

Commentationes

Theorie der Chiralitätsfunktionen

ERNST RUCH und ALFRED SCHÖNHOFER

Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin

Eingegangen am 7. August 1970

Theory of Chirality Functions

The pseudoscalar properties of chiral molecules are object of an algebraic theory, provided a proper definition of molecule-classes is given. The analysis of the phenomenon of chirality on those classes leads to some specific features of the representation theory for chirality functions, to a new lattice-structure of partitions, to properties of permutation groups connected therewith and, finally, gives an insight into the structure of approximate points of view for chirality functions. Thus the present paper includes pure mathematical aspects. Mathematical theorems which will be stated and proved without essential reference to physics will be found in the appendix. The paper itself presents the physical phenomenon in the first place and concepts which are offered by the mathematical formalism like chirality-order, chirality-index, chirality-numbers, qualitative completeness, shortened Ansätze, active and inactive partitions of ligands etc. give rise to a systematicism, to an insight and to answering questions concerning the measurement of properties related to chirality of molecules. The co- and contravariant point of view for the transformation behaviour of functions, for instance, gives us two possible interpretations in the case of chirality functions. We may understand components of functions belonging to irreducible representations of \mathfrak{S}_n as chirality functions for component mixtures of isomers. Thereby projection operators get a physical interpretation as ensembleoperators for mixtures of isomers. Chap. 12 drafts applications of the theory given in this paper. First convincing comparisons of experimental data for rotatory power of allene derivatives with theoretical values on the basis of approximations according to methods given in 8–11 are available and their publication is under preparation [4]. Also, mathematical consequences from the definition of the partition-lattice given in Chapter 6 will be pursued as far as they are not be found in the present paper.

Die pseudoskalaren Eigenschaften chiraler Moleküle sind bei geeigneter Klassifizierung der Objekte Gegenstand einer algebraischen Theorie. Die Analyse des Chiralitätsphänomens an diesen Klassen führt auf darstellungstheoretische Eigenschaften von Chiralitätsfunktionen, auf eine Verbandsstruktur von Partitionen, auf damit verbundene Aussagen über Permutationsgruppen und schließlich auf eine Strukturanalyse von Näherungsansätzen für Chiralitätsfunktionen. Insofern enthält die vorliegende Arbeit rein mathematische Aspekte. Mathematische Theoreme, die ohne wesentliche Bezugnahme auf die physikalische Fragestellung formuliert und bewiesen werden, finden sich im Anhang. Im Text steht das physikalische Phänomen im Vordergrund, und Begriffe wie Chiralitätsordnung, Chiralitätsindex, Chiralitätszahlen, qualitative Vollständigkeit, verkürzte Ansätze, aktive und inaktive Ligandenpartitionen u. a., die sich aus dem mathematischen Formalismus anbieten, dienen der Systematik, der Einsicht und der Beantwortung spezieller Fragen im Bereich der Meßmethoden des Chiralitätsphänomens bei Molekülen (Zirkulardichroismus, Rotationsdispersion usw.). So liefern beispielsweise der ko- und der kontravariante Standpunkt beim Transformationsverhalten von Funktionen zwei Interpretationsmöglichkeiten bei Chiralitätsfunktionen. Wir können nämlich zu irreduziblen Darstellungen der \mathfrak{S}_n gehörige Komponenten einer Chiralitätsfunktion für Moleküle als Chiralitätsfunktionen für zugeordnete Isomerengemische verstehen. Dabei gewinnen Projektionsoperatoren für die Komponenten als Ensembleoperatoren für nichtrazemische Isomerengemische einen physikalischen Inhalt von praktischem Nutzen. Kapitel 12 gibt eine rohe Skizze von Anwendungs-

möglichkeiten der vorliegenden Theorie. Erste überzeugende Vergleiche theoretischer Werte nach den Näherungsmethoden aus den Kapiteln 8–11 mit experimentellen Daten für die optische Aktivität von Allenderivaten liegen vor; ihre Publikation befindet sich in Vorbereitung [4]. Ebenso werden mathematische Konsequenzen der in Kapitel 6 gegebenen Definition des Partitionenverbands, insoweit sie hier nicht ausgeführt sind, weiter verfolgt.

Inhaltsverzeichnis

1. Definitionen und Problemstellung	226
2. Kritik an den beiden Näherungsverfahren aus [7]; der Begriff der qualitativen Vollständigkeit	228
3. Geordnete Moleküle und Ensembleoperatoren	234
4. Chiralitätsfunktionen für Isomerengemische	238
5. Konsequenzen aus der qualitativen Vollständigkeit	243
6. Partitionenverband und Chiralitätszahlen	245
7. Verkürzte Chiralitätsfunktionen	251
8. Qualitativ vollständige Näherungsansätze	252
9. Erstes Verfahren; Polynomansatz	256
10. Zweites Verfahren; Methode der Linearkombination von Funktionen einer Mindestzahl von Liganden	260
11. Verkürzte Ansätze nach den beiden Näherungsverfahren	263
12. Beispiele zum ersten und zweiten Näherungsverfahren	265
13. Anhang	279

1. Definitionen und Problemstellung

Eine in einem Zahlenwert erfassbare Beobachtung an einem Molekül, die unabhängig von der Lage und Orientierung ist und für Antipoden denselben Betrag, aber entgegengesetztes Vorzeichen liefert, sei in Übereinstimmung mit [7] Chiralitätsbeobachtung genannt. Entsprechend verstehen wir unter einer Chiralitätsfunktion eine pseudoskalare Funktion in Abhängigkeit von der speziellen Natur der Moleküle einer Molekülklasse. Sie beschreibt also eine Chiralitätsbeobachtung an den Molekülen der Klasse. Physikalischen Fragestellungen angepaßt und zugleich vorteilhaft im Sinne der mathematischen Behandlung ist es, achirale Molekülgerüste als Klassenmerkmale zu wählen. Vertreter aus diesen Klassen sind also Moleküle, die sich durch die Natur der Liganden und deren Verteilung auf vorgegebene Plätze eines Molekülgerüsts unterscheiden. Die Art der Fixierung der Liganden an die Gerüstplätze sei eindeutig, sie sei an symmetrieäquivalenten Gerüststellen symmetrieäquivalent, und Symmetrioperationen des Molekülgerüsts, die einen Gerüstplatz zum Fixpunkt haben, seien auch Symmetrioperationen für den dort fixierten Liganden. Wir beschränken uns auf achirale Liganden und erreichen damit, daß Spiegelungen von Molekülen durch Permutationen der Liganden beschreibbar sind. Diese Voraussetzungen sind in zahlreichen Fällen zumindest näherungsweise erfüllt. Ein Beispiel für chirale Moleküle mit achiralem Gerüst und achiralen Liganden ist die Klasse der Methanderivate mit dem vierbindigen Kohlenstoff als Gerüst und verschiedenartigen Liganden, deren Symmetrie die jeweilige C_{3v} -Untersymmetrie des regulären Tetraeders enthält.

In [7] wurden zur approximativen Beschreibung von Chiralitätsbeobachtungen nach dem Prinzip mathematischer Einfachheit zwei Methoden zur Aufstellung von Chiralitätsfunktionen angegeben, ihre Besonderheiten analysiert und

für sechzehn verschiedene Molekülklassen vorgeführt. Diese speziellen Chiralitätsfunktionen zeigen neben dem klassenspezifischen Transformationsverhalten gegenüber der Symmetriegruppe des Molekülgerüsts auffällige Züge, die uns Einsichten in eine klassenspezifische Struktur des Chiralitätsphänomens geliefert haben und weitere näherungsunabhängige Fakten vermuten lassen. So hat sich aus dem zweiten Näherungsverfahren der Begriff *Chiralitätsordnung* ergeben, der in dieser Arbeit im Zusammenhang mit den sog. *Chiralitätszahlen* nochmals zur Sprache kommen wird. Eine kritische Analyse des ersten Näherungsverfahrens machte auf die Bedingungen aufmerksam, unter denen innerhalb einer Molekülklasse ein willkürfreies Konzept für eine Einteilung in enantiomere Teilklassen gegeben werden kann. Es zeigte sich, daß nur in Klassen einer durch Besonderheiten des Gerüsts ausgezeichneten Kategorie a die dazu notwendige *Homochiralitätsrelation* definierbar ist und also nur in solchen Klassen eine willkürfreie Einteilung in Rechts- und Linksmoleküle vorgenommen werden kann. Klassen der Kategorie b lassen diese Unterteilung ohne chiralitätsfremde Willkür nicht zu, und sie unterscheiden sich von denen der Kategorie a darüber hinaus in mehrfacher und charakteristischer Weise.

Ein spezifischer Zug von Klassen der Kategorie b zeigt sich in dem allgemeinen Befund, daß für jede stetige Chiralitätsfunktion von ligandenspezifischen Variablen Wertekombinationen dieser Variablen existieren, die zwar chirale Moleküle bezeichnen, für die die Chiralitätsfunktion aber verschwindet, sog. *chirale Nullstellen*. Damit wird der Meßwert Null für eine Chiralitätsbeobachtung an gewissen chiralen Molekülen eine unvermeidbare Eigenschaft einer Molekülklasse der Kategorie b (vgl. [5]). Obwohl die Polynome nach dem ersten Verfahren chirale Nullstellen nur dann besitzen, wenn sie unvermeidbar sind, treten, wie wir im folgenden zunächst zeigen wollen, trotzdem Situationen auf, die Anlaß zur grundsätzlichen Kritik am eingenommenen Näherungsstandpunkt geben. Entsprechende Bedenken lassen sich auch gegen das zweite Näherungsverfahren anführen.

Wir werden eine Diskussion chiraler Nullstellen an verschiedenen Beispielen zunächst zur Formulierung eines physikalischen Anspruchs an die Qualität einer Chiralitätsfunktion benutzen. Die anschließende Übersetzung dieses Anspruchs in eine mathematische Form wird uns zu Formulierungen in der Sprache der Darstellungstheorie führen. Dabei werden wir Methoden finden, *qualitativ vollständige Ansätze*, d. h. Ansätze, die diesem Anspruch genügen, aufzustellen und gegebene Ansätze hinsichtlich ihrer qualitativen Vollständigkeit zu beurteilen. Der darstellungstheoretische Aspekt liefert uns darüber hinaus weitere Einsichten in die klassenspezifische Struktur des Chiralitätsphänomens, und er verdient, wie uns scheint, abgesehen davon rein mathematisches Interesse. Die beiden ursprünglichen Näherungsmethoden aus [7] werden wir im Sinne qualitativer Vollständigkeit erweitern, und wir werden sie dann in ihrer ursprünglichen Form als *verkürzte Ansätze* mit wohl definierten Vernachlässigungen verstehen können. Eine Diskussion spezieller Molekülklassen im Lichte unserer allgemeinen Theorie soll den Abschluß bilden. Uns aus der Literatur nicht bekannte Theoreme zur Darstellungstheorie und über Partitionsdiagramme werden im Anhang bewiesen.

2. Kritik an den beiden Näherungsverfahren aus [7]; der Begriff der qualitativen Vollständigkeit

Beispiel 1

Wir beginnen mit einer Klasse der Kategorie b (Fig. 1). Das Molekülgerüst besitze die Symmetrie C_{4v} , und die Moleküle der Klasse seien durch die Art von Liganden und deren Verteilung auf die symmetrieäquivalenten Gerüstplätze 1, 2, 3, 4 unterschieden.

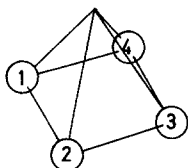


Fig. 1

Das Polynom niedrigsten Grades gemäß dem ersten Näherungsverfahren ist (vgl. [7], Klasse 9) von der Form

$$\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) = (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4). \quad (1)$$

$\lambda_i = \lambda(l_i)$ bezeichnet dabei den Parameter λ für den Liganden l_i an der Stelle i . Chirale Nullstellen sind die Lösungen der Gleichung

$$\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4 = 0$$

mit den Nebenbedingungen

$$\lambda_1 \neq \lambda_3, \lambda_2 \neq \lambda_4, |\lambda_1 - \lambda_2| + |\lambda_3 - \lambda_4| \neq 0, |\lambda_1 - \lambda_4| + |\lambda_2 - \lambda_3| \neq 0. \quad (1a)$$

Die Existenz chiraler Nullstellen ist, wie bewiesen [5], eine Eigenart aller Chiralitätsfunktionen zu dieser Klasse; sie ist also nicht eine Besonderheit des Polynoms (1). Gemäß den Bedingungen (1a) sind die chiralen Nullstellen des Polynoms spezielle Kombinationen von Parameterwerten (z. B. $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 2, \lambda_3 = 5, \lambda_4 = 4$), und die damit bezeichneten Moleküle sind mit der Wahl des Parameters $\lambda(l)$ festgelegt; sie sind, wie die Wahl von $\lambda(l)$ auch immer vorgenommen wird, chiral, wenn nur verschiedene Liganden durch verschiedene Parameterwerte bezeichnet werden. Die Anpassung des Ligandenparameters $\lambda(l)$ an das Experiment beinhaltet also unter anderem, daß die chiralen Nullstellen des Polynoms (1) chirale Moleküle bezeichnen, für die die experimentellen Werte einer Chiralitätsbeobachtung bestimmter Art klein oder Null sind.

Achirale Nullstellen, gegeben durch jeweils eine der Gleichungen

$$\lambda_1 = \lambda_3, \lambda_2 = \lambda_4, |\lambda_1 - \lambda_2| + |\lambda_3 - \lambda_4| = 0, |\lambda_1 - \lambda_4| + |\lambda_2 - \lambda_3| = 0, \quad (1b)$$

bezeichnen unabhängig von der Wahl des Parameters $\lambda(l)$ die Gleichartigkeit einiger Liganden in achiralen Molekülen, und der Funktionswert Null beschreibt exakt das Resultat einer beliebigen Chiralitätsbeobachtung.

Beispiel 2

Ein zweites Beispiel für Kategorie b, die Klasse der Cyclopropanderivate (vgl. [7], Klasse 6), zeigt in der Polynomnäherung charakteristische Unterschiede gegenüber dem ersten (Fig. 2).

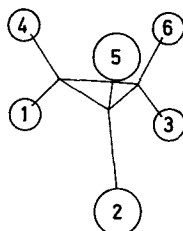


Fig. 2

Das Polynom niedrigsten Grades hat die Form

$$\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_6) - (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_5). \quad (2)$$

Chirale Nullstellen des Polynoms sind beispielsweise durch die Bedingung (2a) gegeben:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3, \quad (2a)$$

d. h. es gilt

$$\chi(\lambda_1, \lambda_1, \lambda_1, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) \equiv 0. \quad (2b)$$

Wenn die Gerüstplätze 1, 2 und 3 mit gleichartigen Liganden, 4, 5 und 6 davon und untereinander verschieden besetzt sind, liegen chirale Moleküle vor, und das Polynom (2) verschwindet unabhängig davon, welcher Art die gleichen und welcher Art die übrigen Liganden sind. Es ist klar, daß dieser Sachverhalt auf die spezifische Besonderheit des Polynoms (2) zurückzuführen ist und zur Kritik veranlaßt.

Zwar sind chirale Nullstellen eine unvermeidliche Eigenschaft von Chiralitätsfunktionen für die hier diskutierte Klasse, aber gemäß (2a) ist es im Gegensatz zum ersten Beispiel nicht möglich, den Parameter $\lambda(l)$ einer experimentellen Situation anzupassen. Bedingung (2a) impliziert die Gleichartigkeit der Liganden an den Plätzen 1, 2 und 3, und eine Chiralitätsbeobachtung an chiralen Molekülen dieser Art wird durch das Polynom (2) jedenfalls mit dem Wert Null beschrieben. Dieses Faktum mag zu einer unbefriedigenden Approximation von Meßdaten Anlaß geben. Es gibt gewissermaßen ein spezielles Chiralitätsphänomen in dieser Klasse, charakterisierbar durch (2a), welches mit dem Ansatz (2) grundsätzlich nicht erfaßt werden kann. Entsprechendes läßt sich an dem Polynom (1) für das erste Beispiel nicht aussetzen.

Das zweite Beispiel gibt uns Gelegenheit, auf eine weitere Besonderheit hinzuweisen. Aus einem Molekül mit nur verschiedenartigen Liganden entstehen durch Umbesetzungen an den Gerüstplätzen 1, 2 und 3 sechs isomere chirale Moleküle, von denen kein Paar im Verhältnis der Enantiomerie steht. Ein Gemisch dieser Isomeren unterscheidet sich also von dem entsprechenden Gemisch der Antipoden; es ist nichtrazemisch oder, wie wir sagen wollen, ein chirales Isomeren-gemisch. Eine Chiralitätsfunktion für ein solches Isomeren-gemisch ist unter der Annahme einer linearen Superposition von Chiralitätsbeobachtungen an den Komponenten leicht anzugeben.

Wir benützen später eingehend besprochene Operatoren $\mathcal{O}(e)$, $\mathcal{O}((12))$, $\mathcal{O}((13))$, $\mathcal{O}((23))$, $\mathcal{O}((123))$, $\mathcal{O}((132))$, die in unserem Polynom durch die Permutationszyklen gekennzeichnete Permutationen der Parameter hervorrufen, so daß dann die Chiralitätsbeobachtung an einem Molekül mit entsprechend permutierten Liganden beschrieben wird. Die Chiralitätsfunktion für ein einmolekulares Gemisch äquimolarer Mengen der oben bezeichneten Isomeren entsteht aus der Chiralitätsfunktion für ein einmolekulares Ensemble von Molekülen der ursprünglichen Sorte durch Anwendung des Operators

$$\mathcal{P} = \frac{1}{6} \{ \mathcal{O}(e) + \mathcal{O}((12)) + \mathcal{O}((13)) + \mathcal{O}((23)) + \mathcal{O}((123)) + \mathcal{O}((132)) \}.$$

Wie man sich durch Nachrechnen leicht überzeugt, ergibt sich dabei für das Isomerengemisch die Identität

$$\mathcal{P}\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) \equiv 0. \quad (2c)$$

Die Chiralitätsbeobachtung an dem Isomerengemisch wird also unabhängig von der Natur der Liganden durch den Wert Null beschrieben, obwohl es sich sicher nicht um racemische Gemische handelt, wenn die Liganden verschiedenartig sind. Gegen diesen Befund müssen grundsätzlich dieselben Bedenken erhoben werden wie bei der Diskussion des Moleküls mit gleichartigen Liganden an den Plätzen 1, 2 und 3.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen in der vorliegenden Molekülklasse überzeugt man sich am Beispiel 1 durch Probieren, daß zwar chirale Isomerengemische mit verschwindender Chiralitätsfunktion existieren, daß die Funktion eines solchen Gemischs aber nicht identisch für alle Ligandensorten Null ist. Diese Erscheinung ist ebenso unvermeidbar wie die chiralen Nullstellen von Chiralitätsfunktionen für Moleküle aus dieser Klasse.

Beispiel 3

Als Beispiel für die Kategorie a behandeln wir die Klasse der Allenderivate (Fig. 3; vgl. [7], Klasse 3).

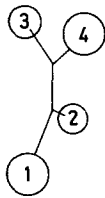


Fig. 3

$$\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4). \quad (3)$$

Wir wissen (vgl. [5]), daß für alle Klassen dieser Kategorie das Polynom des ersten Näherungsverfahrens immer die Form eines Chiralitätsprodukts – eines Produkts Vandermondescher Determinanten – hat und keine chiralen Nullstellen besitzt. Eine Kritik im bisherigen Sinn kann sich daher höchstens auf Isomerengemische beziehen, die für ein Sortiment verschiedenartiger Liganden nicht racemisch sind und unabhängig von der Natur der Liganden durch eine verschwindende Chiralitätsfunktion beschrieben werden.

Ein solches Gemisch ist durch Fig. 4 veranschaulicht:

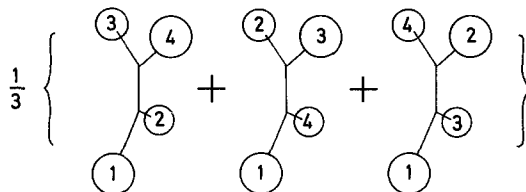


Fig. 4

Die Chiralitätsfunktion dafür ergibt sich durch Anwendung des Operators

$$\mathcal{P} = \frac{1}{3} \{ \mathcal{O}(e) + \mathcal{O}((234)) + \mathcal{O}((243)) \}$$

auf das Polynom (3) und genügt der Identität

$$\mathcal{P}\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) = \frac{1}{3} \{ (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4) + (\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_3) + (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_2) \} \equiv 0. \quad (3a)$$

Wir haben in [7] solche linearen Beziehungen Additionstheoreme genannt. Es ist klar, daß die Identität (3a) ebenso wie (2a) im Beispiel 2 zur Kritik an dem Polynomansatz Veranlassung gibt.

Um zu zeigen, daß die besprochenen Unzulänglichkeiten auch an den Ansätzen nach dem zweiten Verfahren festzustellen sind, daß bei einer Molekülklasse die Kritik für beide Verfahren aber verschieden ausfallen kann, wenden wir uns nochmals dem Beispiel 2 zu.

Beispiel 2'

Die Chiralitätsfunktion des zweiten Verfahrens für die Klasse der Cyclopropanderivate (vgl. Fig. 2) hat die Form (vgl. Klasse 6)

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4, l_5, l_6) = & \varphi_1(l_1, l_5) + \varphi_1(l_2, l_6) + \varphi_1(l_3, l_4) - \varphi_1(l_1, l_6) - \varphi_1(l_2, l_4) - \varphi_1(l_3, l_5) \\ & + \varphi_2(l_1, l_2) + \varphi_2(l_2, l_3) + \varphi_2(l_3, l_1) - \varphi_2(l_4, l_5) - \varphi_2(l_5, l_6) - \varphi_2(l_6, l_4), \quad (2d) \end{aligned}$$

wobei φ_1 und φ_2 Funktionen mit unterschiedlichem Transformationsverhalten sind:

$$\varphi_1(l_i, l_k) = \varphi_1(l_k, l_i), \quad \varphi_2(l_i, l_k) = -\varphi_2(l_k, l_i).$$

l_i repräsentiert charakteristische Variable für den Liganden mit der Ziffer i ¹. Die den chiralen Nullstellen (2a) entsprechende Bedingung bezeichnet ebenso wie dort Moleküle mit gleichartigen Liganden an den Stellen 1, 2 und 3; sie lautet also

$$l_1 = l_2 = l_3 \quad (2a')$$

und führt im Gegensatz zu (2b) auf keine Nullidentität:

$$\tilde{\chi}(l_1, l_1, l_1, l_4, l_5, l_6) = -\varphi_2(l_4, l_5) - \varphi_2(l_5, l_6) - \varphi_2(l_6, l_4) \neq 0. \quad (2e)$$

Bedingung (2a') veranlaßt demnach nicht zur Kritik am zweiten Verfahren.

Beispiel 4

Die Klasse der Oktaederderivate (vgl. [7], Klasse 15²) sei als letztes Beispiel angeführt (Fig. 5).

¹ Das zweite Verfahren setzt nicht notwendig die Beschreibbarkeit des Ligandeneinflusses durch einen Ligandenparameter voraus.

² In der Tabelle aus [7], Klasse 15, befindet sich ein Druckfehler. Der Eintrag in der letzten Spalte ist zu ersetzen durch: \rightarrow Ansatz 1 mit $b = a$.

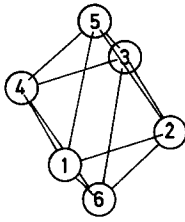


Fig. 5

Wir beziehen uns auf die Ausdrücke nach den beiden Verfahren in [7], S. 106–107, und diskutieren die Bedingungen

$$\begin{aligned} & \lambda_1 = \lambda_2, \quad \lambda_3 = \lambda_5, \quad \lambda_4 = \lambda_6 \\ & \text{bzw.} \\ & l_1 = l_2, \quad l_3 = l_5, \quad l_4 = l_6. \end{aligned} \quad (4)$$

Dabei vereinfachen sich die Chiralitätsfunktionen zu

$$\chi(\lambda_1, \lambda_1, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_3, \lambda_4) = (b-a)(\lambda_3 - \lambda_4)^2 (\lambda_1 - \lambda_4)^2 (\lambda_1 - \lambda_3)^2 \quad (4a)$$

bzw.

$$\tilde{\chi}(l_1, l_1, l_3, l_4, l_3, l_4) \equiv 0. \quad (4b)$$

Wie aus (4a) ersichtlich, sind Moleküle gemäß (4) chiral, wenn nicht gleichartige Ligandenpaare vorkommen. Der Ansatz nach dem zweiten Verfahren führt zur Identität (4b). Diese repräsentiert chirale Nullstellen der kritisierten Art.

Für ein Gemisch aller Isomeren, die sich durch Vertauschung von Liganden an den Gerüstplätzen 1 und 2 bzw. 3 und 5 bzw. 4 und 6 unterscheiden, wird die entsprechende Chiralitätsfunktion des zweiten Verfahrens ebenfalls identisch in den Ligandenarten Null. In Formeln: mit

$$\begin{aligned} \mathcal{P} = \frac{1}{8} \{ & \mathcal{O}(e) + \mathcal{O}((12)) + \mathcal{O}((35)) + \mathcal{O}((46)) + \mathcal{O}((12)(35)) \\ & + \mathcal{O}((12)(46)) + \mathcal{O}((35)(46)) + \mathcal{O}((12)(35)(46)) \} \end{aligned}$$

gilt

$$\mathcal{P} \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4, l_5, l_6) \equiv 0. \quad (4c)$$

Ein Isomerengemisch dieser Art mit einem Sortiment ungleichartiger Liganden ist chiral. Da sich, wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen werden, kein chirales Isomerengemisch und kein chirales Molekül mit teilweise gleichartigen Liganden finden läßt, für das die Chiralitätsfunktion nach dem ersten Verfahren identisch in den Ligandenarten den Wert Null liefert, können wir zusammenfassend sagen: Die Klasse der Oktaederderivate gibt Anlaß zur Kritik am zweiten Verfahren, aber nicht am ersten.

Uns aus der Literatur bekannte Anweisungen, Regeln und theoretische Ansätze (Oktantenregel, Quadrantenregel, Sektorenregel, MO-Verfahren, principle of pairwise interactions) zum Verständnis von Chiralitätsbeobachtungen (Rotationsdispersion, Zirkulardichroismus) passen sich in den Rahmen der beiden in [7] abgehandelten Näherungsverfahren ein und unterliegen dementsprechend derselben Kritik. Es ist die Absicht einer folgenden Arbeit, Ansätze dieser Art, d. h. Ansätze zum konkreten physikalischen Phänomen zu kritisieren, wenn die

hier angezogenen Bedenken durch ein wohlfundiertes Konzept ersetzt sind, mit dem die Struktur eines Ansatzes ohne derartige Schwächen exakt definiert und damit zugleich die Qualität eines speziellen Ansatzes hinsichtlich der vorgetragenen Bedenken beurteilt werden kann.

Wenn wir die bisherige Analyse zusammenfassen, so ergibt sich folgendes Bild:

Obwohl chirale Nullstellen von Chiralitätsfunktionen eine unvermeidbare Eigenschaft gewisser Molekülklassen sind, muß ein Näherungsansatz, in dem sie eine bestimmte Verteilung gleichartiger Liganden auf die Gerüstplätze in chiralen Molekülen bezeichnen, hinsichtlich seiner Allgemeinheit kritisiert werden; denn offensichtlich werden in solchen Fällen gewisse Chiralitätsphänomene grundsätzlich nicht und damit das Phänomen in seinem vollen Umfang nur teilweise erfaßt. Der Vergleich der Identitätsbeziehungen (2b) und (2c) einerseits und (4b) und (4c) andererseits weist darauf hin, daß aus dem Versagen eines Ansatzes für chirale Moleküle mit teilweise gleichartigen Liganden im allgemeinen auch das Versagen der entsprechenden Chiralitätsfunktion für ein chirales Isomergemisch mit verschiedenartigen Liganden folgt. Andererseits zeigt Beispiel 3, daß eine Chiralitätsfunktion für ein chirales Gemisch von Isomeren möglicherweise identisch Null ist, obwohl sie für Ensembles einheitlicher Moleküle überhaupt keine chiralen Nullstellen hat. Auch diese Besonderheit ist unbefriedigend. Nur in extremen Ausnahmefällen wird eine Chiralitätsbeobachtung an chiralen Isomergemischen mit einem bestimmten Mischungsverhältnis bestimmter Komponenten unabhängig von der Art der Liganden den Meßwert Null liefern; dies wäre ein außerordentlich unwahrscheinlicher Zufall. Wir sehen daher eine Chiralitätsfunktion dann als genügend anpassungsfähig an, wenn sie diesem Zufall allenfalls durch Spezialisierung ihrer allgemeinen Form Rechnung trägt, wenn sie also solche Besonderheiten a priori nicht hat, und definieren:

Eine Chiralitätsfunktion für Moleküle einer Klasse heißt qualitativ vollständig, wenn es kein chirales Gemisch von Isomeren gibt, so daß die durch lineare Superposition entstehende Chiralitätsfunktion für das Gemisch unabhängig von der Natur der Liganden identisch den Wert Null liefert³. Entsprechend heißt ein Näherungsansatz für Chiralitätsfunktionen qualitativ vollständig, wenn er in seiner allgemeinen Form diese Bedingung erfüllt.

Die qualitative Vollständigkeit eines Ansatzes ist nach dieser Definition also eine Eigenschaft, die sich auf einen Allgemeinheitsanspruch in der Beschreibung realer physikalischer Chiralitätsbeobachtungen gründet. Wir haben diesen physikalischen Anspruch als mathematisches Prinzip zu formulieren, um qualitativ vollständige Ansätze aufstellen und vorliegende Theorien über Chiralitätsfunktionen von speziellen Phänomenen (optische Aktivität, Zirkulardichroismus) nach dem Kriterium ihrer qualitativen Vollständigkeit beurteilen zu können. Zu diesem Zweck und um die Konsequenzen in ihrem vollen Umfang zu übersehen, ist es nötig, zunächst einen geeigneten Formalismus für die mathematische Handhabung von Molekülen einer Klasse, Isomergemischen und ihren Chiralitätsfunktionen zu entwickeln. Wir werden davon später mehrfach profitieren.

³ Es sei bemerkt, daß der einzige Funktionswert, der identisch in der Variation der Liganden konstant sein kann, die Null ist, denn durch Variation erhalten wir auch das entsprechende Gemisch der Antipoden und damit einen Vorzeichenwechsel der Chiralitätsfunktion.

