

- ⁶ N. K. SANYAL, H. S. SINGH, A. N. PANDEY and B. P. SINGH, Ind. J. Pure and Appl. Phys. **8**, 72 [1970].
⁷ D. V. R. A. RAO and D. K. RAI, Ind. J. Pure and Appl. Phys. **7**, 277 [1969].
⁸ G. M. BEGUN, C. R. BOSTON, G. TORSI, and G. MAMANTOV, Inorg. Chem. **10**, 886 [1971].
⁹ R. J. H. CLARK and C. J. WILLIS, J. Chem. Soc. A, 838 [1971].
¹⁰ R. S. McDOWELL and M. GOLDBLATT, Inorg. Chem. **10**, 625 [1971].
¹¹ R. S. RAM and S. N. THAKUR, Ind. J. Pure and Appl. Phys. **9**, 34 [1971].
¹² E. B. WILSON, Jr., J. C. DECIUS, and D. C. CROSS, Molecular Vibrations, Mc Graw-Hill, New York 1955.
¹³ P. THIRUGNANASAMBANDAM, Proceedings of the Seminar on Raman and Infrared Spectroscopy, University of Kerala (India) 174 [1964].
¹⁴ P. THIRUGNANASAMBANDAM and G. J. SRINIVASAN, J. Chem. Phys. **50**, 2467 [1969].
¹⁵ E. W. ANDREWS and R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc. London **64A**, 481 [1951].
¹⁶ J. W. LINNETT and D. F. HEATH, Trans. Faraday Soc. **48**, 592 [1952].
¹⁷ J. L. DUNCAN, J. Mol. Spectroscopy **18**, 62 [1965].

Die Bestimmung der Terme äquivalenter Elektronen bei LS-Kopplung

HEINZ KLEINDIENST

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1216—1221 [1972]; eingegangen am 22. April 1972)

Determination of Terms for LS-coupled Equivalent Electrons

In this paper a simple method for the determination of all antisymmetric terms allowed according to Pauli principle is presented. Using group theory it allows to evaluate the terms for all electronic configurations of the type l^r with $l \leq 3$.

1. Die Schrödinger-Gleichung

Bei Vernachlässigung der Kernbewegung lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Atom mit N Elektronen

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

mit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \Delta_k - \sum_{k=1}^N \frac{Z e^2}{r_k} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}}^N \frac{e^2}{r_{ik}} \quad *$$

Die Lösungen (Spin-Bahn-Funktionen) von (1) ergeben sich im Falle von LS-Kopplung als Produkte aus einem ortsabhängigen und einem spinabhängigen Teil zu

$$\Psi(r, \sigma) = \psi(r) \chi(\sigma),$$

wobei r für die Gesamtheit der Ortsvariablen und σ für die der Spinvariablen steht. Da H die Spinvariablen nicht enthält, sind durch Gl. (1) nur die Ortsfunktionen $\psi(r)$ bestimmt. Die Spinfunktionen $\chi(\sigma)$ ergeben sich durch die Folgerungen aus dem Stern-Gerlach-Versuch (s. Abschnitt 3).

Sonderdruckanforderungen an Dr. HEINZ KLEINDIENST, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf, Gelände d. Fa. Henkel, Gebäude Z 10, Bonner Straße.

Zur Klassifizierung der Eigenfunktionen von H werden sowohl die Symmetrieeigenschaften der Bahn- wie die der Spinfunktionen benötigt, denn nach dem Pauli-Prinzip sind nur solche Lösungen zulässig, die bei gleichzeitiger Vertauschung von Orts- und Spinvariablen zweier Teilchen antisymmetrisch sind. Die gruppentheoretische Charakterisierung der Eigenfunktionen von H erfolgt nun in der Weise, daß man zunächst die Untersuchungen für die Orts- bzw. Spinfunktionen getrennt durchführt und nachträglich das Pauli-Prinzip berücksichtigt.

2. Symmetrieeigenschaften der Ortsfunktionen

Zur Klassifizierung der spinfreien Eigenfunktionen von H dienen die IR's (irreduzible Darstellungen) der Symmetriegruppe

$$G_H = O_3^+ \times S_N$$

des Operators H . Dabei bedeuten O_3^+ die dreidimensionale Drehgruppe, S_N die Permutationsgruppe von N Elementen und $O_3^+ \times S_N$ das direkte Produkt aus beiden.

