese Bedingung ist hinreichend, aber nicht notwendig. Es würde genügen, zu fordern, daß der Modul zu $\Gamma_{\delta q}$ nichttotalsymmetrische Deformationen des Kerngerüst enthält.

Es wird sich zeigen, daß nur im Falle reiner Kramers-Entartung die Bedingung 2. nicht erfüllbar ist. (Dagegen existiert bei linearen Molekülen, für welche die Bedingungen 1. bis 3. zur Diskussion des Jahn-Teller-Effekts gleichfalls kompetent wären, keine Auslenkung δq_a gemäß 1., falls Bedingung 2. gilt.)

Mit den Bedingungen 1., 2. und 3. bringt der Induktionssatz zum Ausdruck, daß ein beweisendes Kriterium für das Theorem, die Übereinstimmung des Transformationsverhaltens von nichttotalsymmetrischer Gerüstdeformation und Dichtematrixanteil ρ_+ , eine Folge der Inäquivalenz des Transformationsverhaltens von ρ_+ und dem totalsymmetrischen Kerngerüst ist.

Der Versuch, diesen Sachverhalt ohne Verwendung einer mathematischen Nomenklatur in Worte zu fassen, führt zu der in der Einleitung gegebenen Formulierung.

Zur Prüfung der genannten drei Bedingungen haben wir die Fälle gerader und ungerader Elektronenzahl getrennt zu behandeln.

Die Notwendigkeit dieser Fallunterscheidung folgt aus dem unterschiedlichen Transformationsverhalten der Eigenfunktionen bei Anwendung der Operationen zur Symmetriegruppe \mathfrak{S} .

Die Kommutativität $rt = tr$ zwischen Zeitumkehroperation und Gruppenelementen aus \mathfrak{G}^\dagger zusammen mit der Antilinearität des Operators \mathcal{T} ($\mathcal{T}i = -i\mathcal{T}$) drückt sich in der folgenden Beziehung zwischen den Matrizen einer Kodarstellung aus:

$$D^{-1}(t) D(r) D(t) = D^*(r)$$

und

$$D(t) D^*(t) = D(t^2) = D(\varepsilon). \quad (5)$$

Entsprechend den möglichen Werten $D(\varepsilon) = \pm E$ ($E =$ Einheitsmatrix) unterscheiden wir:

A. Gerade Elektronenzahl [$D(\varepsilon) = E$]

Das Charakteristikum von Eigenfunktionen und Elektronendichtematrix bezüglich der Symmetriegruppe \mathfrak{S}

Mit ψ und $\mathcal{T}\psi$ gehören auch $(1 + \mathcal{T})\psi$ und $i(1 - \mathcal{T})\psi$ zum Kodarstellungsmodul von \mathfrak{S} . Die beiden letzten Funktionen sind zeitumkehrinvariant. Auf eine zeitumkehrinvariante Basis φ_i bezogen, wird aber $D(t) = E$. Die Kodarstellung von \mathfrak{S} wird zur Darstellung von $\mathfrak{G} \simeq \mathfrak{S}/\mathfrak{Z}$, und wegen (5) ist diese Darstellung reell. Irreduzible Kodarstellungen von \mathfrak{S} werden damit also zu reell irreduziblen Darstellungen von \mathfrak{G} .

Die Dichtematrix einer solchen zeitumkehrinvarianten Eigenfunktion φ_i ist ebenfalls zeitumkehrinvariant und transformiert sich nach dem symmetrischen Anteil des Quadrats der Darstellung von φ_i , denn

$$\begin{aligned} \rho'_i(x, x') &= \varphi'_i(x) \varphi_i'^*(x') = \frac{1}{2} [\varphi'_i(x) \varphi_i'^*(x') + \varphi'_i(x) \varphi_i'^*(x')] \\ &= \sum_{j,k} D_{ji}(r) D_{ki}(r) \varphi_j(x) \varphi_k^*(x') \\ &= \frac{1}{4} \sum_{j,k} [D_{ji}(r) D_{ki}(r) + D_{ji}(r) D_{ki}(r)] [\varphi_j(x) \varphi_k^*(x') + \varphi_k(x) \varphi_j^*(x')]. \end{aligned}$$

Falls sich ρ_i nach der identischen Darstellung transformiert, so gehört φ_i zu einer eindimensionalen Darstellung, denn aus

$$D_{ji}(r) D_{ki}(r) = \delta_{ji} \delta_{ki}$$

folgt

$$D_{ji}(r) = 0 \text{ für } j \neq i \text{ und alle } r.$$

Die Umkehrung dieser Aussage ist evident.