3. Geordnete Moleküle und Ensembleoperatoren

Wir identifizieren die Ziffern der von 1 bis n nummerierten Gerüstplätze eines Molekülgerüsts mit den Zeilenziffern einer n -reihigen Spaltenmatrix. Mit den Symbolen l_i für nummerierte Liganden ($1 \leq i \leq n$) repräsentiert dann eine Spaltenmatrix

$$L = \begin{pmatrix} l_1 \\ l_2 \\ \vdots \\ l_n \end{pmatrix}$$

umkehrbar eindeutig eine bestimmte Verteilung von nummerierten Liganden auf die nummerierten Plätze des Gerüsts; sie repräsentiert, wie wir sagen wollen, ein geordnetes Molekül, und zwar jenes, in dem Ligandenziffern und Platzziffern übereinstimmen. Durch l möge andererseits die Art eines Liganden, durch l_i also die Art des Liganden mit der Ziffer i charakterisiert sein, d. h. die l_i werden als Variable betrachtet, und eine Gleichung $l_i = l_k$ bezeichnet die Gleichartigkeit der Liganden i und k . Eine durch einen Zahlenwert erfassbare Eigenschaft des Moleküls in Abhängigkeit von der Natur der Liganden und deren Verteilung auf die Gerüstplätze wird damit in der vereinfachten Form darstellbar:

$$\varphi(l_1, l_2, \dots, l_n) = \varphi(|L).$$

Der senkrechte Strich in der Klammer dient zur Unterscheidung des Arguments der Funktion von Symbolen vor dem Strich, die später zur weiteren Kennzeichnung der Funktionen gebraucht werden. Diese Möglichkeit der Bezeichnung wird sich im folgenden bewähren. $\varphi(|L)$ soll per definitionem nicht von der Lage und Orientierung des Moleküls abhängen. Daher kann diese Funktion auch eine Beobachtung an einem Ensemble statistisch orientierter geordneter Moleküle repräsentieren, wobei wir die lineare Überlagerung von Beobachtungen an Teilensembles zur Beobachtung am ganzen Ensemble voraussetzen. L mag also auch als Repräsentant eines solchen Ensembles gelten. Von dieser Auffassung wollen wir in der Hauptsache Gebrauch machen. Wir werden, da Mißverständnisse ausgeschlossen sind, L als Symbol für die Spaltenmatrix, als Symbol für das entsprechende geordnete Molekül bzw. für eine einmolare Menge solcher Moleküle verwenden. Die Elemente der symmetrischen Permutationsgruppe \mathfrak{S}_n sollen als Operationen an geordneten Molekülen auf die nummerierten Gerüstplätze bezogene Permutationen der Liganden hervorrufen. Das aus L durch die Permutation σ_1 entstehende geordnete Molekül sei mit $\sigma_1 L$ bezeichnet, die anschließende Permutation σ_2 führe auf $\sigma_2 \sigma_1 L$. Für entsprechend bezeichnete Spaltenmatrizen gilt demnach

$$\sigma_2 \sigma_1 L = \sigma_2(\sigma_1 L) = \sigma_2 D(\sigma_1) L = D(\sigma_2) D(\sigma_1) L = D(\sigma_2 \sigma_1) L,$$

wobei $D(\sigma)$ Matrizen der n -dimensionalen Permutationsdarstellung der \mathfrak{S}_n sind.

Deckoperationen für das Molekülgerüst rufen am geordneten Molekül Ligandenpermutationen hervor, wenn diese Operationen zwar am Ligandensystem, nicht aber am Gerüst vorgenommen werden. Die Gruppe \mathfrak{G} der Deckoperationen des Molekülgerüsts wird dabei homomorph auf eine Untergruppe \mathfrak{S}

der \mathfrak{S}_n und die Symmetriegruppe der Drehungen \mathfrak{D} auf eine Untergruppe \mathfrak{N} der \mathfrak{S} abgebildet. Es gilt also

$$\left. \begin{array}{l} \mathfrak{G} \sim \mathfrak{S} \\ \mathfrak{D} \sim \mathfrak{N} \end{array} \right\} \text{ mit } \mathfrak{D} \subseteq \mathfrak{G} \text{ und } \mathfrak{N} \subseteq \mathfrak{S} \subseteq \mathfrak{S}_n.$$

Nur für ein chirales Gerüst gilt $\mathfrak{D} = \mathfrak{G}$, und im Falle eines achiralen Gerüsts, wenn \mathfrak{D} also echte Untergruppe von \mathfrak{G} ist, kennzeichnet die Bedingung $\mathfrak{N} = \mathfrak{S}$ eine Klasse ohne chirale Moleküle (vgl. [7], S. 93). Daraus folgt:

Für eine chirale Molekülklasse mit achiralem Gerüst und nur dafür ist \mathfrak{N} echte Untergruppe von \mathfrak{S} , und zwar Normalteiler vom Index 2.

Die Zahl unterscheidbarer Objekte reduziert sich, wenn wir an geordneten Molekülen die Gerüst- und Ligandenziffern ignorieren, wenn wir also nur physikalisch reale Unterschiede beachten. Dabei verlieren geordnete Moleküle ihre Unterscheidungsmerkmale genau dann, wenn die Unterschiede auf Permutationen ihrer Liganden aus der Untergruppe \mathfrak{N} oder auf Permutationen gleichartiger Liganden zurückzuführen sind. Die Nichtbeachtung von Gerüstziffern allein führt bei geordneten Molekülen mit einem bestimmten Ligandensortiment zu einer Einteilung in Klassen nicht mehr unterscheidbarer Objekte. Verschiedene Klassen entsprechen verschiedenen Isomeren, falls die Liganden des Sortiments alle verschiedenartig sind. Es ist notwendig, den Abstraktionsprozeß auf das physikalisch Reale zunächst nur insoweit vorzunehmen, als er der Nichtbeachtung von Gerüstziffern entspricht, d. h. Ligandenziffern zu beachten und damit Aussagen zu diskutieren, die für Moleküle gültig sind, welche ausschließlich verschiedenartige Liganden enthalten.

Für Moleküle mit numerierten Liganden bzw. für Isomere zu einem Sortiment ausschließlich ungleichartiger Liganden gilt:

Die geordneten Moleküle der Menge $\{\sigma\sigma_i L\}$ mit $\sigma \in \mathfrak{N}$ repräsentieren bei gegebenem σ_i ein Molekül, und zwei derartige Mengen $\{\sigma\sigma_i L\}$ und $\{\sigma\sigma_j L\}$ repräsentieren verschiedene isomere Moleküle, falls σ_i und σ_j nicht derselben Rechtsnebenklasse von \mathfrak{N} angehören. Falls $\sigma_i = \sigma' \sigma_j$ mit einem σ' aus der Nebenklasse von \mathfrak{N} in \mathfrak{S} gilt, repräsentieren die beiden Mengen ein Enantiomerenpaar.

Obwohl nur die tatsächlich unterscheidbaren Isomeren interessieren, könnten wir die beabsichtigte Analyse ohne den Begriff des geordneten Moleküls nicht durchführen.

Die Auffassung von L als Repräsentant eines einheitlichen Ensembles geordneter Moleküle erlaubt die Beschreibung eines Gemischs von isomeren geordneten Molekülen σL mit den molaren Konzentrationen $a(\sigma)$ durch die formale Summe

$$\sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \sigma L ;$$

wir interpretieren die entsprechende Linearkombination von Spaltenmatrizen als das Resultat der Anwendung eines Operators α auf L gemäß

$$\alpha = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \sigma, \quad \alpha L = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \sigma L = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) D(\sigma) L.$$

Entsprechend der Zuordnung $L \rightarrow \alpha L$ nennen wir α einen *Ensembleoperator*. Seine Koeffizienten $a(\sigma)$ bezeichnen das Mengenverhältnis der durch die Ligandenpermutationen σ entstehenden Komponenten σL in einem Gemisch αL isomerer geordneter Moleküle. Aus methodischen Gründen – wir werden sehen, daß die Schlußfolgerungen physikalisch sinnvoll bleiben – wollen wir komplexe Konzentrationen $a(\sigma)$ zulassen und stellen damit fest:

Jedes Element der Gruppenalgebra der \mathfrak{S}_n repräsentiert einen Ensembleoperator für geordnete Moleküle. Alle möglichen Ensembles isomerer geordneter Moleküle gehen aus einem vorgegebenen einheitlichen Ensemble durch Anwendung eines entsprechenden Ensembleoperators hervor.

Damit ist die Aufeinanderfolge zweier Operationen aus der Gruppenalgebra der \mathfrak{S}_n durch

$$\alpha(\beta L) = (\alpha\beta)L = \alpha\beta L,$$

d. h. auch die Anwendung eines Ensembleoperators auf ein Gemisch von isomeren geordneten Molekülen erklärt.

Der spezielle Ensembleoperator

$$\mu_{\mathfrak{N}} = \frac{1}{|\mathfrak{N}|} \sum_{\sigma \in \mathfrak{N}} \sigma; \quad |\mathfrak{N}| = \text{Ordnung der Gruppe } \mathfrak{N}; \quad \mu_{\mathfrak{N}}^2 = \mu_{\mathfrak{N}}$$

repräsentiert wegen

$$\sigma \mu_{\mathfrak{N}} L = \mu_{\mathfrak{N}} L \quad \text{für } \sigma \in \mathfrak{N}$$

den Übergang von einem einheitlichen Ensemble zu einem äquimolaren Gemisch geordneter Moleküle, das sich zufolge der Operation $\sigma \in \mathfrak{N}$ nicht ändert, bei Verzicht auf die Gerüstziffern nicht mehr als Gemisch erkennbar und vom ursprünglichen Ensemble L nicht mehr unterscheidbar ist. Entsprechend ist das Ensemble $\mu_{\mathfrak{N}} \alpha L$ wegen $\sigma \mu_{\mathfrak{N}} \alpha L = \mu_{\mathfrak{N}} \alpha L$ für $\sigma \in \mathfrak{N}$ unempfindlich gegen Permutationen aus \mathfrak{N} und nicht vom Ensemble αL unterscheidbar, wenn wir die Gerüstziffern ignorieren. Wir sehen daher in der Zuordnung

$$a \rightarrow \bar{a} = \mu_{\mathfrak{N}} a$$

eine Abstraktion auf die physikalisch relevante Struktur eines Ensembleoperators, in der vom Ligandensortiment unabhängige Eigenschaften von Isomeren gemischen zum Ausdruck kommen. Dies zeigt sich besonders deutlich bei einer Umformung von $\mu_{\mathfrak{N}} a$.

Mit einem Repräsentantensystem $\{\sigma_j\}, j = 1, 2, \dots, z$ für die Rechtsnebenklassen von \mathfrak{N} in \mathfrak{S}_n können wir nämlich schreiben

$$\bar{a} = \mu_{\mathfrak{N}} a = \mu_{\mathfrak{N}} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \sigma = \mu_{\mathfrak{N}} \sum_{\sigma \in \mathfrak{N}} \sum_{j=1}^z a(\sigma\sigma_j) \sigma\sigma_j = \mu_{\mathfrak{N}} \sum_{j=1}^z \bar{a}(\sigma_j) \sigma_j,$$

wobei die

$$\bar{a}(\sigma_j) = \sum_{\sigma \in \mathfrak{N}} a(\sigma\sigma_j) \quad \text{für } j = 1, 2, \dots, z$$

in \bar{a} die Mengenanteile der Komponenten von aL oder $\not\mu_{\mathfrak{N}} aL$ entsprechenden Isomerengemischen bezeichnen, solange L einem Sortiment ausschließlich verschiedenartiger Liganden entspricht. Am Ensemble aL bzw. $\not\mu_{\mathfrak{N}} aL$ bleiben diese Komponenten wegen der Bezifferung der Liganden auch bei Sortimenten mit teilweise gleichartigen Liganden unterscheidbar.

Für chirale Molekülklassen mit achiralem Gerüst – d. h. also, falls \mathfrak{N} Normalteiler vom Index 2 in \mathfrak{S} ist – enthält der Übergang $a \rightarrow \bar{a}$ weitere Informationen. Wir gehen von einem Repräsentantensystem t_k für die Rechtsnebenklassen von \mathfrak{S} in der \mathfrak{S}_n aus und stellen mit einem Element s' aus der Nebenklasse von \mathfrak{N} in \mathfrak{S} ein Repräsentantensystem für die Rechtsnebenklassen von \mathfrak{N} in der \mathfrak{S}_n her:

$$t_k, s' t_k \quad \text{mit} \quad k = 1, 2, \dots, \frac{Z}{2};$$

damit erhalten wir \bar{a} in der Form

$$\bar{a} = \not\mu_{\mathfrak{N}} \sum_{k=1}^{\frac{Z}{2}} \{ \bar{a}(t_k) t_k + \bar{a}(s' t_k) s' t_k \}.$$

Da die Operation s' den Übergang zum Spiegelbild bewirkt, bezeichnen also $\bar{a}(t_k)$ und $\bar{a}(s' t_k)$ jeweils Mengenanteile von Antipoden in $\bar{a}L$ und von enantiomeren Komponenten eines Isomerengemischs, falls nicht wegen der Gleichartigkeit gewisser Liganden die Chiralität der Komponenten verschwindet.

Bei der Diskussion von Chiralitätsfunktionen werden wir auf den Operator $\not\mu_{\chi} = \frac{1}{2} \{ \not\mu_{\mathfrak{N}} - s' \not\mu_{\mathfrak{N}} \} = \frac{1}{2} \{ \not\mu_{\mathfrak{N}} - \not\mu_{\mathfrak{N}} s' \}$ mit der Eigenschaft $\not\mu_{\chi}^2 = \not\mu_{\chi}$ geführt. Seine Anwendung auf einen beliebigen Ensembleoperator führt wegen $\not\mu_{\chi} \not\mu_{\mathfrak{N}} = \not\mu_{\chi}$ und $s'^2 \in \mathfrak{N}$ zu

$$\begin{aligned} \not\mu_{\chi} a &= \not\mu_{\chi} \bar{a} = \frac{1}{2} \{ \not\mu_{\mathfrak{N}} - \not\mu_{\mathfrak{N}} s' \} \sum_{k=1}^{\frac{Z}{2}} \{ \bar{a}(t_k) t_k + \bar{a}(s' t_k) s' t_k \} \\ &= \not\mu_{\chi} \sum_{k=1}^{\frac{Z}{2}} \{ \bar{a}(t_k) - \bar{a}(s' t_k) \} t_k. \end{aligned}$$

Die zuletzt angegebene Form des Produkts zeichnet sich dadurch aus, daß die Gruppenelemente des rechten Faktors aus verschiedenen Rechtsnebenklassen jener Gruppe \mathfrak{S} stammen, zu der alle Gruppenelemente des linken Faktors gehören. Aus diesem Grund folgt aus dem Verschwinden des Produkts das Verschwinden des rechten Faktors, und aus $\not\mu_{\chi} a = 0$ folgt daher die Gleichheit der Antipodenkonzentrationen: $\bar{a}(t_k) = \bar{a}(s' t_k)$. Umgekehrt folgt aus diesen Gleichungen $\not\mu_{\chi} a = 0$. Wir haben damit die Aussage:

Genau dann, wenn gilt $\not\mu_{\chi} a = 0$, repräsentiert aL für beliebiges L ein racemisches Gemisch.

Die Gruppeneinheit in der Form

$$e = \not\mu_{\chi} + (e - \not\mu_{\chi})$$

liefert für ein beliebiges Element a der Gruppenalgebra die Zerlegung

$$a = \not\mu_{\chi} a + (e - \not\mu_{\chi}) a,$$

und wir nennen

$$\text{und } \left. \begin{array}{l} \mu_x a = \mu_x \bar{a} \quad \text{die chirale} \\ (e - \mu_x) a = a - \mu_x \bar{a} \quad \text{die achirale} \end{array} \right\} \text{Komponente des Ensembleoperators } a.$$

4. Chiralitätsfunktionen für Isomergemische

Aus mehreren Gründen, insbesondere aber zur mathematischen Formulierung des Begriffs *qualitativ vollständig* haben wir von Permutationsoperatoren Gebrauch zu machen, die auf Funktionen wirken. Wir unterscheiden zwischen σ als Permutationsoperator für numerierte Liganden an numerierten Gerüstplätzen und einem Operator $\mathcal{O}(\sigma)$ für Funktionen und bezeichnen transformierte Funktionen durch das Symbol σ links vom Trennstrich der Klammer in folgender Weise:

$$\text{und } \begin{aligned} \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \varphi(|L) &= \varphi(\sigma |L) \\ \mathcal{O}(\ell^{-1}) \{ \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \varphi(|L) \} &= \mathcal{O}(\ell^{-1} \sigma^{-1}) \varphi(|L) = \varphi(\sigma \ell |L). \end{aligned} \quad (5)$$

Wir definieren die Anwendung von $\mathcal{O}(\sigma)$ gemäß

$$\mathcal{O}(\sigma^{-1}) \varphi(|L) = \varphi(\sigma |L) \cong \varphi(| \sigma L) \quad (5a)$$

durch den Vergleich der Funktion $\varphi(\sigma |)$ des Arguments L mit der Funktion $\varphi(|)$ des Arguments σL . Es ist nützlich, hier und im folgenden statt des Gleichheitszeichens die Äquivalenzrelation \cong zu verwenden, um zwischen Ausdrücken unterscheiden zu können, die zwar im Sinne einer gewöhnlichen Gleichheitsbeziehung formal übereinstimmen, aber verschieden interpretiert sind und sich daher im allgemeinen verschieden transformieren. Gl. (5a) bleibt allgemein nicht gültig, wenn wir auf beide Funktionen denselben Operator $\mathcal{O}(\ell^{-1})$ anwenden. Es ergibt sich nämlich

$$\begin{aligned} \text{einerseits } \mathcal{O}(\ell^{-1}) \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \varphi(|L) &= \mathcal{O}((\sigma \ell)^{-1}) \varphi(|L) = \varphi(\sigma \ell |L) \cong \varphi(| \sigma \ell L), \\ \text{andererseits } \mathcal{O}(\ell^{-1}) \varphi(| \sigma L) &= \varphi(\ell | \sigma L) \cong \varphi(| \ell \sigma L). \end{aligned}$$

Die Operatoren σ und $\mathcal{O}(\sigma)$ sind Elemente isomorpher Gruppen \mathfrak{S}_n und $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$. Gemäß (5a) entspricht der Übergang vom Operator für eine Funktion zum Operator für das Argument der Funktion einer invers isomorphen Zuordnung

$$\sigma \leftrightarrow \mathcal{O}(\sigma^{-1}), \quad \sigma \ell \leftrightarrow \mathcal{O}((\sigma \ell)^{-1}) = \mathcal{O}(\ell^{-1}) \mathcal{O}(\sigma^{-1}). \quad (6)$$

Man erhält für die Elemente aus den beiden Gruppenalgebren eine entsprechende Zuordnung

$$a = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \sigma \leftrightarrow \mathcal{A} = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \mathcal{O}(\sigma^{-1}) = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma^{-1}) \mathcal{O}(\sigma), \quad (7)$$

wenn man gemäß (9) Elemente aus der Gruppenalgebra der $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ als lineare Operatoren auf Funktionen erklärt. Transformierte Funktionen werden einer

Verallgemeinerung von (5) entsprechend bezeichnet:

$$\mathcal{A}\varphi(|L) = \varphi(a|L); \quad (8)$$

$$(\mathcal{A} + \mathcal{B})\varphi(|L) = \mathcal{A}\varphi(|L) + \mathcal{B}\varphi(|L) = \varphi(a|L) + \varphi(b|L) = \varphi(a+b|L), \quad (9)$$

$$\mathcal{A}\mathcal{B}\varphi(|L) = \mathcal{A}\varphi(b|L) = \varphi(ba|L)$$

und $k\varphi(a|L) = \varphi(ka|L)$ für komplexe Zahlen k .

Aus (5a) erhalten wir damit die Gleichung

$$\mathcal{A}\varphi(|L) = \varphi(a|L) = \sum_{s \in \mathfrak{S}_n} a(s) \varphi(s|L) \cong \sum_{s \in \mathfrak{S}_n} a(s) \varphi(|sL). \quad (10)$$

Die Schreibweisen auf beiden Seiten des Zeichens \cong in (10) beinhalten unterschiedliche Auffassungen am gleichen mathematischen Ausdruck. Rechts steht eine dem Ensemble $aL = \sum a(s)sL$ entsprechende Linearkombination gleicher Funktionen verschiedener Argumente (geordneter Moleküle) sL ; sie repräsentiert die lineare Überlagerung einer bestimmten Beobachtung an den Komponenten eines Gemischs. Links steht eine dem Gemisch entsprechende Linearkombination verschiedener Funktionen $\varphi(s|)$ desselben Arguments L , die mit $\varphi(a|)$ bezeichnet ist. Gl. (10) gibt uns die Möglichkeit einer formalen Übertragung des am Isomerenmisch formulierten Begriffs *qualitativ vollständig* auf darstellungstheoretische Eigenschaften einer Chiralitätsfunktion.

In unserem Formalismus kennzeichnen eine Chiralitätsfunktion folgende Eigenschaften:

$$\mathcal{O}(s^{-1})\varphi(|L) = \varphi(s|L) = \varphi(|L) \quad \text{für alle } s \in \mathfrak{N},$$

$$\mathcal{O}(s'^{-1})\varphi(|L) = \varphi(s'|L) = -\varphi(|L) \quad \text{für alle } s' \text{ aus der Nebenklasse von } \mathfrak{N} \text{ in } \mathfrak{S};$$

mit dem $\not\!P_\chi$ zugeordneten Projektionsoperator

$$\mathcal{P}_\chi = \frac{1}{|\mathfrak{S}|} \left\{ \sum_{s \in \mathfrak{N}} \mathcal{O}(s) - \sum_{s \in \mathfrak{N}'} \mathcal{O}(ss') \right\}$$

ist eine Funktion $\varphi(|L)$ genau dann Chiralitätsfunktion, wenn gilt

$$\mathcal{P}_\chi \varphi(|L) = \varphi(\not\!P_\chi |L) = \varphi(|L).$$

Damit folgt für den Ausdruck auf der rechten Seite des Zeichens \cong in (10)

$$\mathcal{P}_\chi \sum_{s \in \mathfrak{S}_n} a(s) \varphi(|sL) = \sum_{s \in \mathfrak{S}_n} a(s) \varphi(|sL),$$

d. h.

$\sum_{s \in \mathfrak{S}_n} a(s) \varphi(|sL)$ ist die Chiralitätsfunktion für das Ensemble aL mit dem Ensembleoperator $a = \sum_{s \in \mathfrak{S}_n} a(s)s$.

Andererseits findet man mit den Operatoren \mathcal{A} und $\mathcal{A}(\mathcal{O}(e) - \mathcal{P}_\chi)$ für die Ausdrücke links vom Zeichen \cong in (10)

$$\mathcal{A}\varphi(|L) = \mathcal{A}\mathcal{P}_\chi \varphi(|L) = \varphi(\not\!P_\chi a|L) = \varphi(a|L) = \varphi(\bar{a}|L)$$

und

$$\mathcal{A}(\mathcal{O}(e) - \mathcal{P}_\chi) \varphi(|L) = \varphi((e - \not\!P_\chi)a|L) = \varphi(a|L) - \varphi(a|L) \equiv 0.$$

Daraus folgt für die Chiralitätsfunktion zum Ensemble aL bzw. $(e - \not{p}_\chi) aL$ wegen (10):

Für eine beliebige Chiralitätsfunktion zu einem Ensemble aL ist nur die chirale Komponente $\not{p}_\chi aL = \not{p}_\chi \bar{a}L$ bestimmend. Zur achiralen Komponente $(e - \not{p}_\chi) aL$ gibt es keine von Null verschiedene Chiralitätsfunktion.

Die Umkehrung der letzten Aussage ist evident:

Wenn jede Chiralitätsfunktion für einen Ensembleoperator a identisch verschwindet, ist a ein achiraler Ensembleoperator; dann gilt also $(e - \not{p}_\chi) a = a$.

Damit ist die Berechtigung der Begriffe chirale und achirale Komponente eines Ensembleoperators aufs neue bestätigt.

Entsprechend unserem Programm, die qualitative Vollständigkeit auf der Basis von mathematisch-formalen Eigenschaften einer Chiralitätsfunktion $\varphi(\cdot | L)$ zu definieren, stellen wir die Frage nach den strukturellen Besonderheiten einer Chiralitätsfunktion, die notwendig und hinreichend dafür sind, daß für keinen chiralen Ensembleoperator $a = \sum a(\sigma)\sigma$ die Chiralitätsfunktion des Ensembles $\sum a(\sigma)\varphi(\cdot | \sigma L)$ identisch verschwindet. Wegen (10) stellt sich die Frage in der Form:

Für welche $\varphi(\cdot | L) = \mathcal{P}_\chi \varphi(\cdot | L)$ gilt zu jedem a mit $\not{p}_\chi a \neq 0$ die Ungleichung $\varphi(a | L) \neq 0$?

Zur Beantwortung verwenden wir die Projektions- und Wechseloperatoren $\not{p}_{ij}^{(r)}$ bzw. $\mathcal{P}_{ij}^{(r)}$ für die irreduziblen Darstellungen Γ_r der symmetrischen Permutationsgruppe \mathfrak{S}_n bzw. $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ und beziehen uns dabei auf reelle orthogonale Darstellungsmatrizen, was für die irreduziblen Darstellungen einer symmetrischen Gruppe immer möglich ist. Mit der Bezeichnung $D_{ij}^{(r)}(\sigma)$ für Matrixelemente reeller orthogonaler Matrizen der Darstellung Γ_r von der Dimension n , lautet die Definition:

$$\not{p}_{ij}^{(r)} = \frac{n_r}{n!} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} D_{ij}^{(r)}(\sigma)\sigma \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{P}_{ij}^{(r)} = \frac{n_r}{n!} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} D_{ij}^{(r)}(\sigma)\mathcal{O}(\sigma).$$

Dabei gelten die Multiplikationsregeln

$$\not{p}_{hi}^{(r)} \not{p}_{jk}^{(r')} = \delta_{rr'} \delta_{ij} \not{p}_{hk}^{(r)} \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{P}_{hi}^{(r)} \mathcal{P}_{jk}^{(r')} = \delta_{rr'} \delta_{ij} \mathcal{P}_{hk}^{(r)}. \quad (11)$$

Da $\not{p}_{ij}^{(r)}$ bzw. $\mathcal{P}_{ij}^{(r)}$ Elemente aus der Gruppenalgebra der \mathfrak{S}_n bzw. $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ sind, können sie als spezielle Ensembleoperatoren gelten, und wegen

$$\sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} D_{ji}^{(r)}(\sigma)\mathcal{O}(\sigma) = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} D_{ij}^{(r)}(\sigma)\mathcal{O}(\sigma^{-1})$$

folgt

$$\mathcal{P}_{ji}^{(r)} \varphi(\cdot | L) = \varphi(\not{p}_{ij}^{(r)} | L).$$

Entsprechend der Zuordnung (7) gilt also

$$\not{p}_{ij}^{(r)} \leftrightarrow \mathcal{P}_{ji}^{(r)}$$

und damit

$$a = \sum_r \sum_{i,j=1}^{n_r} a_{ij}^{(r)} \not{p}_{ij}^{(r)} \leftrightarrow \mathcal{A} = \sum_r \sum_{i,j=1}^{n_r} a_{ij}^{(r)} \mathcal{P}_{ji}^{(r)}, \quad (12)$$

wobei außer den Koeffizienten $a_{ij}^{(r)}$ nur reelle Größen auftreten. (12) zeigt die Zerlegung eines beliebigen Ensembleoperators a bzw. \mathcal{A} in Komponenten bezüglich der irreduziblen Darstellungen der Gruppe \mathfrak{S}_n bzw. $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$. Wir benötigen die spezielle Form einer solchen Zerlegung für die chirale Komponente $\not\mu_\chi a$ bzw. $\mathcal{A} \mathcal{P}_\chi$.

