Theoret. Chim. Acta (Berl.) 34, 245—250 (1974)

Eine allgemeine Charakterenformel für Multiplett-Zustände*

Gerhard Fieck und Günter Gliemann
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Regensburg

Eingegangen am 25. März 1974

A General Character Formula for Multiplet States

Starting from the symmetry group $G \times SU(2)$ for the special case of negligible spin-orbit coupling, a general character formula is derived for the m-tuplet representation, which is realized in the space of state functions of n-electron systems in fields with symmetry G. Apart from the characters of the initial representation for the single electron space function, the formula only contains the number of particles n and the multiplicity m.

Key word: Character formula, general, for multiplet states

Die Zustände von Mehrelektronensystemen in Feldern gegebener Symmetrie lassen sich nach ihrem Transformationsverhalten klassifizieren, das sie unter der Wirkung der Symmetrieoperationen zeigen. Je nachdem, ob die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wird oder nicht, sind für solche Klassifizierungen gesonderte Überlegungen erforderlich.

Die Bestimmung der Zustände bei *Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung* ist methodisch relativ unkompliziert: Man ermittelt die von den antisymmetrisierten Produkten induzierten Darstellungen der entsprechenden Doppelgruppe G' und zerlegt diese in ihre irreduziblen Bestandteile. Zur Lösung dieses Problems genügt die Kenntnis der Charaktere der Doppelgruppen-Darstellungen [1].

Bei *Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung* geht man üblicherweise nach der folgenden Methode vor: Man untersucht zunächst einzeln die Permutationseigenschaften von Bahn- und Spin-Anteil und setzt anschließend diese Anteile zu antisymmetrischen Gesamtzuständen zusammen. Für den zweiten Schritt sind zusätzlich Teile der Darstellungstheorie der Permutationsgruppen erforderlich. Auf der Basis dieser Methode haben Kotani [2] sowie Goscinski u. Öhrn [3] Charakterenformeln angegeben, die die resultierenden Multiplettzustände von Mehrelektronensystemen determinieren. Um diese Formel für bestimmte Teilchenzahlen spezifizieren zu können, benötigt man jedoch die Charaktere von Darstellungen der entsprechenden Permutationsgruppen, die von Fall zu Fall konstruiert bzw. Tabellenwerken entnommen werden müssen. – Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung von Multiplettzuständen wurde von Hansen [4] vorgeschlagen. Es beruht auf der Tatsache, daß beim Vernachlässigen der Spin-Bahn-Kopplung an die Stelle der Doppelgruppe G' die größere Symmetriegruppe

* Herrn Professor Dr. Hermann Hartmann zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

$G \times SU(2)$ tritt, wobei G die Gruppe der Raum- und $SU(2)$ die der Spin-Transformationen sind. Das Verfahren von Hansen setzt jedoch die explizite Kenntnis der Transformationseigenschaften der Einelektronenfunktionen bezüglich G, die explizite Konstruktion der antisymmetrisierten Mehrelektronenfunktionen sowie die Charakterentabellen aller jeweils auftretenden Darstellungen von $G \times SU(2)$ voraus und führt daher auch nicht auf eine allgemeine Charakterenformel.

In der hier vorgelegten Arbeit wird – ausgehend von der Gruppe $G \times SU(2)$ – eine allgemeine Formel für die Charaktere der m-tuplett-Darstellung hergeleitet, die die Zustandsfunktionen von n-Elektronensystemen in Feldern der Symmetrie G aufspannen.

Zur Herleitung der allgemeinen Charakterenformel verwenden wir einige bekannte Sätze aus der Gruppen- und Darstellungstheorie:

1. Die Klassen der Gruppe $G \times SU(2)$ sind die Produkte der Klassen von G mit denen von $SU(2)$ [5].

2. Die irreduziblen Darstellungen von $G \times SU(2)$ sind die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen von G mit denen von $SU(2)$. Entsprechend sind die zugehörigen Charaktere gewöhnliche Produkte [6].

3. Die Charaktere der irreduziblen Darstellung $D^j(SU(2))$ sind [7]

$$\chi^j(\phi) = \sin(j + \tfrac{1}{2})\, \phi / \sin \tfrac{1}{2}\phi \,, \tag{1}$$

da alle „Drehungen" um den Winkel ϕ um verschiedene Achsen in derselben Klasse liegen. Der Bereich von ϕ ist: $0 \leqq \phi \leqq 4\pi$.

