Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 53 (1963)

Artikel: Über die skalaren Produkte der Spinfunktionen von Molekülen

Autor: Mäder, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-308413

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 29.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über die skalaren Produkte der Spinfunktionen von Molekülen

von O. Mäder

Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg

Veröffentlicht mit der Unterstützung des Hochschulrates der Universität Freiburg

Bei der Berechnung der Elektronenverteilung nach der Heitler-Rumer-Weyl-Variante der Mesomeriemethode ist die Kenntnis der Energie der Molekel unerläßlich. Letztere erhält man bekanntlich [1] durch Auflösung der Säkulargleichung mit den Matrixelementen

$$M_{ik} = C(\varphi_i, \varphi_k) - \Sigma(AB)(\varphi_i, t_{ab}\varphi_k) - \varepsilon(\varphi_i, \varphi_k).$$

in welchen C die Summe aller Coulombintegrale, (AB) das auf die Atome A,B bezügliche Austauschintegral, ε die Energie und (φ_i, φ_k) das Skalarprodukt der Spinfunktionen φ_i, φ_k bezeichnet. Die mit den Austauschoperatoren t_{ab} gebildeten Ausdrücke $(\varphi_i, t_{ab}\varphi_k)$ lassen sich, da $t_{ab}\varphi_k$ eine Linearkombination von Spinfunktionen ist, auf Skalarprodukte zurückführen.

Eine Berechnung der Skalarprodukte auf Grund der Definition

$$\varphi = [AB]^{p_{ab}}[AC]^{p_{ac}} \ldots = (A_1B_2 - A_2B_1)^{p_{ab}}(A_1C_2 - A_2C_1)^{p_{ac}} \ldots$$

ist, von den einfachsten Fällen abgesehen, wegen der Weitläufigkeit der Ausdrücke praktisch undurchführbar. Es wurde deshalb ein anderes Verfahren ausgearbeitet, welches die Hermitizität der Vertauschungsoperatoren ausnützt [2]. In der folgenden Darstellung der Methode findet sich die Beweisführung vervollständigt und sind die tabellarischen Hilfsmittel ergänzt worden.

Grundsätzlich ist das Verfahren folgendes. Es liegt eine Atomanordnung : A mit n_a Valenzelektronen, B mit n_b,.... H mit n_h Valenz-

---

[1] Heitler, Handbuch der Radiologie, Bd VI/2, 2. Aufl. 1934.

[2] O. Mäder u. O. Klement, Helv. Chim. Acta *42*, 2688, 1959.

elektronen vor. Die kreuzungslosen Valenzstrukturen bestimmen dann eine Basis linear unabhängiger Spinfunktionen $\varphi_1, \varphi_2, ..\varphi_f$. Zu jedem Atompaar K,L und dem auf diese Atome bezüglichen Operator t_{kl} existiert ein Gleichungssystem

$$\begin{aligned} t_{kl}\varphi_1 &= a_{11}\varphi_1 + a_{21}\varphi_2 + \ldots + a_{f1}\varphi_f \\ &\ldots\ldots \\ t_{kl}\varphi_f &= a_{1f}\varphi_1 + a_{2f}\varphi_2 + \ldots + a_{ff}\varphi_f \end{aligned} \tag{1}$$

wobei die Koeffizienten a_{ij} genauer etwa als $a_{ij}^{(kl)}$ zu schreiben wären. Bildet man die skalaren Produkte der Gleichungen (1) mit irgend einer Spinfuktion φ_h, so erhält man die Gleichungen

$$(\varphi_h, t_{kl}\varphi_i) = \sum_j a_{ji}(\varphi_h, \varphi_j) \quad (h, i = 1, \ldots f) \tag{2}$$

Es gilt nun zufolge der Hermitizität des Operators t_{kl} die Gleichung

$$(\varphi_h, t_{kl}\varphi_i) = (\varphi_i, t_{kl}\varphi_h) \tag{3}$$

Entwickelt man hierin beide Seiten gemäß Gleichung (2), so ergeben sich, da h und i alle Werte $1 \leqq h < i \leqq f$ durchlaufen, $f(f-1)/2$ lineare und homogene Gleichungen mit den gesuchten $f(f+1)/2$ Skalarprodukten (φ_r, φ_s), $(1 \leqq r \leqq s \leqq f)$ als Unbekannten.

Wir untersuchen nicht, ob die aus einem einzigen Operator t_{kl} gewonnenen Gleichungen linear unabhängig sind und zur Bestimmung der Skalarprodukte ausreichen. Da es aber, wenn z die Anzahl der Atome ist, $z(z-1)/2$ Austauschoperatoren gibt, lassen sich im ganzen $f(f-1)z(z-1)/4$ lineare Gleichungen zur Bestimmung der Skalarprodukte bilden, die, wie wir implizit beweisen werden, sicher ausreichen. Es ist jedoch klar, daß die Methode in dieser Form äußerst unübersichtlich und schwierig zu handhaben wäre.

Die Methode, die wir a. a. O. entwickelten, beruht hauptsächlich auf dem Umstand, daß jene Austauschoperatoren, die sich auf Paare benachbarter Atome auf dem Rumerkreis beziehen, viel einfacher zu rechnen sind als andere. Es läßt sich das Gleichungssystem (1) für einen derartigen Operator t_{ab} explizit in einer Formel wiedergeben. Der Allgemeinheit wegen nehmen wir dabei an, daß in der betrachteten Spinfunktion φ s Valenzstriche von A und r Valenzstriche von B ausgehen, die an r+s verschiedenen Atomen endigen. Außerdem sind p Valenzstriche zwischen A und B erlaubt. φ hat also die Form

$$\varphi = [AB]^p[BC_1]\,[BC_2]\ldots[BC_r]\,[AD_s]\ldots[AD_2]\,[AD_1]\,^{1} \tag{4a}$$

mit gegebenenfalls weiteren Faktoren, auf welche t_{ab} ohne Einfluß ist. Dem allgemeinen Verfahren gemäß erhält man zunächst

$$t_{ab}\varphi = -p\varphi + \sum_{\rho=1}^{r}\sum_{\sigma=1}^{s}\frac{[AC\rho]\,[BD\sigma]}{[BC\rho]\,[AD\sigma]}\varphi,$$

worauf noch Entkreuzungen vorzunehmen sind. Die Entkreuzungsprozedur läßt sich ein für allemal erledigen und es lautet das Endresultat

$$t_{ab}\varphi = (rs-p)\varphi + rs\frac{[AB]\,[CrDs]}{[BCr]\,[ADs]}\varphi + s\sum_{\rho=1}^{r-1}\rho\frac{[AB]\,[C\rho C\rho{+}1]\,[BDs]}{[ADs]\,[BC\rho]\,[BC\rho{+}1]}\varphi \tag{4b}$$

$$+r\sum_{\sigma=1}^{s-1}\sigma\frac{[AB]\,[D\sigma{+}1D\sigma]\,[ACr]}{[BCr]\,[AD\sigma{+}1]\,[AD\sigma]}\varphi + \sum_{\rho=1}^{r-1}\sum_{\sigma=1}^{s-1}\rho\sigma\frac{[AB]^2\,[C\rho C\rho{+}1]\,[D\sigma{+}1D\sigma]}{[BC\rho]\,[BC\rho{+}1]\,[AD\sigma{+}1]\,[AD\sigma]}\varphi$$

Beim Gebrauch sind dann die Atome $C_1,..C_r,D_s,...\,D_1$ der Formel mit Atomen des Moleküls zu identifizieren, wobei es sein kann, daß zwei oder mehr aufeinanderfolgende Atome der Formel auf das gleiche Atom des Moleküls entfallen. Es verringert sich dann die Anzahl der Glieder, weil etwa $[C_\rho C_{\rho+1}]$ oder $[C_rD_s]$ oder $[D_{\sigma+1}D_\sigma]$ verschwindet.

Indem man die Gleichungen (3), (4) mit Beschränkung auf die praktisch wichtigen Fälle zu einer Tabelle verarbeitet, wird die Aufgabe der Bestimmung der Skalarprodukte weitgehend schematisiert und die Wiederholung der bei den verschiedenen Molekülen auftretenden Einzeloperationen vermieden.

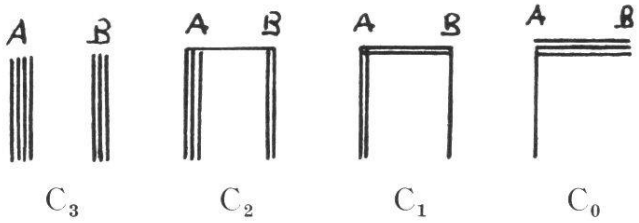
Zunächst ist zur Gleichung (4b) zu bemerken, daß sie für $r \geqq 2, s \geqq 2$ allgemein gilt, daß dagegen bei $r<2$ oder $s<2$ der letzte Term entfällt, weil $[C_1C_2]$ oder $[D_2D_1]$ nicht existieren, und daß aus einem gleichen Grund bei $r = 0$ oder $s = 0$ alle Terme bis auf den ersten entfallen.

In der Realität ist die Summe $s+p$ gleich der Anzahl n_a der Valenzelektronen des Atoms A und $r+p$ gleich der Anzahl n_b der Valenzelektronen des Atoms B. Wir können ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß $n_a \geqq n_b$ (folglich $s \geqq r$) sei. Zieht man jetzt sämtliche Valenzstrukturen des Moleküls in Betracht, so nimmt die

---

[1] Die an C, D geschriebenen Indizes dienen nur zur Unterscheidung der Atome und haben nichts mit C_1, C_2, D_1, D_2 in der (nichtnormierten) Definitionsgleichung $[CD] = C_1D_2 - C_2D_1$ zu tun.

bisher p genannte Zahl der zwischen A und B vorhandenen Valenzstriche die Werte $0,1,\ldots n_b$ an. Die Maximalzahl n_b solcher Valenzstriche werden wir im folgenden mit m bezeichnen ; es ist also $m = n_b \leqq n_a$. Die Gesamtheit der Valenzstrukturen zerfällt in $m+1$ Klassen je nach den in ihnen vorhandenen Valenzstrichen zwischen A und B. Diese Klasseneinteilung der Valenzstrukturen überträgt sich auf die Spinfunktionen. Wir bezeichnen aus Zweckmäßigkeitsgründen mit C_o die Klasse jener Spinfunktionen, welche [AB] in der Potenz m haben und allgemein mit $C_i (i = 0,1,..m)$ die Klasse jener Spinfunktionen, welche [AB] in der Potenz $m-i$ haben. Die Spinfunktionen der Klasse C_m haben somit keinen Faktor [AB]. Es sei dies an Hand einer Skizze erläutert.