Zu diesem Zweck zerlegen wir zunächst die Operatoren $\not\mu_\chi$ und \mathcal{P}_χ und wählen dazu ein spezielles Koordinatensystem so, daß jede irreduzible Darstellung Γ_r von \mathfrak{S}_n in reeller, orthogonaler Form vorliegt und bei Subduktion auf \mathfrak{S} in reell-irreduzible Darstellungen von \mathfrak{S} zerfällt. Dies ist für die Gruppe \mathfrak{S}_n immer möglich. Die Basisvektoren zur Chiralitätsdarstellung Γ_χ von \mathfrak{S} (= pseudoskalare Darstellung von \mathfrak{G} , d. h. $\chi(\sigma) = +1$ für $\sigma \in \mathfrak{R}$ und $\chi(\sigma') = -1$ für σ' aus der Nebenklasse von \mathfrak{R} in \mathfrak{S}) seien durch die Indizes $1, \dots, z_r$ bezeichnet; die Zahl z_r gibt also an, wie oft Γ_χ in Γ_r enthalten ist. Mit den Projektionsoperatoren $\not\mu^{(r)} = \sum_{i=1}^{n_r} \not\mu_{ii}^{(r)}$ bzw. $\mathcal{P}^{(r)} = \sum_{i=1}^{n_r} \mathcal{P}_{ii}^{(r)}$ folgt daher für $\not\mu_\chi$ bzw. \mathcal{P}_χ die Zerlegung

$$\not\mu_\chi = \not\mu_\chi \sum_r \not\mu^{(r)} = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \not\mu_{ii}^{(r)} \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{P}_\chi = \mathcal{P}_\chi \sum_r \mathcal{P}^{(r)} = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \mathcal{P}_{ii}^{(r)}; \quad (13)$$

wegen der Multiplikationsregeln (11) gilt

$$\not\mu_\chi \not\mu_{ij}^{(r)} = \begin{cases} \not\mu_{ij}^{(r)} & \text{für } i \leq z_r \\ 0 & \text{für } i > z_r \end{cases}$$

bzw. Entsprechendes für die $\mathcal{P}_{ij}^{(r)}$.

$$\not\mu_{ij}^{(r)} \not\mu_\chi = \begin{cases} \not\mu_{ij}^{(r)} & \text{für } j \leq z_r \\ 0 & \text{für } j > z_r \end{cases}$$

Demnach reduziert sich die Zahl der Komponenten für den chiralen Teil $\not\mu_\chi a$ eines Ensembleoperators a bzw. für den zugeordneten Operator $\mathcal{A} \mathcal{P}_\chi$ gemäß

$$\not\mu_\chi a = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{j=1}^{n_r} a_{ij}^{(r)} \not\mu_{ij}^{(r)} \leftrightarrow \mathcal{A} \mathcal{P}_\chi = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{j=1}^{n_r} a_{ij}^{(r)} \mathcal{P}_{ji}^{(r)}, \quad (12a)$$

und wegen $\varphi(a|L) = \varphi(\not\mu_\chi a|L)$ erhalten wir die Gl. (10) in der Form

$$\begin{aligned} \mathcal{A} \varphi(|L) &= \varphi(\not\mu_\chi a|L) = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{j=1}^{n_r} a_{ij}^{(r)} \varphi(\not\mu_{ij}^{(r)}|L) \\ &= \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \varphi(|L) \cong \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \varphi(|\sigma L). \end{aligned} \quad (10a)$$

Die Chiralitätsfunktion für ein Isomerengemisch, dargestellt durch die Summe auf der rechten Seite von Gl. (10a), wird also genau dann für keinen chiralen Ensembleoperator identisch Null, wenn die Funktionen $\varphi(\not\mu_{ij}^{(r)}|L)$ für alle r mit der Bedingung $z_r \neq 0$ und für alle i, j mit der Bedingung $1 \leq i \leq z_r, 1 \leq j \leq n_r$ linear unabhängig sind. Wegen $\varphi(\not\mu_{ij}^{(r)}|L) = \mathcal{P}_{ji}^{(r)} \varphi(|L)$ sind sie dann Basisfunktionen eines Darstellungsraums für die Gruppe $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$, wobei die Funktionen zum Index-

bereich $1 \leq j \leq n$, mit festem i und r jeweils Basisfunktionen eines irreduziblen Darstellungsraums zu Γ_r sind. Der ganze Darstellungsraum enthält also jede Darstellung Γ_r z_r mal, d. h. ebensooft, wie Γ_χ in Γ_r enthalten ist. Daraus folgt, daß die Dimension des Darstellungsraums gleich dem Index der Untergruppe \mathfrak{S} in \mathfrak{S}_n ist. Gemäß (10a) entstehen Funktionen aus diesem Darstellungsraum durch Anwendung von Gruppenelementen aus $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ auf $\varphi(|L)$, also durch Induktion nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$. Die lineare Unabhängigkeit aller durch Nebenklassenoperationen von $\mathfrak{S}(\mathcal{O})$ entstehenden Funktionen ist die Folge einer speziellen Eigenschaft der induzierenden Funktion. Wir sagen entsprechend der Nomenklatur in [6], $\varphi(|L)$ gibt zur *regulären Induktion* von $\mathfrak{S}(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ Veranlassung. Unsere Frage ist damit folgendermaßen beantwortet: Es gibt genau dann keinen chiralen Ensembleoperator \mathcal{A} , der eine Chiralitätsfunktion $\varphi(|L)$ annulliert, wenn $\varphi(|L)$ von $\mathfrak{S}(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ regulär induzierende Funktion ist. In Formeln:

$$\mathcal{A}\varphi(|L) \neq 0 \text{ für alle } \mathcal{A} \in \mathcal{P}_\chi \neq 0 \text{ bzw. } \not\propto_\chi a \neq 0 \text{ dann und nur dann, wenn } \varphi(|L) \\ = \mathcal{P}_\chi \varphi(|L) \text{ zur regulären Induktion von } \mathfrak{S}(\mathcal{O}) \text{ nach } \mathfrak{S}_n(\mathcal{O}) \text{ Veranlassung gibt.}$$

Eine Identität $\mathcal{A}\varphi(|L) \equiv 0$ für eine reelle Funktion $\varphi(|L)$ und einen komplexen Ensembleoperator \mathcal{A} existiert genau dann, wenn dies auch für den Real- und Imaginärteil zutrifft. Zu jedem Ensembleoperator mit reellen Koeffizienten verschiedenen Vorzeichens kann aber wegen $\not\propto_\chi s = -\not\propto_\chi s'$ für ein beliebiges s' aus der Nebenklasse von \mathfrak{R} in \mathfrak{S} ein Ensembleoperator gefunden werden, der nur positive Koeffizienten und dieselbe chirale Komponente hat. Die obige Aussage bleibt also richtig, wenn sie nur auf Ensembleoperatoren mit reellen positiven Koeffizienten bezogen wird. Damit haben wir aber den Anschluß an den am Isomerengemisch formulierten Begriff der qualitativen Vollständigkeit. Folgende Definition ist der ursprünglichen äquivalent:

Eine Chiralitätsfunktion $\varphi(|L)$ heißt qualitativ vollständig, wenn sie zur regulären Induktion von $\mathfrak{S}(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ Veranlassung gibt

oder anders formuliert:

Eine Chiralitätsfunktion $\varphi(|L)$ heißt qualitativ vollständig, wenn der von allen Funktionen $\varphi(s|L)$ mit $s \in \mathfrak{S}_n$ aufgespannte Funktionenraum Darstellungsraum zur Darstellung $\Gamma = \sum_r z_r \Gamma_r$ ist. Die Funktionen $\varphi(\not\propto_{ij}^{(r)}|L)$

zu $z_r \neq 0$ mit $i = 1, \dots, z_r, j = 1, \dots, n$, sind eine Basis für Γ .

Da r und der Index j das Transformationsverhalten der Funktionen gegenüber den Operatoren $\mathcal{O}(s)$ der Gruppe $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ bezeichnen, kann die eben gegebene Formulierung auch folgendermaßen gefaßt werden:

$\varphi(|L)$ ist genau dann qualitativ vollständig, wenn für jedes r zu $z_r \neq 0$ die Funktionen $\varphi(\not\propto_{ij}^{(r)}|L)$ mit $i = 1, \dots, z_r$ und gleichem, beliebig gewähltem Index j , also z. B. $\varphi(\not\propto_{i1}^{(r)}|L)$ mit $i = 1, \dots, z_r$ linear unabhängig sind.

Für jene Darstellungen Γ_r , die die Chiralitätsdarstellung Γ_χ nur einmal enthalten, vereinfacht sich die Bedingung zu

$$\varphi(\not\propto_{11}^{(r)}|L) \neq 0.$$

Während die ursprüngliche Definition aus Kapitel 2 eine Übersicht über alle möglichen chiralen Isomerengemische und die Feststellung erfordert, daß die

dazugehörigen Chiralitätsfunktionen nicht identisch verschwinden, eignen sich die zuletzt gegebenen Formulierungen zu einem einfachen Test für die qualitative Vollständigkeit einer Chiralitätsfunktion.

5. Konsequenzen aus der qualitativen Vollständigkeit

Die Forderung nach qualitativer Vollständigkeit wurde bis jetzt mit dem Anspruch auf Beschreibbarkeit einer Chiralitätsbeobachtung an allen chiralen Isomerengemischen begründet. Anlaß und ursprüngliches Ziel unserer Analyse aber waren Schwächen und deren Eliminierung bei Chiralitätsfunktionen für Ensembles einheitlicher Moleküle. Wir untersuchen daher im vorliegenden Kapitel diesbezügliche Merkmale qualitativ vollständiger Chiralitätsfunktionen, insoweit das mit den bisher bereitgestellten mathematischen Mitteln möglich ist.

1. Jede Chiralitätsfunktion $\varphi(|L)$ erlaubt wegen (13) die Zerlegung

$$\varphi(|L) = \sum_r^{z_r \neq 0} \varphi(\not\phi^{(r)}|L) = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \varphi(\not\phi_{ii}^{(r)}|L), \quad (14)$$

wobei $\varphi(\not\phi^{(r)}|L)$ und alle $\varphi(\not\phi_{ii}^{(r)}|L)$ mit $1 \leq i \leq z_r$, jeweils Komponenten zu einer Darstellung Γ_r mit $z_r \neq 0$, ebenfalls Chiralitätsfunktionen sind.

Wegen $\mathcal{A} \mathcal{P}_{ii}^{(r)} \varphi(|L) = \mathcal{A} \mathcal{P}_{ii}^{(r)} \varphi(\not\phi_{ii}^{(r)}|L)$ ist nach Gl. (10) $\varphi(\not\phi_{ii}^{(r)}|L)$ jene Komponente von $\varphi(|L)$, die ausschließlich für die Chiralitätsfunktionen zu chiralen Ensembles der Form $\not\phi_{ii}^{(r)} a L$ maßgebend ist. Wollen wir also aus Messungen an Isomerengemischen zu $\not\phi_{ii}^{(r)} a L$ mit vorgegebenem $\not\phi_{ii}^{(r)}$ und beliebigem a und L eine experimentelle Information über die Chiralitätsfunktion $\varphi(|L)$ erhalten, so gelingt das nur für eben diese Komponente $\varphi(\not\phi_{ii}^{(r)}|L)$. Mit anderen Worten, es gibt $\sum_r z_r$ unabhängige Chiralitätsphänomene

in einer Molekülklasse, die wir durch völlig unabhängige Chiralitätsfunktionen beschreiben müssen, wenn wir mit vorurteilsfreien Ansätzen arbeiten wollen. Dementsprechend muß eine Chiralitätsfunktion ohne diese Vorurteile aus Funktionen aufgebaut sein, die zu $\sum_r z_r$ linear unabhängigen Darstellungsräumen der $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ gehören. Das ist aber gerade die Bedingung für qualitative Vollständigkeit.

In diesem Sachverhalt sehen wir die entscheidende Eigenschaft einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion. Er beinhaltet einen prinzipiellen Gesichtspunkt bei der Aufstellung von Näherungsansätzen. Folgende Theoreme, die wir erst formulieren und anschließend beweisen, gelten nur für qualitativ vollständige Ansätze.

2. Es gibt nur triviale (d. h. symmetriebedingte) Additionstheoreme.
3. Die Chiralitätsfunktion verschwindet, von nicht symmetriebedingten Zufällen abgesehen, nicht für chirale Moleküle mit teilweise gleichartigen Liganden.
4. Für zwei chirale Molekülklassen \mathfrak{R} und \mathfrak{R}' mit gleicher Zahl von Gerüstplätzen und den Symmetrien \mathfrak{G} , \mathfrak{G}' bzw. \mathfrak{D} , \mathfrak{D}' sei $\mathfrak{G} \subseteq \mathfrak{G}'$ und $\mathfrak{D} \subseteq \mathfrak{D}'$. Es sei möglich, die Gerüstplätze einander so zuzuordnen, daß für die homomorphen Permutationsgruppen gilt $\mathfrak{S} \subseteq \mathfrak{S}'$ und $\mathfrak{R} \subseteq \mathfrak{R}'$.

Jede Chiralitätsfunktion für die Klasse \mathfrak{R}' ist auch Chiralitätsfunktion für die Klasse \mathfrak{R} , und aus jeder Chiralitätsfunktion für die Klasse \mathfrak{R} entsteht durch Anwendung des Projektionsoperators \mathcal{P}'_{χ} zur Chiralitätsdarstellung von \mathfrak{S}' eine Chiralitätsfunktion für die Klasse \mathfrak{R}' . Allerdings kann dabei der Fall eintreten, daß die Chiralitätsfunktion von \mathfrak{R} annulliert wird. Daraus hat man gegebenenfalls zu schließen, daß sie an der Klasse \mathfrak{R} eine Chiralitätsbeobachtung nur insoweit beschreibt, wie Abweichungen von der Symmetrie \mathfrak{G}' vorliegen, obwohl die Klasse \mathfrak{R}' chiral ist. Der naheliegende Vergleich zwischen den Chiralitätsfunktionen der beiden Klassen gemäß dem angegebenen Prinzip ist also wegen der erwähnten Annullierung in Frage gestellt und, wie Beispiele von Näherungsansätzen zeigen, im allgemeinen nicht möglich. Unsere Behauptung lautet:

Eine qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion für \mathfrak{R} bleibt bei der Übertragung auf \mathfrak{R}' qualitativ vollständig. Sie wird nur dann identisch Null, wenn die Klasse \mathfrak{R}' achiral ist.

Die Beweise der Theoreme 2–4 sind mit den Mitteln des vorigen Kapitels leicht zu führen.

ad 2. Nicht symmetriebedingte Additionstheoreme unterscheiden sich nur in der Interpretation von der Aussage, daß die Chiralitätsfunktion von gewissen chiralen Ensembleoperatoren annulliert wird. Das letztere ist aber für qualitativ vollständige Chiralitätsfunktionen ausgeschlossen.

ad 3. Wir betrachten ein chirales Molekül mit v_1, v_2, \dots, v_m jeweils gleichartigen Liganden und bezeichnen ein geordnetes Molekül dieser Art mit $L^{(\mathfrak{Q})}$. Die Gruppe aller Permutationen gleichartiger Liganden in $L^{(\mathfrak{Q})}$ kann auf die gleichartig besetzten Gerüstplätze bezogen werden und ist damit eine Untergruppe der \mathfrak{S}_n , die wir mit \mathfrak{Q} bezeichnen wollen. Sie hat die Form eines direkten Produkts,

$$\mathfrak{Q} = \mathfrak{S}_{v_1} \times \mathfrak{S}_{v_2} \times \dots \times \mathfrak{S}_{v_m},$$

wobei die Faktoren \mathfrak{S}_{v_i} jeweils alle Permutationen bezüglich der in $L^{(\mathfrak{Q})}$ von Liganden einer Sorte besetzten Plätze enthalten. Der Ensembleoperator

$$\varphi = \frac{1}{v_1! v_2! \dots v_m!} \sum_{\sigma \in \mathfrak{Q}} \sigma$$

ist chiral, denn $\varphi L^{(\mathfrak{Q})}$ ist ein Ensemble, das sich von $L^{(\mathfrak{Q})}$ nicht mehr unterscheidet, wenn wir die Ligandenziffern ignorieren. Eine qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion ist also für das Ensemble φL nicht identisch in den Ligandensorten Null, d. h. $\varphi(\varphi|L) \neq 0$. Daraus folgt aber, daß auch $\varphi(\varphi|L^{(\mathfrak{Q})})$ nicht identisch in den Ligandensorten Null ist (wobei jetzt die Arten teilweise übereinstimmen), falls nicht zufällige Besonderheiten der Funktion $\varphi(|L)$ vorliegen, die grundsätzlich nicht auszuschließen sind, praktisch aber nicht auftreten.

ad 4. Der Beweis stützt sich auf Eigenschaften der regulären Induktion.

Die Aufspaltung der regulären Induktion mit einem Darstellungsraum zur Gruppe $\mathfrak{S}(\mathcal{O})$ von $\mathfrak{S}(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ in Teilschritte von $\mathfrak{S}(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}'(\mathcal{O}) \supset \mathfrak{S}(\mathcal{O})$ und von $\mathfrak{S}'(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O}) \supset \mathfrak{S}'(\mathcal{O})$ ist eine Zerlegung in zwei

reguläre Induktionsprozesse. Daher enthält eine qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion $\varphi(|L)$ zur Klasse \mathfrak{K} eine von Null verschiedene Komponente zur Chiralitätsdarstellung der Klasse \mathfrak{K}' , und wir erhalten diese Komponente durch Anwendung des Projektionsoperators $\mathcal{P}'_{\mathfrak{K}}$ zur Chiralitätsdarstellung von \mathfrak{K}' . Da jeder zulässige Teilraum eines von $\mathfrak{S}'(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ regulär induzierenden Darstellungsraums ebenfalls regulär induziert, ist auch $\mathcal{P}'_{\mathfrak{K}}\varphi(|L)$ regulär induzierende Funktion von $\mathfrak{S}'(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$, d. h. $\mathcal{P}'_{\mathfrak{K}}\varphi(|L)$ ist qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion zur Klasse \mathfrak{K}' .

6. Partitionenverband und Chiralitätszahlen

Nicht nur die im letzten Kapitel besprochenen Konsequenzen aus der qualitativen Vollständigkeit einer Chiralitätsfunktion für die Beschreibung einer Chiralitätsbeobachtung, sondern auch die mathematischen Mittel zur Analyse des Begriffs, wie die irreduziblen Darstellungen der symmetrischen Permutationsgruppe \mathfrak{S}_n haben physikalische Relevanz. Sie bzw. die zugeordneten Young-Diagramme präsentieren neben der Übersicht über die Komponenten von Chiralitätsfunktionen und Ensembleoperatoren, wie wir hier zeigen wollen, als Elemente eines *Partitionenverbands* eine Systematik klassenspezifischer Kriterien für Ligandensortimente. Wir werden später sehen, daß damit weitere Gesichtspunkte für Chiralitätsfunktionen vorliegen, die vor allem für die Aufstellung von verkürzten Näherungsansätzen nützlich sind.

Die allgemein diskutierbare Eigenschaft von Ligandensortimenten mit relevanten Konsequenzen für die Chiralität von Molekülen und Isomeren gemischen einer Klasse ist die mengenmäßige Zusammensetzung aus gleichartigen Liganden. Wir ordnen die Anzahlen der Liganden von jeweils derselben Sorte so, daß eine größere Zahl nicht auf eine kleinere folgt. Damit ist eine Partition der Zahl n , ein geordneter Satz von Zahlen

$$\gamma \div \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \text{ mit den Bedingungen } v_1 \geq v_2 \geq \dots \geq v_n \geq 0 \text{ und } \sum_{i=1}^n v_i = n$$

jeder Zusammensetzung im Ligandensortiment eindeutig zugeordnet.

Man veranschaulicht eine solche Partition durch ein Partitionsdiagramm, ein Schema von der Art der Beispiele $\gamma, \gamma', \gamma''$ für $n=8$ in Fig. 6. Es besteht aus n in Zeilen und Spalten angeordneten Kästchen.

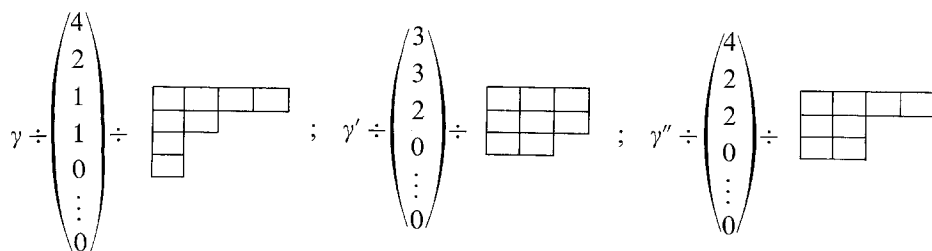


Fig. 6

Die Länge der Zeile i , die Anzahl v_i ihrer Kästchen, bezeichne verabredungsgemäß die Anzahl von Liganden einer Sorte i im Ligandensortiment.

Es ist evident, daß auch die Spaltenlängen $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ den Bedingungen $\mu_1 \geq \mu_2 \geq \dots \geq \mu_n \geq 0$ und $\sum_{i=1}^n \mu_i = n$ genügen und dem Partitionsdiagramm umkehrbar eindeutig entsprechen. Für die Partitionsdiagramme aus Fig. 6 gilt also mit einem sinngemäßen Symbol für Spaltenlängen

$$\gamma \div (4\ 2\ 1\ 1\ 0\ \dots\ 0); \quad \gamma' \div (3\ 3\ 2\ 0\ \dots\ 0); \quad \gamma'' \div (3\ 3\ 1\ 1\ 0\ \dots\ 0).$$

Mit der obigen Interpretation bezeichnen die μ_i Anzahlen der Liganden von Teilsortimenten, in denen möglichst viele, aber nur ungleichartige Liganden zusammengefaßt sind.

Die Menge \mathfrak{M}_n aller Partitionsdiagramme γ zur Zahl n repräsentiert also mit ihren Zeilenlängen und Spaltenlängen in verschiedener Weise die Möglichkeiten von Ligandensortimenten für Molekülklassen mit n Gerüststellen.

Es ist bekannt, daß die Partitionsdiagramme zur Zahl n umkehrbar eindeutig den irreduziblen Darstellungen der symmetrischen Permutationsgruppe \mathfrak{S}_n zugeordnet sind. Sie werden in dieser Bedeutung Young-Diagramme genannt.

Die Diskussion chiraler Molekülklassen profitiert von einer zunächst getrennten Verwendung der Diagramme nach den beiden Gesichtspunkten

- a) als Repräsentanten der irreduziblen Darstellungen Γ_r der \mathfrak{S}_n ,
- b) als Partitionsdiagramme $\gamma^{(r)}$ mit der obigen Bedeutung von Zeilen und Spalten für Ligandensortimente.

Zu jedem chiralen Ensembleoperator a gibt es geordnete Moleküle, so daß für jede Chiralitätsfunktion $\varphi(|L)$ die Funktion $\varphi(a|L) \equiv \sum a(\sigma) \varphi(|\sigma L)$ verschwindet. Es handelt sich also um *achirale Nullstellen zum Ensembleoperator* a . Sie repräsentieren *razemische Isomerengemische* mit einem Sortiment teilweise gleichartiger Liganden. In diesem Zusammenhang stellt sich für jede Ligandenpartition und für jeden Ensembleoperator die Frage, ob bei geeigneter Verteilung der Liganden auf die Gerüstplätze chirale Gemische oder bei beliebiger Verteilung *razemische Gemische* entstehen. Ihre Beantwortung führt daher zu einer vom Ensembleoperator a abhängigen Einteilung aller Partitionen in zwei Klassen. Wir unterscheiden dementsprechend:

*Eine (Liganden-) Partition heißt für den Ensembleoperator a aktiv, wenn ein entsprechendes Ligandensortiment so auf die Gerüstplätze verteilt werden kann, daß das aL entsprechende Isomerengemisch chiral ist. Sie heißt für den Ensembleoperator a inaktiv, wenn bei beliebiger Verteilung auf die Plätze des Molekülgerüsts ein *razemisches Gemisch* entsteht.*

Wir hätten im Sinne einer vollständigen Analyse noch bedingt und unbedingt aktive Partitionen zu unterscheiden, um mit unbedingt aktiven Partitionen Spezialfälle zu kennzeichnen, in denen auch bei beliebiger Verteilung der Liganden chirale Isomerengemische entstehen. Wir werden davon aber hier keinen Gebrauch machen.

Die geplante Übersicht wird möglich, wenn wir in der Menge aller Partitionen der Zahl n eine Halbordnung einführen, die wegen der eindeutigen Zuordnung natürlich auch für die Gesamtheit der irreduziblen Darstellungen Γ_r von \mathfrak{S}_n maßgebend ist. Wir definieren:

Eine Partition γ heiÙe kleiner als eine Partition γ' – in Zeichen $\gamma \subset \gamma'$ –, wenn das Diagramm zu γ aus dem Diagramm zu γ' dadurch entsteht, daÙ Kästchen von längeren Zeilen auf kürzere, also von oben nach unten gebracht werden. Dabei können neue Zeilen entstehen, aber die erste Zeile darf definitionsgemäß nicht verschwinden. Außerdem gelte per definitionem $\gamma \subset \gamma$ für jede Partition.

(An Stelle des hier eingeführten Halbordnungsbegriffs verwendet man in der Mathematik einen Ordnungsbegriff für Partitionen. Auf die Halbordnungsrelation \subset bezogene, im Anhang A bewiesene Sätze findet man daher nicht in der mathematischen Literatur. Man findet statt dessen auf den Ordnungsbegriff bezogene Theoreme, die in den hier benötigten enthalten sind, aber für unsere Zwecke nicht ausreichen. Für die Partitionen aus Fig. 6 gilt z. B. $\gamma \subset \gamma''$, $\gamma' \subset \gamma''$; γ und γ' sind unvergleichbare Partitionen.)

Die Halbordnungsdefinition in der angegebenen Form hat den Vorteil einer anschaulichen Aussage über den ProzeÙ, der zu „kleineren“ bzw. „größeren“ Partitionen führt; sie ist aber aus mathematisch-formalen Gründen einer äquivalenten Definition unterlegen, die sich auf die Partialsummen von Zeilen und Spalten stützt.

Wir repräsentieren die Partitionsdiagramme statt durch Zeilen- oder Spaltenlängen v_i oder μ_i durch die Partialsummen über die Zeilen- oder Spaltenlängen o_i oder u_i gemäß

$$\left(\begin{matrix} o_1 \\ o_2 \\ \vdots \\ o_n \end{matrix} \right) \text{ mit } \begin{matrix} o_1 = v_1 \\ o_2 = v_1 + v_2 \\ \vdots \\ o_n = v_1 + v_2 + \dots + v_n \end{matrix} \quad \text{bzw. } (u_1 u_2 \dots u_n) \text{ mit } \begin{matrix} u_1 = \mu_1 \\ u_2 = \mu_1 + \mu_2 \\ \vdots \\ u_n = \mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n \end{matrix}$$

Dabei gilt

$$o_1 \leq o_2 \leq \dots \leq o_n = n \quad \text{bzw.} \quad u_1 \leq u_2 \leq \dots \leq u_n = n,$$

und die Zahlensätze (o_i) bzw. (u_i) sind ebenfalls umkehrbar eindeutige Repräsentanten der Partitionsdiagramme. Sie ermöglichen, wie leicht nachzuprüfen ist, folgende Fassung der obigen Halbordnungsdefinition:

$$\gamma \subset \gamma' \text{ genau dann, wenn gilt } o_i \leq o'_i \text{ bzw. } u_i \geq u'_i \text{ für alle } i = 1, \dots, n.$$

Die Menge \mathfrak{M}_n mit der eben erklärten Halbordnungsrelation ist, wie im Anhang A 1 gezeigt wird, ein (selbstdualer) Verband. Seine Operationen, Vereinigung und Durchschnitt, lassen sich mit den Partialsummen o_i und u_i besonders einfach charakterisieren:

$$\left. \begin{matrix} \gamma \cup \gamma' = \gamma^V \div (o_i^V) \div (u_i^V) \\ \gamma \cap \gamma' = \gamma^D \div (o_i^D) \div (u_i^D) \end{matrix} \right\} \text{ wobei } \left. \begin{matrix} u_i^V = \text{Min}(u_i, u'_i) \\ o_i^D = \text{Min}(o_i, o'_i) \end{matrix} \right\} \text{ für alle } i = 1, \dots, n.$$

Wir wollen Partitionen $\gamma^{(r)}$ und zugehörige Darstellungen Γ_r , die die Chiralitätsdarstellung Γ_χ enthalten, für die also gilt $z_r \neq 0$, gelegentlich durch den Index \bar{r} besonders hervorheben. Für verschiedene Klassen mit der gleichen Gerüststellenzahl n haben wir demnach im Partitionsverband zu n jeweils verschiedene Teilmengen von Partitionsdiagrammen auszuzeichnen. Ihre Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Charakterenrelationen.

Den Partitionsdiagrammen $\gamma^{(r)}$ sind außer den Darstellungen Γ_r folgende für uns wesentliche Größen eindeutig zugeordnet:

1. Projektionsoperatoren $\not\phi^{(r)} = \sum_{i=1}^{n_r} \not\phi_{ii}^{(r)}$ zu den Γ_r und damit die Komponenten $a \not\phi^{(r)} = \not\phi^{(r)} a$ eines beliebigen Ensembleoperators a in der Zerlegung $a = \sum_r a \not\phi^{(r)}$.
2. Diagramme mit von 1 bis n numerierten Kästchen und n auf die Kästchen verteilten Variablen l_i , sog. Tableaux, die wir mit $\gamma^{(r)}(|L)$ bezeichnen, wenn Kästchennummern und Variablenindizes übereinstimmen und beim Ablesen nach Art eines Buchtextes in der natürlichen Reihenfolge erscheinen. Wir identifizieren die Buchtextnumerierung der Kästchen mit der Numerierung des Molekülgerüsts und beziehen Permutationen in Tableaux auf diese Numerierung. Eine Permutation σ der Variablen l_i führe zum Tableau $\gamma^{(r)}(|\sigma L)$, die Anwendung der inversen Operation auf die Kästchennummern $\mathcal{O}(\sigma^{-1})$ führe zum Tableau $\mathcal{O}(\sigma^{-1})\gamma^{(r)}(|L) = \gamma^{(r)}(\sigma|L)$. In beiden Tableaux ist die Verteilung der Variablen bezüglich der Kästchennummern dieselbe. Wir können deshalb solche Tableaux als äquivalent betrachten,

$$\gamma^{(r)}(\sigma|L) \cong \gamma^{(r)}(|\sigma L),$$

und haben damit $n!$ inäquivalente Tableaux für jedes Diagramm $\gamma^{(r)}$.

3. Untergruppen $\mathfrak{Q}^{(r)} \subseteq \mathfrak{S}_n$ bzw. $\mathfrak{Q}^{(r)}(\mathcal{O}) \subseteq \mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$, die alle Permutationen von Variablen bzw. Kästchennummern innerhalb der Zeilen des Tableau $\gamma^{(r)}(|L)$ enthalten, und Projektionsoperatoren $\not\varphi^{(r)}$ bzw. $\not\varrho^{(r)}$ zur identischen Darstellung dieser Gruppen.
4. Geordnete Moleküle mit teilweise gleichartigen Liganden, deren Variable so in das Diagramm $\gamma^{(r)}$ eingefüllt werden können, daß alle gleichartigen Variablen, und nur diese, in jeweils einer Zeile stehen. Wir bezeichnen sie mit $L_\tau^{(r)}$, wenn das Tableau $\gamma^{(r)}(|\sigma_\tau^{-1}L)$ die genannte Einfüllung repräsentiert. Dabei ist also $\mathfrak{Q}_\tau^{(r)} = \sigma_\tau^{-1}\mathfrak{Q}^{(r)}\sigma_\tau$ die Gruppe aller Permutationen gleichartiger Liganden und $\not\varphi_\tau^{(r)} = \sigma_\tau^{-1}\not\varphi^{(r)}\sigma_\tau$ der Projektionsoperator zur identischen Darstellung von $\mathfrak{Q}_\tau^{(r)}$.

Die Anwendung des Operators $\not\varphi_\tau^{(r)}$ auf $L_\tau^{(r)}$ führt zu einem Ensemble $\not\varphi_\tau^{(r)}L_\tau^{(r)}$, das von $L_\tau^{(r)}$ nicht mehr unterscheidbar ist, wenn man die Indizes für Variable gleichartiger Liganden ignoriert. Der Ensembleoperator $\not\varphi_\tau^{(r)}$ führt wegen $\sigma\varphi_\tau^{(r)} = \varphi_\tau^{(r)}$ für jedes $\sigma \in \mathfrak{Q}_\tau^{(r)}$ ein beliebiges L in ein Ensemble $\not\varphi_\tau^{(r)}L$ über, das die speziellen Transformationseigenschaften geordneter Moleküle $L_\tau^{(r)}$ mit nicht unterschiedlich numerierten Liganden gleicher Art hat. Dementsprechend repräsentieren die $L_\tau^{(r)}$ genau dann achirale Moleküle, wenn die chirale Komponente des Ensembleoperators $\not\varphi_\tau^{(r)}$ verschwindet, d. h. wenn gilt $\not\phi_\chi \not\varphi_\tau^{(r)} = 0$.

Eine Partition $\gamma^{(r)}$ ist also für einen Ensembleoperator a mit $\mu_\chi a \neq 0$ aktiv, wenn es eine Verteilung gibt, so daß gilt $\mu_\chi a q_\tau^{(r)} \neq 0$; sie ist für a inaktiv, wenn für jede Verteilung zur Partition $\gamma^{(r)}$ gilt $\mu_\chi a q_\tau^{(r)} = 0$.