Eine zeitumkehrinvariante Eigenfunktion φ einer geraden Zahl von Elektronen, die eine eindimensionale Darstellung von \mathfrak{G} induziert, führt zu einer bezüglich \mathfrak{G} totalsymmetrischen Dichtematrix $\rho = \rho_+$ und umgekehrt. Die Bedingung 2. ist also immer erfüllt, wenn φ zu einem symmetrieentarteten Eigenwert von \mathcal{H}

gehört. Für die Beurteilung der Bedingungen 1. und 3. liegt folgende Fallunterscheidung auf der Hand:

a) $\mathfrak{U} \subseteq C_{2v}$, oder die Dimension der reell irreduziblen Darstellung Γ zur entarteten Eigenfunktion φ ist ungerade.

Falls $\mathfrak{U} \subseteq C_{2v}$ ist, zerfällt Γ von \mathfrak{G} bezüglich \mathfrak{U} in eindimensionale reelle Darstellungen. Ist die Dimension von Γ ungerade, so spaltet Γ bezüglich \mathfrak{U} auch ohne die Einschränkung $\mathfrak{U} \subseteq C_{2v}$ eine eindimensionale reelle Darstellung ab, denn zu $C_{n(v)}$ (n beliebig) gibt es nur ein- und zweidimensionale reell irreduzible Darstellungen. In jedem Fall findet sich also eine zeitumkehrinvariante Eigenfunktion zu einer eindimensionalen Darstellung von \mathfrak{U} , und die zugehörige Dichtematrix ist bezüglich \mathfrak{U} totalsymmetrisch. Eine radiale Auslenkung des Kerns a in Richtung Fixpunkt-Kern gehört ebenfalls zur identischen Darstellung von \mathfrak{U} (dabei kann der Fixpunkt auf der Hauptachse im Endlichen beliebig gewählt werden, wenn alle Hauptachsenpunkte Fixpunkte sind). Damit ist die Forderung 1. für radiale Auslenkungen des Kerns a erfüllt.

Da es zu Symmetriegruppen, deren Dreh-(spiegel-)achsen höchstens die Zähligkeit 2 besitzen, keine mehrdimensionalen reell irreduziblen Darstellungen gibt, ist der Index der Untergruppe \mathfrak{U} in \mathfrak{G} im Entartungsfall mindestens 3. Es gibt demnach mindestens drei äquivalente Atomkerne, und eine beliebige Linearkombination radialer Auslenkungen dieser Kerne kann weder eine reine Translation noch eine Rotation sein. Mit dieser Feststellung ist auch die Bedingung 3. garantiert.

b) $\mathfrak{U} = C_{n(v)}$ mit $n > 2$, und die Dimension der reell irreduziblen Darstellung Γ zur entarteten Eigenfunktion φ ist gerade.

Falls Γ von \mathfrak{G} bezüglich \mathfrak{U} eine eindimensionale reelle Darstellung abspaltet, ist Fall Aa) mit allen Konsequenzen gegeben. Man erfährt durch Inspektion der Charakterentafeln, daß dies zutrifft für die Darstellungen $E_{(g,u)}$ bezüglich der Untergruppe $\mathfrak{U} = C_{4(v)}$ und $G_{(g,u)}$ bezüglich der Untergruppe $C_{3(v)}$.

Somit bleibt $E_{(g,u)}$ bezüglich $C_{3(v)}$ und $G_{(g,u)}$ bezüglich $C_{5(v)}$ zu diskutieren. Die Zerlegung bezüglich der Untergruppen liefert

$$\begin{aligned} E_{(g,u)} &= E, \\ G_{(g,u)} &= E_1 + E_2. \end{aligned}$$

Für eine Eigenfunktion zur Darstellung E bzw. E_2 ergibt sich das Transformationsverhalten von ϱ_+ bezüglich \mathfrak{U} aus dem symmetrischen Produkt

$$[E \times E] = A_{(1)} + E$$

bzw.

$$[E_2 \times E_2] = A_{(1)} + E_1.$$

Diese Darstellung wird tatsächlich von ϱ_+ induziert, denn würde nur $A_{(1)}$ induziert, so müßte φ zu einer eindimensionalen reellen Darstellung von \mathfrak{U} gehören. Andererseits ist aber $A_{(1)}$ immer in der induzierten Darstellung enthalten.

