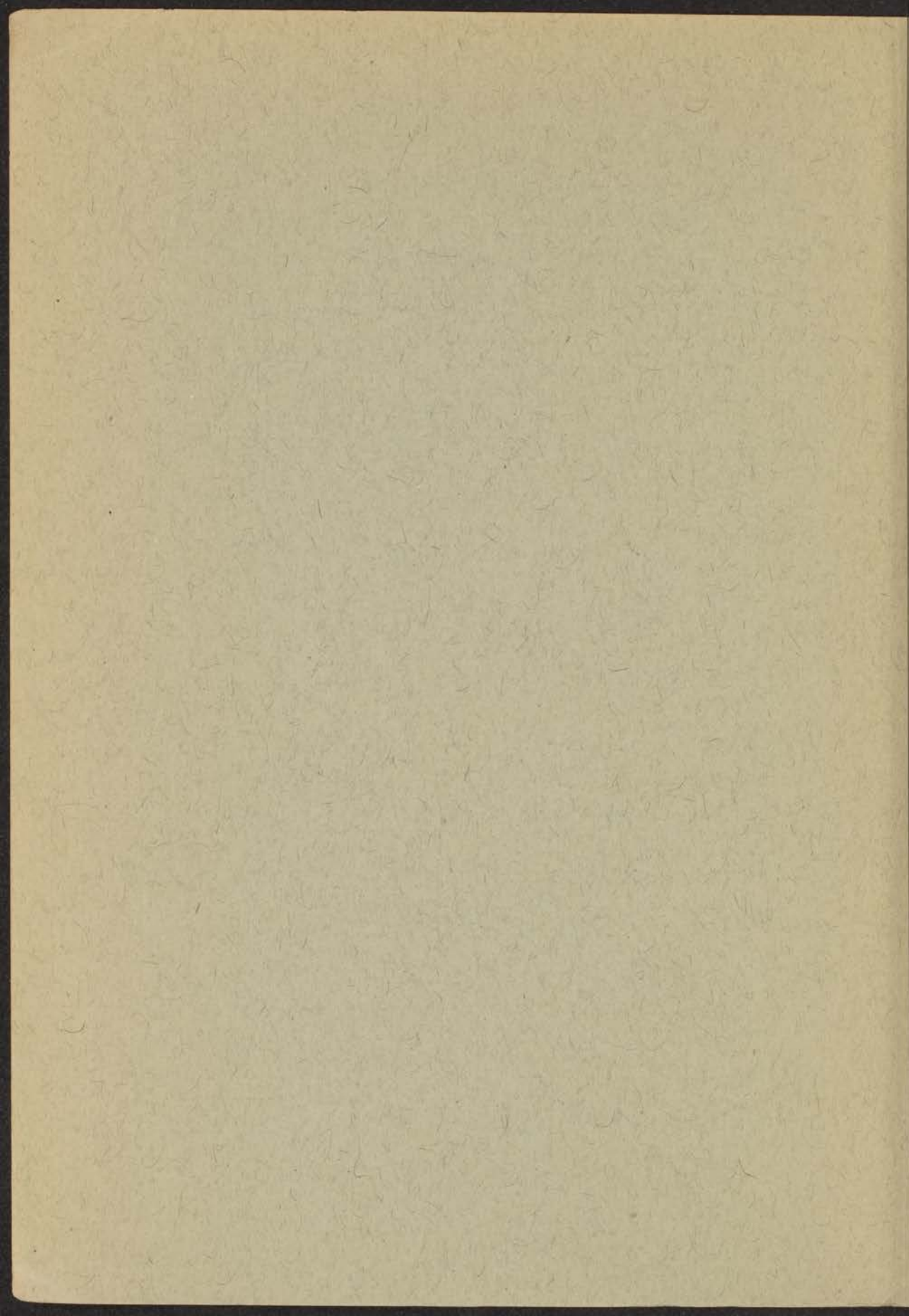
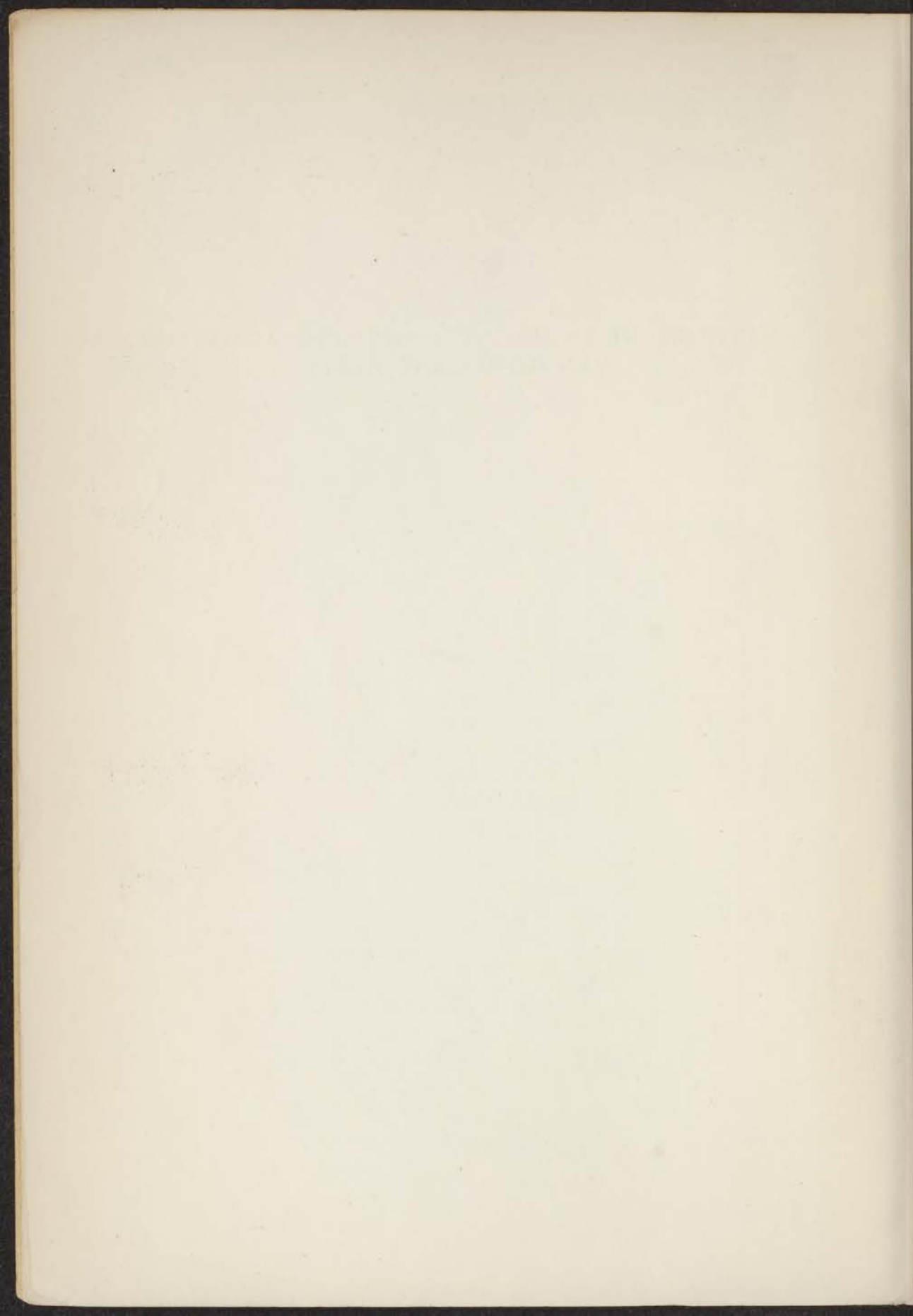


NATUURLIJKE EN MAGNETO-OPTISCHE ACTIVITEIT  
VAN HOMOGENE MEDIA

W. J. A. GOOSSENS



NATUURLIJKE EN MAGNETO-OPTISCHE ACTIVITEIT  
VAN HOMOGENE MEDIA



NATUURLIJKE EN MAGNETO-OPTISCHE ACTIVITEIT  
VAN HOMOGENE MEDIA

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR  
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVER-  
SITEIT TE LEIDEN OP GEZAG VAN DE RECTOR  
MAGNIFICUS DR. S. E. DE JONGH, HOOGLERAAR IN DE  
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, PUBLIEK TE VERDE-  
DIGEN OP DONDERDAG 27 MAART 1958 TE 15 UUR

DOOR

WILHELMUS JACOBUS ANTONIUS GOOSSENS

*geboren te Emmen in 1932*

LEIDEN

MCMLVIII

SAINT LVCAS SOCIETY

PROBLEME EN MATHEMATIQUE OPTIQUE  
VAN HOMOGENE MEDIA

PROBLEME

DE WISSENSCHAPPELIJKE VERGENGEN VAN DE WISSENSCHAPPELIJKE  
VERGENGEN VAN DE WISSENSCHAPPELIJKE VERGENGEN VAN DE  
VERGENGEN VAN DE WISSENSCHAPPELIJKE VERGENGEN VAN DE  
VERGENGEN VAN DE WISSENSCHAPPELIJKE VERGENGEN VAN DE  
VERGENGEN VAN DE WISSENSCHAPPELIJKE VERGENGEN VAN DE

Promotor: Prof. Dr L. J. Oosterhoff

1902

WILHELMUS JACOBUS ANTONIUS COOPERUS  
Gedrukt te Leiden in 1902

LEIDEN  
MCMII  
SAINT JACOB SOCIETY

## INHOUD

	blz.
Algemene Inleiding	vii
Literatuur	ix
Deel I Natuurlijke optische activiteit	1
Inleiding	1
I A Microscopische en macroscopische veldvergelijkingen	6
I B Moleculaire momenten en hun macroscopische middelwaarden	16
I C Het gemiddeld werkende veld en zijn variatie	28
I D Bepaling van de rotatie van het polarisatievlak	35
I E Bespreking van enkele werkmethoden	43
Literatuur	55
Deel II Magneto optische activiteit	
Inleiding	57
II A Klassieke beschrijving	64
II B Quantum-mechanische beschrijving (algemeen)	76
II C Para- en diamagnetische, bol en rotatie symmetri- sche systemen; diamagnetische systemen zonder rotatie symmetrie	86
1a rotatie-symmetrische, diamagnetische systemen	89
1b paramagnetische systemen zonder spinmoment	95
2 Paramagnetische systemen met spinmoment	96
3 Diamagnetische systemen zonder drietallige rotatie-symmetrie as (Lagere symmetrie dan die van $C_3$ - groep)	99
II D Mengwetten. De invloed van de brekingsindex als functie van het Böttcher-Onsager veld	105
II E Bijdrage van de $\sigma$ -bindingen tot de magneto- optische activiteit	109
II F Benzeen. Symmetrie-eigenschappen en golffuncties Bepaling magneto-optische activiteit ( $\pi$ electronen).	113
II G Monogesubstitueerd benzeen. Symmetrie-eigenschap- pen en golffuncties. Bepaling magneto-optische acti- viteit.	129
Literatuur	155

Deel III Toelichtingen	159
III A Middelingfactoren	159
III B Storingsrekening voor ontlaarde systemen (1ste benadering)	162
III C De vectoren van het elektrische- en magnetische dipoolmoment	166
Summary	171
Curriculum vitae	173
Stellingen	175



## ALGEMENE INLEIDING

In dit proefschrift zullen we onze aandacht wijden aan de natuurlijke zowel als magneto-optische activiteit van homogene media.

Optisch actieve media hebben de eigenschap het polarisatievlak van een lineair gepolariseerde lichtgolf, welke zich door het medium voortplant over een hoek om de voortplantingsrichting te draaien. Dit kan worden teruggebracht tot een verschil in brekingsindex van de links- en rechts circulair gepolariseerde lichtgolf, waaruit men de lineair gepolariseerde kan opgebouwd denken.

Het verschil in brekingsindex kan bij de natuurlijke optische activiteit worden toegeschreven aan de bijzondere symmetrie van de moleculen, waaruit het homogene medium is opgebouwd, welke symmetrie het eenvoudigst als schroefvormig kan worden aangeduid. Bij de magneto-optische activiteit wordt de schroefvormige symmetrie door een magnetveld teweeggebracht. Deze twee oorzaken van optische activiteit hebben geen directe samenhang en kunnen los van elkaar beschreven worden.

Een van de wezenlijke punten bij de verklaring van de natuurlijke draaiing van het polarisatievlak van het licht is de noodzaak om de uitgebreidheid van het optische actieve molecuul in rekening te brengen en niet als verwaarloosbaar klein in vergelijking tot de golflengte van het licht te beschouwen. Deze uitgebreidheid brengt met zich mede, dat men bij het theoretisch begrijpen van het verband tussen moleculaire grootheden en gemeten draaiingen van het polarisatievlak op bijzondere moeilijkheden stuit, die men in het algemeen niet ontmoet bij de theorie van de normale brekingsindex. Zowel de bepaling van het inwendige of werkende veld en van de variatie daar van binnen een molecuul, als de berekening van de door ieder molecuul uitgezonden secundaire lichtgolf, blijken tot veel verwarring en misverstand aanleiding te hebben gegeven. In deel I zullen we deze moeilijkheden bespreken en trachten op te lossen. De moleculaire theorieën, die nader ingaan op de structuur en bijzondere eigenschappen van het optisch actieve deeltje, zullen we buiten beschouwing laten; deze zijn reeds voldoende uitgewerkt en het hieraan ten grondslag liggende probleem is in wezen opgelost.

De magneto-optische activiteit is een verschijnsel dat niet aan een bijzondere structuur van de moleculen is gebonden, maar algemeen voorkomt wanneer licht zich voortplant in materie, die zich in een magnetveld bevindt. De uitgebreidheid

van de moleculen hoeft daarom in het algemeen niet in rekening gebracht te worden en in dit opzicht treden er ook geen bijzondere moeilijkheden op.

Daarentegen staat de theoretische verklaring van het verband tussen de structuur van moleculen en de invloed hiervan op de grootte van de magneto-optische activiteit nog in de kinderschoenen.

De quantummechanische formules, afgeleid door Rosenfeld (9), Kronig (7), e. a. (3, 6) zijn slechts toegepast op atomen, op ionen in paramagnetische kristallen (4, 6), en op twee-atomige moleculen (2).

De magneto-optische activiteit is in de organische chemie tot nu toe in hoofdzaak gebruikt als analytisch hulpmiddel. Vooral bij de bepaling van de samenstelling van koolwaterstofmengsels is zij van groot nut gebleken (1, 10).

Omstreeks 1920 is door Kaufmann gewezen op het verband tussen de invloed die verschillende substituenten als  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-NO_2$  in een benzeenring hebben op de grootte van de moleculaire magneto-optische activiteit en hun invloed als auxochromen in organische kleurstoffen. Het door Kaufmann gevonden verband, gebaseerd op metingen van Perkin (8) en van hemzelf (5), is zo opvallend, dat het de moeite waard leek te trachten een theoretische verklaring hiervoor te vinden.

Met dat doel worden in deel II eerst de algemene formules voor de magneto-optische activiteit afgeleid en uitgewerkt, zodat zij geschikt zijn om op meer dan twee-atomige moleculen te worden toegepast. Vervolgens wordt een berekening gegeven van de bijdrage die de  $\pi$ -electronen in benzeen en in gesubstitueerd benzeen leveren tot de magneto-optische activiteit van deze verbindingen. Het zal blijken, dat deze bijdrage in direct verband kan worden gebracht met de door Kaufmann berekende "anomalieën". Het ziet er naar uit, dat de theoretische analyse van het magneto-optisch effect in gunstige gevallen de mogelijkheid opent de bijdragen van het inductief effect en het mesomeer effect van substituenten in aromatische moleculen te onderscheiden.

Enkele noodzakelijke toelichtingen zijn samengebracht in deel III.

## LITERATUUR

1. Broersma, S., Westerdijk, J. B., Waterman, H. J., Wiersma, E. C.      Physica, 10, 97, 1943.
2. Carrol, T.      Phys. Rev. 52, 822, 1937.
3. Darwin, C. G.      Proc. Roy. Soc., A 112, 314, 1926.
4. Handel, J. van den      Dissertatie, Leiden, 1940.
5. Kaufmann, H.      Beziehungen zwischen Physikalischen Eigenschaften und Chemischer Konstitution. . Stuttgart, 1920.  
Coll. Scient. Papers, A'dam, 1956.
6. Kramers, H. A.
7. Kronig, R. de L.      Zs.f. Physik, 45; 458, 508, 1927.
8. Perkin, H.      J. Chem. Soc., 91, 806, 1907 enz.
9. Rosenfeld, L.      Zs.f. Physik, 57, 835, 1929.
10. Westerdijk, J. B., Waterman, H. J., Span, H. F. O., Booy, H., Nes, K. van      J. Inst. Petr. 36, 281, 1950.



DEEL I

NATUURLIJKE OPTISCHE ACTIVITEIT

REAR  
KATHARINE OTTOMAR ACTRESS

## INLEIDING.

Wanneer men de verschillende moleculaire theorieën en de daarmee samenhangende fenomenologische beschrijvingen van de natuurlijke optische activiteit van een homogeen medium bestudeert en met elkaar vergelijkt, valt het op dat ten aanzien van een aantal punten geen overeenstemming bestaat. Dit geldt met name voor het aandeel van het moleculaire magnetische dipool- en elektrische quadrupoolmoment bij het tot stand komen van de natuurlijke optische activiteit en voor de invloed van de brekingsindex op de grootte hiervan.

De draaiing van het polarisatievlak per eenheid van lengte zoals deze experimenteel wordt waargenomen, wordt bepaald door de volgende factoren:

- a) het aantal optisch actieve moleculen (atomen) per volume-eenheid.
- b) een van de molecuulstructuur afhankelijke grootte welke nog beïnvloed kan worden door een specifieke interactie (complexvorming, enz.) tussen de aanwezige moleculen; deze specifieke interactie is onafhankelijk van het elektromagnetische lichtveld en bestaat ook bij afwezigheid hiervan.
- c) een van de brekingsindex afhankelijke factor,  $g(n)$ , welke bepaald wordt door de stralingsinteractie van de moleculen. Hieronder verstaan we de interactie tussen de moleculaire momenten, welke geïnduceerd zijn door het elektromagnetische lichtveld. Een direct gevolg van deze stralingsinteractie is, dat de moleculen niet onderworpen zijn aan de gewone, macrosopische veldsterkte van de elektromagnetische golf; hiervoor in de plaats moeten we rekenen met het inwendige veld, ook wel werkende of effectieve veld genoemd, evenals dit het geval is bij normale polarisatie verschijnselen.

Ten aanzien van de wijze waarop de brekingsindex de optische activiteit beïnvloedt, alsmede over de vorm en grootte van  $g(n)$ , bestaan verschillende opvattingen, die niet met elkaar in overeenstemming zijn. De gebruikte werkmethoden zijn wel allen gebaseerd op de veronderstelling, dat het werkende veld bepaald wordt door het Lorentzveld.

Zo heeft Born (3) afgeleid dat  $g(n)$  gelijk is aan  $\frac{n^2+2}{3}$ . Kooy (16) heeft vervolgens laten zien dat Born bij zijn berekening een fout heeft gemaakt en dat hij bij het aanhouden van zijn overige definities de factor  $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$  had moeten vinden. Dit resultaat wordt dan ook door Kooy naar voren gebracht als zijnde

de juiste uitdrukking voor  $g(n)$ . Bij de quantummechanische beschrijving van de natuurlijke optische activiteit van Rosenfeld (32), Born (4), Condon (6), e. a. (7, 9, 13, 15) wordt op een ogenschijnlijk juiste wijze afgeleid dat  $g(n)$  gegeven wordt door  $\frac{n^1+2}{3}$ . Bij nader inzien blijkt echter dat deze afleiding dubbel-

zinnig is. Gebruik makend van de bij deze beschrijvingen gegeven definities kan met even veel recht worden afgeleid dat  $g(n)$  gelijk is aan  $\left(\frac{n^1+2}{3}\right)^2$ . De factor  $\frac{n^1+2}{3}$ , welke door hen bij toeval wordt gevonden, is ook voor hen echter in zekere zin noodzakelijk, omdat anders moeilijkheden optreden bij het gebruik van het magnetisch moment en de magnetisatie, zoals deze door hen gedefinieerd worden, hetgeen ook geldt voor de door Looyenga (21) gegeven beschrijving. Deze laatste voert zonder veel commentaar voor  $g(n)$  de factor  $\frac{n^1+2}{3}$  in; de wijze waarop dit gebeurt is echter niet correct en enigszins misleidend. Hoek (12) heeft voor het eerst getracht een in zich gerechtsvaardigde afleiding voor  $g(n)$  te geven, welke een meer algemene geldigheid zou bezitten dan de bestaande afleidingen. Zijn werk is echter nodeloos omslachtig en gecompliceerd. Bovendien voert hij enkele verwaarlozingen in, die gelijkwaardig zijn met de beperkingen en benaderingen, welke bij het gebruik van het Lorentzveld bij voorbaat worden gemaakt. Het resultaat van zijn afleiding is dat  $g(n)$  gegeven wordt door  $\frac{n^1+2}{3}$ . Als we aannemen dat het werkende veld inderdaad wordt gegeven door het Lorentzveld, dan is de door hem gevonden uitdrukking juist en zijn methode van werken correct.

De moeilijkheden en de verscheidenheid van opvattingen, die bestaan bij de bepaling van  $g(n)$  als functie van de stralingsinteractie, staan in nauw verband met de verwarring en veelheid van meningen, die bestaan omtrent de rol van het moleculaire magnetische dipool- en elektrische quadrupoolmoment. Bij de klassieke beschrijving van de natuurlijke optische activiteit heeft Born (2) oorspronkelijk het moleculaire magnetische dipool- en elektrische quadrupoolmoment niet in rekening gebracht. Later is Born (3) hierop teruggekomen en heeft hij het moleculaire magnetische dipoolmoment afzonderlijk in zijn berekeningen opgenomen.

Over de bijdrage van het elektrische quadrupoolmoment tot de optische activiteit, is een korte beschouwing gegeven door



Kooy, terwijl kortgeleden Vol'kenshtein (35) de mogelijke invloed van het elektrische quadrupoolmoment wat uitgebreider heeft besproken. Hij komt hierbij aan de hand van energetische beschouwingen tot de conclusie dat het elektrisch quadrupoolmoment in principe in rekening moet worden gebracht.

Kooy heeft vervolgens aangetoond, dat Born bij zijn wijze van werken het magnetische dipoolmoment ten onrechte heeft meegenomen (16). Bij de quantummechanische beschrijving van Rosenfeld, Born, Condon, e. a. wordt echter het magnetische dipoolmoment weer wel in rekening gebracht, evenals dit door Looyenga bij zijn beschrijving wordt gedaan. Een rechtvaardiging of verklaring wordt echter niet gegeven. Daarnaast staat de uitspraak van Kramers (19) dat het slechts van belang is de elektrische polarisatie in rekening te brengen en dat de magnetisatie verwaarloosd mag worden. Bij de beschrijving van de natuurlijke optische rotatie, gegeven door Darwin (8), Beckman, Cohen (1) en Hoek (12) wordt van een magnetisch dipool- en elektrisch quadrupoolmoment zelfs niet gerept.

Aangezien de hier geschetste situatie nogal onbevredigend is, waren wij van mening dat het wenselijk en nuttig zou zijn, om opnieuw na te gaan hoe in het algemeen het verband gelegd moet worden tussen moleculaire grootheden en experimentele gegevens, in het bijzonder de draaiing van het polarisatievlak. Wij zullen hierbij trachten de bestaande tegenstellingen te verklaren en zo mogelijk met elkaar in overeenstemming te brengen.

De moeilijkheden, die bij de beschrijving van een dergelijk verband optreden, worden veroorzaakt door de noodzaak om middelwaarden te definiëren, aangezien de moleculen in homogene media volgens het toeval over de ruimte verdeeld zijn, zodat het onmogelijk is om de positie en de orientatie van de aparte moleculen te kennen. Een exacte berekening of experimentele bepaling van de afzonderlijke moleculaire momenten en de hierbij van belang zijnde veldsterkten is dan ook uitgesloten. Een voor de beschrijving van de natuurlijke optische activiteit meer specifieke moeilijkheid is dat de moleculaire dimensies niet verwaarloosd mogen worden ten opzichte van de golflengte van het invallende licht. Dit houdt onder meer in dat de variatie van de veldsterkte binnen het molecuul in rekening moet worden gebracht.

In de regel is de beschrijving van de optische verschijnselen gebaseerd op de macroscopische veldvergelijkingen van Maxwell en de normale materiaalvergelijkingen, waardoor de materiaal constanten  $\epsilon$  en  $\mu$  gedefinieerd zijn.

Deze vergelijkingen hebben betrekking op een medium dat als een continuum wordt beschouwd en waaruit het moleculaire karakter is verdwenen.

In het geval van een optisch actief medium worden de materiaalvergelijkingen zodanig uitgebreid, dat door deze nu in combinatie met de Maxwellvergelijkingen een rotatie van het polarisatievlak wordt beschreven. Hierbij wordt een nieuwe materiaalconstante ingevoerd, waardoor de rotatie van het polarisatievlak bepaald wordt. Deze nieuwe materiaalconstante wordt dan naderhand berekend als functie van gemiddelde moleculaire grootheden. Door Hoek zijn voor het eerst bezwaren aangevoerd tegen deze wijze van werken, die volgens hem in zich niet gerechtvaardigd is, omdat hierbij a priori middelwaarden worden ingevoerd, die achteraf in verband worden gebracht met de verdeling en eigenschappen van de moleculen. Hoek heeft dan ook het probleem in omgekeerde richting aangepakt door uit te gaan van moleculaire vergelijkingen, waaruit door middeling de fenomenologische vergelijkingen worden afgeleid. Slechts met deze werkmethode is het in principe mogelijk om de benodigde middelwaarden, zoals het gemiddelde elektrische dipoolmoment, enz., op de juiste wijze te definiëren en in verband te brengen met de macroscopische veldgrootheden.

Wij zijn daarom uitgegaan van de microscopische veldvergelijkingen van de klassieke electronentheorie, welke in hoofdstuk A worden bekeken en in verband worden gebracht met moleculaire grootheden. We zullen daarbij tevens de vorming van de middelwaarden bespreken en nagaan hoe deze in de macroscopische veldvergelijkingen moeten worden ondergebracht. In hoofdstuk B worden deze middelwaarden nader uitgewerkt en gedefinieerd als functie van het gemiddeld werkende veld en zijn variatie. Vervolgens zullen we in hoofdstuk C dit gemiddeld werkende veld en zijn variatie nader bespreken. In hoofdstuk D kunnen we met deze resultaten de draaiing van het polarisatievlak bepalen, terwijl in hoofdstuk E onze aandacht gewijd zal zijn aan de werkmethoden en uitspraken welke in de literatuur worden gegeven.

Zonder te willen pretenderen dat door de, door ons gegeven beschrijving alle moeilijkheden zonder meer zijn opgelost, hopen we toch te hebben bereikt dat er enige orde is geschapen in de veelheid van opvattingen, terwijl we tevens een overzicht krijgen van de fundamentele moeilijkheden en de gemaakte benaderingen, welke alsnog noodzakelijk zijn. Bovendien zal blijken dat het zeer eenvoudig is om de gemiddelde variatie van

het werkende veld, welke tot nog toe een van de lastigste problemen vormde, nagenoeg exact en algemeen geldig te bepalen, waardoor het mogelijk werd de bestaande theorie over de invloed van de brekingsindex uit te breiden.

I A

MICROSCOPISCHE EN MACROSCOPISCHE  
VELDVERGELIJKINGEN

De meest fundamentele basis voor de klassieke, phenomenologische beschrijving van de verschijnselen, die optreden als een electromagnetische golf zich voortplant door een materieel medium of als in dit medium een electro-magnetische veld bestaat, wordt gevormd door de microscopische veldvergelijkingen van de klassieke electronen-theorie (23, 19, 34).

$$a) \operatorname{rot} \mathbf{b} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{e}} + \frac{4\pi}{c} e' \mathbf{v} , \quad b) \operatorname{div} \mathbf{b} = 0 \quad \text{I A 1}$$

$$a) \operatorname{rot} \mathbf{e} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{b}} , \quad b) \operatorname{div} \mathbf{e} = 0 \quad \text{I A 2}$$

Het medium wordt hierbij beschouwd als een min of meer geordende verzameling van ladingsdichtheden (ladingen) in vacuum. De fundamentele veldgrootheden  $\mathbf{b}$  en  $\mathbf{e}$ , welke in ieder punt van het medium een bepaalde waarde hebben, en de ladingsdichtheid  $e'$  zijn gedefinieerd als microscopische grootheden.

De Maxwell vergelijkingen, die de optische verschijnselen macroscopisch beschrijven, verkrijgen we door het nemen van de middelwaarde van de microscopische veldvergelijkingen I A 1 en I A 2.

$$a) \operatorname{rot} \bar{\mathbf{b}} = \frac{1}{c} \dot{\bar{\mathbf{e}}} + \frac{4\pi}{c} \bar{e}' \mathbf{v} \quad b) \operatorname{div} \bar{\mathbf{b}} = 0 \quad \text{I A 3}$$

$$a) \operatorname{rot} \bar{\mathbf{e}} = -\frac{1}{c} \dot{\bar{\mathbf{b}}} , \quad b) \operatorname{div} \bar{\mathbf{e}} = 4\pi \bar{e}' \quad \text{I A 4}$$

waarbij gebruik is gemaakt van de volgende gelijkheden: (23)

$$\overline{\text{rot } \mathbf{b}} = \text{rot } \overline{\mathbf{b}}, \quad \overline{\dot{\mathbf{e}}} = \dot{\overline{\mathbf{e}}} \quad \text{I A 5}$$

De wijze waarop de middelwaarden van  $\mathbf{b}$  en  $\mathbf{e}$  gevormd worden zullen we hier niet nader bespreken; we volstaan met de opmerking dat deze beschouwd mogen worden als de middelwaarden over fysisch infinitesimale tijd- en volume-elementjes (34) of als ensemble-gemiddelden. (27)

De middelwaarden,  $\overline{\mathbf{b}}$  en  $\overline{\mathbf{e}}$ , mogen geïdentificeerd worden met de macroscopische veldgrootheden  $\mathbf{B}(R,t)$  en  $\mathbf{E}(R,t)$ , welke afgeleid kunnen worden uit de macroscopische potentialen  $\mathbf{A}(R,t)$  en  $\phi(R,t)$ :

$$\mathbf{E}(R,t) = -\text{grad } \phi(R,t) - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}(R,t) \quad \text{I A 6}$$

$$\mathbf{B}(R,t) = \text{rot } \mathbf{A}(R,t) \quad \text{I A 7}$$

Deze moeten dan voldoen aan de volgende inhomogene differentiaalvergelijkingen:

$$\text{a) } \square \mathbf{A}(R,t) = -4\pi \overline{\mathbf{e}}(R,t) \quad \text{b) } \square \phi(R,t) = -4\pi \overline{\rho}(R,t) \quad \text{I A 8}$$

( $\square$ , de operator van d'Alembert is gelijk aan  $\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}$ ),

waarbij  $\mathbf{A}(R,t)$  en  $\phi(R,t)$  zodanig zijn gekozen dat tussen beide de volgende betrekking bestaat.

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(R,t) - \frac{1}{c} \dot{\phi}(R,t) = 0 \quad (\text{Lorentz-ijking}) \quad \text{I A 9}$$

Een macroscopische grootheid is hierbij bedoeld als een eenduidig bepaalde, continue functie van de tijd en van de plaatscoördinaten,  $R_\alpha, R_\beta, R_\gamma \equiv R$ , in het macroscopische medium, dat dan als een homogeen continuum wordt beschouwd ( $\alpha, \beta, \gamma$  enz. hebben betrekking op de coördinaten in een rechthoekig, rechtshandig coördinatenstelsel, zie III A).

De macroscopische veldvergelijkingen hebben nu de volgende gedaante:

$$\text{a) } \text{rot } \mathbf{B}(R,t) = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}}(R,t) + \frac{4\pi}{c} \overline{\mathbf{e}}(R,t), \quad \text{b) } \text{div } \mathbf{B}(R,t) = 0 \quad \text{I A 10}$$

$$\text{a) } \text{rot } \mathbf{E}(R,t) = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}(R,t) \quad \text{b) } \text{div } \mathbf{E}(R,t) = 4\pi \overline{\rho}(R,t) \quad \text{I A 11}$$

welke aequivalent zijn met de vergelijkingen I A 6, I A 7 en I A 8.

De algemene oplossing van vergelijking I A 8 a) en I A 8 b) wordt gegeven door:

$$\mathbf{A}(R,t) = \mathbf{A}^{(0)}(R,t) + \int \frac{\{\overline{\mathbf{e}}(R',t')\}}{(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|)_c} d\mathbf{v}' \quad \text{I A 12}$$

$$\phi(R,t) = \phi^{(0)}(R,t) + \int \frac{\rho'(R',t')}{(R-R')} dv' \quad , \quad \text{I A 13}$$

(De accoladen geven aan dat de betreffende grootheden, gedefinieerd voor het punt  $R'$ , beschouwd moeten worden als functie van de geretardeerde tijd  $t' = t - (R-R')/c$ , als  $t$  het tijdstip is waarop de potentialen in het punt  $R$  bekeken worden.)

Deze potentialen kunnen, evenals de veldvectoren  $\mathbf{B}(R,t)$  en  $\mathbf{E}(R,t)$  in het algemeen beschreven worden als vlakke golven, gekenmerkt door een golfvector en een amplitude, of als een superpositie van vlakke golven. De potentialen  $\mathbf{A}$  en  $\phi$  zijn door de inhomogene differentiaalvergelijkingen niet volledig bepaald. We kunnen deze zo ijken, dat het electromagnetische veld geheel en alleen bepaald wordt door de vectorpotentiaal, waarbij dan geldt:

$$\phi(R,t) = 0 \quad \text{div} \mathbf{A}(R,t) = 0 \quad (\text{Coulomb-ijking}) \quad \text{I A 14}$$

Vergelijking I A 6 wordt dan:

$$\mathbf{E}(R,t) = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}(R,t) \quad \text{I A 15}$$

De afwijkingen van de veldvergelijkingen en veldgrootheden voor het materiele medium ten opzichte van die voor het vacuüm, veroorzaakt door  $\rho'$  en  $\rho'v$ , kunnen we terugbrengen tot lading- en stroomverdelingen in de moleculen. Om nu de optische verschijnselen, die optreden als een electro-magnetische golf zich voortplant door dit medium, met behulp van de vergelijkingen I A 10 en I A 11 te kunnen beschrijven is het noodzakelijk om de in deze vergelijkingen optredende middelwaarden te kennen als functie van de veldvectoren  $\mathbf{E}(R,t)$  en  $\mathbf{B}(R,t)$ . Van deze middelwaarden beschouwen we slechts dat deel, dat dezelfde periodieke tijdafhankelijkheid heeft als de invallende golf.

We nemen aan dat het medium een zuiver dielectricum is, zodat er geen macroscopische ladingsdichtheden of stromingen optreden, welke bijvoorbeeld veroorzaakt kunnen worden door ionen of vrije electronen; deze zijn bovendien voor de beschrijving van de optische verschijnselen van geen direct belang, daar deze in het algemeen niet bijdragen tot de periodiek tijdafhankelijke polarisatie van het medium.

We zullen nu eerst nagaan hoe  $\rho'$  en  $\rho'v$  op de juiste wijze en eenduidig beschreven kunnen worden als functie van de moleculaire lading- en stroomdichtheden, welke dan naderhand weer ontwikkeld kunnen worden als functie van de macroscopi-

sche veldvectoren. De gemiddelde microscopische ladingsdichtheid is hierbij van ondergeschikt belang.

We kunnen ieder molecuul beschouwen als een stralingsbron, welke mede bepalend is voor de elektrische en magnetische veldsterkte in het medium. De veldvectoren kunnen dan met behulp van vergelijking I A 6 en I A 7 worden afgeleid uit de potentialen  $\mathfrak{a}_m$  en  $\phi_m$ , welke, analoog aan vergelijking I A 12 en I A 13 hier als volgt gedefinieerd zijn:

$$a) \mathfrak{a}_m = \int_{v(m)} \frac{\{e'v(R')\}}{(R'-R)_c} dv' \quad b) \phi_m = \int_{v(m)} \frac{\{e'(R')\}}{|R'-R|} dv' \quad \text{I A 16}$$

( $\mathfrak{a}_m$  is de vectorpotentiaal in het punt R, veroorzaakt door het molecuul  $m$ , waarbij R een punt is, dat ligt buiten het moleculaire volume  $v(m)$ ).

De tijdashankelijke, moleculaire straling wordt in het algemeen slechts veroorzaakt door ladingsverschuivingen in het molecuul, welke door het electro-magnetische veld geïnduceerd worden. De door het molecuul uitgezonden lichtgolven, welke men de secundaire straling noemt, hebben normaliter dezelfde frequentie als de inducerende straling en zijn hiermede coherent (17).

Deze inducerende straling, - het electromagnetische veld ter plaatse van het molecuul, welke men gewoonlijk het werkende veld noemt -, wordt nu weer mede bepaald door de secundaire lichtgolven van de overige moleculen. Verstaan we onder  $\mathfrak{E}(m)$  het werkende elektrische veld ter plaatse van molecuul  $m$ .  $\mathfrak{E}(m) = e(R)$ , als  $R = R^m$ , waar  $R^m$  staat voor de coördinaten van het moleculaire middelpunt -, dan kunnen we hiervoor schrijven:

$$\mathfrak{E}(m) = \mathfrak{E}^{(0)}(m) + \mathfrak{E}_{sec} \quad \text{I A 17}$$

Hierin is  $\mathfrak{E}^{(0)}(m)$  het primaire veld, waaronder we verstaan het veld in het punt  $R = R^m$ , dat direct veroorzaakt wordt door de invallende golf en dus onafhankelijk is van de ladingsverdeling in het medium. Eenzelfde uitdrukking kunnen we opschrijven voor de werkende magnetische veldsterkte, die overigens voor de lichtvoortplanting van geen belang is. Voor een volledige bepaling van  $\overline{e'v}$  is het nu ook nog noodzakelijk om dit werkende veld en zijn middelwaarde te kennen als functie van de secundaire straling, Voor de beschrijving van de optische activiteit moeten we bovendien dan nog de variatie van dit veld berekenen.

De secundaire straling van het molecuul wordt het eenvoudigst beschreven met behulp van een Hertzvector welke op ver-

schillende wijzen gedefinieerd kan worden.

Door Heitler (11) wordt de moleculaire Hertzvector  $Z^{(m)}$ , welke door hem is afgeleid uit de vergelijking I A 16 a) en I A 16 b), waarbij de overgang van een ladingdichtheid naar een puntlading,  $e$ , in rekening wordt gebracht, als volgt gedefinieerd:

$$Z^{(m)}_n = \sum e_n (R^n) \quad \text{I A 18}$$

De veldvectoren worden dan bepaald door de volgende betrekkingen:

$$\begin{aligned} a) e_m &= \frac{1}{R^3 c^2} [R [R, \ddot{Z}^{(m)}_n]] & b) b_m &= \frac{1}{R^3 c^2} [R, \ddot{Z}^{(m)}_n] & \text{I A 19} \\ c) \ddot{Z} &= \frac{\delta^2}{\delta t^2} Z(t) \end{aligned}$$

De index  $R$  duidt er op dat  $Z^{(m)}$  beschouwd dient te worden als functie van de moleculaire geretardeerde tijd, gedefinieerd door  $t_n = t - R/c$ ;  $R = R_s$  is de vectoriele afstand tussen het punt waarin de veldgrootheden ten tijde  $t$  beschouwd worden en het moleculaire middelpunt  $R^m$  ( $s$  is de eenheidsvector in de voortplantingsrichting).

Bij de definitie van vergelijking I A 18 is verondersteld, dat het molecuul is opgebouwd uit discrete ladingseenheden  $e_n$ . In deze benadering kunnen we de moleculaire ladingsdichtheid  $\rho^{(m)}$  en de moleculaire stroomdichtheid  $\rho^{(m)}$  als volgt definiëren.

$$\rho^{(m)} = \int e^{(m)}(R) dv = \sum e_n (R^n) \quad \text{I A 20}$$

$$\rho^{(m)} = \int e^{(m)} v(R) dv = \sum e_n (\dot{R} + \dot{r}^n) = \sum e_n \dot{r}^n \quad \text{I A 21}$$

De verplaatsing van de ladingen hebben we gedefinieerd ten opzichte van het moleculaire middelpunt, dat als oorsprong wordt beschouwd van het moleculaire coördinatenstelsel:  $R^n = R^m + r^n$ . De verplaatsing van het molecuul als geheel draagt in de regel niet bij tot de secundaire straling en is daarom verwaarloosd. Deze moleculaire translaties zijn echter wel belangrijk bij de vorming van de middelwaarden.

Door de vergelijkingen I A 19 a) en I A 19 b) wordt alleen het transversale gedeelte van het moleculaire veld, dat evenredig is met  $R^{-1}$  en gewoonlijk de golfzone wordt genoemd, beschreven; aan de voorwaarde,  $r/R \ll 1$ , waarvan bij de afleiding van vergelijking I A 19 a) en I A 19 b) gebruik is gemaakt, is dan automatisch voldaan.



Bij de beschrijving van optische verschijnselen wordt gewoonlijk gebruik gemaakt van een andere moleculaire Hertzvector, welke als volgt gedefinieerd is (3, 8, 12, 31):

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}'(m) &= \sum_n \mathbf{p}^n \cdot \frac{e^{i\omega(t - (|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}|)/c)}}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}|} = \sum_n \mathbf{p}^n(t) \cdot \frac{e^{ik(|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}|)}}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}|} = & \text{I A 22} \\ &= \sum_k \mathbf{p}^k(t) U(\mathbf{R}^k, \mathbf{R}) \quad k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{vac}}} \end{aligned}$$

De sommatie strekt zich uit over alle polariseerbare componenten  $k$ , waaruit we ons het molecuul denken opgebouwd;  $\mathbf{p}^k(t)$  is het door het electro-magnetische veld geïnduceerde dipoolmoment van component  $k$ .

De veldvectoren van de secundaire straling in het punt  $\mathbf{R}$ , zijn dan gedefinieerd door de volgende betrekkingen:

$$\text{a) } \mathbf{e}_m = \text{rot}' \mathbf{Z}'(m) \quad , \quad \text{b) } \mathbf{b}_m = \frac{1}{c} \text{rot}' \dot{\mathbf{Z}}'(m) \quad \text{I A 23}$$

waarbij de rotatie bepaald moet worden in het punt  $\mathbf{R}$ .

Bij de afleiding van vergelijking I A 22 en I A 23 is de correctie voor de overgang van een ladingsdichtheid naar een puntlading, welke in de grootte-orde  $1/c$  ligt, verwaarloosd (31). In tegenstelling tot vergelijking I A 19 a) en I A 19 b) wordt door vergelijking I A 23 a) en I A 23 b) ook dat gedeelte van het moleculaire veld beschreven dat evenredig is met  $\mathbf{R}^{-2}$  en  $\mathbf{R}^{-1}$  (het longitudinale veld). Voor de beschrijving van de secundaire straling zijn deze termen echter onbelangrijk.

Bij normale optische verschijnselen, waar de verplaatsingen van de ladingen slechts van belang zijn voor zover deze veroorzaakt worden door het inducerende, elektrische veld en dezelfde periodieke tijdafhankelijkheid hebben, zodat dan geldt,

$v/c = \dot{r}/c = \dot{r}(t)/\lambda_{\text{vac}} \ll 1$  , is de beschrijving van de golfzone volgens vergelijking I A 22 en I A 23 equivalent met die volgens vergelijking I A 18 en I A 19.

Voor vergelijking I A 18 kunnen we dan schrijven:

$$\mathbf{Z}(m)_a = \sum_n \{\mathbf{p}^n(t)\}_a \quad \text{I A 24}$$

Voor de berekening van het werkende veld als functie van de secundaire straling, zie vergelijking I A 17, maakt men gebruik van vergelijking I A 23 a), zodat dan geldt:

$$\mathbf{E}(m) = \mathbf{E}^w(m) + \sum_{m', m'' \neq m} \text{rot}' \mathbf{Z}'(m') \quad \text{I A 25}$$

Uit vergelijking 1 A 18 en 1 A 24 volgt, dat als  $R=R^m$ ,  $|R^m - R|=0$ , de uitdrukking voor de moleculaire Hertzvector overgaat in een uitdrukking voor het moleculaire moment, met andere woorden de Hertzvector  $Z(m)_n$  als functie van de geretardeerde tijd,  $t - (|R^m - R|)/c$ , is gelijk aan het moleculaire moment als functie van de gewone tijd  $t$ . Dit stelt ons tevens in staat om het moleculaire stromingsveld in de gebruikte benadering te definiëren als functie van de geïnduceerde dipoolmomenten der aparte componenten (zie vergelijking 1 A 18 en 1 A 21).

$$\varrho V(m) = (\dot{Z}(m)_n)_{n \rightarrow n^m} \quad 1 A 26$$

(de overgang,  $R \rightarrow R^m$  heeft natuurlijk alleen zin wanneer we deze gebruiken om het moleculaire moment of stromingsveld te berekenen). We denken ons nu het molecuul begrensd door een bolvormig oppervlak, zo, dat buiten dit oppervlak het transversale gedeelte van het moleculaire veld, - het secundaire stralingsveld dat evenredig is met  $R^{-2}$  -, overheerst en binnen dit oppervlak het Coulombgedeelte, dat evenredig is met  $R^{-1}$ . Vervolgens veronderstellen we dat de verplaatsingen van de ladingen binnen dit oppervlak slechts bepaald worden door het werkende veld en door de interactie tussen de aanwezige ladingen, welke bijvoorbeeld geïnterpreteerd kan worden als een Coulomb-interactie.

Door alle verplaatsingen nu expliciet te berekenen als functie van dezelfde geretardeerde tijd,  $t_m = t - (|R^m - R|)/c$ , verkrijgen we voor  $Z(m)_n$  de volgende reeksontwikkeling (11):

$$\begin{aligned} Z(m)_n &= \sum_n e_n r^n(t_n) = \sum_n e_n r^n(t_m) + \sum_n e_n \dot{r}^n(t_m) \cdot (r^n(t_m), s) + \dots = \\ &= Z^{(0)}(m)_n + Z^{(1)}(m)_n + \dots, \end{aligned} \quad 1 A 27$$

welke equivalent is met de door Hoek (13) en anderen (1, 8) toegepaste ruimtelijke ontwikkeling van de factor  $U(R^m, R)$ . Deze ontwikkeling, die tot gevolg heeft dat de lichtuitstraling van de aparte componenten betrokken wordt op het moleculaire middelpunt, dat wil zeggen, dat het moleculaire middelpunt als stralingsbron van de secundaire straling wordt beschouwd, is voor homogene media noodzakelijk omdat de coördinaten van de componenten  $k$  slechts ten opzichte van het moleculaire middelpunt eenduidig en invariant gedefinieerd zijn. Slechts op deze wijze kunnen we  $\varrho V(m)$  juist en eenduidig bepalen als macroscopische grootheid, waarbij we dan mogen stellen dat  $\varrho V = \frac{\varrho V(m)}{R^m} = \frac{\varrho V}{R^m}$ . De hier vermelde noodzakelijkheid berust op de on-

mogelijkheid om de aparte moleculaire momenten te berekenen of te kennen als functie van hun individuele plaats- en richtingscoördinaten. Toegankelijk zijn slechts middelwaarden over plaats en richtingscoördinaten, welke genomen moeten worden over gelijkwaardige grootheden. We komen hierop nog terug.

Uit vergelijking I A 27 volgt:

$$\mathbf{Z}^{(0)}(m)_n = \sum_n e_n r^n(t^m) = \{p(m)\} \quad \text{I A 28}$$

$$\mathbf{Z}^{(0)}(m)_n = \sum_n \frac{e_n}{c} r^n(t^m)(r^n(t^m), s) = \sum_n \mathbf{v}_\alpha \{t_{\alpha\beta}^n\} s_\beta \quad \text{I A 29}$$

( $\mathbf{v}_\alpha$  is de eenheidsvector langs de  $\alpha$ -as; over dubbel voorkomende indices moet automatisch gesommeerd worden; zie IIIA). De  $\alpha, \beta$  component van de 2<sup>e</sup> orde tensor, ( $t^k$ ), is hierbij gedefinieerd door:

$$t_{\alpha\beta}^n = \frac{e_n}{c} \dot{r}_\alpha^n r_\beta^n = \dot{q}_{\alpha\beta}^n + m_{\alpha\beta}^n \quad \text{I A 30}$$

$$\dot{q}_{\alpha\beta}^n = \frac{e_n}{2} (\dot{r}_\alpha^n r_\beta^n + r_\alpha^n \dot{r}_\beta^n) = \dot{q}_{\beta\alpha}^n \quad q_{\alpha\beta}^n = \frac{e_n}{2} r_\alpha^n r_\beta^n = q_{\beta\alpha}^n \quad \text{I A 31}$$

$$m_{\alpha\beta}^n = \frac{e_n}{2} (\dot{r}_\alpha^n r_\beta^n - r_\alpha^n \dot{r}_\beta^n) = m_{\beta\alpha}^n \quad \text{I A 32}$$

$$\mathbf{Z}^{(0)}(m)_n = \sum_n \mathbf{v}_\alpha \{ \dot{q}_{\alpha\beta}^n \} s_\beta + \sum_n \mathbf{v}_\alpha \{ m_{\alpha\beta}^n \} s_\beta = \mathbf{Z}^{(1,s)}(m)_n + \mathbf{Z}^{(1,m)}(m)_n \quad \text{I A 33}$$

$$\mathbf{Z}^{(1,s)}(m)_n = \sum_n \frac{1}{c} \{ (\dot{q}_{\alpha\beta}^n) \} \cdot s = \frac{1}{c} \{ (\dot{q}) \} \cdot s = -\text{div} \{ (q) \} = -\mathbf{v}_\alpha \frac{\partial}{\partial R_\beta} \{ q_{\alpha\beta}^n \} \quad \text{I A 34}$$

De 2<sup>e</sup> orde tensor ( $q$ ) is de tensor van het moleculaire quadrupoolmoment:

$$(q) = \sum_n \frac{e_n}{2} (r_\alpha^n r_\beta^n) = \sum_n (q_{\alpha\beta}) \quad \text{I A 35}$$

$$\mathbf{Z}^{(1,m)}(m) = \sum_n \mathbf{v}_\alpha \{ m_{\alpha\beta}^n \} s_\beta = \sum_n \{ (m^n), s \} = \{ (m), s \} \quad \text{I A 36}$$

De axiale vector  $m$ , gedefinieerd door de componenten van

de antisymmetrische tweede-orde tensor  $m_{\alpha\beta} = \sum_n m_{\alpha\beta}^n$  (zie III C), is het moleculaire magnetische dipoolmoment:

$$\mathbf{m} = \sum_n \mathbf{m}^n = \sum_n \mathbf{v}_n \cdot m_{\alpha}^n = \sum_n \mathbf{v}_n \cdot (-1/2 [\alpha\beta\gamma] m_{\beta\gamma}^n),$$

$$m_{\alpha\alpha} = -m_{\beta\beta} = m_{\gamma\gamma}$$
I A 37

Uit vergelijking I A 27, I A 28, I A 34 en I A 36 volgt:

$$\mathbf{Z}(m)_n = \{\mathbf{p}(m) - \text{div}(\mathbf{q}(m)) + [\mathbf{m}(m)\mathbf{s}]\}$$
I A 38

De in deze vergelijking optredende momenten zijn alleen gedefinieerd voor het moleculaire middelpunt. Uit vergelijking I A 26 en I A 38 volgt:

$$e\mathbf{v}(m) = (\dot{\mathbf{Z}}(m)_n)_{n,n} = \dot{\mathbf{p}}(m) - \text{div}(\dot{\mathbf{q}}(m)) + c \text{rot } \mathbf{m}(m),$$

$$[[\dot{\mathbf{m}}(m), \mathbf{s}] = c \text{rot } \{\mathbf{m}(m)\}$$
I A 39

We nemen hiervan de middelwaarde en substitueren deze in vergelijking I A 10 a):

$$\text{rot } \mathbf{B}(R,t) = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}}(R,t) + \frac{4\pi}{c} (\dot{\mathbf{p}}(m) - \text{div}(\dot{\mathbf{q}}(m)) + 4\pi \overline{\text{rot } \mathbf{m}(m)})$$
I A 40

(het nemen van de middelwaarde is verwisselbaar met  $\delta/\delta t$ : (39)). Dit heeft slechts zin als deze middelwaarden als macroscopische grootheden "bestaan". We zullen dit echter bij voorbaat aannemen.