Die Verbandsstruktur in der Menge der Partitionsdiagramme gibt uns die Möglichkeit, ohne Mühe die für chirale Ensembleoperatoren aktiven Partitionen zu finden, und zwar auf der Basis des folgenden, im Anhang A 2 bewiesenen Satzes:

Für jedes Element a der Gruppenalgebra mit der Bedingung $\mu_\chi a \mu^{(F)} \neq 0$ gilt

$$\mu_\chi \mu^{(F)} a q_\tau^{(r)} \begin{cases} = 0 & \text{für alle } \gamma^{(r)} \notin \gamma^{(F)} \text{ und beliebiges } \sigma_\tau \\ \neq 0 & \text{für alle } \gamma^{(r)} \subset \gamma^{(F)} \text{ bei geeignetem gewähltem } \sigma_\tau. \end{cases}$$

Daraus entnimmt man unmittelbar das entscheidende Theorem:

Für die chirale Komponente $\mu_\chi a \mu^{(F)}$ sind alle Partitionen $\gamma^{(r)}$ aktiv, für die gilt $\gamma^{(r)} \subset \gamma^{(F)}$; alle übrigen sind inaktiv.

Unseren Fragestellungen angepaßt formuliert sich das Theorem in folgenden Sätzen:

1. Zu einem Ensembleoperator a sind genau diejenigen Partitionen $\gamma^{(r)}$ aktiv, die der Bedingung $\gamma^{(r)} \subset \gamma^{(F)}$ für irgendein $\gamma^{(F)}$ zu einer nichtverschwindenden Komponente $\mu_\chi a \mu^{(F)}$ in der Zerlegung $\mu_\chi a = \sum_F \mu_\chi a \mu^{(F)}$ genügen; alle übrigen Partitionen sind inaktiv.
2. Zu allen chiralen Ensembleoperatoren sind genau diejenigen Partitionen $\gamma^{(r)}$ aktiv, die der Bedingung $\gamma^{(r)} \subset \bigcap_F \gamma^{(F)}$ genügen.

Satz 1 wird für $a = e$ zu einer Aussage über Moleküle. Da $\mu_\chi e = \mu_\chi$ zu allen $\gamma^{(r)}$ mit $z_r \neq 0$ Komponenten hat, gilt:

3. Für das Molekül sind genau diejenigen Partitionen $\gamma^{(r)}$ aktiv, die der Bedingung $\gamma^{(r)} \subset \gamma^{(F)}$ für irgendein $\gamma^{(F)}$ genügen.

Im Kapitel über Beispiele werden wir für spezielle Molekülklassen die entsprechenden Informationen aus den dazu gehörigen Verbandsschemata ablesen.

Zur Gesamtheit $\overline{\mathfrak{M}}$ aller Partitionsdiagramme $\gamma^{(F)}$ gibt es vier charakteristische Zahlen, die prinzipiell und praktisch bedeutsame Eigenschaften einer chiralen Molekülklasse bezeichnen, und zwar

die Längen der längsten und der kürzesten ersten Zeile und Spalte aller $\gamma^{(F)}$.

Wir nennen sie die *Chiralitätszahlen der Molekülklasse* und bezeichnen sie mit

$$o_{\max}, o_{\min}, u_{\max}, u_{\min}.$$

Den physikalischen Inhalt der Chiralitätszahlen liefern die Sätze 2 und 3, wenn wir daran denken, daß o_{\max} und u_{\min} bzw. o_{\min} und u_{\max} auch die Längen der ersten Zeile und Spalte im Diagramm der Vereinigung bzw. des Durchschnitts aller Partitionen $\gamma^{(F)}$ wiedergeben:

- a) Die Maximalzahl von Liganden einer Sorte in chiralen Molekülen ist o_{\max} .
- b) Die Minimalzahl verschiedener Sorten von Liganden in chiralen Molekülen ist u_{\min} .

- c) Die Maximalzahl von Liganden einer Sorte, mit der für jeden chiralen Ensembleoperator chirale Isomerengemische existieren, ist o_{\min} .
- d) Die Minimalzahl verschiedener Sorten von Liganden, mit der für jeden chiralen Ensembleoperator chirale Isomerengemische existieren, ist u_{\max} .

Die beiden Zahlen o_{\max} und u_{\min} beziehen sich auf die Moleküle einer Klasse und sind insofern von besonderem Interesse. Wir nennen sie

Chiralitätsordnung und Chiralitätsindex

der Molekülklasse und verwenden in Zukunft die vereinfachten Bezeichnungen o und u statt o_{\max} und u_{\min} .

Die Zahlenwerte der Chiralitätsordnung und des Chiralitätsindex von Molekülklassen sind einer Einschränkung unterworfen, die wir aus einer geometrischen Betrachtung folgern können. Sie genügen für alle chiralen Klassen den Bedingungen

$$n - 3 \leq o \leq n \quad \text{und} \quad 1 \leq u \leq 4.$$

Beweis

Die Aussage ist für alle Klassen mit weniger als vier Gerüstplätzen trivial. Für Klassen mit vier oder mehr Gerüstplätzen gilt folgendes: In einer chiralen Klasse mit $n \geq 4$ gibt es mindestens ein Tripel von Gerüstplätzen, das nicht in einer Spiegelebene des Gerüsts liegt. Denn lägen alle Gerüstplätze in einer gemeinsamen Spiegelebene, dann hätten wir ein Gerüst, das durch Besetzung mit ausschließlich verschiedenartigen Liganden zu einem Molekül mit einer Spiegelebene, d. h. zu einem achiralen Molekül führt; die Klasse wäre also entgegen der Voraussetzung achiral. Wir nehmen an, die Gerüstplätze lägen zwar nicht in einer gemeinsamen Spiegelebene des Gerüsts, aber jedes Tripel von Gerüstplätzen läge in einer Spiegelebene. Daraus folgt, daß jedes Paar von Gerüstplätzen auf einer Schnittraden von zwei nicht zusammenfallenden Spiegelebenen und damit auf einer Drehachse der Gesamtsymmetrie liegt. $n \geq 4$ Punkte, die alle paarweise auf Drehachsen der Symmetrie einer Figur endlicher Ausdehnung liegen, müssen aber auf einer gemeinsamen Drehachse liegen. Da diese Drehachse außerdem mindestens eine Spiegelebene enthält, folgt, daß auch diese Molekülklasse achiral wäre. In einer chiralen Klasse mit $n \geq 4$ Gerüststellen finden wir also mit Sicherheit ein Tripel von Gerüstplätzen, das nicht in einer Spiegelebene liegt. Nun besetzen wir die Plätze dieses Tripels mit ungleichartigen Liganden und die übrigen Gerüstplätze mit davon verschiedenen, aber untereinander gleichartigen Liganden. Damit erhalten wir ein chirales Molekül, denn die einzige Spiegelungsoperation, die Symmetrieoperation des Moleküls sein könnte, müßte die ungleichartig besetzten Gerüstplätze zu Fixpunkten haben, das Tripel müßte also in einer Spiegelebene des Gerüsts liegen. Daraus folgen die oben angegebenen Ungleichungen.

Am Beispiel der Methanderivate ($n=4$) überzeugt man sich davon, daß die obere Grenze 4 von u und die untere Grenze $n-3$ von o tatsächlich erreicht werden. Die Werte $o=n$, $u=1$ bezeichnen einen Grenzfall, der in unsere Betrachtungen bisher nicht aufgenommen war, aber eine sinnvolle Extrapolation beinhaltet.

Der Fall $o = n$ bzw. $u = 1$ – es sind die entsprechenden Zahlen des Diagramms mit nur einer Zeile, und die Werte sind daher wechselseitig bedingt – besagt nach a), daß Moleküle mit ausschließlich gleichartigen Liganden und nach b), daß Moleküle mit Liganden einer einzigen Sorte bereits chiral sind. Dies ist aber nur möglich, wenn das Gerüst selbst chiral ist. Demnach gilt:

Die Chiralitätsordnung $o = n$ bzw. der Chiralitätsindex $u = 1$ bezeichnet Klassen mit chiralem Gerüst.

Auch eine Extrapolation des Begriffs Chiralitätsordnung für den Fall $o = 0$ ist möglich. Denn Satz a) ist für die Chiralitätsordnung Null folgendermaßen auszulegen:

Moleküle mit $o + 1 = 1$ gleichartigen, d. h. mit ausschließlich verschiedenartigen Liganden sind jedenfalls achiral. Damit sind alle Moleküle der Klasse achiral, und es ist konsequent, per definitionem festzulegen:

Die Chiralitätsordnung $o = 0$ bezeichnet achirale Klassen.

7. Verkürzte Chiralitätsfunktionen

In einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion

$$\varphi(|L) = \sum_{\bar{r}} \varphi(\not\{^{\bar{r}}|L)$$

läuft der Index \bar{r} über alle r mit der Bedingung $z_r \neq 0$. Die Komponenten $\varphi(\not\{^{\bar{r}}|L)$ verschwinden nach den Ausführungen des letzten Kapitels jeweils für alle Moleküle mit Ligandenpartitionen $\gamma^{(r)} \not\subset \gamma^{(\bar{r})}$, Ligandenpartitionen, die für den Ensembleoperator $\not\{^{\bar{r}}$ inaktiv sind. Mit einer Beschränkung der qualitativen Vollständigkeit der Funktion auf eine geeignete, durch Ligandenpartitionen spezifizierte Teilklasse von Molekülen, Molekülen mit *zugelassenen Partitionen*, wird die ursprüngliche Funktion also im allgemeinen einfacher. Sie bleibt Chiralitätsfunktion für die ganze Klasse, ist dafür aber nicht mehr qualitativ vollständig. Dieser Prozeß der *Verkürzung* kann sich einmal anbieten, weil nur eine derartige Teilklasse interessiert, zum anderen aber auch, weil die damit erkaufte Näherung für die ganze Molekülklasse vom Standpunkt der erforderlichen Güte einer Approximation akzeptabel ist. Von dieser Möglichkeit machen wir vor allem dann Gebrauch, wenn eine Molekülklasse zur Diskussion steht, für die die Anzahl der r , mit $z_r \neq 0$ groß ist, oder wenn die Zahlen z_r groß sind. Das Ausleseprinzip für die Teilklasse soll dabei möglichst weitgehende Vereinfachungen zur Folge haben und trotzdem physikalisch sinnvoll sein.

Eine qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion reduziert sich für die Teilklasse der Moleküle mit Partitionen $\gamma^{(r)}$ einer Teilmenge $\mathfrak{M} \subset \mathfrak{M}_n$ auf die verkürzte Chiralitätsfunktion

$$\varphi_{\mathfrak{S}}(|L) = \sum_{\bar{r} \in \mathfrak{S}} \varphi(\not\{^{\bar{r}}|L),$$

wobei \mathfrak{S} die Indexmenge aller Partitionen $\gamma^{(r)} \supset \gamma^{(r)} \in \mathfrak{M}$ bezeichnet. Gleichungen der Form

$$\varphi_{\mathfrak{S}}(\not\{^{\bar{r}}|L) \equiv 0 \quad \text{für } \bar{r} \notin \mathfrak{S}$$

repräsentieren nichttriviale Additionstheoreme, deren experimentelle Prüfung z. B. die Verwendbarkeit einer verkürzten Funktion für die Moleküle der ganzen Klasse im Rahmen einer akzeptablen Approximation erkennen läßt.

Im besonderen scheinen uns zwei Auswahlprinzipien erwähnenswert:

- α) Wir beschränken uns auf Ligandensortimente mit nicht weniger als ν gleichartigen Liganden.
- β) Wir beschränken uns auf Ligandensortimente mit nicht mehr als μ verschiedenen Ligandenarten.

Die Darstellung $\Gamma_{\mathfrak{S}}$ zum Raum der qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktionen für die beiden Teilklassen α) und β) enthält also nur irreduzible Darstellungen zu Young-Diagrammen, deren erste Zeile nicht kürzer als ν bzw. deren erste Spalte nicht länger als μ ist:

$$\alpha) \Gamma_{\mathfrak{S}} = \sum_{\bar{r} \in \mathfrak{S}} z_{\bar{r}} \Gamma_{\bar{r}}, \text{ wobei } \mathfrak{S} \text{ die Indexmenge aller Partitionen } \gamma^{(\bar{r})} \text{ mit } o_1^{(\bar{r})} \geq \nu \text{ ist;}$$

$$\beta) \Gamma_{\mathfrak{S}} = \sum_{\bar{r} \in \mathfrak{S}} z_{\bar{r}} \Gamma_{\bar{r}}, \text{ wobei } \mathfrak{S} \text{ die Indexmenge aller Partitionen } \gamma^{(\bar{r})} \text{ mit } u_1^{(\bar{r})} \leq \mu \text{ ist.}$$

Eine Beschränkung auf Teilklassen gemäß α) bzw. β) kann nur dann zu einer Vereinfachung der Chiralitätsfunktionen führen, wenn die Wahl von ν bzw. μ so getroffen wird, daß gilt

$$o_{\min} < \nu \leq o \quad \text{bzw.} \quad u \leq \mu < u_{\max}.$$

Eine Restriktion der Anzahl der Arten im Ligandensortiment nach β) bzw. die Annahme einer Minimalzahl von gleichartigen Liganden nach α) ist den Verhältnissen in der Chemie angepaßt und führt in komplizierteren Fällen je nach Wahl von μ bzw. ν zu entscheidenden Vereinfachungen in qualitativ vollständigen Ansätzen. Wie wir in den Kapiteln über Näherungsansätze sehen werden, entsprechen speziell unter der Bedingung α) qualitativ vollständige Chiralitätsfunktionen einem physikalisch sinnvollen Approximationsprinzip zur Beschreibung von Chiralitätsfunktionen für die ganze Molekülklasse. Ansätze für Chiralitätsfunktionen, die nur bei Restriktion auf zugelassene Ligandenpartitionen, also für eine Teilklasse von Molekülen qualitativ vollständig sind, werden wir, auf die ganze Molekülklasse bezogen, als *verkürzte Ansätze* bezeichnen.

8. Qualitativ vollständige Näherungsansätze

Die Ergebnisse aus dem vorangegangenen allgemeinen Teil dieser Abhandlung geben uns die Möglichkeit, qualitativ vollständige Näherungsansätze nach verschiedenen Prinzipien aufzustellen, ihre verkürzte Form zu diskutieren und deren Approximationscharakter einzuschätzen. Wir besprechen im folgenden Ansätze, die durch eine spezielle Struktur der Funktionen ausgezeichnet sind. Diese Struktur charakterisiert den Approximationsstandpunkt; sie folgt nicht aus dem Transformationsverhalten, präsentiert aber im Zusammenhang damit den allgemeinen Formalismus in einer Form mit genügend vielen Freiheitsgraden, um für die Approximation physikalisch realer Chiralitätsbeobachtungen nützlich zu sein. Es ist auf dieser Basis möglich, eine spezielle Chiralitätsbeobachtung qualitativ

und in gewissen Grenzen quantitativ zu beschreiben. Dabei bieten sich im wesentlichen zwei Anwendungsmöglichkeiten.

1. Unbestimmte Bestandteile, z. B. Parameter der Funktion werden empirisch bestimmt, und die mit geeigneter experimenteller Information ausgestatteten Chiralitätsfunktionen werden zu Voraussagen im Rahmen des eingenommenen Näherungsstandpunkts benutzt.
2. Wir verwenden die Chiralitätsfunktionen eines qualitativ vollständigen Näherungsansatzes zur Information über die Struktur einer z. B. nach den Methoden der quantenmechanischen Störungsrechnung abzuleitenden Chiralitätsfunktion für ein spezielles Phänomen, oder eine solche Rechnung wird angestellt, um die Parameter der Chiralitätsfunktion mit einem physikalischen Inhalt zu erfüllen.

Spezielle Näherungsansätze, wie z. B. die in den beiden folgenden Kapiteln abgehandelten, unterliegen einem allgemeinen Prinzip zur Aufstellung qualitativ vollständiger Näherungsansätze, das wir hier entwickeln. Wir haben dabei neben der qualitativen Vollständigkeit die Allgemeinheit eines Ansatzes im Rahmen des vorgegebenen Näherungsstandpunkts zu diskutieren, und dazu ist ein gewisser mathematischer Aufwand erforderlich. Im Spezialfall, d. h. für eine vorgegebene Molekülklasse, ist die Aufstellung der Ansätze, wie sich an den späteren Beispielen zeigt, meist recht einfach.

In einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion

$$\varphi(|L) = \sum_r^{z_r \neq 0} \varphi(\not\{r} | L)$$

induziert jede Komponente $\varphi(\not\{r} | L)$ die jeweilige Darstellung Γ_r genau z_r mal. Die Aufstellung unserer Näherungsansätze besteht in der Konstruktion der Komponenten $\varphi(\not\{r} | L)$ aus Sätzen von jeweils s_r Funktionen $\omega_q^{(r)}(|L)$, $q = 1, \dots, s_r$ mit der Eigenschaft $\mathcal{P}^{(r)}\omega_q^{(r)}(|L) \neq 0$. Dabei wird der Charakter des jeweiligen Ansatzes wesentlich bestimmt durch Strukturvorschriften für die vorgegebenen Funktionen. Diese Strukturvorschriften seien unabhängig von q und derart, daß auch alle $\omega_q^{(r)}(\sigma|L)$ mit einer beliebigen Permutation $\sigma \in \mathfrak{S}_n$ Funktionen vom festgelegten Strukturtyp sind. Die Komponenten $\mathcal{P}^{(r)}\omega_q^{(r)}(\sigma|L)$ sind Funktionen aus Darstellungsräumen für Γ_r , die aus $\omega_q^{(r)}(|L)$ bei der Induktion nach $\mathfrak{S}_n(\emptyset)$ entstehen. Mit der Struktur von $\omega_q^{(r)}(|L)$ steht eine Zahl t_r fest, die angibt, wie oft die Darstellung Γ_r dabei höchstens induziert werden kann. Es gilt jedenfalls $1 \leq t_r \leq n_r$. Mit einer Funktion von hinreichender Allgemeinheit im Rahmen der Strukturvorschrift wird dabei die Darstellung Γ_r genau t_r mal induziert.

Wir setzen diese Allgemeinheit voraus und wählen das Funktionensystem $\omega_q^{(r)}(|L)$, $q = 1, \dots, s_r$ so, daß die Induktion mit Funktionen zu verschiedenen q auf Darstellungsräume für Γ_r führt, die paarweise keine gemeinsamen Funktionen enthalten. Der Summenraum für Γ_r ist also direkt und enthält $s_r t_r$ irreduzible Darstellungsräume; seine Dimension ist $n_r s_r t_r$. Damit eine Linearkombination von Funktionen $\mathcal{P}^{(r)}\omega_q^{(r)}(\sigma|L)$ mit $q = 1, \dots, s_r$ und $\sigma \in \mathfrak{S}_n$ existiert, die sich als Komponente $\varphi(\not\{r} | L)$ einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion eignet,

die Γ_r , also z_r mal induziert, muß gelten:

$$s_r t_r \cong z_r.$$

Unser Näherungsstandpunkt besteht nun in folgender Annahme. Die den inäquivalenten Darstellungen Γ_r entsprechenden Teile des Chiralitätsphänomens in der Molekülklasse stellen Beiträge zur Chiralitätsbeobachtung, die ihrerseits mit einer linearen Superposition von Einflüssen spezieller, und zwar physikalisch möglichst einsichtiger Struktur erklärbar sind. Demgemäß besteht unser Näherungsansatz darin, die Komponenten $\varphi(\neq^{(r)}|L)$ einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion durch die pseudoskalare Komponente einer Linearkombination von Funktionen eines bestimmten Strukturtyps zu approximieren. Mit dieser Absicht ist der Näherungsansatz – in einer zunächst abundanten Form – festgelegt. Er lautet:

$$\varphi(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{q=1}^{s_r} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} b_q^{(r)}(\sigma) \mathcal{P}_{ij}^{(r)} \omega_q^{(r)}(\sigma | L). \quad (15)$$

Mit den Zerlegungen $\mathcal{O}(\sigma) = \sum_r \sum_{i,j=1}^{n_r} D_{ij}^{(r)}(\sigma) \mathcal{P}_{ij}^{(r)}$ und (13) für \mathcal{P}_χ erhalten wir die äquivalente Form

$$\varphi(|L) = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{j=1}^{n_r} \sum_{q=1}^{s_r} b_{ijq}^{(r)} \mathcal{P}_{ij}^{(r)} \omega_q^{(r)}(|L),$$

wobei für die Koeffizienten $b_{ijq}^{(r)}$ und $b_q^{(r)}(\sigma)$ das Gleichungssystem

$$b_{ijq}^{(r)} = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} D_{ij}^{(r)}(\sigma^{-1}) b_q^{(r)}(\sigma)$$

gilt, das wegen des Burnside-Theorems (vgl. Anhang B3) zu jedem Koeffizientensystem $b_{ijq}^{(r)}$ Lösungen $b_q^{(r)}(\sigma)$ hat.

Von den $z_r n_r s_r$ Chiralitätsfunktionen $\mathcal{P}_{ij}^{(r)} \omega_q^{(r)}(|L)$ sind $z_r t_r s_r$ linear unabhängig, wenn wir die oben besprochene Allgemeinheit der Funktionen $\omega_q^{(r)}(|L)$ voraussetzen. Zur Beseitigung der Abundanz in der zuletzt angegebenen Form des Ansatzes wählen wir für jedes r und q eine Basis

$$\mathcal{P}_{ij}^{(r)} \omega_q^{(r)}(|L) \quad \text{mit} \quad i = 1, \dots, z_r, t = 1, \dots, t_r \quad \text{und} \quad q = 1, \dots, s_r.$$

$j_t^{(q)}$ bezeichnet also eine geeignete Auswahl von t_r Indizes j , und diese Auswahl ist im allgemeinen für verschiedene r und q verschieden. Damit erscheint Ansatz (15) in der Form

$$\varphi(|L) = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{t=1}^{t_r} \sum_{q=1}^{s_r} c_{itq}^{(r)} \mathcal{P}_{ij_t}^{(r)} \omega_q^{(r)}(|L). \quad (15a)$$

Die qualitative Vollständigkeit des Ansatzes muß sich für die Form (15a) in einer Forderung an die Koeffizienten $c_{itq}^{(r)}$ ausdrücken. Im Anhang B1 beweisen wir die notwendige und hinreichende Bedingung

$$\text{Rang}(c_{itq}^{(r)}) = z_r \quad \text{für jedes } r;$$

dabei bezeichnet i die Zeilen und (t, q) die Spalten der Matrix $(c_{itq}^{(r)})$.

Wir können die Abundanz auch in der ursprünglichen Form (15) beseitigen, wenn wir für jedes r und ϱ z_r, t_r Permutationen $\mathcal{J}_\sigma^{(\varrho)}$ auswählen, so daß die Funktionen

$$\mathcal{P}_\chi \mathcal{P}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(\mathcal{J}_\sigma^{(\varrho)} | L), \quad \sigma = 1, \dots, z_r, t_r$$

linear unabhängig und daher als Basis verwendbar sind. Damit erhält Ansatz (15) die Gestalt

$$\varphi(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\varrho=1}^{s_r} \sum_{\sigma=1}^{z_r, t_r} b_{\varrho\sigma}^{(r)} \mathcal{P}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(\mathcal{J}_\sigma^{(\varrho)} | L). \quad (15b)$$

Die Form (15b) unseres Ansatzes hat gegenüber (15a) den Vorteil der Unabhängigkeit von Matrixelementen der Darstellungsmatrizen. Sie ist daher praktisch einfacher zu handhaben. Die Übertragung der Koeffizientenbedingung für qualitative Vollständigkeit in (15a) auf die $b_{\varrho\sigma}^{(r)}$ ist uns in allgemeiner Form nicht möglich. Eine notwendige und hinreichende Bedingung für qualitative Vollständigkeit der Chiralitätsfunktionen nach den speziellen Methoden der beiden folgenden Kapitel wird jeweils für die dem Verfahren angepaßte Form des Ansatzes gegeben werden.

Der Ansatz bleibt qualitativ vollständig mit stark vereinfachenden Festsetzungen bezüglich der Koeffizienten in (15a) bzw. (15b). Da sich ohne Spezialisierung des hier diskutierten Näherungsstandpunkts dafür kein bevorzugtes Prinzip anbietet, repräsentieren die äquivalenten Formen (15a) und (15b) mit frei verfügbaren Koeffizienten den allgemeinen Ansatz nach dem besprochenen Näherungskonzept. Im Sinne größtmöglicher Einfachheit kann es vorteilhaft sein, einen Ansatz mit einem Minimum an vorgegebenen Funktionen zu wählen, also für s_r die kleinsten Zahlen mit der Eigenschaft $s_r, t_r \geq z_r$ zu nehmen.

Der dargelegte Formalismus sei an drei speziellen Varianten nochmals erläutert:

1. Unsere Strukturvorschrift sei so wenig speziell, daß $t_r = n_r$ für alle r gilt. Wir können daher $s_r = 1$ setzen und für alle r die gleiche Funktion

$$\omega_\varrho^{(r)}(|L) = \omega(|L)$$

wählen, wobei $\omega(|L)$ eine allgemeine Funktion der vorgeschriebenen Struktur sei. Der qualitativ vollständige Ansatz hat dann die Form

$$\varphi(|L) = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{t=1}^{n_r} c_{it}^{(r)} \mathcal{P}_{it}^{(r)} \omega(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\sigma=1}^{z_r, n_r} b_\sigma^{(r)} \mathcal{P}^{(r)} \omega(\mathcal{J}_\sigma | L)$$

mit der Bedingung $\text{Rang}(c_{it}^{(r)}) = z_r$ für jedes r .

Die mit der Vollständigkeitsbedingung verträgliche Koeffizientenwahl $c_{it}^{(r)} = \delta_{it}$ führt zu einem speziellen Ansatz

$$\varphi(|L) = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \mathcal{P}_{ii}^{(r)} \omega(|L) = \mathcal{P}_\chi \omega(|L),$$

der uns zeigt, wie weitgehend der Verzicht auf die Allgemeinheit im Rahmen der Methode zu einer Vereinfachung des qualitativ vollständigen Ansatzes führen kann.

2. Wir wählen für $\omega_q^{(r)}(|L)$ Polynome niedrigsten Grades in ligandenspezifischen Parametern $\lambda(l_i)$. Da sich aus dieser Strukturvorschrift die Beziehung $t_r = 1$ beweisen läßt, brauchen wir zur qualitativ vollständigen Beschreibung des Ligandeneinflusses verschiedenartige Parameter, und zwar mindestens $s_r = z_r$. Andererseits ist die spezielle Form des Polynoms unter der Voraussetzung $\mathcal{P}^{(r)}\omega_q^{(r)}(|L) \neq 0$ ohne Einfluß auf den Ansatz, weshalb wir zum Zweck einer möglichst einfachen Formulierung jeweils dasselbe Polynom in z_r verschiedenartigen Parametern vorgeben. Damit wird eine von q unabhängige Wahl von j_i möglich, und wir erhalten gemäß (15a)

$$\varphi(|L) = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{q=1}^{z_r} c_{iq}^{(r)} \mathcal{P}_{ij_i}^{(r)} \omega_q^{(r)}(|L).$$

- Dieses Vorgehen bestimmt die in Kapitel 9 beschriebene Polynommethode.
3. Wir wählen entsprechend der Form (15a) Funktionen $\omega_q^{(r)}(|L)$, die unter der Bedingung $\mathcal{P}^{(r)}\omega_q^{(r)}(|L) \neq 0$ von möglichst wenig Argumenten $l_{i_1}, l_{i_2}, \dots, l_{i_{k_r}}$ abhängen. Dabei zeigt sich, daß k_r und t_r aus dem Partitionsdiagramm $\gamma^{(r)}$ zu entnehmen sind. Da eine Linearkombination von beliebigen Funktionen derselben k_r Argumente wieder eine Funktion dieser Struktur ist, bietet der Grenzübergang $s_r \rightarrow \infty$ nicht nur eine t_r -unabhängige Wahl von s_r , sondern gleichzeitig eine Verallgemeinerung und eine Vereinfachung des Ansatzes. In Kapitel 10 wird diese Methode eingehend besprochen.

9. Erstes Verfahren; Polynomansatz

$\omega^{(r)}(\lambda(l_1), \lambda(l_2), \dots, \lambda(l_n))$ sei ein Polynom niedrigsten Grades in ligandenspezifischen Parametern $\lambda(l_i)$ mit der Eigenschaft $\mathcal{P}^{(r)}\omega^{(r)} \neq 0$. Der Grad g_r ist nach den Ausführungen im Anhang A 3 dem jeweiligen Partitionsdiagramm $\gamma^{(r)}$ zu entnehmen. Es gilt unter Bezugnahme auf die Zeilenlängen $v_i^{(r)}$ bzw. die Spaltenlängen $\mu_i^{(r)}$ des Diagramms

$$g_r = \sum_{i=1}^n (i-1)v_i^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \mu_i^{(r)}(\mu_i^{(r)} - 1)$$

oder, wie eine Umrechnung auf die Partialsummen $o_i^{(r)}$ bzw. $u_i^{(r)}$ zeigt,

$$g_r = n^2 - \sum_{i=1}^n o_i^{(r)} = \sum_{i=1}^n u_i^{(r)}(u_i^{(r)} - u_{i-1}^{(r)}) - \frac{1}{2} n(n+1) \quad (u_0^{(r)} = 0).$$

Ferner können wir im Anhang A 3 für jedes Polynom $\omega^{(r)}$ vom Grad g_r in n Variablen mit der Eigenschaft $\mathcal{P}^{(r)}\omega^{(r)} \neq 0$ die Gleichung

$$t_r = 1$$

beweisen. Polynome dieser Art induzieren also die Darstellung Γ_r genau einmal, und die Komponenten zu Γ_r von zwei verschiedenen Polynomen derselben n Variablen liegen in demselben irreduziblen Darstellungsraum. Unser Ansatz erfordert aber Polynome vom Grad g_r für $s_r = z_r$ linear unabhängige Darstellungsräume zu Γ_r . Daher sind wir gezwungen, verschiedenartige Variable zu benutzen.

Wir wählen also für jedes r zu $z_r \neq 0$ ein Polynom $\omega^{(r)}(\lambda(l_1), \lambda(l_2), \dots, \lambda(l_n))$ vom Grad g_r mit der Eigenschaft $\mathcal{P}^{(r)}\omega^{(r)} \neq 0$, verwenden z_r Parametersorten $\lambda_\varrho^{(r)}(l_i)$, $\varrho = 1, \dots, z_r$ und erhalten unser Funktionensystem mit der Festsetzung

$$\omega_\varrho^{(r)}(|L) = \omega^{(r)}(\lambda_\varrho^{(r)}(l_1), \lambda_\varrho^{(r)}(l_2), \dots, \lambda_\varrho^{(r)}(l_n)).$$

Auch die Parameter $\lambda_\varrho^{(r)}(l)$ für verschiedene r seien verschieden. Dafür besteht zwar kein zwingender Grund, aber die vorangegangenen Überlegungen haben mehrfach gezeigt, daß die Komponenten einer Chiralitätsfunktion zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen voneinander unabhängigen Teilen des Chiralitätsphänomens entsprechen, und diese unabhängigen Phänomene werden naturgemäß durch unabhängige Parameter beschrieben. Die algebraische Struktur einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion schreibt also die Minimalzahl von $\text{Max}_r(z_r)$ Parametern vor, empfiehlt aber gewissermaßen $\sum_r z_r$ unabhängige Parameter und läßt erwarten, daß damit unabhängige physikalische Eigenschaften korrelierbar sind.