(5)

Wenn wir nun in Gleichung (4a,b) auf den Faktor [AB] achten und dem Gesagten gemäß $m-i$ für p eingesetzt denken, so ist, in Worten ausgedrückt, festzustellen :

Die Anwendung des Operators t_{ab} auf eine Spinfunktion der Klasse C_i $(i = 0,1,..m)$ ergibt drei Anteile, erstens (in allen Fällen) ein Vielfaches ebendieser Spinfunktion, zweitens (vorausgesetzt $i \geqq 1$) einige mit Koeffizienten versehene Spinfunktionen aus der Klasse C_{i-1}, drittens (vorausgesetzt $i \geqq 2$) einige mit Koeffizienten versehene Spinfunktionen aus der Klasse C_{i-2}. Betrachten wir das Gleichungssystem (1), so können wir sagen : Falls die Spinfunktionen nach den Klassen $C_m, C_{m-1}, \ldots C_1, C_0$, die sich auf ein Paar von Nachbaratomen A,B beziehen, wie (5) zeigt, angeordnet sind, so bilden die Koeffizienten des Gleichungssystems eine obere Dreiecksmatrix, die außerdem in jenen Umgebungen der Diagonale, die einer Klasse C_i entsprechen, ein Vielfaches der Einheitsmatrix aufweist und in jenen Rechtecken, die einem Klassenpaar: Zeilen von C_i, Spalten von C_j $(j<i-2)$ entsprechen, nur Nullen hat.

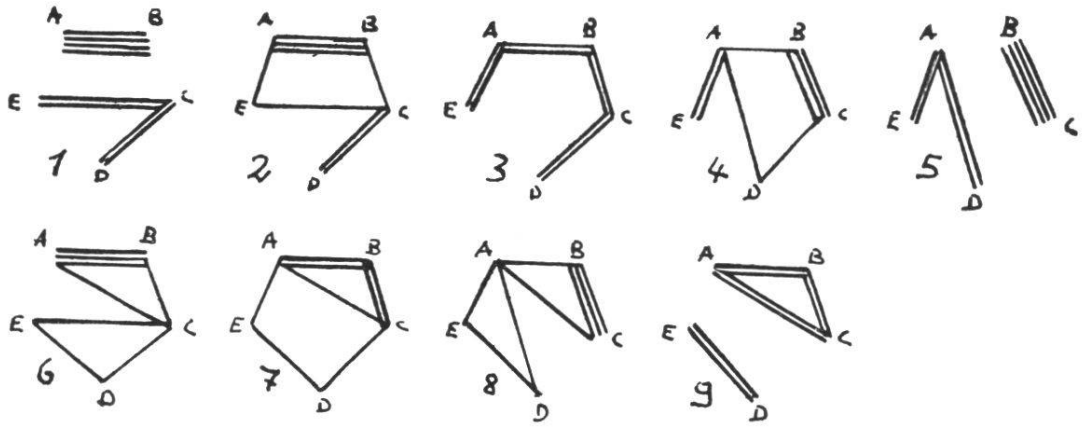
Das Vielfache der Einheitsmatrix, von dem die Rede ist, bestimmt sich aus Gleichung (4b) mit Berücksichtigung von $s+p = n_a$;
$r+p = n_b = m$; $p = m-i$, so daß man erhält

$$rs-p = (n_b-m+i)(n_a-m+i)-m+i \tag{6}$$

Es kann diese Zahl auch gleich Null sein.

Für jedes Paar benachbarter Atome kann ein Gleichungssystem wie (1) mit den soeben beschriebenen Eigenschaften der Koeffizientenmatrix aufgestellt werden, nur ist die Einteilung der Spinfunktionen in Klassen, die wir dann etwa mit $C_{i(ab)}$, $C_{i(bc)}$, usw bezeichnen müssen, für jedes Paar benachbarter Atome verschieden.

Wir fragen uns jetzt: Was leistet ein Gleichungssystem (1) mit (3), bezogen auf ein bestimmtes Paar von Nachbaratomen. Wir nehmen ein Beispiel zu Hilfe und wählen dafür die folgenden Valenzstrukturen des Propadienmoleküls



(7)

C,D sei das Paar benachbarter Atome. Der Klasseneinteilung entsprechend setzen wir die Reihenfolge der Spinfunktionen mit

$$C_2 = \langle \varphi_5, \varphi_8, \varphi_9 \rangle;\ C_1 = \langle \varphi_4, \varphi_6, \varphi_7 \rangle;\ C_0 = \langle \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \rangle$$

fest. Man erhält bei Ausführung der Operation t_{cd}

$$\begin{aligned}
t_{cd}\varphi_5 &= 8\varphi_5 + 8\varphi_4 \\
t_{cd}\varphi_8 &= 8\varphi_8 + 4\varphi_4 + 6\varphi_7 + 3\varphi_3 \\
t_{cd}\varphi_9 &= 8\varphi_9 + 4\varphi_6 + 8\varphi_7 \\
t_{cd}\varphi_4 &= 2\varphi_4 + 3\varphi_3 \\
t_{cd}\varphi_6 &= 2\varphi_6 + \varphi_1 + 2\varphi_2 \\
t_{cd}\varphi_7 &= 2\varphi_7 + 2\varphi_2 + 3\varphi_3 \\
t_{cd}\varphi_1 &= -2\varphi_1 \\
t_{cd}\varphi_2 &= -2\varphi_2 \\
t_{cd}\varphi_3 &= -2\varphi_3
\end{aligned} \tag{8}$$

Man sieht sofort, daß die Gleichung (3) allgemein in dem Fall, daß φ_i, φ_h beide der Klasse C_0 angehören, nur eine Tautologie ergibt. Kombiniert man aber Spinfunktionen der Klasse C_0 mit Spinfunktionen der Klasse C_1, so ergibt dies im vorliegenden Beispiel

$$\begin{aligned} 2(\varphi_i,\varphi_4)+3(\varphi_i,\varphi_3) &= -2(\varphi_4,\varphi_i) \\ 2(\varphi_i,\varphi_6)+(\varphi_i,\varphi_1)+2(\varphi_i,\varphi_2) &= -2(\varphi_6,\varphi_i) \qquad (i = 1,2,3) \\ 2(\varphi_i,\varphi_7)+2(\varphi_i,\varphi_2)+3(\varphi_i,\varphi_3) &= -2(\varphi_7,\varphi_i) \end{aligned}$$

was mit Berücksichtigung von $(\varphi_h,\varphi_i) = (\varphi_i,\varphi_h)$ zu den Gleichungen führt

$$\begin{aligned} 4(\varphi_i,\varphi_4) &= -3(\varphi_i\varphi_3) \\ 4(\varphi_i,\varphi_6) &= -(\varphi_i,\varphi_1)-2(\varphi_i,\varphi_2) \qquad (i = 1,2,3) \qquad (9) \\ 4(\varphi_i,\varphi_7) &= -2(\varphi_i,\varphi_2)-3(\varphi_i,\varphi_3) \end{aligned}$$

Behandelt man in gleicher Weise C_0 mit C_2, so ergibt das

$$\begin{aligned} 8(\varphi_i,\varphi_5)+8(\varphi_i,\varphi_4) &= -2(\varphi_5,\varphi_i) \\ 8(\varphi_i,\varphi_8)+4(\varphi_i,\varphi_4)+6(\varphi_i,\varphi_7)+3(\varphi_i,\varphi_3) &= -2(\varphi_8,\varphi_i) \qquad (i = 1,2,3) \\ 8(\varphi_i,\varphi_9)+4(\varphi_i,\varphi_6)+8(\varphi_i,\varphi_7) &= -2(\varphi_9,\varphi_i) \end{aligned}$$

Daraus gewinnt man unter Benützung der Resultate (9) die weiteren

$$\begin{aligned} 10(\varphi_i,\varphi_5) &= 6(\varphi_i,\varphi_3) \\ 10(\varphi_i,\varphi_8) &= 3(\varphi_i,\varphi_2)+\tfrac{9}{2}(\varphi_i,\varphi_3) \qquad (i = 1,2,3) \qquad (10) \\ 10(\varphi_i,\varphi_9) &= (\varphi_i,\varphi_1)+6(\varphi_i,\varphi_2)+6(\varphi_i,\varphi_3) \end{aligned}$$

Es fehlt uns nur die Kenntnis der Skalarprodukte (φ_i,φ_j) für $i,j = 1,2,3$, so würden uns die Gleichungen (9), (10) die Skalarprodukte von $\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3$ mit allen übrigen Spinfunktionen liefern. Die Verallgemeinerung liegt auf der Hand: Kennt man (φ_i,φ_j) für alle Spinfunktionen einer Klasse $C_{0(ab)}$ untereinander, so kennt man vermöge der Gleichungen

$$(\varphi_i,t_{ab}\varphi_k) = (\varphi_k,t_{ab}\varphi_i)$$

wobei φ_i die Spinfunktionen der Klasse $C_{0(ab)}$, φ_k die aller übrigen Klassen durchläuft, auch alle Skalarprodukte (φ_i,φ_k) mit beliebigem φ_k, wenn nur φ_i der Klasse $C_{0(ab)}$ angehört.

Es wäre damit zur Auffüllung des Schemas sämtlicher Skalarprodukte schon recht viel und in gewissen Fällen alles erreicht. Denn die Überlegungen, die zu den Resultaten (9),(10) führen, lassen sich auf die verschiedenen Paare aufeinanderfolgender Atome anwenden. Wenn nun jede Spinfunktion in mindestens einer der niedrigsten Klassen

$C_{0(ab)}, C_{0(bc)}, \ldots$ vorkommt, dann ist außer der Ermittlung der Produkte der Spinfunktionen der niedrigsten Klassen untereinander nichts mehr erfordert. Natürlich genügt es, aus den verschiedenen Paaren aufeinanderfolgender Atome geeignete auszuwählen, so daß jede Spinfunktion in mindestens einer der ausgewählten Klassen $C_{0(kl)}$ vorkommt.

Finden sich unter den Valenzstrukturen einer Atomanordnung solche, deren Spinfunktionen zu keiner der Klassen $C_{0(kl)}$ gehören, so wollen wir diese, um einen kurzen Ausdruck zu haben, als *B-Strukturen* bezeichnen. In dem Beispiel (7) sind $\varphi_6, \varphi_7, \varphi_8$ Spinfunktionen von B-Strukturen.