De middelwaarde  $\overline{e'}(R,t)$  is niet zonder meer gelijk aan  $e(R,t)$ , maar kan op een analoge wijze als  $e\mathbf{v}'(R,t)$  ontwikkeld worden door alle ladingen te definiëren voor het moleculaire middelpunt. Het resultaat is:

$$\text{div } \mathbf{E}(R,t) = 4\pi \overline{e'}(R,t) = 4\pi e(R,t) - 4\pi \text{div}(\overline{\mathbf{p}(m)} - \overline{\text{div } \mathbf{q}(m)}) = 0$$
(29, 37)  
I A 41

waarbij  $e(R,t)$  gedefinieerd is door:

$$e(R,t) = \overline{\sum_n e_n(R^n)} = 0$$
I A 42

Vergelijking I A 11 a) en I A 10 b) blijven ongewijzigd gehandhaafd.

$$\text{rot } \mathbf{E}(R,t) = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}(R,t)$$
I A 43

$$\text{div } \mathbf{B}(R,t) = 0$$
I A 44

Vergelijking I A 40 en I A 41 kunnen we onder invoering van de elektrische- en magnetische verplaatsing,  $\mathbf{D}(\mathbf{R},t)$  en  $\mathcal{H}(\mathbf{R},t)$  te definiëren door:

$$\mathbf{D}(\mathbf{R},t) = \mathbf{E}(\mathbf{R},t) + 4\pi(\mathbf{P}(\mathbf{R},t) - \text{div } \mathcal{Q}(\mathbf{R},t)), \quad \text{I A 45 a)}$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{R},t) \equiv \overline{\mathbf{p}(m)} \cdot \text{div } \mathcal{Q}(\mathbf{R},t) \equiv \overline{\text{div}(q(m))} \quad \text{b)}$$

$$\mathcal{H}(\mathbf{R},t) = \mathbf{B}(\mathbf{R},t) - 4\pi \mathbf{M}(\mathbf{R},t) \quad \text{I A 46 a)}$$

$$\text{rot } \mathbf{M}(\mathbf{R},t) \equiv \overline{\text{rot } m(m)} \quad \text{b)}$$

de volgende gedaante geven:

$$\text{rot } \mathcal{H}(\mathbf{R},t) = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}}(\mathbf{R},t) \quad \text{I A 47}$$

$$\text{div } \mathbf{D}(\mathbf{R},t) = 4\pi e = 0 \quad \text{I A 48}$$

We zullen hier echter als zodanig geen gebruik van maken.

De elektrische en magnetische verplaatsing  $\mathbf{D}$ , respectievelijk  $\mathcal{H}$ , welke bij de fenomenologische beschrijving (5, 20), waarbij de materie primair als een continuüm wordt beschouwd, worden ingevoerd als fysisch gedefinieerde, onafhankelijke grootheden, waarmee de momentdichtheden,  $\mathbf{P}$  ( $\equiv \mathbf{P} - \text{div } \mathcal{Q}$ ) en  $\mathbf{M}$  gedefinieerd worden, hebben nu in eerste instantie enkel zin als rekengrootheden.

De vergelijkingen I A 43, 44, 47 en 48 zijn de normale Maxwellvergelijkingen voor een continue gedacht medium, dat gekenmerkt wordt door de materiaalconstanten  $\epsilon$  en  $\mu$ .

MOLECULAIRE MOMENTEN EN HUN  
MACROSCOPISCHE MIDDELWAARDEN

Wij hebben de momentdichtheden, welke voorkomen in de veldvergelijkingen voor een continu gedacht medium, met behulp van de vergelijkingen I A 39, I A 45 b) en I A 46 b), gedefinieerd als bepaalde middelwaarden van de moleculaire momenten. Deze zijn als zodanig niet gelijkwaardig met de fundamentele grootheden  $\mathbf{b}$  en  $\mathbf{e}$ , welke in ieder punt van het medium fysisch gedefinieerd zijn en waaruit de macroscopische veldgrootheden door een directe middeling verkregen worden. Alhoewel het in principe mogelijk is om de macroscopische grootheden  $\overline{\rho^{\prime}\mathbf{v}}$  en  $\overline{\rho^{\prime}}$  op dezelfde wijze uit de continue microscopische grootheden  $\rho^{\prime}\mathbf{v}$  en  $\rho^{\prime}$  te bepalen, is deze werkmethode practisch niet te verwezenlijken en bovendien niet aangepast bij de corpusculair gedachte opbouw van het medium.

Het is daarom wenselijk en noodzakelijk om van de microscopische grootheden  $\rho^{\prime}\mathbf{v}$  en  $\rho^{\prime}$  over te gaan op de stroom- en ladingsdichtheid van een ruimtelijke uitgebreidheid, welke beschreven kan worden als een discreet ladingssysteem (hierbij wordt verondersteld dat het medium is samengesteld uit dergelijke identieke ladingssystemen, atomen, moleculen, deeltjes, of uit verschillende soorten van deze).

Om nu van de zo gedefinieerde stroom- en ladingsdichtheden, macroscopische, eenduidig bepaalde middelwaarden te bepalen, is het noodzakelijk om de eerstgenoemde grootheden te definiëren voor het middelpunt van de ladingssystemen; bij de-

ze ontwikkeling komen de hogere momenten te voorschijn welke gedefinieerd zijn ten opzichte van dit middelpunt. Welke van deze momenten we nog in rekening moeten brengen is afhankelijk van de grootte van de ladingssystemen ten opzichte van de golflengte en van de aard der verschijnselen die beschreven worden. Deze wijze van werken brengt impliciet met zich mee, dat vooraf reeds middelwaarden over de microscopische grootheden worden ingevoerd; door alleen rekening te houden met de lagere momenten blijven de variaties in de ladings- en stroomdichtheid binnen het molecuul grotendeels buiten beschouwing.

Wanneer de afmetingen van de deeltjes klein zijn ten opzichte van de golflengte,  $\lambda$ , - dit impliceert niet, dat we dan ook bij voorbaat de variatie van de veldgrootheden binnen deze deeltjes mogen verwaarlozen, - treden er bij de definitie van de macroscopische middelwaarden geen bijzondere moeilijkheden op; we kunnen dan altijd volume-elementjes  $dv$  zodanig kiezen, dat deze klein zijn ten opzichte van  $\lambda$  en toch veel moleculen bevatten, waarover gemiddeld kan worden.

Zodra de afmetingen van de deeltjes vergelijkbaar worden met  $\lambda$ , zal het in eerste benadering noodzakelijk zijn om een aantal van de hogere momenten mede in rekening te brengen, of de middelingsprocedure te herhalen of te wijzigen. Het is echter nog de vraag in hoeverre dergelijke middelwaarden nog zinvol zijn en in hoeverre het noodzakelijk is om deze deeltjes als aparte diëlectrica te beschouwen. Een algemene uitspraak over deze laatste problemen is echter onmogelijk en zal afhankelijk zijn van de aard van de te beschrijven verschijnselen.

We zullen nu echter aannemen dat het mogelijk is om voor ieder punt  $R$  een volume-elementje  $dv$  te definiëren, dat klein is ten opzichte van  $\lambda$  en toch veel moleculen bevat. De middelwaarden van de moleculaire momenten kunnen we dan het eenvoudigst als volgt definiëren:

$$\overline{\mathbf{p}}(\overline{m}) = \frac{1}{dv} \sum_m^{dv} \mathbf{p}(m) \equiv \mathbf{P}(R, t), \quad \text{I B 1}$$

Aangezien bij de beschrijving van de voortplanting van de lichtgolven de moleculaire momenten slechts van belang zijn in hun afhankelijkheid van het electro-magnetische veld, kunnen we het moleculaire dipoolmoment als volgt definiëren:

$$\mathbf{p}(m) = (\sigma(m, \psi_m)) \mathbf{E}(m), \quad \text{, enz.} \quad \text{I B 2}$$

waarin de moleculaire polariseerbaarheid gedefinieerd is als een tensor, welke in het algemeen ook afhankelijk is van de orientatie  $\psi_m = \psi(a_m, b_m, c_m)$  (zie IIIA) van het molecuul. We zullen de absorptie door het medium - de blijvende energieomzetting van stralingsenergie in een andere energie vorm - verwaarlozen. Dit houdt in dat de polariseerbaarheids-tensor hermites is:  $(\sigma) = (\hat{\sigma})^* = (\sigma)^\dagger$  (18, 30).

In vergelijking I B 2 hebben we de moleculaire polariseerbaarheid gedefinieerd ten opzichte van het werkende veld in het middelpunt;  $\mathcal{E}(m)$  is gedefinieerd als de veldsterkte ter plaatse van het molecuul bij afwezigheid van dit molecuul, waarbij de gehele omgeving gefixeerd wordt gedacht. Gewoonlijk is deze omschrijving voldoende, omdat we ieder molecuul als puntvormig mogen beschouwen ten opzichte van de golflengte van het licht. In een natuurlijk optisch actief medium is dit echter niet toegestaan, zodat dan door de eindige uitbreiding van het molecuul  $\mathcal{E}(m)$  niet meer eenduidig bepaald is;  $\mathcal{E}(m)$  bepaalt slechts de veldsterkte ergens binnen het molecuul. Aangezien  $\mathcal{E}(m)$  geen macroscopische veldgrootte is, zoals reeds eerder gedefinieerd, is het onder meer onjuist er van uit te gaan, dat  $\mathcal{E}(m)$  binnen het molecuul op dezelfde wijze varieert als de macroscopische veldgrootheden in het continu gedachte medium (12). We zullen daarom de relatieve variatie van het werkende veld binnen het molecuul bepalen ten opzichte van  $\mathcal{E}(m)$ , waaronder we nu verstaan de werkende veldsterkte in een vast, geselecteerd punt van het molecuul, het zogenaamde moleculaire middelpunt.

Een exacte berekening van de moleculaire momenten afzonderlijk is in het algemeen onmogelijk. We gaan er daarom van uit dat de polariseerbaarheid een constante, moleculaire grootte is, die, voor alle moleculen gelijk, slechts afhankelijk is van de orientatie van ieder molecuul. Alhoewel de polariseerbaarheid tevens bepaald wordt door de specifieke interactie van de moleculen en dus afhankelijk is van de aggregaattoestand, is ons uitgangspunt toch juist, aangezien we de polariseerbaarheid zo nodig kunnen ontwikkelen als functie van de polariseerbaarheid van het vrije molecuul en andere invariante, moleculaire en macroscopische grootte, zoals de dichtheid, enz. (28, 29).



Aangezien we veronderstellen dat de moleculen naar willekeur georiënteerd zijn of dat ieder molecuul gemiddeld in de tijd alle orientaties inneemt (gelijkwaardigheid van ensemble- en tijdgemiddelden) hebben we slechts te maken met een polariseerbaarheid, gemiddeld voor alle orientaties, die dus ook in dit opzicht voor alle moleculen gelijk is. In het geval van een natuurlijk optisch actief medium, moet zoals vermeld, voor een juiste en volledige bepaling van de polarisatie, de variatie van het lichtveld in het molecuul in rekening worden gebracht. Voor het geïnduceerde moment kunnen we dan schrijven:

$$P_{\alpha} = \sigma_{\alpha\beta} E_{\beta} + \sigma_{\alpha\beta\gamma} E_{\beta\gamma}, \quad \left( E_{\beta\gamma} = \frac{\delta E_{\beta}}{\delta R_{\gamma}} \right) \quad \text{I B 3}$$

Uit de symmetrie-eigenschappen van de polariseerbaarheidstensor van de derde orde (8) blijkt dat de variatie van het lichtveld, als functie van zijn afgeleiden in het middelpunt, voor de beschrijving van de optische rotatie slechts van belang is in de vorm van de rotatie van het lichtveld, bepaald in het middelpunt, welke in dezelfde benadering als het werkende veld zelf, onafhankelijk is van de orientatie (12). Vergelijking I B 2 kunnen we nu nader definiëren:

$$\overline{p}(\overline{m}) = \frac{1}{dv} \sum_m^{dv} \left( (\sigma_{\alpha\beta}(m, \psi_m)) \mathbf{E}(m) + (\sigma_{\alpha\beta\gamma}(m, \psi_m)) \cdot \text{rot } \mathbf{E}(m) \right) \quad \text{I B 4}$$

die dan als volgt ontwikkeld kan worden.

$$\overline{p}(\overline{m}) = \frac{1}{dv} \sum_m^{dv} \left( (\sigma_{\alpha\beta}(\psi_m)) \mathbf{E}(m) + (\sigma_{\alpha\beta\gamma}(\psi_m)) \text{rot } \mathbf{E}(m) \right) = \quad \text{I B 5 a)}$$

$$= N\sigma \frac{1}{NdV} \sum_m^{dv} \mathbf{E}(m) + N\sigma^{(1)} \frac{1}{NdV} \sum_m^{dv} \text{rot } \mathbf{E}(m),$$

$$\sigma = \frac{\int (\sigma_{\alpha\beta}(\psi)) d\psi}{\int d\psi}, \quad \sigma^{(1)} = \frac{\int (\sigma_{\alpha\beta\gamma}(\psi)) d\psi}{\int d\psi} \quad (\text{zie IIIA}) \quad \text{I B 5 b)}$$

We hebben hierbij aangenomen, dat de gemiddelde dichtheid, bepaald door  $N$ , het aantal moleculen per volumeëenheid, over het gehele medium constant is. Verstrooiingsverschijnselen, welke een gevolg zijn van macroscopische dichtheidfluctuaties blijven dus buiten beschouwing (12, 33).

In overeenstemming met de algemene gedaante van de veldvergelijkingen stellen we nu voorop dat zich door het medium een vlakke electro-magnetische golf (eventueel een superpositie van deze) voortplant, welke dan in zijn plaats en tijdsafhankelijkheid als volgt gedefinieerd is:

$$\mathbf{E}(R,t) = \text{Re } \mathbf{E} e^{2\pi i(\sqrt{t} - \alpha \cdot \mathbf{R})}, \quad \text{enz.} \quad \text{I B 6}$$

Van de gemiddelde momentdichtheden is nu enkel dat deel van belang dat dezelfde tijd en phase (plaats) afhankelijkheid heeft (19).

Vergelijking I B 5 a) schrijven we daarom als volgt (de tijd-afhankelijkheid is hierbij onbelangrijk):

$$\overline{\mathbf{p}(m)} = N \left( \sigma \frac{1}{Ndv} \sum_m \mathbf{E}(m) + \sigma^{(w)} \frac{1}{Ndv} \sum_m \text{rot } \mathbf{E}(m) \right) \equiv N \mathbf{p} e^{-2\pi i \alpha \cdot \mathbf{R}} \quad \text{I B 7}$$

$\mathbf{p}$ , dat we het relatieve dipoolmoment zullen noemen (16), is een zuivere amplitudo-vector, welke phase- (plaats) onafhankelijk moet zijn. Plaatsafhankelijke fluctuaties in de gemiddeld werkende veldgrootheden (of momenten) kunnen we elimineren door het nemen van de volgende ruimtelijke middelwaarde, welke zich uitstrekt over een voldoende groot gebied van het medium.

$$\mathbf{p} = \frac{1}{N} \overline{\mathbf{p}(m)} e^{+2\pi i \alpha \cdot \mathbf{R}} = \left( \sigma \frac{1}{Ndv} \sum_m \mathbf{E}(m) + \sigma \frac{1}{Ndv} \sum_m \text{rot } \mathbf{E}(m) \right) e^{+2\pi i \alpha \cdot \mathbf{R}} \quad \text{I B 8}$$

Nemen we aan dat de voor ieder punt  $\mathbf{R}$  te definiëren middelwaarden van de werkende veldgrootheden dezelfde phase-afhankelijkheid hebben als de macroscopische veldgrootheden, dan vervalt deze ruimtelijke middeling.

We zien hieruit dat we ter bepaling van de polarisatie, het gemiddelde moleculaire moment moeten definiëren ten opzichte van het gemiddeld werkende veld en ten opzichte van de gemiddelde variatie, dat wil zeggen de gemiddelde rotatie van het werkende veld en niet zoals in de regel gebeurt ten opzichte van de rotatie van het gemiddeld werkende veld. (12, 26).

We beschouwen nu een willekeurig molecuul  $m$ , coördinaten van het middelpunt  $\mathbf{R}^m$ , dat is opgebouwd uit de polariseerbare eenheden  $k$ , coördinaten  $\mathbf{R}^k$ ;  $\mathbf{R}^k - \mathbf{R}^m = \mathbf{r}^k$ . Voor het geïnduceerde dipoolmoment van component  $k$  krijgen we volgens de klassieke theorie van Oseen, Born, e. a. ( $A^{kl}$  theorie (2, 3, 16, 12, 26)):

$$\mathbf{p}^k = \sum_l (A^{kl}) \mathbf{E}(\mathbf{R}^l), \quad p_\alpha^k = \sum_l A_{\alpha\beta}^{kl} \mathcal{E}_\beta(\mathbf{R}^l) \quad \text{I B 9}$$

waarin  $\mathbf{E}(\mathbf{R}^l)$  het werkende veld ter plaatse van component  $l$  is. Het geïnduceerde dipoolmoment van component  $k$  wordt dus beschreven als een lineaire functie van de uitwendige krachten, die werken op de componenten  $l$ . Het moleculaire dipoolmoment is gelijk aan de som van de dipoolmomenten van de aparte componenten, gedefinieerd voor het moleculaire middelpunt (zie I A).

Het dipoolmoment van component  $k$ , dat gegeven is als

functie van de onbekende veldsterkten,  $\mathbf{E}(R^l)$ ,  $l=1,2,\dots,k,\dots$ , berekenen we door  $\mathbf{E}(R^l)$  in een Taylorreeks te ontwikkelen naar  $\mathbf{E}(R^m) = \mathbf{E}(m)$  en zijn afgeleiden, genomen in het middelpunt; door deze reeksontwikkeling is de onbekende veldsterkte  $\mathbf{E}(R)$  eenduidig en juist gedefinieerd.

$$p_{\alpha}^k = \sum_l A_{\alpha\beta}^{kl} \mathbf{E}_{\beta}(R^l) = \sum_l A_{\alpha\beta}^{kl} \left( \mathbf{E}_{\beta}(R^m) + (R_{\beta}^l - R_{\beta}^m) \cdot \frac{\partial \mathbf{E}_{\beta}(R^m)}{\partial R_{\beta}} + \dots \right) \quad \text{I B 10}$$

$$= \sum_l A_{\alpha\beta}^{kl} \left( \mathbf{E}_{\beta}(R^m) + r_{\beta}^{(ol)} \mathbf{E}_{\beta\beta'}(R^m) + \dots \right)$$

$$p_{\alpha}(m) = \sum_{kl} A_{\alpha\beta}^{kl} \mathbf{E}_{\beta}(m) + \sum_{kl} A_{\alpha\beta}^{kl} r_{\beta}^{(ol)} \mathbf{E}_{\beta\beta'}(m) = p_{\alpha}^{(o)}(m) + p_{\alpha}^{(l)}(m) \quad \text{I B 11}$$

( $r^{(ol)}$  is de tijdonafhankelijke radiusvector van component  $l$ ). Aangezien de moleculen vrij orienteerbaar zijn staan  $A_{\alpha\beta}^{kl}$  en  $A_{\alpha\beta}^{kl}, r_{\beta}^{(ol)}$  voor de middelwaarden van de overeenkomstige grootheden,  $A_{\alpha'\beta'}^{kl}$  en  $A_{\alpha'\beta'}^{kl}, r_{\beta'}^{(ol)}$ , gedefinieerd in het moleculaire coördinatenstelsel,  $\alpha', \beta', \gamma'$ .

$$p_{\alpha}^{(o)}(m) = \sum_{kl} A_{\alpha\beta}^{kl} \mathbf{E}_{\beta}(R^m) = \sum_{kl} \overline{A_{\alpha'\beta'}^{kl}(\psi_m)} \mathbf{E}_{\beta}(R^m) \quad \text{I B 12}$$

$$A_{\alpha\beta}^{kl} = \overline{(V_{\alpha\alpha'} V_{\beta\beta'})} A_{\alpha'\beta'}^{kl} = \overline{A_{\alpha'\beta'}^{kl}(\psi_m)} \equiv \overline{A_{\alpha'\beta'}^{kl}}, \quad A_{\alpha'\beta'}^{kl} = A_{\beta'\alpha'}^{lk} \quad \text{I B 13}$$

(zie III A)

(de matrix-elementen  $(V_{\alpha\alpha'} V_{\beta\beta'})$ , enz. zijn afhankelijk van de orientatie van het moleculaire coördinatenstelsel ten opzichte van het macroscopische coördinatenstelsel,  $\alpha \beta$  en  $\gamma$ ).

De tensor  $A^{kl}$  heeft de volgende eigenschap (3, 16):

$$A_{\alpha'\beta'}^{kl} = A_{\beta'\alpha'}^{lk} \quad \text{I B 14}$$

We kunnen deze tensor splitsen in een symmetrisch en een antisymmetrisch deel,  $(s^{kl})$ , respectievelijk  $(a^{kl})$ .

$$(A^{kl}) = (s^{kl}) + (a^{kl}) \quad \text{I B 15}$$

De tensoren ( $s^{kl}$ ) en ( $d^{kl}$ ) voldoen aan de volgende voorwaarden:

$$s_{\alpha'\beta'}^{kl} = +s_{\beta'\alpha'}^{kl} = +s_{\beta'\alpha'}^{lk} = +s_{\alpha'\beta'}^{lk} \quad \text{I B 16 a)}$$

$$d_{\alpha'\beta'}^{kl} = -d_{\beta'\alpha'}^{kl} = +d_{\beta'\alpha'}^{lk} = -d_{\alpha'\beta'}^{lk} \quad \text{I B 16 b)}$$

Aangezien in vergelijking I B 12 de sommaties over l en k onafhankelijk van elkaar zijn uit te voeren over alle toegestane waarden, vinden we naast iedere term  $d_{\alpha'\beta'}^{kl}$  een term,

$$d_{\alpha'\beta'}^{lk} = -d_{\alpha'\beta'}^{kl} \quad \text{I B 17}$$

, zodat de sommatie over deze termen identiek nul wordt. Vergelijking I B 12 wordt nu:

$$p_{\alpha}^{(0)}(m) = \sum_{kl} \overline{s_{\alpha'\beta'}^{kl}} \cdot \mathcal{E}_{\beta} = \sum_{kl} s_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot (\sqrt{\alpha\alpha'} \cdot \sqrt{\beta\beta'}) \cdot \mathcal{E}_{\beta} = \sum_{kl} 1/3 s_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot (\alpha'\beta') \cdot (\alpha\beta) \cdot \mathcal{E}_{\beta} \quad \text{I B 18 a)}$$

$$p_{\alpha}^{(0)}(m) = \sigma \cdot \mathcal{E}_{\alpha}(m) \quad \text{I B 18 b)}$$

$$\sigma = 1/3 \sum (s_{\alpha'\alpha'}^{kl} + s_{\beta'\beta'}^{kl} + s_{\delta'\delta'}^{kl}) \quad \text{I B 18 c)}$$

Uit vergelijking I B 11, I B 13 en I B 15 volgt:

$$p_{\alpha}^{(1)}(m) = \sum_{kl} \overline{A_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot r_{\beta\delta'}^{kl}} \cdot \mathcal{E}_{\beta\delta}(m) = \sum_{kl} (\overline{d_{\alpha'\beta'}^{kl} + s_{\alpha'\beta'}^{kl}}) \cdot r_{\beta\delta'}^{kl} \cdot \mathcal{E}_{\beta\delta}(m) \quad \text{I B 19}$$

Naast iedere term  $(\overline{d_{\alpha'\beta'}^{kl} + s_{\alpha'\beta'}^{kl}}) \cdot r_{\beta\delta'}^{kl}$  vinden we weer een term,

$$(\overline{d_{\alpha'\beta'}^{lk} + s_{\alpha'\beta'}^{lk}}) \cdot r_{\beta\delta'}^{lk} = (-\overline{d_{\alpha'\beta'}^{kl} + s_{\alpha'\beta'}^{kl}}) \cdot r_{\beta\delta'}^{lk} \quad \text{I B 20}$$

zodat we de sommatie in de volgende vorm kunnen brengen:

$$\begin{aligned} p_{\alpha}^{(1)}(m) &= \sum_{kl} 1/2 \cdot (\overline{d_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot (r_{\beta\delta'}^{kl} - r_{\beta\delta'}^{lk}) + s_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot (r_{\beta\delta'}^{kl} + r_{\beta\delta'}^{lk})}) \cdot \mathcal{E}_{\beta\delta}(m) \\ &= \sum_{kl} 1/2 \cdot (\overline{d_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot r_{\beta\delta'}^{kl} + s_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot (r_{\beta\delta'}^{kl} + r_{\beta\delta'}^{lk})}) \cdot (\sqrt{\alpha\alpha'} \cdot \sqrt{\beta\beta'} \cdot \sqrt{\delta\delta'}) \cdot \mathcal{E}_{\beta\delta}(m) \quad \text{I B 21} \\ &= 1/2 \cdot \sum_{kl} 1/6 \cdot \overline{d_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot r_{\beta\delta'}^{kl} + s_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot (r_{\beta\delta'}^{kl} + r_{\beta\delta'}^{lk})} \cdot [\alpha'\beta'\delta'] \cdot [\alpha\beta\delta] \cdot \mathcal{E}_{\beta\delta}(m) + \\ &+ 1/2 \cdot \sum_{kl} 1/6 \cdot \overline{s_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot (r_{\beta\delta'}^{kl} + r_{\beta\delta'}^{lk})} \cdot [\alpha'\beta'\delta'] \cdot [\alpha\beta\delta] \cdot \mathcal{E}_{\beta\delta}(m) \end{aligned}$$

Aangezien geldt:

$$S_{\alpha'\beta'}^{kl} = S_{\beta'\alpha'}^{kl} \quad \text{en} \quad [\alpha'\beta'\gamma'] = -[\beta'\alpha'\gamma'] \quad \text{I B 22}$$

is de sommatie over de termen  $S_{\alpha'\beta'}^{kl} [\alpha'\beta'\gamma']$  identiek nul:

$$\begin{aligned} S_{\alpha'\beta'}^{kl} [\alpha'\beta'\gamma'] &= S_{\alpha'\beta'}^{kl} [\alpha'\beta'\gamma'] + S_{\beta'\alpha'}^{kl} [\beta'\alpha'\gamma'] = \\ &= S_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot ([\alpha'\beta'\gamma'] + [\beta'\alpha'\gamma']) = S_{\alpha'\beta'}^{kl} \cdot 0 = 0 \end{aligned} \quad \text{I B 23}$$

We houden dus over:

$$p_{\alpha}^{(0)}(m) = 1/2 \cdot \sum_{kl} 1/6 \cdot a_{\alpha'\beta'}^{kl} r_{\beta'}^{(0)lk} [\alpha'\beta'\gamma'] [\beta'\alpha'\gamma'] \mathcal{E}_{\beta\gamma}(m) \quad \text{I B 24}$$

Definieren we nu de vector  $\mathbf{a}^{kl}$  door zijn componenten,

$$a_{\alpha'}^{kl} = -1/2 [\alpha'\beta'\gamma'] a_{\beta'\gamma'}^{kl} \quad \text{, zie I A, I B 25}$$

dan krijgen we voor  $p_{\alpha}^{(0)}(m)$  de volgende uitdrukking:

$$\begin{aligned} p_{\alpha}^{(0)}(m) &= 1/2 \cdot \sum_{kl} -1/3 \cdot (\mathbf{a}^{kl} \cdot \mathbf{r}^{(0)lk}) \cdot [\alpha\beta\gamma] \mathcal{E}_{\beta\gamma}(m) = \\ &= [\alpha\beta\gamma] \cdot \mathcal{E}_{\beta\gamma}(m) \cdot \sum_{kl} 1/6 \cdot (\mathbf{a}^{kl} \cdot \mathbf{r}^{(0)lk}) \end{aligned} \quad \text{I B 26 a)}$$

$$p_{\alpha}^{(0)}(m) = -\text{rot}_{\alpha} \mathbf{E}(m) \cdot \sigma^{(0)} \quad \text{I B 26 b)}$$

$$\sigma^{(0)} = \sum_{kl} 1/6 \cdot (\mathbf{a}^{kl} \cdot \mathbf{r}^{(0)lk}), [\alpha\beta\gamma] \cdot \mathcal{E}_{\beta\gamma}(m) = -\text{rot}_{\alpha} \mathbf{E}(m) \quad \text{I B 26 c)}$$

Uit vergelijking I B 11, I B 18 b) en I B 26 b) volgt:

$$\mathbf{p}(m) = \sigma \cdot \mathbf{E}(m) - \sigma^{(0)} \text{rot} \mathbf{E}(m) \quad \text{I B 27}$$

waarin  $\sigma$  en  $\sigma^{(0)}$  gedefinieerd zijn door I B 18 c) en I B 26 c).  
Voor het relatieve moment  $\mathbf{p}$  vinden we dan:

$$\mathbf{p} = (\sigma \cdot \overline{\mathbf{E}(m)} - \sigma^{(0)} \overline{\text{rot} \mathbf{E}(m)}) e^{+2\pi i \sigma_{\lambda} \mathbf{R}} \quad \text{I B 28}$$

We bepalen nu het moleculaire magnetische moment,  $\mathbf{m}$ . Uit vergelijking I A 32 en I A 37 volgt:

$$\mathbf{m} = \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{m}^{\mathbf{h}} = \sum_{\mathbf{h}} \frac{e_{\mathbf{h}}}{2c} [\mathbf{r}^{\mathbf{h}}, \dot{\mathbf{r}}^{\mathbf{h}}] = \sum_{\mathbf{h}} \frac{e_{\mathbf{h}}}{2c} [\mathbf{r}^{(0)\mathbf{h}}, \dot{\mathbf{r}}^{(0)\mathbf{h}}(t)], (\mathbf{r}^{\mathbf{h}} = \mathbf{r}^{(0)\mathbf{h}} + \mathbf{r}^{(1)\mathbf{h}}(t)); \quad \text{I B 29}$$

(de termen bepaald door  $[r^{(n)k}(t), r^{(n)d}(t)]$  zijn te verwaarlozen).

Vergelijking I B 29 kunnen we als volgt ontwikkelen (zie vergelijking I B 9,  $p^k = e_k r^{(n)k}(t)$ ).

$$\begin{aligned} \frac{e_k \dot{r}^{(n)k}(t)}{c} &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \sum_l (A^{kl}) \mathbf{E}(R^l) = \frac{2\pi i}{\lambda_{vac}} \sum_l (A^{kl}) \cdot \mathbf{E}(R^l) = \\ &= \frac{2\pi i}{\lambda_{vac}} \sum_l (A^{kl}) (\mathbf{E}(R^m) + \dots) = \frac{2\pi i}{\lambda_{vac}} \sum_l (s^{kl} + a^{kl}) \mathbf{E}(R^m) \end{aligned} \quad \text{I B 30}$$

De tweede term in de reeksontwikkeling van  $\mathbf{E}(R^l)$  mogen we verwaarlozen omdat zijn bijdrage tot  $m$ , een factor  $v/\lambda$  kleiner is dan de bijdrage van de eerste term, die al van de 2<sup>e</sup> grootteorde is.

$$m = \frac{i\pi}{\lambda_{vac}} \sum_{kl} [r^{mk}, (s^{kl} + a^{kl}) \mathbf{E}(R^m)] = \frac{i\pi}{\lambda_{vac}} \sum_{kl} ([r^{mk}, (s^{kl}) \mathbf{E}(R^m)] + [r^{mk}, [a^{kl}, \mathbf{E}(R^m)]]) \quad \text{I B 31}$$

$$\begin{aligned} \sum_{kl} [r^{mk}, (s^{kl}) \mathbf{E}(R^m)] &= \sqrt{\alpha} \cdot [\alpha \beta \delta] \cdot \sum_{kl} r_{\beta}^{mk} s_{\delta}^{kl} \mathbf{E}_{\delta} = \\ &= \sqrt{\alpha} [\alpha \beta \delta] \cdot \sum_{kl} (\sqrt{v_{\beta\beta}} \sqrt{v_{\delta\delta}} \sqrt{v_{\delta\delta}}) r_{\beta}^{mk} s_{\delta}^{kl} \mathbf{E}_{\delta} = \\ &= \sqrt{\alpha} \frac{[\alpha \beta \delta] [\beta \delta \delta]}{6} \mathbf{E}_{\delta} \cdot \sum_{kl} [\beta' \delta' \delta'] r_{\beta'}^{mk} s_{\delta'}^{kl} = \\ &= \sqrt{\alpha} \mathbf{E}_{\alpha} \cdot \sum_{kl} [\beta' \delta' \delta'] r_{\beta'}^{mk} (\delta' \delta') s_{\delta'}^{kl} \equiv 0 \end{aligned} \quad \text{I B 32}$$

We hebben hierbij de componenten van  $r$  en  $s^{kl}$  weer gedefinieerd in het moleculaire coördinatenstelsel (zie III A).

$$m = \frac{\pi i}{\lambda_{vac}} \sum_{kl} [r^{mk}, [a^{kl}, \mathbf{E}(R^m)]] = \frac{\pi i}{2\lambda_{vac}} \sum_{kl} [r^{mk}, [a^{kl}, \mathbf{E}(R^m)]] , \quad a^{kl} = -a^{kl}$$

$$m = \frac{+\pi i}{2\lambda_{vac}} \sum_{kl} [r^{mk}, [a^{kl}, \mathbf{E}(R^m)]] = \frac{+\pi i}{2\lambda_{vac}} \sqrt{\alpha} [\alpha \beta \delta] \cdot \sum_{kl} r_{\beta}^{mk} [\delta \delta \epsilon] a_{\delta}^{kl} \mathbf{E}_{\epsilon}(R^m) = \quad \text{I B 33}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\pi i}{2\lambda_{vac}} \sqrt{\alpha} [\alpha \beta \delta] \cdot \sum_{kl} r_{\beta}^{mk} a_{\delta}^{kl} \mathbf{E}_{\epsilon}(m) = \\ &= \frac{\pi i}{2\lambda_{vac}} \sqrt{\alpha} [\alpha \beta \delta] \sum_{kl} r_{\beta}^{mk} \cdot (\sqrt{v_{\beta\beta}} \sqrt{v_{\delta\delta}} \sqrt{v_{\epsilon\epsilon}}) a_{\delta}^{kl} \mathbf{E}_{\epsilon}(m) = \quad \text{I B 34} \\ &= \frac{\pi i}{2\lambda_{vac}} \frac{\sqrt{\alpha} [\alpha \beta \delta] [\beta \delta \epsilon] \mathbf{E}_{\epsilon}}{6} \sum_{kl} [\beta' \delta' \epsilon'] r_{\beta'}^{mk} a_{\delta'}^{kl} = \\ &= \frac{-2\pi i \sqrt{\alpha}}{6 \cdot 2\lambda_{vac}} \mathbf{E}_{\alpha}(m) \cdot \sum_{kl} 2 a_{\beta}^{kl} r_{\beta}^{mk} = \frac{-2\pi i \mathbf{E}(m)}{\lambda_{vac}} \sum_{kl} \frac{(a^{kl}, r^{mk})}{6} \end{aligned}$$

$$\mathbf{m}(m) = \frac{-2\pi i}{\lambda_{vac}} \mathbf{E}(m) \cdot \sigma^{(m)} = -\frac{i\omega}{c} \cdot \sigma^{(m)} \cdot \mathbf{E}(m) \quad \text{I B 35}$$

Uit deze herleiding en middeling blijkt dat het geïnduceerde magnetische moment een optisch actief deel bevat, dat bij de bepaling van de optische activiteit van het medium in rekening moet worden gebracht.

We willen hier er op wijzen dat uit vergelijking I A 40 volgt dat de macroscopische veldvergelijkingen worden bepaald door de gemiddelde rotatie van het magnetisch moment.

$$\begin{aligned} \overline{\text{rot } \mathbf{m}(m)} &= \text{rot} \left( \frac{-i\omega \sigma^{(m)}}{c} \mathbf{E}(m) \right) = \frac{-i\omega}{c} N \sigma^{(m)} \frac{1}{N dV} \sum_m \text{rot } \mathbf{E}(m) = \quad \text{I B 36} \\ &= \frac{-i\omega}{c} N \sigma^{(m)} \overline{\text{rot } \mathbf{E}(m)} \end{aligned}$$

en niet zoals gewoonlijk wordt gesteld door de rotatie van het gemiddelde magnetische moment. De oorzaak van deze vergissing is gelegen in de gebruikelijke definitie van de macroscopische materiaalvergelijkingen, met name:

$$\mathbf{B}(R,t) = \mathcal{H}(R,t) + 4\pi \mathbf{M}(R,t) \quad \mathbf{M}(R,t) = \overline{\mathbf{m}(m)}$$

Tenslotte moeten we nog de bijdrage van het moleculaire quadrupoolmoment tot de secundaire straling berekenen, waarvoor we gebruik maken van vergelijking I A 34.

$$(\mathbf{Z}^{(i,s)}(m))_{a=0} = -\text{div}(q) = \frac{(\dot{q})_s}{c} = \sum_k \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{e_a r_{a..}(r_{a..} s)}{2c} \right) \quad \text{I B 37}$$

We kunnen dit weer op dezelfde wijze herleiden:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{e_a r^h(t)}{c} = \frac{2\pi i}{\lambda_{vac}} \sum_{kl} (s^{kl} + a^{kl}) \mathbf{E}(R^m) \quad \text{I B 38}$$

$$\begin{aligned} \text{div}(q) &= \frac{2\pi i}{2\lambda_{vac}} \sum_{kl} \left( ((s^{kl} + a^{kl}) \mathbf{E}(R^m)) \cdot (r^{m..k}, s) + r^{m..k} \cdot ((s^{kl} + a^{kl}) \mathbf{E}(R^m), s) \right) = \\ &= \frac{\pi i}{\lambda_{vac}} \sum_{kl} \left( ((s^{kl}) \mathbf{E}(R^m)) \cdot (r^{m..k}, s) + r^{m..k} \cdot ((s^{kl}) \mathbf{E}(R^m), s) \right) + \quad \text{I B 39} \\ &+ \frac{\pi i}{\lambda_{vac}} \sum_{kl} \left( [a^{kl}, \mathbf{E}(R^m)] \cdot (r^{m..k}, s) + r^{m..k} \cdot [a^{kl}, \mathbf{E}(R^m), s] \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{kl} ((s^{kl}) \mathbf{E})(r^{\omega k}, \mathbf{s}) &= \sum_{kl} \sqrt{\alpha} s_{\alpha\beta}^{kl} \mathcal{E}_\beta r_{\beta'}^{\omega k} = \sqrt{\alpha} \cdot \sum_{kl} \mathcal{E}_\beta \cdot (\sqrt{\alpha\alpha'} \sqrt{\beta\beta'} \sqrt{\beta\beta'}) s_{\alpha'\beta'}^{kl} r_{\beta'}^{\omega k} = \\ &= \frac{\sqrt{\alpha} [\alpha\beta\beta'] \mathcal{E}_\beta s_\beta}{0} \sum_{kl} [\alpha'\beta'\beta'] (\alpha'\beta') s_{\alpha'\beta'}^{kl} r_{\beta'}^{\omega k} \equiv 0 \end{aligned} \quad \text{I B 40}$$

$$\begin{aligned} \sum_{kl} r^{\omega k} \cdot ((s^{kl}) \mathbf{E}, \mathbf{s}) &= \sqrt{\alpha} \cdot \sum_{kl} r_{\alpha'}^{\omega k} s_{\beta\beta'}^{kl} \mathcal{E}_\beta s_\beta \\ &= \sqrt{\alpha} \sum_{kl} \mathcal{E}_\beta s_\beta (\sqrt{\alpha\alpha'} \sqrt{\beta\beta'} \sqrt{\beta\beta'}) r_{\alpha'}^{\omega k} s_{\beta\beta'}^{kl} = \\ &= \frac{\sqrt{\alpha} [\alpha\beta\beta'] \mathcal{E}_\beta s_\beta}{0} \sum_{kl} [\alpha'\beta'\beta'] r_{\alpha'}^{\omega k} \cdot (\beta\beta') s_{\beta\beta'}^{kl} \equiv 0 \end{aligned} \quad \text{I B 41}$$

$$\begin{aligned} \text{div}(\mathbf{q}) &= \frac{\pi i}{\lambda_{\text{vec}}} \sum_{kl} ([a^{kl}, \mathbf{E}](r^{\omega k}, \mathbf{s}) + r^{\omega k} \cdot ([a^{kl}, \mathbf{E}], \mathbf{s})) \\ &= \sum_{kl} [a^{kl}, \mathbf{E}](r^k, \mathbf{s}) + r^{\omega k} \cdot ([a^{kl}, \mathbf{E}], \mathbf{s}) = \\ &= \sqrt{\alpha} \cdot \sum_{kl} (a_{\alpha\beta}^{kl} \mathcal{E}_\beta r_{\beta'}^{\omega k} s_\beta + r_{\alpha'}^{\omega k} a_{\beta\beta'}^{kl} \mathcal{E}_\beta s_\beta) = \\ &= \sqrt{\alpha} \cdot \sum_{kl} (a_{\alpha'\beta'}^{kl} r_{\beta'}^{\omega k} (\sqrt{\alpha\alpha'} \sqrt{\beta\beta'} \sqrt{\beta\beta'}) \mathcal{E}_\beta s_\beta + r_{\alpha'}^{\omega k} a_{\beta\beta'}^{kl} (\sqrt{\alpha\alpha'} \sqrt{\beta\beta'} \sqrt{\beta\beta'}) \mathcal{E}_\beta s_\beta) \\ &= \sqrt{\alpha} \cdot \sum_{kl} ([\alpha\beta\beta'] \mathcal{E}_\beta s_\beta [\alpha'\beta'\beta'] a_{\alpha'\beta'}^{kl} r_{\beta'}^{\omega k} + [\alpha\beta\beta'] s_\beta \mathcal{E}_\beta [\alpha'\beta'\beta'] r_{\alpha'}^{\omega k} a_{\beta\beta'}^{kl}) \cdot 1/6 \end{aligned} \quad \text{I B 42}$$

Aangezien de sommaties onafhankelijk uit zijn te voeren, kunnen we zonder meer de termen met gelijke factoren  $s_\beta \mathcal{E}_\beta$  combineren:

$$\begin{aligned} &\sum_{kl} ([a^{kl}, \mathbf{E}](r^{\omega k}, \mathbf{s}) + r^{\omega k} \cdot ([a^{kl}, \mathbf{E}], \mathbf{s})) = \\ &= \sqrt{\alpha} [\alpha\beta\beta'] \mathcal{E}_\beta s_\beta \sum_{kl} ([\alpha'\beta'\beta'] a_{\alpha'\beta'}^{kl} r_{\beta'}^{\omega k} - [\alpha'\beta'\beta'] r_{\alpha'}^{\omega k} a_{\beta\beta'}^{kl}) \end{aligned} \quad \text{I B 43}$$

Op dezelfde wijze combineren we nu termen met gelijke factoren  $a_{\alpha'\beta'}^{kl} r_{\beta'}^k$ :

$$\begin{aligned} &\sum_{kl} ([a^{kl}, \mathbf{E}](r^k, \mathbf{s}) + r^{\omega k} \cdot ([a^{kl}, \mathbf{E}], \mathbf{s})) = \\ &= \sqrt{\alpha} [\alpha\beta\beta'] \mathcal{E}_\beta s_\beta \sum_{kl} ([\alpha'\beta'\beta'] a_{\alpha'\beta'}^{kl} r_{\beta'}^{\omega k} - [\beta'\alpha'\beta'] a_{\alpha'\beta'}^{kl} r_{\beta'}^k) \end{aligned} \quad \text{I B 44}$$



Hieruit volgt:

$$\operatorname{div}(\mathbf{q}) = \frac{\pi l}{\delta \lambda} \sqrt{\alpha} [\alpha \beta \gamma] \epsilon_{\beta} s_{\gamma} \sum_{\alpha \beta \gamma} ([\alpha' \beta' \gamma'] - [\gamma' \alpha' \beta']) a_{\alpha' \beta' \gamma'}^{\text{hl}} \Gamma_{\gamma'}^{\text{roik}} \equiv 0 \quad \text{I B 45 a)}$$

$$\overline{\operatorname{div}(\mathbf{q}(m))} = 0 \quad \text{I B 45 b)}$$

Hieruit blijkt dus dat de bijdrage van het elektrische quadru-poolmoment tot de optische activiteit van het medium bij vrije orientatie van de moleculen verdwijnt.

De door Kooy toegepaste middelingsmethode is niet correct, omdat hij bij voorbaat een aantal termen zonder meer verwaarloost.

## I C

HET GEMIDDELD WERKENDE VELD  
EN ZIJN VARIATIE

We keren nu terug tot vergelijking I A 25,

$$\mathbf{E}(m) = \mathbf{E}^{(0)}(m) + \sum_{\substack{m' \\ m' \neq m}}^N \text{rot}^2 \mathbf{Z}'(m') \quad N = N.V \quad \text{I C 1}$$

waarvoor we kunnen schrijven:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(m) &= \mathbf{E}^{(0)}(m) + \sum_m' \text{rot}^2 \left( (\mathbf{p}(m') + \dots) \cdot U(R^m, R^{m'}) \right) = \quad \text{I C 2} \\ &= \mathbf{E}^{(0)}(m) + \sum_m' F(m, m') \cdot (\mathbf{p}(m') + \dots) \end{aligned}$$

De ruimtelijke afgeleiden van het werkende veld, welke belangrijk zijn voor de bepaling van  $\mathbf{p}(m)$  en  $\text{rot } \mathbf{m}(m)$ , zie vergelijking I B 26. en I B 35, worden gegeven door de uitdrukking:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_\alpha(m)}{\partial R_\beta} = \mathcal{E}_{\alpha\beta}(m) = \mathcal{E}_{\alpha\beta}^{(0)}(m) + \sum_{\substack{m' \\ m' \neq m}}^N \frac{\partial}{\partial R_\beta} (F(m, m') \cdot (\mathbf{p}(m') + \dots)) \quad \text{I C 3}$$

Een exacte berekening van  $\mathbf{E}(m)$ ,  $m = 1, 2, 3, \dots, N$ , is evenals een experimentele bepaling, in het algemeen onmogelijk. Het is daarom wenselijk en noodzakelijk, eenduidig bepaalde middelwaarden in te voeren, welke voor meting toegankelijk zijn en tevens in principe exact berekend kunnen worden. De definities van dergelijke middelwaarden kunnen ogenschijnlijk nogal uiteenlopen, maar zijn in wezen steeds dezelfde. We houden ons aan de definitie van de moleculaire gemiddelden, middel-

waarden van de tweede soort (12), zoals gegeven door vergelijking 1 B 1. Alhoewel het bestaan van dergelijke middelwaarden niet exact te bewijzen is, is het bestaan ervan alleszins aanvaardbaar:

$$\overline{\mathcal{E}(m)} = \frac{1}{Ndv} \sum_m \mathcal{E}(m) = \mathcal{E}'(R,t) \quad \text{I C 4}$$

De berekening van deze middelwaarde is echter niet zonder meer mogelijk. We kunnen vergelijking 1 C 2 in een reeks ontwikkelen welke de volgende algemene gedaante heeft:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(m) = & \mathcal{E}^{(0)}(m) + \sum_{\substack{m' \neq m \\ m'' \neq m'}} F(m, m') \cdot (\sigma(m') \cdot \mathcal{E}^{(1)}(m') + \sum_{\substack{m'' \neq m' \\ m''' \neq m'}} F(m', m'') \cdot (\sigma(m'') \cdot \\ & \mathcal{E}^{(2)}(m'') + \dots)) = \mathcal{E}^{(0)}(m) + \sum_{\substack{m' \neq m \\ m'' \neq m}} F(m, m') \cdot \sigma(m') \cdot \mathcal{E}^{(1)}(m') + \\ & + \sum_{\substack{m', m'' \neq m \\ m', m'' \neq m}} F(m, m') \sigma(m') F(m', m'') \mathcal{E}^{(2)}(m'') + \dots = \mathcal{E}^{(0)}(m) + \mathcal{E}^{(1)}(m) + \mathcal{E}^{(2)}(m) \end{aligned} \quad \text{I C 5}$$

De factoren in de termen van deze reeksontwikkeling zijn met elkaar gecorreleerd, zodat het niet is toegestaan de middeling onafhankelijk uit te voeren over aparte factoren:

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{E}(m)} = & \mathcal{E}^{(0)}(m) + \overline{F(m, m') \cdot p(m')} = \mathcal{E}^{(0)}(m) + \overline{F(m, m')} \cdot \overline{p(m')} + \\ & + \overline{F(m, m') \cdot (p(m') - \overline{p(m')})} \neq \mathcal{E}^{(0)}(m) + \overline{F(m, m')} \cdot \overline{p(m')} \end{aligned} \quad \text{I C 6}$$

(de termen waarbij de laatste factor bepaald wordt door  $m'', m''', \dots = m$  bepalen het reactieveld.)

De genoemde correlatie bestaat hierin dat het geïnduceerde moment  $p(m)$  steeds afhankelijk is van zijn momentele positie ten opzichte van de omringende moleculen. Een translatie  $\Delta R^m$  (of  $\Delta R^{m'}$ ) van  $m$  (of  $m'$ ) ten opzichte van  $R^{m''}$  (of  $R^{m''}$ ) heeft een kleine verandering van  $p(m)$  tot gevolg en ook een van de invloed die  $p(m)$  uitoefent op zijn omgeving. Deze fluctuaties van de geïnduceerde momenten, veroorzaakt door microscopische dichtheidsfluctuaties, kunnen we terugbrengen tot fluctuaties van  $\mathcal{E}(m)$  en  $\sigma(m)$ . De fluctuaties van  $\sigma(m)$  blijken in eerste benadering echter verwaarloosbaar te zijn (28). Macroscopische dichtheidsfluctuaties, die de macroscopische lichtverstrooiing, zijdelingse verstrooiing, enz. veroorzaken, laten we buiten beschouwing.