Der Polynomansatz, gemäß (15) interpretiert der Ansatz, in dem die Komponenten $\varphi(\neq^{(r)}|L)$ einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion in allgemeiner Form durch Polynome niedrigsten Grades ligandenspezifischer Parameter approximiert werden, erhält demnach gemäß (15a) die in Beispiel 2 des letzten Kapitels angegebene Gestalt. Wir verwenden in Zukunft für Näherungsansätze spezifische Funktionssymbole und bezeichnen Chiralitätsfunktionen nach der Polynommethode mit $\chi(|L)$. Wir schreiben also

$$\chi(|L) = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{\varrho=1}^{z_r} c_{i\varrho}^{(r)} \mathcal{P}_{ij_1}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(|L) \quad (16a)$$

mit der notwendigen und hinreichenden Bedingung für qualitative Vollständigkeit

$$\prod_r \det(c_{i\varrho}^{(r)}) \neq 0.$$

Die Indexauswahl j_i kann unabhängig von ϱ getroffen werden, da sich die Polynome $\omega_\varrho^{(r)}(|L)$ mit $\varrho = 1, \dots, z_r$ nur durch die Parameter unterscheiden, also dieselben Funktionen unterschiedlicher Variablen sind.

Die Form (16a) ist, vom formalen Standpunkt aus betrachtet, besonders übersichtlich; für die praktische Aufstellung aber ist eine andere Form vorzuziehen, und sie bietet sich an, wenn wir uns über eine zweckmäßige Konstruktion der Polynome $\omega_\varrho^{(r)}(|L)$ informieren. Es ist grundsätzlich gleichgültig, welche Polynome vom Grad g_r mit $\mathcal{P}^{(r)}\omega_\varrho^{(r)}(|L) \neq 0$ wir zugrunde legen. Unser Ansatz ist davon unabhängig, da er aus jedem Darstellungsraum zu Γ_r ein beliebiges Polynom enthält, der Darstellungsraum aber von der Basiswahl nicht abhängt. Jede Spezialisierung des Ansatzes entsteht durch entsprechende Festlegung der Koeffizienten $c_{i\varrho}^{(r)}$.

Bezugnehmend auf das Tableau $\gamma^{(r)}(|L)$ bilden wir das Produkt aller $(\lambda(l_i))^{i_j-1}$, wenn i_j die Zeilennummer des Kästchens mit der Nummer j bezeichnet. Dabei entsteht ein Monom in $\lambda(l_i)$ vom Grad g_r , das nach Anhang A3 von $\mathcal{P}^{(r)}$ nicht annulliert wird und sich demgemäß für unseren Ansatz eignet:

$$\omega_\varrho^{(r)}(|L) = \{\lambda_\varrho^{(r)}(l_1) \dots \lambda_\varrho^{(r)}(l_{o_1^{(r)}})\}^0 \{\lambda_\varrho^{(r)}(l_{o_1^{(r)}+1}) \dots \lambda_\varrho^{(r)}(l_{o_2^{(r)}})\}^1 \dots \{\dots \lambda_\varrho^{(r)}(l_n)\}^{u_1^{(r)}-1}.$$

Die Funktionen $\omega_\varrho^{(r)}(|L)$ sind invariant gegenüber Permutationen der l_i innerhalb der Zeilen von $\gamma^{(r)}(|L)$. Mit dem Projektionsoperator $\mathcal{P}^{(r)}$ zur identischen Darstellung der Gruppe aller Permutationen von Variablen innerhalb der Zeilen von $\gamma^{(r)}(|L)$ gilt also

$$\mathcal{Q}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(|L) = \omega_\varrho^{(r)}(\mathcal{P}^{(r)}|L) = \omega_\varrho^{(r)}(|L). \quad (17)$$

Im Anhang A3 wird gezeigt, daß es unter den Operatoren $\mathcal{P}_\chi \mathcal{O}(\varrho) \mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)}$ mit $\varrho \in \mathfrak{S}_n$ genau z_r linear unabhängige gibt. Daher kann unabhängig von ϱ eine Auswahl von z_r Permutationen ϱ_σ mit $\sigma = 1, \dots, z_r$ so getroffen werden, daß der Polynomansatz nach dem Muster von (15b) in der Form

$$\chi(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\varrho, \sigma=1}^{z_r} b_{\varrho\sigma}^{(r)} \mathcal{P}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(\varrho_\sigma|L) \quad (16b)$$

erscheint. Der Übergang von (16a) zu (16b) entspricht einer Basistransformation mit einer nichtsingulären Matrix, und daher bleibt der Rang der Koeffizientenmatrix erhalten. Die Koeffizientenbedingung für qualitative Vollständigkeit zur Form (16b) lautet demnach

$$\prod_r^{z_r \neq 0} \det(b_{\varrho\sigma}^{(r)}) \neq 0.$$

Die Eigenschaft (17) bietet die Möglichkeit zu einer weiteren praktisch wesentlichen Vereinfachung. Dazu verwenden wir neben $\mathcal{Q}^{(r)}$ den Projektionsoperator $\hat{\mathcal{Q}}^{(r)}$ zur alternierenden Darstellung der Gruppe aller Permutationen der Kästchennummern innerhalb der Spalten von $\gamma^{(r)}(|L)$ und die damit erklärten Young-Operatoren

$$\mathcal{Y}^{(r)} = \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} \quad \text{und} \quad \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} = \mathcal{Q}^{(r)} \hat{\mathcal{Q}}^{(r)}.$$

Nach Anhang A3 gilt mit einer Konstanten $C_r \neq 0$ die Beziehung

$$\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} = C_r \mathcal{Q}^{(r)} \mathcal{Y}^{(r)} = C_r \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)},$$

und wir erhalten aus (16b) zunächst

$$\begin{aligned} \chi(|L) &= \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\varrho=1}^{z_r} \sum_{\sigma=1}^{z_r} b_{\varrho\sigma}^{(r)} \mathcal{O}(\varrho_\sigma^{-1}) \mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(|L) \\ &= \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\varrho=1}^{z_r} \sum_{\sigma=1}^{z_r} C_r b_{\varrho\sigma}^{(r)} \mathcal{O}(\varrho_\sigma^{-1}) \mathcal{Q}^{(r)} \mathcal{Y}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(|L). \end{aligned}$$

Wählen wir statt der Basis $\mathcal{O}(\varrho_\sigma^{-1}) \mathcal{Q}^{(r)} \mathcal{Y}^{(r)}$ die Basis $\mathcal{O}(\varrho_\tau^{-1}) \mathcal{Y}^{(r)}$ mit geeigneten Permutationen ϱ_τ , $\tau = 1, \dots, z_r$, dann ergibt sich wegen $\mathcal{Y}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(|L) = \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(|L)$ schließlich

$$\chi(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\varrho, \tau=1}^{z_r} a_{\varrho\tau}^{(r)} \mathcal{O}(\varrho_\tau^{-1}) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(|L) \quad (16c)$$

mit Koeffizienten $a_{\varrho\tau}^{(r)}$, die durch eine Basistransformation aus den $b_{\varrho\sigma}^{(r)}$ hervorgehen. Deshalb lautet die Koeffizientenbedingung

$$\prod_r^{z_r \neq 0} \det(a_{\varrho\tau}^{(r)}) \neq 0.$$

(16c) hat gegenüber (16a) den Vorzug der Unabhängigkeit von den Darstellungsmatrizen. Statt der Operatoren $\mathcal{P}^{(r)}$ in (16b) erscheinen die Operatoren $\hat{\mathcal{Q}}^{(r)}$. Die bei der Konstruktion entstehenden Polynome $\eta_e^{(r)}(|L) \sim \hat{\mathcal{Q}}^{(r)}\omega_e^{(r)}(|L)$ können durch geeignete Zusammenfassung der Glieder in eine Form gebracht werden, die unmittelbar aus dem Tableau abgelesen werden kann.

Dazu konstruieren wir die Produkte aller λ -Differenzen zu jeweils einer Spalte von $\gamma^{(r)}(|L)$, insoweit sie mehr als ein Kästchen enthält, und bilden das Produkt dieser Produkte (d. h. das Produkt der Vandermondeschen Determinanten aus den Variablen jeweils einer Spalte). Im Anhang A3 wird gezeigt, daß dieses Polynom mit $\hat{\mathcal{Q}}^{(r)}\omega_e^{(r)}(|L)$ übereinstimmt. In Formeln:

$$c_r \hat{\mathcal{Q}}^{(r)}\omega_e^{(r)}(|L) = \eta_e^{(r)}(|L) = \prod_{t=1}^{\nu_e^{(r)}} \prod_{\substack{0 \leq i < k < \mu_i^{(r)} \\ i, k}} [\lambda_e^{(r)}(l_{\alpha_i^{(r)}+t}) - \lambda_e^{(r)}(l_{\alpha_k^{(r)}+t})] \quad \text{mit der Fest-} \\ \text{setzung } \omega_0^{(r)} = 0.$$

$\chi(|L)$ in der Gestalt (16c) ist nur eine Umformung eines auf Polynome bezogenen Ansatzes gemäß (15). Daher gilt:

$\chi(|L)$ ist die einfachste nicht spezialisierte und qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion, mit der eine beliebige Chiralitätsbeobachtung approximiert werden kann, wenn wir den Einfluß der Liganden durch ligandenspezifische Parameter beschreiben und die Zahl der Parameter für jeden Liganden mit der Mindestzahl der unabhängigen Komponenten des Chiralitätsphänomens identifizieren. Sie kann aufgefaßt werden als das erste Glied einer Reihenentwicklung nach Potenzen von Parametern, das die Eigenschaft der qualitativen Vollständigkeit besitzt. Da die Ligandenparameter in $\chi(|L)$ a priori nicht festgelegt sind, ist der Polynomansatz trotz seiner speziellen Struktur anpassungsfähig.

Der Ansatz nach der Polynommethode hat einige bemerkenswerte Eigenschaften:

- Er ist invariant gegenüber einer Variablentransformation $\lambda_e^{(r)}(l_i) \rightarrow \lambda_e^{(r)}(l_i) + K_e^{(r)}$ mit einer beliebigen, von i unabhängigen Konstanten $K_e^{(r)}$. Dies zeigt die Konstruktion mit Vandermondeschen Determinanten, die ja nur von Differenzen von Parametern mit festem r und ϱ abhängen.
- Der Ansatz enthält $\sum z_r$ willkürlich wählbare Koeffizienten. Dies folgt aus der Homogenität der $\sum z_r$ Polynome in Parametern mit jeweils festem r und ϱ . Mit der Transformation $\lambda_e^{(r)}(l_i) \rightarrow C_e^{(r)\frac{1}{\varrho r}} \lambda_e^{(r)}(l_i)$ kann also ein gemeinsamer Faktor $C_e^{(r)}$ der Koeffizienten $c_{l_e}^{(r)}$ mit festem r und ϱ abgespalten werden.

Die qualitative Vollständigkeit des Ansatzes, nicht aber seine Allgemeinheit im Rahmen der besprochenen Methode bleibt erhalten bei Spezialisierungen wie z. B. der folgenden:

$$\chi(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\varrho=1}^{z_r} \mathcal{O}(\sigma_e^{-1}) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)}\omega_e^{(r)}(|L)$$

mit Permutationen σ_e gemäß (16c).

10. Zweites Verfahren;

Methoden der Linearkombination von Funktionen einer Mindestzahl von Liganden

Die Funktionen $\omega_\sigma^{(r)}(\sigma|L)$ des Ansatzes nach dem zweiten Verfahren seien nur von den Liganden an einigen Gerüstplätzen abhängig, und zwar sei die Zahl der Plätze ein Minimum unter der Nebenbedingung $\mathcal{P}^{(r)}\omega_\sigma^{(r)}(\sigma|L) \neq 0$. Damit ist eine Struktur festgelegt, deren Einzelheiten nach im Anhang A 3 bewiesenen Sätzen ohne Mühe dem jeweiligen Partitionsdiagramm zu entnehmen sind.

Die Zahl k_r der Gerüstplätze für $\omega_\sigma^{(r)}(\sigma|L)$ ist durch die Länge der ersten Zeile des Partitionsdiagramms $\gamma^{(r)}$ gegeben. Es gilt

$$k_r = n - o_1^{(r)}.$$

Insbesondere sind also die Extremwerte $k_{\min} \leq k_r \leq k_{\max}$ für die k_r -Ligandenfunktionen unseres Ansatzes mit den Chiralitätszahlen der Molekülklasse festgelegt,

$$k_{\min} = n - o \quad \text{und} \quad k_{\max} = n - o_{\min},$$

und wegen der in Kapitel 6 abgeleiteten Grenzwerte haben wir für alle chiralen Molekülklassen mit achiralem Gerüst die Aussagen:

$$1 \leq k_{\min} \leq 3 \quad \text{und} \quad k_{\max} \leq n - 1.$$

Der von $\omega_\sigma^{(r)}(\sigma|L)$ mit allen $\sigma \in \mathfrak{S}_n$ aufgespannte Funktionenraum enthält die Darstellung Γ_r höchstens t_r mal, und zwar ist t_r gleich der Dimension der Darstellung zu jenem Partitionsdiagramm, das aus $\gamma^{(r)}$ entsteht, wenn man die erste Zeile wegläßt⁴.

Die Funktionen $\omega_\sigma^{(r)}(|L)$ ohne Permutationssymbol vor dem Strich seien von den Liganden an den k_r Gerüstplätzen $o_1^{(r)} + 1, o_1^{(r)} + 2, \dots, n$ abhängig:

$$\omega_\sigma^{(r)}(|L) = \omega_\sigma^{(r)}(l_{o_1^{(r)}+1}, l_{o_1^{(r)}+2}, \dots, l_n).$$

Die algebraische Struktur der Funktion $\omega_\sigma^{(r)}(|L)$ drückt sich in der Invarianz der Funktion gegenüber den Permutationen der Liganden an den Gerüstplätzen $1, \dots, o_1^{(r)}$ aus. Mit dem Projektionsoperator $\mathcal{Q}^{(r,1)}$ zur identischen Darstellung der Gruppe $\mathfrak{Q}^{(r,1)}(\mathcal{O})$ aller Permutationen bezüglich der Kästchennummern in der ersten Zeile von $\gamma^{(r)}(|L)$ dokumentiert sich die Struktur daher in der Gleichung

$$\mathcal{Q}^{(r,1)}\omega_\sigma^{(r)}(|L) = \omega_\sigma^{(r)}(\varphi^{(r,1)}|L) = \omega_\sigma^{(r)}(|L). \quad (18)$$

Wir bezeichnen den Ansatz nach dem zweiten Verfahren mit $\tilde{\chi}(|L)$ und formulieren ihn zunächst gemäß (15 b):

$$\tilde{\chi}(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{q=1}^{s_r} \sum_{\sigma=1}^{z_r t_r} b_{q\sigma}^{(r)} \mathcal{P}^{(r)} \omega_\sigma^{(r)}(\sigma_\sigma|L).$$

Dabei sind die z_r, t_r Permutationen σ_σ jeweils so ausgewählt, daß die z_r, t_r Operatoren $\mathcal{P}_\chi \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1}) \mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r,1)}$ linear unabhängig sind. Mit einer allgemeinen Funktion, die die Darstellung Γ_r tatsächlich t_r mal induziert, sind die z_r, t_r Funktionen

$$\mathcal{P}_\chi \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1}) \mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r,1)} \omega_\sigma^{(r)}(|L) = \mathcal{P}_\chi \mathcal{P}^{(r)} \omega_\sigma^{(r)}(\sigma_\sigma|L)$$

⁴ $t_r > 1$ ist erst für $n \geq 5$ möglich, $t_r = n$, nur für $n = 1$.

eine Basis für alle aus $\omega_\varrho^{(r)}(|L)$ entstehenden Chiralitätsfunktionen zur Darstellung Γ_r . Die Wahl der Permutationen σ_σ ist damit von ϱ unabhängig.

Wir formen mit den im letzten Kapitel eingeführten Young-Operatoren um und berücksichtigen die im Anhang A 3 hergeleitete Beziehung

$$\mathcal{P}^{(r)} \varrho^{(r,1)} = \tilde{C}_r \sum_{\sigma^{-1} \in \mathfrak{C}} \mathcal{O}(\sigma) \varrho^{(r,1)} \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{Y}^{(r)} \varrho^{(r,1)} \mathcal{O}(\sigma^{-1}).$$

Dabei ist $\tilde{C}_r \neq 0$ eine Konstante und \mathfrak{C} eine in A 3 erklärte Menge von Permutationen bezüglich der Kästchennummern außerhalb der ersten Zeile von $\gamma^{(r)}(|L)$. Mit (18) erhalten wir

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(|L) &= \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\varrho=1}^{s_r} \sum_{\sigma=1}^{z_{r1r}} b_{\varrho\sigma}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1}) \mathcal{P}^{(r)} \varrho^{(r,1)} \omega_\varrho^{(r)}(|L) \\ &= \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\varrho=1}^{s_r} \sum_{\sigma=1}^{z_{r1r}} \sum_{\sigma^{-1} \in \mathfrak{C}} \tilde{C}_r b_{\varrho\sigma}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1} \sigma) \varrho^{(r,1)} \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{Y}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(\sigma|L). \end{aligned}$$

Im Gegensatz zum Polynomansatz haben unsere Basisfunktionen $\omega_\varrho^{(r)}(|L)$ für jedes r die Eigenschaft, daß eine Linearkombination wieder zu einer Funktion des vorgegebenen Strukturtyps führt. Wir nehmen daher den Grenzübergang $s_r \rightarrow \infty$ vor, setzen eine vollständige Basis $\omega_\varrho^{(r)}(|L)$ für k_r -Ligandenfunktionen voraus und erhalten mit den Funktionen

$$\tilde{\eta}_\sigma^{(r)}(|L) = \tilde{C}_r \sum_{\varrho=1}^{\infty} b_{\varrho\sigma}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(|L)$$

die Form

$$\tilde{\chi}(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\sigma=1}^{z_{r1r}} \sum_{\sigma^{-1} \in \mathfrak{C}} \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1} \sigma) \varrho^{(r,1)} \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{Y}^{(r)} \tilde{\eta}_\sigma^{(r)}(\sigma|L).$$

Ohne den Ansatz zu spezialisieren, können wir mit dem Übergang zu einem vollständigen Funktionensystem $\omega_\varrho^{(r)}(|L)$, $\varrho = 1, 2, \dots$ alle Annahmen fallen lassen, die sich auf die Allgemeinheit der Basisfunktionen $\omega_\varrho^{(r)}(|L)$ und ihre Zugehörigkeit zu linear unabhängigen Darstellungsräumen beziehen, denn die Funktionen $\tilde{\eta}_\sigma^{(r)}(|L)$ werden dadurch in ihrer Allgemeinheit nicht eingeschränkt.

Da $\hat{\mathcal{Y}}^{(r)}$ als Vektor eines irreduziblen Darstellungsraums für Γ_r angesehen werden kann, gibt es eine Beziehung

$$\mathcal{P}_\chi \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1} \sigma) \varrho^{(r,1)} \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{Y}^{(r)} = \mathcal{P}_\chi \sum_{\tau=1}^{z_r} a_{\sigma\sigma,\tau}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma_\tau^{-1}) \hat{\mathcal{Y}}^{(r)}$$

für alle $\sigma_\sigma, \sigma \in \mathfrak{S}_n$ mit z_r linear unabhängigen Basisvektoren $\mathcal{P}_\chi \mathcal{O}(\sigma_\tau^{-1}) \hat{\mathcal{Y}}^{(r)}$. Damit erhalten wir

$$\tilde{\chi}(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\sigma=1}^{z_{r1r}} \sum_{\sigma^{-1} \in \mathfrak{C}} \sum_{\tau=1}^{z_r} a_{\sigma\sigma,\tau}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma_\tau^{-1}) \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \tilde{\eta}_\sigma^{(r)}(\sigma|L).$$

Die Summe über σ und ϱ läßt sich ausführen, da sie nur über Funktionen läuft, die von denselben Gerüstplätzen abhängen, so daß wir mit

$$\tilde{\omega}_\tau^{(r)}(|L) = \sum_{\sigma=1}^{z_r t_r} \sum_{\varrho^{-1} \in \mathbb{C}} a_{\sigma\varrho, \tau}^{(r)} \tilde{\eta}_\sigma^{(r)}(\varrho|L)$$

Funktionen von der Struktur der $\omega_\varrho^{(r)}(|L)$ erhalten. Damit entsteht die endgültige Form unseres Ansatzes nach dem zweiten Verfahren:

$$\tilde{\chi}(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\tau=1}^{z_r} \mathcal{O}(\varrho_\tau^{-1}) \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \tilde{\omega}_\tau^{(r)}(|L). \quad (19)$$

Es ist plausibel und wird im Anhang B 2 bewiesen, daß die Bedingung für qualitative Vollständigkeit lautet:

$\tilde{\chi}(|L)$ ist genau dann qualitativ vollständig, wenn die $\hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \tilde{\omega}_\tau^{(r)}(|L)$ linear unabhängig sind.

Ansatz (19) ist nach den allgemeinen Ausführungen in Kapitel 8 einer Form (15) äquivalent, in der die Basisfunktionen jeweils die hier geforderte Struktur besitzen. Daher gilt folgende Aussage:

Ansatz (19) löst in allgemeiner Form die Aufgabe, eine beliebige Chiralitätsbeobachtung qualitativ vollständig durch Superposition von Einflüssen zu beschreiben, die auf der Wechselwirkung von möglichst wenig Liganden beruhen.

Es ist möglich, den Näherungsstandpunkt des zweiten Verfahrens zu modifizieren, indem wir die Zusatzforderung fallen lassen, nach der durch Superposition von k_r -tupel-Wechselwirkungen nichts beschrieben wird, was qualitativ bereits durch Wechselwirkung von weniger Liganden beschrieben werden kann. Mit anderen Worten, wir können einen qualitativ vollständigen Ansatz mit Linear kombinationen von $k_{\max} = n - o_{\min}$ Argumenten formulieren. Wir verlieren dabei die Zerlegung nach irreduziblen Darstellungen Γ_r . Dieses Programm ist ohne wesentliche Schwierigkeiten durchführbar, soll aber hier nicht explizit bearbeitet werden. Ein solcher Ansatz enthält den Ansatz nach dem zweiten Verfahren als Spezialfall. Die Zusammenfassung nach symmetrieäquivalenten k -tupeln einerseits unter Aufgabe der Zerlegung nach irreduziblen Darstellungen und die Zerlegung nach irreduziblen Darstellungen unter Aufgabe der Symmetrieäquivalenz andererseits sind Beschreibungsformen, die der Komplementarität in der Darstellung quantenmechanischer Zustandsfunktionen durch äquivalente und symmetrieadaptierte Funktionen entsprechen.

Der Polynomansatz ist ein Spezialfall des Ansatzes nach dem zweiten Verfahren. Dies ist evident, da die beim Polynomansatz verwendeten Monome spezielle k_r -Ligandenfunktionen sind.

Beim Vergleich der Formen (16c) und (19) erhält man die Identifizierung

$$\tilde{\omega}_\tau^{(r)}(|L) = C_r \sum_{\varrho=1}^{z_r} b_{\varrho\tau}^{(r)} \omega_\varrho^{(r)}(|L).$$

Dabei bringt die für (16b) gültige Bedingung $\prod_r \prod_{\tau \neq 0} \det(b_{\varrho\tau}^{(r)}) \neq 0$ die lineare Unabhängigkeit der $\hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \tilde{\omega}_\tau^{(r)}(|L)$ zum Ausdruck.

11. Verkürzte Ansätze nach den beiden Näherungsverfahren

Wir beziehen uns auf das allgemeine Prinzip für Verkürzung von Chiralitätsfunktionen nach Kapitel 7 und behandeln die dem ersten und zweiten Verfahren strukturgemäßen Verkürzungsmöglichkeiten.

a) Erstes Verfahren

Es ist zulässig, das erste Verfahren als eine Taylorreihenentwicklung einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion nach ligandenspezifischen Parametern zu interpretieren, in der nur das jeweils erste nicht verschwindende Glied berücksichtigt wird. Da der Grad der Polynome verschiedenartiger Parameter kein Kriterium für Größenvergleiche darstellt, daß außerdem die Wahl der verschiedenartigen Parameter unabhängig voneinander so getroffen werden kann, daß die Chiralitätsfunktion an jedem Teilphänomen möglichst gut durch Polynome niedrigsten Grades beschrieben wird, ist es nicht inkonsequent, die Potenzreihenentwicklung für verschiedenartige Parameter bei verschiedenen Graden abzubrechen, wie das bei unserem Ansatz der Fall ist.

Trotzdem ist die Beschränkung auf Polynome, deren Grad eine gemeinsame obere Grenze nicht übersteigt, ein möglicher Näherungsaspekt. Wir können seine Berechtigung experimentell nachprüfen, da mit Vernachlässigung aller Polynome mit Graden $g_r > g$ ein verkürzter Ansatz entsteht, der für eine Teilklasse von Molekülen qualitativ vollständig ist und dafür mit dem unverkürzten Ansatz übereinstimmt. Der verkürzte Ansatz lautet:

$$\chi_g(|L) = \sum_{\bar{r}}^{g_{\bar{r}} \leq g} \chi(\not\{^{\bar{r}}|L). \quad (20)$$

Ansatz (20) ist qualitativ vollständig für Moleküle mit Ligandenpartitionen $\gamma^{(r)}$, zu denen alle $\gamma^{(\bar{r})} \supset \gamma^{(r)}$ der Bedingung $g_{\bar{r}} \leq g$ genügen. Die Vernachlässigungen werden erst bei Molekülen relevant, für die diese Bedingung nicht erfüllt ist, und ihre Berechtigung kann systematisch getestet werden, indem die Gültigkeit von Additionstheoremen

$$\chi_g(\not\{^{\bar{r}}|L) \equiv 0 \quad \text{für } \bar{r} \text{ zu } g_{\bar{r}} > g$$

experimentell überprüft wird. Solche nichttrivialen Additionstheoreme sollten dem experimentellen Befund entsprechen, daß die zu approximierende Chiralitätsbeobachtung an chiralen Isomerengemischen der Form $\not\{^{\bar{r}}L$ oder $\not\{^{\bar{r}} \alpha L$ kleine Meßwerte liefert. An Hand der Beispiele im letzten Kapitel werden wir uns speziell bei der Klasse der Allenderivate davon überzeugen, daß mit solchen Feststellungen interessante Informationen über die geometrische Natur verschiedener Beiträge zum Resultat einer speziellen Chiralitätsbeobachtung verbunden sind.

Mit der speziellen Voraussetzung $g_{\min} = \text{Min}_{\bar{r}}(g_{\bar{r}})$ bekommen wir den einfachsten verkürzten Polynomansatz.

In [7] wurden Polynomansätze für Chiralitätsfunktionen von 16 verschiedenen Molekülklassen angegeben. Bei ihrer Aufstellung stand uns die hier gewonnene Übersicht noch nicht zur Verfügung, und daher ist weder eine Klassifikation

nach irreduziblen Darstellungen der \mathfrak{S}_n durchgeführt, noch das Kriterium der qualitativen Vollständigkeit berücksichtigt. Insbesondere findet für jede Klasse nur ein ligandenspezifischer Parameter Verwendung. Die Beschränkung auf einen Parameter ist im Rahmen der qualitativen Vollständigkeit eine zulässige Spezialisierung, solange z_r nicht größer als eins ist. Als verkürzte Ansätze $\chi_{g_{\min}}(|L)$ in dem hier definierten Sinn können daher die Ansätze für die Klassen 1–7, 9, 10, 14 und 15 gelten.

- b) Nach dem zweiten Verfahren wird eine Chiralitätsbeobachtung durch Superposition von Einflüssen beschrieben, die jeweils auf der Wechselwirkung einer Minimalzahl von Liganden beruhen. Es ist physikalisch plausibel anzunehmen, daß der quantitative Beitrag dieser Einflüsse mit dem Ansteigen der jeweils notwendigen Zahl wechselwirkender Liganden k_r abnimmt. Wegen der Beziehung $k_r = n - o_1^{(r)}$ ist der in Kapitel 7 beschriebene Verkürzungsstandpunkt physikalisch nahegelegt, wonach solche Beiträge nur insoweit berücksichtigt werden, als die Zahl der wechselwirkenden Liganden k_r eine obere Grenze k nicht überschreitet. Damit lautet der verkürzte Ansatz:

$$\tilde{\chi}_k(|L) = \sum_{\bar{r}}^{k_{\bar{r}} \leq k} \tilde{\chi}(\gamma_{\bar{r}}^{(r)} | L). \quad (21)$$

(21) ist qualitativ vollständig für Moleküle mit Ligandenpartitionen $\gamma^{(r)}$, zu denen alle $\gamma^{(\bar{r})} \supset \gamma^{(r)}$ der Bedingung $k_{\bar{r}} \leq k$ genügen. In bezug auf die Beschreibung der Chiralitätsbeobachtung an den übrigen Molekülen beinhaltet die Verkürzung eine zusätzliche Näherungshypothese, deren Berechtigung ähnlich wie bei den verkürzten Polynomansätzen experimentell getestet werden kann. Der einfachste Ansatz nach dem zweiten Verfahren entsteht durch Verkürzung bis auf $k_{\min} = n - o$. Wegen der allgemein gültigen Grenzen $n - 3 \leq o \leq n - 1$ für chirale Klassen mit achiralem Gerüst gibt es für $\tilde{\chi}_{n-o}(|L)$ drei charakteristische Fälle:

$k = 1$ betrifft Molekülklassen, in denen bereits eine lineare Überlagerung von Beiträgen der einzelnen Liganden die Chiralitätsbeobachtung approximiert.

$k = 2$ betrifft Molekülklassen, in denen erst die Wechselwirkung zwischen zwei Liganden Beiträge zur Chiralitätsbeobachtung liefert.

$k = 3$ In diesen Klassen stellt erst die Wechselwirkung zwischen drei Liganden nichtverschwindende Beiträge zur Chiralitätsbeobachtung.

Aus der Literatur sind uns keine Theorien spezieller Chiralitätsphänomene bekannt, die explizit über diesen Standpunkt der Verkürzung hinausgehen. Alle Ansätze nach dem zweiten Verfahren zu den 16 Molekülklassen in [7] sind verkürzte Ansätze $\tilde{\chi}_{n-o}$ im hier definierten Sinn.