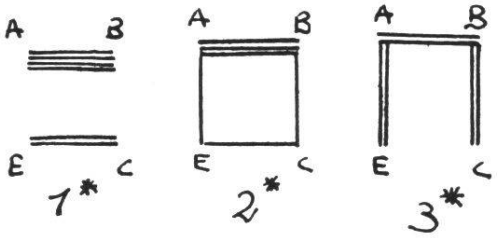
Bevor wir die Schematisierung des Gleichungssystems (8) in Angriff nehmen, wenden wir uns den Klassen C_0 zu. Es läßt sich zeigen, daß das auf C_0 beschränkte Problem eine einfachere Aufgabe im Sinne einer rekursiven Methode bietet. Unterscheiden wir die Fälle $n_a = n_b$ und $n_a > n_b$. Im ersteren Fall ist die Zurückführung offensichtlich. Denn Spinfunktionen aus $C_{0(ab)}$ haben dann alle den Faktor $[AB]^m$ und in den anderen Faktoren treten A,B nicht auf. Kennt man also die Skalarprodukte des Moleküls von der Atomanordnung C,...H, so kennt man auch den Teil des Moleküls A,B,C,...H, der sich auf die Spinfunktionen aus der Klasse $C_{0(ab)}$ bezieht.

In dem Fall $n_a > n_b$ läßt sich folgendes zeigen :

Die Skalarprodukte der Spinfunktionen aus $C_{0(ab)}$ des Moleküls bestehend aus dem Atom A mit n_a Valenzelektronen, dem Atom B mit n_b,... dem Atom H mit n_h Valenzelektronen sind bis auf einen Proportionalitätsfaktor dieselben wie die entsprechenden Skalarprodukte beim Molekül bestehend aus dem Atom A mit $n_a - n_b$ Valenzelektronen, dem Atom C mit n_c,... dem Atom H mit n_h Valenzelektronen. In Formeln

$$([AB]^{n_b}\varphi, [AB]^{n_b}\varphi') = k(\varphi, \varphi') \tag{11}$$

In dem Beispiel (7) können demnach die Skalarprodukte der $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ aus der Atomanordnung mit den Valenzstrukturen



entnommen werden.

Wir führen den Beweis des Satzes für den Spezialfall $n_a - n_b = 3$; $n_b = 2$. Dann ist φ von der Form

$$\varphi = A_1^3\Phi + A_1^2A_2\Psi + A_1A_2^2\Omega + A_2^3Z \tag{12}$$

Ebenso

$$\varphi' = A_1^3\Phi' + A_1^2A_2\Psi' + A_1A_2^2\Omega' + A_2^3Z' \tag{12'}$$

wobei die Ausdrücke $\Phi, \Phi', ..$ nur aus $C_1, C_2, ...$ H_1, H_2 gebildet sind. Es handelt sich also um das Skalarprodukt der beiden Spinfunktionen

$$\Psi = (A_1^2B_2^2 - 2A_1A_2B_1B_2 + A_2^2B_1^2)(A_1^3\Phi + A_1^2A_2\Psi + A_1A_2^2\Omega + A_2^3Z) \tag{13}$$

und

$$\Psi' = (A_1^2B_2^2 - 2A_1A_2B_1B_2 + A_2^2B_1^2)(A_1^3\Phi' + A_1^2A_2\Psi' + A_1A_2^2\Omega + A_2^3Z) \tag{13'}$$

Die eine dieser beiden Spinfunktionen sei ausmultipliziert. Sie erhält die Form

$$\begin{aligned}&(A_1^5B_2^2 - 2A_1^4A_2B_1B_2 + A_1^3A_2^2B_1^2)\Phi + (A_1^4A_2B_2^2 - 2A_1^3A_2^2B_1B_2 + A_1^2A_2^3B_1^2)\Psi \\ &+ (A_1^3A_2^2B_2^2 - 2A_1^2A_2^3B_1B_2 + A_1A_2^4B_1^2)\Omega + (A_1^2A_2^3B_2^2 - 2A_1A_2^4B_1B_2 + A_2^5B_1^2)Z\end{aligned} \tag{14}$$

kurz

$$\Psi = \alpha\Phi + \beta\Psi + \gamma\Omega + \delta Z \tag{14_1}$$

Die andere Spinfunktion unterscheidet sich von ihr nur durch die gestrichenen Größen, also

$$\Psi' = \alpha\Phi' + \beta\Psi' + \gamma\Omega' + \delta Z' \tag{$14_1'$}$$

Das Skalarprodukt vereinfacht sich in folgender Weise

$$(\Psi, \Psi') = (\alpha\Phi, \alpha\Phi') + (\beta\Psi, \beta\Psi') + (\gamma\Omega, \gamma\Omega') + (\delta Z, \delta Z'), \tag{15}$$

denn zufolge Orthogonalität verschwindet $(\alpha, \beta), ...$ wie auch $(\Phi, \Psi'), ...$

Die Bestimmung der Skalarprodukte (α, α) usw vollzieht sich nach der Gleichung

$$(A_1^\mu A_2^\nu, A_1^\mu A_2^\nu) = \frac{\mu!\,\nu!}{(\mu+\nu)!} \tag{16}$$

Bezüglich der Skalarprodukte (Φ, Φ') usw überlegen wir, daß von Null verschiedene Beiträge nur entstehen, sobald in Φ ein Glied $c\Pi$ und in Φ' ein höchstens im Koeffizienten davon verschiedenes Glied $c'\Pi$, wobei Π ein Produkt von Potenzen von $C_1, C_2, ... H_1, H_2$ bezeichnet,

auftritt. Es kommt dann in dem Skalarprodukt (Ψ,Ψ') ein Beitrag $CC'(\Pi,\Pi)$ nach (13),(13′) vor mit dem Faktor

$$cc'([AB]^2,[AB]^2)(A^3,A^3) = cc'([AB]^2,[AB]^2) \tag{17}$$

und nach (14) mit dem Faktor

$$cc'[(A_1^5A_1^5)(B_2^2B_2^2)+4(A_1^4A_2,A_1^4A_2)(B_1B_2,B_1B_2)+(A_1^3A_2^2,A_1^3A_2^2)(B_1^2,B_1^2)],$$

was nach (16) ergibt

$$cc'\left[1\cdot 1+4\cdot\frac{1}{5}\cdot\frac{1}{2}+\frac{1}{10}\cdot 1\right] = \frac{3}{2}cc' \tag{18}$$

Ebenso ergibt sich, wenn ein Glied $C\Pi$ in Ψ und ein Glied $C'\Pi$ in Ψ' vorkommt, daß dann nach (13),(13′) in dem Skalarprodukt (Ψ,Ψ') ein Beitrag $cc'(\Pi,\Pi)$ vorkommt mit dem Faktor

$$cc'([AB]^2,[AB]^2)(A_1^2A_2,A_1^2A_2) = cc'([AB]^2,[AB]^2)\cdot\frac{1}{3} \tag{19}$$

und nach (14) und (16) mit dem Faktor

$$cc'[(A_1^4A_2,A_1^4A_2)(B_2^2,B_2^2)+4(A_1^3A_2^2,A_1^3A_2^2)(B_1B_2,B_1B_2)+(A_1^2A_2^3,A_1^2A_2^3)(B_1^2,B_1^2)]$$
$$= cc'\left[\frac{1}{5}\cdot 1+4\cdot\frac{1}{10}\cdot\frac{1}{2}+\frac{1}{10}\cdot 1\right] = \frac{1}{2}cc' \tag{20}$$

Die Ausdrücke (17) bis (20) wiederholen sich im wesentlichen, wenn man $(\gamma\Omega,\gamma\Omega')$, $(\delta Z,\delta Z')$ betrachtet und man kann aus ihnen die in (11) behauptete Proportionalität für den Fall $n_a-n_b=3$; $n_b=2$ ablesen. Die Verallgemeinerung auf beliebiges n_a,n_b möge hier, da sie eine rein arithmetische Sache ist, unterlassen werden.

Wir nehmen nun, da wir das Problem bezüglich der Spinfunktionen einer Klasse C_0 im Sinne einer rekursiven Methode als gelöst betrachten können, die Verallgemeinerung der speziellen Ergebnisse (9) und (10) vor. Wie man in dem Beispiel bemerkt, verläuft die Rechnung über Zwischenstufen und bei Kombination von C_0 mit jeder höheren Klasse braucht es eine Zwischenstufe mehr. Es ist möglich, die Zwischenstufen auszuschalten. Die folgende Tabelle enthält für die verschiedenen Fälle $1\leqq n_b\leqq n_a\leqq 4$ je zwei Angaben. Die erste Angabe, mit φ_{1E} bezeichnet, behandeln wir erst später ; man benötigt diese nur bei solchen Atomanordnungen, in denen B-Strukturen auftreten. Die zweite Angabe ist eben die Verallgemeinerung der Gleichungen (9),

(10). Um sich die Entstehungsweise der Tabelle klar zu machen, dürfte etwa der Abschnitt $n_a = 3, n_b = 3$ am günstigsten liegen. In den Fällen $n_b = 1$ ist die Tabelle insofern trivial, als die beiden Angaben denselben Sachverhalt in verschiedener Weise ausdrücken. Für größere Zahlen n_a, n_b werden die Formeln weitläufig, kommen dafür aber in der Praxis, was die erste Angabe betrifft, selten zur Anwendung.