Verwaarlozen we in vergelijking I C 6 de correlatietermen, dan voert deze tot de Clausius-Mosotti of Lorentz-Lorentz vergelijking, waaruit weer volgt:

$$\mathbf{E}'(R,t) = \overline{\mathbf{E}(m)} = \frac{n^2+2}{3} \mathbf{E}(R,t) \quad \text{I C 7}$$

waarin  $\mathbf{E}(R,t)$  het macroscopische veld is. De grootte  $n$  is hierbij ingevoerd als een onbekende parameter, welke de invloed van het medium op de lichtvoortplanting bepaalt, (in het algemeen als een parameter welke karakteristiek is voor de polarisatie van het medium), en die in eerste benadering bepaald wordt door de polariseerbaarheidstensor van de tweede orde. Deze blijkt identiek te zijn met de brekingsindex van het medium. Voor het berekenen van de correlatie-termen is het noodzakelijk om moleculaire distributie-functies in te voeren. We zullen deze hier niet bespreken, maar volstaan met een verwijzing naar Ivon (36), Kirkwood (14), e. a. Het uiteindelijke resultaat van vergelijking I C 6 is dan een reeksontwikkeling van de Clausius-Mosotti vergelijking. Het werkende veld kan dan op een dergelijke wijze ontwikkeld worden. Wij zullen echter eenvoudigheidshalve aannemen dat het werkende veld voor apolaire media, bepaald volgens Onsager-Böttcher, een goede benadering is voor de exacte oplossing van vergelijking I C 6. zodat dan geldt (5):

$$\mathbf{E}'(R,t) = \overline{\mathbf{E}(m)} = \frac{3n^2}{2n^2+1} \cdot \frac{1}{1-t\sigma} \cdot \mathbf{E}(R,t) \quad \text{I C 8}$$

Deze veronderstelling is gebaseerd op de berekeningen van Kirkwood, die de correlatietermen in eerste en tweede benadering heeft berekend. Deze gebruikte in plaats van volumegemiddelden, tijdgemiddelden, maar tussen dezen bestaat geen wezenlijk verschil (34, 27). Bij de ontwikkeling van het door Kirkwood berekende werkende veld in een machtreeks naar  $P/V$  blijkt dat deze reeksontwikkeling in de eerste en belangrijkste termen identiek is met de analoge reeksontwikkeling van het inwendige veld van Onsager-Böttcher (5).

Het is in dit verband van belang de aandacht te vestigen op een door Fuller-Brown (10), in het kader van zijn theorie gegeven analyse van de verschillende werkmethode, die hebben geleid tot een correctie van de Lorentz-formule voor het inwendige veld en van de hierbij gemaakte benaderingen. Fuller-Brown geeft een statistische beschrijving van het dielectrisch gedrag van een niet polair, vloeibaar medium, dat is opgebouwd uit bolvormige, isotrope moleculen. De basis voor zijn

berekeningen vormt een radiale distributie-functie  $\varrho(r)$ , welke een maat is voor de moleculaire dichtheid op een afstand  $r$  van het centrale molecuul, straal  $a$ , dat van deze dichtheidsbepaling is uitgesloten; het gebruik van de discontinue functie  $\varrho_0(r)$  bepaald door:  $\varrho_0(r) = 0 \quad r < a$ ,  $\varrho_0(r) = 1 \quad r > a$ , is in dit verband onjuist. Bovendien gebruikt hij ter bepaling van het gemiddelde moleculaire moment een eigen middelings-methode, die afwijkt van de gebruikelijke werkwijze, bestaande uit het toepassen van successievelijke benaderingen, gevolgd door een middeling over alle configuraties (zie o. a. Hoek, Kirkwood, Rosenfeld). We zullen hier niet verder op ingaan, maar volstaan met de conclusie van Fuller-Brown, dat het Onsager-Böttcherveld, ondanks enkele in zijn theorie minder juiste benaderingen, toch tot zeer goede resultaten leidt.

Hij verklaart dit door een wederzijdse eliminatie van onjuiste grootheden en een goede keus van in zijn reeksontwikkeling  $\frac{\xi + 2}{\xi - 1}$  optredende constanten.

Daarnaast heeft het Onsager-Böttcher veld het grote voordeel dat het een gesloten uitdrukking vormt.

Het verschil tussen de Onsager- en Böttcher formulering is gelegen in verschillende definities van de holte-straal  $a$ ;  $a(\text{Ons.})$  wordt bepaald door:  $\frac{4\pi}{3} a^3 \cdot N = 1$ , terwijl  $a(\text{Bött.})$  bepaald wordt door het werkelijke moleculaire volume.

We bepalen nu de middelwaarde van vergelijking I C 3 ;

$$\begin{aligned} \overline{\epsilon_{\alpha\beta}(m)} &= \overline{\epsilon_{\alpha\beta}^{(m)}(m)} + \sum_{m' \neq m} \overline{\frac{\partial}{\partial R_\beta} (F(m, m'), p(m'))}_\alpha = \\ &= \frac{1}{NdV} \sum_m^{dv(R)} \epsilon_{\alpha\beta}(m) \end{aligned} \quad \text{I C 9}$$

Het is noodzakelijk om deze vergelijking apart uit te schrijven, omdat:

$$\overline{\epsilon_{\alpha\beta}(m)} \neq \frac{\partial}{\partial R_\beta} \overline{\epsilon_\alpha(R)} \quad \text{I C 10}$$

De afgeleide,  $\overline{\epsilon_{\alpha\beta}(m)}$ , bepaalt de variatie van  $\epsilon$  binnen de moleculaire ruimte, begrensd door  $s(m)$ . De verandering van de coördinaten  $R$  is tot deze ruimte begrensd, want  $s(m)$  is invariant bij een verandering van  $R$ . We kunnen deze afgeleide een moleculaire of microscopische afgeleide noemen.

De afgeleide  $\frac{\delta \overline{\epsilon_{\alpha}(m)}}{\delta R_{\alpha}}$ , bepaalt de verandering van het gemiddeld werkende veld van punt tot punt, waarbij de translatie van R zich mag uitstrekken over het gehele medium. Verstaan we onder  $\epsilon_{\alpha}(R)$  de veldsterkte in een molecuul  $m(R)$ , dat verbonden is aan het punt R, dan houdt een verandering van R een translatie van  $m(R)$  in. Deze afgeleide kunnen we nu in tegenstelling tot de vorige een macroscopische afgeleide noemen.

Zoals is gebleken zijn de afgeleiden van het werkende veld voor de beschrijving van de optische rotatie slechts van belang in de vorm van de rotatie van het werkende veld.

Door een uitvoerige, expliciete berekening heeft Hoek aangetoond dat in het kader van het Lorentzveld de gemiddelde rotatie van het werkende veld gegeven wordt door  $\frac{4\pi N\sigma}{n^2-1} \text{rot} \overline{\mathbf{E}(m)}$  en dus inderdaad niet gelijk is aan de rotatie van het gemiddelde veld (12).

Het is echter zeer eenvoudig dit probleem een veel algemener oplossing te geven, waarbij het in het geheel niet nodig is om het werkende veld nader te definiëren, te berekenen of te beperken. We kunnen immers stellen dat de gemiddelde rotatie van het werkende veld gelijk is aan de negatieve tijdafgeleide van het gemiddeld werkende magnetische veld, dat voor magnetisch normale dielectrica nagenoeg exact gelijk is aan de macroscopische magnetische veldsterkte. Hieruit volgt weer dat de gemiddelde rotatie van het werkende veld in dezelfde benadering gelijk is aan de rotatie van het macroscopische elektrische veld.

$$\overline{\text{rot} \mathbf{E}(m)} = -\frac{1}{c} \frac{\delta}{\delta t} \overline{\mathbf{B}(m)} = -\frac{1}{c} \frac{\delta}{\delta t} \mathbf{B}(R,t) = \text{rot} \mathbf{E}(R,t) \quad \text{I C 11}$$

Voordat we met de resultaten van vergelijking I C 8 en I C 11 verder gaan, zullen we eerst nog een korte beschouwing wijden aan de door Hoek gegeven fenomenologische beschrijving van de natuurlijke optische activiteit van een isotroop medium (12). Zijn werk is gebaseerd op de door Darwin (8) gebruikte methode voor de beschrijving van de optische eigenschappen en optische constanten van een willekeurig medium. Het werk van Darwin is vooral van belang door het gebruik van de tensorrotatie en de uitvoerige bespreking van de polariseerbaarheidstensor en de daarmee in verband staande transformatie- en symmetrie-eigenschappen.

Hieruit blijkt ondermeer dat de magneto-optische activiteit,

die in deel II behandeld zal worden, beschreven wordt door de polariseerbaarheidstensor van de tweede orde,

$$\sigma_{\alpha\beta} = \overline{\sigma_{\alpha'\beta'}}(\psi_m) = \sigma(\alpha\beta) + i\tau \cdot [\alpha\beta\delta] \mathcal{H}_\tau \quad \text{I C 12}$$

en dus onafhankelijk is van de variatie van de lichtvector.

Het uitgangspunt van Darwin en Hoek wordt gevormd door vergelijking I A 25.

$$e(R) = e^{(0)}(R) + \sum' rot_a^2 p(R') \cdot U(R, R') \quad \text{I C 13}$$

Naast de door Darwin ingevoerde ontwikkeling van  $U(R, R')$  naar  $U(R, R^m)$  en zijn ruimtelijke afgeleiden, heeft Hoek een analoge reeksontwikkeling van de factoren  $e(R')$  ingevoerd:  $e_\alpha(R') =$

$$= e_\alpha(R^m) + e_{\alpha\beta}(R^m) \cdot (R'_\beta - R^m_\beta)$$

Het argument hiervoor is dat, waar  $e(R')$  onbekend is, door  $e(R^m)$

en zijn afgeleiden de veldsterkte in ieder punt van het molecuul bepaald is. Voor de volledige oplossing van vergelijking I C 13 is het noodzakelijk om deze afgeleiden te kennen, zodat naast vergelijking I C 13 nu nog een aparte vergelijking voor deze afgeleiden optreedt, welke bepaald wordt door de differentiatie van vergelijking I C 13. Door van deze vergelijkingen de middelenwaarden te nemen, hetgeen gebeurt met behulp van de moleculaire gemiddelden, zie vergelijking I B 1 en I C 4, wordt deze werkwijze gerechtvaardigd en is het mogelijk om van de sommaties over te gaan op integraties.

Tegen de door Hoek gevolgde methode ter verkrijging van zijn integraalvergelijkingen, zijn enkele bezwaren aan te voeren welke als volgt geformuleerd kunnen worden. Het middelingsproces wordt nergens exact, dat wil zeggen stap voor stap uitgevoerd, maar de verschillende resultaten worden met iets te veel woorden aaneengepast, met het kennelijke doel iedere bestaande correlatie tussen het dipoolmoment van een molecuul en zijn positie relatief ten opzichte van zijn naburen weg te werken. Hij voert een aparte middeling uit over twee gebieden, waarvan het eerste ter grootte van  $\frac{4\pi}{3} \lambda^3$  het centrale molecuul bevat en het tweede gebied dit eerste omsluit tot aan het begrenzingsoppervlak. Dit is echter zinloos omdat het middelingsproces in beide gebieden in wezen op dezelfde wijze wordt uitgevoerd; namelijk in aparte middeling over afzonderlijke factoren. Alleen

de opeenvolging van de onafhankelijk uitgevoerde middelingen, die dan overigens onbelangrijk is, verschilt.

Alhoewel het bewijs van de moleculaire gemiddelden zoals gedefinieerd door vergelijking I C 5 beslist niet exact is en ons inziens ook niet kan zijn, blijkt uit de door Hoek gevolgde procedure wel, dat het bestaan van deze volume gemiddelden alleszins logisch en aanvaardbaar is.

De wijze waarop tenslotte de integraalvergelijkingen in afhankelijkheid van elkaar opgelost worden, zullen we hier niet bespreken; dit is nu niet belangrijk en vereist bovendien vrij veel rekenwerk, dat niet met enkele woorden is af te doen. (12, 33). Wel willen we er op wijzen dat bij deze berekeningen geen expliciet gebruik gemaakt wordt van de Maxwell-vergelijkingen, maar dat deze impliciet worden gebruikt door aan te nemen dat

$\xi_a$  en  $\xi_{a\beta}$  voldoen aan de golfvergelijking van het medium,  $(\nabla^2 + n^2 k^2) \xi_a \cdot \xi_{a\beta} = 0$ , waarin  $n$  vooralsnog een onbekende grootheid is die alleen bepaald wordt door deze vergelijking.

Het resultaat is uiteindelijk een betrekking tussen de componenten van  $\xi'$  in afhankelijkheid van  $n$  en de componenten van  $\sigma$  waaruit  $n$  en  $\xi$  in afhankelijkheid van elkaar opgelost kunnen worden.

Voor  $n$  vinden we twee oplossingen,  $n_{rc}$  en  $n_{lc}$  met de bijbehorende oplossingen  $\xi_{rc}$  respectievelijk  $\xi_{lc}$ , waaruit de draaiing van het polarisatievlak, bepaald door  $n_{lc} - n_{rc}$ , in afhankelijkheid van  $n = \sqrt{n_{rc} \cdot n_{lc}}$  en  $\sigma$  berekend kan worden. Op basis van het Lorentzveld is de door Hoek bepaalde uitdrukking voor de draaiing juist, alhoewel zijn methode tamelijk onoverzichtelijk en nodeloos omslachtig is.



ID

BEPALING VAN DE ROTATIE VAN HET  
POLARISATIEVLAK

Uit vergelijking I A 43 volgt:

$$\text{rot}^2 \mathbf{E}(R,t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \text{rot} \mathbf{B}(R,t) \quad \text{I D 1}$$

Eliminatie van rot  $\mathbf{B}(R,t)$  uit vergelijking I A 40 en I D 1 heeft tot resultaat:

$$\begin{aligned} \text{rot}^2 \mathbf{E}(R,t) = & -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left( \mathbf{E}(R,t) + 4\pi \overline{(\mathbf{p}(m))} - \overline{\text{div } \mathbf{q}(m)} \right) - \\ & - \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} \overline{\text{rot } \mathbf{m}(m)} \end{aligned} \quad \text{I D 2}$$

Door deze vergelijkingen wordt de lichtvoortplanting in het medium bepaald. We substitueren hierin de uitdrukkingen I B 28 en I B 36.

$$\begin{aligned} \text{rot}^2 \mathbf{E}(R,t) = & -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left( \mathbf{E}(R,t) + 4\pi N\sigma \overline{\mathbf{E}(m)} - 4\pi N\sigma^{00} \overline{\text{rot } \mathbf{E}(m)} \right) + \\ & + \frac{4\pi i\omega}{c^2} N\sigma^{00} \frac{\partial}{\partial t} \overline{\text{rot } \mathbf{E}(m)} \end{aligned} \quad \text{I D 3}$$

Vervolgens maken we gebruik van de vergelijkingen I C 7 of I C 8 en I C 11, zodat dan geldt:

$$\text{rot}^2 \mathbf{E}(R,t) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left( \mathbf{E}(R,t) + 4\pi N\sigma \mathbf{E}'(R,t) - 4\pi N\sigma^{00} \text{rot } \mathbf{E}(R,t) \right) +$$

$$+ \frac{4\pi i \omega}{c^2} N \sigma^m \frac{\delta}{\delta t} \operatorname{rot} \mathbf{E}(R, t) \quad \text{I D 4}$$

Zoals reeds is vermeld mogen we stellen dat de algemene gedaante van  $\mathbf{E}(R, t)$  wordt bepaald door de volgende vergelijking:

$$\mathbf{E}(R, t) = \operatorname{Re} \mathbf{E} e^{2\pi i(\nu t - \sigma_\lambda \cdot \mathbf{R})} \equiv \mathbf{E} e^{2\pi i(\nu t - \sigma_\lambda \cdot \mathbf{R})} = \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{E}(R, t) \quad \text{I D 5}$$

waarin:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{V}_e, \quad \sigma_\lambda \cdot \mathbf{R} = \frac{(\mathbf{s}, \mathbf{R})}{\lambda}, \quad (\mathbf{s}, \mathbf{V}_e) = 0 \quad \text{I D 6}$$

Dit is de vergelijking voor een vlakke golf die zich voortplant langs de  $s$ -as. Slechts als  $\mathbf{V}_e$  reëel is, is deze golf lineair gepolariseerd.

Is  $\mathbf{V}_e$  een complexe vector,  $\mathbf{V}_e = \mathbf{V}_1 \pm i\mathbf{V}_2$ , dan is  $\mathbf{E}(R, t)$  in het algemeen elliptisch gepolariseerd. In het speciale geval dat  $\mathbf{V}_1$  en  $\mathbf{V}_2$  in absolute zin even groot zijn en loodrecht op elkaar staan, is  $\mathbf{E}(R, t)$  circulair gepolariseerd, waarbij geldt:

$\mathbf{E}(R, t)$  is rechts-, respectievelijk links-circulair gepolariseerd om de voortplantingsrichting,  $+\mathbf{s}$ , als  $[\mathbf{V}_e, \mathbf{s}] = -i\mathbf{V}_e$ , respectievelijk  $+i\mathbf{V}_e$  (rechts-circulair om  $\mathbf{s} \curvearrowright$  positieve rotatie om  $\mathbf{s}$ ; zie fig. I D 1).

Schrijven we nu:

$$\mathbf{E}(R, t) = \mathcal{E}_x(R, t) \cdot \mathbf{V}_x + \mathcal{E}_y(R, t) \cdot \mathbf{V}_y \quad \text{I D 7}$$

waarbij  $\mathbf{s} \equiv +\mathbf{V}_z$ , dan volgt uit het voorgaande:

$$\mathcal{E}_x(R, t) = \mathbf{E}(R, t)_{x_c} \quad \text{respectievelijk} \quad \mathbf{E}(R, t)_{x_c} \quad \text{I D 8 a)}$$

$$\text{als} \quad \mathcal{E}_y(R, t) = -i\mathcal{E}_x(R, t) \quad \text{respectievelijk} \quad +i\mathcal{E}_x(R, t) \quad \text{I D 8 b)}$$

$$\text{waarbij} \quad \mathcal{E}_x(R, t) = \mathcal{E}(R, t)$$

Uit vergelijking I D 4 en I D 5 volgt nu:

$$[\sigma_\lambda, [\sigma_\lambda, \mathbf{E}(R, t)]] = -\left(\frac{2\pi i \nu}{c}\right)^2 \cdot (\mathbf{E}(R, t) + 4\pi N \sigma \mathbf{E}''(R, t) - 4\pi N \sigma'' \mathbf{E}(R, t))$$

$$\cdot (-2\pi i) [\sigma_{\lambda} \cdot \mathbf{E}(R, t)] + \left( \frac{2\pi i \sqrt{v}}{c} \right)^2 \cdot 4\pi N \sigma^{(0)} (-2\pi i) [\sigma_{\lambda} \cdot \mathbf{E}(R, t)] \quad \text{I D 9}$$

of, omdat  $(\sigma_{\lambda} \cdot \mathbf{E}(R, t)) = 0$  en  $(\sigma_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda}) = \frac{n^2}{\lambda_{vac}^2} = \frac{n^2 \sqrt{v}^2}{c^2}$ ;

$$n^2 \cdot \mathbf{E}(R, t) = \mathbf{E}(R, t) + 4\pi N \sigma \mathbf{E}'(R, t) + 4\pi N \sigma^{(0)} \left( \frac{2\pi i}{\lambda_{vac}} \right) 2n [\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}(R, t)], \quad \text{I D 10}$$

waarin  $n$  de nog onbekende brekingsindex is, Voor  $\mathbf{E}'(R, t)$  substitueren we nu vergelijking I C 7. (het inwendige veld volgens Lorentz).

$$n^2 \cdot \mathbf{E}(R, t) = \mathbf{E}(R, t) + 4\pi N \sigma \cdot \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \mathbf{E}(R, t) + 4\pi N \sigma^{(0)} \cdot \frac{2\pi i}{\lambda_{vac}} 2n [\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}(R, t)] \quad \text{I D 11}$$

Hieruit volgt dat slechts voor  $\sigma^{(0)} = 0$ ,  $\mathbf{E}(R, t)$  lineair gepolariseerd kan zijn. Substitutie van de algemene oplossing voor  $\mathbf{E}(R, t)$ , vergelijking I D 5, waarbij  $\mathbf{s} = \sqrt{v}$ , leidt tot de volgende betrekkingen:

$$\left( n^2 - 1 - 4\pi N \sigma \frac{n^2 + 2}{3} \right) \cdot \mathcal{E}_x(R, t) + 4\pi N \sigma^{(0)} \frac{2\pi i}{\lambda_{vac}} 2n \cdot \mathcal{E}_y(R, t) = 0, \quad \text{I D 12 a)}$$

$$- 4\pi N \sigma^{(0)} \frac{2\pi i}{\lambda_{vac}} 2n \cdot \mathcal{E}_x(R, t) + \left( n^2 - 1 - 4\pi N \sigma \frac{n^2 + 2}{3} \right) \cdot \mathcal{E}_y(R, t) = 0, \quad \text{I D 12 b)}$$

De enige zinvolle oplossing hiervan verkrijgen we door de determinant van de coëfficiënten van  $\mathcal{E}_y(R, t)$  en  $\mathcal{E}_x(R, t)$  gelijk aan nul te stellen. Deze determinant-vergelijking heeft de volgende oplossingen:

$$\frac{4\pi N \sigma}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} - 1 = \pm \frac{2n}{n^2 - 1} \frac{2\pi \sigma^{(0)}}{\lambda_{vac}} 4\pi N, \quad \begin{array}{l} \text{I D 13 a)} \\ \text{I D 13 b)} \end{array}$$

hetgeen bij substitutie van deze in vergelijking I D 12 tot de volgende bijbehorende betrekkingen voert:

$$\mathcal{E}_y(R, t) = -1 \mathcal{E}_x(R, t), \quad \mathbf{E}(R, t) = \mathbf{E}(R, t)_{ac} \quad v_{ac} = c/n_{ac} \quad \text{I D 14 a)}$$

$$\mathcal{E}_y(R, t) = +1 \mathcal{E}_x(R, t), \quad \mathbf{E}(R, t) = \mathbf{E}(R, t)_{cc} \quad v_{cc} = c/n_{cc} \quad \text{I D 14 b)}$$

Door het medium planten zich dus twee circulair-gepolariseerde golven voort, die ieder een aparte phasesnelheid hebben:

$$v_{ac} = c/n_{ac} \quad v_{cc} = c/n_{cc} \quad \text{I D 15}$$

$n_{ac}$ , respectievelijk  $n_{cc}$ , is de oplossing van vergelijking I D 13 a), respectievelijk vergelijking I D 13 b).

Substitueren we in vergelijking I D 10 voor  $\mathcal{E}(R,t)$  vergelijking I C 8, (het inwendige veld volgens Onsager-Böttcher) dan vinden we:

$$n^2 \mathcal{E}(R,t) = \quad \text{I D 16}$$

$$= \mathcal{E}(R,t) + 4\pi N \sigma \frac{3n^2}{2n^2+1} \frac{1}{1-f\sigma} \mathcal{E}(R,t) + 4\pi N \sigma^m \frac{2\pi i}{\lambda_{vac}} 2n [s. \mathcal{E}(R,t)]$$

De oplossingen van deze vergelijking kunnen op dezelfde wijze bepaald worden. We vinden dan:

$$\frac{4\pi N \sigma 3n^2}{(1-f\sigma)(n^2-1)(2n+1)} - 1 = \pm \frac{2n}{n^2-1} \frac{2\pi \sigma^m}{\lambda_{vac}} \cdot 4\pi N \quad \text{I D 17 a)}$$

$$\text{I D 17 b)}$$

met de bijbehorende betrekkingen:

$$\mathcal{E}_v(R,t) = -i \mathcal{E}_s(R,t), \quad \mathcal{E}(R,t) = \mathcal{E}(R,t)_{ac} \quad \text{I D 18 a)}$$

$$\mathcal{E}_v(R,t) = +i \mathcal{E}_s(R,t), \quad \mathcal{E}(R,t) = \mathcal{E}(R,t)_{cc} \quad \text{I D 18 b)}$$

We zullen  $n_{ac}$  en  $n_{cc}$  niet expliciet oplossen, daar alleen hun verschil van belang is. Uit vergelijking I D 13 a) en I D 13 b) volgt:

$$\frac{4\pi N \sigma}{3} \left( \frac{n_{cc}^2+2}{n_{cc}^2-1} - \frac{n_{ac}^2+2}{n_{ac}^2-1} \right) = -4 \cdot 4\pi N \cdot \frac{2\pi \sigma^m}{\lambda_{vac}} \cdot \left( \frac{n_{cc}}{n_{cc}^2-1} + \frac{n_{ac}}{n_{ac}^2-1} \right) \quad \text{I D 19}$$

waaruit  $(n_{cc} - n_{ac})$  opgelost kan worden. We vinden:

$$(n_{cc} - n_{ac}) = 4\pi N \cdot 2 \frac{2\pi \sigma^m}{\lambda_{vac}} \cdot \frac{n^2+2}{3}, \quad \text{I D 20}$$

waarin  $n = \sqrt{n_{ac} \cdot n_{cc}} = \frac{1}{2} (n_{ac} + n_{cc}) = \epsilon$

Uit het verschil van vergelijking I D 17 a) en I D 17 b),

$$12\pi N\sigma \frac{n_{ic}^2}{(1-f_{ic}\sigma)(n_{ic}^2-1)(2n_{ic}^2+1)} \frac{n_{oc}^2}{(1-f_{oc})(n_{oc}^2-1)(2n_{oc}^2+1)} =$$

$$= -4 \cdot 4\pi N \cdot \frac{2\pi\sigma^{00}}{\lambda_{vac}} \left( \frac{n_{ic}}{(n_{ic}^2-1)} + \frac{n_{oc}}{(n_{oc}^2-1)} \right) \quad \text{I D 21}$$

volgt:

$$(n_{ic} - n_{oc}) = 4\pi N \cdot 2 \frac{2\pi\sigma^{00}}{\lambda_{vac}} \left( \frac{2n^4 + n^2}{2n^4 + 1} \cdot \frac{1 - f\sigma}{1 - \frac{\sigma}{d^2} \frac{2n^4 - 2}{2n^4 + 1}} \right) \quad \text{I D 22}$$

De trillingsrichting van de lineair gepolariseerde golf wordt op ieder moment  $t$ , in ieder punt  $z$  bepaald door het faseverschil tussen de rechts- en links circular gepolariseerde golf in het punt  $(z, t)$ . Aangezien de hoeksnelheid voor beide golven gelijk is en niet verandert, is het faseverschil in afhankelijkheid van  $t$  identiek nul en de tijdmeting onbelangrijk. Het faseverschil in afhankelijkheid van  $z$  wordt gegeven door: (zie vergelijking I D 5)

$$\Delta\varphi(z) = \varphi_{oc}(z) - \varphi_{ic}(z) = \frac{-2\pi n_{oc} z}{\lambda_{vac}} - \frac{-2\pi n_{ic} z}{\lambda_{vac}} =$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda_{vac}} (n_{ic} - n_{oc}) z \quad \text{I D 23}$$

Ten opzichte van de trillingstoestand in het punt,  $z = 0$ , is het polarisatievlak van de lineaire trilling in het punt  $z$  gedraaid over een hoek  $\varphi(z)$ , (te meten van de  $+x$ -as naar de  $+y$ -as, dus in de richting van de rechtscirculaire golf), welke bepaald wordt door:

$$\varphi(z) = 1/2 (\Delta\varphi(z) - \Delta\varphi(z=0)) = 1/2 \Delta\varphi(z) = \frac{\pi}{\lambda_{vac}} (n_{ic} - n_{oc}) z, \quad \text{I D 24}$$

De draaiing van het polarisatievlak is een lineaire functie van de afgelegde afstand,  $z$ , zodat de draaiing per eenheid van lengte, uitgedrukt in radialen per cm, gegeven wordt door:

$$\varphi = \frac{\varphi(z)}{z} = \frac{\pi}{\lambda_{vac}} (n_{ic} - n_{oc}) \quad (\text{positieve draaiing om } s) \quad \text{I D 25}$$

Voor de waarnemer, die tegen de lichtstraal in kijkt, komt een positieve draaiing (draaiing met de wijzers van de klok mee),

overeen met een negatieve draaiing om  $s$  (rotatiezin van de linkscirculaire golf). Gewoonlijk wordt de rotatie in deze zin, welke dan bepaald wordt door,  $\varphi' = -\varphi$ , positief genoemd.

$$\varphi' = -\varphi = \frac{\pi}{\lambda_{vac}} (n_{ac} - n_{lc}) \quad (\text{draaiing met de wijzers van de klok mee})$$

I D 26

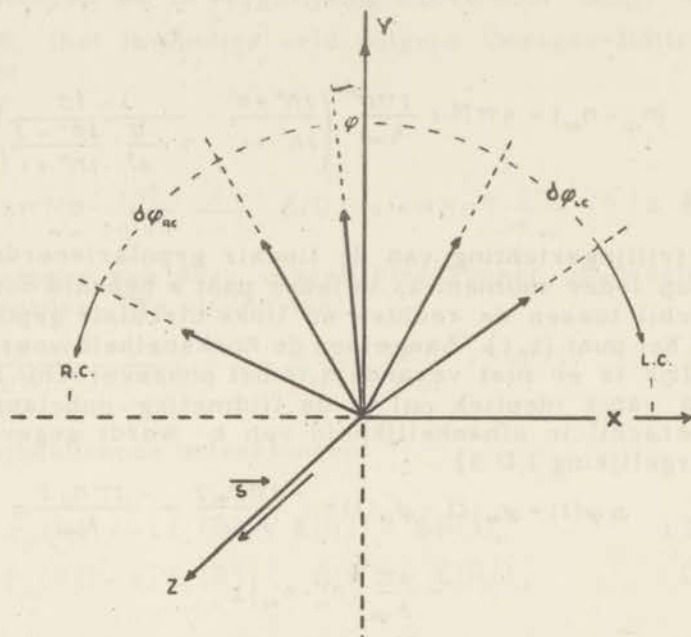


fig. I D 1

Ten aanzien van het teken van de rotatie van het polarisatievlak in afhankelijkheid van  $(n_{lc} - n_{ac})$  bestaan er in de literatuur tegenstrijdige en dikwijls zeer onduidelijke definities:

$$\varphi = \left( \frac{2\pi}{\lambda_{vac}} \right) (n_{lc} - n_{ac}) \quad \varphi = \left( \frac{\pi}{\lambda_{vac}} \right) (n_{ac} - n_{lc}) \quad \text{I D 27}$$

De oorzaak hiervan is dat sommige auteurs de phase in afhankelijkheid van  $z$  definiëren door  $+2\pi\sigma_\lambda z$ , terwijl deze bij een positieve tijdafhangelijkheid, bepaald wordt door  $-2\pi\sigma_\lambda z$ . Bovendien worden in het algemeen de rotatiezin van de rechts- respectievelijk links circulaire golf en die van de draaiing van het polarisatievlak onvoldoende gedefinieerd, hetgeen verwar-

rend werkt. In het algemeen kunnen we stellen dat het polarisatievlak wordt gedraaid in de richting van die circulaire golf, die de grootste phasesnelheid (kleinste brekingsindex) heeft.

De wijze waarop Kooy  $\varphi$  bepaalt als functie van  $g$  en Looyenga dit doet als functie van  $\delta$  is in principe onjuist omdat  $g$  en  $\delta$  voor  $\epsilon_{cc}$  en  $\epsilon_{cc}$  verschillende waarden hebben.

De draaiing van het polarisatievlak wordt op basis van het Lorentz-veld bepaald door vergelijking I D 20 en I D 25, waaruit volgt:

$$\varphi = \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{vac}} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \cdot 2 \frac{2\pi\sigma^{(0)}}{\lambda_{vac}} = \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{vac}} \cdot g(n) \cdot 2 \frac{2\pi\sigma^{(0)}}{\lambda_{vac}} \quad \text{I D 28}$$

Door gebruik te maken van vergelijking I D 22, welke is afgeleid op basis van het Onsager-Böttcher veld, vinden we dat  $\varphi$  dan gegeven wordt door:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{vac}} \left( \frac{2n^4 + n^2}{2n^4 + 1} \cdot \frac{1 - f\sigma}{1 - \frac{\sigma}{d^3} \frac{2n^4 - 2}{2n^4 + 1}} \right) \cdot 2 \frac{2\pi\sigma^{(0)}}{\lambda_{vac}} = \\ &= \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{vac}} g(n) \cdot 2 \frac{2\pi\sigma^{(0)}}{\lambda_{vac}} \end{aligned} \quad \text{I D 29}$$

Verwaarlozen we het verschil tussen  $f_{ac}$  en  $f_{cc}$ , dan gaat vergelijking I D 29 over in:

$$\varphi = \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{vac}} \left( \frac{2n^4 + 2}{2n^4 + 1} \right) \cdot 2 \frac{2\pi\sigma^{(0)}}{\lambda_{vac}} = \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{vac}} \cdot g(n) \cdot 2 \frac{2\pi\sigma^{(0)}}{\lambda_{vac}} \quad \text{I D 30}$$

hetgeen een goede benadering is, want:

$$\frac{1 - f\sigma}{1 - \frac{\sigma}{d^3} \frac{2n^4 - 2}{2n^4 + 1}} = \frac{1 - \frac{\sigma}{d^3} \frac{2n^4 - 2}{2n^4 + 1}}{1 - \frac{\sigma}{d^3} \frac{2n^4 - 2}{2n^4 + 1}} \approx 1 \quad \text{I D 31}$$

Het meest opvallende van  $g(n)$  uit vergelijking I D 29 of I D 30 is, dat zijn waarde zo goed als onafhankelijk is van de grootte van de brekingsindex en nagenoeg gelijk is aan 1. Dit resultaat is in overeenstemming met de door Malleman, op grond van kwalitatieve beschouwingen gegeven conclusie dat  $g(n) = 1$  (24).

In het geval van een mengsel van optisch actieve moleculen index 1, en optisch inactieve moleculen, index 0, moeten we

er rekening mee houden dat alhoewel  $\sigma_0^{(0)}$  nul is, deze moleculen toch verschillende reactieveldconstanten hebben voor  $\epsilon_{ac}$  en  $\epsilon_{ca}$ . In plaats van vergelijking I D 17 a) en I D 17 b) vinden we dan:

$$\left(1 - \left(\frac{N_0 \sigma_0}{1-f_0 \sigma_0} + \frac{N_1 \sigma_1}{1-f_1 \sigma_1}\right) \cdot \frac{3n^2}{2n^2+1} \cdot \frac{4\pi}{n^2-1}\right)_{RC} = \left(\frac{4\pi n}{n^2-1}\right)_{RC} \cdot 2 \frac{2\pi \sigma^{(0)}}{\lambda_{vac}} N_1, \text{ I D 32}$$

enz.,

welke op dezelfde wijze opgelost kunnen worden.

Het is mogelijk dat bepaalde oplosmiddeleffecten door deze vergelijkingen in eerste instantie nader verklaard kunnen worden. Voor een volledige beschrijving hiervan zal het echter noodzakelijk zijn de interactie binnen het boloppervlak om het optisch actieve molecuul, zoals omschreven op pag. 12), tevens te definiëren als functie van speciale bindingskrachten tussen het centrale molecuul en een of meer moleculen van het oplosmiddel.

Uit vergelijking I D 4, I D 9, I D 10 en volgende, volgt dat als  $\xi = -\sqrt{\epsilon}$ , waarbij we de definities I D 7 en I D 8 aanhouden ten opzichte van  $+\sqrt{\epsilon}$ , de rotatie van het polarisatievlak gedefinieerd in het coördinatenstelsel x, y en z (zie figuur I D 1) tegengesteld van teken wordt ten opzichte van die, bepaald door vergelijking I D 28, I D 29 of I D 30.



## BESPREKING VAN ENKELE WERKMETHODEN

De eigenschappen van het medium en hun invloed op de lichtvoortplanting komen bij ons te voorschijn door de ontwikkeling en berekening van  $\varrho'v = \varrho v(m)$ . Alhoewel het mogelijk is om met de resultaten van deze ontwikkeling materiaalvergelijkingen op te stellen, is de invoering en het gebruik van deze niet primair en in het geheel niet noodzakelijk. De lichtvoortplanting kan volledig beschreven worden met de gemiddelde microscopische veldgrootheden,  $\mathcal{E}$  en  $\mathcal{B}$ , en de, als functie van moleculaire momenten gedefinieerde grootte,  $\varrho'v$ . In de regel worden echter bij de beschrijving van optische verschijnselen, de materiaalvergelijkingen, gegeven als functie van materiaalconstanten, en de Maxwell-vergelijkingen I A 43 en I A 47, vooropgesteld. Vervolgens worden dan de materiaalvergelijkingen gedefinieerd als functie van de gemiddelde moleculaire momenten, zodat op deze wijze verband kan worden gelegd tussen de materiaalconstanten en moleculaire grootte-heden:

$$\mathbf{D}(R,t) = \mathcal{E}(R,t) + 4\pi \mathbf{P}(R,t), \quad \mathbf{P} = Np \quad \text{I E 1}$$

$$\mathbf{B}(R,t) = \mathcal{H}(R,t) + 4\pi \mathbf{M}(R,t), \quad \mathbf{M} = Nm \quad \text{I E 2}$$

Deze methode is echter nodeloos omslachtig, te meer omdat  $\mathcal{H}$  hierbij als de fundamentele magnetische veldgrootte wordt beschouwd. Zodoende wordt immers in vergelijking I A 43

een moleculaire grootheid ingevoerd, die naderhand door eliminatie van  $\mathcal{H}$  uit vergelijking 1 A 43 en 1 A 47 weer wordt teruggebracht naar vergelijking 1 A 47, waar deze term oorspronkelijk thuishoorde.

Bovendien moet de nodige voorzichtigheid betracht worden, omdat het verband tussen de onafhankelijk van elkaar bepaalde middelwaarden - de Maxwell-vergelijkingen enerzijds, de materiaolvergelijkingen 1 E 1 en 1 E 2 anderzijds - niet meer algemeen juist behoeft te zijn; dit heeft vooral betrekking op de definitie van  $\mathbf{M}$  als functie van  $\mathbf{m}$  en de definitie van de variatie van de elektrische lichtvector bij de bepaling van  $\mathbf{p}$ .

Vervolgens willen we nog wijzen op de betrekkelijke willekeur bij de definitie van de materiaolvergelijkingen 1 E 1 en 1 E 2. Zoals is gebleken kunnen we tot deze vergelijkingen komen door  $\overline{\partial V(\mathbf{m})}$  te splitsen en de aparte termen deels te combineren met  $\mathbf{E}$ , deels met  $\mathbf{B}$  (of  $\mathcal{H}$ ). Aangezien echter de magnetisatie in deze benadering een functie van de elektrische lichtvector is, kan de magnetisatie met evenveel recht tot de diëlectrische verplaatsing gerekend worden.

Uit de door ons gegeven beschrijving van de natuurlijke optische activiteit blijkt dat het noodzakelijk is, om het geïnduceerde magnetische dipoolmoment in rekening te brengen. Impliciet komt dit reeds naar voren bij de door Darwin (8), Beckman, Cohen (1) en Hoek (12) gegeven beschrijving - bij de eerste drie auteurs wordt de natuurlijke optische activiteit van het medium geheel en alleen veroorzaakt door dit magnetisch moment - alhoewel dit door hen niet als zodanig wordt ingezien of vermeld. Hoek maakt zelfs de opmerking dat het door het lichtveld geïnduceerde magnetische moment verwaarloosd mag worden, waarbij hij expliciet stelt:  $\mathbf{B} = \mathcal{H}$ . Zijn opmerking zal echter kennelijk bedoeld zijn voor het magnetische dipoolmoment, veroorzaakt door de magnetische veldvector.

We zullen in verband hiermede nagaan in hoeverre wij ons kunnen verenigen met de volgende uitspraak van Kramers (19): (pag. 493)

"Es kommt also nur auf die elektrischen Polarisation des Mediums an; eine mit der Frequenz  $\sqrt{\quad}$  schwingende Magnetisierung kommt nicht in Frage. Dass man trotzdem bei gewissen Dispersionsproblemen richtige Lösungen bekommt, wenn explizite mit einer Magnetisierung gerechnet wird, (vgl L. Rosenfeld (33)) beruht sozusagen auf einem Zufall".

Kramers gaat er van uit dat de macroscopische Maxwell-

vergelijkingen kunnen worden afgeleid uit de klassieke electro-  
 nenvergelijkingen (vergelijking I A 1 en I A 2) door het bepalen  
 van middelwaarden. Hij neemt hierbij aan dat het resultaat van  
 de middeling van de microscopische veldgrootheden wordt ge-  
 geven door:

$$\bar{e} = \text{Re} \left( \mathbf{E} e^{+2\pi i(\boldsymbol{\sigma}_\lambda \cdot \mathbf{R} - \sqrt{t})} \right) \quad \text{I E 3}$$

Vervolgens geeft hij het voorschrift aan dat  $e'v$  gemiddeld  
 moet worden over een vlak van gelijke phase, waarbij hij onder  
 $e'v$  dat deel verstaat, dat dezelfde periodieke tijdafhankelijk-  
 heid heeft als de oorspronkelijke lichtgolf en evenredig is met  
 de amplitude,  $\mathbf{E}$

$$\overline{e'v} = \frac{\delta}{\delta t} \text{Re} \left( p_{\text{lin}} \cdot \mathbf{E} e^{+2\pi i(\boldsymbol{\sigma}_\lambda \cdot \mathbf{R} - \sqrt{t})} \right) \quad \text{I E 4}$$

Door  $p_{\text{lin}} \mathbf{E}$  is een lineaire vectorfunctie van  $\mathbf{E}$  gedefinieerd,

$$(p_{\text{lin}} \cdot \mathbf{E})_\alpha = p_{\alpha\beta} \mathbf{E}_\beta \quad \text{I E 5}$$

De macroscopische polariseerbaarheidscoëfficiënten wor-  
 den dan gegeven door de middelwaarde van  $p_{\text{lin}}$  over alle  
 liggingen van het vlak van gelijke phase, met andere woorden  
 door de ruimtelijke middelwaarden van  $p_{\text{lin}}$  over het gehele  
 volume, aangeduid door  $\bar{p}_{\text{lin}}$ . Definieren we nu  $\overline{e'v}(\mathbf{R}, t)$  door

$\text{Re } e'v(\mathbf{e}(\mathbf{R}))$  dan vinden we:

$$\bar{p}_{\text{lin}} \mathbf{E} = \overline{e'v(\mathbf{e}(\mathbf{R}))} e^{-2\pi i(\boldsymbol{\sigma}_\lambda \cdot \mathbf{R} - \sqrt{t})} \quad \text{I E 6}$$

waarin  $p_{\text{lin}} \cdot \mathbf{E}$  de absolute amplitude van de polarisatie is, die  
 wij naar aanleiding van de door Kooy gebruikte notatie, de  
 relatieve polarisatie hebben genoemd.

De rechtvaardiging van vergelijking I E 4 en I E 6 is gele-  
 gen in de quantummechanische berekening van de stroomdicht-  
 heid  $(e'v)_{kv}$  van een atoom systeem - Kramers merkt hier op:  
 "Das streuende Atomsystem möge dabei das ganze Medium re-  
 präsentieren" - dat zich bevindt in een uitwendig stralingsveld  
 en beschreven wordt door de golf functie  $\psi_k(t)$ . Hierbij wordt  
 gebruik gemaakt van de eerste-orde storingsterm,

$$H''_{op} = \frac{e}{mc} (\boldsymbol{\rho}, \mathbf{A}(\mathbf{R}, t)) , \quad \text{I E 7}$$

waarbij impliciet wordt verondersteld dat het werkzame stralingsveld van punt tot punt verandert met de phase-factor,  $e^{+2\pi i \alpha \cdot R}$ . We merken hierbij op dat de formulering van Kramers nogal vaag en onduidelijk is, en niet direct van toepassing is op een concreet probleem.

Willen we het voorafgaande nu toepassen op een medium dat is opgebouwd uit discrete deeltjes, waarvan de afmetingen verwaarloosd mogen worden ten opzichte van  $\lambda$ , dan treden bij de berekening en middelwaarde-bepaling van de stroomdichtheid geen directe moeilijkheden op.

$$\overline{(e v)}_{molec.} = \overline{e v(e(R^m))} \equiv \overline{e' v} \quad \text{I E 8}$$

Wanneer we de deeltjes niet als puntvormig mogen beschouwen ten opzichte van  $\lambda$ , dan is de berekening van  $(e v)_{molec.}$  en de middelwaarde-bepaling hiervan, zoals voorgesteld door Kramers, niet zonder meer mogelijk.  $(e v)_{molec.}$  is nu immers gedefinieerd door:

$$(e v)_{molec.} = \sum_i e v(e(R^i)) \quad \text{I E 9}$$

hetgeen de stroomdichtheid in een gebied met eindige uitbreiding zonder eenduidig bepaalde phase is. Willen we over deze uitdrukking op voorgaande wijze middelen, dan moeten we deze eerst ontwikkelen naar een functie gedefinieerd voor één bepaald punt en met één bepaalde phase; juist bij deze ontwikkeling komt het moleculaire magnetische dipoolmoment en elektrische quadrupoolmoment te voorschijn. Uit vergelijking I A 38 en I A 39 volgt, dat het exacte resultaat van deze ontwikkeling gegeven wordt door:

$$(e v)_{molec.} = \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{p}(m) - \text{div}(\mathbf{q}(m))) + c \text{ rot } \mathbf{m}(m) \quad \text{I E 10}$$

De middelwaarde van deze uitdrukking mag nu zonder meer als de door Kramers gedefinieerde middelwaarde over vlakken van gelijke phase beschouwd worden.

Verstaan we nu onder de elektrische polarisatie al die elektrische- en magnetische moleculaire  $2^1$ -polen, die het gevolg zijn van de inducerende werking van de elektrische lichtvector, dan is in deze formulering de eerste uitspraak van Kramers juist. Het matrix-element  $(e v)_{kk}$  of  $(e v)_{molec.}$  ontwikkeld als functie van de storingsterm I E 7 blijkt immers alleen een functie van het elektrische veld te zijn.

Het tweede deel lijkt ons echter onverdedigbaar, omdat, zo-

als is gebleken, de magnetisatie van het medium, hoe dan ook genoemd, toch als een aparte grootte in de macroscopische veldvergelijkingen voorkomt. De magnetisatie moet daarom in alle berekeningen, welke op deze veldvergelijkingen gebaseerd zijn, worden meegenomen.

Uit deze en de vooraangaande beschouwingen moge in ieder geval blijken dat het voor de bepaling van de optische constanten van een isotroop medium, die de voortplantingsverschijnselen van electro-magnetische straling beschrijven, noodzakelijk is, het moleculaire moment te definiëren als een eenduidig bepaalde punt-functie; dit houdt in dat het moleculaire moment als functie van de geïnduceerde momenten der aparte componenten beschreven moet worden als de som van elektrische- en magnetische  $2^1$ -polen in het middelpunt. Aangezien het elektrisch quadrupoolmoment en magnetisch dipoolmoment een factor  $10^{-5}$  à  $10^{-8}$  kleiner zijn dan het elektrisch dipoolmoment, zijn deze in de regel te verwaarlozen. Omdat nu echter bij de beschrijving van de natuurlijke optische rotatie, het optisch actieve deel van het elektrische dipoolmoment, bepaald door de rotatie van het lichtveld, een factor  $r/\lambda$  kleiner is dan het normaal geïnduceerde dipoolmoment, spelen het magnetische dipool- en elektrische quadrupoolmoment dan in principe een even grote rol.

Toepassing van de  $A^{kl}$  theorie door Kooy (16)

Voor het geïnduceerde moment van oscillator  $k$  schrijft Kooy in de gebruikelijke notatie:

$$p_a^k = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^{kl} \epsilon_{\beta}(R^l) = \sigma_{\alpha\beta}^k \epsilon_{\beta}(R^k) = \sigma_{\alpha\beta}^k \epsilon_{\beta} e^{-2\pi i \sigma_{\lambda} \cdot R^k} \quad 1 E 11$$

$$(p_a^k)_{rel} = \sigma_{\alpha\beta}^k \epsilon_{\beta} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^{kl} \epsilon_{\beta}(R^l) \cdot e^{+2\pi i \sigma_{\lambda} \cdot R^k} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^{kl} \epsilon_{\beta} \quad 1 E 12$$

$$e^{-2\pi i \sigma_{\lambda} \cdot R^k} \cdot e^{+2\pi i \sigma_{\lambda} \cdot R^k} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^{kl} \epsilon_{\beta} \cdot (1 - 2\pi i \sigma_{\lambda} \cdot R^l) \cdot (1 + 2\pi i \sigma_{\lambda} \cdot R^k)$$

We zien hieruit dat Kooy het dipoolmoment van component  $k$  definieert ten opzichte van  $\mathcal{E}(m^k)$ , waarvoor hij zonder meer het macroscopische veld  $\mathcal{E}'(R^k)$  neemt, dat gegeven wordt door  $\mathcal{E}'(R^k) = \mathcal{E}' \cdot e^{-2\pi i \sigma_{\lambda} \cdot R^k}$ . Hierin is  $R^k$  een vast punt in het macroscopische medium. Dit is echter alleen dan juist, als de

coördinaten van  $k$  in het macroscopische coördinatenstelsel eenduidig bepaald en invariant zijn, hetgeen normaliter, dat wil zeggen voor gassen en vloeistoffen, niet het geval is. Slechts in het moleculaire coördinatenstelsel  $r_{\alpha'}$ ,  $r_{\beta'}$  en  $r_{\gamma'}$  is de positie van  $k$  eenduidig en invariant vastgelegd.

De door Kooy gegeven definitie van  $\mathbf{p}^k$  en  $(\mathbf{p}^k)_{rel.}$  is alleen dan gerechtvaardigd, als het medium een microscopisch starre opbouw bezit, zoals bijvoorbeeld het geval is bij kristallen. De door hem gebruikte definitie,

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \quad \text{I E 13}$$

is dan echter onjuist, terwijl ook zijn verdere uitwerking in dit geval geen zin heeft. Dit medium is namelijk niet homogeen, - de ruimtelijke verdeling van de ladingsystemen in het medium is geen toevallige, steeds met de tijd wisselende, maar wordt bepaald door een vaste, min of meer regelmatig geordende rangschikking, welke constant is in de tijd - zodat polarisatie en dergelijke middelwaarden in de gebruikelijke definities geen zin hebben;  $\rho_{\alpha'}$  zouden we dan moeten bepalen door sommatie over alle componenten  $l$  in het medium, waarbij middeling over alle orientaties overbodig is:

$$\rho_{\alpha'}^k = \sum_l A_{\alpha\beta}^{kl} \epsilon_{\beta'}(R^l) \equiv \sigma_{\alpha\beta} \epsilon_{\beta'}(R^l) \quad k = 1, 2, 3, \dots, N \quad \text{I E 14}$$

Deze  $N$  vergelijkingen kunnen exact opgelost worden.