* Bezüglich der Bezeichnungen vgl. ¹; bezüglich der Festlegung des Definitionsbereiches D_H von H siehe ².



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Jede IR $\Gamma_{ij}^{(L)}$ des direkten Produktes $G_H = O_3^+ \times S_N$ läßt sich darstellen als

$$\Gamma_{ij}^{(L)} = D_i \times [\lambda]_j, \quad (2)$$

wobei D_i eine IR der O_3^+ und $[\lambda]_j$ eine IR der S_N ist. Definitionsgemäß gilt für den Bahndrehimpuls L

$$L = \dim D_i = 2i + 1. \quad (3)$$

Somit läßt sich jede IR eindeutig durch L und durch das zugehörige Youngsche Tableau $[\lambda]_j$ charakterisieren. Wegen (2) läßt sich jede Darstellung von G_H in ausreduzierter Form schreiben als

$$\Gamma^{(L)} = \sum \Gamma_{ij}^{(L)} = \sum D_i \times [\lambda]_j,$$

wobei D_i eine in $\Gamma^{(L)}$ vorkommende IR der O_3^+ und $[\lambda]_j$ eine in $\Gamma^{(L)}$ vorkommende IR der S_N ist; wenn man $\Gamma^{(L)}$ einmal als Darstellung von O_3^+ und das andere Mal als Darstellung von S_N auffaßt. Aber nicht jedes mögliche direkte Produkt $D_i \times [\lambda]_j$ aus einer in $\Gamma^{(L)}$ enthaltenen IR D_i von O_3^+ und einer in $\Gamma^{(L)}$ enthaltenen IR $[\lambda]_j$ von S_N kommt tatsächlich als IR bezüglich $O_3^+ \times S_N$ in $\Gamma^{(L)}$ vor. Vielmehr besteht das Problem gerade darin, die entsprechenden Paare ($D_i, [\lambda]_j$) anzugeben, so daß

$$\Gamma_j^{(L)} = D_j \times [\lambda]_j$$

eine in $\Gamma^{(L)}$ enthaltene IR ist.

Die Bestimmung der IR's von G_H erfolgt nun in der Weise, daß man zunächst von einer Obergruppe von G_H , nämlich der Symmetriegruppe

$$G_{H_0} = \underbrace{O_3^+ \times \dots \times O_3^+}_{N \text{ Faktoren}} \times S_N$$

eines Operators H_0 ausgeht und dann die Zerlegung der Darstellungen von G_{H_0} in IR's bezüglich der Gruppe $G_H = G_{H_1}$ vornimmt. Die erwähnten Operatoren H_0 und H_1 erhält man durch Zerlegung des Hamilton-Operators H in zwei Bestandteile, nämlich

$$H = H_0 + H_1$$

mit

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \Delta_k - e \sum_{k=1}^N V(r_k)$$

und

$$H_1 = -\sum_{k=1}^N \left(\frac{e^2 Z}{r_k} - e V(r_k) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}}^N \frac{e^2}{r_{ik}},$$

wobei das sogen. Abschirmpotential $\sum_{k=1}^N V(r_k)$ so gewählt sei, daß die durch das Coulomb-Potential be-

wirkte zufällige Entartung aufgehoben wird.

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen von H_0 lassen sich durch Separation direkt bestimmen. Jeder zu dem Eigenwert $E_{n_1 l_1 \dots n_N l_N}^{(0)}$ gehörende oder damit äquivalent durch die zugehörige Elektronenkonfiguration

$$\prod_{i=1}^N (n_i l_i)^{p_i}, \quad \sum_{i=1}^N p_i = N \quad (4)$$

charakterisierte Zustand $\psi^{(0)} = \psi_{n_1 l_1 m_1 \dots n_N l_N m_N}^{(0)}$ ergibt sich somit als Produkt von Einelektronenfunktionen zu

$$\psi^{(0)}(r) = \prod \psi_{n_i l_i m_i}(r_i) \quad (5)$$

Dabei sind die $\psi_{n_i l_i m_i}$ ($m_i = -l_i, \dots, l_i$) Lösungen der Einelektronengleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - e V(r_i) \right) \psi = \varepsilon_{n_i l_i} \psi$$

zum $(2l_i + 1)$ -fachen entarteten Eigenwert $\varepsilon_{n_i l_i}$ und lassen sich darstellen als

$$\psi_{n_i l_i m_i}(r_i) = R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_i}(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (6)$$

($R_{n_i l_i}$ Radialanteil, $Y_{l_i m_i}$ Kugelfunktion).