Das Transformationsverhalten $A_{(1)} + E_{(1)}$ ergibt sich auch für eine allgemeine, nichtradiale Auslenkung des Kerns a . Damit ist Bedingung 1. auch für diese Fälle erfüllt.

Die von der Auslenkung induzierte Darstellung $\Gamma_{\delta q}$ enthält zwar Translationen und Rotationen, aber

$$\Gamma_{\delta q} = \Gamma_{e_+} = A_{(1, g)} + \bar{E}(g)$$

bzw.

$$\Gamma_{\delta q} = \Gamma_{e_+} \subseteq [G(g, u) \times G(g, u)] = A_{(g)} + G_{(g)} + H_{(g)}$$

enthalten weder Translationen noch Rotationen, da diese bei Punktgruppen ohne ausgezeichnete Achse zu irreduziblen Darstellungen der Dimension drei gehören. Mit dieser Feststellung ist die Bedingung 3. erfüllt.

B. Ungerade Elektronenzahl [$D(\varepsilon) = -E$]

Das Charakteristikum von Eigenfunktionen und Elektronendichtematrix bezüglich der Symmetriegruppe \mathfrak{S}

Es ist nicht mehr möglich, zeitungkehrinvariante Eigenfunktionen zu finden. Dagegen sind φ und $\mathcal{F}\varphi$ jeweils ein Paar orthogonaler Eigenfunktionen, die durch die Zeitumkehroperation auseinander bis auf das Vorzeichen hervorgehen. Wir bezeichnen sie mit φ_i , φ_{-i} derart, daß gilt

$$\mathcal{F}\varphi_i = \text{sgn}(i) \varphi_{-i}. \quad (6)$$

Wegen der Orthogonalität solcher Paare von Basisfunktionen ist jede Kodarstellung mit $D(\varepsilon) = -E$ von gerader Dimensionszahl. Wegen (5) müssen diese irreduziblen Kodarstellungen von \mathfrak{S} mit einer komplexen Darstellung von $\mathfrak{G}^\dagger \subset \mathfrak{S}$ auch die konjugiert komplexe Darstellung enthalten, falls die beiden nicht äquivalent sind. Ebenfalls wegen (5) müssen sie reelle irreduzible Darstellungen von \mathfrak{G}^\dagger wenigstens zweimal enthalten; denn würde nur eine einzige solche Darstellung vorkommen, so müßte wegen des Schurschen Lemmas $D(t)$ ein Vielfaches der Einheitsmatrix sein, und die Beziehung $D(t) D^*(t) = D(t^2) = -E$ wäre nicht möglich. Da inäquivalente irreduzible Darstellungen von \mathfrak{G}^\dagger als Bestandteile einer Kodarstellung wegen (5) durch Zeitumkehr nicht auseinander hervorgehen können, zerfällt in diesem Falle auch die Kodarstellung. Damit wird folgender Sachverhalt verständlich:

Die irreduzible Kodarstellung von \mathfrak{S} enthält entweder eine reelle irreduzible Darstellung von \mathfrak{G}^\dagger zweimal

oder eine komplexe irreduzible Darstellung von \mathfrak{G}^\dagger , die zu ihrer konjugiert komplexen äquivalent ist,

oder zwei nichtäquivalente konjugiert komplexe irreduzible Darstellungen von \mathfrak{G}^\dagger .