Relationen zwischen Skalarprodukten von Spinfunktionen

$n_a = 1,\ n_b = 1$

$\varphi_1 = [AD]\,[BC]$ $\qquad$ $\varphi_2 = [AB]\,[CD]$

$\varphi_{1E} = 2\varphi_1 + \varphi_2\ ;$

$2(\varphi_1,\varphi_1) + (\varphi_1,\varphi_2) = 0$

$n_a = 2,\ n_b = 1$

$\varphi_1 = [AD]\,[AE]\,[BC]$ $\qquad$ $\varphi_3 = [AB]\,[AC]\,[DE]$

$\varphi_2 = [AB]\,[AE]\,[CD]$

$\varphi_{1E} = 3\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3\ ;$

$3(\varphi_i,\varphi_1) + 2(\varphi_i,\varphi_2) + (\varphi_i,\varphi_3) = 0$ $\qquad$ $(i = 2,3)$

$n_a = 3,\ n_b = 1$

$\varphi_1 = [AD]\,[AE]\,[AF]\,[BC]$ $\qquad$ $\varphi_3 = [AB]\,[AC]\,[AF]\,[DE]$

$\varphi_2 = [AB]\,[AE]\,[AF]\,[CD]$ $\qquad$ $\varphi_4 = [AB]\,[AC]\,[AD]\,[EF]$

$\varphi_{1E} = 4\varphi_1 + 3\varphi_2 + 2\varphi_3 + \varphi_4\ ;$

$4(\varphi_i,\varphi_1) + 3(\varphi_i,\varphi_2) + 2(\varphi_i,\varphi_3) + (\varphi_i,\varphi_4) = 0$ $\qquad$ $(i = 2,3,4)$

$n_a = 4,\ n_b = 1$

$\varphi_1 = [AD]\,[AE]\,[AF]\,[AG]\,[BC]$ $\qquad$ $\varphi_4 = [AB]\,[AC]\,[AD]\,[AG]\,[EF]$

$\varphi_2 = [AB]\,[AE]\,[AF]\,[AG]\,[CD]$ $\qquad$ $\varphi_5 = [AB]\,[AC]\,[AD]\,[AE]\,[FG]$

$\varphi_3 = [AB]\,[AC]\,[AF]\,[AG]\,[DE]$

$\varphi_{1E} = 5\varphi_1 + 4\varphi_2 + 3\varphi_3 + 2\varphi_4 + \varphi_5\ ;$

$5(\varphi_i,\varphi_1) + 4(\varphi_i,\varphi_2) + 3(\varphi_i,\varphi_3) + 2(\varphi_i,\varphi_4) + (\varphi_i,\varphi_5) = 0$ $\qquad$ $(i = 2,3,4,5)$

$n_a = 2,\ n_b = 2$

$\varphi_1 = [AE]\,[AF]\,[BC]\,[BD]$ $\qquad$ $\varphi_4 = [AB]\,[AD]\,[BC]\,[EF]$

$\varphi_2 = [AB]\,[AF]\,[BE]\,[CD]$ $\qquad$ $\varphi_5 = [AB]^2[CD]\,[EF]$

$\varphi_3 = [AB]\,[AF]\,[BC]\,[DE]$ $\qquad$ $\varphi_6 = [AB]^2[CF]\,[DE]$

$\varphi_{1E} = 6\varphi_1 + 3\varphi_2 + 6\varphi_3 + 3\varphi_4 + 2\varphi_5 + \varphi_6\ ;$

$6(\varphi_i,\varphi_1) - (\varphi_i,\varphi_5) - 2(\varphi_i,\varphi_6) = 0$ $\qquad$ $(i = 5,6)$

$n_a = 3,\ n_b = 2$

$\varphi_1 = [AE]\,[AF]\,[AG]\,[BC]\,[BD]$ $\qquad$ $\varphi_6 = [AB]^2[AG]\,[CD]\,[EF]$

$\varphi_2 = [AB]\,[AF]\,[AG]\,[BE]\,[CD]$ $\qquad$ $\varphi_7 = [AB]^2[AE]\,[CD]\,[FG]$

$\varphi_3 = [AB]\,[AF]\,[AG]\,[BC]\,[DE]$ $\qquad$ $\varphi_8 = [AB]^2[AC]\,[DE]\,[FG]$

$\varphi_4 = [AB]\,[AD]\,[AG]\,[BC]\,[EF]$ $\qquad$ $\varphi_9 = [AB]^2[AG]\,[CF]\,[DE]$

$\varphi_5 = [AB]\,[AD]\,[AE]\,[BC]\,[FG]$ $\qquad$ $\varphi_{10} = [AB]^2[AC]\,[DG]\,[EF]$

$\varphi_{1E} = 10\varphi_1+6\varphi_2+12\varphi_3+8\varphi_4+4\varphi_5+6\varphi_6+3\varphi_7+2\varphi_8+3\varphi_9+\varphi_{10}$;
$6(\varphi_i,\varphi_1)-2(\varphi_i,\varphi_6)-(\varphi_i,\varphi_7)-2(\varphi_i,\varphi_8)-3(\varphi_i,\varphi_9)-)\varphi_i,\varphi_{10}) = 0 \qquad (i = 6,...10)$

$n_a = 4,\ n_b = 2$

$\varphi_1 = [AE]\,[AF]\,[AG]\,[AH]\,[BC]\,[BD]$
$\varphi_2 = [AB]\,[AF]\,[AG]\,[AH]\,[BE]\,[CD]$
$\varphi_3 = [AB]\,[AF]\,[AG]\,[AH]\,[BC]\,[DE]$
$\varphi_4 = [AB]\,[AD]\,[AG]\,[AH]\,[BC]\,[EF]$
$\varphi_5 = [AB]\,[AD]\,[AE]\,[AH]\,[BC]\,[FG]$
$\varphi_6 = [AB]\,[AD]\,[AE]\,[AF]\,[BC]\,[GH]$
$\varphi_7 = [AB]^2[AG]\,[AH]\,[CD]\,[EF]$
$\varphi_8 = [AB]^2[AE]\,[AH]\,[CD]\,[FG]$
$\varphi_9 = [AB]^2[AE]\,[AF]\,[CD]\,[GH]$
$\varphi_{10} = [AB]^2[AC]\,[AH]\,[DE]\,[FG]$
$\varphi_{11} = [AB]^2[AC]\,[AF]\,[DE]\,[GH]$
$\varphi_{12} = [AB]^2[AC]\,[AD]\,[EF]\,[GH]$
$\varphi_{13} = [AB]^2[AG]\,[AH]\,[CF]\,[DE]$
$\varphi_{14} = [AB]^2[AC]\,[AH]\,[DG]\,[EF]$
$\varphi_{15} = [AB]^2[AC]\,[AD]\,[EH]\,[FG]$

$\varphi_{1E} = 15\varphi_1+10\varphi_2+20\varphi_3+15\varphi_4+10\varphi_5+5\varphi_6+12\varphi_7+8\varphi_8+4\varphi_9+6\varphi_{10}+3\varphi_{11}+2\varphi_{12}+6\varphi_{13}+$
$+3\varphi_{14}+\varphi_{15}$;
$20(\varphi_i,\varphi_1)-9(\varphi_i,\varphi_7)-6(\varphi_i,\varphi_8)-3(\varphi_i,\varphi_9)-12(\varphi_i,\varphi_{10})-6(\varphi_i,\varphi_{11})-4(\varphi_i,\varphi_{12})-12(\varphi_i,\varphi_{13})-$
$-6(\varphi_i,\varphi_{14})-2(\varphi\ ,\varphi_{15}) = 0 \qquad (i = 7,...15)$

$n_a = 3,\ n_b = 3$

$\varphi_1 = [AF]\,[AG]\,[AH]\,[BC]\,[BD]\,[BE]$
$\varphi_2 = [AB]\,[AG]\,[AH]\,[BE]\,[BF]\,[CD]$
$\varphi_3 = [AB]\,[AG]\,[AH]\,[BC]\,[BF]\,[DE]$
$\varphi_4 = [AB]\,[AG]\,[AH]\,[BC]\,[BD]\,[EF]$
$\varphi_5 = [AB]\,[AE]\,[AH]\,[BC]\,[BD]\,[FG]$
$\varphi_6 = [AB]\,[AE]\,[AF]\,[BC]\,[BD]\,[GH]$
$\varphi_7 = [AB]^2[AH]\,[BG]\,[CD]\,[EF]$
$\varphi_8 = [AB]^2[AH]\,[BE]\,[CD]\,[FG]$
$\varphi_9 = [AB]^2[AF]\,[BE]\,[CD]\,[GH]$
$\varphi_{10} = [AB]^2[AH]\,[BC]\,[DE]\,[FG]$
$\varphi_{11} = [AB]^2[AF]\,[BC]\,[DE]\,[GH]$
$\varphi_{12} = [AB]^2[AD]\,[BC]\,[EF]\,[GH]$
$\varphi_{13} = [AB]^2[AH]\,[BG]\,[CF]\,[DE]$
$\varphi_{14} = [AB]^2[AH]\,[BC]\,[DG]\,[EF]$
$\varphi_{15} = [AB]^2[AD]\,[BC]\,[EH]\,[FG]$
$\varphi_{16} = [AB]^3[CD]\,[EF]\,[GH]$
$\varphi_{17} = [AB]^3[CD]\,[EH]\,[FG]$
$\varphi_{18} = [AB]^3[CF]\,[DE]\,[GH]$
$\varphi_{19} = [AB]^3[CH]\,[DE]\,[FG]$
$\varphi_{20} = [AB]^3[CH]\,[DG]\,[EF]$

$\varphi_{1E} = 20\varphi_1+10\varphi_2+20\varphi_3+30\varphi_4+20\varphi_5+10\varphi_6+8\varphi_7+12\varphi_8+6\varphi_9+24\varphi_{10}+12\varphi_{11}+8\varphi_{12}+$
$+4\varphi_{13}+12\varphi_{14}+4\varphi_{15}+6\varphi_{16}+3\varphi_{17}+3\varphi_{18}+2\varphi_{19}+\varphi_{20}$;
$12(\varphi_i,\varphi_1)+2(\varphi_i,\varphi_{16})+(\varphi_i,\varphi_{17})+(\varphi_i,\varphi_{18})+2(\varphi_i,\varphi_{19})+3(\varphi_i,\varphi_{20}) = 0 \qquad (i = 16,....20)$

Es ist hier, wie wir sagten, der Ort für einige Hinweise bezüglich des Aufbaus der Tabelle. In dem Abschnitt $n_a = 3$, $n_b = 3$ werden außer den Atomen A,B 6 andere Atome C,D,E,F,G,H eingeführt. Diese entsprechen den Atomen C_1,..D_1 von Gleichung (4a). Im ganzen gehen 20 Spinfunktionen in die Rechnung ein. In der ersten Angabe kommen sie alle vor, in der zweiten Angabe nur die erste und die fünf letzten. Es wird nützlich sein, für den Augenblick noch mehr Allgemeinheit zu wahren, indem wir auch p Valenzstriche zwischen A und B erlauben. A hat also n_a+p und B n_b+p Valenzelektronen. Die 20 Spinfunktionen des Tabellenabschnittes werden somit ersetzt durch 20 andere

$$\Phi_i = [AB]^p\varphi_i \qquad (i = 1,...20)$$

das heisst

$$\Phi_1 = [AB]^p [AF] [AG] [AH] [BC] [BD] [BE]$$
$$\dots$$
$$\Phi_{20} = [AB]^{p+3} [CH] [DG] [EF]$$

Φ_1 bildet für sich die Klasse C_3, Φ_2 bis Φ_6 bilden die Klasse C_2, Φ_7 bis Φ_{15} die Klasse C_1 und Φ_{16} bis Φ_{20} die Klasse C_0. Wir wenden die Operation t_{ab} auf die 20 Spinfunktionen Φ an.