4. Die Charaktere antisymmetrischer Produkte verschiedener Darstellungen (inäquivalente Elektronen) sind gleich denen gewöhnlicher Produkte. Die Charaktere antisymmetrischer n-ter Potenzen einer Darstellung (äquivalente Elektronen) sind gegeben durch [8]

$$\{\chi\}^n(C) = \Sigma(-1)^{r_1 + r_2 + \cdots + r_n - n} \frac{\chi^{r_1}(C^1) \cdot \chi^{r_2}(C^2) \ldots \chi^{r_n}(C^n)}{r_1!\, 1^{r_1} \cdot r_2!\, 2^{r_2} \ldots r_n!\, n^{r_n}} \,. \tag{2}$$

Darin ist $\chi(C)$ der Charakter der Ausgangsdarstellung für eine Klasse C. Die Summation läuft über alle Zerlegungen[1] der Zahl n:

$$n = r_1 \cdot 1 + r_2 \cdot 2 + \cdots + r_n \cdot n = \sum_{i=1}^{n} r_i \cdot i \,. \tag{3}$$

Die Beziehungen (2) und (3) lassen sich mit Hilfe des Kronecker-Symbols $\delta(i, k)$ zusammenfassen

$$\{\chi\}^n(C) = \sum_{r_1, \ldots, r_n} (-1)^n \, \delta\left(n, \sum_{i=1}^{n} i \cdot r_i\right) \prod_{k=1}^{n} (-1)^{r_k} \chi^{r_k}(C^k) / r_k!\, k^{r_k} \,. \tag{4}$$

5. Für endliche Gruppen gilt die Charakterenformel [9]

$$a(T) = \frac{1}{h} \sum_C \lambda(C)\, \chi^T(C)\, \chi(C) \,. \tag{5}$$

[1] Die Zerlegungen entsprechen den Zyklenzerlegungen (i = Zyklenlänge, r_i = Anzahl der i-Zyklen) bei der Permutation von n Objekten.

Darin gibt $a(T)$ an, wie oft die irreduzible Darstellung T [mit den Charakteren $\chi^T(C)$] in der Ausgangsdarstellung [mit den Charakteren $\chi(C)$] enthalten ist. Die Summe läuft über alle Klassen. h und $\lambda(C)$ geben die Zahl der Elemente in der Gruppe bzw. in der Klasse C an. Für kompakte kontinuierliche Gruppen gilt nach der Theorie des invarianten Integrals über Gruppen statt (5) die Integralformel [10]:

$$a(T)=\frac{1}{N}\int_V \chi^T(\alpha_1,\ldots,\alpha_r)\,\chi(\alpha_1,\ldots,\alpha_r)\,\varrho(\alpha_1,\ldots,\alpha_r)\,d\alpha_1\ldots d\alpha_r\,. \tag{6}$$

mit

$$N=\int_V \varrho(\alpha_1,\ldots,\alpha_r)\,d\alpha_1\ldots d\alpha_r\,. \tag{7}$$

Darin sind die α_i die Parameter der Gruppe, die über den topologisch beschränkten Bereich V, das „Volumen". laufen. Die Gewichtsfunktion $\varrho(\alpha_1,\ldots,\alpha_r)$ gewährleistet die Integralinvarianz. Speziell für $SU(2)$ erhält man mit Rücksicht auf (1):

$$a(j)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{4\pi}\frac{\sin\frac{1}{2}(2j+1)\,\phi}{\sin\frac{1}{2}\phi}\,\chi(\phi)\cdot\sin^2\frac{1}{2}\,\phi\cdot d\phi\,. \tag{8}$$

Die genannten Sätze sollen nun zur Behandlung von n-Elektronensystemen auf die Produktgruppe $G\times SU(2)$ angewendet werden. Wir wollen uns hier auf den Fall beschränken, daß G, die Gruppe der Raumtransformationen, eine *endliche* Gruppe ist (nichtlineare Moleküle, Kristalle bei periodischen Randbedingungen). Die nachfolgenden Überlegungen lassen sich jedoch ohne besondere Schwierigkeit auch auf Systeme übertragen, für die G kompakt kontinuierlich ist, wie z.B. $O(4)$ für wasserstoffähnliche Atome, $O(3)$ für Mehrelektronenatome sowie die Gruppen linearer Moleküle.