Aangezien Kooy toch werkt met homogene media, neemt hij nu een aantal componenten  $k$  te samen tot een molecuul met een invariant middelpunt  $R$ , waarbij hij dan stelt:

$$\rho_{\alpha'} = \sum_k (\rho_{\alpha'}^k)_{rel.} = \sum_{kl} A_{\alpha\beta}^{kl} (1 + 2\pi i \sigma_{\lambda'}) (\mathbf{R}^k - \mathbf{R}^l) \epsilon_{\beta'} \quad \text{I E 15}$$

Vervolgens bepaalt hij  $\rho_{\alpha'}$  als de middelwaarde over alle orientaties van het molecuul,

$$\rho_{\alpha'} = \overline{\sqrt{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'}} = \overline{\rho_{\alpha'}(\psi)} \equiv \overline{\rho_{\alpha'}} \quad \text{I E 16}$$

waarbij  $\rho_{\alpha'}$ , gegeven wordt door vergelijking I E 12 en I E 15, (zie I B en III A), die dan gedefinieerd zijn in het moleculaire coördinatenstelsel  $\alpha', \beta', \gamma'$ . Hij vindt dan:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(R, t) &= N \rho \cdot e^{2\pi i(\sqrt{t} - \sigma_{\lambda'} \cdot \mathbf{R})}, \quad \rho = \sqrt{\alpha} \cdot \rho_{\alpha'} = \sum_k (\rho^k)_{rel.} \\ &= \sqrt{\alpha} (\overline{\sqrt{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'}}) \end{aligned} \quad \text{I E 17}$$

De ontwikkeling van  $\mathbf{p}$  en de bepaling van de middelwaarde,  $p_{\alpha}$ , geschiedt op de gebruikelijke wijze (26).

Uit het voorgaande moge blijken dat de formulering en ontwikkeling van het relatieve moleculaire moment volgens Kooy in wezen is gebaseerd op twee tegenstrijdige opvattingen omtrent de opbouw van het medium. Enerzijds wordt het medium beschouwd als zijnde direct opgebouwd uit de componenten  $k$ , die een vaste ligging hebben ten opzichte van elkaar en in het macroscopische coördinatenstelsel, hetgeen blijkt uit de definitie van  $\mathbf{p}^k$  en  $(\mathbf{p}^k)_{rel.}$  en uit het aanhouden van deze laatste grootheid, anderzijds wordt het medium beschouwd als zijnde opgebouwd uit vrij orienteerbare moleculen, die worden gevormd door een starre configuratie van een bepaald aantal componenten  $k$ , hetgeen blijkt uit de definitie van  $\epsilon' = \epsilon + \frac{4\pi}{3} \mathbf{p}$  en uit de definitie van  $\mathbf{p} = \sum_k (\mathbf{p}^k)_{rel.}$

Dit heeft tot gevolg dat naast elkaar grootheden worden gebruikt waarvan de definitie in strijd is met de eerste opvatting en in overeenstemming met de tweede en omgekeerd. Door de definitie van  $(\mathbf{p}^k)_{rel.}$  en het aanhouden van deze, bij wat hij noemt het relatieve moleculaire moment, blijft in ieder geval de secundaire straling in het medium, los van een middelingsfactor, bepaald door de enkelvoudige dipoolmomenten  $\mathbf{p}^k$  en niet door een samengesteld moleculair moment (zie I A ).

Van een moleculair magnetisch dipool- en elektrisch quadru-poolmoment kan hier dan ook geen sprake zijn. De wijze waarop Kooy na eenmaal het relatieve moleculaire moment berekend te hebben, de dielectrische verplaatsing met behulp van vergelijking I E 1, waarin  $\mathbf{p}(R,t)$  bepaald wordt door vergelijking I E 16 en I E 17, bepaalt, is echter juist, alhoewel alleen mogelijk bij het gebruik van het Lorentzveld, gedefinieerd door vergelijking I E 13. Aangezien in zijn benadering de magnetische veldsterkte en verplaatsing identiek zijn, treden bij het gebruik hiervan geen moeilijkheden op. Alhoewel het uiteindelijke rekenresultaat van Kooy op basis van het Lorentzveld slechts verschilt door de factor  $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$  waarvoor moet staan  $\frac{n^2+2}{3}$  lijkt het ons dat zijn methode van werken principieel fout is. Bij een meer verfijnde berekening van de optische activiteit zal dit zich zeker meer doen gelden (zie vergelijking I D 30).

Toepassing van de  $A^{kl}$  theorie door Looyenga (21)

Uitgaande van hetzelfde moleculaire beeld geeft hij:

$$p^k = \sum_l (A^{kl}) \mathcal{E}(r^l) = \sum_l (A^{kl}) \mathcal{E}' e^{-2\pi i \sigma_\lambda \cdot R^l} \quad \text{I E 18}$$

waarna de  $e$ -macht zoals gewoonlijk in een reeks wordt ontwikkeld, enz. Vervolgens stelt hij:

$$p(m) = \sum_k p^k = 1/2 \sum_{kl} (p^k + p^l) \quad \text{I E 19}$$

$$p = \overline{p(m)} \quad (\text{middelwaarde over alle orientaties}) \quad \text{I E 20}$$

$$P(R,t) = N p e^{2\pi i (\nu t - \sigma_\lambda \cdot R)} = N p(R,t); \quad \text{I E 21}$$

$p$  is het juiste relatieve moment ter bepaling van  $P$ , aangezien  $\mathcal{E}(r^l)$  is gedefinieerd ten opzichte van de absolute amplitudo van het werkende veld in het middelpunt. De wijze waarop dit bij Looyenga gebeurt is echter onjuist, aangezien ook hij er van uitgaat, dat de variatie van het lichtveld binnen het molecuul gegeven wordt door de phasefactor:  $e^{-2\pi i \sigma_\lambda \cdot r}$ , en

dat de absolute amplitudo voor het gehele molecuul dezelfde is. (25) Het resultaat is dan ook dat het optisch actieve deel van het relatieve moment gedefinieerd wordt ten opzichte van

$$-2\pi i [\sigma_\lambda \cdot \mathcal{E}'(R,t)],$$

hetgeen in onze formulering gelijk is aan de rotatie van het gemiddeld werkende veld. Voor het gemiddeld werkende veld neemt hij het Lorentzveld, waarvoor hij echter substitueert:

$$\mathcal{E}'(R,t) = \frac{n^2+2}{3} \mathcal{E}(R,t) \quad \text{I E 22}$$

waarin  $n^2 = \epsilon$  als bekend wordt verondersteld. Hiermee verder rekenend vindt hij dat de draaiing van het polarisatievlak evenredig is met  $\frac{n^2+2}{3}$ . De door hem gemaakte substitutie is echter onjuist. Het Lorentzveld wordt in eerste instantie gegeven door vergelijking I E 13, welke gesubstitueerd dient te worden in de uitdrukking voor het relatieve moment (16, 22). Hij maakt zoals Kooy en anderen gebruik van de materiaalvergelijkingen I E 1 en I E 2, welke voor niet optisch actieve media door hen gedefinieerd worden als:

$$D = \epsilon \mathcal{E}, \quad B = \mu \mathcal{H} (= \mathcal{H}) \quad \text{I E 23}$$



Om met vergelijking 1 E 1 tot een juiste definitie van de dielectrische verplaatsing te komen, is het mede in verband met de definitie van  $\epsilon$ , noodzakelijk om  $\mathbf{P}(R,t)$  expliciet te berekenen als functie van het geïnduceerde moleculaire moment. Voor de polarisatie vinden we dan in zijn notatie:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(R,t) &= N\mathbf{p}(R,t) \\ &= N \left( \alpha \left( \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} N\mathbf{p} \right) + i\gamma \left[ \mathbf{s}, \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} N\mathbf{p} \right] \right) e^{+2\pi i(\sqrt{t} - \sigma_{\lambda} R)} \end{aligned} \quad 1 E 24$$

Aangezien de tweede term rechts hierin klein is ten opzichte van de eerste, mogen we deze vergelijking oplossen door het toepassen van de successievelijke benadering, waaruit volgt:

$$\mathbf{P}(R,t) = \frac{N\alpha}{1 - 4\pi N\alpha/3} \mathbf{E}(R,t) + \frac{N\gamma}{(1 - 4\pi N\alpha/3)^2} i[\mathbf{s}, \mathbf{E}(R,t)] \quad 1 E 25$$

De dielectrische verplaatsing wordt dan gegeven door, (zie vergelijking 1 E 1):

$$\mathbf{D}(R,t) = \frac{1 + 8\pi N\alpha/3}{1 - 4\pi N\alpha/3} \mathbf{E}(R,t) + \frac{4\pi N\gamma}{(1 - 4\pi N\alpha/3)^2} i[\mathbf{s}, \mathbf{E}(R,t)] \quad 1 E 26$$

waarin  $\frac{1 + 8\pi N\alpha/3}{1 - 4\pi N\alpha/3}$  per definitie gelijkgesteld mag worden aan de dielectrische constante  $\epsilon$  (in de limiet  $\sqrt{t} \rightarrow 0$  verdwijnt in vergelijking 1 E 26 de tweede term rechts, welke evenredig is met  $\frac{1}{\lambda}$ ). De tweede term rechts wordt nu in afhankelijkheid van  $\epsilon$  bepaald door:

$$(1 - 4\pi N\alpha/3)^{-2} = \left( \frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \quad 1 E 27$$

Het uiteindelijke resultaat is dan dat de draaiing van het polarisatievlak in afhankelijkheid van  $N\mathbf{p} = \mathbf{P}$  evenredig is met  $\left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$  en niet met  $\left( \frac{n^2 + 1}{3} \right)$ , zoals door Looyenga ten onrechte wordt berekend.

Door uit te gaan van de als functie van  $\epsilon$  gedefinieerde uitdrukking voor  $n^2$ , vergelijking 1 E 22, maakt Looyenga bij zijn berekeningen a priori gebruik van grootheden en veronderstellingen, welke het resultaat moeten zijn van deze berekeningen. Dit moge ondermeer hieruit blijken, dat het voor

hem noodzakelijk is om in de eerste term rechts van vergelijking I E 26 een nieuwe  $\epsilon$  te definiëren als functie van  $\sigma$  en van  $\epsilon$  uit vergelijking I E 22, welke als bekend is vooropgesteld. De tweede term rechts in deze vergelijking blijft daarentegen onveranderd een functie van  $\epsilon$  uit vergelijking I E 22.

De wijze waarop Looyenga, Rosenfeld (32) en anderen (3, 4, 6, 7, 9, 26), het magnetisch moment en de magnetisatie invoeren is niet gefundeerd en onbevredigend, terwijl de berekening van de bijdrage van dit magnetisch moment tot de totale draaiing niet algemeen geldig en bovendien misleidend is.

$$\mathbf{M}(R,t) \neq \overline{\mathbf{m}}(\overline{m}) \quad \text{I E 28}$$

(zie vergelijking I A 46, I B 36 en I C 11)

Het magnetische dipoolmoment is in de gebruikte benadering een lineaire functie van het elektrische veld en draagt in dezelfde benadering als het optisch-actieve deel van het geïnduceerde deel van het geïnduceerde dipoolmoment, bij tot de elektrische polarisatie, welke bepalend is voor de grootte van het werkende veld. De terugwerking van het werkende veld op de grootte van deze momenten, zou dan ook hier voor beide op dezelfde wijze berekend moeten worden.

Toepassing van de  $A^{kl}$ -theorie door Born (3)

We willen nu nog enkele opmerkingen maken naar aanleiding van de door Born gegeven beschrijving van de natuurlijke optische activiteit. Deze berekent de totale draaiing tegelijkertijd als functie van het relatieve elektrische dipoolmoment, zoals gedefinieerd bij Kooy, en van het moleculaire magnetische dipoolmoment, zoals beschreven bij Looyenga, hetgeen natuurlijk tegenstrijdig is. Omdat het magnetisch moment nog een factor twee te groot wordt genomen, wordt de totale draaiing als functie van de moleculaire grootheden dubbel berekend. Over het gebruik van dit relatieve elektrische dipoolmoment kunnen we kort zijn, daar dit reeds voldoende is besproken. Alhoewel het gebruik van het magnetisch moment in principe juist is, is ook hier dezelfde critiek als bij Looyenga van toepassing. Kooy heeft tenslotte nog gewezen op de foutieve bepaling van de dielectrische verplaatsing als functie van de polarisatie, welke bij Born op dezelfde wijze verloopt als bij Looyenga.

De invloed van de brekingsindex volgens de quantum-mechanische beschrijving.

De quantum-mechanische beschrijving van de natuurlijke optische rotatie gegeven door Condon, Altar, Eyring, e. a. (6, 7, 9, 26) is wat betreft de invloed van de omgeving, in eerste benadering bepaald door de brekingsindex van het medium, dubbelzinnig en in dit opzicht dan ook onvolledig en niet correct. Uitgaande van de storingsterm

$$H^m = \frac{e}{mc} \rho \cdot \mathbf{A}(R, t) \quad \text{I E 29}$$

waarbij  $\mathbf{A}(R, t)$  in een Taylorreeks wordt ontwikkeld naar  $\mathbf{A}(R^m, t)$  komen zij tot de volgende uitdrukking voor het geïnduceerde moment:

$$\mathbf{p}(m) = \text{Re} \left[ \sum_q \left( \frac{|\mathbf{p}_{0q}|^2 \omega_{q0}}{\omega_{q0}^2 - \omega^2} \cdot \left( \frac{-i\omega \mathbf{A}(R^m, t)}{\hbar c} \right) (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) + \frac{(\mathbf{p}_{0q} \cdot \mathbf{M}_{q0})}{(\omega_{q0}^2 - \omega^2)} (-i)(-i\omega) \text{rot } \mathbf{A}(R^m, t) \cdot (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \right) \right] \quad \text{I E 30}$$

De vector potentiaal is door hen als volgt beschreven:

$$\mathbf{A}(R, t) = \frac{1}{2} \mathbf{A}(R) \cdot (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad \text{I E 31}$$

waaruit volgt (zie vergelijking I A 7 en I A 15):

$$\text{rot } \mathbf{E}(R, t) = \text{rot } \frac{-1}{c} \dot{\mathbf{A}}(R, t) = \frac{-i\omega}{2c} \text{rot } \mathbf{A}(R) \cdot (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \quad \text{I E 32 a}$$

$$-\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}(R, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \text{rot } \mathbf{A}(R, t) = \frac{-i\omega}{2c} \text{rot } \mathbf{A}(R) \cdot (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \quad \text{I E 32 b}$$

Door gebruik te maken van betrekking I E 32 b) wordt de uitdrukking voor  $\mathbf{p}(m)$ :

$$\mathbf{p}(m) = 2 \text{Re} \left[ \sum_q \frac{\mathbf{p}_{0q} \cdot \omega_{q0}}{(\omega_{q0}^2 - \omega^2)} \frac{\mathbf{E}(R^m, t)}{\hbar} + \frac{(\mathbf{p}_{0q})(\mathbf{M}_{q0})}{(\omega_{q0}^2 - \omega^2)} (-1) \cdot \dot{\mathbf{B}}(R^m, t) \right] \quad \text{I E 33}$$

Vervolgens merken zij op dat  $\mathbf{E}(R^m, t)$ , respectievelijk  $\dot{\mathbf{B}}(R^m, t)$ , welke grootheden bij hen gebruikt wordt als  $\mathcal{X}(R^m, t)$ , gezien moeten worden als de effectieve elektrische, respectievelijk magnetische veldsterkte, waarvoor zij nemen het Lorentzveld, respectievelijk het macroscopische veld.

$$\mathbf{E}(R, t) \equiv \overline{\mathbf{E}(m)} = \mathbf{E}(R, t) + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(R, t) \quad \text{I E 34}$$

$$\mathcal{H}(R, t) \equiv \overline{\mathcal{H}(m)} = \mathcal{H}(R, t) \quad \text{I E 35}$$

Op de gebruikelijke wijze verder rekenend (successievelijke benadering, invoering van de materiaal-vergelijkingen, etc.) is het door hen verkregen resultaat, dat de draaiing van het polarisatievlak evenredig is met  $\frac{n^2+2}{3}$ .

Wanneer we echter in het optisch actieve deel van het geïnduceerde moment, de tweede term in de uitdrukking voor  $\mathbf{p}(m)$ , voor  $-i\omega \text{rot} \mathbf{A}(R)(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})$ , de uitdrukking  $2c \text{rot} \mathbf{E}(R, t)$  (I E 32 a) substitueren, wordt het resultaat, op dezelfde wijze rekenend, dat de draaiing in afhankelijkheid van  $\mathbf{p}$  nu evenredig is met  $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ . Door de willekeurige substitutie van I E 32 b) in plaats van I E 32 a) voor  $-i\omega \text{rot} \mathbf{A}(R)(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})$ , krijgen zij in hun benadering bij toeval de juiste uitdrukking voor de invloed van de brekingsindex.

Door de vergelijkingen I A 7 en I A 15 zijn de veldvectoren volledig vastgelegd ten opzichte van  $\mathbf{A}(R, t)$ . Daar door het differentieren naar de tijd, naast de invoering van een constante factor, slechts een phaseverschuiving van  $90^\circ$  wordt teweeggebracht, is omgekeerd  $\mathbf{A}(R, t)$  volledig bepaald door  $\mathbf{E}(R, t)$ . In analogie met het effectieve elektrische veld en de gemiddelde rotatie hiervan voeren we een effectieve vectorpotentiaal in en de gemiddelde rotatie van de vectorpotentiaal, die door beide eerste bepaald zijn.

$$\overline{\mathbf{A}(m)} = \frac{ic}{\omega} \overline{\mathbf{E}(m)} \quad \overline{A_{\alpha\beta}(m)} = \frac{ic}{\omega} \overline{E_{\alpha\beta}(m)} \quad \text{I E 36}$$

Voor de gemiddelde rotatie van de vectorpotentiaal vinden we:

$$\overline{\text{rot} \mathbf{A}(m)} = \frac{ic}{\omega} \overline{\text{rot} \mathbf{E}(m)} = \frac{ic}{\omega} \text{rot} \mathbf{E}(R, t) = \text{rot} \mathbf{A}(R, t) \quad \text{I E 37}$$

Door het invoeren van een effectieve vectorpotentiaal en de gemiddelde rotatie hiervan, hetgeen zoals is gebleken uit de vorming van de middelwaarden noodzakelijk is (zie I B), is nu het gemiddelde moment eenduidig vastgelegd ten opzichte van de effectieve veldvectoren. Het resultaat is nu dat op basis

van het Lorentzveld de draaiing evenredig is met  $\frac{n^2+2}{3}$ , onafhankelijk van het feit of het optisch actieve deel van het geïnduceerde moment gedefinieerd wordt ten opzichte van  $\frac{\delta \mathcal{H}}{\delta t}$  of  $rot \mathcal{E}$

#### LITERATUUR

1. Beckman, Ch., Cohen, K. J. ChemPhys. 4, 784, 1936  
6, 103, 1938
2. Born, M. Encycl. Math. Wissch. Vol 25, 770, 1923.
3. Born, M. Optik, Berlin 1933
4. Born, M., Jordan, P. Elementaire Quantenmechanik, Berlijn 1930
5. Böttcher, C. J. F. Theory of Electric Polarisation, A'dam 1952.
6. Condon, E. U. Rev. Mod. Phys. 9, 432, 1937
7. Condon, E. U., Altar, W. and Eyring, H. J. Chem. Phys. 5, 753, 1937
8. Darwin, C. G. Trans. Cambr. Phil. Soc. 23, 137, 1924.
9. Eyring, H., Walter, J. and Kimball, G. E. Quantum Chemistry, New York 1949.
10. Fuller-Brown Jr, W. J. Chem. Phys. 18, 1193, 1950
11. Heitler, W. Quantumtheory of Radiation, Oxford, 1953.
12. Hoek, H. Dissertatie Leiden, 1939.
13. Kaufmann, W., Walter, J. and Eyring, H. Chem. Rev. 26, 339, 1940.
14. Kirkwood, J. G. J. Chem. Phys. 4, 592, 1936.
15. Kirkwood, J. G. J. Chem. Phys. 5, 479, 1937;  
7, 139, 1939;
16. Kooy, J. M. J. Dissertatie Leiden, 1936
17. Kramers, H. A. Nature, 113, 673, 1924
18. Kramers, H. A. Collected Scientific Papers, Amsterdam, 1956.
19. Kramers, H. A. Quantentheorie des Electrons und der Strahlung, Leipzig, 1938
20. Kroning, R. Leerboek der Natuurkunde, A'dam 1948
21. Looyenga H. Dissertatie Leiden, 1955

22. Lorentz, H. A. Coll. Papers, Vol. VII, 35, den Haag, 1936
23. Lorentz, H. A. Theory of Electrons. A'dam, 1953.
24. Malleman, R. de C. R. 187, 536, 1928
25. Malleman, R. de C. R. 181; 196, 298, 1925.
26. Mathieu, J. P. Les théories molec. du pouvoir rotatoire naturel, Parijs, 1946
27. Mazur, P., Nijboer, B. R. A. Physica XIX, 971, 1953.
28. Mazur, P., Jansen. Physica XXI, 193, 1955.
29. Mazur, P., Mandel, M. Physica XXII, 289, 1956.
30. Morgenau, H. and Murphy, G. M. Mathematics of Physics and Chem. 2ed. New York, 1956
31. Nisbet, M. Proc. Roy. Soc. A 231, 250, 1955
32. Rosenfeld, L. Zs. f. Physik, 52, 161, 1928.
33. Rosenfeld, L. Theory of Electrons, A'dam, 1951.
34. Vleck, J. H. van Theory of Electr. Magn. Susceptibilities, Oxford, 1932.
35. Vol'kenshteĭn, M. V. Zhur. Eksptl. Teor. Fiz, 20, 342, 1950
36. Yvon, J. Recherches sur la théorie cinétique des liquides. No. 542, 543. Parijs, 1937.

DEEL II

MAGNETO-OPTISCHE ACTIVITEIT

17. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

18. Lorentz, H. A. *Theory of Electrons*, 1892.

19. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

20. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

21. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

22. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

23. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

24. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

25. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

26. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

27. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

28. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

29. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

30. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

31. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

32. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

33. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

34. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

35. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

36. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

37. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

38. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

39. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.

40. Lorentz, H. A. *Arch. Neerl.*, Vol. 23, p. 175, 1892.



## INLEIDING.

In 1845 ontdekte Faraday (20) het naar hem genoemde verschijnsel van de magneto-optische activiteit, het Faraday-effect: wanneer lineair gepolariseerd licht zich voortplant door een gemagnetiseerd medium, dan ondergaat het polarisatievlak een rotatie, waarvan de grootte evenredig is met de lengte van de lichtweg door dit medium en evenredig is met de absolute waarde van de cosinus van de hoek tussen de voortplantingsrichting van het licht en de richting van het magnetisch veld.

Verdet (88) kon in de jaren 1854-'58, na vele precieze experimenten, de kwalitatieve uitspraken van Faraday vervangen door de formule:  $\varphi = v |K| \cos \phi$  waarin  $V$ , de Verdetse constante, de draaiing is, door het medium veroorzaakt per eenheid van lengte en per eenheid van sterkte van het magnetisch veld.

Door de La Rive (66) werd in 1853 voorgesteld dat er een direct verband zou bestaan tussen de brekingsindex en de magneto-optische activiteit van een medium. Verdet kwam echter tot de conclusie, dat een dergelijke eenvoudige relatie niet bestond. Wiedeman (92) poneerde de stelling dat de natuurlijke en de magneto-optische activiteit evenredig met elkaar waren. Verdet (89), Disch (16) en naderhand Darmois (13), Lowry, Pickard, Kenyon, Dickson en Allsopp (42, 43, 44, 45, 46) hebben echter aangetoond dat deze relatie niet bestaat.

Onafhankelijk van elkaar opperden Airy (1) en Verdet (88) het idee, dat de magneto-optische rotatie in principe op dezelfde wijze verklaard kon worden als de natuurlijke optische rotatie, namelijk door aan te nemen dat onder invloed van het magnetische veld de lineair gepolariseerde lichtgolf wordt ontbonden in een rechts- en een links circulair gepolariseerde lichtgolf, die zich met verschillende phase-snelheden voortplanten. Door Righi (65) en Becquerel (2) werd dit experimenteel aangetoond. Brace (12) slaagde er in de beide circulair gepolariseerde golven te scheiden door gebruik te maken van de verschillende terugkaatsingshoeken van deze golven aan een scheidingsvlak van lucht en glas. De verdere pogingen van Airy en Verdet om, op basis van de veronderstelling dat het magnetische veld een mechanische werking uitoefende op de materie een nadere theoretische verklaring van het Faraday-effect te geven, leidden echter tot niets.

Verdet publiceerde in 1865 twee formules, waarin de Verdetse constante werd gegeven als functie van de brekingsindex:

$$V = \frac{A}{\lambda^2} \left( n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right), \quad V = \frac{Bn^2}{\lambda^2} \left( n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right); \quad A \text{ en } B \text{ zijn}$$

hierin willekeurige constanten.

In de jaren 1875 en 1899 verschenen er verschillende publicaties van Becquerel (2) met meetresultaten, beschouwingen en empirische formules zoals:

$$V_{\lambda} = An^2(n^2 - 1) \quad \text{en} \quad V = \frac{An^2}{\lambda^2} (n^2 - 1)$$

waarvoor echter geen theoretische verklaring kon worden gegeven. Na de ontdekking van het Zeeman-effect, ontwikkelde hij in 1897 een theorie, waarin aan de ether een rotatie-beweging werd toegekend, veroorzaakt door de werking van het magnetische veld. Het resultaat was:

$$V = \frac{2\pi}{c\tau} \lambda \frac{dn}{d\lambda}$$

waarin  $\tau$  de natuurlijke periode van deze draaibeweging is. Substitutie van de door Larmor (40) bepaalde waarde van  $\tau$ , gegeven door  $\frac{2\pi}{\tau} = \frac{e}{2mc}$

en gebaseerd op de door hem ontwikkelde theorie van de "Larmor-precession", leidde tot de uitdrukking:

$$V = \frac{e}{2mc^2} \lambda \frac{dn}{d\lambda}$$

welke bekend staat als de formule van Becquerel; deze zal later nog besproken worden.

De door Drude (19) gegeven formules voor de brekingsindex en de magneto-optische activiteit,

$$n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2 - \lambda_k^2} \quad \text{en} \quad V = n \left( \frac{a'}{\lambda^2} + \frac{b'}{\lambda^2 - \lambda_k^2} \right)$$

waren gebaseerd op de theorie van de moleculaire stromen, veroorzaakt door de baanbeweging van elektrisch geladen deeltjes. Zijn formule voor  $V$  was echter onbruikbaar, daar deze een tekenverandering van  $V$  inhield bij de golflengte,  $\lambda = \lambda_k$ , hetgeen in tegenspraak was met de experimentele gegevens. Uitgaande van het Hall-effect, leidde hij de volgende formule af:

$$V = \frac{1}{n} \left( \frac{a'}{\lambda^2} + \frac{b'\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2} \right)$$

Naar aanleiding van metingen aan Na-damp publiceerde Wood (93) de overeenkomstige formule

$$V = \frac{B\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2}$$

waarbij de brekingsindex constant werd verondersteld. Uit de metingen van Wood e. a. blijkt dat Na, Li, e. a. de normale

diamagneto-optische rotatie vertonen. Door Richardson (64) werd de formule van Becquerel in gewijzigde vorm gegeven. - hij ontwikkelde  $dn/d$  met gebruik van een dispersie formule (Drude, Ketteler-Helmholtz) - :

$$V = \frac{1}{n} \sum \frac{K\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_u^2)^2}$$

In het kader van zijn electronentheorie ontwikkelde Lorentz (41), uitgaande van de klassieke bewegingsvergelijkingen, de volgende formule, welke weer afwijkt van de overige:

$$V = A \frac{(n^2 - 1)^2}{n} \frac{1}{\lambda^2}$$

Op enigszins moeizame en breedsprakige wijze werkten Dorfman (17), Herzfeld (28), Frenkel (21), e. a. (31, 80, 81), theorieën en formules uit voor de magneto-optische activiteit, waarbij de invloed van het magneet-veld met behulp van de Larmorprecessie werd beschreven.

Uitgaande van de klassieke theorie van de dispersie, zoals bijvoorbeeld beschreven door Voigt (91), ontwikkelde Ladenburg (38) een quantitative beschrijving van de magneto-optische activiteit, waarbij hij het bestaan van links en rechts draaiende oscillatoren veronderstelde. Het aantal van deze,  $N^+$  resp.  $N^-$  werd door hem berekend met behulp van de theorie van Langevin. Zijn oorspronkelijke formule :

$$\varphi = \frac{l\omega(n^2 + 2)^2}{36nc} \left( \sum_s \frac{(N_s^+ + N_s^-) 2\omega_s \omega_l}{(\omega_s^2 - \omega^2) - 4\omega_s^2 \omega_l^2} + \sum_s \frac{(N_s^- - N_s^+) (\omega_s^2 - \omega^2)}{(\omega_s^2 - \omega^2) - 4\omega_s^2 \omega_l^2} \right)$$

werd naar aanleiding van een onderzoek door Darwin en Watson (15) door hem gewijzigd met als resultaat:

$$\varphi = \frac{l\omega^2(n^2 + 2)^2}{2nc \cdot 3^2}$$

$$\cdot \left( \sum_s \frac{(N_s^- + N_s^+) 2\omega_l}{(\omega_s^2 - \omega^2 + \omega_l^2) - 4\omega_l^2 \omega_s^2} + \sum_s \frac{(N_s^- - N_s^+) (\omega_s^2 - \omega^2 + \omega_l^2)}{\omega_s ((\omega_s^2 - \omega^2 + \omega_l^2) - 4\omega_l^2 \omega_s^2)} \right)$$

Hierin wordt de eerste term de diamagnetische en de tweede term de paramagnetische draaiing genoemd. Verder geldt:

$$\omega_l = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \quad N_s^\pm = 4\pi N_s^\pm$$

$N_s$  is het aantal fictieve elektrische oscillatoren per volume-eenheid, dat rechts, respectievelijk links draaiend is om de veldrichting:

$$N_s^\pm = f(\mathcal{H}, T, N) \quad , \quad N_s^+ + N_s^- = N$$

De paramagnetische optische activiteit van de zouten van de zeldzame aarden werd het eerst beschreven door Becquerel (3), die onder andere had waargenomen dat de grootte van deze activiteit sterk toenam met het dalen van de temperatuur. Daarom werden te Leiden door Becquerel en de Haas (4, 5, 6) talrijke experimenten gedaan om de paramagnetische optische activiteit van verschillende van deze zouten bij de laagst mogelijke temperaturen te bepalen als functie van  $\mathcal{H}$  en T. De door hen gegeven formule,

$$e = e_{\infty}(T) \operatorname{tgh} \left( \frac{n \mu_0 \mathcal{H}}{kT} \right)$$

waarin  $e_{\infty}$  een van T en  $\lambda$  afhankelijke verzadigingswaarde van de rotatie is en n een constante, moest in enkele gevallen van afwijkende symmetrie vervangen worden door de uitdrukking:

$$e = e_{\infty}(T) \frac{n \mu_0 \mathcal{H}}{\sqrt{(n \mu_0 \mathcal{H})^2 + K^2}} \cdot \operatorname{tgh} \frac{\sqrt{(n \mu_0 \mathcal{H})^2 + K^2}}{kT}$$

die echter alleen geldigheid had voor zeer lage temperaturen. De constante n werd naderhand vervangen door g/m. We willen hierbij verwijzen naar de dissertatie van van de Handel (24) waar nader op deze en eigen metingen wordt ingegaan.

Alhoewel de experimentele resultaten gedeeltelijk in overeenstemming waren met de ideeën die ten grondslag lagen aan de ontwikkelde theorie, was men niet in staat om alle verschijnselen en bijzonderheden op een bevredigende manier te verklaren en kwantitatief weer te geven (7, 8, 32, 90). Door Kramers (32) werd de theorie van de paramagnetische optische activiteit van kristallen op wat algemener basis gesteld, maar niet verder uitgewerkt.

Door Born en Jordan is in samenwerking met Rosenfeld en Heitler (11) een formule afgeleid, voor de magneto-optische rotatie van een denkbeeldige toestand, beschreven door de quantumgetallen, n, l, m, waarbij de dispersieformule van Kramers en Heisenberg (34) het uitgangspunt vormde; voor zover is na te gaan is deze formule door Rosenfeld (70) overgenomen voor de beschrijving van de magneto-optische activiteit van multiplet systemen en verder uitgewerkt. De dispersieformule van Kramers en Heisenberg is tevens het uitgangspunt geweest voor de formules van Darwin (14) en Kronig (35); we zullen hier naderhand nog op terugkomen.

De la Rive (66) bestudeerde het verband tussen de magneto-optische activiteit en de chemische samenstelling, waarbij hij gebruik maakte van de door Verdet geïntroduceerde methode,

de magnetische optische rotatie van een medium te bepalen ten opzichte van die van water onder dezelfde fysische omstandigheden, om zó die fouten te elimineren, die het gevolg zijn van het niet constant zijn van het magnetisch veld. Hij kwam tot de conclusie dat addities en substituties grote invloed hadden op de Verdetse constante, dat de wijze waarop het molecuul was samengesteld uit atomen en/of atoomgroepen veel meer invloed uitoefende op de magneto-optische activiteit dan op de normale brekingsverschijnselen en dat de Verdetse constanten van isomeren niet aan elkaar gelijk zijn.

Naar aanleiding van het werk van De la Rive begon Perkin in 1882 een uitgebreid onderzoek naar de Verdetse constanten van organische verbindingen. Door hem werd ingevoerd de moleculaire magnetische rotatie, als zijnde de juiste moleculaire grootte:

$$[\alpha]_m = \frac{\varphi M}{d} \cdot \frac{d}{\varphi_{H_0} M} \quad (59)$$

In 1884 publiceerde hij een lijst met de moleculaire rotaties van 142 aliphatische verbindingen, in 1896 verscheen een publicatie met de moleculaire rotaties van 180 aromatische verbindingen. Hij toonde aan dat additie van de CH<sub>2</sub>-groep een constante toename van de moleculaire magnetische rotatie veroorzaakte, ter grootte van 1,023. De moleculaire magnetische rotatie voor een homologe reeks kon vrij nauwkeurig worden uitgedrukt door de formule:

$$[\alpha] = [\alpha]_s + n \cdot 1,023$$

Een nadere analyse van de waarde 1,023 in atomaire bijdragen was echter niet mogelijk. Ook hij oordeelde dat de invloed van de chemische constitutie op de moleculaire magneto-optische activiteit veel uitgesprokener is dan dit het geval is bij de moleculaire refractie. Door hem werd ook een lijst van de serieconstanten,  $[\alpha]_s$ , gepubliceerd.

Door Kaufmann (30) werd met behulp van de metingen van Perkin en eigen metingen, atoom- en groep constanten gedefinieerd en bepaald, waarmee de moleculaire magnetische rotatie berekend kan worden. Naar aanleiding van vele afwijkingen tussen  $[\alpha]_{exp.}$  en  $[\alpha]_{ber.}$  voerde hij het begrip anomalie in, welke absoluut en relatief gebruikt wordt (27, 30).

$$[\alpha]_{exp.} - [\alpha]_{ber.} = (An)_{obs.}, \quad (An)_{obs.} - (An)_{obs.}^{rel.} = (An)_{rel.}$$

Door Thomson (86), en nadien op overeenkomstige wijze

door Malleman (48), is, uitgaande van de klassieke bewegingsvergelijkingen de Verdetse constante berekend voor een moleculair systeem, dat beschouwd werd als een ellopsoide met drie verschillende hoofdassen (drie hoofdpolariseerbaarheden). Malleman definieerde hierbij een moleculaire magnetische rotatie,  $[\Lambda]_m = \frac{VM}{d}$ , terwijl deze tevens een correctie invoerde voor de invloed van de brekingsindex op de gemeten moleculaire magnetische rotatie. De door Thomson, respectievelijk Malleman gegeven formules zijn:

$$V = \frac{A(n-1)}{\lambda^2 - \lambda_k^2}, \text{ resp. } [\Lambda]_m = \frac{\pi}{2Ne\lambda^2} \sum_k [R_k]_A^2 / p_A = \sum_k [\Lambda_k]_A$$

, waarin  $[R_k]_A$  de "atomic refractivity" van atoom  $k$  is, dat  $p_A$  optische actieve electronen bevat. De moleculaire magnetische rotatie is dan, analoog aan de moleculaire refractie  $[R]_M$ , additief samengesteld uit de atomaire magnetische rotaties, welke op dezelfde wijze bepaald kunnen worden uit  $[\Lambda]_m^{exp.}$  als de atomaire refractie uit  $[R]_m^{exp.}$ . Zoals uit latere metingen en berekeningen blijkt, is deze gang van zaken en wijze van definiëren niet geheel correct, hetgeen zeer duidelijk naar voren komt bij aromatische verbindingen (27, 48, 49).

Door Darwin (15) werd de formule van Becquerel, welke de meest bekende en aanvaarde was, op zijn waarde getest aan de hand van experimentele gegevens uit de Landolt-Bornstein tabellen. Om  $V_{exp.}$  in overeenstemming te brengen met  $V_{der.}$  was het nodig, een van de frequentie afhankelijke correctiefactor  $\gamma$  in te voeren:  $V_{exp.} = \gamma(\omega) \cdot V_{der.}$  Voor de meeste organische verbindingen, waarvoor  $\gamma(\omega)$  door hem bepaald werd, lag de grootte van  $100 \gamma(\omega)$  in het traject van 30 tot 60.

Door Schönrock (75) werden de bestaande mengwetten van Voigt met recht becritiseerd en verworpen; in plaats van deze introduceerde hij onder verschillende gedaanten een nieuwe mengwet, die in goede overeenstemming bleek met de experimentele gegevens. Er zijn verder in de loop der jaren nog vele publicaties verschenen met experimenteel bepaalde waarden van de Verdetse constanten, in de regel de relatieve, - Waring en Custers (87) bepaalden  $V_{obs.}$  van  $CS_2$  en  $C_6H_6$ , Rodger en Watson (68) die van  $H_2O$  bij verschillende t's - , bijzondere omstandigheden en andere gegevens, zoals de temperatuur-afhankelijkheid en berekende waarden van  $e/m$  (22, 79, 60, 80, 81), waarvan een vrij uitgebreid overzicht wordt gegeven in de

Landolt-Bornstein tabellen (39) en in een , door Malleman in 1951 uitgegeven verzameling van numerieke waarden (47).

Voor zover ons bekend is, is met dit werk en deze formules het theoretische werk over het Faraday effect afgesloten.

KLASSIEKE BESCHRIJVING

Klassieke beschrijving van de  
magneto-optische activiteit.

We beschouwen de electronen van een atomaire (moleculaire) systeem, die de optische eigenschappen bepalen, als zijnde elastisch gebonden aan hun evenwichtsstand in opgestoorde toestand wordt de beweging van een electron alleen bepaald door de inwendige kracht  $K$ .

$$m \ddot{x} + Kx = -m \omega_L (\dot{x} + \dot{y}) \quad (1)$$

Dit is de bewegingsvergelijking voor een driedimensionale harmonische oscillator, die langs de drie hoofassen  $x, y, z$  de bijbehorende eigenfrequenties  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  heeft. De oplossing van de bewegingsvergelijking wordt gegeven door

$$x = A_1 \cos(\omega_1 t + \phi_1) + A_2 \cos(\omega_2 t + \phi_2) + A_3 \cos(\omega_3 t + \phi_3) \quad (2)$$

de eenheidsvector  $\hat{e}_i$ ,  $\hat{e}_j$  en de coördinaten  $x_i, x_j, x_k$  hebben betrekking op het moleculaire coördinatensysteem. Bepaald het systeem zich in een alomvattend statisch magnetisch veld  $H$ .

$$H = H_0 \hat{e}_z + H_1 \hat{e}_x + H_2 \hat{e}_y \quad (3)$$

en in het electro-magnetisch veld van een lichtgolf, dat we en

## II A

### KLASSIEKE BESCHRIJVING

#### Klassieke beschrijving van de magneto-optische activiteit.

We beschouwen de electronen van een atomair (moleculair) systeem, die de optische eigenschappen bepalen, als zijnde elastisch gebonden aan hun evenwichtsstand. In ongestoorde toestand wordt de beweging van een electron alleen bepaald door de inwendige kracht,  $\mathbf{K}_i$  :

$$m\ddot{\mathbf{r}}_{\alpha'}(t) = \mathbf{K}_{\alpha'} = \mathbf{K}_{\alpha'}^i = -m\omega_{\alpha'}^2 \cdot (\alpha\beta) \mathbf{r}_{\beta'}(t) \quad \text{II A 1}$$

Dit is de bewegingsvergelijking voor een driedimensionale harmonische oscillator, die langs de drie hoofdassen,  $\mathbf{v}_{\alpha'}$ ,  $\mathbf{v}_{\beta'}$ ,  $\mathbf{v}_{\delta'}$  de bijbehorende eigenfrequenties  $\omega_{\alpha'}$ ,  $\omega_{\beta'}$ ,  $\omega_{\delta'}$  heeft. De oplossing van de bewegingsvergelijking wordt gegeven door:

$$\mathbf{r}_{\alpha'}(t) = \mathbf{r}_{\alpha'} e^{i\omega_{\alpha'} t} \quad \text{II A 2}$$

(de eenheidsvectoren  $\mathbf{v}_{\alpha'}$ ,  $\mathbf{v}_{\beta'}$ ,  $\mathbf{v}_{\delta'}$  en de coördinaten  $\alpha'$ ,  $\beta'$  en  $\delta'$  hebben betrekking op het moleculaire coördinatenstelsel).

Bevindt het systeem zich in een uitwendig statisch magnetisch veld,  $\mathcal{H}$ ,

$$\mathcal{H} = \mathbf{v}_{\alpha'} \mathcal{H}_{\alpha'} = \mathbf{v}_H \mathcal{H} \quad \text{II A 3}$$

en in het electro-magnetisch veld van een lichtgolf, dat we en-



kel beschrijven met de elektrische veldvector,  $\mathcal{E}(t)$ ,

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E} e^{i\omega t} = \sqrt{\alpha'} \mathcal{E}_\alpha(t) = \sqrt{\epsilon} \mathcal{E}(t) \quad \text{II A 4}$$

dan moeten we in de bewegingsvergelijking aan de inwendige kracht,  $\mathbf{K}^u$ , de uitwendige kracht  $\mathbf{K}^e$ ,

$$\mathbf{K}_{\alpha'}^u = -e \mathcal{E}_{\alpha'}(t) - \frac{e}{c} [\alpha' \beta' \delta'] \dot{r}_{\beta'}(t) \mathcal{H}_{\delta'} \quad \text{II A 5}$$

toevoegen.

$$m \ddot{r}_{\alpha'}(t) = -m \omega_{\alpha'}^2 r_{\alpha'}(t) - e \mathcal{E}_{\alpha'}(t) - \frac{e}{c} [\alpha' \beta' \delta'] \dot{r}_{\beta'}(t) \mathcal{H}_{\delta'} \quad \text{II A 6}$$

We ontwikkelen  $r(t)$  in de volgende reeks van tijdafhankelijke termen (machten van  $\mathcal{H}$ ):

$$r_{\alpha'}(t) = r_{\alpha'}^{(0)}(t) + r_{\alpha'}^{(1)}(t) \mathcal{H} + \dots \quad \text{II A 7}$$

De tijdafhankelijke componenten,  $r_{\alpha'}^{(0)}(t)$ ,  $r_{\alpha'}^{(1)}(t)$ , enz. kunnen we in een reeks naar machten van  $\mathcal{H}$  ontwikkelen.

$$r_{\alpha'}^{(0)}(t) = r_{\alpha'}^{(0,0)}(t) + r_{\alpha'}^{(0,1)}(t) \mathcal{H} + \dots \quad \text{II A 8}$$

$$r_{\alpha'}^{(1)}(t) = r_{\alpha'}^{(1,0)}(t) + r_{\alpha'}^{(1,1)}(t) \mathcal{H} + \dots \quad \text{II A 9}$$

Substitueren we de reeksontwikkeling II A 7 in vergelijking II A 6, dan valt deze uiteen in twee onafhankelijke gedeelten:

$$m \ddot{r}_{\alpha'}^{(0)}(t) = -m \omega_{\alpha'}^2 r_{\alpha'}^{(0)}(t) - \frac{e}{c} [\alpha' \beta' \delta'] \dot{r}_{\beta'}^{(0)}(t) \mathcal{H}_{\delta'} \quad \text{II A 10}$$

$$m \ddot{r}_{\alpha'}^{(1)}(t) = -m \omega_{\alpha'}^2 r_{\alpha'}^{(1)}(t) - e e^{i\omega t} (\sqrt{\alpha'}, \sqrt{\epsilon}) - \frac{e}{c} [\alpha' \beta' \delta'] \dot{r}_{\beta'}(t) \mathcal{H}_{\delta'} \quad \text{II A 11}$$

Substitutie van vergelijking II A 8 in vergelijking II A 10 leidt tot de volgende onafhankelijke vergelijkingen:

$$m \ddot{r}_{\alpha'}^{(0,0)}(t) = -m \omega_{\alpha'}^2 r_{\alpha'}^{(0,0)}(t) \quad \text{II A 12}$$

$$m \ddot{r}_{\alpha'}^{(0,1)}(t) = -m \omega_{\alpha'}^2 r_{\alpha'}^{(0,1)}(t) - \frac{e}{c} [\alpha' \beta' \delta'] \dot{r}_{\beta'}^{(0,0)}(t) (\sqrt{\beta'}, \sqrt{\eta}) \quad \text{II A 13}$$

Door vergelijking II A 12 wordt de ongestoorde beweging,  $r_{\alpha'}^{(0,0)}(t)$  bepaald, waarvan de oplossing gegeven wordt door

vergelijking II A 2. Vergelijking II A 13 bepaalt de beweging van het electron tengevolge van de tijdonafhankelijke storing door het magnetveld (Larmor precessie, diamagnetische susceptibiliteit). Met behulp van de oplossing van vergelijking II A 12 vinden we:

$$m\ddot{r}_{\alpha}^{(0)}(t) + m\omega_{\alpha}^2 r_{\alpha}^{(0)}(t) + ie\omega_{\beta} [\alpha'\beta'\gamma'] \cdot r_{\beta}^{(0)}(t) \cdot (\mathbf{v}_{\gamma}, \mathbf{v}_{\alpha}) = 0 \quad \text{II A 14}$$

De particuliere oplossing van deze inhomogene differentiaal vergelijking wordt gegeven door (52):

$$r_{\alpha}^{(0)}(t) \cdot \mathcal{H} = i [\alpha'\beta'\gamma'] g(\alpha')_{\beta} \cdot r_{\beta}^{(0)}(t) \mathcal{H}_{\gamma}, \quad \text{II A 15}$$

$$g(\alpha')_{\beta} = \frac{e}{mc} \cdot \frac{\omega_{\beta}^2}{\omega_{\beta}^2 - \omega_{\alpha}^2}$$

Hieraan moeten we nog toevoegen de oplossing van de overeenkomstige homogene differentiaal vergelijking; aangezien deze volkomen opbepaald en onafhankelijk van  $\mathcal{H}$  is, stellen we deze gelijk aan nul.

Het geïnduceerde magnetische dipoolmoment kunnen we met behulp van vergelijking II A 8 en II A 15 berekenen uit de volgende betrekking:

$$\mathbf{m} = \sqrt{\alpha} m_{\alpha} = \frac{e}{2c} [\text{Re} \cdot \mathbf{r}^m(t), \text{Re} \cdot \dot{\mathbf{r}}^m(t)] = \text{II A 16}$$

$$= \frac{e}{2c} \sqrt{\alpha} \sqrt{\alpha_{\alpha\alpha}} [\alpha'\beta'\gamma'] \cdot \text{Re} \cdot r_{\beta}^m(t) \cdot \text{Re} \cdot \dot{r}_{\gamma}^m(t)$$

$\mathbf{v}_{\alpha}, \mathbf{v}_{\beta}, \mathbf{v}_{\gamma}$  en  $\alpha, \beta, \gamma$  hebben betrekking op een invariant, macroscopisch coördinatenstelsel waarin de vectoren  $\mathbf{E}(t)$  en  $\mathcal{H}$  eenduidig zijn vastgelegd. De middeling strekt zich uit over alle orientaties van het moleculaire coördinatenstelsel ten opzichte van het macroscopische. Aangezien de diamagnetische susceptibiliteit voor ons onbelangrijk is, zullen we niet verder op vergelijking II A 15 en II A 16 ingaan.

Door vergelijking II A 11 wordt de beweging beschreven, die in eerste benadering veroorzaakt wordt door de tijdfhankelijke storing, uitgeoefend door de elektrische lichtvector. We veronderstellen nu dat de oplossing van deze vergelijking dezelfde periodieke tijdfhankelijkheid heeft als deze storingsterm, met andere woorden:

$$r_{\alpha}^m(t) = r_{\alpha}^m e^{i\omega t} \quad \text{II A 17}$$

Vergelijking II A 11 wordt nu:

$$m\omega^2 r_{\alpha}^m(t) = -m\omega_{\alpha}^2 r_{\alpha}^m(t) - e e^{i\omega t} (\mathbf{v}_{\alpha}, \mathbf{v}_{\mathbf{E}}) - \frac{ie\omega}{c} [\alpha'\beta'\gamma'] \cdot r_{\beta}^m(t) \mathcal{H}_{\gamma} \quad \text{II A 18}$$

Substitutie van de reeksontwikkeling II A 9 in deze vergelijking leidt tot de volgende vergelijkingen:

$$m(\omega_\alpha^2 - \omega^2) r_{\alpha'}^{(1,0)} \mathcal{E} = -e \mathcal{E}_\alpha \quad \text{II A 19}$$

$$m(\omega_\alpha^2 - \omega^2) r_{\alpha'}^{(1,0)} \mathcal{H} = -\frac{i\omega e}{c} [\alpha' \beta' \gamma'] r_{\beta'}^{(1,0)} \mathcal{H}_\beta \quad \text{II A 20}$$

enz.