$$t_{ab}\Phi_1 = (9-p)\Phi_1 + 3\Phi_2 + 6\Phi_3 + 9\Phi_4 + 6\Phi_5 + 3\Phi_6 + 2\Phi_8 + 4\Phi_{10} + 2\Phi_{11} + \Phi_9$$
$$t_{ab}\Phi_2 = (3-p)\Phi_2 + 2\Phi_7 + 4\Phi_8 + 2\Phi_9 + \Phi_{16}$$
$$t_{ab}\Phi_3 = (3-p)\Phi_3 + 2\Phi_{13} + 4\Phi_{10} + 2\Phi_{11} + \Phi_{18}$$
$$t_{ab}\Phi_4 = (3-p)\Phi_4 + 2\Phi_7 + 4\Phi_{14} + 2\Phi_{12} + \Phi_{16}$$
$$t_{ab}\Phi_5 = (3-p)\Phi_5 + 2\Phi_8 + 4\Phi_{10} + 2\Phi_{15} + \Phi_{17}$$
$$t_{ab}\Phi_6 = (3-p)\Phi_6 + 2\Phi_9 + 4\Phi_{11} + 2\Phi_{12} + \Phi_{16}$$

$$t_{ab}\Phi_7 = (-1-p)\Phi_7 + \Phi_{16} \qquad t_{ab}\Phi_{14} = (-1-p)\Phi_{14} + \Phi_{20}$$
$$t_{ab}\Phi_8 = (-1-p)\Phi_8 + \Phi_{17} \qquad t_{ab}\Phi_{15} = (-1-p)\Phi_{15} + \Phi_{17}$$
$$t_{ab}\Phi_9 = (-1-p)\Phi_9 + \Phi_{16} \qquad t_{ab}\Phi_{16} = (-3-p)\Phi_{16}$$
$$t_{ab}\Phi_{10} = (-1-p)\Phi_{10} + \Phi_{19} \qquad t_{ab}\Phi_{17} = (-3-p)\Phi_{17}$$
$$t_{ab}\Phi_{11} = (-1-p)\Phi_{11} + \Phi_{18} \qquad t_{ab}\Phi_{18} = (-3-p)\Phi_{18}$$
$$t_{ab}\Phi_{12} = (-1-p)\Phi_{12} + \Phi_{16} \qquad t_{ab}\Phi_{19} = (-3-p)\Phi_{19}$$
$$t_{ab}\Phi_{13} = (-1-p)\Phi_{13} + \Phi_{18} \qquad t_{ab}\Phi_{20} = (-3-p)\Phi_{20}$$

Ist nun Φ_i irgend eine Spinfunktion der Klasse C_0, also $i = 16,..20$, dann sehen wir, daß beim Kombinieren von C_0 mit den höheren Klassen die Anzahl p, mit der wir uns gleich nachher kurz beschäftigen werden, aus den Gleichungen ausfällt. Zum Beispiel ergibt

$$(\Phi_i, t_{ab}\Phi_7) = (\Phi_7, t_{ab}\Phi_i) \text{ mit } \varphi_i \text{ aus } C_0$$
$$(-1-p)(\Phi_i,\Phi_7) + (\Phi_i,\Phi_{16}) = (-3-p)(\Phi_7,\Phi_i)$$

also

$$2(\Phi_i,\Phi_7) + (\Phi_i,\Phi_{16}) = 0 \qquad (21_1)$$

Die übrigen Gleichungen mit den Spinfunktionen der Klasse C_0 lauten

$$\begin{aligned} &2(\Phi_i,\Phi_8) + (\Phi_i,\Phi_{17}) = 0\,; \quad 2(\Phi_i,\Phi_9) + (\Phi_i,\Phi_{16}) = 0 \\ &2(\Phi_i,\Phi_{10}) + (\Phi_i,\Phi_{19}) = 0\,; \quad 2(\Phi_i,\Phi_{11}) + (\Phi_i,\Phi_{18}) = 0 \\ &2(\Phi_i,\Phi_{12}) + (\Phi_i,\Phi_{16}) = 0\,; \quad 2(\Phi_i,\Phi_{13}) + (\Phi_i,\Phi_{18}) = 0 \\ &2(\Phi_i,\Phi_{14}) + (\Phi_i,\Phi_{20}) = 0\,; \quad 2(\Phi_i,\Phi_{16}) + (\Phi_i,\Phi_{17}) = 0 \end{aligned} \qquad (21_2)$$

Ebenso ergibt $(\Phi_i, t_{ab}\Phi_2) = (\Phi_2, t_{ab}\Phi_i)$ mit Φ_i aus C_0

$$(3-p)(\Phi_i,\Phi_2)+2(\Phi_i,\Phi_7)+4(\Phi_i,\Phi_8)+2(\Phi_i,\Phi_9)+(\Phi_i,\Phi_{16}) = (-3-p)(\Phi_2,\Phi_i)$$

und indem man unter Benützung der Gleichungen (21) mit sämtlichen Spinfunktionen der Klasse C_2 gleicherweise verfährt, erhält man

$$\begin{aligned} 6(\Phi_i,\Phi_2)-(\Phi_i,\Phi_{16})-2(\Phi_i,\Phi_{17}) &= 0 \\ 6(\Phi_i,\Phi_3)-(\Phi_i,\Phi_{18})-2(\Phi_i,\Phi_{19}) &= 0 \\ 6(\Phi_i,\Phi_4)-(\Phi_i,\Phi_{16})-2(\Phi_i,\Phi_{20}) &= 0 \\ 6(\Phi_i,\Phi_5)-(\Phi_i,\Phi_{17})-2(\Phi_i,\Phi_{19}) &= 0 \\ 6(\Phi_i,\Phi_6)-(\Phi_i,\Phi_{16})-2(\Phi_i,\Phi_{18}) &= 0 \end{aligned} \tag{22}$$

Endlich ergibt $(\Phi_i, t_{ab}\Phi_1) = (\Phi_1, t_{ab}\Phi_i)$ unter Benützung der Gleichungen (22) und einiger der Gleichungen (21)

$$12(\Phi_i,\Phi_1)+2(\Phi_i,\Phi_{16})+(\Phi_i,\Phi_{17})+(\Phi_i,\Phi_{18})+2(\Phi_i,\Phi_{19})+3(\Phi_i\Phi_{20}) = 0 \qquad (i = 16,\ldots 20) \tag{23}$$

Das stimmt bis auf die Verwendung der großgeschriebenen Φ mit der zweiten Angabe der Tabelle im Abschnitt $n_a = 3, n_b = 3$ überein. Wir hätten schon in (21) und (22), wo die Zahl p ausgefallen ist, wieder die kleingeschriebenen φ verwenden können.

Es besteht, um es anders auszudrücken, der Sachverhalt, daß die Hinzufügung von gleichviel Valenzelektronen zu den Atomen A und B auf die Beziehungen zwischen « Skalarprodukten von Spinfunktionen aus $C_{0(ab)}$ mit Spinfunktionen aus $C_{1(ab)}, \ldots C_{m(ab)}$ » und « Skalarprodukten von Spinfunktionen aus $C_{0(ab)}$ untereinander » ohne Einfluß ist. Dieser Sachverhalt wird auch in folgender Weise illustriert : Bei der Erarbeitung von (23) erscheinen (22) und (21) als Zwischenresultate. Die Gleichungen (22) sind aber zugleich (in mehrfacher Anwendung) das Endresultat für den Fall $n_a = 2, n_b = 2$, so wie die Gleichungen(21) das Endresultat für den Fall $n_a = 1, n_b = 1$ sind. Die Tabelle beschränkt sich also auf « $C_{0(ab)}$ mit $C_{m(ab)}$ ». Hat man beispielsweise ein Atom A mit 4 und ein Atom B mit 3 Valenzelektronen, so findet man die auf C_3 bezüglichen Angaben unter $n_a = 4, n_b = 3$, die auf C_2 bezüglichen unter $n_a = 3, n_b = 2$ und die auf C_1 bezüglichen unter $n_a = 2, n_b = 1$.

Was die Identifizierung der Atome C,D,... der Tabelle mit Atomen des Moleküls angeht, gilt das zu Gleichung (4) Bemerkte. Der von dem Operator t_{ab} nicht beeinflußte Teil der Valenzstruktur φ aus C_m ist

unverändert den aus der Tabelle entnommenen Angaben beizufügen. Wir lassen jetzt deren restlichen Teil folgen

Fortsetzung der Tabelle von Seite 154

$n_a = 4,\ n_b = 3$

$\varphi_1 = [AF]\ [AG]\ [AH]\ [AJ]\ [BC]\ [BD]\ [BE]$
$\varphi_2 = [AB]\ [AG]\ [AH]\ [AJ]\ [BE]\ [BF]\ [CD]$
$\varphi_3 = [AB]\ [AG]\ [AH]\ [AJ]\ [BC]\ [BF]\ [DE]$
$\varphi_4 = [AB]\ [AG]\ [AH]\ [AJ]\ [BC]\ [BD]\ [EF]$
$\varphi_5 = [AB]\ [AE]\ [AH]\ [AJ]\ [BC]\ [BD]\ [FG]$
$\varphi_6 = [AB]\ [AE]\ [AF]\ [AJ]\ [BC]\ [BD]\ [GH]$
$\varphi_7 = [AB]\ [AE]\ [AF]\ [AG]\ [BC]\ [BD]\ [HJ]$
$\varphi_8 = [AB]^2[AH]\ [AJ]\ [BG]\ [CD]\ [EF]$
$\varphi_9 = [AB]^2[AH]\ [AJ]\ [BE]\ [CD]\ [FG]$
$\varphi_{10} = [AB]^2[AF]\ [AJ]\ [BE]\ [CD]\ [GH]$
$\varphi_{11} = [AB]^2[AF]\ [AG]\ [BE]\ [CD]\ [HJ]$
$\varphi_{12} = [AB]^2[AH]\ [AJ]\ [BC]\ [DE]\ [FG]$
$\varphi_{13} = [AB]^2[AF]\ [AJ]\ [BC]\ [DE]\ [GH]$
$\varphi_{14} = [AB]^2[AF]\ [AG]\ [BC]\ [DE]\ [HJ]$
$\varphi_{15} = [AB]^2[AD]\ [AJ]\ [BC]\ [EF]\ [GH]$
$\varphi_{16} = [AB]^2[AD]\ [AG]\ [BC]\ [EF]\ [HJ]$
$\varphi_{17} = [AB]^2[AD]\ [AE]\ [BC]\ [FG]\ [HJ]$
$\varphi_{18} = [AB]^2[AH]\ [AJ]\ [BG]\ [CF]\ [DE]$
$\varphi_{19} = [AB]^2[AH]\ [AJ]\ [BC]\ [DG]\ [EF]$
$\varphi_{20} = [AB]^2[AD]\ [AJ]\ [BC]\ [EH]\ [FG]$
$\varphi_{21} = [AB]^2[AD]\ [AE]\ [BC]\ [FJ]\ [GH]$
$\varphi_{22} = [AB]^3[AJ]\ [CD]\ [EF]\ [GH]$
$\varphi_{23} = [AB]^3[AG]\ [CD]\ [EF]\ [HJ]$
$\varphi_{24} = [AB]^3[AE]\ [CD]\ [FG]\ [HJ]$
$\varphi_{25} = [AB]^3[AC]\ [DE]\ [FG]\ [HJ]$
$\varphi_{26} = [AB]^3[AJ]\ [CD]\ [EH]\ [FG]$
$\varphi_{27} = [AB]^3[AE]\ [CD]\ [FJ]\ [GH]$
$\varphi_{28} = [AB]^3[AC]\ [DE]\ [FJ]\ [GH]$
$\varphi_{29} = [AB]^3[AJ]\ [CF]\ [DE]\ [GH]$
$\varphi_{30} = [AB]^3[AG]\ [CF]\ [DE]\ [HJ]$
$\varphi_{31} = [AB]^3[AC]\ [DG]\ [EF]\ [HJ]$
$\varphi_{32} = [AB]^3[AJ]\ [CH]\ [DE]\ [FG]$
$\varphi_{33} = [AB]^3[AC]\ [DJ]\ [EF]\ [GH]$
$\varphi_{34} = [AB]^3[AJ]\ [CH]\ [DG]\ [EF]$
$\varphi_{35} = [AB]^3[AC]\ [DJ]\ [EH]\ [FG]$