Ein Einelektronenzustand gehört zum Produkt

$$^2\gamma=\gamma(G)\times D^{1/2}(SU(2))\,, \tag{9}$$

wobei $\gamma(G)$ reduzibel sein kann. Gemäß Satz 1, 2 und 3 gilt für die zugehörigen Charaktere:

$$\chi(^2\gamma\,|\,C,\varphi)=\chi(\gamma\,|\,C)\sin\phi/\sin\tfrac{1}{2}\phi=\chi(\gamma\,|\,C)\cdot 2\cos\tfrac{1}{2}\phi \tag{10}$$

mit C Klasse aus G und ϕ Klasse aus $SU(2)$. Mit (2) ergeben sich daraus die Charaktere der Konfiguration $(^2\gamma)^n$ zu

$$\begin{aligned}\chi((^2\gamma)^n\,|\,C,\phi)&=\{\chi\}^n(C,\phi)\\&=(-1)^n\sum_{r_1,\ldots,r_n}\delta\left(n,\sum_{i=1}^n i\cdot r_i\right)\prod_{k=1}^n(-1)^{r_k}\chi^{r_k}(\gamma\,|\,C^k)\cdot\left(2\cos\frac{k}{2}\,\phi\right)^{r_k}\!/r_k!\,k^{r_k}\,.\end{aligned} \tag{11}$$

Wir wollen nun feststellen, wie oft ein Multiplett $^m\Gamma$ in einer Ausgangsdarstellung mit den Charakteren (11) enthalten ist. m bedeutet dabei die Spin-Multiplizität $m=2j+1$; Γ meint eine irreduzible Darstellung von G. Nach Satz 2 ist die zu $G\times SU(2)$ gehörige Charakterenformel eine Kombination aus (5) und (6):

$$a(^m\Gamma)=\frac{1}{2\pi h}\sum_C\lambda(C)\int_0^{4\pi}\chi^\Gamma(C)\,\frac{\sin\frac{1}{2}m\phi}{\sin\frac{1}{2}\phi}\,\chi((^2\gamma)^n\,|\,C,\phi)\cdot\sin^2\tfrac{1}{2}\phi\cdot d\phi\,. \tag{12}$$

Die Ausreduktion kann in Stufen bezüglich der beiden Faktorgruppen vorgenommen werden. Reduziert man zunächst bezüglich $SU(2)$ aus, so erhält man intermediär Charaktere ${}^m\chi(C)$ einer Darstellung, die bezüglich G i.a. noch reduzibel ist:

$$ {}^m\chi(C) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{4\pi} \sin\tfrac{1}{2}m\phi \cdot \chi(({}^2\gamma)^n | C, \phi) \sin\tfrac{1}{2}\phi \cdot d\phi , \tag{13} $$

$$ a({}^m\Gamma) = \frac{1}{h} \sum_C \lambda(C) \cdot \chi^\Gamma(C) \cdot {}^m\chi(C) . \tag{14} $$

Setzt man (11) in (13) ein, so erhält man

$$ \begin{aligned} {}^m\chi(C) = \frac{1}{2\pi} (-1)^n \sum_{r_1,\ldots,r_n} \delta\left(n, \sum_{i=1}^n i \cdot r_i\right) \prod_{k=1}^n (-1)^{r_k} \frac{\chi^{r_k}(\gamma | C^k)}{r_k!\, k^{r_k}} \\ \cdot \int_0^{4\pi} \sin\tfrac{1}{2}m\varphi \cdot \left(2\cos\frac{k}{2}\phi\right)^{r_k} \cdot \sin\tfrac{1}{2}\phi \cdot d\phi , \end{aligned} \tag{15} $$

bzw.

$$ {}^m\chi(C) = \sum_{r_1,\ldots,r_n} A^{n,m}_{r_1,\ldots,r_n} \chi^{r_1}(\gamma | C^1) \cdot \chi^{r_2}(\gamma | C^2) \ldots \chi^{r_n}(\gamma | C^n) \tag{16} $$

mit der Abkürzung

$$ \begin{aligned} A^{n,m}_{r_1,\ldots,r_n} = \frac{1}{2\pi} (-1)^n \delta\left(n, \sum_{i=1}^n i \cdot r_i\right) \prod_{k=1}^n \frac{(-1)^{r_k}}{r_k!\, k^{r_k}} \int_0^{4\pi} \sin\frac{m}{2}\phi \\ \cdot \sin\frac{1}{2}\phi \left(2\cos\frac{k}{2}\phi\right)^{r_k} d\phi . \end{aligned} \tag{17} $$