Uit vergelijking II A 19 volgt dat de trillingen van het electron langs de drie hoofdassen, voorzover deze enkel een gevolg zijn van de storing door de lichtvector, onafhankelijk zijn van elkaar. We mogen deze beschouwen als drie lineaire onafhankelijke harmonische oscillatoren. De middelwaarde van  $\mathcal{E} \cdot r_{\alpha'}^{(1,0)}$ , langs de invariante  $\alpha$ -as wordt gegeven door:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} \cdot r_{\alpha'}^{(1,0)}(\alpha') &= \mathcal{E} \sqrt{v_{\alpha\alpha'}} \cdot r_{\alpha'}^{(1,0)}(\mathcal{E}_\alpha) = -\frac{e}{m(\omega_\alpha^2 - \omega^2)} (\sqrt{v_{\alpha\alpha'}} \cdot \sqrt{v_{\alpha\alpha'}}) \mathcal{E}_\alpha = \\ &= -\frac{e \mathcal{E}_\alpha}{3m(\omega_\alpha^2 - \omega^2)} = -\frac{eg(\alpha')}{3} \mathcal{E}_\alpha \end{aligned} \quad \text{II A 21}$$

$$\mathcal{E} r_{\alpha'}^{(1,0)}(\alpha') = \mathcal{E} \sqrt{v_{\alpha\alpha'}} r_{\alpha'}^{(1,0)}(\alpha') = -\frac{eg(\alpha')}{3} \mathcal{E} \quad \text{II A 22}$$

$$\mathcal{E} r_{\alpha'}^{(1,0)} = \mathcal{E} \sqrt{v_{\alpha\alpha'}} r_{\alpha'}^{(1,0)} = -\frac{e}{3} (g(\alpha') + g(\beta') + g(\gamma')) \mathcal{E} = \frac{-eg}{3} \mathcal{E} \quad \text{II A 23}$$

Uit vergelijking II A 20 volgt dat door de storing van het magnetveld de gedwongen trillingen langs de hoofdassen niet meer onafhankelijk zijn van elkaar. Iedere trilling  $r_{\alpha'}^{(1,0)}$  is gekoppeld met twee hierop loodrecht staande trillingen  $r_{\beta'}^{(1,0)}$  en  $r_{\gamma'}^{(1,0)}$ , welke gesuperponeerd worden op de trillingen  $r_{\alpha'}^{(1,0)}$ , respectievelijk  $r_{\beta'}^{(1,0)}$ . Deze koppeling correspondeert met een magnetisch moment  $m'$ , dat gegeven wordt door:

$$m' = -\frac{i\omega e}{2c} [r_{\alpha'}^{(1,0)}, r_{\beta'}^{(1,0)}] \mathcal{E}^2 \mathcal{H} \quad \text{II A 24}$$

Voor de middelwaarde van  $\mathcal{E} \mathcal{H} r_{\alpha'}^{(1,0)} \alpha'$  langs de invariante  $\alpha$ -as vinden we, gebruik makend van vergelijking II A 19 en II A 20:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \mathcal{E} r_{\alpha'}^{(1,0)}(\alpha') &= \mathcal{H} \mathcal{E} \sqrt{v_{\alpha\alpha'}} \cdot r_{\alpha'}^{(1,0)}(r_{\beta'}^{(1,0)} \mathcal{H}_\beta) = \\ &= -\frac{i\omega e^2}{c} g(\alpha') [\alpha' \beta' \gamma'] (\sqrt{v_{\alpha\alpha'}} \cdot \sqrt{v_{\beta\beta'}}) \frac{-e}{m(\omega_\alpha^2 - \omega^2)} \sqrt{v_{\beta\beta'}} \mathcal{E}_\beta \mathcal{H}_\beta \\ &= +\frac{i\omega e^2}{6c} g(\alpha') [\alpha' \beta' \gamma'] [\alpha' \beta' \gamma'] \frac{1}{m(\omega_\alpha^2 - \omega^2)} [\alpha \beta \gamma] \mathcal{E}_\alpha \mathcal{H}_\alpha \\ &= +\frac{i\omega e}{6c} g(\alpha') (g(\beta') + g(\gamma')) [\alpha \beta \gamma] \mathcal{E}_\beta \mathcal{H}_\beta, \quad \text{zie III A,} \end{aligned} \quad \text{II A 25}$$

$$\mathcal{H} \epsilon r^{(n)}(\alpha') = \mathcal{H} \epsilon \sqrt{\alpha} r_{\alpha}^{(n)}(\alpha') = + \frac{i\omega e^2}{3c} g(\alpha')(g(\beta') + g(\gamma')) [\mathbf{E}, \mathcal{H}] \quad \text{II A 26}$$

$$\mathcal{H} \epsilon r^{(n)} = \mathcal{H} \epsilon \sqrt{\alpha} r_{\alpha}^{(n)} = + \frac{i\omega e^2}{3c} (g(\alpha')g(\beta') + g(\beta')g(\gamma') + g(\gamma')g(\alpha')).$$

$$[\mathbf{E}, \mathcal{H}] = + \frac{i\omega e^2}{3c} G[\mathbf{E}, \mathcal{H}] = - \frac{i\omega e^2}{3c} G[\mathbf{E}, \mathcal{H}] \quad \text{II A 27}$$

Voor het geïnduceerde moleculaire dipoolmoment vinden we met behulp van vergelijking II A 7, II A 10, II A 23 en II A 27:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(m) &= -e\mathbf{r}(t) = -e \left( \frac{-eg}{3} \mathbf{E}(t) - \frac{i\omega e}{3c} G[\mathcal{H}, \mathbf{E}(t)] \right) = \quad \text{II A 28} \\ &= \sigma \mathbf{E}(t) + i\tau [\mathcal{H}, \mathbf{E}(t)], \quad (\mathbf{r}^{(m)}(t) = \sqrt{\alpha} r_{\alpha}^{(m)}(t) = 0) \end{aligned}$$

We bepalen hiervan de macroscopische middelwaarde (zie I B):

$$\overline{\mathbf{p}(m)} = N\sigma \overline{\mathbf{E}(t)} + Ni\tau \overline{[\mathcal{H}, \mathbf{E}(t)]} \quad \text{II A 29}$$

In vergelijking II A 28 en II A 29 staan  $\mathcal{H}$  en  $\mathbf{E}(t)$  voor het werkende veld, dat wil zeggen:

$$\overline{\mathcal{H}} = \overline{\mathcal{H}(m)} = \mathcal{H}', \quad \overline{\mathbf{E}(t)} = \overline{\mathbf{E}(m)} = \mathbf{E}'(R,t) \quad \text{II A 30}$$

Aangezien de magnetisatie van het medium, zowel de tijdafhankelijke als tijdonafhankelijke, te verwaarlozen is, mogen we voor  $\mathcal{H}'$  zonder meer het macroscopische veld  $\mathcal{H} = \mathbf{B}$  nemen (we zullen in het vervolg alleen werken met het symbool  $\mathcal{H}$ ). Omdat de dimensies van het molecuul verwaarloosd mogen worden ten opzichte van  $\lambda$  kunnen we nu schrijven:

$$\overline{e'v} = \overline{e'v(m)} = \frac{\partial}{\partial t} \overline{\mathbf{p}(m)} \quad \text{II A 31}$$

Substitutie van vergelijking II A 29, II A 31 en I A 11 a) in I A 10 a) heeft tot resultaat (zie vergelijking I D 1):

$$\text{rot}^2 \mathbf{E}(R,t) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left( \mathbf{E}(R,t) + 4\pi N(\sigma \mathbf{E}'(R,t) + ig(\tau)[\mathbf{s}, \mathbf{E}'(R,t)]) \right) \quad \text{II A 32}$$

$$g(\tau) = \tau \cdot (\mathcal{H}, \mathbf{s})$$

Nemen we voor  $\mathbf{E}'(R,t)$  het Lorentzveld, vergelijking I C 7, dan vinden we de volgende betrekking:

$$\text{rot}^2 \mathbf{E}(R,t) = -\frac{1}{c^2} \frac{\delta^2}{\delta t^2} \left( \mathbf{E}(R,t) + 4\pi N \frac{n^2+2}{3} (\sigma \mathbf{E}(R,t) + ig(\tau) [\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}(R,t)]) \right) \quad \text{II A 33}$$

waaruit volgt dat  $\mathbf{E}(R,t)$  niet lineair gepolariseerd kan zijn. De oplossing van vergelijking II A 33 bepalen we weer door de determinant van de coëfficiënten van de componenten van  $\mathbf{E}(R,t)$  gelijk te stellen aan nul, waarbij we aannemen dat  $\mathbf{S} = \sqrt{x}$ . Het resultaat is:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi N}{3} (\sigma + g(\tau)), \quad \varepsilon_y = +i\varepsilon_x, \quad \mathbf{E}(R,t) = \mathbf{E}(R,t)_{lc} \quad \text{II A 34 a)}$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi N}{3} (\sigma - g(\tau)), \quad \varepsilon_y = -i\varepsilon_x, \quad \mathbf{E}(R,t) = \mathbf{E}(R,t)_{nc} \quad \text{II A 34 b)}$$

Door deze vergelijkingen wordt een rotatie van het polarisatievlak beschreven, welke bepaald wordt door (zie I D):

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda_{vac}} (n_{lc} - n_{nc}) = \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{vac}} \frac{(n^2+2)^2}{9n} g(\tau) \quad g(\tau) = \tau \cdot (\mathcal{H} \cdot \mathbf{s}) \quad \text{II A 35}$$

Hieruit volgt:

- 1) De grootte van de rotatie wordt bij gegeven  $\tau$  en  $n$  bepaald door de waarde van de cosinus van de hoek tussen de voortplantingsrichting van het licht en de richting van het statische magneetveld.
- 2) De zin van de rotatie, gedefinieerd ten opzichte van  $\mathbf{s}$ , wordt bepaald voor het teken van de voortplantingsrichting van het licht ten opzichte van  $\mathcal{H}$ ;  $\varphi$  komt overeen met een positieve, respectievelijk negatieve rotatie om  $\mathbf{s}$ , als  $(\mathcal{H} \cdot \mathbf{s}) > 0$ , respectievelijk als  $(\mathcal{H} \cdot \mathbf{s}) < 0$ . Gedefinieerd ten opzichte van  $\mathcal{H}$  komt de rotatie van het polarisatievlak bij positieve  $\tau$  steeds overeen met een positieve rotatie om  $\mathcal{H}$ . Dit heeft onder meer tot gevolg, dat als licht dezelfde weg door een magneetveld heen en terug aflegt, de rotatie van het polarisatievlak twee maal zo groot is dan wanneer het licht enkel heen of terug was gegaan. Dit is in tegenstelling tot de natuurlijke optische rotatie. Wanneer licht dezelfde weg door een natuurlijk optisch actief medium heen en terug aflegt is de totale rotatie van het polarisatievlak precies nul.

In het geval dat de drie eigenfrequenties  $\omega_\alpha, \omega_\beta$  en  $\omega_\gamma$  gelijk zijn - het systeem komt dan overeen met een isotrope harmonische oscillator, eigenfrequentie  $\omega_m$  - krijgen  $\sigma$  en  $\tau$  de volgende, vereenvoudigde gedaante:

$$\sigma = \frac{e^2}{m(\omega_m^2 - \omega^2)} \quad \tau = \frac{e^2 \omega}{m^2 c (\omega_m^2 - \omega^2)} \quad \text{II A 36}$$

Hieruit kunnen we de volgende betrekking afleiden:

$$\tau = \frac{-e}{mc} \cdot \frac{-e^2 \omega}{m(\omega_m^2 - \omega^2)} = \frac{-e}{mc} \cdot \frac{\delta \sigma}{\delta \omega} \quad \text{II A 37}$$

Uit de Lorentz-Lorentz vergelijking volgt:

$$\frac{\delta \sigma}{\delta \omega} = \frac{3}{4\pi N} \frac{\frac{\partial}{\partial \omega} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)}{(n^2 + 2)^2} \frac{\partial n}{\partial \omega} = \frac{4\pi}{3} N \frac{\delta \sigma}{\delta \omega} \quad \text{II A 38}$$

$$\frac{\delta \sigma}{\delta \omega} = \frac{3}{4\pi N} \frac{\frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)}{(n^2 + 2)^2} \frac{\partial n}{\partial \omega} = \frac{3}{4\pi N} \frac{\frac{\partial n}{\partial \omega}}{(n^2 + 2)^2} \frac{-\lambda_{vac}}{2\pi c} \frac{\partial n}{\partial \lambda_{vac}}$$

Substitutie van II A 38 in II A 37 en van II A 37 in II A 35 leidt tot de volgende uitdrukking voor  $\varphi$ :

$$\varphi = \frac{-e \cdot \tau \cdot (\mathcal{H}, \mathbf{S})}{2mc^2} \lambda_{vac} \frac{dn}{d\lambda_{vac}} \quad \text{II A 39}$$

Als  $(\mathcal{H}, \mathbf{S})$  gelijk is aan  $\mathcal{H}$ , dan volgt hieruit:

$$v = \varphi/\mathcal{H} = \frac{-e}{2mc^2} \lambda_{vac} \frac{dn}{d\lambda_{vac}} \quad \text{II A 40}$$

Deze uitdrukking staat bekend als de formule van Becquerel.

In het geval dat de drie eigenfrequenties niet identiek zijn, kunnen we  $\tau$  op een andere wijze ontwikkelen:

$$\tau = \frac{\omega^2 e^2}{3c} \left( g(\alpha)g(\beta) + g(\beta)g(\gamma) + g(\gamma)g(\alpha) \right) = \quad (48)$$

$$= \frac{\omega^2 e^2}{3c} \left( g(\alpha) + g(\beta) + g(\gamma) \right)^2 - \frac{(g(\alpha) - g(\beta))^2 + (g(\beta) - g(\gamma))^2 + (g(\gamma) - g(\alpha))^2}{2} \quad \text{II A 41}$$

Als we aannemen dat de 2<sup>e</sup> term rechts klein is ten opzichte van de 1<sup>e</sup> term, dan volgt uit vergelijking II A 23, II A 28 en II A 41

$$\tau \approx \frac{\omega}{ec} \sigma^2 = \left( \frac{3}{4\pi N} \right)^2 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{\omega}{ec} \quad \text{II A 42}$$

Zoals blijkt is het in ieder geval onmogelijk om met vergelijking II A 41 of II A 42 tot de formule van Becquerel te komen.

Beschouwen we een atomair (moleculair) systeem als een

verzameling van anisotroop gebonden electronen (driedimensionale harmonische oscillatoren) dan worden  $\sigma$  en  $\tau$  gegeven door:

$$\sigma = e^2 \sum_i g_i, \quad g_i = 1/3 (g_i(\alpha) + g_i(\beta) + g_i(\gamma)) \quad \text{II A 43}$$

$$\tau = \frac{\omega e^3}{c} \sum_i G_i, \quad G_i = 1/3 (G_i(\alpha) + G_i(\beta) + G_i(\gamma)) \quad \text{II A 44}$$

Hierbij is noodzakelijkerwijze aangenomen dat de middeling over alle orientaties der electronen onafhankelijk mag worden uitgevoerd, met andere woorden dat de electronen onafhankelijk van elkaar alle orientaties kunnen innemen.

Zoals reeds is vermeld heeft de Malleman (48) de moleculaire magnetische rotatie gedefinieerd als functie van de atomaire refracties  $[R]_A$ . Hij veronderstelde dat een molecuul is opgebouwd uit een aantal onafhankelijke groepen  $k$  van  $p_k$  gelijkwaardige isotrope electronen, zodat dan geldt:

$$\sigma = e^2 \sum_i g_i = e^2 \sum_k \sum_{i_k} g_{i_k} = e^2 \sum_k p_k g_{i_k} = \sum_k \sigma_k \quad \text{II A 45}$$

waarin 
$$\sigma_{i_k} = \frac{e^2}{m(\omega_k^2 - \omega^2)} \quad \text{II A 46}$$

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\omega e^3}{c} \sum_i G_i = \frac{\omega e^3}{c} \sum_k \sum_{i_k} G_{i_k} = \\ &= \frac{\omega e^3}{c} \sum_k p_k G_{i_k} = \sum_k p_k \tau_{i_k} = \sum_k \tau_k \end{aligned} \quad \text{II A 47}$$

waarin 
$$\tau_{i_k} = \frac{\omega e^3}{m^2(\omega_k^2 - \omega^2)^2 c} = \frac{\omega}{ec} \sigma_{i_k}^2 \quad \text{II A 48}$$

Identificeren we de groepen  $k$  met de atomen waaruit het molecuul is opgebouwd, dan volgt uit de betrekking,

$$[R]_m = \sum_k [R]_k = \frac{M}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_0 \sigma = \frac{4\pi}{3} \sum_k \sigma_k \quad \text{II A 49}$$

dat: 
$$\sigma_k = p_k \sigma_k = \frac{3}{4\pi N_0} [R]_k \quad \text{II A 50}$$

of: 
$$\tau_k = p_k \tau_{i_k} = \frac{p_k \omega}{ec} \sigma_{i_k}^2 = \frac{\omega}{ec p_k} (p_k \sigma_{i_k})^2 = \frac{\omega \sigma_k^2}{ec p_k} = \frac{\omega}{ec p_k} \left( \frac{3}{4\pi N_0} \right)^2 [R]_k^2 \quad \text{II A 51}$$

$$\tau = \frac{\omega}{ec} \left( \frac{3}{4\pi N_0} \right)^2 \sum_k \frac{[R]_k^2}{p_k} = \sum_k \tau_k \quad \text{II A 52}$$

In deze benadering is  $\tau$  een additieve grootheid. Uit experimentele gegevens blijkt echter dat deze additiviteit slechts een beperkte geldigheid heeft, hetgeen tot uiting komt bij dubbele bindingen, aromatische verbindingen, isomeren en ringsluiting (27, 30, 40, 50). De additiviteit van  $\tau$  voor homologe aliphatische reeksen blijkt, zoals reeds door Perkin is aangetoond, een zeer goede benadering te zijn. Dat formule II A 52 in vele gevallen te kort schiet, - bovendien blijkt  $\rho_n$ , het aantal actieve electronen van groep k een enigszins onbegrijpelijke grootheid te zijn, die zo mogelijk zó wordt gebruikt, dat  $\tau_{exp} = \tau_{theor}$  - behoeft overigens geen verwondering te wekken, gezien de enigszins drastische maatregelen die genomen zijn om het moleculaire beeld te vereenvoudigen.

De conclusie van Perkin dat een structuurverandering e. d. op de magneto-optische activiteit een veel grotere invloed heeft dan op de normale brekingsverschijnselen, moge onder meer blijken uit het volgende getallen voorbeeld:

$$\begin{aligned} \text{benzeen:} \quad [R]_M &= \sum [R]_C + \sum [R]_N = \approx 0,80 [R]_M^{exp} \quad \text{II A, 27, 48} \\ \text{benzeen:} \quad \tau &= \sum \tau_C + \sum \tau_N = \approx 0,39 \tau^{exp} \\ \text{Cl-benzeen:} \quad \tau &= \sum \tau_C + \sum \tau_N + \tau_{Cl} = \approx 0,41 \tau_{exp} \\ \text{NH}_2\text{-benzeen:} \quad \tau &= \sum \tau_C + \sum \tau_N + \tau_{NH_2} = \approx 0,33 \tau_{exp} \end{aligned}$$

Het meest eenvoudige, klassieke beeld van een atoom met een paramagnetisch moment,  $m$ , is de rotatie van een electron om de kern:

$$m = ids = \frac{er^2\omega}{2m} \quad \text{II A 53}$$

De bewegingsvergelijking wordt dan gegeven door:

$$m \ddot{r}^{(0)}(t) = \mathbf{K}'(t) = -\frac{Ze^3}{r^{(0)3}} r^{(0)}(t) = -m\omega^{(0)2} r^{(0)}(t). \quad \text{II A 53}$$

$$r^{(0)}(t) = (\mathbf{v}_\alpha - i\mathbf{v}_\beta) r^{(0)}(t), \quad r^{(0)}(t) = r^{(0)} e^{i\omega^{(0)}t}, \quad \omega = \omega \mathbf{v}_\beta, \quad \text{II A 54}$$

$r_0$  is een constante van het systeem. De hoekfrequentie wordt bepaald door de koppelingskracht,  $\mathbf{K}'(t)$ :

$$\omega^{(0)} = \sqrt{Ze^3/mr^{(0)3}} \quad \text{II A 55}$$

We bekijken nu de storing van dit systeem, uitgeoefend door een lineair gepolariseerde lichtgolf, te beschrijven met de elektrische veldvector  $\mathbf{E}(t)$

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{v}_\epsilon \mathcal{E}(t), \quad \mathcal{E}(t) = \mathcal{E} e^{i\omega t} \quad \text{II A 56}$$



De aan de bewegingsvergelijking toe te voegen uitwendige kracht,  $\mathbf{K}^u(t)$ , is gelijk aan  $-e \mathbf{E}(t)$ ,

$$m \ddot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{K}^i + \mathbf{K}^u \quad \text{II A 57}$$

We nemen aan dat  $\mathbf{K}^u$  klein is ten opzichte van  $\mathbf{K}^i$ . Voor  $\mathbf{r}(t)$  schrijven we :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}^{(0)}(t) + \mathbf{r}^{(1)}(t) \quad \text{II A 58}$$

waarbij  $\mathbf{r}^{(1)}(t) \ll \mathbf{r}^{(0)}(t)$ .

$$m(\ddot{\mathbf{r}}^{(0)}(t) + \ddot{\mathbf{r}}^{(1)}(t)) = \frac{-ze^2(\mathbf{r}^{(0)}(t) + \mathbf{r}^{(1)}(t))}{(r^{(0)2} + 2r^{(0)}(t)r^{(1)}(t))^{3/2}} + \mathbf{K}^u = \quad \text{II A 59}$$

$$= -\frac{ze^2}{r^{(0)3}} \left( 1 - \frac{2r^{(0)}(t)r^{(1)}(t)}{r^{(0)2}} \right)^{3/2} (\mathbf{r}^{(0)}(t) + \mathbf{r}^{(1)}(t)) + \mathbf{K}^u$$

$$m \ddot{\mathbf{r}}^{(1)}(t) = \frac{-ze^2 \mathbf{r}^{(1)}(t)}{r^{(0)3}} \quad \text{II A 60}$$

$$m \ddot{\mathbf{r}}^{(0)}(t) = \frac{-ze^2 \mathbf{r}^{(0)}(t)}{r^{(0)3}} + \frac{3ze^2(\mathbf{r}^{(0)}(t), \mathbf{r}^{(0)}(t)) \mathbf{r}^{(0)}(t)}{r^{(0)5}} + \mathbf{K}^u \quad \text{II A 61}$$

We zoeken weer die oplossing van  $\mathbf{r}^{(0)}(t)$ , die gegeven wordt door:

$$\mathbf{r}^{(0)}(t) = \mathbf{r}^{(0)} e^{i\omega t} \quad \text{II A 62}$$

Vergelijking II A 61 wordt dan:

$$-m\omega^2 \mathbf{r}^{(0)}(t) = -m\omega^2 \mathbf{r}^{(0)}(t) + 3m\omega^2 \frac{(\mathbf{r}^{(0)}(t), \mathbf{r}^{(0)}(t)) \mathbf{r}^{(0)}(t)}{r^{(0)5}} + \mathbf{K}^u \quad \text{II A 63}$$

$$-\omega^2 \mathbf{r}^{(0)}(t) = -\omega^2 \mathbf{r}^{(0)}(t) + \mathbf{K}^u/m + \frac{3\omega^2 (\mathbf{r}^{(0)}(t), \mathbf{r}^{(0)}(t)) \mathbf{r}^{(0)}(t)}{r^{(0)5}}$$

De 3<sup>e</sup> term beschouwen we als een correctieterm, welke in eerste benadering verwaarloosd mag worden. We vinden dan:

$$\mathbf{r}^{(0)}(t) = \frac{-e \mathbf{E}(t)}{m(\omega^2 - \omega'^2)} \quad \text{Substitutie hiervan in de 3<sup>e</sup> term geeft}$$

de uiteindelijke vergelijking voor  $\ddot{\mathbf{r}}^{(0)}(t)$ :

$$\ddot{\mathbf{r}}^{(0)}(t) = -\omega'^2 \mathbf{r}^{(0)}(t) + \mathbf{K}^u/m - \frac{3\omega'^2 e (\mathbf{r}^{(0)}(t), \mathbf{E}(t)) \mathbf{r}^{(0)}(t)}{m r^{(0)5} (\omega'^2 - \omega^2)} \quad \text{II A 64}$$

$$\ddot{\mathbf{r}}^{(0)}(t) = -\omega'^2 \mathbf{r}^{(0)}(t) + \mathbf{K}^u/m - \frac{3\omega'^2 e \cdot \mathbf{r}^{(0)}(t) \cdot \mathbf{E}(t) \cdot (\mathbf{v}_x - i\mathbf{v}_y) \mathbf{r}^{(0)}(t)}{m r^{(0)5} (\omega'^2 - \omega^2)}$$

We nemen nu aan dat  $\mathbf{v}_t$  gelijk is aan  $\mathbf{v}_x$ .

Uit vergelijking II A 64 volgt:

$$\ddot{r}_x^{(0)}(t) = -\omega'^2 r_x^{(0)}(t) + K^u/m - \frac{3\omega'^2 e \mathbf{E}(t) r^{(0)2}(t)}{m r^{(0)5} (\omega'^2 - \omega^2)} \quad \text{II A 64 a)}$$

$$\ddot{r}_y^{(0)}(t) = -\omega'^2 r_y^{(0)}(t) + \frac{3\omega'^2 r^{(0)2}(t) i e \mathbf{E}(t)}{m r^{(0)5} (\omega'^2 - \omega^2)} \quad \text{II A 64 b)}$$

$$\ddot{r}_z^{(0)}(t) = -\omega'^2 r_z^{(0)}(t) \quad \text{II A 64 c)}$$

We bepalen  $r_{\alpha}^{(0)}(t)$  slechts in eerste benadering; met verwaarlozing van de derde term vinden we:

$$r_{\alpha}^{(0)}(t) = \frac{-e\mathcal{E}(t)}{m(\omega^{(02)} - \omega^2)} \quad \text{II A 65}$$

Voor  $r_{\beta}^{(0)}(t)$  vinden we:  $r_{\beta}^{(0)}(t) = r_{\beta}^{(0)} e^{i\omega t}$ , waarin we de amplitudofactor  $r_{\beta}^{(0)}$  de bijzondere waarde nul toekennen.

De vergelijking voor  $r_{\beta}^{(0)}(t)$  kunnen we verder herleiden:

$$r_{\beta}^{(0)}(t) = r^{(0)} \cos \omega^{(0)} t; \quad r^{(02)}(t) = r^{(02)} \cos^2 \omega^{(0)} t = r^{(02)} (1 + \cos 2\omega^{(0)} t) / 2 \quad \text{II A 66}$$

$$r_{\beta}^{(1)}(t) = -\omega^{(02)} r_{\beta}^{(0)}(t) + \frac{3\omega^{(02)} r^{(02)} ie\mathcal{E}(t)}{2m(\omega^{(02)} - \omega^2)} + 3\omega^{(02)} r^{(02)} ie\mathcal{E}(t) \cos 2\omega^{(0)} t \quad \text{II A 67}$$

$$r_{\beta}^{(0)}(t) = R_{\beta}(t) + e_{\beta}(t) \quad \text{II A 68}$$

$e_{\beta}(t)$  wordt in zijn tijdafhankelijkheid bepaald door de 3<sup>e</sup> term rechts, welke zeer snel oscilleert ten opzichte van de 2<sup>e</sup> term, want:  $2\omega^{(0)} > \omega^{(0)}$ . Aangezien slechts dat gedeelte van het geïnduceerde moment van belang is dat dezelfde frequentie, en dus tijdafhankelijkheid heeft als het inducerend veld, mogen we de bijdrage van  $e_{\beta}(t)$  verwaarlozen:

$$\ddot{R}_{\beta}(t) = -\omega^{(02)} R_{\beta}(t) + \frac{3\omega^{(02)} ie\mathcal{E}(t)}{2m(\omega^{(02)} - \omega^2)}, \quad R_{\beta}(t) = R_{\beta} e^{i\omega t}, \quad \ddot{R}_{\beta}(t) = -\omega^2 \ddot{R}_{\beta}(t)$$

$$R_{\beta}(t) = \frac{3\omega^{(02)} ie\mathcal{E}(t)}{2m(\omega^{(02)} - \omega^2)^2}, \quad R_{\beta}(t) = \frac{3\omega^{(02)} ei\mathcal{E}(t)\sqrt{\epsilon}}{2m(\omega^{(02)} - \omega^2)^2} = \frac{3\omega^{(02)} e i [\omega^{(0)} \mathcal{E}(t)]}{2(\omega^{(02)} - \omega^2)^2 m} \quad \text{II A 69}$$

$$p(t) = -er^{(0)}(t) = -er_{\alpha}^{(0)}(t)\sqrt{\epsilon} - eR_{\beta}(t)\sqrt{\epsilon} = \sigma\mathcal{E}(t) - \frac{3\omega^{(02)} e^2}{2m(\omega^{(02)} - \omega^2)^2} i [\omega^{(0)} \mathcal{E}(t)] \quad \text{II A 70}$$

Aangezien de component van  $\omega^{(0)}$  in de  $\beta$ -richting, gezien de willekeurige orientatie van het paramagnetische moment, gemiddeld nul zal zijn, zal de  $\beta$ -component van het geïnduceerde moment verdwijnen. Valt  $\omega^{(0)}$  echter samen met  $\sigma_{\lambda}$ , dan treedt rotatie van het polarisatievlak op. Dit kunnen we bereiken door het aanleggen van een magnetisch veld in de  $z$ -richting. We krijgen dan een gemiddeld magnetisch moment, gegeven door  $\bar{m} = \frac{|m|^2}{3KT} \mathcal{H}$ , waarbij  $m = \frac{er^{(02)}\omega^{(0)}}{2m}$ . Het optisch actieve deel van het geïnduceerde moment wordt dan:  $-\frac{1}{KT} \frac{\omega^{(02)} m^2 e}{r^{(02)}(\omega^{(02)} - \omega^2)} i [\mathcal{H} \mathcal{E}(t)]$ , waaraan nog het diamagnetisch aandeel toegevoegd moet worden.

Het teken van de rotatie is tegengesteld aan dat bij de diamagnetische rotatie, de afhankelijkheid van  $\sigma_\lambda$  en  $\mathcal{H}$  is overigens dezelfde.

Het doel van deze afleiding is enkel het aantonen van het feit dat paramagnetische moleculen uit zichzelf reeds optisch actief zijn en dat het magneetveld in eerste orde een orienterende werking heeft. Het resultaat heeft dan ook, gezien het simpele beeld en de gemaakte vereenvoudigingen, slechts kwalitatieve waarde. (we hebben bijvoorbeeld  $\omega$  genomen als absorptiefrequentie en tegelijkertijd als bepalende grootte voor het paramagnetische moment, terwijl de berekeningen, gezien de gemaakte veronderstellingen niet direct exact te noemen zijn).

## II B

### QUANTUM-MECHANISCHE BESCHRIJVING (algemeen)

Quantum-mechanische beschrijving van de  
magneto-optische activiteit.

Het uitgangspunt in de literatuur voor een quantummechanische beschrijving van de magneto-optische activiteit van atomen is de welbekende dispersie-formule van Kramers (34):

$$P_{aa}(t) = \text{Re} \left( \sum_b \left( \frac{P_{ab}(P_{ba}, \mathbf{E})}{h(\nu_{ba} - \nu)} + \frac{(P_{ab}, \mathbf{E})P_{ba}}{h(\nu_{ba} + \nu)} \right) e^{2\pi i \nu t} \right) \quad \text{II B 1}$$

Darwin (14) gebruikt deze formule als volgt. Onder invloed van een electro-magnetisch veld, te beschrijven met de elektrische veldvector  $\mathbf{E}(R, t)$ , krijgt het atoom een electricch dipoolmoment dat gegeven wordt door vergelijking II B 1. Deze vergelijking wordt opgelost voor de x en y component,  $(P_{aa}(t))_x$  respectievelijk  $(P_{aa}(t))_y$  waarbij  $(P_{aa}(t))_y$ , die verantwoordelijk is voor de optische activiteit beschreven wordt als functie van  $\mathcal{H}$ . Darwin werkt zijn formule verder uit met behulp van de oude quantum-mechanica voor de magneto-optische activiteit van multiplet systemen. Zijn formules hebben betrekking op bolsymmetrische atomen.

Born en Jordan (11) hebben in samenwerking met Rosenfeld en Heitler bovenstaande uitdrukking, als functie van de matrix-elementen van het overgangsmoment onder invloed van een uitwendig magneetveld langs de x-as, tot de volgende formule herleid:

$$\varphi = \frac{8\pi^2 N \nu}{h \sum_{l,m} e^{-E_{nlm}/KT}} \sum_{\substack{l,m \\ n'l'm'}} \frac{(m - m') (X)_{n'l'm'}^2 e^{-E_{nlm}/KT}}{(\nu_{n'l'm'}^2 - \nu^2)} \quad \text{II B 2}$$

( $\varphi$  is de draaiing per eenheid van lengte)

Rosenfeld (70) neemt deze formule als uitgangspunt voor zijn beschouwingen over de magneto-optische activiteit van multiplet systemen, waarbij de quantumgetallen  $n$ ,  $l$  en  $m$  zijn vervangen door  $n$ ,  $l$ ,  $j$  en  $m_j$ .

Kroning (35) heeft een artikel gewijd aan de magneto-optische activiteit van twee-atomige gassen. Een toepassing van de quantummechanische beschrijving van de magneto-optische activiteit op grotere moleculen heeft tot nu echter ontbroken.

Wij zullen daarom een algemene uitdrukking ontwikkelen voor de magneto-optische activiteit van willekeurige atomaire-moleculaire systemen, die vervolgens nader uitgewerkt zal worden, speciaal voor organische moleculen.

We zullen bij deze afleiding in principe de werkmethode van Kramers voor de half-klassieke beschrijving van de strooiingsverschijnselen volgen, welke aansluit bij de klassieke, fenomenologische beschrijving van de optische eigenschappen van een bepaald medium.

We beschouwen een systeem dat in ongestoorde toestand wordt bepaald door de energie-operator  $H_{op}^{(0)}$ :

$$H_{op}^{(0)} = \frac{1}{2m} (\rho_{op})^2 + V(r) \quad \text{II B 3}$$

De totale energie-operator van dit systeem als het zich bevindt in een statisch magnetisch- en in een electro-magnetisch veld wordt gegeven door:

$$H_{op} = \frac{1}{2m} \left( \rho_{op} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_u + \frac{e}{c} \mathbf{A}(r,t) \right)^2 + V(r) \quad \text{II B 4}$$

We kunnen deze energie-operator splitsen in een tijd afhankelijk en een tijd onafhankelijk deel, welke we zullen noemen  $H_{op}^{(1)}(t)$ , resp.  $H_{op}^{(0)}$ :

$$H_{op}^{(0)} = \frac{1}{2m} \left( \rho_{op} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_u \right)^2 + V(r) \quad \text{II B 5}$$

$$H_{op}^{(1)}(t) = \frac{e}{mc} \left( \rho_{op} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_u \cdot \mathbf{A}(r,t) \right) + \frac{e^2}{2mc^2} (\mathbf{A}(r,t))^2 \quad \nabla \mathbf{A}(r,t) = 0 \quad \text{II B 6}$$

De tijdafhankelijke eigenfuncties  $\psi^{(1)}(t)$  van  $H_{op}^{(1)}$  beschrijven stationaire toestanden van het systeem waarvoor geldt:

$$H_{op}^{(1)} \psi_s^{(1)}(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_s^{(1)}(t) - E_s^{(0)} \psi_s^{(1)}(t), \quad \text{II B 7}$$

$$\psi_s^{(1)}(t) = \varphi_s e^{-i\omega_s t}, \quad \hbar\omega_s = E_s$$

en tevens

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r}(t) \rangle_{ss} = \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_s^{(1)}(t) | \mathbf{r}_{op} | \psi_s^{(1)}(t) \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_s^{(1)*}(t) \mathbf{r}_{op} \psi_s^{(1)}(t) dv = 0 \quad \text{II B 8}$$

De bij de tijdafhankelijke storing aangepaste golf functies, welke we de  $\psi(t)$  noemen worden gegeven door:

$$\psi_a(t) = (\varphi_a + \chi_b(t)\varphi_b) e^{-i\omega_a t} \quad \text{II B 9}$$

, waarbij gesommeerd moet worden over b.

Betrokken op de golf functies  $\psi(t)$  geldt voor het matrix-element van  $r_{op}$  in de toestand a:

$$\frac{\partial}{\partial t} (r(t))_{aa} = \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_a(t) | r_{op} | \psi_a(t) \rangle \neq 0 \quad \text{II B 10}$$

De coëfficiënten  $\chi_b(t)$ , welke nog nader bepaald zullen worden, zijn periodieke functies van de tijd, waarvoor enkel de eerste term van  $H_{op}^{(1)}(t)$  van belang is. De tweede term van  $H_{op}^{(1)}(t)$ , die toch al te verwaarlozen is, omdat deze van de tweede-grootte orde is ( $\propto e^{-2}$ ), kan bovendien worden weggelaten, omdat we slechts geïnteresseerd zijn in die verschijnselen, die dezelfde periodieke tijdafhankelijkheid hebben als het electro-magnetische veld.

We berekenen nu de elektrische stroomdichtheid van ons systeem, dat bepaald wordt door de energie-operator,  $H_{op}$ . Bevindt het systeem zich in de toestand beschreven door de golf functie  $\psi_a(t)$ , welke een bij  $H_{op}(t)$  aangepaste eigenfunctie is, dan vinden we:

$$\begin{aligned} (ev(t))_{aa} &= \langle \psi_a(t) | ev_{op} | \psi_a(t) \rangle = \\ &= \int \psi_a^{*}(t) ev_{op} \psi_a(t) dv = (ev(t))_{aa}^{(0)} + (ev(t))_{aa}^{(1)} \end{aligned} \quad \text{II B 11}$$

waarin  $(ev(t))_{aa}^{(0)}$  dat gedeelte is, dat veroorzaakt wordt door de storing van het electro-magnetische veld en dat de oorzaak is van de secundaire straling van het molecuul, overeenkomstig de klassieke beschrijving van een elektrisch stromingsveld als lichtbron;  $ev_{op}^{(0)}$  is de operator van de stroomdichtheid, welke nog nader gedefinieerd zal worden. De integraal welke zich in principe uitstrekt tot in het oneindige heeft slechts binnen het moleculaire volume een merkbaar van nul verschillende waarde.

In analogie met de klassieke uitdrukking voor de snelheid  $v$  van een deeltje met lading  $-e$  dat zich bevindt in een vectorieel potentiaalveld,

$$v = \frac{1}{m} \left( p + \frac{e}{c} A \right) \quad \text{II B 12}$$

wordt de operator, toegevoegd aan de snelheid in ons geval gegeven door:

$$v_{op} = \frac{1}{m} \left( p_{op} + \frac{e}{c} A_{\mu} + \frac{e}{c} A(r,t) \right) = v_{op}^{(0)} + v_{op}^{(1)}(t) \quad \text{II B 13 a)}$$

$$v_{op}^{(0)} = \frac{1}{m} \left( p_{op} + \frac{e}{c} A_{\mu} \right), \quad v_{op}^{(1)}(t) = \frac{e}{mc} A(r,t) \quad \text{II B 13 b)}$$

Voor  $\langle ev(t) \rangle_{aa}$  vinden we nu:

$$\begin{aligned} \langle ev(t) \rangle_{aa} &= \langle \varphi_a + \chi_b(t) \varphi_b | ev_{op}^{(0)} + ev_{op}^{(1)}(t) | \varphi_a + \chi_b(t) \varphi_b \rangle = \\ &= (ev^{(0)})_{ab} \chi_b(t) + (ev^{(0)})_{ba} \chi_b^*(t) + (ev^{(1)}(t))_{aa} = \langle ev(t) \rangle_{aa}^{(0)} \quad \text{II B 14} \\ &\left( (ev^{(1)})_{ab} = \int \varphi_a^* ev_{op}^{(1)} \varphi_b dv \right) \end{aligned}$$

We houden hierbij alleen die termen over, welke dezelfde periodieke tijdafhankelijkheid hebben als het stralingsveld, bepaald door  $A(r,t)$ . De term  $\langle \varphi_a | ev^{(1)} | \varphi_a \rangle$ , welke in de regel identiek nul is of anders verdwijnt bij het middelen over alle orientaties, is tijdonafhankelijk en kan daarom bij voorbaat buiten beschouwing worden gelaten. De termen bepaald door de coëfficiënten  $\chi_b^*(t), \chi_b(t)$ , zijn klein in 2<sup>e</sup> orde en hebben bovendien niet de vereiste periodieke tijdafhankelijkheid. Ook deze termen zijn dus onbelangrijk en te verwaarlozen, hetgeen om dezelfde reden ook geldt voor de termen  $\chi_b^*(t) \langle ev^{(1)}(t) \rangle_{ba}$ .

Uit de theorie van de tijdafhankelijke storingsrekening volgt dat, als  $\psi(t) = \sum \chi_l(t) \psi_l^{(0)}(t)$ , waarbij  $\chi_a(t) = 1$ , de coëfficiënten  $\chi_b(t)$  worden bepaald door:

$$i\hbar \dot{\chi}_b(t) = H_{ba}^{(1)}(t) e^{i\omega_b t} \quad \text{II B 15}$$

waarin  $H_{ba}^{(1)}(t) = \langle \varphi_b | H^{(1)}(t)_{op} | \varphi_a \rangle$ .

Definieren we de vectorpotentiaal van het electro-magnetische veld door

$$A(r,t) = \frac{1}{2} \left( A(r) e^{-i\omega t} + A(r)^* e^{+i\omega t} \right) \quad \text{II B 16}$$

dan vinden we voor  $H_{ba}^{(1)}(t)$ :

$$\begin{aligned}
 H_{b_a}''(t) &= 1/2 \langle \varphi_b | \sum_i \left( \frac{e_i v_i^m}{c}, \mathbf{A}(r_i) \right) | \varphi_a \rangle e^{i(\omega_{b_a} - \omega)t} + \\
 &+ 1/2 \langle \varphi_b | \sum_i \left( \frac{e_i v_i^m}{c}, \mathbf{A}^*(r_i) \right) | \varphi_a \rangle e^{i(\omega_{b_a} + \omega)t} = \quad \text{II B 17} \\
 &= \frac{1}{2c} (M_{b_a} e^{i(\omega_{b_a} - \omega)t} + N_{b_a} e^{i(\omega_{b_a} + \omega)t})
 \end{aligned}$$

De term  $\frac{e^2}{c^2} \langle \varphi_b | \mathbf{A}(r, t)^2 | \varphi_a \rangle$  hebben we om reeds vermelde redenen buiten beschouwing gelaten.

$$\mathcal{J}_b(t) = \frac{-i}{2c\hbar} \left( \frac{M_{b_a} e^{-i\omega t}}{\omega_{b_a} - \omega} + \frac{N_{b_a} e^{+i\omega t}}{\omega_{b_a} + \omega} \right) e^{+i\omega_{b_a} t} = \mathcal{J}_b(t) e^{i\omega_{b_a} t} \quad \text{II B 18}$$

Voor  $(e^v(t))_{b_a}$  krijgen we nu de volgende uitdrukking:

$$\begin{aligned}
 (e^v(t))_{b_a} &= (e^v^m)_{b_a} \cdot \frac{-i}{2c\hbar} \left( \frac{M_{b_a} e^{-i\omega t}}{\omega_{b_a} - \omega} + \frac{N_{b_a} e^{+i\omega t}}{\omega_{b_a} + \omega} \right) + \\
 &+ (e^v^m)_{b_a} \cdot \frac{-i}{2c\hbar} \left( \frac{M_{b_a}^* e^{+i\omega t}}{\omega_{b_a} - \omega} + \frac{N_{b_a}^* e^{-i\omega t}}{\omega_{b_a} + \omega} \right) + \\
 &+ \frac{1}{2c} Z_{a_a} e^{-i\omega t} + \frac{1}{2c} Z_{a_a}^* e^{+i\omega t} \quad \text{II B 19}
 \end{aligned}$$

We nemen nu aan dat we de moleculaire dimensies mogen verwaarlozen ten opzichte van de golflengte  $\lambda = \frac{c}{\omega}$ , zodat de vectorpotentiaal constant is binnen het molecuul. Op een macroscopische phasefactor na, is  $\mathbf{A}(r)$  een zuivere amplitudo vector, die buiten de integraal over het moleculaire volume gebracht kan worden.

$$\mathbf{A}(r) = \mathbf{A}(R^m) = \text{constant} \quad \text{II B 20}$$

De phase-factor  $e^{-2\pi i \sigma_\lambda \cdot R^m}$ , welke onbelangrijk is, voor de bepaling van  $(e^v(t))_{b_a}$ , zullen we buiten beschouwing laten. De amplitudo vector  $\mathbf{A}$ , kan reëel zijn (lineair gepolariseerd licht) of complex (elliptisch, circulair gepolariseerd licht); zie I D.

We kunnen nu de volgende vereenvoudiging invoeren:

$$M_{b_a} = (e^v^m)_{b_a} \cdot \mathbf{A} \quad N_{b_a} = (e^v^m)_{b_a} \cdot \mathbf{A}^* \quad \text{II B 21 a)}$$

$$Z_{a_a} = F_{a_a} \cdot \mathbf{A} \quad Z_{a_a}^* = F_{a_a}^* \cdot \mathbf{A}^* \quad \text{II B 21 b)}$$

$$F_{a_a} = \langle \varphi_a | \sum_i \frac{F_i e_i^2}{m} | \varphi_a \rangle \quad F_i = F(x_i, y_i, z_i) \quad \text{II B 21 c)}$$



$F = F(x,y,z)$  is een functie, welke binnen het terplaatse van  $x,y,z$  gelegen volume-element  $dv$  gelijk is aan één, buiten dit volume-element gelijk aan nul.

$$F_{ab} = \langle \varphi_a | \sum \frac{F_i e_i^2}{m} | \varphi_b \rangle = \int \left( \sum \frac{e_i^2}{m} \left[ \int \varphi_a^* \varphi_b \pi_j dv_j \right]_{x=x_i, y=y_i, z=z_i} \right) dv \quad \text{II B 22}$$

Met behulp van deze functie  $F_i$  kunnen we  $eV_{op}$  definiëren door: (90, 33)

$$eV_{op} = \frac{1}{dv} \cdot \frac{1}{2} \sum e_i (F_i v_i + v_i F_i) \quad \text{II B 23}$$

$$\begin{aligned} (eV(t))_{aa} &= \frac{-(eV^{(m)})_{ab} ((eV^{(m)})_{ba}, \mathbf{A}) e^{-i\omega t}}{2\hbar c(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{-(eV^{(m)})_{ab} ((eV^{(m)})_{ba}, \dot{\mathbf{A}}) e^{+i\omega t}}{2\hbar c(\omega_{ba} + \omega)} + \\ &+ \frac{-(eV^{(m)})_{ab} ((eV^{(m)})_{ba}, \dot{\mathbf{A}}) e^{+i\omega t}}{2\hbar c(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{-(eV^{(m)})_{ab} ((eV^{(m)})_{ba}, \mathbf{A}) e^{-i\omega t}}{2\hbar c(\omega_{ba} + \omega)} + \quad \text{II B 24} \end{aligned}$$

$$+ \frac{F_{aa} \mathbf{A} e^{-i\omega t}}{2c} + \frac{F_{aa} \mathbf{A} e^{+i\omega t}}{2c}$$

$$\begin{aligned} (eV(t))_{aa} &= -2 \operatorname{Re} \left[ \left( \frac{(eV^{(m)})_{ab} ((eV^{(m)})_{ba}, \mathbf{A})}{2\hbar c(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{(eV^{(m)})_{ba} ((eV^{(m)})_{ab}, \mathbf{A})}{2\hbar c(\omega_{ba} + \omega)} - \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{F_{aa} \mathbf{A}}{2c} \right) \cdot e^{-i\omega t} \right] = \operatorname{Re} \left[ \mathbf{W} \cdot e^{-i\omega t} \right] \quad ((eV^{(m)})_{ab} = (eV^{(m)})_{ba}^*) \quad \text{II B 25} \end{aligned}$$

$(eV(t))_{aa}$  is gedefinieerd ten opzichte van de absolute amplitudo van de vectorpotentiaal en is dus plaatsonafhankelijk.

We zijn nu weer teruggekomen op de klassieke beschrijving, zoals deze in deel I (hoofdstuk A) is behandeld. De relatieve amplitudo van de gemiddelde microscopische stroomdichtheid,

$$\overline{e'v(R,t)} \cdot e^{+2\pi i \sigma_\lambda \cdot \mathbf{R}} = \overline{e'v(t)} = \overline{eV(m)} \cdot e^{+2\pi i \sigma_\lambda \cdot \mathbf{R}} = \overline{(eV(t))_{aa}} \quad \text{II B 26}$$

is gelijk aan de middelwaarde over alle orientaties van  $(eV(t))_{aa}$ , ten opzichte van het macroscopische coördinatenstelsel, ver-

menigvuldigd met de gemiddelde dichtheid N:

$$\overline{e'v(t)} = N \cdot (M.W. (ev(t))_{aa}) \quad \text{II B 27}$$

(M. W. heeft betrekking op het bepalen van de middelwaarde over alle orientaties van het moleculaire coördinatenstelsel ten opzichte van een invariant coördinatenstelsel).

Omdat de moleculaire dimensies verwaarloosd zijn ten opzichte van  $\lambda$  mogen we nu schrijven (zie I A):

$$\overline{e'v(t)} = \frac{\delta}{\delta t} P(t) = N \frac{\delta}{\delta t} (\sigma) E(t) \quad \text{II B 28}$$

De polariseerbaarheid van het medium kunnen we dan met behulp van vergelijking II B 27 en II B 28 bepalen uit de volgende betrekking:

$$N \cdot (M.W. (ev(t))_{aa}) = \frac{\delta}{\delta t} (\sigma) E(t) = -\frac{1}{c^2} \frac{\delta^2}{\delta t^2} (\sigma) A(t) = \text{Re} \frac{\omega^2}{c} (\sigma) A e^{i\omega t} \quad \text{II B 29}$$

Als  $H_{op} = -i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \psi(t)$ , waarbij de energie-operator, welke hermites is, geen expliciete functie van de tijd behoeft te zijn, dan geldt in het algemeen:

$$\frac{\delta}{\delta t} (r(t))_{ab} = \frac{\delta}{\delta t} \langle \psi_a(t) | r_{op} | \psi_b(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi_a(t) | H_{op} r_{op} - r_{op} H_{op} | \psi_b(t) \rangle = \text{II B 30 a)}$$

$$= \langle \psi_a(t) | v_{op} | \psi_b(t) \rangle \quad \text{II B 30 b)}$$

waarbij  $v_{op}$  gedefinieerd is door vergelijking II B 13.

De gelijkheid van het 3<sup>e</sup> en 4<sup>e</sup> lid in deze vergelijking ( $a = b$ ) is geen identiteit, noch een definitie van  $v_{op}$

$$\frac{i}{\hbar} (H_{op}^{Dirac} r_{op} - r_{op} H_{op}^{Dirac}) \neq v_{op} \quad \text{II B 31}$$

zodat geldt:  $\frac{\delta}{\delta t} (r(t))_{ab} \neq (v(t))_{ab}$

-, maar berust op de definitie van  $H_{op}$  als functie van de kinetische impuls:  $\pi = m v$ .