Die zur Elektronenkonfiguration (4) gehörenden Eigenfunktionen $\psi^{(0)}$ bilden wegen der $\sum (2l_i + 1)$ -fachen Entartung des Eigenwertes $E^{(0)} = \sum \varepsilon_{n_i l_i}$ eine $\sum (2l_i + 1)$ -dimensionale Basis einer bezüglich G_{H_0} IR $\Gamma^{(L)}$. Diese Darstellung erweist sich aber bezüglich der Gruppe $G_H = O_3^+ \times S_N$ für $N > 1$ als reduzibel, und deren irreduziblen Bestandteile liefern gerade die gesuchten IR's $\Gamma_j^{(L)}$.

Wie in Abschnitt 4 gezeigt wird, genügt es, sich auf solche Elektronenkonfigurationen zu beschränken, die außerhalb geschlossener Schalen nur äquivalente Elektronen enthalten, d. h. von der Form $[R](n l)^r$ sind, wobei $[R]$ zur Abkürzung für die geschlossenen Schalen steht. Für das Periodensystem kommen nur Konfigurationen mit $1 \leqq n \leqq 7$, $0 \leqq l \leqq 3$ in Frage. Da geschlossene Schalen stets rotationssymmetrisch sind und die Symmetrieeigenschaften der $\psi^{(0)}$ wegen (7) nicht von den Hauptquantenzahlen n_1, \dots, n_N abhängen, kann eine Elektronenkonfiguration mit r äquivalenten Elektronen kurz als l^r charakterisiert werden. Für $l=1$ spricht man von p^r , für $l=2$ von d^r und für $l=3$ von f^r Konfigurationen. Da die Konfiguration l^r mit $2(2l+1)$ Elektronen abgeschlossen ist, ist $r \leqq 2(2l+1)$. Es genügt aber, sich sogar auf $r \leqq 2l+1$, d. h. auf höchstens halbgefüllte Schalen zu beschränken, da l^r und $l^{2(2l+1)-r}$ dieselben Terme liefern.

Nach (5) liefert jede Elektronenkonfiguration l^r eine $(2l+1)^r$ -dim. Darstellung $\Gamma^{(L)}$ der Gruppe G_{H_0} , wobei die

$$\psi_{m_1 \dots m_r}^{(0)} = \psi_{m_1}(1) \dots \psi_{m_r}(r), \quad m_i = -l, \dots, l \quad (7)$$

als Basis für $\Gamma^{(L)}$ dienen. Die Zerlegung von $\Gamma^{(L)}$ in IR's bezüglich G_H erfolgt über die IR's ${}^2[2l+1][\lambda]_j$ der Gruppe $SU(2l+1)$, wobei $SU(n)$ die Gruppe der unimodularen n, n -Matrizen ist. Faßt man nämlich die Einelektronenfunktion ψ_l auf als Vektor in einem $(2l+1)$ -dim. Vektorraum über den komplexen Zahlen, der durch die Basisvektoren

$$\psi_{l, m_\nu}(m_\nu = -l, \dots, l)$$

aufgespannt ist, so ist $\Gamma^{(L)}$ nicht nur eine Darstellung von G_{H_0} , sondern auch eine Darstellung der Gruppe $SU(2l+1) \times S_r$.

Wie in ³ und ⁴ gezeigt, enthalten die in $\Gamma^{(L)}$ vorkommenden IR's ${}^2[2l+1][\lambda]_j \times [\lambda]_j$ der Gruppe $SU(2l+1) \times S_r$ sämtliche in $\Gamma^{(L)}$ vorkommende IR's $\Gamma_j^{(L)} = D_j \times [\lambda]_j$ der Gruppe G_H und nur diese.