${}^m\chi(C)$ ist somit durch die Charaktere $\chi(\gamma | C)$, die Teilchenzahl n und die Multiplizität m ausgedrückt. Wie im Anhang gezeigt wird, führt die Integration in (17) auf

$$ \begin{aligned} A^{n,m}_{r_1,\ldots,r_n} = (-1)^{n-1} \cdot \frac{1}{2} \cdot \delta\left(n, \sum_{i=1}^n i \cdot r_i\right) \prod_{k=1}^n (-1)^{r_k} (r_k!\, k^{r_k})^{-1} \sum_{q_1=0}^{r_1} \cdots \sum_{q_n=0}^{r_n} \\ \cdot \binom{r_1}{q_1} \cdots \binom{r_n}{q_n} \cdot \left[\delta\left(n+m+1, 2\sum_{l=1}^n l q_l\right) - \delta\left(n-m+1, 2\sum_{l=1}^n l q_l\right) \right. \\ \left. - \delta\left(n+m-1, 2\sum_{l=1}^n l q_l\right) + \delta\left(n-m-1, 2\sum_{l=1}^n l q_l\right)\right] . \end{aligned} \tag{18} $$

(16) zusammen mit (18) ist die gesuchte Charakterenformel. Die Koeffizienten (18) hängen allein von der Elektronenzahl n und der Multiplizität m ab. Die Symmetriegruppe G geht nur in die Charaktere der Formel (16) ein. Aus den Kroneckersymbolen ergibt sich sofort, daß bei gerader Teilchenzahl die Multiplizität ungerade sein muß und *vice versa*. Weiterhin muß $m \leqq n+1$ sein.

Der Charakter des Einselements e gestattet es in einfacher Weise festzustellen, ob eine bestimmte Multiplizität überhaupt auftritt. Da $\chi(e)$ gleich der Dimension d der Darstellung ist, ergibt sich aus (16) sofort

$$ {}^m\chi(e) = \sum_{r_1,\ldots,r_n} A^{n,m}_{r_1,\ldots,r_n} \cdot d^{\sum_{k=1}^n r_k} . \tag{19} $$

Für nicht zulässige Multiplizität liefert (19): ${}^m\chi(e)=0$.

Als Beispiel geben wir die Ergebnisse für $n=4$ an[2]. Berechnet man nach (18) die Koeffizienten $A^{4,m}_{r_1,r_2,r_3,r_4}$ und setzt diese in (16) ein, so erhält man:

Singulett:

$$^1\chi(C)=-\tfrac{1}{3}\chi(\gamma|C^3)\,\chi(\gamma|C)+\tfrac{1}{4}\chi^2(\gamma|C^2)+\tfrac{1}{12}\chi^4(\gamma|C)\,.$$

Triplett:

$$^3\chi(C)=\tfrac{1}{4}\chi(\gamma|C^4)-\tfrac{1}{8}\chi^2(\gamma|C^2)-\tfrac{1}{4}\chi(\gamma|C^2)\,\chi^2(\gamma|C)+\tfrac{1}{8}\chi^4(\gamma|C)\,.$$

Quintett:

$$^5\chi(C)=-\tfrac{1}{4}\chi(\gamma|C^4)+\tfrac{1}{3}\chi(\gamma|C^3)\,\chi(\gamma|C)-\tfrac{1}{4}\chi(\gamma|C^2)\,\chi^2(\gamma|C)$$

$$+\tfrac{1}{8}\chi^2(\gamma|C^2)+\tfrac{1}{24}\chi^4(\gamma|C)\,.$$

Nach (19) ergibt sich hieraus beispielsweise sofort, daß in O_h-Symmetrie die Konfiguration $(t_{2g})^4$ keine Quintetts zuläßt (vgl. [11]):

$$^5\chi(e)=-\tfrac{1}{4}\cdot 3+\tfrac{1}{3}\cdot 3^2-\tfrac{1}{4}\cdot 3^3+\tfrac{1}{8}\cdot 3^2+\tfrac{1}{24}\cdot 3^4=0\,.$$

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung ihrer Arbeiten.