Uit vergelijking II B 30 volgt nu:

$$\frac{\delta}{\delta t} (e r(t))_{aa} = (ev(t))_{aa} \quad \text{II B 32}$$

waarbij, aangezien de moleculaire dimensies verwaarloosd zijn ten opzichte van  $\lambda$ , de golflengte van het licht, we  $(e r(t))_{aa}$  mogen identificeren met het moleculaire dipoolmoment,  $P_{aa}(t)$ , gedefinieerd ten opzichte van het middelpunt (zie I A).

Normaliter wordt de polarisatie beschreven door een scalaire polariseerbaarheid,  $p(t) = \sigma \mathbf{E}(t)$  zodat, als  $(\rho v(t))$  berekend is, we  $\sigma$  kunnen bepalen door het nemen van de middelwaarde van  $(\rho v(t))_{ab}$  in de richting van  $\mathbf{E}$ , die we als  $\alpha$ -as kiezen. Zoals reeds is gebleken in deel I, is de polariseerbaarheid in een optisch actief medium geen scalaire grootte maar een tensor. Het geïnduceerde moment wordt in dit geval gegeven door de algemene uitdrukking (zie I B, II A)

$$p(t) = (\sigma) \mathbf{E}(t) + ig [\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}(t)] \quad \text{II B 33}$$

waarin  $g$  de grootte van de optische activiteit bepaalt.

Om  $g$  te berekenen moeten we de middelwaarde van  $(\rho v(t))_{ab}$  in de richting van  $[\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}]$ , die we als  $\beta$ -as kiezen, bepalen.

$\mathbf{E}$ ,  $[\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}]$  en  $\mathbf{s}$  bepalen een invariant rechtshandig coördinatenstelsel, dat we vastleggen door de eenheidsvectoren  $\mathbf{v}_\alpha, \mathbf{v}_\beta, \mathbf{v}_\gamma$ .

$$\sigma = M.W. (\mathbf{W}, \mathbf{v}_\alpha) c / \omega^2 A, \quad ig = M.W. (\mathbf{W}, \mathbf{v}_\beta) c / \omega^2 A \quad \text{II B 34}$$

(zie vergelijking II B 25)

$$\sigma = M.W. \left( \frac{-1}{\omega^2} \left( \frac{((\rho v^{(m)})_{ab}, \mathbf{v}_\alpha) (\rho v^{(m)})_{ba}, \mathbf{v}_\alpha)}{\hbar(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{((\rho v^{(m)})_{ba}, \mathbf{v}_\alpha) (\rho v^{(m)})_{ab}, \mathbf{v}_\alpha)}{\hbar(\omega_{ba} + \omega)} + \right. \right. \quad \text{II B 35}$$

$$\left. \left. - F_{aa}(\mathbf{v}_\alpha, \mathbf{v}_\alpha) \right) \right)$$

$$ig = M.W. \left( \frac{-1}{\omega^2} \left( \frac{((\rho v^{(m)})_{ab}, \mathbf{v}_\beta) (\rho v^{(m)})_{ba}, \mathbf{v}_\beta)}{\hbar(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{((\rho v^{(m)})_{ba}, \mathbf{v}_\beta) (\rho v^{(m)})_{ab}, \mathbf{v}_\beta)}{\hbar(\omega_{ba} + \omega)} - \frac{F_{aa}(\mathbf{A}, \mathbf{v}_\beta)}{A} \right) \right)$$

$$ig = M.W. \left( \frac{-1}{\omega^2} \left( \frac{((\rho v^{(m)})_{ab}, \mathbf{v}_\beta) (\rho v^{(m)})_{ba}, \mathbf{v}_\beta)}{\hbar(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{((\rho v^{(m)})_{ba}, \mathbf{v}_\beta) (\rho v^{(m)})_{ab}, \mathbf{v}_\beta)}{\hbar(\omega_{ba} + \omega)} \right) \right) \quad \text{II B 36}$$

We zien dus dat in de uitdrukking voor  $iq$  de term, bepaald door  $F_{aa}$  is verdwenen;  $(\check{V}_\beta, \mathbf{A}) = (\check{V}_\beta, \check{V}_\alpha) \mathbf{A} = 0$  (zie formule II B 36)

Volledigheidshalve zullen we zeer in het kort de vergelijking voor  $\sigma$  verder uitwerken. Met behulp van de verwisselbaarheid-eigenschappen van de aan de impulsen en coördinaten toegevoegde operatoren kunnen we  $F_{aa} = \sum_i \frac{e_i^2}{m_i}$  uitdrukken als functie van de  $\mathbf{P}_{ba}, (\rho v^m)_{ba}$  etc. Van de matrix-elementen van  $(\rho v^m)_{ba}$  kunnen we vervolgens overgaan op die van de operator van het electrisch dipoolmoment,  $\mathbf{P}_{ab}$ , onder andere door gebruik te maken van partiele integratie. Na enig rekenen is het resultaat in eerste benadering:

$$\begin{aligned} \sigma &= M W. \left( \frac{(\check{V}_\alpha, \mathbf{P}_{ab})(\check{V}_\alpha, \mathbf{P}_{ba})}{\hbar(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{(\check{V}_\alpha, \mathbf{P}_{ba})(\check{V}_\alpha, \mathbf{P}_{ab})}{\hbar(\omega_{ba} + \omega)} \right) = & \text{II B 37} \\ &= \frac{1}{3} \left( \frac{(\mathbf{P}_{ab})^2}{\hbar(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{(\mathbf{P}_{ab})^2}{\hbar(\omega_{ba} + \omega)} \right) = \frac{2\omega_{ba}(\mathbf{P}_{ab})^2}{3\hbar(\omega_{ba}^2 - \omega^2)} \end{aligned}$$

dat ook vaak in de volgende vorm wordt gegeven:

$$\mathbf{P}_{aa}(t) = \text{Re} \left( \frac{\mathbf{P}_{ab}(\mathbf{E}(t), \mathbf{P}_{ba})}{\hbar(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{\mathbf{P}_{ba}(\mathbf{E}(t), \mathbf{P}_{ab})}{\hbar(\omega_{ba} + \omega)} \right) \quad \text{II B 38}$$

(deze uitdrukking kan ook rechtstreeks worden afgeleid met behulp van de storingstermer  $\mathbf{E}(R, t)$ ).

De middelingsfactor  $1/3$  is ingevoerd als middelwaarde van  $(\check{V}_\alpha, \check{V}_\alpha) \cdot (\check{V}_\alpha, \check{V}_\alpha)$  waarbij is verondersteld dat  $\check{V}_\alpha$  en  $\check{V}_\alpha$  onafhankelijk zijn.

Voor cylinder- en bolsymmetrische systemen heeft deze middelingsfactor een andere waarde, hetgeen in direct verband staat met het optreden van ontaarde toestanden. We willen hierbij opmerken dat de wijze waarop in de regel de polariseerbaarheid en de oscillatorsterkte in verband met deze ontaarding gedefinieerd worden, gemakkelijk aanleiding tot verwarring kan geven (53, 56).

Het optische actieve deel van het geïnduceerde moment wordt gegeven door  $iq[\mathbf{s}, \mathbf{E}(t)]$ , waarin we voor  $ig_a$ , betrekking hebbende op de toestand  $a$ , de volgende, algemeen geldige uitdrukking hebben:

$$i q_s = M.W. \left( \sum_b \frac{-1}{\omega} \left( \frac{((eV^{(m)})_{ab} \cdot \mathbf{V}_a)((eV^{(m)})_{ba} \cdot \mathbf{V}_a)}{h(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{((eV^{(m)})_{ba} \cdot \mathbf{V}_a)((eV^{(m)})_{ab} \cdot \mathbf{V}_a)}{h(\omega_{ba} + \omega)} \right) \right)$$

We kunnen ook hierin van de matrix-elementen van de stroomdichtheid, over gaan op de matrix-elementen van de elektrische dipoolmoment vector

## PARA- EN DIAMAGNETISCHE, BOL- EN ROTATIE

## SYMMETRISCHE SYSTEMEN; DIAMAGNETISCHE

## SYSTEMEN ZONDER ROTATIE SYMMETRIE

Uit vergelijking II B 39 blijkt dat  $g$  dan slechts van nul verschillend is, als de complexe overgangsmomenten  $P_{ab}$ , enz. twee loodrecht op elkaar staande componenten bevatten. Om na te gaan onder welke voorwaarde dit optreedt, zullen we nu de golf functies  $\psi_a, \psi_b$ , enz., welke eigenfuncties zijn van de tijd-onafhankelijke energie-operator  $H_{op}^{(0)}$  nader gaan bekijken. In ons geval, waarbij de tijdonafhankelijke storing van het systeem veroorzaakt wordt door een statisch magnetveld, kunnen we de volgende indeling maken:

1. De eigenfuncties van  $H_{op}^{(0)}$  zijn in eerste orde tevens eigenfuncties van  $H_{op}^{(0,0)}$ ; de eigenwaarden van  $H_{op}^{(0)}$  en  $H_{op}^{(0,0)}$  kunnen echter van elkaar verschillend zijn.
2. De eigenfuncties van  $H_{op}^{(0)}$  zijn in eerste orde niet dezelfde als die van  $H_{op}^{(0,0)}$ , terwijl ook eigenwaarden van  $H_{op}^{(0)}$  en  $H_{op}^{(0,0)}$  in deze benadering verschillend zijn; zoals zal blijken sluit dit geval toch nauw aan bij 1.
3. De in eerste orde aangepaste eigenfuncties van  $H_{op}^{(0)}$  zijn niet dezelfde als de eigenfuncties van  $H_{op}^{(0,0)}$ . De eigenwaarden van  $H_{op}^{(0)}$  en  $H_{op}^{(0,0)}$  zijn nu echter in eerste benadering wel gelijk.

## 1. Bol- en rotatie symmetrische systemen

$$H_{op}^{(0,0)} \varphi_{kl} = E_k^{(0)} \varphi_{kl}, \quad E_k^{(0)} = \hbar \omega_k$$

$$H_{op}^{(0)} \varphi_{kl} = (E_k^{(0)} + E_{kl}^{(1)}) \varphi_{kl} = E_{kl} \varphi_{kl}, \quad E_{kl} = \hbar \omega_{kl}$$

$$\varphi_{kl}^{(0)} = 0$$

II C 1

De golf functies  $\psi_n$ , welke zo gekozen of bepaald zijn dat ze tevens eigenfuncties van  $H_{op}^{(0)}$  zijn, de eigenfuncties van het ontaarde energieniveau  $L_{op}^{(0)}$ . Passen we de normale 1<sup>e</sup> orde storingsrekening toe, dan blijkt de ontaarding in deze benadering al te zijn opgeheven. De 1<sup>e</sup> orde storing van de in nulde orde aangepaste golf functies is in ons geval identiek nul, omdat, zoals zal blijken, de nulde orde golf functies eigenfuncties zijn van de eerste orde storingsoperator en daarbij orthogonaal zijn ten opzichte van elkaar (zie III B).

Zoals uit de groepentheorie blijkt, is vergelijking I C 1 geldig voor die systemen, welke op zijn minst een drietallige rotatie-symmetrie as hebben; we veronderstellen hierbij dat de potentiaalfunctie van de actieve electronen door deze symmetrie bepaald wordt. We zullen dit voor enkele systemen apart bespreken.

Voordat we verder gaan willen we eerst de tijdonafhankelijke storingsoperator,  $H_{op}^{(1)}$  nader definiëren. Maken we gebruik van de relatie,

$$\operatorname{div} \mathbf{A}_n = 0 \quad \text{II C 2}$$

dan volgt uit vergelijking II B 3 en II B 5:

$$H_{op}^{(1)} = -\frac{e}{mc} (\rho_{op} \mathbf{A}_n) \quad \text{II C 3}$$

waarbij de term  $(\frac{e}{c} \mathbf{A}_n)^2$  is verwaarloosd, daar deze van de tweede grootte-orde is. Met behulp van de relatie,

$$\mathbf{A}_n = -\frac{1}{2} [\mathbf{r}, \mathcal{H}] \quad \text{II C 4}$$

kunnen we vergelijking II C 3 de volgende gedaante geven:

$$H_{op}^{(1)} = +\frac{e}{2mc} ([\mathbf{r}, \rho], \mathcal{H}) = +\frac{e}{mc} (\mathbf{L}_{op}, \mathcal{H}) = -(\mathcal{M}_{op}, \mathcal{H}) \quad \text{II C 5}$$

$\mathcal{M}_{op}$  is hierbij gedefinieerd als functie van de plaatscoördinaten van de electronen. In het algemeen hebben we nog rekening te houden met de spinbeweging, welke, als deze onafhankelijk wordt beschouwd, op een zelfde wijze door het magnetveld wordt beïnvloed als de baanbeweging.

$$H_{op}^{(1)}(S) = +2 \frac{e}{mc} (\mathbf{S}_{op}, \mathcal{H}) = -(\mathcal{M}_{op}(S), \mathcal{H}) \quad \text{II C 6}$$

In het algemeen geldt dus:

$$H_{op}^{(e)} = -(\mathcal{M}_{op}, \mathcal{H}), \quad \mathcal{M}_{op} = \mathcal{M}_{op}(L) + \mathcal{M}_{op}(S) \quad \text{II C 7}$$

We merken hierbij op, dat zowel aan het baan- als spinimpulsmoment een magnetisch moment verbonden is. In de regel zijn het baan- en spinimpulsmoment  $L$  en  $S$ , gekoppeld tot een resulterend impulsmoment  $\mathcal{Y}$ , hetgeen dan ook het geval is met de magnetische momenten  $\mathcal{M}(L)$  en  $\mathcal{M}(S)$ . Aangezien  $\mathcal{M}(S) = 2\mu_B S$  is het mogelijk, dat

$$\mathcal{Y} \neq 0, \mathcal{M}(\mathcal{Y}) = 0 \quad \text{of} \quad \mathcal{Y} = 0, \mathcal{M}(\mathcal{Y}) \neq 0 \quad \text{II C 8}$$

We zullen deze mogelijkheid niet meer expliciet vermelden, maar eenvoudig spreken van het impulsmoment en het daaraan gekoppelde magnetische moment.

Vervolgens willen we er op wijzen dat, waar de wisselwerking van het systeem met een statisch magneetveld bepaald wordt door het totale magnetische moment, dat veroorzaakt wordt door zowel de baan- als spinbeweging (impulsmomenten), de wisselwerking van het systeem met het electro-magnetische veld in eerste benadering alleen bepaald wordt door de baanbeweging van de electronen (impuls)

De ontaarding van de energieniveaus  $E_x^{(e)}$  kunnen we nu toeschrijven aan een richtingsontaarding van het impulsmoment in deze toestand en het daaraan gekoppelde magnetische moment. Door het uitwendig magneetveld wordt deze ontaarding opgeheven, omdat de energie nu afhankelijk is van de orientatie van  $\mathcal{M}$  ten opzichte van  $\mathcal{H}$ .

We maken nu eerst onderscheid tussen de volgende mogelijkheden:

- a) De grondtoestand van het systeem, bepaald door de energie-operator  $H_{op}^{(e)}$ , is niet ontaard, hetgeen wil zeggen dat er in deze toestand geen impulsmoment, noch een hieraan gekoppeld magnetisch moment bestaat (hierbij veronderstellen we dus dat zowel het baan- als spin impulsmoment nul is). Het systeem is diamagnetisch.
- b) De grondtoestand van het systeem is wel ontaard, hetgeen veroorzaakt wordt door een richtingsontaarding van het in deze toestand bestaande impuls- en daaraan gekoppelde magnetische moment. Bij aanwezigheid van een uitwendig magneetveld zijn de toestanden met een verschillende orientatie van  $\mathcal{M}$  ten opzichte van  $\mathcal{H}$  energetisch niet meer gelijkwaardig en kan de hierbij aangepaste grondtoestand van het systeem beschreven worden als een Boltzman verdeling over verschillende toestanden. We hebben



hier te maken met paramagnetische systemen.

### 1a diamagnetische systemen

Aangezien het totale spinmoment nul is en het spinmoment bij optische dipoolovergangen niet verandert kunnen we de spingolffunctie buiten beschouwing laten. De golf-functies  $\varphi$  zijn dan slechts een functie van de plaatscoördinaten. De door het licht geïnduceerde, optische overgangen van de niet ontaarde grondtoestand  $a$  naar de verschillende toestanden van het ontaarde energie-niveau  $E_b^{(0)}$ , welke we beschrijven met de golf-functie  $\varphi_{bl}$ , onderscheiden zich bij afwezigheid van een uitwendig magneetveld slechts van elkaar door hun verschillende polarisatie toestanden; deze zijn gedefinieerd ten opzichte van een quantisatie-richting, welke voor bolsymmetrische systemen onbepaald, voor rotatie symmetrische systemen echter wel bepaald is (rotatie symmetrie-as).

De overgangsfrequentie  $\omega_{ba}$  en de amplitudo  $P_{b,a} = |P_{b,a}|$  van het overgangsmoment zijn voor alle overgangen  $a \rightarrow b, l$  gelijk. Bij storing door een uitwendig magneetveld krijgen de verschillende toestanden, beschreven door de golf-functies  $\varphi_{bl}$ , van elkaar verschillende energiewaarden, overkomende met verschillende orientaties van  $\mathcal{M}$  ten opzichte van  $\mathcal{H}$ ;  $l$  kan hierbij beschouwd worden als een quantumgetal dat een maat is voor de grootte van de component van  $\mathcal{M}$  in de toestand  $\varphi_{bl}$  langs de quantisatie as,  $\sqrt{q}$ ;

$$(\mathcal{M}_{bl,bl}, \sqrt{q}) = -l |\mathcal{M}_{bb}| = -l M_{bb} \quad \begin{array}{l} \text{II C 9} \\ \text{zie III C} \end{array}$$

(bij bolsymmetrische systemen wordt deze quantisatie-as nu bepaald door  $\mathcal{H} = \sqrt{u} \mathcal{H}$ , terwijl bij cilindrisymmetrische systemen deze quantisatie-as bepaald wordt door de rotatie-symmetrie-as, waarbij slechts de component van  $\mathcal{H}$  langs deze as van belang is).

Het gevolg hiervan is dat de verschillende dipoolovergangen van  $a$  naar  $b$  zich nu niet alleen van elkaar onderscheiden door hun verschillende polarisatie toestanden, maar ook door een verschil in de overgangsfrequenties  $\omega_{ba,l}$

$$\omega_{ba,l} = \omega_{ba} - (\mathcal{M}_{bl,bl}, \mathcal{H})/\hbar = \omega_{ba} + l M_{bb} \mathcal{H}(\sqrt{q}, \sqrt{u})/\hbar = \text{II C 10}$$

$$= \omega_{b,a} + l \omega_b^{(l)}(\sqrt{q}, \sqrt{u})$$

De amplitudo van de overgangsmomenten  $P_{bl,a}$  blijft echter constant en onafhankelijk van de storing door het magneetveld; de matrix-elementen van de storingsenergie zijn in afhankelijkheid van 1 diagonaal-elementen, die van de overgangsmomenten niet, terwijl voor de overgang  $P_{b_0,a}$  ( $l = 0$ ), de storingsenergie nul is;  $\varphi_0 \equiv \varphi_{0,0}$ . Zo - als we nu zullen aantonen wordt de magneto-optische activiteit van deze systemen veroorzaakt doordat de verschillende gepolariseerde dipoolovergangen nu ook van elkaar verschillende overgangsfrequenties hebben.

We keren hiertoe terug tot vergelijking II B 39, waarin de sommatie over b zich nu ook uitstrekt over l.

De matrix-elementen  $(eV^{(a)})_{a,bl}$  worden gewoonlijk in de volgende vorm gebracht: (33, 90):

$$(eV^{(a)})_{a,bl} = \frac{e\hbar}{2mi} (\langle \varphi_a | \text{grad } \varphi_{bl} \rangle - \langle \varphi_{bl} | \text{grad } \varphi_a \rangle) + \text{II C 11} \\ + \frac{e^2}{2mc} \langle \varphi_a | A_n | \varphi_{bl} \rangle$$

We willen in verband hiermede de aandacht vestigen op de volgende punten.

- a)  $A_n$  is geen constante die buiten de integratie gebracht mag worden (zie vergelijking II C 4)

$$\frac{e}{mc} \langle \varphi_a | A_n | \varphi_{bl} \rangle = - \frac{e^2}{2mc} [\langle \varphi_a | r_{op} | \varphi_{bl} \rangle, \mathcal{H}] \quad \text{II C 12}$$

- b) De eerste integraal in vergelijking II C 11 is niet eenduidig bepaald. Met partiële integratie kunnen we deze, uitgaande van de Schrödinger vergelijking als functie van  $H_{op}^{(a)}$  of van  $H_{op}^{(a)}$ , herleiden tot:

$$- \frac{i\omega_{ba}}{\hbar} \langle \varphi_a | r_{op} | \varphi_{bl} \rangle \quad \text{of} \quad - \frac{i\omega_{bl,a}}{\hbar} \langle \varphi_a | r_{op} | \varphi_{bl} \rangle \quad \text{II C 13}$$

Alhoewel het uit de verwisselbaarheidseigenschappen van de operatoren, toegevoegd aan de impulsen, coördinaten en andere voorkomende grootheden blijkt dat de eerste uitdrukking in II C 13 juist is, komen er bij het uiteindelijke resultaat van de herleiding van vergelijking II B 39 via II C 11, II C 12 en II C 13 voor cylinder symmetrische systemen enkele onbegrijpelijke complicaties te voorschijn. We zullen daarom bij de herleiding van  $(eV^{(a)})_{a,bl}$  rechtstreeks

gebruik maken van de zojuist vermelde verwisselbaarheidseigenschappen. Uit deze volgt:

$$m\mathbf{v}_{op}^{(m)} = \rho_{op} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_m = \frac{im}{\hbar} (H_{op}^{(m)} \mathbf{r} - \mathbf{r} H_{op}^{(m)}) \quad \text{II C 14}$$

waarin  $H_{op}^{(m)}$  gedefinieerd is door vergelijking II B 5. Aangezien deze operator hermites is krijgt vergelijking II C 11 nu de volgende gedaante:

$$\begin{aligned} (e\mathbf{v}^{(m)})_{a,bl} &= \frac{i}{\hbar} (\langle H_{op}^{(m)} \varphi_a | e\mathbf{r} | \varphi_{bl} \rangle - \langle \varphi_a | e\mathbf{r} | H_{op}^{(m)} \varphi_{bl} \rangle) = \\ &= -i\omega_{bl,a} \langle \varphi_a | e\mathbf{r} | \varphi_{bl} \rangle = -i\omega_{bl,a} \mathbf{P}_{a,bl} \end{aligned} \quad \text{II C 15}$$

Substitutie hiervan in vergelijking II B 39 heeft tot resultaat:

$$iq_a = -M\omega_a \sum_{bl} \frac{\omega_{bl,a}^2}{\hbar\omega_a^2} \left( \frac{(\mathbf{P}_{a,bl}, \mathbf{v}_a)(\mathbf{P}_{bl,a}, \mathbf{v}_a)}{\omega_{bl,a} - \omega} + \frac{(\mathbf{P}_{bl,a}, \mathbf{v}_a)(\mathbf{P}_{a,bl}, \mathbf{v}_a)}{\omega_{bl,a} + \omega} \right) \quad \text{II C 16}$$

Met behulp van de symmetrie-eigenschappen van deze systemen kunnen we aantonen, dat de overgangsmomenten in de volgende vorm gebracht kunnen worden:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{a,bl} &= P_{ab} (\mathbf{v}_{\alpha'} + i l \mathbf{v}_{\beta'}), \quad l = \pm 1 \\ \mathbf{P}_{a,bl} &= P_{ab} \cdot \mathbf{v}_{\beta'}, \quad l = 0 \end{aligned} \quad \text{II C 17}$$

waarbij we hebben verondersteld dat  $l = 0, \pm 1$ , hetgeen in het algemeen juist is. Van bijzondere gevallen zien we hier af, daar deze toch apart behandeld moeten worden.  $\alpha', \beta'$  en  $\gamma'$  zijn de coördinaten van het moleculaire coördinatenstelsel, waarbij we de  $\gamma'$ -as hebben gedefinieerd als de quantisatie-richting (zie verder III A). Vergelijking II C 17 zullen we voor enkele gevallen expliciet waar maken. We substitueren nu vergelijking II C 17 in vergelijking II C 16.

$$iq_a = -M\omega_a \sum_{l=\pm 1} \frac{P_{ab}^2 \omega_{bl,a}^2 i l \mathbf{v}_{\alpha'} \cdot \mathbf{v}_{\beta'}}{\hbar\omega(\omega_{bl,a}^2 - \omega^2)} \quad \text{II C 18}$$

waarin  $\omega_{bl,a}$  wordt gegeven door:

$$\omega_{bl,a} = \omega_{ba} + l \omega^{(m)} (\mathbf{v}_{\beta'}, \mathbf{v}_a) \quad (\text{II C 10})$$

(de sommatie over  $b$  hebben wij niet meer expliciet vermeld), in vergelijking II C 18 hebben we termen bepaald door de factoren  $(\sqrt{v_{\alpha\alpha}} \cdot \sqrt{v_{\beta\beta}})$  en  $(\sqrt{v_{\alpha\beta}} \cdot \sqrt{v_{\beta\alpha}})$ , enz. direct verwaarloosd, daar deze factoren identiek nul zijn; hierdoor is ook de waarde nul voor  $L$  bij de sommatie verdwenen. We kunnen nu vergelijking II C 18 verder vereenvoudigen door gebruik te maken van de volgende reeksontwikkeling:

$$\frac{1}{(\omega_{ba} + l\omega^{(n)}(\sqrt{v_{\beta\beta}} \cdot \sqrt{v_{\alpha\alpha}}))^2 - \omega^2} = \frac{1}{\omega_{ba}^2 - \omega^2} \left( 1 - \frac{2l\omega_{ba} \cdot \omega^{(n)}(\sqrt{v_{\beta\beta}} \cdot \sqrt{v_{\alpha\alpha}})}{\hbar(\omega_{ba}^2 - \omega^2)\omega} + \dots \right), \quad \text{II C 19}$$

welke we mogen toepassen als  $\omega_{ba} \omega^{(n)}$  klein is ten opzichte van  $\omega_{ba}^2 - \omega^2$ . Aangezien  $\omega^{(n)}$  zeer klein is ten opzichte van  $\omega_{ba}$ , zal dit in de regel het geval zijn, tenzij we vlak bij het absorptiegebied zijn,  $\omega \approx \omega_{ba}$ . Voor vergelijking II C 19 vinden we nu:

$$\begin{aligned} q_b &= M.W. \sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_{ab}^2 l (\omega_{ba}^2 + 2l\omega_{ba} \cdot \omega^{(n)} \sqrt{v_{\beta\beta}} + (l\omega_{ba} \sqrt{v_{\beta\beta}})^2)}{\hbar(\omega_{ba}^2 - \omega^2)\omega} \left( 1 - \frac{2l\omega_{ba} \omega^{(n)} \sqrt{v_{\beta\beta}}}{\omega_{ba}^2 - \omega^2} \right) = \\ &= \sum \frac{P_{ab}^2}{\hbar\omega(\omega_{ba}^2 - \omega^2)} \left( \frac{4\omega_{ba}^3 \cdot \omega^{(n)}}{\omega_{ba}^2 - \omega^2} - 4\omega_{ba} \omega^{(n)} \right) \overline{(\sqrt{v_{\alpha\alpha}} \sqrt{v_{\beta\beta}} \sqrt{v_{\beta\beta}})} = \quad \text{II C 20} \\ &= \sum \frac{4P_{ab}^2 \cdot \omega_{ba} \omega \omega^{(n)}}{\hbar(\omega_{ba}^2 - \omega^2)^2} \cdot \overline{(\sqrt{v_{\alpha\alpha}} \sqrt{v_{\beta\beta}} \sqrt{v_{\beta\beta}})}, \quad \hbar\omega_{ba}^{(n)} = M_{bb} \mathcal{H} \end{aligned}$$

We hebben hierbij aangenomen dat het magnetveld evenwijdig loopt met de voortplantingsrichting van het licht,  $\sqrt{v_{\alpha\alpha}} = \sqrt{v_{\beta\beta}} = \sqrt{v_{\gamma\gamma}}$  (zie II B).

Vergelijking II B 35 voor  $\sigma$  kunnen we op eenzelfde wijze herleiden, hetgeen tot het volgende resultaat voert:

$$\sigma_a = \sum \frac{2P_{ab}^2 \omega_{ba}}{\hbar(\omega_{ba}^2 - \omega^2)} \overline{\sqrt{v_{\alpha\alpha}}} \quad \text{II C 21}$$

en waaruit blijkt dat de polariseerbaarheid in eerste benadering onafhankelijk is van de storing door het magnetveld.

In de hier gegeven herleiding van de uitdrukkingen voor  $q$  en  $\sigma$  hebben we termen welke quadratisch zijn in  $\omega^{(n)}$  verwaarloosd; dit is een logische consequentie van het gebruik van de vermelde reeksontwikkeling, vergelijking II C 19.

Tot nu toe is aangenomen dat het licht zich voortplante langs de  $\gamma$ -as, gedefinieerd door het uitwendige magneetveld. We nemen nu echter het algemene geval dat  $(s, \mathcal{H}) = \mathcal{H} \cos \varphi$ . De  $\gamma$ -as nemen we nu weer in de richting van het uitwendige magneetveld, terwijl we als  $\alpha$ -as de richting kiezen van de op  $\sqrt{\gamma}$  loodrechte component van de elektrische veldvector  $\mathcal{E}(t)$ , zodat dan geldt:

$$\mathcal{H} = \sqrt{\gamma} \mathcal{H}, [\mathcal{H}, \mathcal{E}] = \sqrt{\gamma} \cos \varphi \mathcal{H} \mathcal{E}, [s, \mathcal{E}] = \sqrt{\gamma} \mathcal{E} \quad \text{II C 22}$$

$$(\sqrt{\gamma}, \mathcal{E}) = \cos \varphi \mathcal{E} \quad \mathcal{E} = \mathcal{E} \sqrt{\gamma} - \mathcal{E}_\alpha \sqrt{\gamma}$$

Vergelijking II C 20 wordt in dit geval:

$$g_s = \sum \frac{4P_{ba}^2 \omega_{ba} \omega \omega_b^{(0)}}{\hbar(\omega_{ba}^2 - \omega^2)^2} \overline{(\sqrt{\gamma_\alpha} \mathcal{E}_\alpha / \mathcal{E}) \cdot \sqrt{\gamma_{\alpha'}} \cdot \sqrt{\gamma_{\alpha'}}} = \quad \text{II C 23}$$

$$\sum \frac{4P_{ba}^2 \omega_{ba} \omega}{\hbar(\omega_{ba}^2 - \omega^2)^2} \cdot \frac{M_{ba} \mathcal{H} \cos \varphi}{\hbar} \cdot \overline{(\sqrt{\gamma_\alpha} \sqrt{\gamma_{\alpha'}} \sqrt{\gamma_{\alpha'}})} = \tau \cos \varphi \mathcal{H}$$

Het optisch actieve gedeelte van het geïnduceerde dipoolmoment, dat ligt in de richting van  $[s, \mathcal{E}(t)]$ , is nu evenredig met  $(\cos \varphi \cdot i \mathcal{E}(t) \cdot \mathcal{H})$ , wat we ook mogen schrijven als  $i [g, \mathcal{E}(t)]$ , hetgeen nu algemeen geldig is. We kunnen nu een gyratievector

$g$  definiëren, welke gelijk is aan  $\tau \mathcal{H}$  en onafhankelijk is van de voortplantingsrichting van het licht ten opzichte van  $\mathcal{H}$ ; zie II A. Voor vergelijking II B 33 kunnen we nu schrijven:

$$p(t) = \sigma \mathcal{E}(t) + i [g, \mathcal{E}(t)]. \quad \text{II C 24}$$

Zoals is afgeleid in II A wordt de draaiing in een onafhankelijk gedefinieerd coördinatenstelsel, zie figuur I DI, per eenheid van lengte dan gegeven door:

$$\varphi = \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{vac}} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \cdot \tau \cdot |(\mathcal{H}, s)| \quad \text{II C 25}$$

waarbij we voor het werkende veld het Lorentzveld hebben gebruikt.

We zullen nu vergelijking II C 20 en II C 21 toepassen op een bolsymmetrisch systeem, bij voorbeeld een atoom, dat beschreven kan worden met de golffuncties  $\varphi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \varphi_{nl}(r, \vartheta) e^{im\varphi}$ . Vergelijking II C 19 kan nu direct gerechtvaardigd worden door  $r_{op} = \sqrt{a}(r_a)_{op}$  te transformeren tot een functie van de bolcoördinaten  $r, \vartheta, \varphi$ , waaruit dan volgt:

$$P_{n'l'm}^{n'l'm} = P_{n'l}^{n'l} \delta_{l'l'} \left( ((m'-m)^2 \sqrt{a} + i(m'-m) \sqrt{a}) \cdot 2^{-1/2} + \delta_{m'm} \sqrt{a} \right),$$

$m' = m \pm 1, m$  II C 26

Vergelijking II C 20 en II C 21 worden nu:

$$g = \sum \frac{P_{n'l}^{n'l} \omega_{n'l}^{n'l} \omega}{\hbar(\omega_{n'l}^{n'l} - \omega^2)} \frac{e\mathcal{H}}{2mc}, \quad \sigma = \frac{P_{n'l}^{n'l} \omega_{n'l}^{n'l}}{\hbar(\omega_{n'l}^{n'l} - \omega^2)} \quad \text{II C 27}$$

We hebben hierbij gebruik gemaakt van de volgende betrekkingen:

$$\sqrt{a^2} = \sqrt{(\sqrt{a} \sqrt{a} \sqrt{a})^2} = 1 \quad \text{II C 28 a)}$$

$$M_{bb} = M_{n'l, n'l} = e\hbar/2mc = \mu_B \quad \text{II C 28 b)}$$

Uit de vergelijkingen voor  $\sigma$  en  $g$  volgt:

$$\tau = -\frac{e}{mc} \frac{d\sigma}{d\omega} \quad \text{II C 29}$$

Uit de Lorentz-Lorentzvergelijking leiden we af:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{2.9.n}{4\pi N(n^2+2)^2} \frac{dn}{d\omega} \quad \text{II C 30}$$

Substitutie van vergelijking II C 29 en II C 30 in vergelijking II C 25 heeft tot resultaat:

$$\varphi = -\frac{2\pi}{\lambda_{vac}} \frac{e\mathcal{H}}{2mc} \frac{dn}{d\omega} \cdot |\cos\varphi| = \frac{e\mathcal{H}}{2mc^2} \lambda_{vac} \frac{dn}{d\lambda_{vac}} \cdot |\cos\varphi| \quad \text{II C 31 a)}$$

$$V = \varphi/\mathcal{H} = \frac{e}{2mc^2} \lambda_{vac} \frac{dn}{d\lambda_{vac}} \cdot |\cos\varphi| \quad \text{II C 31 b)}$$

(formule van Becquerel)

We zien hieruit dat de formule van Becquerel geldig is voor een medium, opgebouwd uit bolsymmetrische systemen, waarbij we echter de voorwaarde moeten stellen, dat voor dit me-

dium de Lorentz-Lorentz formule een redelijke goede benadering moet zijn. Deze conclusie is in overeenstemming met de experimentele gegevens van metingen aan waterstofgas verricht door Sirks (80), Siertsema (79, 15, 90), waaruit blijkt dat de formule van Becquerel bij enkele golflengten een goede quantitative overeenkomst geeft. We kunnen hieruit concluderen dat het  $H_2$  molecuul in zeer goede benadering de bolsymmetrie vertoont.

### 1 b Paramagnetische systemen zonder spinanomalie

We bekijken nu een systeem dat in de ongestoorde grondtoestand ontaard is, hetgeen, zoals we reeds hebben opgemerkt, veroorzaakt wordt door een richtingsontaarding van het in deze toestand bestaande impulsmoment, dat we aanduiden door de vector  $L$ .

$$(L)^2 = L(L+1)\hbar^2 \quad \text{II C 32}$$

We voeren nu de golf functies  $\varphi_{lm}$  in, die toestanden beschrijven, waarbij  $|L|$  bepaald wordt door  $L$  en waarbij de component van  $L$  langs een quantisatie-as gelijk is aan  $m\hbar$ ;  $m = L, L-1, \dots, 1-L, -L$ . Deze golf functies beschrijven dan een  $(2L+1)$ -voudig ontaard niveau. Iedere lineaire combinatie van deze is dan in nulde-orde een juiste golf functie,  $\varphi$ , met de eigenwaarde  $E_L$ .

Bij storing door een uitwendig magneetveld krijgen de toestanden met verschillende waarden voor  $m$  van elkaar verschillende energie-waarden.

$$(H_{op}^{(e,0)} + H_{op}^{(e,1)})\varphi_{lm} = (E_L + E_m)\varphi_{lm} = E_{L,m}\varphi_{lm} \quad \text{II C 33}$$

In tegenstelling tot 1 a hebben we nu te maken met een Boltzmann verdeling over de verschillende mogelijke toestanden  $\varphi_{lm}$ .

Het geïnduceerde dipoolmoment van het systeem dat zich in de grondtoestand  $\varphi_L$  bevindt, wordt dan gegeven door de volgende uitdrukking:

$$P_L = \frac{\sum_m P_{L,m} e^{-E_{L,m}/KT}}{\sum_m e^{-E_{L,m}/KT}} = \frac{\sum_m P_{L,m} e^{-E_m/KT}}{\sum_m e^{-E_m/KT}} \quad \text{II C 34}$$

Aangezien bij kamertemperatuur geldt:

$$E_m/KT \ll 1 \quad \text{II C 35}$$

mogen we de e-macht in een reeks ontwikkelen en alleen de eerste twee termen behouden,

$$P_L = \frac{\sum_m P_{Lm} (1 - E_m/KT)}{\sum_m e^{-E_m/KT}} = \frac{\sum_m P_{Lm}}{Z} - \frac{\sum_m P_{Lm} E_m/KT}{Z} \quad \text{II C 36}$$

Schrijven we nu:

$$P_L = \overline{P}_L - \sigma \mathcal{E}(t) + i g_L [\mathbf{s}, \mathcal{E}(t)] \quad \text{II C 37}$$

dan kunnen we voor  $g_L$  de volgende uitdrukking geven:

$$g_L = \sum_m g_{Lm}/Z - \sum_m g_{Lm} E_m/KT.Z \quad \text{II C 38}$$

Uit vergelijking II C 38 volgt, dat de magneto-optische activiteit van paramagnetische systemen zich in de eerste plaats onderscheidt van die van diamagnetische systemen door het optreden van een term in de uitdrukking voor  $g$ , die expliciet afhankelijk is van de absolute temperatuur en in principe tegengesteld van teken is aan de eerste term, die de diamagnetische rotatie bepaalt.

Dat de eerste term in vergelijking II C 38 beschreven mag worden als zijnde verantwoordelijk voor de diamagnetische rotatie van het paramagnetische systeem, alsmede dat deze eerste term bestaat, vindt zijn rechtvaardiging hierin, dat de geïnduceerde dipoolinteractie tussen het aparte niveau  $E_{Lm}$  met de aangeslagen toestanden  $E_{L'm'}$ , in principe op dezelfde wijze beschreven kan worden als aangegeven in 1 a) voor de interactie tussen de grondtoestand  $E_0 (\equiv E_{s_0})$  en de toestanden  $E_{bl}$ ;  $g_{Lm} \equiv g_a$ . We zullen dit nog nader bespreken.

## 2. Paramagnetische systemen met spinmoment.

De beschrijving van de magneto-optische activiteit van deze systemen, welke in de ongestoorde grondtoestand ontaard zijn, verloopt in principe - dat wil zeggen ten aanzien van het ontstaan van de paramagnetische term, welke expliciet van de absolute temperatuur afhankelijk is - op dezelfde wijze als in 1 b. In plaats van de golffuncties  $\phi_{lm}$  gebruiken we nu echter als nulde-orde golffuncties de  $\phi_{\gamma\mu}^{(0)}$ . Deze beschrijven energetisch gelijkwaardige toestanden, energie  $E_\gamma$ , waarbij het totale impulsmoment, dat we aanduiden met de vector  $\gamma$ , de absolute waarde  $\sqrt{\gamma(\gamma+1)} \hbar$  heeft en waarbij de component van  $\gamma$  langs een quantisatie as gelijk is aan  $\mu \hbar$ ;  $\mu = +\gamma, \gamma-1, \dots, -(\gamma-1), -\gamma$ .



In tegenstelling tot 1 b zijn nu echter de nulde-orde golf-functies  $\varphi_{y\mu}^{(0)}$  in eerste orde niet volledig aangepast bij de storing, uitgeoefend door een uitwendig magneetveld, terwijl ook de energie waarden  $E_{y\mu}^{(0)}$  niet de juiste eigenwaarden zijn van de storingsoperator.

Het impulsmoment  $\mathcal{Y}$  is een resulterend impulsmoment, dat ontstaan is door de energetische wisselwerking tussen het baan- en spinimpulsmoment. De energie-operator van deze interactie schrijven we als  $H(\mathbf{L}, \mathbf{S}) = H_{\mathcal{Y}}$ . De gebruikte golf-functies  $\varphi_{y\mu}^{(0)}$  zijn dan een functie van de plaats- en spincoördinaten en kunnen in eerste benadering beschreven worden als productfuncties van de eigenfuncties van  $(\mathbf{L})_{op}^i$  en  $(\mathbf{S})_{op}^i$  (33, 90). De component van  $\mathcal{Y}$  langs de quantisatie as is dan gelijk aan de som van de componenten langs deze as van  $\mathbf{L}$  en  $\mathbf{S}$ , bepaald door  $m_l$  en  $m_s$ ;

$$\mu = m_l + m_s \quad \text{II C 39}$$

De golf functie,

$$\varphi_{y\mu}^{(1)} = \varphi_{y\mu}^{(0)LS} = \varphi_{nl} \sum_{m_l} (C_{m_s}^{\mathcal{Y}} P_l^{u-m_s} \varphi_{l-m_s} \varphi_{m_s}^s) \quad \text{II C 40}$$

is dan een eigenfunctie van de energie-operator  $H_{op}^{(0)}$ ,

$$H_{op}^{(0)} = H(\mathbf{L}) + H(\mathbf{S}) + H_{\mathcal{Y}} \quad \text{II C 41}$$

met de eigenwaarde  $E_{y\mu}^{LS} = E_{y\mu}^{(0)}$ .

De coëfficiënten  $C_{m_s}^{\mathcal{Y}}$  kunnen we bepalen met de storingsrekening voor ontaarde niveaus, welke hier bepaald worden door de energie-operator  $(H(\mathbf{L}) + H(\mathbf{S}))$  en waarbij  $H(\mathbf{L}, \mathbf{S})$  als storingsoperator wordt beschouwd (25, 26). De nulde-orde golf functies,

$$\varphi_{\mu}^{(0)} = \varphi_{nl} \sum_{m_s} (P_l^{u-m_s} \varphi_{l-m_s} C_{m_s}^{\mathcal{Y}} \varphi_{m_s}^s) \quad \text{II C 42}$$

zijn immers zowel eigenfuncties van  $(H(\mathbf{L}) + H(\mathbf{S}))_{op}$  als van  $H(\mathbf{L}, \mathbf{S})_{op}$ . De tijdonafhankelijke energie-operator  $H_{op}^{(0)} = H_{op}^{(0,0)} + H_{op}^{(0,1)}$  (zie II B, II C, 1 a) wordt gegeven door:

$$\begin{aligned} H_{op}^{(0)} &= H_{op}^{(0,0)} - \mathcal{M}_{\mathcal{Y}} \mathcal{H} = H_{op}^{(0,0)} + (m_l + m_s) \mu_0 \mathcal{H} = \\ &= (H_{op}^{(0,0)} + \mu \mu_0 \mathcal{H}) + m_s \mu_0 \mathcal{H} = {}^1 H_{op}^{(0)} + {}^2 H_{op}^{(0,1)} \end{aligned} \quad \text{II C 43}$$

De term  ${}^1 H_{op}^{(0)}$  komt te voorschijn door de spinanomalie. We zien nu dat de gebruikte golf functies  $\varphi_{y\mu}^{(0)LS}$  wel eigenfuncties zijn van  ${}^1 H_{op}^{(0)}$ , maar niet van  $H_{op}^{(0)}$ .

De juiste eigenfuncties van  $H_{op}^{(0)}$ , welke nodig zijn om vergelijking II B 39 te ontwikkelen, kunnen we nu bepalen met de storingsrekening voor niet ontaarde systemen, waarbij  $H_{op}^{(0)}$  als storingsoperator wordt beschouwd. Dan geldt:

$$H_{op}^{(0)} \varphi_{y\mu}^{LS} = E_{y\mu}^{LS} \varphi_{y\mu}^{LS} \quad \text{II C 44}$$

waarin:

$$d) \varphi_{y\mu}^{LS} = \varphi_{y\mu}^{(0)LS} - \sum_{\substack{y'\mu' \\ L'S'}} \frac{(H^{(0)})_{y'y'}^{L'S'}}{E_{y'\mu'}^{L'S'} - E_{y\mu}^{LS}} \varphi_{y'\mu'}^{(0)L'S'} \quad \text{II C 45}$$

$$b) E_{y\mu}^{LS} = E_{y\mu}^{(0)LS} + E_{y\mu}^{(1)LS}, \quad E_{y\mu}^{(1)LS} = (H^{(0)})_{y\mu y\mu}^{LS} = \mu_0 \mathcal{H}_s(m_s)_{y\mu y\mu}^{LS}$$

Voordat we vergelijking II B 39 kunnen uitwerken, moeten we de matrix-elementen van  $eV_{op}^{(0)}$ , welke daar nu gedefinieerd zijn ten opzichte van de golf functies  $\varphi_{y\mu}^{LS}$ , eerst ontwikkelen naar de overeenkomstige matrix-elementen, gedefinieerd ten opzichte van de golf functies  $\varphi_{y\mu}^{L'S'}$ , welke eigenfuncties zijn van  $(H(L) + H(S))_{op}$ . Dit is noodzakelijk, omdat vanwege de aanwezigheid van de term  $H(L, S)$  in vergelijking II C 43, vergelijking II C 15 niet meer geldig is;

$$mV_{op}^{(0)} \neq \frac{i}{\hbar} (H_{op}^{(0)} \mathbf{r} - \mathbf{r} H_{op}^{(0)}) \quad \text{II C 46}$$

In eerste instantie vinden we:

$$(eV^{(0)})_{y\mu y\mu}^{L'L} = (eV^{(0)})_{y\mu y\mu}^{L'L} - \sum_{y''} \frac{(eV^{(0)})_{y\mu y''}^{L'L} (H^{(0)})_{y'' y\mu}^{L'L}}{E_{y''\mu}^{(0)L} - E_{y\mu}^{(0)L}} - \sum_{y''} \frac{(H^{(0)})_{y\mu y''}^{L'L} (eV^{(0)})_{y'' y\mu}^{L'L}}{E_{y\mu}^{(0)L} - E_{y''\mu}^{(0)L}} \quad \text{II C 47}$$

De sommatie strekt zich alleen uit over  $y''$ , zie vergelijking II C 45 b), waarbij de index  $s$  is verwaarloosd, omdat de spin in eerste benadering bij alle overgangen constant blijft. De matrix-elementen  $(eV^{(0)})_{y\mu y\mu}^{(0)}$ , welke nu gedefinieerd zijn ten opzichte van de golf functies  $\varphi_{y\mu}^{L'S'}$ , kunnen we vervolgens met behulp van vergelijking II C 40 in afhankelijkheid van de coëfficiënten  $C_{m_s}^y$  ontwikkelen als functie van de matrix-elementen  $(eV^{(0)})_{y\mu y\mu}^{(0)}$ , gedefinieerd ten opzichte van de eigenfuncties van  $(H(L) + H(S))_{op}$ . We zullen deze berekeningen niet expliciet uitvoeren, daar dit voor ons hier van geen belang is. Wel willen we verwijzen naar het artikel van Rosenfeld(70), waarin dergelijke berekeningen uitvoerig beschreven zijn.

We maken nu nog enkele opmerkingen.

In het geval dat  $S=0$  - het systeem is dan identiek met dat behandeld in I b - gaan de golf functies  $\varphi_{yM}^{(0)1,5}$  en  $\varphi_{yM}^{1,5}$  over in de golf functies  $\varphi_{im}$ ; zie vergelijking II C 40 en II C 45. Vergelijking II B 39 kan nu direct op dezelfde wijze als behandeld in I a, worden uitgewerkt, hetgeen in combinatie met vergelijking II C 38 tot het uiteindelijke resultaat voert.

In het geval dat  $L=0$  hebben we te maken met de normale overgangen, zoals beschreven in I a, welke door de spin gestoord worden, zoals aangegeven door vergelijking II C 47 en II C 45 (alhoewel dan voor de grondtoestand het baanimpulsmoment nul is, geldt dit niet voor de aangeslagen toestanden).

Het schijnt ons dat de optische activiteit van organische radicalen op deze wijze beschreven zal moeten worden, omdat een eventueel baanimpulsmoment door het asymmetrische elektrische potentiaalveld van het molecuul verdwijnt. Dit is ook vaak het geval bij de zouten van de zeldzame aarden en andere paramagnetische kristallen. Ook hier zullen we niet verder op in gaan, maar verwijzen naar Kramers (32), van Vleck (70), van den Handel (24), e. a..

### 3. Diamagnetische systemen zonder drietallige rotatie-symmetrie as (Lagere symmetrie dan die van $C_3$ -groep)

Voor de beschrijving van het electronensysteem, dat door deze symmetrie wordt bepaald, gebruiken we een serie van ortho-normale golf functies, de  $\varphi_n$ , met niet ontaarde eigenwaarden, de  $E_n$ ;

$$H_{op}^{(0)} \varphi_n = E_n \varphi_n = \hbar \omega_n \varphi_n \quad \text{II C 48}$$

De stationnaire toestanden van het systeem worden beschreven door de golf functies,

$$\varphi_n^{(\omega)}(t) = \varphi_n e^{-i\omega_n t} \quad \text{II C 49}$$

In het algemeen geldt:

$$\psi^{(\omega)}(t) = \sum_n \delta_n \varphi_n^{(\omega)}(t) \quad \text{II C 50}$$

We nemen aan dat de grondtoestand wordt beschreven door  $\varphi_0^{(0)}(t)$ .