- c) Aus den verschiedenen Standpunkten zur Verkürzung gemäß einer oberen Grenze g für den Grad der Polynome bzw. einer oberen Grenze k für die Zahl der wechselwirkenden Liganden geht hervor, daß verkürzte Ansätze nach beiden Methoden im allgemeinen nicht vergleichbar sind. In zwei Grenzfällen dagegen ist ein Vergleich allgemein zulässig:

- α) Die Klasse hat die Chiralitätsordnung $o = n - 1$; das größte Partitionsdiagramm mit $z_r \neq 0$ hat die Form $\begin{array}{cccccc} \square & \square & \square & \square & \square & \square \\ \square & \square & \square & \square & \square & \square \\ \square & \square & \square & \square & \square & \square \\ \square & \square & \square & \square & \square & \square \end{array}$; die Ansätze $\tilde{\chi}_{k_{\min}} = \tilde{\chi}_1$ und $\chi_{g_{\min}} = \chi_1$ unterscheiden sich nur in der Bezeichnung, und wir können sie identifizieren gemäß

$$\tilde{\omega}_q^{(r)}(|L) = \tilde{\omega}_q^{(r)}(l_n) = \lambda_q^{(r)}(l_n).$$

- β) Der unverkürzte Polynomansatz ist, wie schon erwähnt, eine Spezialisierung des unverkürzten Ansatzes nach der zweiten Methode. Es entsteht aus dem letzteren durch Potenzreihenentwicklung nach ligandenspezifischen Parametern.

12. Beispiele zum ersten und zweiten Näherungsverfahren

Die bisher erarbeitete algebraische Theorie der Chiralitätsfunktionen und ihrer Näherungsansätze wird von ihrem praktischen Wert erst bei der Diskussion von Beispielen überzeugen. Aus diesem Grund wird die Analyse spezieller interessierender Molekülklassen unter dem Gesichtspunkt aller in den vorausgegangenen Kapiteln abgeleiteten Theoreme empfohlen. Im folgenden wird eine solche Analyse an einigen Beispielen skizziert. Die Auswahl der Beispiele und der dabei verifizierten Theoreme ist willkürlich und unvollständig. Wir benutzen den Partitionenverband zur Systematik in der Diskussion, ordnen also nach der Zahl der Gerüstplätze. Dabei stellen wir jeder Molekülklasse eine Tabelle zur Seite, wo in jeweils einer Zeile für jeden irreduziblen Bestandteil $\Gamma_{\bar{r}}$ aus $\Gamma = \sum z_{\bar{r}} \Gamma_{\bar{r}}$ das Darstellungssymbol, der zugeordnete Index \bar{r} , die Zahl $z_{\bar{r}}$, der Grad des Polynoms $g_{\bar{r}}$ und die Zahl $k_{\bar{r}}$ der Liganden in den Funktionen $\tilde{\omega}_q^{(\bar{r})}(|L)$ aufgeführt sind. Die Chiralitätszahlen sind den ebenfalls aufgezeichneten Schemata für die Partitionenverbände zu entnehmen, wobei die Diagramme $\gamma^{(\bar{r})}$ durch die Schraffur erkennbar sind. In den Näherungsansätzen werden wir der Kürze wegen die Indizes i statt l_i als Argumente der Funktionen verwenden. Wenn beim zweiten Verfahren gemäß (19) durch Anwendung der Operationen $\hat{\mathcal{Y}}^{(\bar{r})}$ und \mathcal{P}_χ gewisse Komponenten einer $k_{\bar{r}}$ -Ligandenfunktion $\tilde{\omega}_q^{(\bar{r})}$ annulliert werden, dann verwenden wir eine $k_{\bar{r}}$ -Ligandenfunktion, die diese Komponenten a priori nicht hat, also eine Funktion mit entsprechenden Symmetrieeigenschaften (vgl. Beispiel 1). Gleichartige Bezeichnungen von Variablen oder Funktionen für verschiedene Molekülklassen besagen nicht deren Gleichheit; die Übertragbarkeit von Funktionen oder Parametern von einer Molekülklasse zur anderen ist Untersuchungsgegenstand der Empirie oder z. B. einer quantenmechanischen Theorie des speziellen Phänomens. Zur Bezeichnung verkürzter Ansätze verwenden wir den höchsten Grad g bzw. die Maximalzahl k von Liganden in den Basisfunktionen $\tilde{\omega}_q^{(\bar{r})}(|L)$ als Index. Qualitativ vollständige Ansätze werden ohne Index geschrieben.

1. Drei Gerüstplätze

- a) Molekülklasse mit der Gerüstsymmetrie C_s gemäß Fig. 7. Platz 3 liegt in einer Spiegelebene, Platz 1 und 2 sind symmetrieäquivalent.

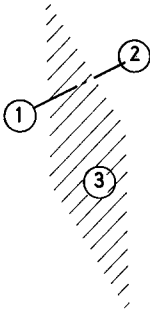


Fig. 7

Tabelle 1

$\Gamma_{\bar{r}}$	(21)	(1 ³)
\bar{r}	2	3
$z_{\bar{r}}$	1	1
$g_{\bar{r}}$	1	3
$k_{\bar{r}}$	1	2

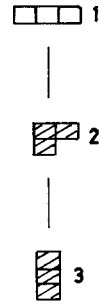


Fig. 8.

Qualitativ vollständige Ansätze:

$$\chi(|L) = \lambda^{(2)}(1) - \lambda^{(2)}(2) + [\lambda^{(3)}(1) - \lambda^{(3)}(2)] [\lambda^{(3)}(1) - \lambda^{(3)}(3)] [\lambda^{(3)}(2) - \lambda^{(3)}(3)],$$

$$\tilde{\chi}(|L) = \tilde{\omega}^{(2)}(1) - \tilde{\omega}^{(2)}(2) + \tilde{\omega}^{(3)}(1, 2) + \tilde{\omega}^{(3)}(2, 3) + \tilde{\omega}^{(3)}(3, 1)$$

mit $\tilde{\omega}^{(3)}(1, 2) = -\tilde{\omega}^{(3)}(2, 1)$ ⁵.

Verkürzte Ansätze mit $g = 1$ und $k = 1$:

$$\chi_1(|L) = \lambda^{(2)}(1) - \lambda^{(2)}(2),$$

$$\tilde{\chi}_1(|L) = \tilde{\omega}^{(2)}(1) - \tilde{\omega}^{(2)}(2).$$

Additionstheoreme für die beiden verkürzten Ansätze:

$$\chi_1(\not\{3}|L) \sim \chi_1(1, 2, 3) + \chi_1(2, 3, 1) + \chi_1(3, 1, 2) \equiv 0,$$

$$\tilde{\chi}_1(\not\{3}|L) \sim \tilde{\chi}_1(1, 2, 3) + \tilde{\chi}_1(2, 3, 1) + \tilde{\chi}_1(3, 1, 2) \equiv 0.$$

b) Der Näherungscharakter der Additionstheoreme zeigt sich beim Übergang zur Obersymmetrie C_{3v} (Fig. 9).

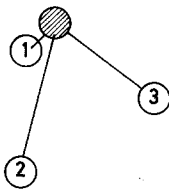


Fig. 9

Tabelle 2

$\Gamma_{\bar{r}}$	(1 ³)
\bar{r}	3
$z_{\bar{r}}$	1
$g_{\bar{r}}$	3
$k_{\bar{r}}$	2

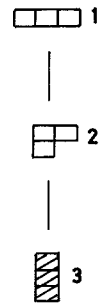


Fig. 10

Qualitativ vollständige Ansätze:

$$\chi(|L) = [\lambda^{(3)}(1) - \lambda^{(3)}(2)] [\lambda^{(3)}(1) - \lambda^{(3)}(3)] [\lambda^{(3)}(2) - \lambda^{(3)}(3)],$$

$$\tilde{\chi}(|L) = \tilde{\omega}^{(3)}(1, 2) + \tilde{\omega}^{(3)}(2, 3) + \tilde{\omega}^{(3)}(3, 1)$$

mit $\tilde{\omega}^{(3)}(1, 2) = -\tilde{\omega}^{(3)}(2, 1)$.

⁵ Dabei ist $\tilde{\omega}^{(3)}(i, k)$ mit der angegebenen Symmetrieeigenschaft statt der Linearkombination $\tilde{\omega}^{(3)}(i, k) - \tilde{\omega}^{(3)}(k, i)$ mit einer beliebigen Funktion $\tilde{\omega}^{(3)}(i, k)$ verwendet, die wir nach dem Verfahren in Kapitel 10 zunächst erhalten würden.

An Stelle des Additionstheorems zu Beispiel a) tritt die Identität

$$\chi(|L) = \chi(\not\neq^{(3)}|L) \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\chi}(|L) = \tilde{\chi}(\not\neq^{(3)}|L).$$

Die Komponente $\chi(\not\neq^{(3)}|L)$ bzw. $\tilde{\chi}(\not\neq^{(3)}|L)$ der Chiralitätsfunktion für Klasse a) bezeichnet einen Beitrag, der für Klasse b) der allein maßgebende ist. Je unähnlicher die Molekülklassen a) und b) sind, um so genauer gilt das oben aufgeschriebene Additionstheorem für die Molekülklasse a). Die verkürzten Ansätze zu Beispiel a) verschwinden identisch für alle chiralen Moleküle beim Übergang zur Symmetrie C_{3v} . Sie repräsentieren eine Chiralitätsbeobachtung an der Molekülklasse a) insoweit, wie die Abweichung von der C_{3v} -Symmetrie des Gerüsts maßgebend ist. Insbesondere wird die Chiralitätsbeobachtung an chiralen Molekülen der Klasse a) mit gleichartigen Liganden an den Plätzen 1 und 3 bzw. 2 und 3 durch den Wert Null beschrieben, da im Fall der C_{3v} -Symmetrie dann achirale Moleküle vorliegen. Wenn wir einen Vergleich zwischen den beiden Klassen anstreben, muß jedenfalls der unverkürzte Ansatz zu a) diskutiert werden.

2. Vier Gerüstplätze

a) Molekülklasse mit der Gerüstsymmetrie C_s gemäß Fig. 11. Platz 3 und 4 liegen in einer Spiegelebene, Platz 1 und 2 sind symmetrieäquivalent.

Tabelle 3

$\Gamma_{\bar{f}}$	(31)	(2 ²)	(21 ²)	(1 ⁴)
\bar{f}	2	3	4	5
$z_{\bar{f}}$	1	1	2	1
$g_{\bar{f}}$	1	2	3	6
$k_{\bar{f}}$	1	2	2	3

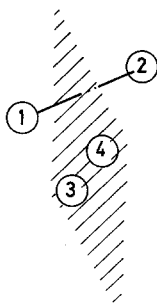


Fig. 11

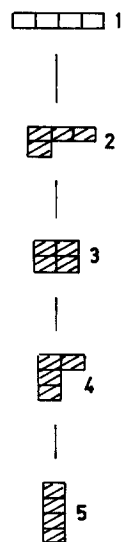


Fig. 12

Trotz des Umfangs der qualitativ vollständigen Ansätze für diese Klasse wollen wir sie hier aufschreiben, da damit innerhalb der Molekülklassen mit vier Gerüstplätzen die Obersymmetrien C_{2v} , C_{4v} , D_{2d} und T_d entsprechend dem Schema in Fig. 13 systematisch diskutiert werden können (vgl. Kapitel 5).

Zu den Obersymmetrien gehören in der Praxis interessierende Molekülklassen, für die die qualitativ vollständigen Ansätze einfacher sind (Beispiele b) bis e)).

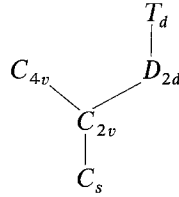


Fig. 13

Qualitativ vollständige Ansätze:

$$\begin{aligned} \chi(|L) = & \lambda^{(2)}(1) - \lambda^{(2)}(2) + [\lambda^{(3)}(1) - \lambda^{(3)}(2)] [\lambda^{(3)}(3) - \lambda^{(3)}(4)] \\ & + a_{11}^{(4)}[\lambda_1^{(4)}(1) - \lambda_1^{(4)}(2)] [\lambda_1^{(4)}(1) - \lambda_1^{(4)}(3)] [\lambda_1^{(4)}(2) - \lambda_1^{(4)}(3)] \\ & + a_{12}^{(4)}[\lambda_1^{(4)}(1) - \lambda_1^{(4)}(2)] [\lambda_1^{(4)}(1) - \lambda_1^{(4)}(4)] [\lambda_1^{(4)}(2) - \lambda_1^{(4)}(4)] \\ & + a_{21}^{(4)}[\lambda_2^{(4)}(1) - \lambda_2^{(4)}(2)] [\lambda_2^{(4)}(1) - \lambda_2^{(4)}(3)] [\lambda_2^{(4)}(2) - \lambda_2^{(4)}(3)] \\ & + a_{22}^{(4)}[\lambda_2^{(4)}(1) - \lambda_2^{(4)}(2)] [\lambda_2^{(4)}(1) - \lambda_2^{(4)}(4)] [\lambda_2^{(4)}(2) - \lambda_2^{(4)}(4)] \\ & + [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(2)] [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(3)] [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(4)] \\ & \cdot [\lambda^{(5)}(2) - \lambda^{(5)}(3)] [\lambda^{(5)}(2) - \lambda^{(5)}(4)] [\lambda^{(5)}(3) - \lambda^{(5)}(4)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(|L) = & \tilde{\omega}^{(2)}(1) - \tilde{\omega}^{(2)}(2) + \tilde{\omega}^{(3)}(1, 3) + \tilde{\omega}^{(3)}(2, 4) - \tilde{\omega}^{(3)}(1, 4) - \tilde{\omega}^{(3)}(2, 3) \\ & + \tilde{\omega}_1^{(4)}(1, 2) + \tilde{\omega}_1^{(4)}(2, 3) + \tilde{\omega}_1^{(4)}(3, 1) + \tilde{\omega}_2^{(4)}(1, 2) + \tilde{\omega}_2^{(4)}(2, 4) + \tilde{\omega}_2^{(4)}(4, 1) \\ & + \tilde{\omega}^{(5)}(1, 2, 3) - \tilde{\omega}^{(5)}(2, 3, 4) + \tilde{\omega}^{(5)}(3, 4, 1) - \tilde{\omega}^{(5)}(4, 1, 2) \end{aligned}$$

mit $\tilde{\omega}^{(3)}(1, 3) = \tilde{\omega}^{(3)}(3, 1)$; $\tilde{\omega}_1^{(4)}(1, 2) = -\tilde{\omega}_1^{(4)}(2, 1)$; $\tilde{\omega}_2^{(4)}(1, 2) = -\tilde{\omega}_2^{(4)}(2, 1)$;
 $\tilde{\omega}^{(5)}(1, 2, 3) = \tilde{\omega}^{(5)}(2, 3, 1) = \tilde{\omega}^{(5)}(3, 1, 2) = -\tilde{\omega}^{(5)}(1, 3, 2) = -\tilde{\omega}^{(5)}(3, 2, 1)$
 $= -\tilde{\omega}^{(5)}(2, 1, 3)$.

b) Molekülklasse mit der Gerüstsymmetrie C_{2v} gemäß Fig. 14.

Tabelle 4

$\Gamma_{\bar{r}}$	(2 ²)	(21 ²)	(1 ⁴)
\bar{r}	3	4	5
$z_{\bar{r}}$	1	1	1
$\theta_{\bar{r}}$	2	3	6
$k_{\bar{r}}$	2	2	3

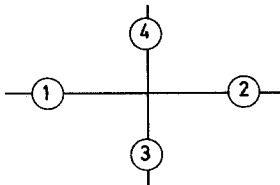


Fig. 14

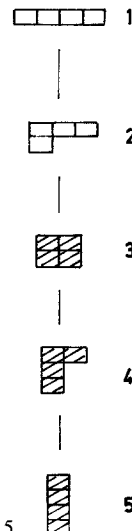


Fig. 15

Qualitativ vollständige Ansätze:

$$\begin{aligned} \chi(|L) = & [\lambda^{(3)}(1) - \lambda^{(3)}(2)] [\lambda^{(3)}(3) - \lambda^{(3)}(4)] \\ & + [\lambda^{(4)}(1) - \lambda^{(4)}(2)] [\lambda^{(4)}(3) - \lambda^{(4)}(4)] [\lambda^{(4)}(1) + \lambda^{(4)}(2) - \lambda^{(4)}(3) - \lambda^{(4)}(4)] \\ & + [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(2)] [\lambda^{(5)}(3) - \lambda^{(5)}(4)] \\ & \cdot [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(3)] [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(4)] [\lambda^{(5)}(2) - \lambda^{(5)}(3)] [\lambda^{(5)}(2) - \lambda^{(5)}(4)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(|L) = & \tilde{\omega}^{(3)}(1, 3) + \tilde{\omega}^{(3)}(2, 4) - \tilde{\omega}^{(3)}(1, 4) - \tilde{\omega}^{(3)}(2, 3) \\ & + \tilde{\omega}^{(4)}(1, 3) + \tilde{\omega}^{(4)}(2, 4) - \tilde{\omega}^{(4)}(1, 4) - \tilde{\omega}^{(4)}(2, 3) \\ & + \tilde{\omega}^{(5)}(1, 2, 3) - \tilde{\omega}^{(5)}(2, 3, 4) + \tilde{\omega}^{(5)}(3, 4, 1) - \tilde{\omega}^{(5)}(4, 1, 2) \\ = & \tilde{\omega}(1, 3) + \tilde{\omega}(2, 4) - \tilde{\omega}(1, 4) - \tilde{\omega}(2, 3) \\ & + \tilde{\omega}^{(5)}(1, 2, 3) - \tilde{\omega}^{(5)}(2, 3, 4) + \tilde{\omega}^{(5)}(3, 4, 1) - \tilde{\omega}^{(5)}(4, 1, 2) \end{aligned}$$

mit $\tilde{\omega}^{(4)}(1, 3) = -\tilde{\omega}^{(4)}(3, 1)$; $\tilde{\omega}^{(3)}$, $\tilde{\omega}^{(5)}$ wie in a).

Wie dieses Beispiel zeigt, können beim zweiten Verfahren gelegentlich Komponenten zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen strukturgleich sein und daher zusammengefaßt werden; $\tilde{\omega} = \tilde{\omega}^{(3)} + \tilde{\omega}^{(4)}$ ist eine beliebige, durch keine Symmetrieeigenschaften spezialisierte Zweiligandenfunktion.

c) Molekülklasse mit der Gerüstsymmetrie C_{4v} gemäß Fig. 16.

Tabelle 5

$\Gamma_{\bar{r}}$	(21^2)
\bar{r}	4
$z_{\bar{r}}$	1
$g_{\bar{r}}$	3
$k_{\bar{r}}$	2

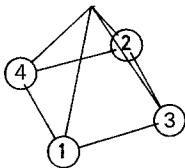


Fig. 16

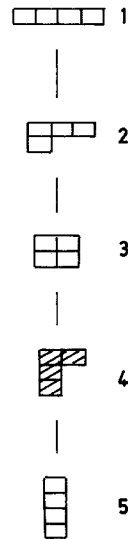


Fig. 17

Qualitativ vollständige Ansätze:

$$\begin{aligned} \chi(|L) = & [\lambda^{(4)}(1) - \lambda^{(4)}(2)] [\lambda^{(4)}(3) - \lambda^{(4)}(4)] [\lambda^{(4)}(1) + \lambda^{(4)}(2) - \lambda^{(4)}(3) - \lambda^{(4)}(4)], \\ \tilde{\chi}(|L) = & \tilde{\omega}^{(4)}(1, 3) + \tilde{\omega}^{(4)}(2, 4) - \tilde{\omega}^{(4)}(1, 4) - \tilde{\omega}^{(4)}(2, 3) \\ \text{mit } & \tilde{\omega}^{(4)}(1, 3) = -\tilde{\omega}^{(4)}(3, 1). \end{aligned}$$

d) Molekülklasse mit der Gerüstsymmetrie D_{2d} gemäß Fig. 18.

Tabelle 6

$\Gamma_{\bar{r}}$	(2^2)	(1^4)
\bar{r}	3	5
$z_{\bar{r}}$	1	1
$g_{\bar{r}}$	2	6
$k_{\bar{r}}$	2	3

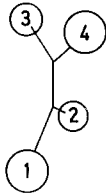


Fig. 18

Qualitativ vollständige Ansätze:

$$\begin{aligned} \chi(|L) &= [\lambda^{(3)}(1) - \lambda^{(3)}(2)] [\lambda^{(3)}(3) - \lambda^{(3)}(4)] \\ &\quad + [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(2)] [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(3)] [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(4)] [\lambda^{(5)}(2) - \lambda^{(5)}(3)] \\ &\quad \cdot [\lambda^{(5)}(2) - \lambda^{(5)}(4)] [\lambda^{(5)}(3) - \lambda^{(5)}(4)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(|L) &= \tilde{\omega}^{(3)}(1, 3) + \tilde{\omega}^{(3)}(2, 4) - \tilde{\omega}^{(3)}(1, 4) - \tilde{\omega}^{(3)}(2, 3) \\ &\quad + \tilde{\omega}^{(5)}(1, 2, 3) - \tilde{\omega}^{(5)}(2, 3, 4) + \tilde{\omega}^{(5)}(3, 4, 1) - \tilde{\omega}^{(5)}(4, 1, 2) \end{aligned}$$

mit $\tilde{\omega}^{(3)}(1, 3) = -\tilde{\omega}^{(3)}(3, 1)$

und $\tilde{\omega}^{(5)}(1, 2, 3) = \tilde{\omega}^{(5)}(2, 3, 1) = \tilde{\omega}^{(5)}(3, 1, 2) = -\tilde{\omega}^{(5)}(1, 3, 2) = -\tilde{\omega}^{(5)}(3, 2, 1) = -\tilde{\omega}^{(5)}(2, 1, 3)$.

e) Molekülklasse mit der Gerüstsymmetrie T_d gemäß Fig. 20.

Tabelle 7

$\Gamma_{\bar{r}}$	(1^4)
\bar{r}	5
$z_{\bar{r}}$	1
$g_{\bar{r}}$	6
$k_{\bar{r}}$	3

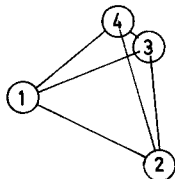


Fig. 20

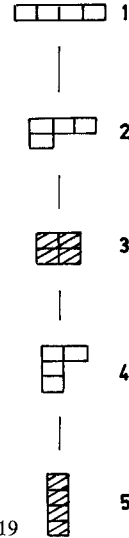


Fig. 19

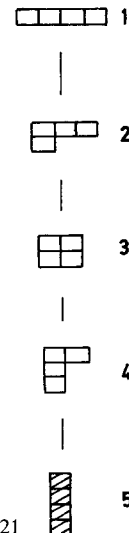


Fig. 21

Qualitativ vollständige Ansätze:

$$\chi(|L) = [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(2)] [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(3)] [\lambda^{(5)}(1) - \lambda^{(5)}(4)] \\ \cdot [\lambda^{(5)}(2) - \lambda^{(5)}(3)] [\lambda^{(5)}(2) - \lambda^{(5)}(4)] [\lambda^{(5)}(3) - \lambda^{(5)}(4)],$$

$$\tilde{\chi}(|L) = \tilde{\omega}^{(5)}(1, 2, 3) - \tilde{\omega}^{(5)}(2, 3, 4) + \tilde{\omega}^{(5)}(3, 4, 1) - \tilde{\omega}^{(5)}(4, 1, 2)$$

mit Symmetriebedingungen für $\tilde{\omega}^{(5)}(1, 2, 3)$ wie in Beispiel d).

Da Klasse e) Methanderivate und Klasse d) z. B. Allenderivate, also beide Beispiele chemisch interessante Molekülklassen repräsentieren, wollen wir speziell dafür eine Gegenüberstellung vornehmen. Dabei können wir uns auf den Polynomansatz beschränken, insoweit die Diskussion für den Ansatz nach der zweiten Methode analog verlaufen würde.

Die Chiralitätsfunktion für die Klasse der Allenderivate hat zwei Komponenten:

$$\chi(|L) = \chi(\not\neq^{(3)}|L) + \chi(\not\neq^{(5)}|L) \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\chi}(|L) = \tilde{\chi}(\not\neq^{(3)}|L) + \tilde{\chi}(\not\neq^{(5)}|L).$$

Die Verkürzung auf Polynome vom Grad $g_r \leq 5$ bzw. auf Paarfunktionen, also $k=2$ führt zum Ansatz

$$\chi_5(|L) = \chi(\not\neq^{(3)}|L) \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\chi}_2(|L) = \tilde{\chi}(\not\neq^{(3)}|L).$$

Der verkürzte Ansatz ist qualitativ vollständig für alle Ligandenpartitionen $\gamma^{(r)} \supset \gamma^{(4)}$, wobei $\gamma^{(3)}$ und $\gamma^{(4)}$ für Moleküle aktive Partitionen sind. Für die verkürzten Ansätze gelten die Additionstheoreme

$$\chi_5(\not\neq^{(5)} a | L) = \chi(\not\neq^{(3)} \not\neq^{(5)} a | L) \equiv 0 \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\chi}_2(\not\neq^{(5)} a | L) = \tilde{\chi}(\not\neq^{(3)} \not\neq^{(5)} a | L) \equiv 0.$$

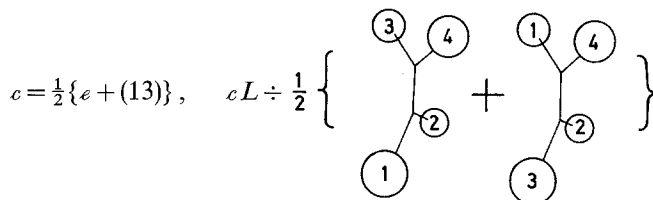
Dementsprechend verschwindet die verkürzte Chiralitätsfunktion für Isomerenmische vom Typ $(e - \not\neq^{(3)}) a L$ wie z. B. ℓL mit

$$\ell = \frac{1}{3} \{ e + (234) + (243) \}, \quad \ell L \div \frac{1}{3} \left\{ \begin{array}{c} \text{Diagram 1: } \begin{array}{c} \textcircled{3} \quad \textcircled{4} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{1} \end{array} \\ \text{Diagram 2: } \begin{array}{c} \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{4} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{1} \end{array} \\ \text{Diagram 3: } \begin{array}{c} \textcircled{4} \quad \textcircled{2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{3} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{1} \end{array} \end{array} \right\}.$$

Die Komponente $\chi(\not\neq^{(3)}|L)$ kommt in der Tetraederklasse nicht vor. Die Komponente $\chi(\not\neq^{(5)}|L)$ beschreibt die Chiralitätsbeobachtung an den Allenderivaten nur insoweit, als dafür tetraederartige Einflüsse maßgebend sind. Insbesondere wird sie für alle chiralen Moleküle mit Ligandenpartitionen, die größer als $\gamma^{(5)}$ sind, identisch Null. Entsprechend werden beim Übergang zur Tetraedersymmetrie diese Moleküle achiral.

Die Komponenten $\chi(\not\neq^{(3)}|L)$ und $\chi(\not\neq^{(5)}|L)$ hängen von verschiedenartigen Parametern $\lambda^{(3)}(l)$ und $\lambda^{(5)}(l)$ ab, mit denen der tetraederunähnliche und der tetraederartige Einfluß beschrieben wird. Wir können $\lambda^{(3)}(l)$ und $\lambda^{(5)}(l)$ unabhängig voneinander experimentell bestimmen, indem wir die Orthogonalitätsrelationen zwischen den Projektionsoperatoren zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen

der \mathfrak{S}_4 ausnützen, d. h. Messungen an Isomergemischen vom Typ $(e - \rho^{(3)})aL$ zur Bestimmung von $\lambda^{(5)}(l)$ und vom Typ $(e - \rho^{(5)})aL$, z. B. cL mit



zur Bestimmung von $\lambda^{(3)}(l)$ vornehmen.

Für Allenderivate aktive Ligandenpartitionen sind $\gamma^{(3)}, \gamma^{(4)}, \gamma^{(5)}$; alle übrigen sind inaktiv. Der Meßwert einer Chiralitätsbeobachtung an Allenderivaten mit Partitionen $\gamma^{(3)}$ und $\gamma^{(4)}$ sollte in dem Maße klein werden, wie der für die Messung maßgebende Gerüsteinfluß tetraederartig wird. Messen wir dagegen z. B. die optische Aktivität an Allenderivaten bei einer Frequenz, die der Absorptionsstelle der kumulierten Doppelbindungen relativ nahe ist, dann sollte wegen der Geometrie der Doppelbindungen das Additionstheorem $\chi_5(\rho^{(5)}a|L) \equiv 0$ relativ gut erfüllt sein. Der Meßwert für Ensembles $(e - \rho^{(3)})aL$ sollte also klein sein, verglichen mit dem Meßwert der einzelnen Komponenten des Gemischs oder verglichen mit dem Wert einer Messung an einem Ensemble der Form $\rho^{(3)}aL$.

f) Viele der für den Chemiker interessanten Ketoderivate gehören zur Molekülklasse mit der Gerüstsymmetrie C_{2v} gemäß Fig. 22.

Tabelle 8

$\Gamma_{\bar{F}}$	(31)	(21 ²)
\bar{r}	2	4
$z_{\bar{F}}$	1	1
$g_{\bar{F}}$	1	3
$k_{\bar{F}}$	1	2

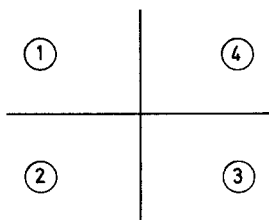


Fig. 22

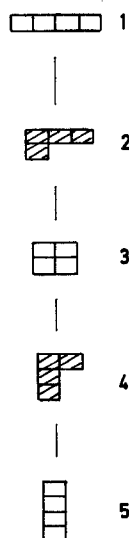


Fig. 23

Qualitativ vollständige Ansätze:

$$\chi(L) = \lambda^{(2)}(1) - \lambda^{(2)}(2) + \lambda^{(2)}(3) - \lambda^{(2)}(4) \\ + [\lambda^{(4)}(1) - \lambda^{(4)}(3)] [\lambda^{(4)}(2) - \lambda^{(4)}(4)] [\lambda^{(4)}(1) - \lambda^{(4)}(2) + \lambda^{(4)}(3) - \lambda^{(4)}(4)],$$

$$\tilde{\chi}(L) = \tilde{\omega}^{(2)}(1) - \tilde{\omega}^{(2)}(2) + \tilde{\omega}^{(2)}(3) - \tilde{\omega}^{(2)}(4) \\ + \tilde{\omega}^{(4)}(1, 2) + \tilde{\omega}^{(4)}(2, 3) + \tilde{\omega}^{(4)}(3, 4) + \tilde{\omega}^{(4)}(4, 1)$$

mit $\tilde{\omega}^{(4)}(1, 2) = -\tilde{\omega}^{(4)}(2, 1)$.