Die Dichtematrix zu φ_i läßt sich gemäß

$$\begin{aligned} \varrho_i(x, x') &= \frac{1}{2} [\varphi_i(x) \varphi_i^*(x') + \varphi_{-i}(x) \varphi_{-i}^*(x')] + \frac{1}{2} [\varphi_i(x) \varphi_i^*(x') - \varphi_{-i}(x) \varphi_{-i}^*(x')] \\ &= \varrho_{i+}(x, x') + \varrho_{i-}(x, x') \end{aligned}$$

zerlegen in einen zeitungkehrinvarianten Anteil ϱ_{i+} und einen zweiten ϱ_{i-} , der bei Zeitumkehr sein Vorzeichen wechselt. ϱ_{i+} gehört also zu einer Darstellung von $\mathfrak{G} \cong \mathfrak{S}/\mathfrak{X}$. Es transformiert sich nach dem antisymmetrischen Teil der Quadratdarstellung von φ_i , denn setzen wir $\varphi_i^* = \text{sgn}(i) \xi_{-i}$, so gilt mit der aus (5) und (6) resultierenden Beziehung $D_{ij}^*(r) = \text{sgn}(ij) D_{-i-j}(r)$

$$\begin{aligned} \varrho_{i+}'(x, x') &= \frac{1}{2} [\varphi_i'(x) \varphi_i'^*(x') + \varphi_{-i}'(x) \varphi_{-i}'^*(x')] \\ &= \frac{1}{2} \text{sgn}(i) [\varphi_i'(x) \xi_{-i}'(x') - \varphi_{-i}'(x) \xi_i'(x')] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j, k} [D_{ji}(r) D_{ki}^*(r) + D_{j-i}(r) D_{k-i}^*(r)] \varphi_j(x) \varphi_k^*(x') \\ &= \frac{1}{2} \text{sgn}(i) \sum_{j, k} [D_{ji}(r) D_{k-i}(r) - D_{j-i}(r) D_{ki}(r)] \varphi_j(x) \xi_k(x') \\ &= \frac{1}{4} \text{sgn}(i) \sum_{j, k} [D_{ji}(r) D_{k-i}(r) - D_{j-i}(r) D_{ki}(r)] [\varphi_j(x) \xi_k(x') - \varphi_k(x) \xi_j(x')]. \end{aligned}$$

Ist die Darstellung von φ_i zweidimensional, so ist der antisymmetrische Teil ihres Quadrats die identische Darstellung, wie aus $\det D(r) = |D_{11}(r)|^2 + |D_{12}(r)|^2 = 1$ (die Darstellung ist äquivalent zu einer unitären!) folgt. Es gilt auch die Umkehrung: Falls sich ϱ_{i+} nach der

identischen Darstellung transformiert, so transformiert sich φ_i nach einer zweidimensionalen Darstellung. Denn

$$D_{ji}(r) D_{ki}^*(r) + D_{j-i}(r) D_{k-i}^*(r) = \delta_{ji} \delta_{ki} + \delta_{j-i} \delta_{k-i}$$

liefert für $j = k \mp \pm i$

$$D_{ji}(r) = 0 \text{ für alle } r,$$

woraus die Behauptung folgt.

Eine Eigenfunktion φ einer ungeraden Zahl von Elektronen, die eine zweidimensionale Kodarstellung von \mathfrak{S} induziert, führt zu einer Dichtematrix ϱ , deren zeitumkehrinvarianter Anteil ϱ_+ bezüglich \mathfrak{G} totalsymmetrisch ist und umgekehrt. Die Bedingung 2. ist demnach dann und nur dann erfüllt, wenn die Kodarstellung nicht zweidimensional ist, d. h. wenn φ zu einem nicht nur Kramers-entarteten Eigenwert von \mathcal{H} gehört.

Liegt nicht nur Kramers-Entartung vor, so folgt aus der Tatsache, daß alle Gruppen $C_n(v)$ nur zweidimensionale irreduzible Kodarstellungen besitzen, die Möglichkeit der Wahl eines bezüglich \mathfrak{U} , aber nicht bezüglich \mathfrak{G} totalsymmetrischen ϱ_+ . Es genügt also eine radiale Auslenkung δq_a , um die Bedingung 1. zu befriedigen. Alle weiteren Schlüsse bleiben dieselben wie in Aa).

Anhang. Formulierung und Beweis des Induktionssatzes

Der hier erörterte Sachverhalt betrifft Darstellungen und Darstellungsmoduln endlicher Gruppen und ist eine für die physikalische Anwendung formulierte Erweiterung einer Aussage über imprimitive Substitutionsgruppen (vgl. SPEISER [5]).