De gestoorde grondtoestand-storing door het electro-magnetische veld van de lichtgolf - wordt beschreven door de golf-functie:

$$\psi^{(a)}(t) = \psi_a^{(a)}(t) + \sum_b \delta_b(t) \psi_b^{(a)}(t) = (\varphi_a + \sum_b \delta_b(t) \varphi_b) e^{-i\omega_a t} \quad \text{II C 51}$$

De bij de tijdonafhankelijke storing door een uitwendig, constant magneetveld aangepaste ortho-normale golf functies zijn de  $\varphi_n$  met de niet-ontaarde eigenwaarden  $E_n$ , die in eerste benadering gelijk zijn aan de  $E_n$ . In dezelfde benadering worden de  $\varphi_n$  bepaald door:

$$\varphi_n = \varphi_n + \sum_m \frac{(M_{m,n}, \mathcal{H})}{\hbar \omega_{mn}} \varphi_m \quad \text{II C 52}$$

$$H_{op}^{(a)} \varphi_n = (H_{op}^{(a,0)} + H_{op}^{(a,1)}) \varphi_n = E_n \varphi_n = E_n \varphi_n$$

(normale 1<sup>e</sup> orde storingsrekening voor niet-ontaarde niveaus, zie III B). De stationnaire toestanden worden nu beschreven door de golf functies,

$$\psi_n(t) = \varphi_n e^{-i\omega_n t} \quad \text{II C 53}$$

de grondtoestand door  $\psi_a(t)$ . In het algemeen geldt weer:

$$\psi(t) = \sum_n \delta_n(t) \varphi_n(t) \quad \text{II C 54}$$

De gestoorde grondtoestand - tijdafhankelijke, periodieke storing door het electro-magnetische veld van de lichtgolf - wordt nu beschreven door:

$$\psi(t) = \psi_a(t) + \sum_b \delta_b(t) \psi_b(t) = (\varphi_a + \sum_b \delta_b(t) \varphi_b) e^{-i\omega_a t} \quad \text{II C 55}$$

In vergelijking II B 39 staan de indices a, b, enz. voor de hier gebruikte indices a', b', enz. De eigenfuncties van  $H_{op}^{(a)}$  zijn nu immers gedefinieerd als de  $\varphi_n$ . Van de matrix-elementen  $(e^{\mathbf{v}^{(a)}})_{b'a'}$ , enz. kunnen we zonder meer overgaan op de matrix-elementen van  $e^{\mathbf{r}_{op}}$ . We vinden dan (zie vergelijking II C 15)

$$(e^{\mathbf{v}^{(a)}})_{b'a'} = i\omega_{b'a'} P_{b'a'} = i\omega_{ba} P_{ba'} \quad \text{II C 56}$$

De overgangsmomenten  $P_{b'a'}$ , enz. kunnen we met behulp van vergelijking II C 52 ontwikkelen als functie van de ongestoorde

overgangsmomenten  $P_{m,n}$ ;

$$P_{b_a} = P_{b_a} + \frac{(m_{q_b}^* \mathcal{H})}{\hbar \omega_{bq}} P_{q_c} + \frac{(m_{p_a} \mathcal{H})}{\hbar \omega_{ap}} P_{p_b} \quad \text{enz. II C 57}$$

Substitutie van de vergelijkingen II C 57 en II C 52 in II B 39 leidt tot een groot aantal termen, die we met enig rekenen als volgt kunnen samenvatten;

$$i q_a^{qp} = M.W. \left( \frac{(P_{ap}, \sqrt{\lambda})(m_{pb} \mathcal{H})(P_{ba}, \sqrt{\alpha})}{(\omega_{ba} - \omega)} + \frac{(P_{pa}, \sqrt{\lambda})(m_{pb}^* \mathcal{H})(P_{ob}, \sqrt{\alpha})}{(\omega_{ba} + \omega)} \right) \cdot \frac{\omega_{ba}^2}{\hbar^2 \omega \omega_{bp}} \quad \text{II C 58 a)}$$

$$q_a^{bp} = M.W. \frac{(P_{ap}, \sqrt{\lambda})(M_{pb}, \sqrt{\lambda})(P_{ba}, \sqrt{\alpha}) \cdot \omega_{ba}^2 \mathcal{H}^2}{\hbar^2 \omega \omega_{bp} (\omega_{ba}^2 - \omega^2)} \quad \text{II C 58 b)}$$

$$m_{pb} = m_{bp}^* = -m_{bp} = i M_{pb} \quad \text{II C 58 c)}$$

(zie III C)

zo ook;

$$q_a^{pb} = M.W. \frac{(P_{ob}, \sqrt{\lambda})(M_{pb}, \sqrt{\lambda})(P_{pa}, \sqrt{\alpha}) \cdot \omega_{pa}^2 \mathcal{H}^2}{\hbar^2 \omega \omega_{bp} (\omega_{pa}^2 - \omega^2)} \quad \text{II C 59}$$

$q_a^{bp}$  is ontstaan door de geïnduceerde dipoolwisselwerking tussen de grondtoestand a het aangeslagen niveau b, dat door het magnetische overgangsmoment  $m_{pb}$  gekoppeld is met het aangeslagen niveau p.

$q_a^{pb}$  is ontstaan door de dipoolwisselwerking van a met p gekoppeld aan b door het magnetische overgangsmoment  $m_{bp} = -m_{pb}$  (zie III C). Hiernaast vinden we nog uitdrukkingen, zoals  $q_{aq}^b$  en  $q_{aq}^p$  enz., die ontstaan door een magnetische koppeling van de grondtoestand a met de aangeslagen toestand q. We zullen deze hier niet expliciet weergeven;

$$q_a = q_a^{bp} + q_a^{pb} + q_{aq}^b + q_{aq}^p + \dots \quad \text{II C 60}$$

Bij het berekenen van de vergelijkingen II C 58 en II C 59 hebben we termen, bepaald door  $(P_{ap}, \sqrt{\lambda})(P_{ba}, \sqrt{\alpha})$ , enz., verwaarloosd. Zoals uit de symmetrie-eigenschappen van deze systemen blijkt, bepalen de overgangsmomenten  $P_{ap}, P_{ob}, M_{bp}$ ,

enz., gedefinieerd als polaire vectoren, het moleculaire coördinatenstelsel  $\alpha', \beta'$  en  $\gamma'$ , of zijn omgekeerd de overgangsmomenten gericht langs de drie onafhankelijke assen, bepaald door  $\sqrt{\alpha'}, \sqrt{\beta'}, \sqrt{\gamma'}$ . Schrijven we bijvoorbeeld:

$$P_{\alpha\beta} = \sqrt{\alpha\beta} \cdot P_{\alpha\beta}, \quad P_{\beta\alpha} = P_{\alpha\beta} = \sqrt{\beta\alpha} P_{\alpha\beta}, \quad M_{\beta\alpha} = \sqrt{\beta\alpha} M_{\beta\alpha} = \sqrt{\alpha\beta} M_{\beta\alpha} \quad \text{II C 61 a)}$$

dan geldt:

$$([\sqrt{\alpha\beta}, \sqrt{\beta\alpha}], \sqrt{\beta\alpha}) = 1 \quad \text{II C 61 b)}$$

(de scalaire componenten van de moleculaire vectoren  $\mathbf{P}$  en  $\mathbf{M}$  zijn reële grootheden; zie III C).

Definieren we nu  $\sqrt{\beta\alpha}$  als  $\sqrt{\gamma'}$ , dan volgt hieruit:

$$\sqrt{\beta\alpha} = \sqrt{\gamma'}, \quad \sqrt{\alpha\beta} = \sqrt{\alpha'}, \quad \sqrt{\alpha\alpha} = \sqrt{\alpha'} \quad (\sqrt{\beta\beta} = \sqrt{\beta'}, \quad \sqrt{\alpha\alpha} = -\sqrt{\alpha'}) \quad \text{II C 62}$$

De middelwaarde van de termen, die bij de afleiding van vergelijking II C 58 en II C 59 verwaarloosd zijn, is dan identiek nul (zie III A), zodat deze verwaarlozing nu gerechtvaardigd is.

Uit vergelijking II C 58 en II C 59 volgt nu:

$$g_{\alpha\beta}^{bb} = \frac{2 P_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} M_{\beta\alpha} \omega_{\beta\alpha}^2}{\hbar^2 \omega \omega_{\beta\alpha} (\omega_{\beta\alpha}^2 - \omega^2)} \overline{(\sqrt{\alpha'\alpha'} \sqrt{\beta'\beta'} \sqrt{\gamma'\gamma'})} = \frac{2 P_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} M_{\beta\alpha} \omega_{\beta\alpha}^2 \mathcal{H}}{6 \hbar^2 \omega \omega_{\beta\alpha} (\omega_{\beta\alpha}^2 - \omega^2)} \quad \text{II C 63}$$

$$g_{\alpha\beta}^{pb} = \frac{2 P_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} M_{\beta\alpha} \omega_{\beta\alpha}^2}{\hbar \omega \omega_{\beta\alpha} (\omega_{\beta\alpha}^2 - \omega^2)} \overline{(\sqrt{\beta'\alpha'} \sqrt{\alpha'\beta'} \sqrt{\gamma'\gamma'})} = \frac{-2 P_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} M_{\beta\alpha} \omega_{\beta\alpha}^2}{6 \hbar \omega \omega_{\beta\alpha} (\omega_{\beta\alpha}^2 - \omega^2)}$$

$$([\alpha'\beta'\gamma'] [\alpha\beta\gamma]) = -[\beta'\alpha'\gamma'] [\alpha\beta\gamma], \text{ zie III A} \quad \text{II C 64}$$

In het geval dat  $\mathcal{H}$  niet evenwijdig is met  $s$ , kunnen we  $\mathcal{H}$  als volgt schrijven:

$$\mathcal{H} = \sqrt{\alpha} \mathcal{H}_\alpha \quad \text{II C 65}$$

waarbij  $\sqrt{\alpha}$ ,  $\sqrt{\beta}$  en  $\sqrt{\gamma}$  vastgelegd zijn door  $\mathcal{E}, [s, \mathcal{E}]$  en  $s$ .  
De middelwaarden worden bepaald door:

$$\overline{\sqrt{\alpha\alpha} \cdot \sqrt{\beta\beta} \cdot \sqrt{\gamma\gamma}} \mathcal{H}_\alpha, \quad \text{II C 66}$$

waarvoor we vinden:

$$\begin{aligned} \overline{(\sqrt{\alpha\alpha} \sqrt{\beta\beta} \sqrt{\gamma\gamma})} \mathcal{H}_\gamma &= 1/6 \cdot \mathcal{H}_\gamma = 1/6 (\mathcal{H}, s) = 1/6 \cdot \mathcal{H} \cos \varphi \\ \overline{(\sqrt{\alpha\alpha} \sqrt{\beta\beta} \sqrt{\gamma\gamma})} \cdot \mathcal{H}_\alpha &= \overline{(\sqrt{\alpha\alpha} \sqrt{\beta\beta} \sqrt{\gamma\beta})} \cdot \mathcal{H}_\beta = 0 \end{aligned} \quad \text{II C 67}$$

Hieruit volgt dat de definitie van de gyratievector  $g$ , vergelijking II C 24, ook hier geldig is.

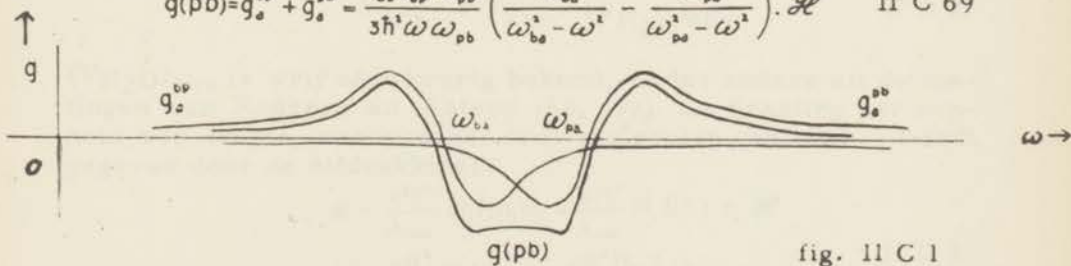
Uit de ontwikkeling van vergelijking II B 35 voor  $\sigma$  met behulp van de golf functies  $\varphi_n$ , vinden we dat  $\sigma$  gegeven wordt door:

$$\sigma = \sum_b \frac{2 P_{ab}^1 \omega_{ba}}{\hbar(\omega_{ba}^2 - \omega^2)} \sqrt{\alpha^2} = \sum_b \frac{2 P_{ab}^1 \omega_{ba}}{3 \hbar(\omega_{ba}^2 - \omega^2)} \quad \text{II C 68}$$

en dus weer onafhankelijk is van de storing door het magneetveld.

Uit vergelijking II C 63 en II C 64 blijkt dat de bijdragen tot de magneto-optische activiteit, geleverd door de twee absorptie-overgangen,  $b$  en  $p$ , aan elkaar gekoppeld door een magnetisch overgangsmoment, tegengesteld van teken zijn.

$$g(pb) = g_a^{bp} + g_a^{pb} = \frac{P_{ab}^1 P_{op}^1 M_{pb}}{3 \hbar^1 \omega \omega_{pb}} \left( \frac{\omega_{ba}^2}{\omega_{ba}^2 - \omega^2} - \frac{\omega_{pa}^2}{\omega_{pa}^2 - \omega^2} \right) \cdot \mathcal{H} \quad \text{II C 69}$$



De grootte van het anomale gebied wordt bepaald door de afstand tussen de twee absorptiebanden. Het verloop van  $g$  met de frequentie is in wezen gelijk aan het verloop van  $q$ , zoals bepaald bij bol- en cylinder symmetrische systemen; bij deze systemen is echter de breedte van het anomale gebied in eerste benadering direct evenredig met de magnetische veldsterkte.

De scalaire polariseerbaarheid als functie van de absorptiebanden  $b$  en  $p$  is, zoals blijkt uit formule II C 68, gelijk aan:

$$\sigma(pb) = \sigma_b + \sigma_p = \frac{2}{3\hbar} \left( \frac{P_{ba}^2 \omega_{ba}}{\omega_{ba}^2 - \omega^2} + \frac{P_{pa}^2 \omega_{pa}}{\omega_{pa}^2 - \omega^2} \right) \quad \text{II C 70}$$

$$\frac{d\sigma(pb)}{d\omega} = \frac{-4\omega}{3\hbar} \left( \frac{P_{ba}^2 \omega_{ba}}{(\omega_{ba}^2 - \omega^2)^2} + \frac{P_{pa}^2 \omega_{pa}}{(\omega_{pa}^2 - \omega^2)^2} \right) \quad \text{II C 71}$$

De enige manier om tot een benaderd verband te komen tussen  $q(pb)$  en  $\sigma(pb)$  zou zijn, de frequenties  $\omega_{pa}$  en  $\omega_{ba}$  te schrijven als  $\omega_z - \omega^{(1)}$  resp.  $\omega_z + \omega^{(1)}$  en de factoren  $(\omega_{ba}^2 - \omega^2)^{-1}$  als volgt te ontwikkelen:

$$(\omega_z^2 - \omega^2)^{-1} \left( 1 - \frac{2\omega_z \omega^{(1)} + \omega^{(1)2}}{\omega_z^2 - \omega^2} \right) \text{ enz. (zie II C 19) II C 72}$$

Dit leidt echter tot zeer ingewikkelde formules, die niet anders dan met zeer grove benaderingen verder zijn uit te werken, en die geen direct aanwijsbaar verband opleveren tussen  $g$  en  $\frac{d\sigma}{d\omega}$ , maar die daarentegen een dergelijk verband zeer onwaarschijnlijk doen zijn.



## II D

### MENGWETTEN

#### DE INVLOED VAN DE BREKINGSINDEX ALS FUNCTIE VAN HET BÖTTCHER-ONSAGER VELD

##### Mengwetten

De Verdetse constante van een medium (enkelvoudig of samengesteld) bij een bepaalde temperatuur en golflengte is gedefinieerd als de draaiing van het polarisatievlak, gemeten in radialen, per eenheid van sterkte van het magneetveld en per eenheid van lengte:

$$V = \frac{\alpha_i}{l \mathcal{H}} \quad \text{II D 1}$$

waarin  $\alpha$  de gemeten draaiing is.

Aangezien de meeste meetmethoden van de magneto-optische activiteit berusten op compensatie-methoden, is naast  $V_{\text{abs}}$   $V_{\text{rel}}$  ingevoerd, waarbij de draaiing bepaald wordt ten opzichte van die veroorzaakt door water, onder bepaalde fysische omstandigheden.

$$V_{\text{abs.}} = V_{\text{rel.}} \cdot (V_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{abs.}} \quad \text{II D 2}$$

$(V_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{abs}}$  is vrij nauwkeurig bekend, onder andere uit de metingen van Rodgers en Watson (68, 39). De draaiing per eenheid van lengte, veroorzaakt door moleculen van stof  $i$ , wordt gegeven door de uitdrukking:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_i &= \frac{4\pi^2}{\lambda_{\text{vac}}} N_i f(n_i) g_i = \frac{4\pi^2}{\lambda_{\text{vac}}} N_i f(n_i) \tau_i \mathcal{H} \\ V_i &= \frac{4\pi^2}{\lambda_{\text{vac}}} N_i f(n_i) \tau_i = \frac{4\pi^2 N_i d_i}{\lambda_{\text{vac}} M_i} f(n_i) \tau_i \end{aligned} \quad \text{II D 3}$$

De Verdetse constante van een medium, samengesteld uit verschillende stoffen, kan, als we aannemen dat er geen chemische reacties optreden of dat de moleculen op een andere wijze van eigenschappen veranderen, als volgt worden uitgedrukt:

$$V = \frac{4\pi^2}{\lambda_{vac}} \sum_i N_i f_i(n) \cdot \tau_i = \frac{4\pi^2 N_0}{\lambda_{vac}} \sum_i \frac{c_i}{M_i} f_i(n) \cdot \tau_i = \frac{4\pi^2 N_0}{\lambda_{vac}} \sum_i \mu_i f_i(n) \cdot \tau_i \quad \text{II D 4}$$

- $N_i$ : aantal deeltjes  $i$  per cc.  
 $c_i$ : gewicht in g van component  $i$  per cc.  
 $M_i$ : moleculair gewicht van component  $i$ .  
 $\mu_i$ : gewicht in grammoleculen van component  $i$  per cc.  
 $d_i$ : dichtheid van component  $i$ .  
 $\tau_i$ : is de moleculaire draaiing.

Nemen we aan dat er bij de menging geen contractie of uitzetting heeft plaatsgevonden, met andere woorden, dat  $\sum \frac{c_i}{d_i}$  exact of nagenoeg gelijk is aan 1, dan volgt uit vergelijking II D 4:

$$V = \frac{4\pi^2 N_0}{\lambda_{vac}} \sum_i \frac{c_i}{M_i} f_i(n) \cdot \tau_i = \frac{4\pi^2 N_0}{\lambda_{vac}} \sum_i \frac{c_i}{d_i} \frac{d_i}{M_i} f_i(n) \cdot \tau_i \frac{f_i(n)}{f_i(n)} \quad \text{II D 5}$$

$$V = \sum_i \frac{c_i}{d_i} v_i \frac{f_i(n)}{f_i(n)}$$

$f_i(n)$  = functie van de brekingsindex van de oplossing voor component  $i$ .

$f_i(n_i)$  = functie van de brekingsindex van component  $i$  voor component  $i$ .

De door Schönrock (75) gegeven uitdrukking voor de Verdetse constante van een mengsel (oplossing),

$$V = \sum_i \frac{c_i}{d_i} V_i \quad \text{II D 6}$$

verschilt van vergelijking II D 5 door het ontbreken van de factor  $\frac{f_i(n)}{f_i(n_i)}$ . Onder bepaalde omstandigheden zal deze factor een merkbaar verschil kunnen veroorzaken tussen  $V(D5)$  en  $V(D6)$ . Uit de metingen van Schönrock en anderen (22, 74) blijkt overigens dat formule II D 6 in het algemeen een vrij goede benadering is.

In de latere literatuur wordt de moleculaire draaiing gedefinieerd door (42):

$$D = [\Omega]_w = \frac{M}{d} \frac{9n}{(n^2+2)^2} V, \quad \text{II D 7}$$

zodat dan geldt:

$$D = [\Omega]_M = \frac{4\pi^2 N_d}{\lambda_{vac}} \tau$$

Ook wordt wel gebruikt de moleculaire grootheid  $m_i^\wedge$ , gedefinieerd door:

$$m_i^\wedge = \frac{M}{d} \frac{d^\circ}{M^\circ} \frac{\alpha_i^\wedge}{\alpha_i^{\text{calc}}} \quad \text{II D 8}$$

$d^\circ$ ,  $M^\circ$  en  $\alpha_i^{\text{calc}}$  hebben hierin betrekking op  $H_2O$ .

Zoals is gebleken heeft het gemiddelde geïnduceerde elektrische dipoolmoment in een magneto-optisch actief medium de volgende gedaante:

$$p(t) = \sigma \mathcal{E}'(t) + i [g, \mathcal{E}'(t)], \quad g = g_s, \quad g = (s, \mathcal{E}) \cdot \tau \quad \text{II D 9}$$

Hierin is  $\mathcal{E}'$  de amplitudovan het in de moleculen werkende veld. Nemen we voor  $\mathcal{E}'$  het Lorentzveld, dan vinden we (zie IIA):

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda_{vac}} \cdot (n_{lc} - n_{rc}) = \frac{4\pi N}{\lambda_{vac}} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \pi g \quad \text{II D 10}$$

Gebruken we nu echter in plaats van het Lorentzveld het inwendige veld van Böttcher dan krijgen de vergelijkingen in II A de volgende gedaante:

$$\frac{(n_{lc}^2 - 1)(2n_{lc}^2 + 1)}{12\pi n_{lc}^2} = \frac{N(\sigma + g)}{1 - f(\sigma + g)}, \quad \frac{(n_{rc}^2 - 1)(2n_{rc}^2 + 1)}{12\pi n_{rc}^2} = \frac{N(\sigma - g)}{1 - f(\sigma - g)} \quad \text{II D 11}$$

Hieruit volgt:

$$\begin{aligned} \frac{(n_{lc}^2 - 1)(2n_{lc}^2 + 1)}{12\pi n_{lc}^2} - \frac{(n_{rc}^2 - 1)(2n_{rc}^2 + 1)}{12\pi n_{rc}^2} &= \frac{N(\sigma + g)}{1 - f(\sigma + g)} - \frac{N(\sigma - g)}{1 - f(\sigma - g)} \\ \frac{2n(n_{lc} - n_{rc})(2n^2 + 1)}{12\pi n^2} &= \frac{2Ng}{(1 - f\sigma)^2}, \quad (n_{lc} n_{rc} = n^2, \quad n_{lc} + n_{rc} = 2n) \\ \varphi &= \frac{\pi}{\lambda_{vac}} (n_{lc} - n_{rc}) = \frac{4\pi^2}{\lambda_{vac}} \frac{3n^3}{(2n^2 + 1)(1 - f\alpha)^2} \cdot Ng = \frac{4\pi^2}{\lambda_{vac}} \cdot f(n) \cdot Ng \end{aligned} \quad \text{II D 12}$$

Aangezien we werken in het zichtbare en ultraviolette deel van het spectrum kan de bijdrage van de permanente dipolen tot het inwendige veld verwaarloosd worden.

	f(n) Lorentz	f(n) Böttcher
benzeen	1.35	1.20
Cl-benzeen	1.36	1.28
cyclohexaan	1.27	1.42

(gegevens ontleend aan de dissertatie van Schuyer (75 a))

## II E

### BIJDRAGE VAN DE $\sigma$ - BINDINGEN TOT DE MAGNETO-OPTISCHE ACTIVITEIT

De electronentoestand van de enkele covalente binding wordt in eerste benadering cylindersymmetrisch gedacht (symmetriegroep  $D_{\infty h}$ ,  $C_{\infty v}$  .), zodat de magneto-optische activiteit van de  $\sigma$ -bindingen op deze basis beschreven kan worden.

Een enkele binding in een molecuul tussen twee atomen a en b wordt veroorzaakt door twee electronen, gedeeltelijk gelocaliseerd tussen a en b. De electronenconfiguratie van de binding is te beschrijven met de golf functie,

$$\psi = \varphi(r_1, r_2) \cdot (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) 2^{-1/2}, \quad r \equiv r_a, r_b, r_z. \quad \text{II E 1}$$

welke antisymmetrisch is in de spincoördinaten en dus symmetrisch in de baancoördinaten. De twee electronen kunnen beschouwd worden als zich te bevinden in het gecombineerde elektrische veld der twee atomen, dat in eerste benadering axiaal symmetrisch is.

Voor de grondtoestand is dit een goede benadering, hetgeen echter niet impliceert dat dit voor de aangeslagen toestanden noodzakelijkerwijze ook zo is. De electronen zijn dan minder vast gebonden en hebben een groter uitbreidingsgebied, zodat de storing, uitgeoefend door de nabuur-atomen, groter wordt. Voorzover we deze storing mogen verwaarlozen, kunnen we de  $\sigma$ -electronen op dezelfde wijze beschrijven als de electronen in een twee-atomig molecuul.

Het resulterend baanimpulsmoment der electronen is in deze toestand niet meer constant en heeft geen bepaalde waarde. Wel constant is de component van het baanimpulsmoment langs

de verbindingssasder kernen  $R_{ab}$ ; deze component heeft de gequantiseerde waarden  $\lambda \hbar, \lambda = 0, \pm 1, \dots$  etc. (90).

De energie van de electrontoestanden in het beschreven systeem is afhankelijk van  $\lambda^2$ , dus van  $|\lambda|$ . De energieniveaus zijn dus als  $\lambda \neq 0$  tweevoudig ontaard, overeenkomend met twee toestanden met een even groot maar tegengesteld gericht impulsmoment langs  $R_{ab}$ .

$$E = E(+\lambda) = E(-\lambda) = E(|\lambda|) \quad \text{II E 3}$$

De hierbij aangepaste golffuncties vinden we door van de coördinaten  $r_a, r_b$  en  $r_z$  over te gaan op cylindersymmetrische coördinaten  $r, z$  en  $\varphi$  of elliptische coördinaten  $\mu, \nu$  en  $\varphi$

$$\psi = \varphi(q, q_1) \chi(s, s_1) e^{\pm i \lambda \varphi} \quad \text{II E 4}$$

waarin  $q$  een symbolische samenvatting is van de coördinaten  $\mu, \nu$  of  $r, z$ .

Corresponderende met een impulsmoment,  $\pm \lambda \hbar$ , hebben de twee energetisch gelijkwaardige toestanden een magnetisch moment  $-\frac{e}{2mc} (\pm \lambda \hbar) = \mp \lambda \mu_B$  gericht langs de verbindingssas  $R_{ab}$ .

Voor optische dipoolovergangen geldt weer de selectieregel  $\Delta \lambda = \pm 1$ ; de bijbehorende overgangsmomenten zijn rechts- of links circulair gepolariseerd om  $R_{ab}$ . De overgang  $\Delta \lambda = 0$ , die voor ons overigens onbelangrijk is (zie II C 1 a)), blijkt praktisch niet voor te komen (90). Een uitwendig constant magnetisch veld heft in eerste orde de bestaande ontaarding op, terwijl de bij deze storing aangepaste golffuncties in dezelfde benadering corresponderen met de nulde-orde golffuncties. De storingsenergie wordt gegeven door:

$$E^{(1)} = -\mathbf{M} \cdot \mathcal{H} = \pm \lambda \mu_B \mathcal{H}_z = \pm \lambda \mu_B \mathcal{H} \nu_{z,z} \quad \text{II E 5}$$

waarbij  $\nu_{z,z}$  gedefinieerd is als de eenheidsvector langs  $R_{ab}$ . De quantisatie ten opzichte van de verbindingssas blijft bestaan, aangezien de wisselwerking tussen baanimpulsmoment en het elektrisch veld van het systeem veel groter is dan de storingsenergie.

De beide overgangen  $\Delta \lambda = +1$  en  $-1$  hebben nu weer een van elkaar en van de ongestoorde toestand verschillende overgangsfrequentie en -sterkte. We vinden:

$$(\mathbf{P})_{\lambda, \lambda'}^{n_1, n_2} = P_{n_1, n_2} (\nu_{z,z} + (\lambda' - \lambda) i \nu_{z,z}) \cdot 2^{-1/2} = (\mathbf{P})_{\lambda, \lambda'}^{n_1, n_2} \quad \text{II E 6}$$

( $n_1$  is een samenvatting van de quantumgetallen toegevoegd aan de coördinaten  $q$ ).

$$\omega_{\Lambda', \Lambda}^{n'_q, n_q} = \omega_{|\Lambda'|, |\Lambda|}^{n'_q, n_q} + (\Lambda' - \Lambda) \omega^{(1)} \sqrt{r' r}, \quad \Lambda' = \Lambda \pm 1 \quad \text{II E 7}$$

$\sqrt{r'_\alpha}, \sqrt{r'_\beta}$  en  $\sqrt{r'}$  bepalen het coördinatensysteem waarin de electronen configuratie is gedefinieerd.

De bepaling van  $\sigma$  en  $g$  verloopt op dezelfde wijze als behandeld in II C 1 a); zie vergelijking II C 15, II C 16 e. v. Er treden nu echter andere middelwaarden op, daar het coördinatensysteem  $\alpha', \beta'$  en  $r'$  gedeeltelijk is vastgelegd en niet volledig bepaald wordt door het macroscopische coördinatenstelsel. Voor de definitie van  $\sqrt{r'_\alpha}, \sqrt{r'_\beta}$  en  $\sqrt{r'}$  en voor de bepaling van de benodigde middelwaarden kunnen we verwijzen naar III A.

Substitutie van de hierboven uitgeschreven waarden in vergelijking II C 20 leidt tot de volgende uitdrukkingen (de sommatie over  $l$  in II C 13 heeft dan nu betrekking op de sommatie over  $(\Lambda' - \Lambda)$ );

$$g = \frac{4 P^{(1)} \omega^{(1)} \omega \omega^{(1)}}{\hbar (\omega^{(1)} - \omega)^2} \cdot (\sqrt{r'_\alpha} \sqrt{r'_\beta} \sqrt{r'}) = \frac{4 P^{(1)} \omega^{(1)} \omega \omega^{(1)}}{3 \hbar (\omega^{(1)} - \omega)^2} \quad \text{II E 8}$$

$$P^{(1)} = P_{n'_q, n_q}, \quad \omega^{(1)} = \omega_{|\Lambda'|, |\Lambda|}^{n'_q, n_q}, \quad \hbar \omega^{(1)} = \mu_0 \mathcal{H}$$

Noemen we de bijdrage van een  $\sigma$ -binding tot de magneto-optische rotatie bij een bepaalde orientatie van deze ten opzichte van  $\mathcal{H}$ , welke bepaald wordt door de parameter  $s$  en  $b$ ,  $g_\sigma(\psi)$  dan wordt bij vrije orientatie de magneto-optische activiteit van deze binding bepaald door:  $g = \overline{g_\sigma(\psi)} = 1/3 g_\sigma$ .

We hebben in de regel te maken met een systeem bestaande uit verschillende  $\sigma$ -bindingen, welke al of niet onafhankelijk van elkaar georiënteerd zijn. Bij een bepaalde orientatie van een dergelijk systeem ten opzichte van  $\mathcal{H}$  zal de totale magneto-optische activiteit gegeven worden door:  $g(\psi) = \sum g_\sigma(\psi_i)$ . Is dit systeem vrij orienteerbaar ten opzichte van  $\mathcal{H}$ , zoals gewoonlijk het geval zal zijn, dan wordt de magneto-optische activiteit bepaald door de middelwaarde van  $g(\psi)$ .

$$g = \overline{g(\psi)} = \overline{\sum g_\sigma(\psi_i)} = \sum \overline{g_\sigma(\psi_i)} = 1/3 \sum g_\sigma \quad \text{II E 9}$$

De additiviteit van de bijdragen van de  $\sigma$ -bindingen tot de

magneto-optische activiteit blijkt in het algemeen vrij exact te zijn (42, 48). De bijdrage van geconjugeerde  $\pi$ -bindingen zijn daarentegen niet additief, hetgeen dan ook de reden is van de onbevredigende resultaten van Malleman en Suhner (49, 50), die uit experimenteel bepaalde rotaties van  $\pi$ -bindingen de magneto-optische activiteit van andere systemen met dubbele bindingen wilden berekenen. Bepaalde bijdragen van  $\sigma$ -bindingen werden door hen hierbij verwaarloosd.

De verandering van de magneto-optische activiteit bij ring-sluiting en het verschil in magneto-optische activiteit van isomeren (27, 30) zal toegeschreven moeten worden aan de invloed die nabuur atomen uitoefenen op de electronentoestand van nabijgelegen  $\sigma$ -bindingen. Zouden we deze invloed in rekening brengen, dan zou dit ondermeer inhouden dat een onafhankelijke middeling over de aparte bijdragen, zoals is toegepast in vergelijking II E 9, niet is toegestaan.



## II F

### BENZEEN

Symmetrie-eigenschappen en golffuncties.  
Bepaling magneto-optische activiteit.  
( $\pi$  electronen)

Benzeen behoort tot de symmetriegroep  $D_{6h}$ , waarvan de voornaamste symmetrie operaties zijn:

E eenheidsoperator	iE inversie
$C_2$ rot. $\pi$ om Z-as	$iC_2$ spiegeling t. o. v. X-Y vlak ( $\sigma_{xy}$ )
$C_2'$ rot. $\pi$ om X-as	$iC_2'$ spiegeling t. o. v. Y-Z vlak ( $\sigma_{yz}$ )
$C_2''$ rot. $\pi$ om Y-as	$iC_2''$ spiegeling t. o. v. Z-X vlak ( $\sigma_{zx}$ )
$C_3$ rot. $2\pi/3$ om Z-as	
$C_6$ rot. $2\pi/6$ om Z-as	

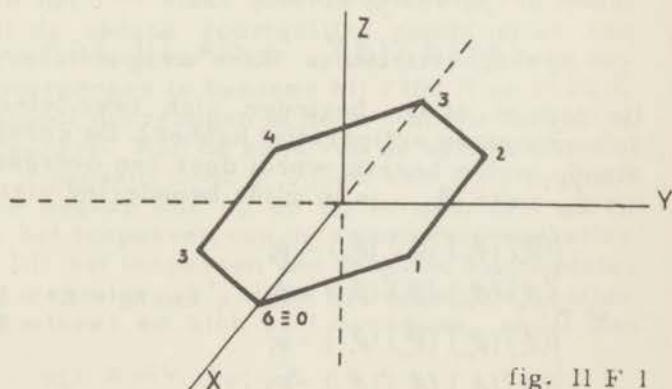


fig. II F 1

De M. O. 's (moleculaire één-electron golf functie) van benzeen en de bijbehorende normeringsconstanten zijn:

$$\phi_n = \sum_l e^{2\pi i K L / 6} \cdot \phi_l \quad N_n^\dagger = \langle \phi_n | \phi_n \rangle \quad \text{II F 1}$$

waarin  $\phi_l$  de  $2p_z$ -golf functie van koolstofatoom l is. Deze  $2p_z$ -golf functies zijn antisymmetrisch bij spiegeling t. o. v. het X-Y vlak.

$$iC_1 \phi_l = \sigma_{xy} \phi_l = -\phi_l \quad \text{II F 2}$$

Wanneer we de transformatie-eigenschappen van de  $\phi_n$  nagaan, dan blijkt volgens de notatie van Mulliken en Placzek (54, 71, 83):

$$\phi_0 \in A_{1g}, \quad \phi_{\pm 1} \in E_{1g}, \quad \phi_{\pm 2} \in E_{2g} \quad \text{II F 3}$$

- De hoofdletters hebben betrekking op het gedrag van de representatie bij het toepassen van een rotatie om de hoofdsymmetrie-as,  $C_6$ ; bij deze symmetrie-operatie is de representatie A invariant, B keert om van teken, terwijl de representatie E tweevoudig ontaard is.
- De cijfers 1 en 2 hebben betrekking op het gedrag bij een spiegeling ten opzichte van een symmetrievlak door de hoofdsymmetrie-as en een van de zes koolstofatomen; 1 geeft aan dat de representatie hierbij symmetrisch is, 2 dat deze antisymmetrisch is.
- De letters u = ungerade en g = gerade hebben betrekking op het gedrag bij inversie,  $iE$ ; de representatie aangeduid met u is bij deze operatie antisymmetrisch, die met g symmetrisch.

De grondtoestand wordt beschreven door de golf functie  $\psi_0$ :

$$\psi_0 = (\phi_0)^2 (\phi_{+1})^2 (\phi_{-1})^2, \quad \psi_0 \in (A_{1g})^2 (E_{1g})^2 \in A_{1g}, \quad \text{energie } E^{(0)} \quad \text{II F 4}$$

(in iedere M. O. bevinden zich twee electronen, welke hun spinmomenten antiparallel hebben). De eerste aangeslagen toestand, welke bereikt wordt door een overgang van één electron uit  $\phi_{\pm 1}$  naar  $\phi_{\pm 2}$ , is in nulde benadering viervoudig ontaard.

$$\psi' = \begin{cases} (\phi_0)^2 (\phi_{+1})^2 (\phi_{-1})^2 (\phi_{+2})^2 = \psi_a \\ (\phi_0)^2 (\phi_{+1})^2 (\phi_{-1})^2 (\phi_{-2})^2 = \psi_b \\ (\phi_0)^2 (\phi_{+1})^2 (\phi_{-1})^2 (\phi_{+1})^2 = \psi_c \\ (\phi_0)^2 (\phi_{+1})^2 (\phi_{-1})^2 (\phi_{-1})^2 = \psi_d \end{cases}, \quad \text{energie } E' = E_a = E_b = E_c = E_d \quad \text{II F 5}$$

De transformatie-eigenschappen van  $\psi'$  worden bepaald door  $(\phi_{21})(\phi_{11})$ .

$$\psi' \subset E_{1g} E_{1u} \subset B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} \quad \text{II F 6}$$

De viervoudige ontarding van de eerste aangeslagen toestand  $E'$  blijkt dus gedeeltelijk toevallig te zijn, want  $\psi'$  bevat verschillende niet reduceerbare representaties. De overeenkomstige golffuncties en energieniveaus worden beschreven door:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 2^{-1/2} (\psi_c + \psi_d), \quad \psi \subset B_{1u}, \quad E = E_1 \\ \psi_2 &= 2^{-1/2} (\psi_c - \psi_d), \quad \psi \subset B_{2u}, \quad E = E_2 \\ \psi_m &= \begin{cases} \psi_a \\ \psi_b \end{cases}, \quad \psi_a, \psi_b \subset E_{1u}, \quad E = E_m \end{aligned} \quad \text{II F 7}$$

Door in de energieoperator de wisselwerking van de electronen onderling expliciet op te nemen, kunnen de energieniveaus in eerste orde berekend worden, waarbij blijkt dat de energieën van de verschillende toestanden niet meer gelijk zijn:  $E_1 \neq E_2 \neq E_m$ . Deze berekeningen zijn uitgevoerd door Goepert-Mayer en Sklar (23), waarbij deze gebruik maakten van volledig geantisymmetriseerde productfuncties van de golffuncties  $\psi$  en de bijbehorende spingolffuncties.

De transformatie-eigenschappen van de coördinaten  $X$ ,  $Y$  en  $Z$  (zie fig. II F 1) worden in de symmetriegroep  $D_{6h}$  bepaald door:

$$X, Y \subset E_{1u}, \quad Z \subset A_{1u} \quad \text{II F 8}$$

Hieruit volgt dat dipool-overgangen vanuit de grondtoestand slechts mogelijk zijn naar het ontarde niveau  $E_{1u}$ ; deze dipool-overgangen liggen in het  $X-Y$  vlak. Slechts  $\psi_a X(Y) \psi_m$  is totaal symmetrisch terwijl de andere soortgelijke combinaties van golffuncties en coördinaten geen enkel symmetrisch deel bevatten. De zwakke overgangen in benzeen bij 2700 Å en 2100 Å zijn dan ook of multipool overgangen of door vibratie mogelijk gemaakte dipoolovergangen. Aan de hand van de symmetrie eigenschappen van  $\psi_a$ , bepaald door  $\phi_{11}, \phi_{21}$ , en van  $\psi_b$ , bepaald door  $\phi_{11}, \phi_{21}$ , kunnen we nagaan hoe  $\psi_a$  en  $\psi_b$  in zich zelf en in elkaar overgaan bij het toepassen van de symmetrie-operaties van de groep  $D_{6h}$ . Uit het toepassen van dezelfde symmetrie-operaties op  $X+iY$ , resp.  $X-iY$ , blijkt dat deze combinaties op dezelfde wijze in elkaar en zich zelf overgaan, zodat dan geldt:

$$\psi_a \subset X+iY, \quad \psi_b \subset X-iY \quad \text{II F 9}$$

De complexe overgangsmomenten  $\mathbf{P}_{oa}$  en  $\mathbf{P}_{ob}$  bevatten de componenten  $(X+iY)_{oa}$  en  $(X-iY)_{ob}$  zodat deze overeenkomen met de absorptie of emissie van links- en rechts circulair gepolariseerd licht. Deze componenten zijn volledig symmetrisch.

$$\psi_a |X-iY| \psi_b \subset (X-iY)(X+iY) \subset X^2+Y^2 \subset A_{1g}$$

II F 10

$$\psi_b |X+iY| \psi_a \subset (X+iY)(X-iY) \subset X^2+Y^2 \subset A_{1g}$$

( $z^{-2}(\mathbf{P}_{oa} + \mathbf{P}_{ob})$  is lineair gepolariseerd in het benzeenvlak)

Magnetisch moment van de toestand

beschreven door  $\psi_a$  en  $\psi_b$ .

Uit de symmetrie-eigenschappen van de groep  $D_{6h}$  volgt dat  $\mathcal{M}_z$  de enige draaiinvariante component van het magnetisch moment  $\mathcal{M}$  is. We zullen hier niet expliciet op ingaan, maar wel aantonen dat de golf functies  $\psi_a$  en  $\psi_b$  toestanden beschrijven met een even groot maar tegengesteld gericht magnetisch moment langs de z-as (rotatie symmetrie-as). We zouden vervolgens kunnen aantonen dat dit, als we ons beperken tot de grondtoestand en de eerste aangeslagen toestanden, bepaald door vergelijking II F 7 en II F 5, tevens de enige toestanden zijn met een magnetisch moment. We zullen dit echter achterwege laten.

Uit de symmetrie-eigenschappen van de golf functies  $\psi_a$  en  $\psi_b$  volgt ondermeer:

$$iC_1 \psi_a = -\psi_b = -\psi_b^*, \quad iC_1 \psi_b = \psi_a = \psi_a^*, \quad iC_1 \psi_a = \psi_b \quad \text{II F 11}$$

$$\psi_a = \psi_b^*$$

Maken we gebruik van de hermiticiteit van  $(\mathcal{M}_z)_{op}$ , dan vinden we:

$$(\mathcal{M}_z)_{aa} = \int \psi_a^* \mathcal{M}_z \psi_a dv = \int \psi_a \mathcal{M}_z \psi_a^* dv = -\int \psi_b^* \mathcal{M}_z \psi_b dv = -(\mathcal{M}_z)_{bb} \quad \text{II F 12 a)}$$

$$(\mathcal{M}_z)_{ab} = \int \psi_a^* \mathcal{M}_z \psi_b dv = \int \psi_b \mathcal{M}_z \psi_a^* dv = -\int \psi_a \mathcal{M}_z \psi_b dv = -(\mathcal{M}_z)_{ba} = 0 \quad \text{II F 12 b)}$$

We zullen hiermede volstaan en nu de absolute waarde van  $(\mathcal{M}_z)_{aa}$  en  $(\mathcal{M}_z)_{bb}$  berekenen. Hiertoe bepalen we eerst de waarde van het matrix-element  $(\mathcal{M}_z)_{\alpha\alpha}$ . Uit vergelijking II F 1 volgt:

$$\begin{aligned} (\mathcal{M}_z)_{\alpha\alpha} &= N_{\alpha}^{-1} N_{\alpha} \langle \varphi_{\alpha} | \mathcal{M}_z | \varphi_{\alpha} \rangle = \\ &= N_{\alpha}^{-1} N_{\alpha} \cdot \sum_{i,j} e^{-2\pi i k_L} \delta_{ij} \cdot e^{2\pi i k_L / \delta} \langle \varphi_i | \mathcal{M}_z | \varphi_j \rangle = \quad \text{II F 13} \\ &= N_{\alpha}^{-1} N_{\alpha} \cdot \sum_i \left( e^{-2\pi i (k - k') L / \delta} \sum_j e^{-2\pi i k_j / \delta} \langle \varphi_{i+j} | \mathcal{M}_z | \varphi_i \rangle \right) \end{aligned}$$

Aangezien

$$\sum_j e^{-2\pi i k_j / \delta} \langle \varphi_{i+j} | \mathcal{M}_z | \varphi_i \rangle \quad \text{II F 14}$$

voor iedere waarde van  $i$  dezelfde waarde heeft ( $\mathcal{M}_z$  is draai-invariant) volgt uit vergelijking II F 13:

$$\begin{aligned} (\mathcal{M}_z)_{\alpha\alpha} &= N_{\alpha}^{-1} N_{\alpha} \cdot \sum_{i,j} e^{-2\pi i (k - k') L / \delta} \sum_j e^{-2\pi i k_j / \delta} \langle \varphi_i | \mathcal{M}_z | \varphi_j \rangle = \quad \text{II F 15} \\ &= N_{\alpha}^{-1} N_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha} \cdot \sum_j e^{-2\pi i k_j / \delta} \langle \varphi_j | \mathcal{M}_z | \varphi_j \rangle \end{aligned}$$

De operator  $\mathcal{M}_z$  wordt bepaald door:

$$(\mathcal{M}_z)_{\alpha\alpha} = -i \mu_0 \sum_j \left( X_j \frac{\partial}{\partial Y_j} - Y_j \frac{\partial}{\partial X_j} \right) \quad \text{II F 16}$$

waarin  $X$ ,  $Y$  en  $Z$  coördinaten zijn, gedefinieerd in het moleculaire coördinatenstelsel. De golf functies,  $\varphi_0, \varphi_1, \dots, \varphi_j, \dots$  zijn de  $2p_z$ -golf functies van de zes koolstofatomen,

$$\varphi_j = \varphi(2p_z | x_j, y_j, z_j) \quad \text{II F 17}$$

waarin  $x_j, y_j$  en  $z_j$  coördinaten zijn gedefinieerd in het atomaire coördinatenstelsel van koolstofatoom  $j$ .

De operator  $\mathcal{M}_z(X, Y, Z_j)$  transformeren we daarom in een functie van de coördinaten  $x, y, z$ . We passen de volgende translatie toe:

$$X_i = X_i^{(0)} + \beta_i, \quad Y_i = Y_i^{(0)} + \eta_i, \quad Z_i = \zeta_i. \quad \text{II F 18}$$

De operator  $\mathcal{M}_z$  wordt nu gegeven door:

$$\mathcal{M}_z = -i \mu_0 \cdot \sum_j \left( \left( \beta_j \frac{\partial}{\partial \eta_j} - \eta_j \frac{\partial}{\partial \beta_j} \right) + \left( X_j^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_j} - Y_j^{(0)} \frac{\partial}{\partial \beta_j} \right) \right) \quad \text{II F 19}$$

Aangezien de eigenwaarde van de operator  $\xi, \frac{\partial}{\partial \eta_i} - \eta_i, \frac{\partial}{\partial \xi_i}$  werkend op de  $2p_i$ -golf functies  $\varphi$ , identiek nul is, mogen we dit deel van de operator in het matrix-element  $(m_i)_{\mu\nu}$  verwaarlozen.

$$\left( \xi, \frac{\partial}{\partial \eta_i} - \eta_i, \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right) \cdot \varphi(2p_i | x, y, z) = \left( \xi, \frac{\partial}{\partial \eta_i} - \eta_i, \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right) \cdot \varphi(2p_i | \xi, \eta, \xi) = 0 \quad \text{II F 20}$$

(zie fig. II F 2)

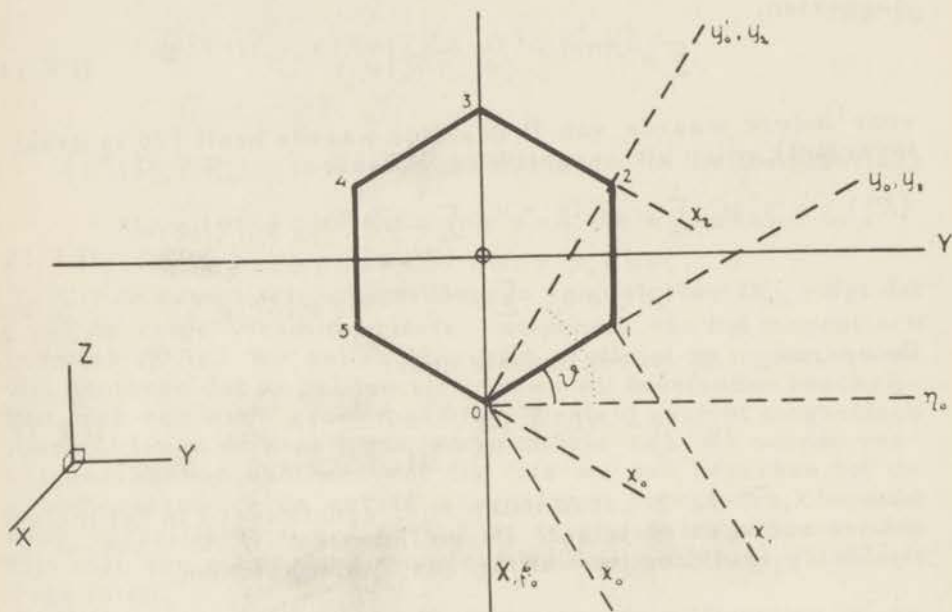


fig. II F 2

Uit vergelijking II F 15, II F 19 en II F 20 volgt dan (zie fig. II F 2):

$$\begin{aligned} (m_i)_{\mu\nu} &= \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu} N_{\mu}^{\mu} N_{\nu}^{\nu} \sum_j e^{-2\pi i k_j / \delta} \langle \varphi_j | X_{\mu}^{\mu} \frac{\partial}{\partial \eta_{\mu}} - Y_{\nu}^{\nu} \frac{\partial}{\partial \xi_{\nu}} | \varphi_{\nu} \rangle = \text{II F 21} \\ &= \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu} N_{\mu}^{\mu} N_{\nu}^{\nu} \sum_j e^{-2\pi i k_j / \delta} \langle \varphi_j | X_{\mu}^{\mu} \frac{\partial}{\partial \eta_{\mu}} | \varphi_{\nu} \rangle \end{aligned}$$

Het is eenvoudig in te zien, dat nu geldt:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_3 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle &= - \langle \varphi_1 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle \\ \langle \varphi_2 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle &= - \langle \varphi_1 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle \\ \langle \varphi_3 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle &= - \langle \varphi_3 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad \text{II F 22}$$

Voor vergelijking II F 21 vinden we dan:

$$\begin{aligned} (\mathcal{M}_z)_{\kappa\kappa} &= 6i\mu_0 N_\kappa^{-1} \left( (e^{-2\pi i k/6} - e^{-2\pi i k/5/6}) \cdot \langle \varphi_1 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle + \right. \\ &+ \left. (e^{-2\pi i k/2/6} - e^{-2\pi i k/4/6}) \cdot \langle \varphi_2 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle \right) = \\ &= 2.6\mu_0 N_\kappa^{-2} \sin(2\pi k/6) \cdot \langle \varphi_1 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle + \\ &+ 2.6\mu_0 N_\kappa^{-2} \sin(2\pi k/3) \cdot \langle \varphi_2 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle \end{aligned} \quad \text{II F 23}$$

Uit vergelijking II F 23, II F 12 a) en II F 5 volgt dat, aangezien  $(\mathcal{M}_z)_{\kappa\kappa} = \delta_{\kappa\kappa} \cdot (\mathcal{M}_z)_{\kappa\kappa}$ , de absolute waarde van het magnetische moment in de  $E_{\omega}$  toestanden gelijk is aan:

$$M_z(E_{\omega}) = | 2(\mathcal{M}_z)_{1,1} + (\mathcal{M}_z)_{2,2} + (\mathcal{M}_z)_{-2,-2} | = +M_z \quad \text{II F 24}$$

Met vergelijking II F 23 vinden we hiervoor:

$$\begin{aligned} M_z &= 12\mu_0 \left( 2N_{1,1}^{-2} \sin(-\pi/3) + N_{2,2}^{-2} \sin(+\pi/3) + N_{-2,-2}^{-2} \sin(2\pi/3) \right) \cdot \\ &\cdot \langle \varphi_1 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle + 12\mu_0 \left( 2N_{1,1}^{-2} \sin(-2\pi/3) + N_{2,2}^{-2} \sin(+2\pi/3) + N_{-2,-2}^{-2} \sin(+4\pi/3) \right) \cdot \\ &\cdot \langle \varphi_2 | X_0^{(0)} \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle = 12\mu_0 \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} R \cdot (-2N_{1,1}^{-2} + N_{2,2}^{-2} + N_{-2,-2}^{-2}) \cdot \langle \varphi_1 | \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle + \\ &+ 12\mu_0 \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} R \cdot (-2N_{1,1}^{-2} + N_{2,2}^{-2} + N_{-2,-2}^{-2}) \langle \varphi_2 | \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle \end{aligned} \quad \text{F 25}$$

( $X_0^{(0)} = R = \text{constant}$ )

De normeringsfactoren  $N_\kappa$  worden in eerste benadering bepaald door (zie vergelijking II F 1):

$$\begin{aligned} N_\kappa^2 &= 6 \cdot (1 + 2 \cos(2\pi k/6) \cdot \Delta + \dots) = N_\kappa^2 \\ \Delta &= \langle \varphi_1 | \varphi_{1,1} \rangle \end{aligned} \quad \text{II F 26}$$

Hieruit volgt:

$$\begin{aligned} (-2N_{11}^{-1} + N_{11}^{-1} + N_{21}^{-1}) &= -\frac{1}{6} \left( \frac{1}{1+\Delta} - \frac{1}{1-\Delta} \right) \cong \frac{2\Delta}{6} \\ (-2N_{11}^{-1} + N_{11}^{-1} + N_{11}^{-1}) &= -\frac{1}{6} \left( \frac{1}{1+\Delta} + \frac{1}{1-\Delta} \right) \cong -\frac{2}{6} \end{aligned} \quad \text{II F 27}$$

Voor vergelijking II F 25 vinden we dan:

$$M_z = 2\sqrt{3}\mu_B R \left( \langle \varphi_1 | \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle \cdot \Delta - \langle \varphi_2 | \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle \right) \quad \text{II F 28}$$

Door een rotatie  $\psi$  om de  $\xi$ -as kunnen we van het coördinatenstelsel  $\xi_0, \eta_0, \zeta_0$ , overgaan op het coördinatenstelsel  $x_0, y_0, z_0$ , waarbij  $z_0 \equiv \xi_0$ . De  $y_0$ -as kiezen we zo dat deze samen valt met de verbindinglijn van de atomen 0 en 1 of 0 en 2. (zie fig. II F 2). De operator  $\frac{\partial}{\partial \eta_0}$  als functie van de coördinaten  $x_0, y_0, z_0$  is gelijk aan:

$$\frac{\partial}{\partial \eta_0} = \sin \psi \frac{\partial}{\partial x_0} + \cos \psi \frac{\partial}{\partial y_0} \quad \text{II F 29}$$

Uit de transformatie eigenschappen van de z-component van het magnetisch moment bij een spiegeling ten opzichte van het X-Z vlak volgt dat de operator  $\sin \psi \frac{\partial}{\partial x_0}$  geen bijdrage tot het magnetisch moment langs de z-as kan geven. De golffuncties  $\varphi_i$  zijn de atomaire  $2p_z$ -golf functies, welke gegeven worden door (52, 58):

$$\varphi_i = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{\epsilon_c}{a} \right)^{3/2} \cdot \frac{\epsilon_c}{a} r_i \cos \psi_i \cdot e^{-\epsilon_c r_i / 2a}, \quad \cos \psi_i = \frac{z_i}{r_i} \quad \text{II F 30}$$

$\epsilon_c$  is de effectieve lading van het koolstofatoom voor het  $2p_z$ -electron;  $a$  is de straal van de eerste Bohrse baan.