$$\varphi_{1E} = 35\varphi_1+20\varphi_2+40\varphi_3+60\varphi_4+45\varphi_5+30\varphi_6+15\varphi_7+20\varphi_8+30\varphi_9+20\varphi_{10}+10\varphi_{11}+60\varphi_{12}+$$
$$+40\varphi_{13}+20\varphi_{14}+30\varphi_{15}+15\varphi_{16}+10\varphi_{17}+10\varphi_{18}+30\varphi_{19}+15\varphi_{20}+5\varphi_{21}+24\varphi_{22}+12\varphi_{23}+8\varphi_{24}+$$
$$+6\varphi_{25}+12\varphi_{26}+4\varphi_{27}+3\varphi_{28}+12\varphi_{29}+6\varphi_{30}+3\varphi_{31}+8\varphi_{32}+2\varphi_{33}+4\varphi_{34}+\varphi_{35}\ ;$$

$$30(\varphi_i,\varphi_1)+12(\varphi_i,\varphi_{22})+6(\varphi_i,\varphi_{23})+4(\varphi_i,_{24})+8(\varphi_i,\varphi_{25})+6(\varphi_i,\varphi_{26})+2(\varphi_i,\varphi_{27})+4(\varphi_i,\varphi_{28})+$$
$$+6(\varphi_i,\varphi_{29})+3(\varphi_i,\varphi_{30})+9(\varphi_i,\varphi_{31})+9(\varphi_i,\varphi_{32})+6(\varphi_i,\varphi_{33})+12(\varphi_i,\varphi_{34})+3(\varphi_i,\varphi_{35}) = 0$$
$(i = 22,\ldots 35)$

$n_a = 4,\ n_b = 4$

φ_1 = [AG] [AH] [AJ] [AK] [BC] [BD] [BE] [BF]
φ_2 = [AB] [AH] [AJ] [AK] [BE] [BF] [BG] [CD]
φ_3 = [AB] [AH] [AJ] [AK] [BC] [BF] [BG] [DE]
φ_4 = [AB] [AH] [AJ] [AK] [BC] [BD] [BG] [EF]
φ_5 = [AB] [AH] [AJ] [AK] [BC] [BD] [BE] [FG]
φ_6 = [AB] [AF] [AJ] [AK] [BC] [BD] [BE] [GH]
φ_7 = [AB] [AF] [AG] [AK] [BC] [BD] [BE] [HJ]
φ_8 = [AB] [AF] [AG] [AH] [BC] [BD] [BE] [JK]
φ_9 = $[AB]^2$[AJ] [AK] [BG] [BH] [CD] [EF]
φ_{10} = $[AB]^2$[AJ] [AK] [BE] [BH] [CD] [FG]
φ_{11} = $[AB]^2$[AJ] [AK] [BE] [BF] [CD] [GH]
φ_{12} = $[AB]^2$[AG] [AK] [BE] [BF] [CD] [HJ]
φ_{13} = $[AB]^2$[AG] [AH] [BE] [BF] [CD] [JK]
φ_{14} = $[AB]^2$[AJ] [AK] [BC] [BH] [DE] [FG]
φ_{15} = $[AB]^2$[AJ] [AK] [BC] [BF] [DE] [GH]
φ_{16} = $[AB]^2$[AG] [AK] [BC] [BF] [DE] [HJ]
φ_{17} = $[AB]^2$[AG] [AH] [BC] [BF] [DE] [JK]
φ_{18} = $[AB]^2$[AJ] [AK] [BC] [BD] [EF] [GH]
φ_{19} = $[AB]^2$[AG] [AK] [BC] [BD] [EF] [HJ]
φ_{20} = $[AB]^2$[AG] [AH] [BC] [BD] [EF] [JK]
φ_{21} = $[AB]^2$[AE] [AK] [BC] [BD] [FG] [HJ]
φ_{22} = $[AB]^2$[AE] [AH] [BC] [BD] [FG] [JK]
φ_{23} = $[AB]^2$[AE] [AF] [BC] [BD] [GH] [JK]
φ_{24} = $[AB]^2$[AJ] [AK] [BG] [BH] [CF] [DE]
φ_{25} = $[AB]^2$[AJ] [AK] [BC] [BH] [DG] [EF]
φ_{26} = $[AB]^2$[AJ] [AK] [BC] [BD] [EH] [FG]
φ_{27} = $[AB]^2$[AE] [AK] [BC] [BD] [FJ] [GH]
φ_{28} = $[AB]^2$[AE] [AF] [BC] [BD] [GK] [HJ]
φ_{29} = $[AB]^3$[AK] [BJ] [CD] [EF] [GH]
φ_{30} = $[AB]^3$[AK] [BG] [CD] [EF] [HJ]
φ_{31} = $[AB]^3$[AH] [BG] [CD] [EF] [JK]
φ_{32} = $[AB]^3$[AK] [BE] [CD] [FG] [HJ]
φ_{33} = $[AB]^3$[AH] [BE] [CD] [FG] [JK]
φ_{34} = $[AB]^3$[AF] [BE] [CD] [GH] [JK]
φ_{35} = $[AB]^3$[AK] [BC] [DE] [FG] [HJ]
φ_{36} = $[AB]^3$[AH] [BC] [DE] [FG] [JK]
φ_{37} = $[AB]^3$[AF] [BC] [DE] [GH] [JK]
φ_{38} = $[AB]^3$[AD] [BC] [EF] [GH] [JK]
φ_{39} = $[AB]^3$[AK] [BJ] [CD] [EH] [FG]
φ_{40} = $[AB]^3$[AK] [BE] [CD] [FJ] [GH]
φ_{41} = $[AB]^3$[AF] [BE] [CD] [GK] [HJ]

$\varphi_{42} = [AB]^3[AK][BC]\ [DE]\ [FJ]\ [GH]$
$\varphi_{43} = [AB]^3[AF]\ [BC]\ [DE]\ [GK]\ [HJ]$
$\varphi_{44} = [AB]^3[AD]\ [BC]\ [EF]\ [GK]\ [HJ]$
$\varphi_{45} = [AB]^3[AK]\ [BJ]\ [CF]\ [DE]\ [GH]$
$\varphi_{46} = [AB]^3[AK]\ [BG]\ [CF]\ [DE]\ [HJ]$
$\varphi_{47} = [AB]^3[AH]\ [BG]\ [CF]\ [DE]\ [JK]$
$\varphi_{48} = [AB]^3[AK]\ [BC]\ [DG]\ [EF]\ [HJ]$
$\varphi_{49} = [AB]^3[AH]\ [BC]\ [DG]\ [EF]\ [JK]$
$\varphi_{50} = [AB]^3[AD]\ [BC]\ [EH]\ [FG]\ [JK]$
$\varphi_{51} = [AB]^3[AK]\ [BJ]\ [CH]\ [DE]\ [FG]$
$\varphi_{52} = [AB]^3[AK]\ [BC]\ [DJ]\ [EF]\ [GH]$
$\varphi_{53} = [AB]^3[AD]\ [BC]\ [EK]\ [FG]\ [HJ]$
$\varphi_{54} = [AB]^3[AK]\ [BJ]\ [CH]\ [DG]\ [EF]$
$\varphi_{55} = [AB]^3[AK]\ [BC]\ [DJ]\ [EH]\ [FG]$
$\varphi_{56} = [AB]^3[AD]\ [BC]\ [EK]\ [FJ]\ [GH]$
$\varphi_{57} = [AB]^4[CD]\ [EF]\ [GH]\ [JK]$
$\varphi_{58} = [AB]^4[CD]\ [EF]\ [GK]\ [HJ]$
$\varphi_{59} = [AB]^4[CD]\ [EH]\ [FG]\ [JK]$
$\varphi_{60} = [AB]^4[CF]\ [DE]\ [GH]\ [JK]$
$\varphi_{61} = [AB]^4[CF]\ [DE]\ [GK]\ [HJ]$
$\varphi_{62} = [AB]^4[CD]\ [EK]\ [FG]\ [HJ]$
$\varphi_{63} = [AB]^4[CH]\ [DE]\ [FG]\ [JK]$
$\varphi_{64} = [AB]^4[CD]\ [EK]\ [FJ]\ [GH]$
$\varphi_{65} = [AB]^4[CH]\ [DG]\ [EF]\ [JK]$
$\varphi_{66} = [AB]^4[CK]\ [DE]\ [FG]\ [HJ]$
$\varphi_{67} = [AB]^4[CK]\ [DE]\ [FJ]\ [GH]$
$\varphi_{68} = [AB]^4[CK]\ [DG]\ [EF]\ [HJ]$
$\varphi_{69} = [AB]^4[CK]\ [DJ]\ [EF]\ [GH]$
$\varphi_{70} = [AB]^4[CK]\ [DJ]\ [EH]\ [FG]$