\mathfrak{G} sei eine Gruppe endlicher Ordnung. Wir wollen sagen: „Ein Darstellungsmodul \mathfrak{m} (zur Darstellung γ) einer Untergruppe \mathfrak{U} von \mathfrak{G} induziert eine Darstellung Γ der Gruppe \mathfrak{G} “, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

1. \mathfrak{m} ist Darstellungsmodul (zur Darstellung γ) der Untergruppe $\mathfrak{U} \subseteq \mathfrak{G}$.
2. \mathfrak{m} ist Teil eines Darstellungsmoduls \mathfrak{M} von \mathfrak{G} .
3. \mathfrak{M} ist kleinster Darstellungsmodul von \mathfrak{G} , der \mathfrak{m} als Teilraum enthält.

Die zu \mathfrak{M} gehörige Darstellung von \mathfrak{G} sei mit Γ bezeichnet. Der übliche Sprachgebrauch: Der Darstellungsmodul \mathfrak{M} induziert die Darstellung Γ von \mathfrak{G} , bezeichnet den Spezialfall $\mathfrak{m} = \mathfrak{M}$.

\mathfrak{M} entsteht also aus \mathfrak{m} durch Anwendung sämtlicher Gruppenoperationen auf die Vektoren von \mathfrak{m} ; der Darstellungsmodul \mathfrak{m} von \mathfrak{U} spannt durch Induktion den Darstellungsmodul \mathfrak{M} von \mathfrak{G} auf.

Die Induktion ist transitiv in folgendem Sinne:

Seien $\mathfrak{U}, \mathfrak{U}'$ Untergruppen von \mathfrak{G} mit der Eigenschaft $\mathfrak{U} \subseteq \mathfrak{U}' \subseteq \mathfrak{G}$ und $\mathfrak{m}, \mathfrak{m}', \mathfrak{M}$ dazu gehörige Darstellungsmoduln,

so folgt aus: \mathfrak{m} von \mathfrak{U} spannt durch Induktion \mathfrak{m}' von \mathfrak{U}' auf

und: \mathfrak{m}' von \mathfrak{U}' spannt durch Induktion \mathfrak{M} von \mathfrak{G} auf

die Aussage: \mathfrak{m} von \mathfrak{U} spannt durch Induktion \mathfrak{M} von \mathfrak{G} auf.

Der Beweis der Transitivität ergibt sich unmittelbar aus der Definition der Induktion.

Entsprechend einer Zerlegung von \mathfrak{G} nach Linksnebenklassen von \mathfrak{U} ,

\mathfrak{U} $g_2 \mathfrak{U}$ $g_3 \mathfrak{U} \dots g_i \mathfrak{U}$, $i = \text{Index von } \mathfrak{U} \text{ in } \mathfrak{G}$
sind die Moduln

$$\mathfrak{m} \quad g_2 \mathfrak{m} \quad g_3 \mathfrak{m} \dots g_i \mathfrak{m} .$$

Darstellungsmoduln der Untergruppen

$$\mathfrak{U} \quad g_2 \mathfrak{U} g_2^{-1} \quad g_3 \mathfrak{U} g_3^{-1} \dots g_i \mathfrak{U} g_i^{-1} .$$

\mathfrak{M} ist der kleinste Vektorraum, der alle diese Moduln enthält:

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{m} \cup g_2 \mathfrak{m} \cup g_3 \mathfrak{m} \cup \dots \cup g_i \mathfrak{m} .$$

Ist \mathfrak{U} speziell größte Untergruppe aus \mathfrak{G} , zu der \mathfrak{m} Darstellungsmodul ist, so sind die konjugierten Untergruppen $g_k \mathfrak{U} g_k^{-1}$ größte Untergruppen zu den Darstellungsmoduln $g_k \mathfrak{m}$. Falls \mathfrak{U} außerdem echte Untergruppe von \mathfrak{G} ist, so sind die Moduln $g_k \mathfrak{m}$ paarweise nicht gleich.