3. Das Symmetrieverhalten der Spinfunktionen

Die Interpretation des Stern-Gerlach-Versuchs verlangt, daß man dem Elektron außer den drei Raumkoordinaten noch eine weitere, die sogen. Spinvariable σ , zuordnen muß. Bezüglich σ ergeben sich aus dem Versuchsergebnis und den Prinzipien der Quantenmechanik drei Folgerungen, nämlich

(1) Die Spinvariable nimmt – in \hbar Einheiten – in jeder festen, sonst aber beliebigen, etwa durch z bezeichneten Raumrichtung nur den Wert $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ an.

(2) Der Definitionsbereich des zugehörigen selbstadjungierten Operators S_z ist ein zweidimensionaler Vektorraum über den komplexen Zahlen, der durch die zu den Eigenwerten $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ von S_z gehörenden Eigenfunktionen α und β aufgespannt wird.

(3) S_z besitzt keine weiteren Eigenwerte und Eigenfunktionen.

Auf Grund dieser Folgerung zeigen die reinen Einelektronenspinfunktionen α und β ein gänzlich anderes Transformationsverhalten gegenüber Drehungen als die Einelektronenfunktionen $\psi_{l, m_\nu}^{(0)}$. Während letztere sich bezüglich O_3^+ nach D_l transformieren, wird jede Spinfunktion χ des durch α und β aufgespannten zweidimensionalen Spinraums nach der IR $D_{1/2}$ transformiert. Analog zu den Ortsfunk-

tionen liefert der zu der Elektronenkonfiguration l^r gehörende 2^r -dim. Spinraum eine bezüglich G_{H_0} irreduzible 2^r -dim. Darstellung $\Gamma^{(S)}$. Gleichzeitig ist $\Gamma^{(S)}$ auch eine Darstellung der Gruppe $SU(2) \times S_r$, da die Darstellung $D_{1/2}$ ebenfalls eine Darstellung der Gruppe $SU(2)$ ist. Wie bei den Ortsfunktionen erfolgt die Zerlegung der in $\Gamma^{(S)}$ enthaltenen IR's

$$D_k^{(S)} = D_k \times [\lambda]_k$$

der Gruppe $G_H = O_3^+ \times S_r$ über die in $\Gamma^{(S)}$ vorkommenden IR's ${}^2[\lambda]_k \times [\lambda]_k$ der Gruppe $SU(2) \times S_r$. Die Charakterisierung der $D_k^{(S)}$ erfolgt durch den Spin S bzw. durch die Multiplizität $2S+1$ mit

$$2S+1 = \dim D_k \quad (8)$$

und das Youngsche Tableau $[\lambda]_k$.

4. Termbestimmung

Die Bestimmung der nach dem Pauli-Prinzip zulässigen Terme wird bislang mit Hilfe des Slater-Verfahrens ⁵ oder der Youngschen Tableaux ⁶ durchgeführt. Während das Slater-Verfahren ohne gruppentheoretische Hilfsmittel auskommt, wird bei Benutzung der Youngschen Tableaux die Zerlegung der IR's der unimodularen Gruppe $SU(n)$ bezüglich der symplektischen Gruppe $Sp(n)$ benötigt. Das nachstehende Verfahren kommt ohne die eben erwähnte Zerlegung aus und erweist sich als bedeutend handlicher als das elementare, aber namentlich für d^r und f^r Konfigurationen wegen der hohen Entartung sehr mühsame Slater-Verfahren.

Ohne Berücksichtigung des Pauli-Prinzips ist die Bestimmung der Terme mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Entwicklung für das direkte Produkt zweier IR's D_j und $D_{j'}$ der O_3^+

$$D_j \times D_{j'} = \sum_{L=|j-j'|}^{j+j'} D_L \quad (9)$$

sofort möglich, was die Rechtfertigung für die in Abschnitt 2 gemachte Einschränkung auf äquivalente Elektronenkonfigurationen gibt. Man hat nur die Darstellungen $\Gamma^{(L)}$ und $\Gamma^{(S)}$ jeweils mit Hilfe von (9) bezüglich O_3^+ auszureduzieren und erhält die gesuchten Terme als alle nur möglichen direkten Produkte aus je einer IR von $\Gamma^{(L)}$ mit einer IR von $\Gamma^{(S)}$. Diese Terme lassen sich durch den zugehörigen Bahndrehimpuls L und den Spin S in der bekannten Weise durch ${}^2S+1L$ klassifizieren, ohne daß man von den IR's der Permutationsgruppe S_r überhaupt