$$\varphi_{1E} = 70\varphi_1+35\varphi_2+70\varphi_3+105\varphi_4+140\varphi_5+105\varphi_5+70\varphi_7+35\varphi_8+30\varphi_9+45\varphi_{10}+60\varphi_{11}+$$
$$+40\varphi_{12}+20\varphi_{13}+90\varphi_{14}+120\varphi_{15}+80\varphi_{16}+40\varphi_{17}+180\varphi_{18}+120\varphi_{19}+60\varphi_{20}+90\varphi_{21}+45\varphi_{22}+$$
$$+30\varphi_{23}+15\varphi_{24}+45\varphi_{25}+90\varphi_{26}+45\varphi_{27}+15\varphi_{28}+30\varphi_{29}+40\varphi_{30}+20\varphi_{31}+60\varphi_{32}+30\varphi_{33}+$$
$$+20\varphi_{34}+120\varphi_{35}+60\varphi_{36}+40\varphi_{37}+30\varphi_{38}+15\varphi_{39}+30\varphi_{40}+10\varphi_{41}+60\varphi_{42}+20\varphi_{43}+15\varphi_{44}+$$
$$+15\varphi_{45}+20\varphi_{46}+10\varphi_{47}+60\varphi_{48}+30\varphi_{49}+15\varphi_{50}+10\varphi_{51}+40\varphi_{52}+10\varphi_{53}+5\varphi_{54}+20\varphi_{55}+$$
$$+5\varphi_{56}+24\varphi_{57}+12\varphi_{58}+12\varphi_{59}+12\varphi_{60}+6\varphi_{61}+8\varphi_{62}+8\varphi_{63}+4\varphi_{64}+4\varphi_{65}+6\varphi_{66}+3\varphi_{67}+$$
$$+3\varphi_{68}+2\varphi_{69}+\varphi_{70}\ ;$$

$$60(\varphi_i,\varphi_1)-8(\varphi_i,\varphi_{57})-4(\varphi_i,\varphi_{58})-9(\varphi_i,\varphi_{59})-4(\varphi_i,\varphi_{60})-2(\varphi_i,\varphi_{61})-6(\varphi_i,\varphi_{62})-6(\varphi_i,\varphi_{63})-$$
$$-3(\varphi_i,\varphi_{64})-3(\varphi_i,\varphi_{65})-12(\varphi_i,\varphi_{66})-6(\varphi_i,\varphi_{67})-6(\varphi_i,\varphi_{68})-9(\varphi_i,\varphi_{69})-12(\varphi_i,\varphi_{70}) = 0$$
$$(i = 57,\ldots 70)$$

Nach dem bisher Erörterten läßt sich das Beispiel des Propadienmoleküls (7) ausarbeiten mit Ausschluß der Spinfunktionen der B-Strukturen $\varphi_6, \varphi_7, \varphi_8$. Indem das Atompaar A,E symmetrisch zu C,D liegt, besteht die Klasse $C_{0(ae)}$ aus den Spinfunktionen $\varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$. Die

Reihen (φ_i,φ_k) $(i = 3,4,5)$ können daher ohne Rechnen ausgefüllt werden. Die Reihe φ_3 ist zwar nicht neu ; weil wir aber die Skalarprodukte nur bis auf willkürliche Normierungsfaktoren erhalten, ist es nützlich, wenn eine neue Klasse, in unserem Fall $C_{0(ae)}$, mit einer der schon verwendeten Klassen, hier $C_{0(cd)}$, eine Valenzstruktur gemeinsam hat. Prüfen wir die übrigen Klassen C_0, so sehen wir, daß $C_{0(ab)}$ und $C_{0(bc)}$ zu keinen neuen Teilresultaten führen, denn $C_{0(ab)}$ besteht nur aus der Spinfunktion φ_1 und $C_{0(bc)}$ nur aus φ_5. Dagegen gestattet $C_{0(de)}$ die Auffüllung der Reihe φ_9.

Was nun die Spinfunktionen von B-Strukturen betrifft, würde man in unserem Beispiel durch direkte Anwendung der Gleichungen (1), (3) bezogen auf das Atompaar D,E zum Ziel kommen. Die Operationen wären folgende

$$C_2 = \langle\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3,\varphi_4,\varphi_5\rangle\,; \quad C_1 = \langle\varphi_6,\varphi_7,\varphi_8\rangle\,; \quad C_0 = \langle\varphi_9\rangle$$

$$\begin{array}{lll}
t_{de}\varphi_1 = 4\varphi_1 & t_{de}\varphi_4 = 4\varphi_4+2\varphi_8 & t_{de}\varphi_7 = \varphi_9 \\
t_{de}\varphi_2 = 4\varphi_2+2\varphi_6 & t_{de}\varphi_5 = 4\varphi_5 & t_{de}\varphi_8 = 0 \\
t_{de}\varphi_3 = 4\varphi_3+4\varphi_7 & t_{de}\varphi_6 = 0 & t_{de}\varphi_9 = -2\varphi_9
\end{array}$$

Die Relationen $(\varphi_i,t_{ab}\varphi_k) = (\varphi_k,t_{ab}\varphi_i)$ $(i = 2,3,4, ; k = 6,7,8)$ liefern die erforderten Gleichungen und zwar einige mehr als einmal. Es gilt außer der Symmetrie $(\varphi_i,\varphi_k) = (\varphi_k,\varphi_i)$ noch $(\varphi_6,\varphi_6) = (\varphi_8,\varphi_8)$; $(\varphi_6,\varphi_7) = (\varphi_8,\varphi_7)$. Daher wird die Auffüllung geleistet durch

$$\begin{array}{ll}
i = 2,\ k = 6\,; & 4(\varphi_6,\varphi_2)+2(\varphi_6,\varphi_6) = 0 \\
i = 2,\ k = 7\,; & 4(\varphi_6,\varphi_3)+4(\varphi_6,\varphi_7) = 0 \\
i = 2,\ k = 8\,; & 4(\varphi_6,\varphi_4)+2(\varphi_6,\varphi_8) = 0 \\
i = 3,\ k = 7\,; & (\varphi_3,\varphi_9) = 4(\varphi_7,\varphi_3)+4(\varphi_7,\varphi_7)
\end{array} \tag{24}$$

Bei größeren Molekülen kann aber die Zahl der B-Strukturen recht beträchtlich sein, andererseits wächst die Zahl der Glieder des Ausdrucks $t_{ab}\varphi$, wenn φ einer höheren Klasse angehört, im allgemeinen Fall ungefähr quadratisch mit der Klasse an. Dadurch wird die Verwendung der Gleichung (3) schwerfällig.

Wir werden die Eigenschaften der Vertauschungsoperatoren bezüglich auf dem Rumerkreis benachbarter Atome A,B einer neuen Betrachtung unterziehen. Die Idee, etwas vage ausgedrückt, ist die : Indem die Kombination von $C_{0(ab)}$ mit den höheren Klassen ziemlich leicht vorzunehmen ist, weil die Ausdrücke $t_{ab}\varphi$ mit φ aus C_0 aus nur einem Glied bestehen, dieses Vorgehen jedoch beim Vorhandensein

von B-Strukturen nicht zum Ziel führt, versuchen wir in diesem Fall die oberste Klasse oder wenn es nicht notwendig ist, bis zur obersten zu gehen, die oberen Klassen mit den unteren zu kombinieren. Wir werden sehen, daß es einen Weg gibt, zu erreichen, daß in den Gleichungen, die wir aus der grundlegenden Gleichung (3) ableiten, der eine der beiden Faktoren aus nur einem Glied besteht.

Zu diesem Zweck entlehnen wir aus der linearen Algebra den Begriff des Eigenwertes und der Eigenvektoren. Wir betrachten den linearen Raum, der durch die kreuzungslosen Spinfunktionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_f$ aufgespannt wird. Der Operator t_{ab} bewirkt nach Gleichung (1) eine lineare Abbildung des Raumes, denn er führt den (Basis-) Vektor φ_i in $\sum_j a_{ji}\varphi_i$ und den allgemeinen Vektor $\sum_i b_i\varphi_i$ in $\sum_{j,i} a_{ji}b_i\varphi_i$ über. Die bei Ausführung der Operation t_{ab} vorkommenden Entkreuzungen lassen sich derart systematisieren, daß das Ergebnis durch die Formel (4) beschrieben wird. Bei passender Anordnung der Spinfunktionen nach den Klassen $C_m : \varphi$ ohne Faktor [AB] bis $C_0 : \varphi$ mit dem Faktor $[AB]^m$ bekommt die Koeffizientenmatrix des Gleichungssystems (1) die Gestalt einer oberen Dreiecksmatrix und zwar, wie früher ausgeführt, einer Dreiecksmatrix mit weiteren speziellen Eigenschaften.

Einen Vektor $\varphi = \sum_i b_i\varphi_i$ nennt man Eigenvektor des Operators t_{ab}, wenn er bei Anwendung des Operators in ein Vielfaches übergeführt wird, also

$$t_{ab}\varphi = \lambda\varphi$$

ist. Der Faktor λ heisst ein Eigenwert des Operators t_{ab} und φ heisst ein Eigenvektor zum Eigenwert λ. Die Gesamtheit aller Eigenvektoren zu einem Eigenwert λ bildet für sich einen linearen Raum, denn aus $t_{ab}\varphi = \lambda\varphi$ folgt $t_{ab}k\varphi = \lambda k\varphi$ und aus $t_{ab}\varphi = \lambda\varphi$; $t_{ab}\varphi' = \lambda\varphi'$ folgt $t_{ab}(\varphi+\varphi') = \lambda(\varphi+\varphi')$. Man spricht dann von dem Eigenraum zum Eigenwert λ.

Hermitische Operatoren haben die wichtige Eigenschaft, daß Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten zueinander orthogonal sind. Aus $(\varphi, t_{ab}\varphi') = (\varphi', t_{ab}\varphi)$; $t_{ab}\varphi = \lambda\varphi$; $t_{ab}\varphi' = \lambda'\varphi'$; $\lambda \neq \lambda'$ folgt $(\varphi, t_{ab}\varphi') = \lambda'(\varphi,\varphi')$; $(\varphi', t_{ab}\varphi) = \lambda(\varphi',\varphi) = \lambda(\varphi,\varphi')$, also $(\lambda-\lambda')(\varphi,\varphi') = 0$. Weil der erste Faktor zufolge $\lambda \neq \lambda'$ ungleich Null ist, ist der zweite Faktor gleich Null, und das ist die behauptete Orthogonalität.