Ist $n_{\mathfrak{m}}$ die Dimension von \mathfrak{m} und $n_{\mathfrak{M}}$ diejenige von \mathfrak{M} , so gilt

$$n_{\mathfrak{m}} \leq n_{\mathfrak{M}} \leq i n_{\mathfrak{m}} . \quad (7)$$

Gilt speziell $n_{\mathfrak{M}} = i n_{\mathfrak{m}}$, so nennen wir die Induktion *regulär*. Im Falle regulärer Induktion ist also kein Vektor aus irgendeinem Darstellungsmodul $g_j \mathfrak{m}$ eine Linearkombination von Vektoren der übrigen Darstellungsmoduln $g_k \mathfrak{m}$.

Wir beweisen nun den folgenden *Induktionssatz*:

Wird vom Darstellungsmodul \mathfrak{m} zur Darstellung γ von \mathfrak{U} eine Darstellung Γ von \mathfrak{G} induziert und sind

$$\gamma = \sum_q a_q \gamma_q , \quad \Gamma = \sum_l A_l \Gamma_l$$

die Zerlegungen dieser Darstellungen in irreduzible Bestandteile bezüglich \mathfrak{U} bzw. \mathfrak{G} , so gilt

$$A_l \leq \sum_q a_q c_q^{(l)} ,$$

wobei $c_q^{(l)}$ gemäß $\Gamma_l(\mathfrak{U}) = \sum_q c_q^{(l)} \gamma_q$ angibt, wie oft γ_q als Teildarstellung zur Untergruppe \mathfrak{U} in Γ_l vorkommt.

Im Falle regulärer Induktion gilt das Gleichheitszeichen.

Falls $\gamma = \gamma_q$ irreduzibel ist, lautet der Induktionssatz

$$A_l \leq c_q^{(l)} ,$$

d. h. die Darstellung Γ_l kommt in der induzierten Darstellung Γ höchstens ebenso oft vor wie γ_q als Teildarstellung von \mathfrak{U} in Γ_l enthalten ist.

Nehmen wir speziell \mathfrak{m} als irreduziblen Darstellungsmodul zur Einheitsuntergruppe (e) an, so führt die reguläre Induktion zur regulären Darstellung: Aus (7) wird $n_{\mathfrak{M}} = h_{\mathfrak{G}} = \text{Gruppenordnung von } \mathfrak{G}$, und da $A_l = c_l^{(l)} = t_l = \text{Dimension der Darstellung } \Gamma_l$, folgt die bekannte Beziehung

$$h_{\mathfrak{G}} = \sum_l t_l^2 .$$

Zum Beweis des Induktionssatzes genügt es, die Behauptung für irreduzible Darstellungen $\gamma = \gamma_q$ zu beweisen; bei reduziblem γ gilt die nachfolgende Überlegung für jeden irreduziblen Bestandteil.

Beweis: $\gamma = \gamma_q$ sei irreduzibel. Wir zerlegen einen Basisvektor $\varphi^{(q)}$ von \mathfrak{m} in Komponenten, die zu den verschiedenen Zeilen der verschiedenen irreduziblen

Darstellungen Γ_l von \mathfrak{G} gehören. Dies gelingt mit Hilfe der Projektions- und Wechseloperatoren

$$\mathcal{P}_{ij}^{(l)} = \frac{t_l}{h_{\mathfrak{G}}} \sum_{\mathfrak{G}} D_{ij}^{(l)*}(g) \mathcal{O}(g)$$

bzw.

$$\mathcal{Q}_{ij}^{(l)} = \frac{n_q}{h_{\mathfrak{U}}} \sum_{\mathfrak{U}} d_{ij}^{(l)*}(u) \mathcal{O}(u)$$

zu den (unitär angenommenen) Darstellungen Γ_l bzw. γ_q von \mathfrak{G} bzw. \mathfrak{U} . Die Matrizen $D^{(l)}(g)$ der Darstellungen Γ_l seien so gewählt, daß die $D^{(l)}(u)$ in der nach \mathfrak{U} ausreduzierten Gestalt erscheinen und die vorgegebene Darstellung γ_q von \mathfrak{U} in den ersten $c_q^{(l)}$ Kästchen längs der Hauptdiagonalen steht, wenn sie $c_q^{(l)}$ mal in Γ_l auftritt.