Gebrauch machen muß. Nach dem Pauli-Prinzip sind aber nicht alle sich so ergebende Terme zulässig, sondern nur solche, deren Eigenfunktionen sämtlich antisymmetrisch bezüglich Vertauschung zweier Teilchen sind, kurz als antisymmetrische Terme bezeichnet. Letzteres ist äquivalent damit, daß das direkte Produkt $[\lambda]_j \times [\lambda]_k$ die antisymmetrische Darstellung $[1']$ von S_r enthält. Wie man zeigen kann, ist die antisymmetrische Darstellung $[1']$ im direkten Produkt $[\lambda]_j \times [\lambda]_k$ zweier IR's der S_r genau dann, und zwar genau einmal enthalten, wenn die Youngschen Tableaux $[\lambda]_j$ und $[\lambda]_k$ zueinander assoziiert sind, d. h. durch Vertauschung von Zeilen und Spalten auseinander hervorgehen.

Die Bestimmung der nach dem Pauli-Prinzip zulässigen antisymmetrischen Terme ist somit auf folgende Probleme zurückgeführt:

(1) Bestimmung der in $\Gamma^{(S)}$ bzw. in $\Gamma^{(L)}$ vorkommenden IR's

$${}^2[\lambda]_k \times {}^2[\lambda]_k \text{ bzw. } {}^{2l+1}[\lambda]_j \times {}^2[\lambda]_j,$$

(2) Ausreduktion der Darstellungen ${}^2[\lambda]_k$ und ${}^{2l+1}[\lambda]_j$ bezüglich der Drehgruppe O_3^+ ,

(3) Auswahl der antisymmetrischen Terme.

Durch folgende Sätze wird (1) gewährleistet.

Satz 1: Es ist

$$\Gamma^{(S)} = \sum_k {}^2[\lambda]_k \times {}^2[\lambda]_k,$$

wobei die Summation über alle IR's der Permutationsgruppe S_r erfolgt, deren Youngsche Tableaux höchstens zwei Zeilen enthalten.

Satz 2: Es ist

$$\Gamma^{(L)} = \sum_j {}^{2l+1}[\lambda]_j \times {}^2[\lambda]_j,$$

wobei die Summation über alle IR's der Permutationsgruppe S_r erfolgt.

Auf Grund von Satz 1 sind in $\Gamma^{(S)}$ nur IR's der S_r vom Typ $[\lambda_1 \lambda_2]$ mit $\lambda_1 \geqq \lambda_2 \geqq 0$ und $\lambda_1 + \lambda_2 = r$ enthalten.

Nach dem Pauli-Prinzip ergibt sich damit, daß von den in $\Gamma^{(L)}$ vorkommenden $[\lambda]_j$ nur solche berücksichtigt zu werden brauchen, die höchstens zwei Spalten haben, da nämlich $[2^{\lambda_2} 1^{\lambda_1 - \lambda_2}]$ die zu $[\lambda_1 \lambda_2]$ assoziierte Darstellung von S_r ist.

Das noch ausstehende Problem (2) ist somit auf die Ausreduktion – bezüglich der O_3^+ –

- (a) der Spindarstellung ${}^2[\lambda_1 \lambda_2]$,
- (b) der Ortsdarstellung ${}^{2l+1}[2^{\lambda_2} 1^{\lambda_1 - \lambda_2}]$

zurückgeführt, oder anders ausgedrückt, auf die Bestimmung des Spins S aus ${}^2[\lambda_1 \lambda_2]$ und des Bahndrehimpulses L aus ${}^{2l+1}[2^{\lambda_2} 1^{\lambda_1 - \lambda_2}]$.