Anhang

Um das Integral in (17) allgemein zu berechnen, gehen wir zur Exponentialfunktion über und machen einige Umformungen

$$\begin{aligned}\left(2\cos\frac{k}{2}\phi\right)^{r_k}&=\left[\exp\frac{ik}{2}\phi+\exp\left(-\frac{ik}{2}\phi\right)\right]^{r_k}\\&=\exp\frac{ikr_k}{2}\phi\,[1+\exp(-ik\phi)]^{r_k}\\&=\exp\frac{ikr_k}{2}\phi\sum_{q_k=0}^{r_k}\binom{r_k}{q_k}\exp(-ikq_k\phi)\,.\end{aligned}$$

Mit Rücksicht auf (3) wird damit

$$\prod_{k=1}^{n}\left(2\cos\frac{k}{2}\phi\right)^{r_k}=\exp\frac{in}{2}\phi\sum_{q_1=0}^{r_1}\cdots\sum_{q_n=0}^{r_n}\binom{r_1}{q_1}\cdots\binom{r_n}{q_n}\exp\left(-i\phi\sum_{l=1}^{n}lq_l\right). \tag{A-1}$$

Der andere Faktor im Integranden ist

$$\begin{aligned}\sin\frac{m}{2}\phi\cdot\sin\frac{1}{2}\phi=-\frac{1}{4}\Bigg[&\exp\left(\frac{m+1}{2}i\phi\right)-\exp\left(-\frac{m-1}{2}i\phi\right)-\exp\left(\frac{m-1}{2}i\phi\right)\\&+\exp\left(-\frac{m+1}{2}i\phi\right)\Bigg].\end{aligned} \tag{A-2}$$

[2] Im Beispiel 3 von [3], in dem ebenfalls dieser Fall diskutiert wird, befindet sich ein Irrtum, der offenbar durch Vertauschen von Zeilen und Spalten in Young-Diagrammen entstanden ist.

Mit (A-1) und (A-2) erhält man also 4 Integrale der Form

$$\int_0^{4\pi} \exp i\phi\left(\frac{n}{2} - \sum_{l=1}^{n} lq_l + s\right) d\phi = 4\pi\delta\left(\frac{n}{2} + s, \sum_{l=1}^{n} lq_l\right) \tag{A-3}$$

mit $s = \frac{m+1}{2}, -\frac{m-1}{2}, \frac{m-1}{2}$ bzw. $-\frac{m+1}{2}$. In (A-3) wurde davon Gebrauch gemacht, daß $n - 2\sum_l lq_l + 2s$ stets eine ganze Zahl ist. Mit (A-1, 2, 3) ergibt sich für das Integral in (17)

$$\begin{aligned}\int_0^{4\pi} \sin\frac{m}{2}\phi \cdot \sin\frac{1}{2}\phi \prod_{k=1}^{n}\left(2\cos\frac{k}{2}\phi\right)^{r_k} d\phi = -\pi \sum_{q_1,\ldots,q_n} \binom{r_1}{q_1}\cdots\binom{r_n}{q_n} \\ \cdot\left[\delta\left(\frac{n}{2} + \frac{m+1}{2}, \sum_{l=1}^{n} lq_l\right) - \delta\left(\frac{n}{2} - \frac{m-1}{2}, \sum_{l=1}^{n} lq_l\right) - \delta\left(\frac{n}{2} + \frac{m-1}{2}, \sum_{l=1}^{n} lq_l\right)\right. \\ \left. + \delta\left(\frac{n}{2} - \frac{m+1}{2}, \sum_{l=1}^{n} lq_l\right)\right].\end{aligned} \tag{A-4}$$

Die Summation kann für alle q_μ bis n laufen, da Glieder mit Binomialkoeffizienten $q_\mu > r_\mu$ keinen Beitrag liefern.

Literatur

1. Vgl. Schlußbemerkung in Ref. [2]
2. Kotani, M.: J. Phys. Soc. Japan **19**, 2150 (1964)
3. Goscinski, O., Öhrn, Y.: Int. J. Quantum Chem. **2**, 845 (1968)
4. Hansen, K. H.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **1**, 159 (1963)
5. Lomont, J. S.: Application of finite groups, Seite 28. New York 1959
6. Vgl. Ref. [5], Seite 70
7. Vgl. Ref. [5], Seite 149
8. Ljubarski, G. J.: Anwendungen der Gruppentheorie in der Physik, Seite 66. Berlin 1962
9. Vgl. Ref. [5], Seite 58
10. a) Vgl. Ref. [5], Seite 149 [Normierungsfehler in Formel (11)]
    b) W. I. Smirnow: Lehrgang der höheren Mathematik III/1, Seite 66. Berlin 1971
    c) M. Hamermesh: Group theory, Seite 313. Reading (Mass.) 1962
11. Griffith, J. S.: The theory of transition-metal ions, Appendix 2, Table A 25. Cambridge 1964

Prof. Dr. G. Gliemann
Fachbereich Chemie
Universität Regensburg
D-8400 Regensburg
Universitätsstraße 31
Bundesrepublik Deutschland