Die Verkürzung auf eine qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion für Moleküle mit drei gleichartigen Liganden führt auf äquivalente Ansätze:

$$\chi_2(L) = \lambda^{(2)}(1) - \lambda^{(2)}(2) + \lambda^{(2)}(3) - \lambda^{(2)}(4) \\ = \tilde{\chi}_1(L) = \tilde{\omega}^{(2)}(1) - \tilde{\omega}^{(2)}(2) + \tilde{\omega}^{(2)}(3) - \tilde{\omega}^{(2)}(4).$$

Man erkennt, daß dafür eine in der Literatur als „Quadrantenregel“ bezeichnete Aussage gilt, wonach Liganden in aneinander grenzenden Quadranten mit verschiedenem Vorzeichen zur Chiralitätsbeobachtung beitragen. Diese Regel ist aber nicht mehr oder nur mehr näherungsweise gültig, wenn weniger als drei gleichartige Liganden vorkommen, denn für die qualitativ vollständige Beschreibung solcher Derivate brauchen wir den unverkürzten Ansatz. Die Additionstheoreme

$$\chi_2(\not\equiv^4) \alpha(L) \equiv 0$$

entsprechen z. B. dem Verschwinden des verkürzten Ansatzes für Isomerengemische zum Ensembleoperator

$$\alpha = \frac{1}{2} \{e + (1234)\},$$

obwohl das Isomerengemisch

$$\alpha L \div \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{c|c} \textcircled{1} & \textcircled{4} \\ \textcircled{2} & \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c|c} \textcircled{4} & \textcircled{3} \\ \textcircled{1} & \textcircled{2} \end{array} \right\}$$

bei verschiedenartigen Liganden l_1, l_2, l_3, l_4 chiral ist. Der verkürzte Ansatz verschwindet beim Übergang zur Molekülklasse c), obwohl Moleküle mit vier verschiedenartigen Liganden dabei chiral bleiben.

3. Fünf Gerüstplätze

Molekülklasse zur Gerüstsymmetrie C_{5v} gemäß Fig. 24, z. B. Ferrocenderivate, in denen einer der beiden Cyclopentadienylringe nur Wasserstoffatome als Liganden enthält.

Tabelle 9

$\Gamma_{\bar{r}}$	(31^2)
\bar{r}	4
$z_{\bar{r}}$	2
$g_{\bar{r}}$	3
$k_{\bar{r}}$	2

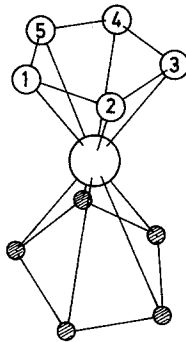


Fig. 24

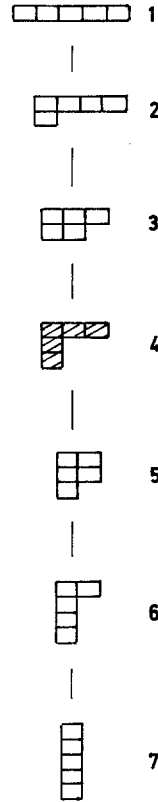


Fig. 25

Qualitativ vollständige Ansätze:

$$\begin{aligned} \chi(|L) = & a_{11}^{(4)} \{ [\lambda_1^{(4)}(1) - \lambda_1^{(4)}(2)]^3 + [\lambda_1^{(4)}(2) - \lambda_1^{(4)}(3)]^3 + [\lambda_1^{(4)}(3) - \lambda_1^{(4)}(4)]^3 \\ & + [\lambda_1^{(4)}(4) - \lambda_1^{(4)}(5)]^3 + [\lambda_1^{(4)}(5) - \lambda_1^{(4)}(1)]^3 \} \\ & + a_{12}^{(4)} \{ [\lambda_1^{(4)}(1) - \lambda_1^{(4)}(3)]^3 + [\lambda_1^{(4)}(3) - \lambda_1^{(4)}(5)]^3 + [\lambda_1^{(4)}(5) - \lambda_1^{(4)}(2)]^3 \\ & + [\lambda_1^{(4)}(2) - \lambda_1^{(4)}(4)]^3 + [\lambda_1^{(4)}(4) - \lambda_1^{(4)}(1)]^3 \} \\ & + a_{21}^{(4)} \{ [\lambda_2^{(4)}(1) - \lambda_2^{(4)}(2)]^3 + [\lambda_2^{(4)}(2) - \lambda_2^{(4)}(3)]^3 + [\lambda_2^{(4)}(3) - \lambda_2^{(4)}(4)]^3 \\ & + [\lambda_2^{(4)}(4) - \lambda_2^{(4)}(5)]^3 + [\lambda_2^{(4)}(5) - \lambda_2^{(4)}(1)]^3 \} \\ & + a_{22}^{(4)} \{ [\lambda_2^{(4)}(1) - \lambda_2^{(4)}(3)]^3 + [\lambda_2^{(4)}(3) - \lambda_2^{(4)}(5)]^3 + [\lambda_2^{(4)}(5) - \lambda_2^{(4)}(2)]^3 \\ & + [\lambda_2^{(4)}(2) - \lambda_2^{(4)}(4)]^3 + [\lambda_2^{(4)}(4) - \lambda_2^{(4)}(1)]^3 \}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(|L) = & \tilde{\omega}_1^{(4)}(1, 2) + \tilde{\omega}_1^{(4)}(2, 3) + \tilde{\omega}_1^{(4)}(3, 4) + \tilde{\omega}_1^{(4)}(4, 5) + \tilde{\omega}_1^{(4)}(5, 1) \\ & + \tilde{\omega}_2^{(4)}(1, 3) + \tilde{\omega}_2^{(4)}(3, 5) + \tilde{\omega}_2^{(4)}(5, 2) + \tilde{\omega}_2^{(4)}(2, 4) + \tilde{\omega}_2^{(4)}(4, 1) \end{aligned}$$

mit $\tilde{\omega}_1^{(4)}(1, 2) = -\tilde{\omega}_1^{(4)}(2, 1)$; $\tilde{\omega}_2^{(4)}(1, 3) = -\tilde{\omega}_2^{(4)}(3, 1)$.

4. Sechs Gerüstplätze

Für alle Zahlen $n \geq 6$ zeigt sich der Unterschied unserer Halbordnung zu der bisher für Partitionen üblichen Ordnung. Wir benutzen aber die alte Ordnungsdefinition, wonach eine Partition größer ist als eine andere, wenn von oben beginnend die erste unterschiedliche Zeile größer ist, zur fortlaufenden Nummerierung von Partitionen und Darstellungen.

a) Klasse der Cyclopropanderivate entsprechend Fig. 2 mit der Gerüstsymmetrie D_{3h} .

Tabelle 10

$\Gamma_{\bar{r}}$	(42)	(41 ²)	(321)	(31 ²)	(2 ³)
\bar{r}	3	4	6	7	8
$z_{\bar{r}}$	1	1	1	2	1
$g_{\bar{r}}$	2	3	4	6	6
$k_{\bar{r}}$	2	2	3	3	4

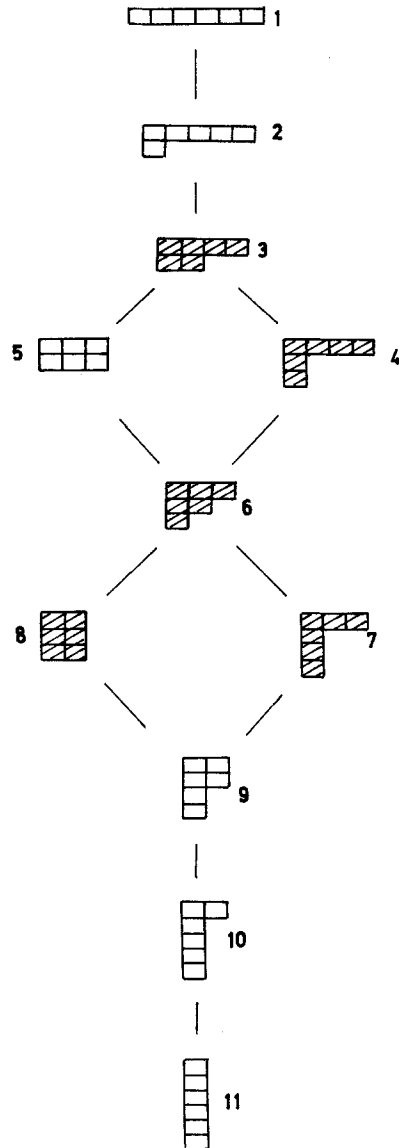


Fig. 26

Der qualitativ vollständige Ansatz ist, wie aus dem Schema ersichtlich, umfangreich. Daher schreiben wir nur die verkürzten Ansätze $\chi_2(|L)$ und $\tilde{\chi}_2(|L)$ auf. Aus dem Verbandsschema entnimmt man: $\chi_2(|L)$ ist qualitativ vollständig für alle Moleküle mit höchstens zwei verschiedenen Ligandensorten; $\tilde{\chi}_2(|L)$ ist qualitativ vollständig für alle Moleküle mit den Ligandenpartitionen $\gamma^{(3)}$, $\gamma^{(4)}$ und $\gamma^{(5)}$.

$$\chi_2(|L) = [\lambda^{(3)}(1) - \lambda^{(3)}(2)] [\lambda^{(3)}(4) - \lambda^{(3)}(6)] - [\lambda^{(3)}(1) - \lambda^{(3)}(3)] [\lambda^{(3)}(4) - \lambda^{(3)}(5)],$$

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_2(|L) = & \tilde{\omega}^{(3)}(1, 5) + \tilde{\omega}^{(3)}(2, 6) + \tilde{\omega}^{(3)}(3, 4) - \tilde{\omega}^{(3)}(1, 6) - \tilde{\omega}^{(3)}(2, 4) - \tilde{\omega}^{(3)}(3, 5) \\ & + \tilde{\omega}^{(4)}(1, 2) + \tilde{\omega}^{(4)}(2, 3) + \tilde{\omega}^{(4)}(3, 1) - \tilde{\omega}^{(4)}(4, 5) - \tilde{\omega}^{(4)}(5, 6) - \tilde{\omega}^{(4)}(6, 4) \end{aligned}$$

mit $\tilde{\omega}^{(3)}(1, 5) = \tilde{\omega}^{(3)}(5, 1)$; $\tilde{\omega}^{(4)}(1, 2) = -\tilde{\omega}^{(4)}(2, 1)$.

b) Molekülklasse gemäß Fig. 5 mit der Gerüstsymmetrie O_h .

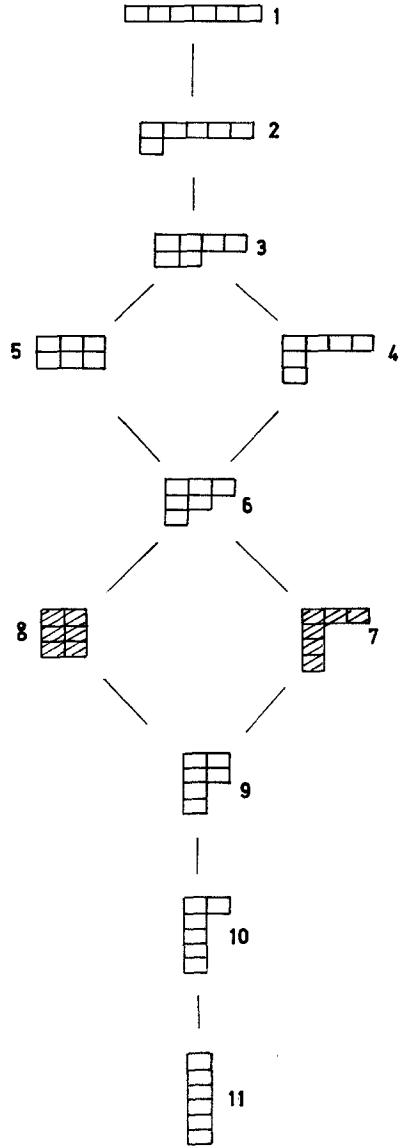


Fig. 27

Tabelle 11

$\Gamma_{\bar{r}}$	(31^3)	(2^3)
\bar{r}	7	8
$z_{\bar{r}}$	1	1
$g_{\bar{r}}$	6	6
$k_{\bar{r}}$	3	4

Qualitativ vollständiger Ansatz nach dem ersten Verfahren:

$$\begin{aligned}
 \chi(L) = & [\lambda^{(7)}(1) - \lambda^{(7)}(3)] [\lambda^{(7)}(2) - \lambda^{(7)}(4)] [\lambda^{(7)}(5) - \lambda^{(7)}(6)] \\
 & \cdot \{ [\lambda^{(7)}(1) - \lambda^{(7)}(2)] [\lambda^{(7)}(1) - \lambda^{(7)}(6)] [\lambda^{(7)}(2) - \lambda^{(7)}(6)] \\
 & + [\lambda^{(7)}(1) - \lambda^{(7)}(4)] [\lambda^{(7)}(1) - \lambda^{(7)}(5)] [\lambda^{(7)}(4) - \lambda^{(7)}(5)] \\
 & + [\lambda^{(7)}(2) - \lambda^{(7)}(3)] [\lambda^{(7)}(2) - \lambda^{(7)}(5)] [\lambda^{(7)}(5) - \lambda^{(7)}(3)] \\
 & + [\lambda^{(7)}(3) - \lambda^{(7)}(4)] [\lambda^{(7)}(3) - \lambda^{(7)}(6)] [\lambda^{(7)}(4) - \lambda^{(7)}(6)] \\
 & + [\lambda^{(7)}(1) - \lambda^{(7)}(2) + \lambda^{(7)}(3) - \lambda^{(7)}(4)] [\lambda^{(7)}(1) - \lambda^{(7)}(5) + \lambda^{(7)}(3) - \lambda^{(7)}(6)] \\
 & \cdot [\lambda^{(7)}(2) - \lambda^{(7)}(5) + \lambda^{(7)}(4) - \lambda^{(7)}(6)] \} \\
 & + [\lambda^{(8)}(1) - \lambda^{(8)}(3)] [\lambda^{(8)}(2) - \lambda^{(8)}(4)] [\lambda^{(8)}(5) - \lambda^{(8)}(6)] \\
 & \cdot \{ [\lambda^{(8)}(1) - \lambda^{(8)}(2)] [\lambda^{(8)}(1) - \lambda^{(8)}(6)] [\lambda^{(8)}(2) - \lambda^{(8)}(6)] \\
 & + [\lambda^{(8)}(1) - \lambda^{(8)}(4)] [\lambda^{(8)}(1) - \lambda^{(8)}(5)] [\lambda^{(8)}(4) - \lambda^{(8)}(5)] \\
 & + [\lambda^{(8)}(2) - \lambda^{(8)}(3)] [\lambda^{(8)}(2) - \lambda^{(8)}(5)] [\lambda^{(8)}(5) - \lambda^{(8)}(3)] \\
 & + [\lambda^{(8)}(3) - \lambda^{(8)}(4)] [\lambda^{(8)}(3) - \lambda^{(8)}(6)] [\lambda^{(8)}(4) - \lambda^{(8)}(6)] \\
 & - [\lambda^{(8)}(1) - \lambda^{(8)}(2) + \lambda^{(8)}(3) - \lambda^{(8)}(4)] [\lambda^{(8)}(1) - \lambda^{(8)}(5) + \lambda^{(8)}(3) - \lambda^{(8)}(6)] \\
 & \cdot [\lambda^{(8)}(2) - \lambda^{(8)}(5) + \lambda^{(8)}(4) - \lambda^{(8)}(6)] \} .
 \end{aligned}$$

Es sei bemerkt, daß der Umfang der Formel keine Schwierigkeiten für die experimentelle Bestimmung der Parameter bedeutet. Mit drei gleichartigen Liganden bzw. mit nicht mehr als drei Ligandenarten im Ligandensortiment erreichen wir, daß die Komponente in $\lambda^{(8)}$ bzw. in $\lambda^{(7)}$ verschwindet. Entsprechendes gilt für den Ansatz nach dem zweiten Verfahren, der etwa viermal so umfangreich ist und deshalb hier nicht aufgeführt wird.

5. Acht Gerüstplätze

Molekülklasse gemäß Fig. 28 mit der Gerüstsymmetrie O_h .

Der qualitativ vollständige Ansatz ist sehr umfangreich und soll daher hier nicht aufgeschrieben werden. Seine Aufstellung bereitet aber keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Wir begnügen uns mit der Angabe der entsprechenden Tabelle und des Verbandsschemas.

Tabelle 12

$\Gamma_{\bar{F}}$	(521)	(51 ³)	(4 ²)	(431)	(42 ²)	(421 ²)	(41 ⁴)	(3 ² 1 ²)	(32 ² 1)	(321 ³)	(2 ⁴)
\bar{F}	6	7	8	9	10	11	12	14	15	16	18
$z_{\bar{F}}$	1	2	1	1	2	2	2	2	1	1	1
$g_{\bar{F}}$	4	6	4	5	6	7	10	8	9	11	12
$k_{\bar{F}}$	3	3	4	4	4	4	4	5	5	5	6

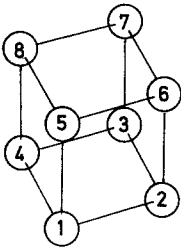


Fig. 28

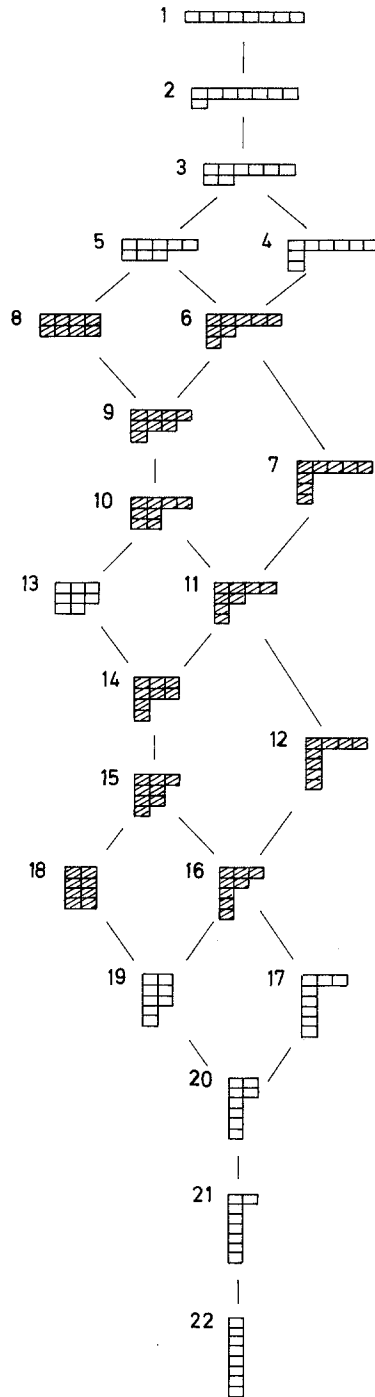


Fig. 29

Abschließend wollen wir eine Diskussion aller in dieser Abhandlung abgeleiteten Theoreme an Hand der vorliegenden und anderer Beispiele, insoweit sie hier nicht angeführt wurden, nochmals dem Leser empfehlen.

Anhang A: Partitionenverband ⁶ und irreduzible Darstellungen der \mathfrak{S}_n

Teil 1

Mit der Größerrelation aus Kapitel 6 ist in der Menge der Partitionen bzw. der zugehörigen Partitionsdiagramme eine Halbordnung erklärt. Sie repräsentiert für unsere Fragestellung relevante Eigenschaften der Partitionen und führt in ihren Konsequenzen bezüglich der Theorie der Darstellungen der symmetrischen Gruppen über das hinaus, was aus dem in der Mathematik seit 1901 üblichen Ordnungsbegriff [8] diesbezüglich abgeleitet werden konnte ⁷.

Die Erklärung der Relation \supset unter Bezugnahme auf die Partialsummen o_i und u_i zeigt, daß die Vertauschung der Relationen \supset und \subset einer Uminterpretation von Zeilen als Spalten und Spalten als Zeilen entspricht. Der Übergang zur dualen Halbordnung ändert daher an der Struktur der Halbordnung nichts; die Halbordnung ist selbstdual.

Um nachzuweisen, daß die Halbordnung ein Verband ist, haben wir zu zeigen, daß zu jedem Paar von Partitionen γ und γ' ein Infimum und ein Supremum existieren. Gegebenenfalls sind dann die Operationen Durchschnitt und Vereinigung definiert durch

$$\gamma \cap \gamma' = \inf(\gamma, \gamma') \quad \text{und} \quad \gamma \cup \gamma' = \sup(\gamma, \gamma').$$

Behauptung:

$$\inf(\gamma, \gamma') = \gamma^D, \quad \sup(\gamma, \gamma') = \gamma^V$$

mit

$$o_i^D = \text{Min}(o_i, o'_i), \quad u_i^V = \text{Min}(u_i, u'_i), \quad i = 1, \dots, n.$$

Da die Halbordnung selbstdual ist, genügt es, den Beweis für das Infimum zu führen.

$\alpha)$ $o_i^D = \text{Min}(o_i, o'_i)$ ist eine eindeutige Rechenvorschrift, die zu einem Diagramm führt, denn wegen

$$\begin{aligned} v_i^D - v_{i+1}^D &= 2o_i^D - o_{i-1}^D - o_{i+1}^D = 2 \text{Min}(o_i, o'_i) - \text{Min}(o_{i-1}, o'_{i-1}) - \text{Min}(o_{i+1}, o'_{i+1}) \\ &\geq 2 \text{Min}(o_i, o'_i) - \text{Min}(o_{i-1} + o_{i+1}, o'_{i-1} + o'_{i+1}) \\ &= \text{Min}(2o_{i-1} + 2v_i, 2o'_{i-1} + 2v'_i) - \text{Min}(2o_{i-1} + v_i + v_{i+1}, 2o'_{i-1} + v'_i + v'_{i+1}) \geq 0 \end{aligned}$$

nimmt die Länge der Zeilen nach unten nicht zu.

$\beta)$ γ^D ist die größte Partition mit der Eigenschaft $\gamma^D \subset \gamma$ und $\gamma^D \subset \gamma'$, denn wir haben jede Zeilensumme o_i^D so groß gewählt, wie es unter diesen beiden Bedingungen überhaupt möglich ist.

⁶ Bezüglich der Grundbegriffe über Halbordnungen und Verbände vgl. z. B. [2].

⁷ Eine Publikation, die systematische Behandlung der rein mathematischen Konsequenzen betreffend, ist in Vorbereitung.

Die in der Literatur gebräuchliche Ordnungsrelation $\gamma \geq \gamma'$ für Partitionen mit der Definition:

$\gamma > \gamma'$, wenn von oben nach unten fortschreitend für die erste unterschiedliche Zeile der beiden Diagramme gilt $v_i > v'_i$

ist sicher erfüllt, wenn $\gamma \supset \gamma'$ gilt. Die Umkehrung dieser Behauptung trifft nicht zu.

Die Ordnung mit der Relation \geq ist homomorphes Bild der Halbordnung mit der Relation \supset .

Durch Inspektion findet man, daß für die Zahlen 1 bis 5 die Relationen \geq und \supset übereinstimmen, für 6 und alle größeren Zahlen dagegen nicht. Ebenso findet man, daß für alle Zahlen $n \geq 7$ der Verband nicht mehr modular ist.

Teil 2

Die Festsetzungen über die Anwendung von Permutationsoperatoren σ und $\mathcal{O}(\sigma)$ auf Variable und Kästchenziffern in einem Tableau gemäß Kapitel 6 und die Bezeichnungsweise entsprechen völlig dem Formalismus für Funktionen in Kapitel 4.

Äquivalente Tableaux $\gamma(\ell | L) \cong \gamma(\ell\sigma | \sigma^{-1}L)$ entsprechen den verschiedenen Auffassungen von einem funktionellen Zusammenhang gemäß $\varphi(\ell | L) \cong \varphi(\ell\sigma | \sigma^{-1}L)$. Aussagen über die Operationen σ und $\mathcal{O}(\sigma)$ an Tableaux sind unmittelbar auf Funktionen übertragbar.

Neben der Gruppe $\mathfrak{Q}^{(r)}$ aller Permutationen innerhalb der Zeilen von $\gamma^{(r)}(|L)$ benötigen wir die Gruppe $\hat{\mathfrak{S}}^{(r)}$ aller Permutationen innerhalb der Spalten von $\gamma^{(r)}(|L)$.

Die Gruppen $\mathfrak{Q}_\sigma^{(r)} = \sigma_\sigma^{-1} \mathfrak{Q}^{(r)} \sigma_\sigma$ und $\hat{\mathfrak{S}}_\sigma^{(r)} = \sigma_\sigma^{-1} \hat{\mathfrak{S}}^{(r)} \sigma_\sigma$ bezeichnen Permutationen aller gleichartigen bzw. von verschiedenartigen Variablen eines geordneten Moleküls mit einer Ligandenpartition zu $\gamma^{(r)}$, wenn die gleichartigen Variablen in jeweils einer Zeile des Tableau $\gamma^{(r)}(|\sigma_\sigma^{-1}L)$ zu finden sind.

Mit den Projektionsoperatoren

$$\mathcal{Q}_\sigma^{(r)} = \frac{1}{v_1^{(r)}! v_2^{(r)}! \dots v_n^{(r)}!} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}(\sigma)} \mathcal{O}(\sigma) = \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1}) \mathcal{Q}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma_\sigma)$$

und

$$\hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)} = \frac{1}{\mu_1^{(r)}! \mu_2^{(r)}! \dots \mu_n^{(r)}!} \sum_{\sigma \in \hat{\mathfrak{S}}(\sigma)} (-1)^p \mathcal{O}(\sigma) = \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1}) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma_\sigma)$$

zur identischen Darstellung von $\mathfrak{Q}_\sigma^{(r)}(\mathcal{O})$ und zur alternierenden Darstellung von $\hat{\mathfrak{S}}_\sigma^{(r)}(\mathcal{O})$ ist der Young-Operator $\mathcal{Y}_\sigma^{(r)}$ folgendermaßen festgelegt:

$$\mathcal{Y}_\sigma^{(r)} = \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)} \mathcal{Q}_\sigma^{(r)} \quad \text{mit der Eigenschaft} \quad \mathcal{Y}_\sigma^{(r)2} \sim \mathcal{Y}_\sigma^{(r)}.$$

Wir benötigen später auch den Operator

$$\hat{\mathcal{Y}}_\sigma^{(r)} = \mathcal{Q}_\sigma^{(r)} \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)} \quad \text{mit der Eigenschaft} \quad \hat{\mathcal{Y}}_\sigma^{(r)2} \sim \hat{\mathcal{Y}}_\sigma^{(r)}.$$

$\mathcal{Y}_\sigma^{(r)}$ und $\hat{\mathcal{Y}}_\sigma^{(r)}$ liefern bei Links- und bei Rechtsanwendung der Operatoren $\mathcal{O}(\sigma)$ mit $\sigma \in \mathfrak{S}_n$ jeweils einen irreduziblen Darstellungsraum zu Γ_r , und es existieren Zerlegungen des Projektionsoperators $\mathcal{P}^{(r)}$ in der Form

$$\mathcal{P}^{(r)} = K_r \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \mathcal{Y}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) = K_r \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) \quad \text{mit einem Zahlenfaktor } K_r.$$

Folgender Satz zeigt etwas von den mathematischen Konsequenzen unserer Halbordnungsdefinition und gibt uns die Möglichkeit zum Beweis des auf Seite 249 benutzten Theorems.

Für zwei beliebige Partitionsdiagramme $\gamma^{(r)}$ und $\gamma^{(s)}$ zur Zahl n gilt:

- $\alpha)$ Falls zwischen $\gamma^{(r)}$ und $\gamma^{(s)}$ die Relation $\gamma^{(r)} \supset \gamma^{(s)}$ besteht, gibt es zu jedem Tableau $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$ mindestens ein Tableau $\gamma^{(r)}(|\sigma L)$, in dem keine Spalte zwei Variable aus einer Zeile von $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$ enthält.
- $\beta)$ Falls $\gamma^{(r)} \not\supset \gamma^{(s)}$ gilt, finden wir bei jedem Paar von Tableaux $\gamma^{(r)}(|\sigma L)$ und $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$ in mindestens einer Spalte von $\gamma^{(r)}(|\sigma L)$ zwei Variable aus einer Zeile von $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$.

Beweis

Um die Variablen aus $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$ so in $\gamma^{(r)}$ einzufüllen, daß nicht zwei Variable aus einer Zeile von $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$ in eine Spalte von $\gamma^{(r)}$ kommen, müssen für die Variablen aus der ersten Zeile von $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$ mindestens $v_1^{(s)}$ Spalten in $\gamma^{(r)}$ zur Verfügung stehen. Es muß also gelten $o_1^{(r)} \geq o_1^{(s)}$. Für die Variablen aus der zweiten Zeile von $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$ müssen noch $v_2^{(s)}$ leere Plätze in verschiedenen Spalten von $\gamma^{(r)}$ zur Verfügung stehen. Es muß also gelten $o_1^{(r)} - o_1^{(s)} + v_2^{(r)} \geq v_2^{(s)}$, und daraus folgt $o_2^{(r)} \geq o_2^{(s)}$. Für die Variablen aus der dritten Zeile von $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$ müssen noch $v_3^{(s)}$ freie Plätze in verschiedenen Spalten von $\gamma^{(r)}$ zur Verfügung stehen. Es muß also gelten $o_2^{(r)} - o_2^{(s)} + v_3^{(r)} \geq v_3^{(s)}$, d. h. $o_3^{(r)} \geq o_3^{(s)}$. In dieser Weise fortfahrend finden wir für die Möglichkeit des Umfüllens von $\gamma^{(s)}(|\sigma' L)$ in $\gamma^{(r)}$, ohne zwei Ziffern aus einer Zeile in eine Spalte zu befördern, die notwendige und hinreichende Bedingung $o_i^{(r)} \geq o_i^{(s)}$ für $i = 1, \dots, n$, d. h. also $\gamma^{(r)} \supset \gamma^{(s)}$. Man entnimmt aus dieser Überlegung ohne Mühe den speziellen Befund für die Tableaux $\gamma^{(r)}(|\sigma L)$ und $\gamma^{(s)}(|\sigma L)$:

- $\gamma)$ Falls die Relation $\gamma^{(r)} \supset \gamma^{(s)}$ besteht, enthält das Tableau $\gamma^{(r)}(|\sigma L)$ in keiner Spalte ein Variablenpaar aus einer Zeile von $\gamma^{(s)}(|\sigma L)$.