Die Lösung von (a) lautet⁷:

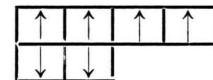
Satz 3: Für die Zerlegung der IR ${}^2[\lambda_1 \lambda_2]$ von $SU(2)$ in IR's von O_3^+ gilt

$${}^2[\lambda_1 \lambda_2] = D_{\frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)}.$$

Nach (8) folgt damit für den Spin S , daß

$$S = \frac{1}{2} (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (10)$$

ist. Anschaulich kann das Ergebnis sofort aus der einzigen möglichen Verteilung der Spins der $r = \lambda_1 + \lambda_2$ Elektronen auf die r Zellen des Youngschen Tableau $[\lambda_1 \lambda_2]$ erhalten werden; z. B. liefert [42] den Spin $S = 1$, wie man der Abbildung



direkt entnimmt. Aus $r = \lambda_1 + \lambda_2$ und $S = \frac{1}{2} (\lambda_1 - \lambda_2)$ folgt

$\lambda_1 = \frac{1}{2}r + S$, $\lambda_2 = \frac{1}{2}r - S$, und damit ist das zu $[\lambda_1 \lambda_2] = [\frac{1}{2}r + S, \frac{1}{2}r - S]$ assoziierte Youngsche Tableau

$$[2^{\lambda_2} 1^{\lambda_1 - \lambda_2}] = [2^{\frac{1}{2}r - S}, 1^{\frac{1}{2}r + S}].$$

Die Lösung von (b) ist schwieriger und erfolgte bislang über die eingangs erwähnten IR's der symplektischen Gruppe $Sp(2l+1)$. Das folgende Verfahren kommt für $l \leqq 3$ ohne diese aus.

Mit Hilfe des Kalküls der sogen. äußeren Produkte (Symbol \otimes) läßt sich jede IR von $SU(n)$, $n = 2l+1$, vom Typ ${}^n[2^p 1^q]$ mit $p \geqq 1$, $2p + q = r$, in äußere Produkte aus antisymmetrischen Darstellungen in der folgenden Weise zerlegen:

$${}^n[2^p 1^q] = {}^n[1^{p+q}] \otimes {}^n[1^p] - {}^n[1^{p+q+1}] \otimes {}^n[1^{p-1}]. \quad (11)$$

So gilt z. B. für ${}^n[2^2 1^2]$

$$\begin{array}{c} {}^n[2^2 1^2] = {}^n\begin{array}{|c|c|}\hline \square & \square \\ \square & \square \\ \hline \end{array} \otimes {}^n\begin{array}{|c|}\hline \square \\ \square \\ \hline \end{array} - {}^n\begin{array}{|c|c|}\hline \square & \square \\ \square & \square \\ \hline \end{array} \otimes {}^n\begin{array}{|c|}\hline \square \\ \square \\ \hline \end{array} \end{array}$$

Auf Grund von (11) ist die Reduktion bezüglich O_3^+ von ${}^n[2^p 1^q]$ auf die von ${}^n[1^k]$, $k = 1, 2, \dots$, zurückgeführt. Ist

$${}^n[1^k] = \sum D_j \quad (12)$$

bekannt, so hat man (12) in (11) einzusetzen und die Kronecker-Produkte $D_i \times D_{j'}$ nach (9) auszureduzieren. Berücksichtigt man weiterhin die allgemein für die IR's der $SU(n)$ geltende Relation

$${}^n[1^{n-r}] = {}^n[1^r], \quad n = 2l+1, \quad (13)$$

so genügt es, wegen $r \leq 2l+1$ und $l \leq 3$ die Zerlegung von drei antisymmetrischen Darstellungen der $SU(2l+1)$, nämlich

$$\begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \end{array}, \quad \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array}, \quad \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array}$$

in IR's D_j der O_3^+ zu kennen. Der folgende Satz leistet letzteres.

Satz 4: Es gilt für alle ganzzahligen $l \geq 1$

$$(1) \quad \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \end{array} = D_l,$$

$$(2) \quad \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array} = \sum_{j=0}^{l-1} D_{2j+1},$$

$$(3) \quad \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array} = \sum_{r=0}^{l-1} \sum_{j=0}^{2r} (-1)^j (D_j \times D_r).$$

Den Beweis von (1) und (2) findet man in ⁸, so daß nur (3) zu beweisen bleibt.