Die Bestimmung der Eigenwerte eines in der Form der Gleichung (1) gegebenen Operators geschieht durch Auflösen der Säkulargleichung

$$\det\ (A-\lambda E) = 0$$

wobei E die f-reihige Einheitsmatrix bezeichnet. Im Falle einer Dreiecksmatrix sind nun die Wurzeln der Säkulargleichung genau die Diagonalelemente. Wir wissen also auf Grund der Gleichung (6), daß der Operator t_{ab} die Eigenwerte $(n_b-m+i)(n_a-m+i)-m+i$, oder, anders gesagt, da $m = n_b$ ist, die Eigenwerte

$$\lambda_i = i(n_a-n_b+i)-n_b+i \qquad (i = 0,1,..n_b) \tag{25}$$

hat, und zwar λ_i mit der Vielfachheit gleich der Anzahl der Spinfunktionen der Klasse $C_{i(ab)}$. Wir wollen noch bemerken, daß die höchsten Eigenwerte lauten $\lambda_m = n_a n_b$; $\lambda_{m-1} = (n_a-1)(n_b-1)-1$; $\lambda_{m-2} = (n_a-2)(n_b-2)-2$ usw.

Man muß sich davor hüten, die Klassen $C_{1(ab)},..C_{m(ab)}$ für Eigenräume des Operators t_{ab} zu halten. Nur die Klasse $C_{0(ab)}$ ist ein Eigenraum, denn für alle Spinfunktionen aus $C_{0(ab)}$ gilt $t_{ab}\varphi = -n_b\varphi$ und umgekehrt ist jeder Vektor, für den $t_{ab}\varphi = -n_b\varphi$ gilt, Linearkombination der Spinfunktionen aus $C_{0(ab)}$.

Um allgemein die Eigenvektoren $\sum_i b_i\varphi_i$, das heißt die Systeme der Koeffizienten b, zu einem gegebenen Eigenwert λ_p $(p = 0,1,...m)$ zu finden, hat man das lineare homogene Gleichungssystem mit der Koeffizientenmatrix

$$A-\lambda_p E$$

und den b_i als Unbekannten, aufzulösen, in unserem Fall

$$\begin{aligned}
&(a_{11}-\lambda_p)b_1+a_{12}b_2+\dots\ +a_{1f}b_f = 0\\
&a_{21}b_1+(a_{22}-\lambda_p)b_2+\ \dots\ +a_{2f}b_f = 0\\
&\dots\\
&a_{f1}b_1+a_{f2}b_2+\dots\qquad +(a_{ff}-\lambda_p)b_f = 0
\end{aligned} \tag{26}$$

Die auf die Koeffizienten b bezogene Matrix ist die Transponierte der auf die Basisvektoren φ bezogenen Matrix des Gleichungssystems (1). Sie ist also, wenn wir, wie immer, die Spinfunktionen mit den obersten Klassen beginnend anordnen, eine untere Dreiecksmatrix. In der Hauptdiagonale steht zuerst einige Male $\lambda_m-\lambda_p$, je nach der Anzahl der Spinfunktionen von $C_m(m = n_b)$, dann ebenso einige Male $\lambda_{m-1}-\lambda_p$, zu-

letzt $-n_b-\lambda_p$. Nimmt man λ_p gleich dem niedrigsten Eigenwert, dann besteht der unterste Abschnitt der Hauptdiagonale aus Nullen; nimmt man λ_p gleich dem zweitniedrigsten Eigenwert, dann der zweitunterste usw.

Nun hat eine Dreiecksmatrix mit genau r Nullen in der Hauptdiagonale den Rangdefekt r. Es gibt also zum Eigenwert λ_i so viele linear unabhängige Lösungen $b_1,...b_f$, als die dazu gehörige Klasse C_i Spinfunktionen hat.

Die Eigenräume des Operators t_{ab} wollen wir mit $R_0,R_1,...$ $R_m(m = n_b \leqq n_a)$ bezeichnen. Es ist also, wie schon festgestellt, $R_0 = C_0$, aber von $R_1,...R_m$ können wir nur sagen, daß sie von gleicher Dimension sind wie $C_1,...C_m$.

Wir achten noch auf zwei Umstände. Erstens kann die Auflösung eines Gleichungssystems, dessen Koeffizientenmatrix eine untere Dreiecksmatrix ist wie in (26), schrittweise von oben her erfolgen, indem man mit b_1 beginnt und jeweils b_g aus den bekannten $b_1,...b_{g-1}$ berechnet. Zweitens hat die Koeffizientenmatrix von (26) die spezielle Beschaffenheit, daß dort, wo ein Abschnitt der Hauptdiagonale Null wird (indem λ_p einem der Eigenwerte gleich ist), zugleich das ganze zugehörige Quadrat aus Nullen besteht.

Will man also den Eigenraum $R_i(i<m)$ bestimmen, so beginnt das Gleichungssystem mit

$$(\lambda_m-\lambda_i)b_1 = 0$$

woraus $b_1 = 0$ folgt, und solange in der Hauptdiagonale $\lambda_j-\lambda_i$ mit $j>i$ steht, erhält man $b = 0$. In Worten : In dem Eigenraum $R_i(i<m)$ kommen die Spinfunktionen der Klassen $C_m, C_{m-1}, ... C_{i+1}$ nicht vor. Dasselbe anders gesagt: Der Eigenraum $R_i(i = 0,1,..m)$ wird durch die Spinfunktionen der Klasse C_i und der niedereren Klassen $C_{i-1}, ... C_0$ aufgespannt.

Es soll nun die Klasse C_i aus den Spinfunktionen $\varphi_{g+1},..\varphi_h$ bestehen. Wir setzen die Auflösung des Gleichungssystems fort. Indem $b_1,...b_g$ alle Null sind, kann man die g ersten Unbekannten weglassen und der noch übrige Teil des Gleichungssystems lautet

$$0 \cdot b_{g+1} = 0$$
$$0 \cdot b_{g+1}+0 \cdot b_{g+2} = 0$$
$$\dots$$

$$0 \cdot b_{g+1} + 0 \cdot b_{g+2} + \ldots + 0 \cdot b_h = 0$$
$$a_{g+1,g+1} b_{g+1} + a_{g+1,g+2} b_{g+2} + \ldots + a_{g+1,h} b_h + (\lambda_{i-1} - \lambda_i) b_{h+1} = 0$$
$$\ldots .$$

Das heißt, die Koeffizienten $b_{g+1}, \ldots . b_h$ der Spinfunktionen $\varphi_{g+1}, \ldots \varphi_h$, die in dem Gleichungssystem als Unbekannte auftreten, können willkürlich gewählt werden und die Koeffizienten von $\varphi_{h+1}, \ldots \varphi_f$, das sind Spinfunktionen aus niedereren Klassen, bestimmen sich eindeutig aus diesen.

Speziell kann man für die Koeffizienten von φ_{g+1} bis φ_h die Zahlensysteme (1,0,...0), (0,1,0,...0),...(0,...0,1) wählen. Das heißt in anderen Worten : Es läßt sich jeder Spinfunktion φ aus C_i ein Eigenvektor φ_E aus R_i zuordnen, derart dass φ_E aus der einzigen Spinfunktion φ aus C_i und aus Spinfunktionen niederer Klassen linear zusammengesetzt ist.

Indem man dieselbe Überlegung auf die Klassen $C_{i-1}, \ldots C_0$ anwendet, kommt man, da die unterste Klasse C_0 selber ein Eigenraum $C_0 = R_0$ ist, zur Schlußfolgerung : Jede Spinfunktion φ aus C_i ist aus dem Eigenvektor φ_E aus R_i und aus Eigenvektoren niederer Eigenräume $R_{i-1}, \ldots R_0$ linear zusammengesetzt.

Daraus folgt weiter : Jede Spinfunktion φ aus C_i ist zu jedem Eigenvektor eines höheren Eigenraumes $R_{i+1}, \ldots R_m$ orthogonal. Wir formulieren dies in der Gleichung

$$(\varphi_i, \varphi_{jE}) = 0 \qquad (i<j) \tag{27}$$

Hier besteht tatsächlich der eine Faktor aus dem einzigen Glied φ_i, der Spinfunktion aus der niedereren Klasse. Um φ_{jE} zu finden (genauer müßte $\varphi_{jE(ab)}$ gesagt werden), bringt man zunächst φ_j durch Weglassung aller Faktoren, die von t_{ab} nicht beeinflußt werden, auf die Form (4a). Weglassen eines allfälligen Faktors $[AB]^p$ ergibt eine der Funktionen φ_1 der Tabelle. Der Funktion φ_{1E} der ersten Angabe (wobei in den meisten Fällen ein beträchtlicher Teil der Glieder zufolge Identifizierungen ausfällt) sind die weggelassenen Faktoren wieder hinzuzufügen, womit man die gesuchte Funktion φ_{jE} erhält.

In dem Beispiel (7) verläuft die systematische Behandlung der B-Strukturen folgendermassen.

$$C_{2(de)} = \langle \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5 \rangle \; ; \quad C_{1(de)} = \langle \varphi_6, \varphi_7, \varphi_8 \rangle$$

Verwendbare Eigenvektoren sind

$$\varphi_{2E} = 6\varphi_2+3\varphi_6 \; ; \; \varphi_{3E} = 6\varphi_3+6\varphi_7+\varphi_9 \; ; \; \varphi_{4E} = 6\varphi_4+3\varphi_8$$

Diese sind alle zu $\varphi_6,\varphi_7,\varphi_8$ orthogonal. Das ergibt die Gleichungen

$$\begin{aligned}
(\varphi_6,\varphi_i) &= -2(\varphi_2,\varphi_i) \\
(\varphi_7,\varphi_i) &= -(\varphi_3,\varphi_i)-\frac{1}{6}(\varphi_9,\varphi_i) \qquad (i = 6,7,8) \\
(\varphi_8,\varphi_i) &= -2(\varphi_4,\varphi_i)
\end{aligned}$$

die, wie es sein muß, zu denselben Ergebnissen führen wie die Gleichungen (24).

Die Methode hat erst bei mittelgroßen Molekülen ihre Vorteile, weil sie eine serienmäßige Ausführung der Einzeloperationen ermöglicht. Da sie andererseits rekursiv ist, indem bei einem Molekül von mehr als vier Atomen gewisse kleinere Moleküle bekannt sein müssen, wurden im hiesigen Institut, um sich den Anfang der Bearbeitung eines beliebigen Moleküls zu ersparen, die Skalarprodukte für sämtliche Systeme bestehend aus vier und fünf Atomen mit 1 bis 4 Valenzelektronen im Atom berechnet.