Mit der Zerlegung der Einheit

$$\sum_l \sum_{i=1}^{t_l} \mathcal{P}_{ii}^{(l)} = \mathcal{O}(e) = \text{Einheitsoperator}$$

ist

$$\varphi_j^{(q)} = \sum_l \sum_{i=1}^{t_l} \mathcal{P}_{ii}^{(l)} \varphi_j^{(q)}.$$

Die folgende Rechnung zeigt, daß von den t_l Komponenten zu einer Darstellung Γ_l in dieser Summe jeweils höchstens $c_q^{(l)}$ von Null verschieden sind. Mit Hilfe der Beziehungen

$$\varphi_j^{(q)} = \mathcal{Q}_{ij}^{(l)} \varphi_j^{(q)} \text{ und } \mathcal{P}_{ij}^{(l)} \mathcal{O}(g) = \sum_{k=1}^{t_l} D_{jk}^{(l)}(g) \mathcal{P}_{ik}^{(l)}$$

ergibt sich aus der letzten Gleichung

$$\varphi_j^{(q)} = \frac{n_q}{h_{\mathfrak{U}}} \sum_{l, \mathfrak{U}} \sum_{i=1}^{t_l} d_{ij}^{(l)*}(u) \mathcal{P}_{ii}^{(l)} \mathcal{O}(u) \varphi_j^{(q)} = \frac{n_q}{h_{\mathfrak{U}}} \sum_{l, \mathfrak{U}} \sum_{i, k=1}^{t_l} d_{ij}^{(l)*}(u) D_{ik}^{(l)}(u) \mathcal{P}_{ik}^{(l)} \varphi_j^{(q)}.$$

Beachten wir die oben angegebene Kästchenform der Matrizen $D^{(l)}(u)$, so folgt unter Benützung der Orthogonalitätsrelationen für die $d_{ij}^{(l)}(u)$,

$$\frac{n_q}{h_{\mathfrak{U}}} \sum_{\mathfrak{U}} d_{ii}^{(l)*}(u) d_{jk}^{(l)}(u) = \delta_{qq'} \delta_{hj} \delta_{ik},$$

hieraus schließlich die gesuchte Komponentenzerlegung:

$$\varphi_j^{(q)} = \sum_l \sum_{\nu=0}^{c_q^{(l)}-1} \mathcal{P}_{j+\nu n_q, j+\nu n_q}^{(l)} \varphi_j^{(q)};$$

dabei sind sog. leere Summen, bei denen die obere Grenze kleiner als die untere ist, wegzulassen.

$\varphi_j^{(q)}$ hat also zu einer bestimmten Darstellung Γ_l von \mathfrak{G} höchstens $c_q^{(l)}$ Komponenten $\mathcal{P}_{j+\nu n_q, j+\nu n_q}^{(l)} \varphi_j^{(q)}$ (oder weniger, falls einige dieser Ausdrücke verschwinden). Jede dieser Komponenten gehört zu einer anderen Zeile von Γ_l . Im allgemeinen, d. h. wenn $\varphi_j^{(q)}$ ein genügend allgemeiner Vektor war, wird bei Anwendung der Operationen von \mathfrak{G} auf $\varphi_j^{(q)}$ jede dieser Komponenten die Darstellung Γ_l einmal liefern. Sie kann also höchstens $c_q^{(l)}$ mal auftreten.

Die übrigen Basisvektoren $\varphi_k^{(q)}$ von \mathfrak{M} liefern bei Anwendung der Operationen von \mathfrak{G} darüber hinaus keine weiteren Darstellungen: $\varphi_k^{(q)} = \mathcal{Q}_{kj}^{(q)} \varphi_j^{(q)}$ liegt ja schon in dem durch $\varphi_j^{(q)}$ erzeugten Darstellungsmodul \mathfrak{M} von \mathfrak{G} . Damit ist der Satz bewiesen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] CLINTON, W. L., and B. RICE: J. chem. Physics **30**, 542 (1959).
- [2] JAHN, H. A., and E. TELLER: Proc. Roy. Soc. (London) A **161**, 220 (1937).
- [3] – Proc. Roy. Soc. (London) A **164**, 117 (1938).
- [4] RUCH, E.: Z. Elektrochemie **61**, 913 (1957).
- [5] SPEISER, A.: Die Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 4. Aufl. Basel u. Stuttgart: Birkhäuser 1956, S. 200.
- [6] WIGNER, E. P.: Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. New York u. London: Academic Press 1959, S. 325.

(Eingegangen am 3. Mai 1965)