Dazu wird zunächst gezeigt, daß die Darstellungen ${}^{2l+1}[3]$ und ${}^{2l+3}[1^3]$ dieselben IR's der O_3^+ enthalten; kurz bezüglich O_3^+ gilt

$$\begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array} = \begin{array}{c} 2l+3 \\ \square \quad \square \end{array}. \quad (14)$$

Der Nachweis von (3) aus Satz 4 erfolgt mit Hilfe des Slater-Verfahrens in der in ⁹ beschriebenen Weise. Danach bilden

(a) die

$$\psi_{m_1 m_2 m_3}^{(0)} = \psi_{m_1} \psi_{m_2} \psi_{m_3}$$

aus (7) für

$$m_1 > m_2 > m_3, \quad m_i = -(l+1), \dots, (l+1)$$

eine Basis von ${}^{2l+3}[1^3]$

(b) die

$$\psi_{k_1 k_2 k_3}^{(0)} = \psi_{k_1} \psi_{k_2} \psi_{k_3}$$

für

$$k_1 \geq k_2 \geq k_3, \quad k_i = -l, \dots, l$$

eine Basis von ${}^{2l+1}[3]$.

Aus kombinatorischen Überlegungen folgt sofort

$$\dim {}^{2l+1} \begin{array}{c} \square \quad \square \quad \square \end{array} = \binom{2l+3}{3} = \dim {}^{2l+3} \begin{array}{c} \square \quad \square \end{array}.$$

Die Abbildung τ der k -Tripel auf die m -Tripel mit $(m_1, m_2, m_3) = \tau(k_1, k_2, k_3) = (k_1 + 1, k_2, k_3 - 1)$ (15) ist bijektiv, und wegen (15) gilt $\sum_{i=1}^3 m_i = \sum_{i=1}^3 k_i$, woraus nach der in ⁹ angegebenen Methode folgt, daß ${}^{2l+1}[3]$ und ${}^{2l+3}[1^3]$ dieselbe Zerlegung bezüglich der O_3^+ besitzen.

Nach den Regeln für äußere Produkte gilt:

$$\begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array} \otimes \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \end{array} = \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array} + \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array}$$

$$\begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array} \otimes \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \end{array} = \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array} + \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array}.$$

Daraus folgt

$$\begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array} - \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \end{array} = \left(\begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array} - \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array} \right) \otimes \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \end{array}.$$

Mit (14) ergibt sich

$$\begin{array}{c} 2l+3 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array} - \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array} = \left(\begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \quad \square \end{array} - \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array} \right) \otimes \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \end{array}.$$

Die Auflösung dieser Rekursionsformel liefert unter Berücksichtigung von (1) und (2) aus Satz 4 sowie

$$\begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array} = \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array} - \left(\begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \quad \square \end{array} \otimes \begin{array}{c} 2l+1 \\ \square \end{array} \right)$$

die Beziehung (3).

Zusammenfassend sei die praktische Durchführung der Termbestimmung einer gegebenen Elektronenkonfiguration l^r ($l \leq 3$) noch einmal skizziert und dann an dem Beispiel d^3 demonstriert.

1. Reduktion des Spinraums: Die in $\Gamma^{(S)}$ enthaltenen IR's von $SU(2)$ sind ${}^2[\lambda_1 \lambda_2]$ mit $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq 0$, $\lambda_1 + \lambda_2 = r$.

2. Bestimmung des Spins und der Multiplizität:
Es gilt

$$S = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2), \\ 2S + 1 = \dim [^2[\lambda_1 \lambda_2]] = \lambda_1 - \lambda_2 + 1. \quad (16)$$

3. Berücksichtigung des Pauli-Prinzips: Die zum Spin S gehörende „Ortsdarstellung“ ist

$$[^{2l+1}[2^{\frac{1}{2}r-S} 1^2 S]].$$

4. Reduktion der Ortsdarstellung bezüglich O_3^+ : Ausreduktion von $[^{2l+1}[2^{\frac{1}{2}r-S} 1^2 S]]$ mit Hilfe von Gl. (11) und evtl. (13) sowie Satz 4 liefert die zu S gehörigen Bahndrehimpulse L , d. h. die zulässigen Terme $[^{2S+1}L]$.

Beispiel: d^3

1. IR's von $\Gamma^{(S)}$

$$\Gamma^{(S)} = [^2[3] \times [3] + [^2[21] \times [21]].$$

2. Spin und Multiplizität

$$[^2[3] \Rightarrow S = \frac{1}{2}(3 - 0) = \frac{3}{2}, \text{ Quartett} \\ ^2[21] \Rightarrow S = \frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}, \text{ Dublett}}$$

3. assozierte IR's von $\Gamma^{(L)}$

$$(a) \quad S = \frac{3}{2} \Rightarrow [^5[1^3]], \\ (b) \quad S = \frac{1}{2} \Rightarrow [^5[21]],$$

4. Reduktion von $[^5[1^3]]$ und $[^5[21]]$ bezüglich O_3^+ :

(a) Nach (13) und (2) aus Satz 4 gilt

$$[^5\begin{array}{|c|c|}\hline & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}] = [^5\begin{array}{|c|c|}\hline & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}] = \sum_{k=0}^1 D_{2,k+1} = D_1 + D_3 = P + F$$

Terme: $[^4P, ^4F]$.