Wegen der Selbstdualität der Halbordnung bleiben die Sätze $\alpha)$, $\beta)$ und $\gamma)$ richtig, wenn wir die Relationen \supset und \subset und gleichzeitig die Worte „Zeile“ und „Spalte“ vertauschen.

Da jede Permutation in jedem Tableau eindeutig erklärt ist, können wir unter den Produkten $\hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) \mathcal{Q}^{(s)}$ und $\mathcal{Q}^{(s)} \mathcal{O}(\sigma) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)}$ Operatoren verstehen, die bezüglich der Zeilen eines Tableau symmetrisieren, umfüllen und dann bezüglich der Spalten eines anderen Tableau antisymmetrisieren und umgekehrt. Nach Satz $\beta)$ ist mindestens ein Nummernpaar dabei, bezüglich dessen sowohl symmetrisiert wie antisymmetrisiert wird, wenn $\gamma^{(r)} \not\supset \gamma^{(s)}$ gilt. Ersetzen wir $\mathcal{O}(\sigma)$ durch $\mathcal{O}(\sigma_\sigma) \mathcal{O}(\sigma) \mathcal{O}(\sigma_\tau^{-1})$ und multiplizieren wir das Produkt links bzw. rechts mit dem Operator $\mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1})$ bzw. $\mathcal{O}(\sigma_\tau)$, dann erhalten wir die Gleichungen

$$\left. \begin{matrix} \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) \mathcal{Q}_\tau^{(s)} \\ \mathcal{Q}_\tau^{(s)} \mathcal{O}(\sigma) \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)} \end{matrix} \right\} = 0 \quad \text{für alle } \sigma \in \mathfrak{S}_n \text{ und beliebige } \sigma, \tau, \text{ falls } \gamma^{(r)} \not\supset \gamma^{(s)}$$

und daher auch

$$\left. \begin{matrix} \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)} \mathcal{A} \mathcal{Q}_\tau^{(s)} \\ \mathcal{Q}_\tau^{(s)} \mathcal{A} \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)} \end{matrix} \right\} = 0 \quad \text{für alle } \mathcal{A} \text{ aus der Gruppenalgebra} \quad \text{falls } \gamma^{(r)} \not\supset \gamma^{(s)}. \\ \text{und beliebige } \sigma, \tau,$$

Mit der Zerlegung $\mathcal{P}^{(r)} = K, \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(s)} \mathcal{Q}_\sigma^{(r)} \mathcal{O}(\sigma)$ bei beliebigem σ folgt schließlich der auf die Gleichungen bezogene Teil der Aussagen

$$\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}_\sigma^{(s)} = \mathcal{Q}_\sigma^{(s)} \mathcal{P}^{(r)} \begin{cases} = 0 \\ \neq 0 \end{cases} \text{ für jedes } \sigma, \text{ falls } \begin{cases} \gamma^{(r)} \not\supset \gamma^{(s)} \\ \gamma^{(r)} \supset \gamma^{(s)} \end{cases},$$

$$\mathcal{P}^{(r)} \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(s)} = \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(s)} \mathcal{P}^{(r)} \begin{cases} = 0 \\ \neq 0 \end{cases} \text{ für jedes } \sigma, \text{ falls } \begin{cases} \gamma^{(r)} \not\subset \gamma^{(s)} \\ \gamma^{(r)} \subset \gamma^{(s)} \end{cases}.$$

Den Beweis der Ungleichungen führen wir nur für das Produkt $\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}_\sigma^{(s)}$, da wir das Produkt $\mathcal{P}^{(r)} \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(s)}$ in dieser Abhandlung nicht benötigen. Es genügt zu zeigen, daß es eine Funktion $\eta^{(r)}(|L) = \eta^{(r)}(x_1, \dots, x_n)$ von n Veränderlichen x_i gibt, die von $\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(s)}$ für $\gamma^{(r)} \supset \gamma^{(s)}$ nicht annulliert wird. Wir wählen das im Text Seite 259 erwähnte Produkt Vandermondescher Determinanten

$$\eta^{(r)}(|L) = \prod_{i=1}^{\nu^{(r)}} \prod_{0 \leq i < k < \mu_i^{(r)}} [x_{o_i^{(r)}+i} - x_{o_k^{(r)}+i}],$$

von dem wir die später bewiesene Eigenschaft $\mathcal{P}^{(r)} \eta^{(r)}(|L) = \eta^{(r)}(|L)$ vorwegnehmen und daher nur noch die Ungleichung $\mathcal{Q}^{(s)} \eta^{(r)}(|L) \neq 0$ zu beweisen brauchen. Diese Ungleichung geht unmittelbar aus der Tatsache hervor, daß wegen γ) bei Identifizierung der Variablen jeweils einer Zeile aus $\gamma^{(s)}(|L)$ keine identifizierten Variablen in einer Spalte von $\gamma^{(r)}(|L)$ stehen und daher keine der Differenzen im Produkt $\eta^{(r)}(|L)$ verschwindet. Für die Funktion $\eta^{(r)}(|L)$ gilt aber im Falle der genannten Gleichsetzung, d. h. für das spezielle Argument $L^{(s)}$, die Beziehung $\mathcal{Q}^{(s)} \eta^{(r)}(|L^{(s)}) = \eta^{(r)}(|L^{(s)})$; daher ist $\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(s)} \eta^{(r)}(|L)$ nicht identisch Null, und dementsprechend gilt $\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(s)} \neq 0$ für $\gamma^{(r)} \supset \gamma^{(s)}$.

Ein nicht verschwindendes Produkt $\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{A} = \mathcal{A} \mathcal{P}^{(r)} \neq 0$ von $\mathcal{P}^{(r)}$ mit einem Element \mathcal{A} der Gruppenalgebra ist Vektor eines im allgemeinen reduzierbaren Darstellungsraums zu Γ_r , und die Vektoren $\mathcal{O}(\sigma) \mathcal{A} \mathcal{P}^{(r)}$ spannen einen solchen Darstellungsraum für Linksmultiplikation mit Gruppenelementen auf. Daher folgt aus $\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(s)} \neq 0$ für $\gamma^{(r)} \supset \gamma^{(s)}$ die Existenz einer Permutation $\mathcal{O}(\sigma_\alpha)$, so daß $\mathcal{Q}^{(s)} \mathcal{O}(\sigma_\alpha) \mathcal{A} \mathcal{P}^{(r)} \neq 0$ gilt. Wir multiplizieren von links mit $\mathcal{O}(\sigma_\alpha^{-1})$ und erhalten zusammen mit dem obigen Resultat für $\gamma^{(r)} \supset \gamma^{(s)}$ die Beziehungen

$$\mathcal{Q}_\sigma^{(s)} \mathcal{A} \mathcal{P}^{(r)} \begin{cases} = 0 \\ \neq 0 \end{cases} \text{ für beliebiges } \sigma, \text{ falls } \begin{cases} \gamma^{(r)} \not\supset \gamma^{(s)} \\ \gamma^{(r)} \supset \gamma^{(s)} \end{cases} \text{ und } \mathcal{A} \mathcal{P}^{(r)} \neq 0.$$

Mit $\mathcal{A} \mathcal{P}_x$ an Stelle von \mathcal{A} erhalten wir die Beziehungen auf Seite 249, die Basisgleichungen für die Übersicht über aktive und inaktive Ligandenpartitionen.

Man kennt folgende Aussagen über die Umfüllung der Ziffern innerhalb eines Diagramms: Von einem Tableau $\gamma^{(r)}(|L)$ führen alle Permutationen $\mathcal{O}(\sigma)$, die nicht im Komplex $\hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}(\mathcal{O}) \mathfrak{Q}^{(r)}(\mathcal{O})$ liegen, zu einem Tableau $\gamma^{(r)}(\sigma^{-1} |L)$, in dem mindestens zwei Zahlen aus einer Zeile von $\gamma^{(r)}(|L)$ in einer Spalte stehen. Eine Permutation aus dem Komplex $\hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}(\mathcal{O}) \mathfrak{Q}^{(r)}(\mathcal{O})$ dagegen hat diese Eigenschaft nicht (vgl. z. B. [3]). Dieser Sachverhalt läßt sich in Gleichungen formulieren, wenn man berücksichtigt, daß $\hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}$ und $\mathfrak{Q}^{(r)}$ direkte Produkte symmetrischer Permutationsgruppen bezüglich der Spalten bzw. Zeilen desselben Tableau sind und daher außer der Gruppeneinheit keine Permutation gemeinsam haben. Die

Zerlegung einer Permutation aus $\hat{\mathfrak{Q}}^{(r)} \mathfrak{Q}^{(r)}$ bzw. $\mathfrak{Q}^{(r)} \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}$ in ein Produkt von Permutationen aus den beiden Gruppen ist daher bei vorgegebener Reihenfolge der Faktoren eindeutig. Mit p für die Parität der Permutationen aus $\hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}$ ergibt sich deshalb

$$\hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) \mathcal{Q}^{(r)} \begin{cases} = (-1)^p \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} = (-1)^p \mathcal{Y}^{(r)} \\ = 0 \end{cases}, \text{ falls } \begin{cases} \sigma \in \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)} \mathfrak{Q}^{(r)} \\ \sigma \notin \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)} \mathfrak{Q}^{(r)}, \end{cases}$$

$$\mathcal{Q}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \begin{cases} = (-1)^p \mathcal{Q}^{(r)} \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} = (-1)^p \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \\ = 0 \end{cases}, \text{ falls } \begin{cases} \sigma \in \mathfrak{Q}^{(r)} \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)} \\ \sigma \notin \mathfrak{Q}^{(r)} \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}. \end{cases}$$

Teil 3

1. Polynomansatz

Ein nicht verschwindendes Polynom niedrigsten Grades zur Darstellung Γ_r ist homogen und gehört daher zu einem Funktionenraum, der von Monomen desselben Grades bei Induktion nach der Gruppe $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ aufgespannt wird. Für ein solches Monom $\omega(|L) = x_1^{q_1} x_2^{q_2} \dots x_n^{q_n}$ muß es möglich sein, die n Faktoren $x_i^{q_i}$ so in die Kästchen des Diagramms $\gamma^{(r)}$ einzufüllen, daß nicht zwei Variable der gleichen Potenz in einer Spalte stehen; denn wäre das unmöglich, dann würde jeder Operator $\hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)}$ bezüglich zweier Faktoren antisymmetrisieren, in denen das Monom symmetrisch ist, und damit würde auch der Operator $\mathcal{P}^{(r)} = K_r \sum \mathcal{Q}_\sigma^{(r)} \hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)}$ das Monom annullieren. Ein Monom niedrigsten Grades, für das diese Situation zu vermeiden ist, zeichnet sich dadurch aus, daß eine Einfüllung in das Diagramm möglich ist, bei der in der ersten Zeile nur Variable in nullter Potenz, in der zweiten Zeile nur Variable in erster Potenz stehen usw. Damit ergibt sich der Grad

$$g_r = \sum_{i=1}^n (i-1) \nu_i^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \mu_i^{(r)} (\mu_i^{(r)} - 1).$$

Ein Monom der beschriebenen Art ist folgendes:

$$\omega^{(r)}(|L) = x_1^0 x_2^0 \dots x_{\sigma_1^{(r)}}^0 x_{\sigma_1^{(r)}+1}^1 \dots x_{\sigma_2^{(r)}}^1 x_{\sigma_2^{(r)}+1}^2 \dots x_n^{\mu_n^{(r)}-1}.$$

Zur Feststellung der Ungleichung $\mathcal{P}^{(r)} \omega^{(r)}(|L) \neq 0$ bedienen wir uns des Vergleichs mit dem Polynom $\eta^{(r)}(|L)$ auf Seite 282, das ebenfalls vom Grad g_r ist und entsprechend der Beziehung $\hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \eta^{(r)}(|L) = \eta^{(r)}(|L)$ zur alternierenden Darstellung der Gruppe $\hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}(\mathcal{O})$ gehört. $\eta^{(r)}(|L)$ ist das Polynom niedrigsten Grades mit dieser Eigenschaft und ist dadurch bis auf einen Zahlenfaktor festgelegt. Es muß nichtverschwindende Linearkombination von Monomen mit dem Grad g_r vom Typ $\omega^{(r)}(\sigma|L)$ sein, denn wir haben gesehen, daß andersartige Monome mit demselben Grad von Operatoren $\hat{\mathcal{Q}}_\sigma^{(r)}$ mit beliebigem σ annulliert werden. Mit geeigneten Koeffizienten $a(\sigma)$ gilt daher

$$\begin{aligned} \eta^{(r)}(|L) &= \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \omega^{(r)}(\sigma|L) = \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} a(\sigma) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \mathcal{Q}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) \omega^{(r)}(\sigma|L) \\ &= \sum_{\sigma^{-1} \in \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)} \mathfrak{Q}^{(r)}} (-1)^p a(\sigma) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} \omega^{(r)}(|L) = c_r \mathcal{Y}^{(r)} \omega^{(r)}(|L) \text{ mit } c_r \neq 0 \end{aligned}$$

und wegen $\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Y}^{(r)} = \mathcal{Y}^{(r)} \mathcal{P}^{(r)} = \mathcal{Y}^{(r)}$

$$\mathcal{P}^{(r)} \eta^{(r)}(|L) = c_r \mathcal{Y}^{(r)} \mathcal{P}^{(r)} \omega^{(r)}(|L) = c_r \mathcal{Y}^{(r)} \omega^{(r)}(|L) = \eta^{(r)}(|L) \neq 0,$$

also auch

$$\mathcal{P}^{(r)} \omega^{(r)}(|L) \neq 0.$$

Aus der unten angeführten Gleichung folgt andererseits

$$\mathcal{P}^{(r)} \omega^{(r)}(|L) = C_r \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \omega^{(r)}(|L),$$

und da der Operator $\hat{\mathcal{Y}}^{(r)}$ Vektor zu einem irreduziblen Darstellungsraum für Γ_r ist, kann geschlossen werden, daß $\omega^{(r)}(|L)$ und damit jedes Polynom vom Grad g_r , das von $\mathcal{P}^{(r)}$ nicht annulliert wird, die Darstellung Γ_r genau einmal induziert. Es gilt also

$$t_r = 1.$$

Die noch beweispflichtige Gleichung erhalten wir aus den Gleichungen Seite 283 unter Berücksichtigung von

$$\hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} = \mathcal{Q}^{(r)} \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \quad \text{und} \quad \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}^{(r)} \mathfrak{Q}^{(r)}} (-1)^p \mathcal{O}(\sigma^{-1}) = \mu_1^{(r)}! \dots \mu_n^{(r)}! \nu_1^{(r)}! \dots \nu_n^{(r)}! \hat{\mathcal{Y}}^{(r)}.$$

Dabei finden wir nämlich

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} &= K_r \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \mathcal{Q}^{(r)} \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) \mathcal{Q}^{(r)} = K_r \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}^{(r)} \mathfrak{Q}^{(r)}} (-1)^p \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \mathcal{Q}^{(r)} \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \\ &= C_r \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} = C_r \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} \quad \text{mit} \quad C_r \neq 0. \end{aligned}$$

Das Resultat $\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} = C_r \hat{\mathcal{Y}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)}$ zeigt die Gültigkeit der oben verwendeten Gleichung und darüber hinaus, daß bei Linksanwendung von Operatoren $\mathcal{O}(\sigma)$ auf $\mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)}$ die Darstellung Γ_r genau einmal induziert wird. Damit ist also auch die Aussage von Seite 258 bewiesen, wonach es unter

$$\mathcal{P}_x \mathcal{O}(\sigma) \mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} \quad \text{mit} \quad \sigma \in \mathfrak{S}_n$$

genau z_r linear unabhängige Operatoren gibt.

2. Ansatz nach dem zweiten Verfahren

Bezogen auf n Variable x_i ist eine Funktion, die nur von $k < n$ Variablen abhängt, symmetrisch in den fehlenden $n - k$. Soll die Funktion eine Darstellung Γ_r induzieren, so muß es möglich sein, die x_i derart in die Kästchen des Diagramms $\gamma^{(r)}$ einzufüllen, daß in keiner Spalte zwei Variable stehen, die in der Funktion fehlen; denn wäre das unmöglich, dann würde der analoge Schluß wie in 1 zum Resultat führen, daß alle Operatoren $\mathcal{Q}_\sigma^{(r)}$ mit beliebigem σ die Funktion annullieren. Die kleinste Zahl k_r ist demnach gegeben durch die Gleichung

$$k_r = n - o_1^{(r)}.$$

Für die Zahl t_r zu einer solchen Funktion $\tilde{\omega}^{(r)}(\sigma |L)$ gilt unabhängig von σ :

$t_r =$ Dimension jener irreduziblen Darstellung \bar{A}_r von \mathfrak{S}_{k_r} , welche aus Γ_r durch Weglassen der ersten Zeile entsteht.

Beweis

Die Gruppen $\mathfrak{Q}^{(r,1)}$ und $\mathfrak{S}_{k_r}^{(1)}$ sind unten erklärt. $\tilde{\omega}^{(r)}(|L) = \tilde{\omega}^{(r)}(x_{o_1^{(r)}+1}, \dots, x_n)$ gehört zur identischen Darstellung Δ_1 von $\mathfrak{Q}^{(r,1)}(\mathcal{O})$ und sei im übrigen allgemein,

d. h. die Induktion von $\mathfrak{Q}^{(r,1)}(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ verlaufe regulär (vgl. [6]). Das trifft dann auch für die beiden Teilschritte von $\mathfrak{Q}^{(r,1)}(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{Q}^{(r,1)}(\mathcal{O}) \times \mathfrak{S}_{k_r}^{(1)}(\mathcal{O})$ und von $\mathfrak{Q}^{(r,1)}(\mathcal{O}) \times \mathfrak{S}_{k_r}^{(1)}(\mathcal{O})$ nach $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ zu. Beim ersten Schritt werden nur die irreduziblen Darstellungen $A_1 \times \bar{A}_s$ induziert, und zwar jede davon so oft, wie die Dimension der irreduziblen Darstellung \bar{A}_s von $\mathfrak{S}_{k_r}^{(1)}$ angibt. Die daraus beim zweiten Induktionsschritt resultierenden irreduziblen Darstellungen von $\mathfrak{S}_n(\mathcal{O})$ erhalten wir, indem wir die sogenannten äußeren Produkte $A_1 \otimes \bar{A}_s$ bilden (vgl. z. B. [1]). Dabei zeigt sich, daß Γ_r von $A_1 \times \bar{A}_r$ einmal induziert wird, von den inäquivalenten Darstellungen $A_1 \times \bar{A}_s$ dagegen nicht. Weil $A_1 \times \bar{A}_r$ beim ersten Schritt so oft induziert wurde, wie die Dimension von A_r angibt, ist damit unsere Behauptung bewiesen.

Für den Beweis der Formel auf Seite 261 benötigen wir auf Abschnitte der Tableaux $\gamma^{(r)}(|L)$ bezogene Permutationsgruppen. Zu diesem Zweck führen wir eine Bezeichnung für Teilttableaux ein, und zwar sei

$\gamma^{(r,1)}(|L)$ die erste Zeile von $\gamma^{(r)}(|L)$ mit den Kästchennummern $1, \dots, o_1^{(r)}$,
 $\gamma^{(r,1)}(|L)$ das Tableau ohne die erste Zeile von $\gamma^{(r)}(|L)$ mit den Kästchennummern $o_1^{(r)} + 1, \dots, n$.

Auf Zeilen und Spalten bezogene symmetrische Gruppen seien entsprechend bezeichnet, also insbesondere sei

$\mathfrak{Q}^{(r,1)}$ die Gruppe der Permutationen bezüglich der ersten Zeile von $\gamma^{(r)}(|L)$,
 $\mathcal{Q}^{(r,1)}$ der Projektionsoperator zur identischen Darstellung von $\mathfrak{Q}^{(r,1)}(\mathcal{O})$;
 $\mathfrak{S}_{k_r}^{(1)}$ bezeichne die Gruppe aller Permutationen zum Tableau $\gamma^{(r,1)}(|L)$.

Alle Permutationen, die nicht zwei Variable aus der ersten Zeile von $\gamma^{(r)}(|L)$ in eine Spalte befördern, sind die Permutationen des Komplexes $\hat{\mathfrak{Q}}^{(r)} \mathfrak{S}_{k_r}^{(1)} \mathfrak{Q}^{(r,1)}$.

Wegen der Vertauschbarkeit der Permutationen aus $\hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}$ und $\mathfrak{S}_{k_r}^{(1)}$ und da der Durchschnitt von $\hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}$ und $\mathfrak{Q}^{(r,1)}$ nur die Einheitspermutation enthält, gibt es ein Repräsentantensystem \mathfrak{C} von Permutationen $\bar{\sigma}$ aus der Gruppe $\mathfrak{S}_{k_r}^{(1)}$, so daß nach Festlegung von \mathfrak{C} alle $\mathcal{O}(\sigma) \in \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}(\mathcal{O}) \mathfrak{S}_{k_r}^{(1)}(\mathcal{O}) \mathfrak{Q}^{(r,1)}(\mathcal{O})$ in eindeutiger Weise gemäß

$$\mathcal{O}(\sigma) = \mathcal{O}(\hat{\sigma}) \mathcal{O}(\bar{\sigma}) \mathcal{O}(\sigma') \quad \text{mit} \quad \hat{\sigma} \in \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)}, \sigma' \in \mathfrak{Q}^{(r,1)} \quad \text{und} \quad \bar{\sigma} \in \mathfrak{S}_{k_r}^{(1)}$$

zerlegbar sind. Dabei durchlaufen $\hat{\sigma}$ und σ' alle Permutationen der entsprechenden Gruppen und $\bar{\sigma}$ das Repräsentantensystem.

Wir erhalten damit

$$\hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) \mathcal{Q}^{(r,1)} = \begin{cases} (-1)^p \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{O}(\bar{\sigma}) \mathcal{Q}^{(r,1)}, & \text{falls } \sigma \in \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)} \bar{\sigma} \mathfrak{Q}^{(r,1)} \\ 0, & \text{falls } \sigma \notin \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)} \mathfrak{S}_{k_r}^{(1)} \mathfrak{Q}^{(r,1)} \end{cases}$$

wobei p die Parität der Permutation $\hat{\sigma}$ in der Zerlegung $\sigma = \hat{\sigma} \bar{\sigma} \sigma'$ bezeichnet.

Mit

$$\sum_{\sigma \sigma' \in \hat{\mathfrak{Q}}^{(r)} \mathfrak{Q}^{(r,1)}} (-1)^p \mathcal{O}(\sigma'^{-1}) \mathcal{O}(\hat{\sigma}^{-1}) = \mu_1^{(r)}! \dots \mu_n^{(r)}! \nu_1^{(r)}! \mathcal{Q}^{(r,1)} \hat{\mathcal{Q}}^{(r)}$$

finden wir schließlich

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r,1)} &= K_r \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} \mathcal{O}(\sigma^{-1}) \mathcal{Q}^{(r)} \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma) \mathcal{Q}^{(r,1)} \\ &= \tilde{C}_r \sum_{\bar{\sigma} \in \mathfrak{C}} \mathcal{O}(\bar{\sigma}^{-1}) \mathcal{Q}^{(r,1)} \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r)} \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \mathcal{Q}^{(r,1)} \mathcal{O}(\bar{\sigma}), \end{aligned}$$

wobei $\tilde{C}_r = \mu_1^{(r)}! \dots \mu_n^{(r)}! \nu_1^{(r)}! K_r$.

Damit ist die Formel auf Seite 261 bewiesen.

Anhang B: Kriterien für die qualitative Vollständigkeit

Teil 1

Eine Chiralitätsfunktion der Gestalt (15a) ist nach Seite 242 genau dann qualitativ vollständig, wenn für jedes r mit $z_r \neq 0$ aus der Identität

$$\sum_{i=1}^{z_r} a_i^{(r)} \mathcal{P}_{1i}^{(r)} \varphi(|L) = \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{\varrho=1}^{s_r} \sum_{t=1}^{t_r} a_i^{(r)} c_{i\varrho}^{(r)} \mathcal{P}_{1j_{i\varrho}^{(r)}}^{(r)} \omega_{\varrho}^{(r)}(|L) \equiv 0$$

das Verschwinden aller Koeffizienten $a_i^{(r)}$ folgt.

Wegen der vorausgesetzten Allgemeinheit der Funktionen $\omega_{\varrho}^{(r)}(|L)$ sind die

$$\mathcal{P}_{1j_{i\varrho}^{(r)}}^{(r)} \omega_{\varrho}^{(r)}(|L) \quad \text{mit} \quad \varrho = 1, \dots, s_r, \quad t = 1, \dots, t_r$$

linear unabhängig, und die obige Bedingung lautet:

Aus $\sum_{i=1}^{z_r} a_i^{(r)} c_{i\varrho}^{(r)} = 0$ muß $a_i^{(r)} = 0$ für $i = 1, \dots, z_r$ folgen. Notwendig und hinreichend dafür ist aber ⁸

$$\text{Rang}(c_{i,j_{i\varrho}^{(r)}}^{(r)}) = z_r.$$

Teil 2

Die lineare Unabhängigkeit der Funktionen $\hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \tilde{\omega}_{\tau}^{(r)}(|L)$ ist notwendig und hinreichend für die qualitative Vollständigkeit der Chiralitätsfunktion

$$\tilde{\chi}(|L) = \mathcal{P}_{\chi} \sum_r \sum_{\tau=1}^{z_r} \mathcal{O}(\sigma_{\tau}^{-1}) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \tilde{\omega}_{\tau}^{(r)}(|L).$$

Beweis

$\alpha)$ Die Funktionen $\hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \tilde{\omega}_{\tau}^{(r)}(|L)$ seien linear unabhängig. Mit einer geeigneten τ -unabhängigen Auswahl von n_r Permutationen σ_{σ} gibt es zu jedem τ eine Basis

$$\mathcal{O}(\sigma_{\sigma}^{-1}) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \tilde{\omega}_{\tau}^{(r)}(|L) \quad \text{mit} \quad \sigma = 1, \dots, n_r$$

in einem Darstellungsraum für Γ_r . Wir transformieren auf Basisfunktionen $\xi_{i\tau}^{(r)}$ zum Koordinatensystem der $\mathcal{P}_{ij}^{(r)}$:

$$\mathcal{O}(\sigma_{\sigma}^{-1}) \hat{\mathcal{Q}}^{(r)} \tilde{\omega}_{\tau}^{(r)}(|L) = \sum_{i=1}^{n_r} g_{i\sigma}^{(r)} \xi_{i\tau}^{(r)},$$

wobei $(g_{i\sigma}^{(r)})$ jedenfalls eine nichtsinguläre Matrix der Dimension n_r ist.

⁸ Vgl. z. B. [9].

Damit gilt aber

$$\mathcal{P}_\chi \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1}) \mathcal{Y}^{(r)} \tilde{\omega}_\tau^{(r)}(|L) = \sum_{i=1}^{z_r} g_{i\sigma}^{(r)} \xi_{i\tau}^{(r)}$$

mit einer Teilmatrix $(g_{i\sigma}^{(r)})$ vom Rang z_r .

Zu jedem r existiert also eine Auswahl von z_r linear unabhängigen Funktionen $\mathcal{P}_\chi \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1}) \mathcal{Y}^{(r)} \tilde{\omega}_\tau^{(r)}(|L)$ für jedes τ .

Bei geeigneter Numerierung der σ_σ ist daher die Chiralitätsfunktion

$$\varphi(|L) = \mathcal{P}_\chi \sum_r \sum_{\sigma, \tau=1}^{z_r} a_{\sigma\tau}^{(r)} \mathcal{O}(\sigma_\sigma^{-1}) \mathcal{Y}^{(r)} \tilde{\omega}_\tau^{(r)}(|L) = \sum_r \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{\sigma, \tau=1}^{z_r} a_{\sigma\tau}^{(r)} g_{i\sigma}^{(r)} \xi_{i\tau}^{(r)}$$

qualitativ vollständig, wenn (gemäß Seite 242) für jedes r mit $z_r \neq 0$ aus der Identität

$$\sum_{i=1}^{z_r} a_i^{(r)} \mathcal{P}_{1i}^{(r)} \varphi(|L) = \sum_{i=1}^{z_r} \sum_{\sigma, \tau=1}^{z_r} a_i^{(r)} a_{\sigma\tau}^{(r)} g_{i\sigma}^{(r)} \xi_{i\tau}^{(r)} \equiv 0$$

das Verschwinden aller Koeffizienten $a_i^{(r)}$ für $i = 1, \dots, z_r$ folgt.

Die dafür hinreichende Bedingung

$$\text{Rang} \left(\sum_{\sigma=1}^{z_r} g_{i\sigma}^{(r)} a_{\sigma\tau}^{(r)} \right) = z_r$$

führt wegen $\text{Rang}(g_{i\sigma}^{(r)}) = z_r$ zur Forderung $\text{Rang}(a_{\sigma\tau}^{(r)}) = z_r$, und die damit verträgliche Wahl $a_{\sigma\tau}^{(r)} = \delta_{\sigma\tau}$ ergibt $\tilde{\chi}(|L)$.

β) Aus der qualitativen Vollständigkeit von $\tilde{\chi}(|L)$ folgt die lineare Unabhängigkeit der $\mathcal{Y}^{(r)} \tilde{\omega}_\tau^{(r)}(|L)$, da diese per definitionem zu linear unabhängigen Darstellungsräumen gehören müssen.

Teil 3

Nach dem Satz von Burnside kommen unter den Matrizen jeder irreduziblen Darstellung Γ_r n_r^2 linear unabhängige vor. Das heißt nichts anderes, als daß der Rang der Matrix $D_{ij}^{(r)}(\sigma^{-1})$ mit (i, j) als Zeilen- und σ als Spaltenindex gleich n_r^2 oder, wenn wir i nur bis z_r laufen lassen, gleich $z_r n_r$ ist. Daraus folgt die Behauptung von Seite 254.

Literatur

1. Hamermesh, M.: Group theory and its application to physical problems. 2. Aufl. Reading-Palo Alto-London: Addison-Wesley 1964.
2. Hermes, H.: Einführung in die Verbandstheorie. 2. Aufl. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1967.
3. Kahan, T.: Theory of groups in classical and quantum physics, Vol. 1. Edinburgh-London: Oliver and Boyd 1965.
4. Kresze, G., Runge, W., Ruch, E.: Z. angew. Chemie (in Vorbereitung).
5. Ruch, E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **11**, 183 (1968).
6. — Schönhofer, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 291 (1965).
7. — — Theoret. chim. Acta (Berl.) **10**, 91 (1968).
8. Young, A.: Proc. London Math. Soc. (1) **33**, 97 (1901).
9. Zurmühl, R.: Matrizen. 4. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1964.

Professor Dr. E. Ruch
 Institut für Quantenchemie
 Freie Universität Berlin
 D-1000 Berlin 45, Holbeinstraße 48