¹ H.-L. SCHLÄFER u. G. GLIEMANN, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, p. 230, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967.

² G. HELLWIG, Differentialoperatoren der mathematischen Physik, p. 186, Springer-Verlag, Berlin 1964.

³ F. D. MURNAGHAN, The Theory of Group Representation, p. 123, Dover Publications, Inc., New York 1938.

⁴ M. HAMERMESH, Group Theory, p. 388, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1964.

⁵ E. P. WIGNER, Group Theory, p. 317, Academic Press, New York and London 1959.

⁶ Loc. cit. ⁴, S. 394.

⁷ Loc. cit. ⁴, S. 422.

⁸ Loc. cit. ⁴, S. 415.

⁹ Loc. cit. ⁴, S. 430.

¹⁰ Loc. cit. ¹, S. 72.

¹¹ Loc. cit. ⁴, S. 387.

(b) Nach (11) und (13) gilt

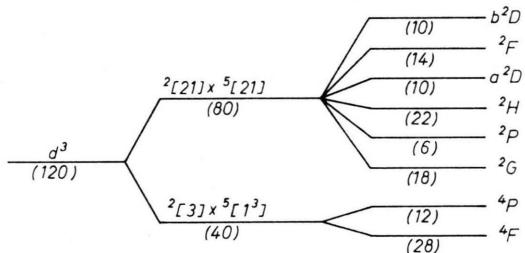
$$[^5\begin{array}{|c|c|}\hline & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}] = [^5\begin{array}{|c|}\hline \square \\ \hline \end{array}] \otimes [^5\begin{array}{|c|}\hline \square \\ \hline \end{array}] - [^5\begin{array}{|c|c|}\hline & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}] = [^5\begin{array}{|c|}\hline \square \\ \hline \end{array}] \otimes [^5\begin{array}{|c|}\hline \square \\ \hline \end{array}] - [^5\begin{array}{|c|c|}\hline & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}].$$

Aus (2) Satz 4 ergibt sich nach (9)

$$[^5\begin{array}{|c|c|}\hline & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}] = \left(\sum_{k=0}^1 D_{2,k+1} \right) \times D_2 - \sum_{k=0}^1 D_{2,k+1} \\ = (D_1 + D_3) \times D_2 - D_1 - D_3 \\ = D_3 + D_2 + D_1 + D_5 + D_4 \\ + D_3 + D_2 + D_1 - D_1 - D_3 \\ = D_5 + D_4 + D_3 + 2D_2 + D_1,$$

Terme: $[^2H, ^2G, ^2F, a^2D, b^2D, ^2P]$.

Zur weiteren Veranschaulichung dient das in Abb. 1 dargestellte Diagramm. Da die Gruppentheorie nur Anzahl und Typ, nicht aber die Reihenfolge der Terme auf der Energieskala liefert, wurde diese der Slatterschen Theorie entnommen.



Die in runden Klammern angegebene Entartung der Terme ergibt sich als Dimension der entsprechenden IR's und kann nach (3) und aus den folgenden Formeln berechnet werden.

$$\dim l^r = \binom{2(2l+1)}{r}, \quad (17)$$

$$\dim [^2[\lambda_1 \lambda_2]] = \lambda_1 - \lambda_2 + 1, \quad (18)$$

$$\dim [^{2l+1}[2^{\frac{1}{2}r} 1^{\lambda_1-\lambda_2}]] = \binom{2l+2}{\lambda_1+1} \binom{2l+2}{\lambda_2} \frac{\lambda_1 - \lambda_2 + 1}{2l+2}. \quad (19)$$

(17) findet man z. B. in ¹⁰, (18) ist identisch mit (16), und (19) lässt sich unschwer aus Formel (10) bis (25) in ¹¹ herleiten.