Voor het eerste matrix-element van  $\frac{\partial}{\partial \eta_0}$  in vergelijking II F 28 vinden we:

$$\langle \varphi_1 | \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle = \frac{2^{-7}\sqrt{3}\epsilon_c^6}{\pi a^6} \langle 2, z_0, \frac{y_0}{r_0} e^{-\epsilon_c (r_0 + r_1) / 2a} \rangle \quad \text{II F 3}$$



We gaan nu over op elliptische coördinaten,  $\mu, v$  en  $\varphi$ . (52, 58).

$$\begin{aligned} x &= x_0 = x = \frac{1}{2} r \sqrt{(\mu^2-1)(v^2-1)} \cos \varphi & \mu &= (r_1 + r_2)/r \\ a) \quad y &= y_0 = -\frac{1}{2} r = y_1 + \frac{1}{2} r - \frac{1}{2} r \mu v & v &= (r_1 - r_2)/r \\ z &= z_0 = z = \frac{1}{2} r \sqrt{(\mu^2-1)(v^2-1)} \sin \varphi & & \text{II F 32} \\ dx dy dz &= (r/2)^3 (\mu^2 - v^2) d\mu dv d\varphi \quad 1 \leq \mu \leq \infty, 0 \leq v \leq 1, 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_0 z_1 &= (\frac{1}{2} r)^2 (\mu^2 - 1)(v^2 - 1) \cos^2 \varphi \\ b) \quad y_0 &= \frac{1}{2} r (\mu v + 1) \\ r_0 &= \frac{1}{2} r (\mu + v) \end{aligned}$$

We substitueren dit in vergelijking II F 31.

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle &= \frac{2^{-12} \sqrt{3} \epsilon_0^6}{\pi a^6} \iiint \left(\frac{r}{2}\right)^3 \frac{\mu v + 1}{\mu + v} (\mu^2 - 1)(v^2 - 1) \cdot \\ &\quad \cdot (\mu^2 - v^2) \cos^2 \varphi \cdot e^{-\epsilon_0 \mu r / 2a} d\mu dv d\varphi. \end{aligned} \quad \text{II F 33}$$

Vervolgens drukken we alle lengten uit in de atomaire eenheden ( $a/\epsilon_0$ ), zodat:  $\rho = r \frac{\epsilon_0}{a}$ ,  $e_0 = R \frac{\epsilon_0}{a}$ .

$$\begin{aligned} a) \quad R \langle \varphi | \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle &= \frac{2^{-12} \sqrt{3}}{\pi} e_0 \cdot \\ &\quad \cdot \iiint e^{\mu v + 1} (\mu^2 - 1)(v^2 - 1)(\mu - v) \cdot e^{-\mu e/2} d\mu dv \int \cos^2 \varphi d\varphi \end{aligned}$$

$$b) \quad (\mu v + 1)(\mu^2 - 1)(v^2 - 1)(\mu - v) = (-\mu^3 + \mu)(v^2 - 1)^2 + (\mu^2 - 1)^2 (v^2 - v)$$

$$c) \quad \int (-\mu^3 + \mu) \cdot e^{-\mu e/2} d\mu = -(2^3 e^{-2} + 2^2 \cdot 3 e^{-3} + 2^3 \cdot 3 e^{-4}) e^{-e/2}$$

II F 34

$$d) \quad \int (v^2 - 1)^2 dv = 2^2 \cdot 3^{-1} \cdot 5^{-1}, \quad \int (v^2 - v) dv = -2^{-2}$$

$$e) \quad \int (\mu^2 - 1)^2 e^{-\mu e/2} d\mu = +(2^2 e^{-2} + 2^2 \cdot 3 e^{-3} + 2^2 \cdot 3 e^{-4}) \cdot e^{-e/2}$$

$$f) \quad \int \cos^2 \varphi d\varphi = \pi$$

We substitueren deze vergelijkingen in vergelijking II F 34 a). Na enig rekenen vinden we dan:

$$\begin{aligned} R \langle \varphi | \frac{\partial}{\partial \eta_0} | \varphi_0 \rangle &= 2^{-12} \sqrt{3} e_0 \cdot e^3 \left( 2^2 \cdot 3^{-1} \cdot 5^{-1} (2^2 e^{-2} + 2^2 \cdot 3 e^{-3} + 2^2 \cdot 3 e^{-4}) + \right. \\ &\quad \left. + 2^{-2} \cdot (2^2 e^{-2} + 2^2 \cdot 3 e^{-3} + 2^2 \cdot 3 e^{-4}) \right) \cdot e^{-e/2} = \end{aligned} \quad \text{II F 35}$$

$$a) = \sqrt{3} \rho_a \rho^{-\epsilon/2} (2^4 5^4 5^4 \rho^3 + 2^2 3^4 5^4 39 \rho^2 + 2^2 3^4 5^4 69 \rho + 2^4 3) -$$

$$b) = 0,016 \cdot 1,66 \sqrt{3} \rho_a \cdot \rho = 8,37 : (94,53) \quad \text{II F 35}$$

Het matrix-element  $R \langle \varphi_i | \frac{\partial}{\partial \eta_i} | \varphi_0 \rangle$  kunnen we op een analoge wijze ontwikkelen. De operator  $\frac{\partial}{\partial \eta_i} = \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial u_i}$  is dan gelijk aan  $\frac{1}{2} \sqrt{3} \frac{\partial}{\partial u_i}$  waarbij de  $u_i$ -as nu zo gekozen is, dat deze samenvalt met de verbindingslijn van de atomen 0 en 2; zie fig; II F 2. We krijgen dan een zelfde uitdrukking als bepaald door vergelijking II F 35;  $\rho$  staat dan echter voor de afstand in atomaire eenheden tussen koolstofatoom 0 en 2;  $\rho = 14,5$ . De bijdrage van dit matrix-element tot het magnetisch moment mogen we echter in eerste benadering verwaarlozen, omdat de waarde van vergelijking II F 35 voor  $\rho = 14,5$  een factor  $5 \cdot 10^{-2}$  kleiner wordt.

$$R \langle \varphi_i | \frac{\partial}{\partial \eta_i} | \varphi_0 \rangle \approx 0 \quad \text{II F 36}$$

Uit de geometrie van het benzeenmolecuul volgt, dat de straal van de ring nagenoeg gelijk is aan de afstand tussen twee koolstofatomen, met andere woorden,  $\rho_a \approx 8,37$ . Vergelijking II F 35 b) wordt dan:

$$R \langle \varphi_i | \frac{\partial}{\partial \eta_i} | \varphi_0 \rangle = 0,222 \sqrt{3} \quad \text{II F 37}$$

Substitutie van vergelijking II F 36 en II F 37 in vergelijking II F 28 heeft tot resultaat:

$$M_1 = 2\sqrt{3} \cdot 0,222 \cdot \sqrt{3} \cdot \Delta \mu_b = 1,33 \Delta \mu_b \quad \text{II F 38}$$

De waarde van de overlapintegraal  $\Delta$  is gelijk aan 0,250 (29, 55), waaruit volgt:

$$M_1 = 0,33 \mu_b \quad \text{II F 39}$$

### Bepaling van $g_\pi$

De geïnduceerde dipoolwisselwerking tussen de grondtoestand, beschreven door de golf functie  $\varphi_0$ , en het ontaarde niveau E<sub>III</sub>, beschreven door de golf functies  $\varphi_a$  en  $\varphi_b$ , wordt bepaald door de overgangsmomenten  $P_{0a}$  en  $P_{0b}$ . Uit vergelijking II F 9 volgt:

$$P_{0a} = 2^{-3/4} (\sqrt{x} - i\sqrt{y}) P_{0,m} \quad , \quad P_{0b} = 2^{-3/4} (\sqrt{x} + i\sqrt{y}) P_{0,m} \quad \text{II F 40}$$

Door de storing van het uitwendige magneetveld wordt de ont-aarding van het niveau  $E_{III}$  opgeheven. Uit de vergelijkingen II C 10, II C 17 en II F 40 volgt:

$$\hbar\omega_{a,o} = \hbar\omega_{m,o} - \hbar\omega^{(1)}\sqrt{\alpha}, \quad \hbar\omega_{b,o} = \hbar\omega_{m,o} + \hbar\omega^{(1)}\sqrt{\alpha} \quad \text{II F 41 a)}$$

$$\omega^{(1)} = M_2 \mathcal{H} \quad \text{II F 41 b)}$$

Substitutie van deze vergelijkingen in de vergelijkingen II C 20 en II C 21 leidt tot de volgende uitdrukkingen voor  $\sigma$  en  $g$ .

$$\sigma = \frac{2P_{o,m}^1 \omega_{m,o}}{\hbar(\omega_{m,o}^2 - \omega^2)} \cdot \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\alpha\alpha}} = \frac{4P_{o,m}^1 \omega_{m,o}}{3\hbar(\omega_{m,o}^2 - \omega^2)} \quad \text{II F 42}$$

$$g = \frac{4P_{o,m}^1 \omega_{m,o} \omega \omega^{(1)}}{\hbar(\omega_{m,o}^2 - \omega^2)^2} \cdot \frac{\sqrt{\alpha\alpha} \sqrt{\beta\beta} \sqrt{\gamma\gamma}}{\sqrt{\alpha\alpha} \sqrt{\beta\beta} \sqrt{\gamma\gamma}} = \frac{4P_{o,m}^1 \omega_{m,o} \omega \omega^{(1)}}{3\hbar(\omega_{m,o}^2 - \omega^2)^2} = \tau \mathcal{H} \quad \text{II F 43}$$

(we hebben hierbij weer gebruik gemaakt van de algemene notatie voor de coördinaten; zie IIIA)

De anisotropie van de magnetische susceptibiliteit is een tweede orde-effect en daarom verwaarloosd.

We berekenen nu de amplitudo  $P_{o,m}$ , gedefinieerd door vergelijking II F 40.

$$\begin{aligned} P_{o,s} &= \langle \phi_{s,(1)} \cdot \phi_{s,(2)} | e_{r_{op}} | (\phi_{s,(1)} \cdot \phi_{s,(2)} + \phi_{s,(2)} \cdot \phi_{s,(1)}) z^{-\frac{1}{2}} \rangle = \\ &= 2^{\frac{1}{2}} \langle \phi_{s,1} | e_{r_{op}} | \phi_{s,1} \rangle = 2^{\frac{1}{2}} \cdot 2^{-\frac{1}{2}} \langle (\phi_{s,1} - i\phi_{s,-1}) | e_{r_{op}} | (\phi_{s,1} - i\phi_{s,-1}) \rangle \end{aligned} \quad \text{II F 44}$$

We hebben hierbij de M. O's  $\phi_k$  ingevoerd (53, 77).

II F 45

$$\phi_{s,k} = (\phi_{s,k} - i\phi_{s,-k}) \cdot 2^{-\frac{1}{2}}, \quad \text{zie vergelijking II G 1}$$

$$\begin{aligned} P_{o,s} &= 2^{\frac{1}{2}} \langle (\phi_{s,1} - i\phi_{s,-1}) | e_{r_{op}} | (\phi_{s,1} - i\phi_{s,-1}) \rangle = 2^{\frac{1}{2}} \cdot e(r_{1s} + r_{1,-s} - ir_{1s} - ir_{1s}) = \\ &= 2^{\frac{1}{2}} \cdot (\sqrt{x} + i\sqrt{y}) e_R, \quad \text{zie vergelijking II G 15, 49, enz.} \end{aligned} \quad \text{II F 46}$$

$R$  is de straal van de benzeenring.

Op dezelfde wijze rekenend vinden we:

$$P_{o,s} = 2^{\frac{1}{2}} (\sqrt{x} - i\sqrt{y}) e_R \quad \text{II F 47}$$

(dit rekenresultaat is in overeenstemming met de symmetrie beschouwingen op pag. 115. Uit II F 40 en II F 46 volgt:

$$P_{0,m}^2 = (eR)^2 \quad \text{II F 48}$$

Substitutie hiervan en van vergelijking II F 41 in de vergelijkingen II F 42 en II F 43 leidt tot:

$$\sigma = \frac{4e^2 R^2 \omega_{m,0}}{3\hbar(\omega_{m,0}^2 - \omega^2)} \cdot g = \frac{4e^2 R^2 \omega_{m,0} \omega}{3\hbar(\omega_{m,0}^2 - \omega^2)^2} \cdot \frac{M_z}{\hbar} \mathcal{H} \quad \text{II F 49}$$

### Formule van Becquerel

Zoals is gebleken in II A en II C kunnen we deze formule afleiden als we uitgaan van de betrekking,

$$g = \omega^{(1)} \frac{\delta \sigma}{\delta \omega}, \quad \text{waarin} \quad \hbar \omega^{(1)} = M \mathcal{H} = \frac{e\hbar}{2mc} \mathcal{H} \quad \text{II F 50}$$

Deze betrekking is enkel juist voor bolsymmetrische systemen, waar bij de bepaling van  $g$  en  $\sigma$  dezelfde middelingsfactoren gebruikt worden. Voor een cylindersymmetrisch systeem, in het algemeen rotatiesymmetrisch,  $C_3$ , zijn deze middelingsfactoren  $1/3$ , resp.  $2/3$ , zodat dan geldt:

$$g = 1/2 \cdot \omega^{(1)} \frac{\delta \sigma}{\delta \omega} \quad \text{II F 51}$$

Om tot de formule van Becquerel te komen is het tevens noodzakelijk dat:

$$\hbar \omega^{(1)} = \frac{e\hbar}{2mc} \mathcal{H} = M \mathcal{H}, \quad M = \frac{e\hbar}{2mc} = \mu_0 \quad \text{II F 52}$$

Ook dit is alleen juist voor een bolsymmetrisch systeem en in eerste benadering voor het cylindersymmetrische systeem van de enkelvoudige binding. Voor benzeen geldt dath  $\omega^{(1)} = M_z \mathcal{H} < \mu_0 \cdot \mathcal{H}$ .

Het verband tussen  $g_w$  en  $\sigma_w$  voor benzeen is:

$$g = 1/2 \frac{M_z \mathcal{H}}{\hbar} \frac{\delta \sigma}{\delta \omega} \quad \text{II F 53}$$

$$V = 1/2 \frac{M_z}{\hbar c} \lambda_{vac} \frac{dn}{d\lambda_{vac}}$$

Hierbij dient te worden opgemerkt dat  $n$ ,  $g$ ,  $\sigma$  en  $V$ , zoals hier

gegeven, slechts staan voor het aandeel, geleverd door de  $\pi$ -electronen.

Berekenen we met vergelijking II F 49,  $q = \tau \mathcal{H}$ , de waarde van  $\tau$  bij de Na-D lijn,  $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ , dan vinden we, als  $\omega_{\text{Na-D}} = 2\pi c \cdot 56000 \text{ cm}^{-1}$  (53, 61, 69):

$$\tau = 8,71 \cdot 10^{-14} \cdot a \cdot |R|^2; \quad \text{II F 54}$$

$a = M_2/\mu_e = 0,33$ , zie vergelijking II F 39.

$R = |R| \text{ \AA}$ , is de straal van de benzeenring.

De bijdrage van de  $\pi$ -electronen tot de moleculaire draaiing, uitgedrukt in radialen per cm, is gelijk aan (zie II A, II D):

$$[\Omega]_{\pi}^{\text{Na-D}} = \frac{4\pi^2 N_e}{\lambda_{\text{Na-D}}} \tau (N_e \cdot D) = 4,0368 \cdot 10^{29} \cdot 8,71 \cdot 10^{-14} \cdot a \cdot |R|^2 = 3,51 \cdot 10^{-4} \cdot a \cdot |R|^2 \quad \text{II F 55}$$

Zoals we reeds hebben vermeld is de straal van de benzeenring in eerste benadering gelijk aan  $r_{c,c} = 1,39 \text{ \AA}$ . Substitutie hiervan en van de berekende waarde voor  $a$  in vergelijking II F 55 heeft het volgende resultaat:

$$[\Omega]_{\pi}^{\text{Na-D}} = 3,51 \cdot 0,33 \cdot 1,39^2 \cdot 10^{-4} = 2,24 \cdot 10^{-4} \quad \text{II F 56}$$

Als we bij de berekening van  $M_2$  de bijdrage van de term bepaald door  $R \cdot \langle \varphi_2 | \frac{\partial}{\partial \eta_e} | \varphi_e \rangle$  niet hadden verwaarloosd, zouden we voor  $M_2$  de waarde  $(0,33 - 0,08) \mu_e = 0,25 \mu_e$  gevonden hebben;  $3^{-1/2} \cdot R \cdot \langle \varphi_2 | \frac{\partial}{\partial \eta_e} | \varphi_e \rangle$  is gelijk aan vergelijking II F 35 a), wanneer we hierin voor  $e$  de waarde 14,5 substitueren (zie vergelijking II F 28). In plaats van vergelijking II F 56 vinden we dan:

$$[\Omega]_{\pi}^{\text{Na-D}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \quad \text{II F 57}$$

Een directe experimentele bepaling van  $[\Omega]_{\pi}$  is, alhoewel in principe mogelijk, praktisch bijna niet te verwezenlijken; we zouden de benzeen moleculen zó moeten richten, dat het molecuulvlak (X - Y vlak, zie fig. II F 2) loodrecht op  $\mathcal{H}$  zou staan. Toch is het mogelijk om  $[\Omega]_{\pi}$  indirect uit experimentele gegevens te bepalen. De moleculaire draaiing  $[\Omega]_{\text{m}}$  kunnen we in eerste benadering als een additieve grootte beschouwen (zie II E), zodat dan geldt:

$$[\Omega]_{c,H_e} = \sum_i [\Omega]_{\alpha} + [\Omega]_{\pi} \quad \text{II F 58}$$

Het aandeel van de  $\sigma$ -bindingen tot de moleculaire draaiing kan berekend worden uit de experimenteel bepaalde moleculaire draaiingen van aliphatische verbindingen (27, 42). Deze methode is ingevoerd door Perkin (59) en Kaufmann (30), die met de resultaten van hun metingen aan een groot aantal verbindingen, groepconstanten hebben berekend; een groepconstante is een vaste bijdrage van een bepaalde binding, atoomgroep of van afzonderlijke atomen tot de totale draaiing. Hun oorspronkelijke definitie,

$$[\Omega]_M = \sum [\Omega]_{\sigma_i}^{exp.} \quad \text{II F 59}$$

bleek echter voor aromatische verbindingen niet in overeenstemming te zijn met de experimenteel bepaalde waarde,  $[\Omega]_M^{exp.}$ . Naar aanleiding van deze en andere afwijkingen van vergelijking II F 59 is het begrip anomale draaiing ingevoerd:

$$[\Omega]_M^{exp.} = \sum [\Omega]_{\sigma_i}^{exp.} + [\Omega]^{An.} \quad \text{II F 60}$$

Deze anomale draaiing kunnen we in het geval van het benzeenmolecuul gelijk stellen aan het aandeel tot de moleculaire draaiing van de  $\pi$ -electronen. Uit de metingen en de berekeningen van Kaufmann en Perkin blijkt dat  $[\Omega]_{C_6H_6}^{An.}$  gelijk is aan  $0,61 \cdot [\Omega]_{C_6H_6}^{exp.}$ . Voor de experimentele waarde van  $[\Omega]_{C_6H_6}$  nemen we de waarde,  $5,8 \cdot 10^{-4}$ , welke door Malleman (47) wordt gegeven; hieruit volgt:

$$[\Omega]_{\pi}^{N_s^0} \cong [\Omega]^{An.} \cong 0,61 \cdot 5,8 \cdot 10^{-4} = 3,5 \cdot 10^{-4} \quad \text{II F 61}$$

De door ons berekende waarde voor  $[\Omega]_{\pi}^{N_s^0}$  blijkt wel de juiste grootte-orde te hebben, maar overigens een factor  $2/3$  tot  $1/2$  te klein te zijn. Enerzijds kunnen we dit toeschrijven aan de benaderingen die bij de berekeningen zijn gemaakt en aan het vereenvoudigde beeld, waarop deze berekeningen waren gebaseerd, anderzijds willen we het volgende opmerken. De anomale draaiing, zoals deze door Kaufmann gedefinieerd is, zal ook gedeeltelijk veroorzaakt worden door de wisselwerking van het grondniveau met hogere ontaarde toestanden, welke bij onze berekening is verwaarloosd. De bijdrage van deze wisselwerking kan ondanks de grootte van de resonantie-noemer toch een merkbare waarde hebben, temeer daar we mogen verwachten dat het magnetisch moment bij de hogere, ontaarde

toestanden een grotere waarde zal krijgen. De electronenstroom langs de benzeenring zal dan immers minder door de bindende kracht van de atomen worden afgeremd.

De door ons gegeven beschrijving was gebaseerd op de L. C. A. O. (linear combination of atomic orbitals) - methode. Het is echter ook mogelijk om benzeen en andere aromatische verbindingen te beschrijven volgens het F. E. M. (free-electron model) (10, 37, 61, 76). We gebruiken dan de cylindersymmetrische coördinaten  $r, z$  en  $\varphi$  en definiëren het moleculaire potentiaalveld, waarin de  $\pi$  electronen zich bevinden door:

$$V(r, z, \varphi) = V(r, z), \quad \text{II F 62}$$

waarbij  $\varphi$  het azimuth om de  $z$ -as (rotatie symmetrie-as) is. De golf functies voor de  $\pi$  electronen hebben dan de volgende gedaante:

$$\varphi(r, z, \varphi) = \varphi(r, z) \cdot e^{ik\varphi}, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \quad \text{II F 63}$$

Hierbij wordt dus verondersteld dat de electronen zich ongehinderd langs de zes koolstofatomen kunnen bewegen.

De energieniveaus worden in eerste benadering bepaald door het quantumgetal  $k$ ,  $E = E_k$ , waarbij geldt:

$$E_0 < E_{+1} = E_{-1} < E_{+2} = E_{-2}, \quad \text{II F 64}$$

De grondtoestand wordt beschreven door de golf functie,

$$\psi_0 = (\varphi_0)^2 (\varphi_{+1})^2 (\varphi_{-1})^2 \quad \text{II F 65}$$

terwijl de eerste aangeslagen toestanden worden bepaald door een één-electron overgang van  $\varphi_{+1}$  naar  $\varphi_{+2}$ . Het magnetisch moment in de  $E_{+1}$  toestand is in deze benadering gelijk aan  $\mu_B$ . Nemen we aan dat de amplitudo van de dipoolovergang van  $\varphi_{+1}$  naar  $\varphi_0$  gelijk is aan  $R$ , dan zouden we nu voor  $[\Omega]_{\pi}^{n_0 \rightarrow 0}$  een waarde vinden, welke ruim tweemaal zo groot is als de experimenteel bepaalde waarde. Dit is in verband met de hieraan voorafgegangene beschouwing een onbevredigend en onwaarschijnlijk resultaat.

Bij andere berekeningen gebaseerd op het F. E. M. komen dergelijke afwijkingen ook voor, hetgeen men enerzijds heeft trachten op te vangen door het invoeren van effectieve moleculaire grootheden, anderzijds door het uitgangspunt, vergelijk-

king II F 62 te wijzigen.

In plaats van de potentiaal  $V(r, z, \varphi) = V(r, z)$  kunnen we de potentiaal  $V(r, z, \varphi) = V_a(z, \varphi)$  invoeren, welke periodiek in  $\varphi$  is. De beweging van de electronen langs de benzeenring, beschouwd als het oppervlak van een cylinder met straal  $R$ , wordt nu door de van  $\varphi$  afhankelijke potentiaal gemoduleerd. Rüdénberg en Parr (72) hebben dit beeld in eerste benadering uitgewerkt voor het berekenen van energieniveaus.

Het invoeren van de potentiaalfunctie  $V_a(z, \varphi)$  en de daarop aansluitende berekeningen zijn hierbij gebaseerd op het Kronig-Penney model van een periodieke potentiaalfunctie voor kristallen en metalen (9, 36), zoals dit door Saxon en Huttner (73) nader is uitgewerkt en gewijzigd.

Wij hebben dit model gebruikt voor een benaderde berekening van het magnetisch moment in de  $E_{1u}$  toestand; het resultaat hiervan was:

$$M_z \cong 0,6\mu_B \quad \text{II F 66}$$

hetgeen ons een aanzienlijke verbetering lijkt ten opzichte van de waarde  $1,4\mu_B$ .

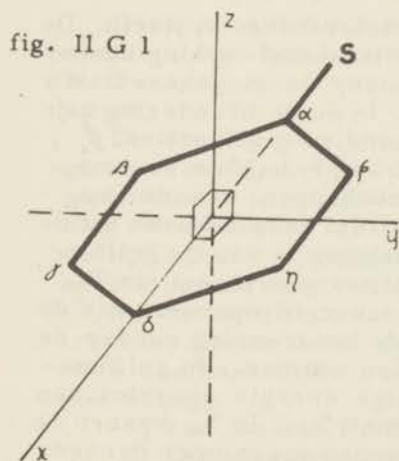
Desalniettemin is het gebruik van het F. E. M. voor exacte berekeningen niet zo aanbevelenswaardig. Het is echter wel nuttig voor een eerste classificatie van de aangeslagen toestanden van gecondenseerde aromatische verbindingen (61, 62).



## II G MONOGESUBSTITUEERD BENZEEN

Symmetrie-eigenschappen, golffuncties,  
bepaling van g.

Monogesubstitueerd benzeen,  $C_6H_5-S$ , behoort tot de symmetriegroep  $C_{2v}$ . De symmetrie operaties van deze groep zijn:



- E = eenheidsoperator
- $C_2$  = draaiing  $\pi$  om de x - as
- $\sigma_v$  = spiegeling ten opzichte van het z - x vlak
- $\sigma_v'$  = spiegeling ten opzichte van het y - x vlak

$\Gamma$	E	$C_2$	$C_2'$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$A_{1,x}$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1	-1
$B_{1,y}$	1	-1	1	1	-1
$B_{1,z}$	1	-1	-1	-1	1

(notatie van Plazcek en Mulliken (54, 71, 83) )

Vormen we uit de golffuncties  $\phi_{ik}$  (vergelijking II F 1) de

M. O. 's  $\phi_{rk}$  , gedefinieerd door:

$$\left. \begin{aligned} \phi_0 &= \phi_0 \\ \phi_{\pm k} &= 2^{-1/2} (\phi_{.k} + \phi_{-k}) \\ \phi_{\pm k} &= 2^{-1/2} i (\phi_{.k} - \phi_{-k}) \end{aligned} \right\} k=1,2 \quad \text{II G 1}$$

$$\phi_3 = \phi_3$$

dan zijn deze aangepast bij de symmetrie van  $C_6H_5-S$ . Uit de symmetrie eigenschappen van de  $\phi_n$  , waarbij de symmetrie operaties  $C_2$ ,  $\sigma_v$  en  $\sigma_v'$  uit de groep  $C_{2v}$  overeenkomen met de symmetrie operaties  $C_2'$ ,  $iC_2''$  en  $iC_2$  uit de groep  $D_{6h}$ , volgen de transformatie eigenschappen van de  $\phi_n$  in de groep  $C_{2v}$ ; deze kunnen ook rechtstreeks bepaald worden met vergelijking II G 4.

$$\phi_0, \phi_{.k}, \phi_3 \subset B_2, \quad \phi_{\pm k} \subset A_1, \quad k=1,2. \quad \text{II G 2}$$

De M. O. 's  $\phi_n$  zijn lineaire combinaties van de atomaire  $2p_z$ -golffuncties met reële coëfficiënten. Als eigenfunctie van de energie operator zijn ze gelijkwaardig met de  $\phi_n$  en hebben ze dezelfde eigenwaarden.

We beschouwen  $C_6H_5-S$  als een achtelectronen systeem. De substituent bevat twee electronen, die in wisselwerking kunnen treden met de ringatomen en electronen, en omgekeerd. We zullen deze de  $\pi_s$ -electronen noemen. In nulde benadering zijn M. O. 's voor de  $\pi_s$ -electronen de atomaire golffuncties  $\phi_s$  , welke geheel of gedeeltelijk het karakter hebben van  $np_z$ -A. O. 's. Uit de transformatie eigenschappen van de  $np_z$ -A. O. 's, welke we de  $\phi_\sigma$  noemen blijkt dat deze behoren tot de representatie  $B_2$ . Voor onze beschouwingen is van de golffunctie  $\phi_s$  slechts dat deel van belang dat transformeert als  $B_2$ .

De golffuncties  $\phi_n$  behoren bij de energie operator van de zeswaardige positieve benzeenring - de benzeenring zonder de zes  $2p_z$  electronen -, welke we  $R_{op}$  zullen noemen. De golffuncties  $\phi_s$  behoren bij de overeenkomstige energie operator van de substituent, welke we aanduiden met  $S_{op}$  . In  $S_{op}$  kunnen we de wisselwerking tussen de  $\pi_s$ -electronen opgenomen denken. Zowel  $R_{op}$  als  $S_{op}$  zijn volledig symmetrisch:

$$R_{op}, S_{op} \subset A_1 \quad \text{II G 3}$$

De M. O. 's  $\phi_i$  ,

$$\phi_i = C_\alpha^i \phi_\alpha + C_\beta^i \phi_\beta + C_\gamma^i \phi_\gamma + C_\delta^i \phi_\delta + C_\eta^i \phi_\eta + C_f^i \phi_f,$$

waarin  $\varphi_\alpha$  de  $2p_z$ -golffunctie van koolstofatoom  $\alpha$  is, zijn gedefinieerd door:

II G 4

$\varphi_i$	$C_a^i$	$C_b^i$	$C_c^i$	$C_d^i$	$C_e^i$	$C_f^i$	$C_g^i$	$E^{(a)}$	$\Gamma$
$\varphi_1 = \varphi$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	0	$\alpha + 2\beta$	$B_2$
$\varphi_2 = \varphi_{..}$	0	$-2^{-1/2}$	$-2^{-1/2}$	0	$2^{-1/2}$	$2^{-1/2}$	0	$\alpha + \beta$	$A_1$
$\varphi_3 = \varphi_{..}$	$3^{-1/2}$	$2^{-1/2} 3^{-1/2}$	$-2^{-1/2} 3^{-1/2}$	$-3^{-1/2}$	$-2^{-1/2} 3^{-1/2}$	$2^{-1/2} 3^{-1/2}$	0	$\alpha + \beta$	$B_2$
$\varphi_4 = \varphi_{..}$	0	$-2^{-1/2}$	$2^{-1/2}$	0	$-2^{-1/2}$	$2^{-1/2}$	0	$\alpha - \beta$	$A_1$
$\varphi_5 = \varphi_{..}$	$3^{-1/2}$	$-2^{-1/2} 3^{-1/2}$	$-2^{-1/2} 3^{-1/2}$	$3^{-1/2}$	$-2^{-1/2} 3^{-1/2}$	$-2^{-1/2} 3^{-1/2}$	0	$\alpha - \beta$	$B_2$
$\varphi_6 = \varphi_7$	$6^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	0	$\alpha - 2\beta$	$B_1$
$\varphi_8 = \varphi_8$	0	0	0	0	0	0	$C_g^8 = 1$	$E_g^{(a)}$	$B_1$

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad i, j \neq 7$$

II G 5

$$\langle \varphi_i | \varphi_7 \rangle = \Delta_{i7} = C_a^i \Delta_{a\sigma}, \quad \Delta_{a\sigma} = \langle \varphi_a | \varphi_\sigma \rangle$$

Door de substitutie wordt zowel het  $\sigma$ - als  $\pi$ -electronensysteem van het benzeenmolecuul gestoord, terwijl ook de elektronentoestand van de substituent door de binding beïnvloed wordt.

De storing van het  $\sigma$ -electronensysteem, welke een algemeen verschijnsel is hierdoor ontstaat bijvoorbeeld het dipoolmoment in aliphatische verbindingen langs de C-S binding - kunnen wij bij onze beschouwingen verwaarlozen, omdat de optische overgangen in het benzeenmolecuul hierdoor in eerste benadering niet worden beïnvloed.

Het totale effect van de wederzijdse storing van het  $\pi$ -electronensysteem door de substitutie zullen we beschrijven als twee onafhankelijke naast elkaar voorkomende verschijnselen, met name:

- 1) een inductief effect (Coulomb-interactie)
- 2) een mesomeer effect (resonantie-interactie),

welke op elkaar gesuperponeerd worden.

1) We beschouwen het monogesubstitueerde benzeen als een twee componenten systeem, bestaande uit de benzeenring enerzijds, de substituent anderzijds (77). In eerste benadering nemen we aan dat de  $\pi_a$ -electronen - de zes  $2p_z$ -electronen van de benzeenring - zich in de benzeenring bevinden, de  $\pi_s$ -elec-

tronen bij de substituent. Beide componenten oefenen dan slechts een Coulomb - storing op elkaar uit. Noemen we de energie - operator van de neutrale benzeenring  $H_{op}^n$ , die van neutrale substituent  $H_{op}^s$ , dan is  $H_{op}^n$ , respectievelijk  $H_{op}^s$  te beschouwen als een normale 1<sup>e</sup>-orde storingsoperator voor de  $\pi_s$ -electronen, respectievelijk de  $\pi_n$ -electronen. De bij deze storing aangepaste M. O. 's voor de  $\pi_n$ -electronen, welke we de  $\chi_i^{(n)}$  zullen noemen, en hun eigenwaarden  $E_i^{(n)}$  worden gegeven door:

$$\chi_i^{(n)} = \phi_i - \sum_{j=1}^6 a_j \phi_j, \quad E_i^{(n)} = E_i^{(n,0)} + H_{ii}^s, \quad H_{ii}^s = c_\alpha^2 H_{\alpha\alpha}^s$$

II G 6

$$H_{\alpha\alpha}^s = \langle \phi_\alpha | H^s | \phi_\alpha \rangle, \quad a_j = \frac{\langle \phi_j | H_{op}^s | \phi_i \rangle}{E_j^{(n,0)} - E_i^{(n,0)}} = \frac{c_\alpha^j c_\alpha^i H_{\alpha\alpha}^s}{E_j^{(n,0)} - E_i^{(n,0)}}$$

De Coulomb-storing, door de benzeenring uitgeoefend op de substituent (en omgekeerd) mogen we gelijk stellen aan de Coulomb-storing uitgeoefend door koolstofatoom  $\alpha$ . De M. O.  $\chi_s^{(n)}$  is dan de A. O. van het  $\pi_s$ -electron in aliphatische verbindingen, terwijl de energie  $E_s^{(n)}$  gelijk gesteld mag worden aan de ionisatie-energie van de aliphatische verbindingen;  $E_s^{(n)} = I_{n-s}$ .

Het gevolg van het inductief effect is dus dat de M. O. 's voor de  $\pi_n$ -electronen onderling een weinig gemengd worden. De grootte van dit effect wordt bepaald door de waarde van de energie integraal  $H_{\alpha\alpha}^s$ .

2) De door vergelijking II G 6 gedefinieerde M. O. 's zijn nu de juiste golf functies voor de beschrijving van de resonantie-interactie. Hieronder verstaan we het verschijnsel dat de  $\pi_s$ -electronen zich gedeeltelijk in de benzeenring bevinden, of dat de  $\pi_n$ -electronen verhuizen naar de substituent. De toestand die het gevolg is van deze resonantie interactie kan met de volgende golf functies voor de  $\pi$ -electronen beschreven worden (a of b). Hierbij is verondersteld dat de M. O. 's in de benzeenring zo laag liggen ten opzichte van de M. O. 's  $\chi_s^{(n)}$ , (a) - of omgekeerd, (b) - , zodat deze niet mengen (a, ortho-para richtende substituenten; b, meta richtende substituenten).

$$\chi_s = A_s \chi_s^{(n)} + \sum_{i=1}^6 A_i \chi_i^{(n)}, \quad E_s = \langle \chi_s | H_{op} | \chi_s \rangle = \langle \chi_s | H_{op}^n + S_{op} | \chi_s \rangle \quad \text{II G 7 a)}$$

$$\chi_i = \chi_i^{(n)}, \quad E_i = E_i^{(n)}, \quad i = 1, 2, 3 (\text{grondtoestand})$$

$$\chi_s = \chi_s^{(0)}$$

$$E_s = E_s^{(0)}$$

II G 7 b)

$$\chi_s = A_s \chi_s^{(0)} + \sum_j A_{sj} \chi_j^{(0)}, \quad E_s = \langle \chi_s | H_{op} | \chi_s \rangle = \langle \chi_s | R_{op}^{(s)} + H_{op}^{(s)} | \chi_s \rangle$$

De M. O.'s bepaald door vergelijking II G 7 a) behoren bij een toestand, waarbij een  $\pi_s$ -electron, dat los beschouwd wordt van de substituent, zich verdeelt over een systeem, dat bestaat uit de neutrale benzeenring ( $(H_{op}^{(s)})$ ) en de eenwaardige positieve substituent ( $S_{op}$ ); dit electron kan zich bevinden in de onbezette M. O.'s  $\chi_j^{(0)}$  van de benzeenring en in de M. O.  $\chi_s^{(0)}$ . We hebben in dit geval te maken met twee gelijkwaardige  $\pi_s$ -electronen, terwijl  $S_{op}$  nu overeenkomt met de energie-operator van de eenwaardige positieve substituent. De golf functies volgens vergelijking II G 7 b) behoren bij de toestand waarbij een  $\pi_s$ -electron uit de ring zich verdeelt over het systeem, bestaande uit een eenwaardige positieve benzeenring ( $R_{op}^{(s)}$ ) en de neutrale substituent ( $H_{op}^{(s)}$ ). De substituent heeft in dit geval onafhankelijke resonantie structuren, zodat het  $\pi_s$ -electronensysteem nu op dezelfde wijze beschreven kan worden als het  $\pi$ -electronensysteem van benzeen.

We mogen als voorwaarde stellen dat de electronenverdeling in deze toestanden zodanig is, dat de energie als functie van de coëfficiënten  $A_{sj}$  of  $A_s$  minimaal is:

$$\frac{\partial E_s}{\partial A_{sj}} = 0 \quad \text{of} \quad \frac{\partial E_s}{\partial A_s} = 0 \quad \text{II G 8}$$

Uit vergelijking II G 7 a) en II G 7 b), en de normeringsvoorwaarde,

$$A_s^2 + \sum_j (A_{sj}^2 + 2 \Delta_{sj} A_s A_{sj}) = 1 \quad \text{II G 9}$$

$$A_s^2 + \sum_j (A_{sj}^2 + 2 \Delta_{sj} A_s A_{sj}) = 1$$

volgt dat iedere coëfficiënt  $A_{sj}$  of  $A_s$  wordt gegeven door (77, 29):

$$2A_{is}(H_{ii} - H_{ss}) + 2A_s(H_{si} - H_{ss}\Delta_{si}) = 0 \quad A_{is} = \frac{(H_{si} - \Delta_{si}H_{ss})A_s}{H_{ss} - H_{ii}} \quad \text{II G 10}$$

$$2A_{5i}(H_{55} - H_{ii}) + 2A_i(H_{i5} - H_{ii}\Delta_{i5}) = 0 \quad A_{5i} = \frac{(H_{i5} - \Delta_{i5}H_{ii})A_i}{H_{ii} - H_{55}} \quad \text{II G 10}$$

In deze vergelijkingen worden coëfficiënten  $a_{ji}$  als onafhankelijke constanten beschouwd, die niet afhankelijk zijn van  $A$ , in overeenstemming met de veronderstelling dat het mesomeer en inductief onafhankelijk zijn van elkaar.

Aangezien  $H_{op}$  volledig symmetrisch is worden door de Coulomb-storing en resonantie-interactie slechts die golf functies gecombineerd tot de uiteindelijke M. O. 's  $\chi$ , die tot dezelfde representatie behoren. De transformatie eigenschappen van de golf functies  $\chi$  zijn dus gelijk aan die van de oorspronkelijke  $\phi$ .

$$\chi \subset \chi^{(n)} \subset \phi \quad \text{II G 11}$$

Hieruit volgt tevens dat de M. O. 's  $\chi_1$  en  $\chi_n$  identiek zijn met de oorspronkelijke  $\phi_1$  en  $\phi_n$ .

We nemen nu aan, dat de aangeslagen toestanden van  $C_6H_5-S$  in afhankelijkheid van de  $\pi_n$  electronen overeenkomen met dezelfde electronenovergangen als in het niet gesubstitueerde benzeen. Deze worden dan bepaald door een één electronenovergang van  $\chi_{i,3}$  naar  $\chi_{n,3}$ . De golf functies van de aangeslagen toestanden worden in nulde benadering dan bepaald door:

$$\begin{aligned} \psi_i &= (\chi_1)^2 (\chi_2)^2 (\chi_3) (\chi_n) (\chi_3)^2 \subset B_1 A_2 \subset B_1 \\ \psi_n &= (\chi_1)^2 (\chi_2)^2 (\chi_3) (\chi_3) (\chi_3)^2 \subset B_1 B_1 \subset A_1 \\ \psi_{ii} &= (\chi_1)^2 (\chi_2) (\chi_3)^2 (\chi_n) (\chi_3)^2 \subset A_1 A_1 \subset A_1 \\ \psi_{in} &= (\chi_1)^2 (\chi_2) (\chi_3)^2 (\chi_3) (\chi_3)^2 \subset A_1 B_1 \subset B_1 \end{aligned} \quad \text{II G 12}$$

In hoeverre het langgolvlige absorptiegebied mede bepaald wordt door een gestoorde overgang in de substituent of door een nieuwe absorptie-overgang blijft voorlopig buiten beschouwing (67). Wel willen we er op wijzen dat de gehele beschrijving gebaseerd is op de aanname dat de substitutie als een kleine storing beschouwd mag worden.

De eerste aangeslagen toestand, zoals deze experimenteel wordt waargenomen, beschrijven we met de golf functie  $\psi_{i,1}$ ,

gedefinieerd door:

$$\psi_b = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad c_1 \pm c_2 = 2^{-1/2} \quad \text{II G 13}$$

Dit is naar analogie van de beschrijving van de eerste aangeslagen toestand in benzeen door de golf functie  $\psi(B_{1,u})$ .

De golf functies van de aangeslagen toestanden in benzeen, zie vergelijking II F 7, hebben als functie van de M. O. 's  $\phi$  de volgende gedaante:

$$\begin{aligned} \psi(B_{1,u}) &= (\phi_0)^2 \cdot ((\phi_1)^2(\phi_2)(\phi_3) + (\phi_2)^2(\phi_1)(\phi_3)) \cdot 2^{-1/2} \\ \psi(B_{2,u}) &= (\phi_0)^2 \cdot ((\phi_1)^2(\phi_2)(\phi_3) - (\phi_2)^2(\phi_1)(\phi_3)) \cdot 2^{-1/2} \\ \psi'(E_{1,u}) &= (\phi_0)^2 \cdot ((\phi_1)^2(\phi_2)(\phi_3) - (\phi_2)^2(\phi_1)(\phi_3)) \cdot 2^{-1/2} \quad \text{II G 14} \\ \psi''(E_{1,u}) &= (\phi_0)^2 \cdot ((\phi_1)^2(\phi_2)(\phi_3) + (\phi_2)^2(\phi_1)(\phi_3)) \cdot 2^{-1/2} \end{aligned}$$

waarbij geldt:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | r | \psi(B_{1,u}) \rangle = \langle \psi_0 | r | \psi(B_{2,u}) \rangle = 0, \quad \langle \psi^{(0)} | r | \psi'(E_{1,u}) \rangle = R\sqrt{2}, \\ \langle \psi^{(0)} | r | \psi''(E_{1,u}) \rangle = -R\sqrt{2} \end{aligned} \quad \text{II G 15}$$

De veronderstelling gemaakt in vergelijking II G 13 is, alhoewel niet zonder meer juist, toch zeer redelijk. Het niveau  $E(B_{1,u})$  in benzeen komt te voorschijn door bij de bepaling van de energieniveaus de energetische wisselwerking der electronen mede in rekening te brengen. Deze wisselwerking blijkt zeer groot te zijn, hetgeen we kunnen constateren uit de, door deze electronenwisselwerking teweeggebrachte scheiding van de oorspronkelijk viervoudig ontaarde toestand in de drie, bij deze wisselwerking aangepaste, nieuwe toestanden, namelijk  $B_{1,u}$ ,  $B_{2,u}$  en  $E_{1,u}$ .

Deze viervoudige ontaarding bestaat in  $C_6H_5-S$  van het begin af al niet- ofschoon toch de electronen wisselwerking verwaarloosd wordt -, omdat al direct de wisselwerking tussen ring en substituent is meegenomen en we zodoende de golf functie bij de nieuwe symmetrie hebben aangepast. Deze wisselwerking tussen ring en substituent is echter aanzienlijk kleiner

dan de totale wisselwerking - los van exacte cijfers kunnen we dit concluderen uit de geringe verschuiving van het absorptiespectrum ten opzichte van de frequentie-as, veroorzaakt door de substitutie -, zodat de electronenwisselwerking als eerste-orde effect in rekening gebracht moet worden bij de bepaling van de golf functies voor de aangeslagen toestanden als lineaire combinaties van de  $\psi$ 's. Dit heeft tot resultaat:

$$\psi_{b_1}^0 = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_m, c_1 = c_2 = 2^{-1/2} \quad \text{II G 16}$$

Brengen we nu nog de invloed van de wisselwerking tussen ring de substituent in rekening, dan moeten we er rekening mee houden, dat de coëfficiënten  $c$  iets van elkaar en van  $2^{-1/2}$  verschillend kunnen worden. We komen hier nog op terug.

Deze redenering geldt ook voor de overige aangeslagen toestanden, zodat de golf functies voor deze experimenteel bekende toestanden de volgende gedaante hebben:

$$\begin{aligned} \psi_{b_1} &= c_1 \psi_1 + c_2 \psi_m, \psi_{b_1} \in B_1, y & E_{b_1} &\approx 36000 \text{ cm}^{-1} \\ \psi_{c_1} &= c_1 \psi_n - c_2 \psi_m, \psi_{c_1} \in A_1, x & E_{c_1} &\approx 45000 \text{ cm}^{-1} \\ \psi_{b_2} &= c_1' \psi_1 - c_2' \psi_m, \psi_{b_2} \in B_1, y & E_{b_2} &\approx 56000 \text{ cm}^{-1} \\ \psi_{c_2} &= c_1' \psi_n + c_2' \psi_m, \psi_{c_2} \in A_1, x & E_{c_2} &\approx 56000 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad \text{II G 17}$$

Alle coëfficiënten  $c$  zijn of gelijk aan  $2^{-1/2}$ , of ongeveer gelijk aan  $2^{-1/2}$ .

Bij ortho-para richtende substituenten wordt het mesomeer effect het best en eenvoudigst beschreven met een ladingsverschuiving van de substituent naar de benzeenring. De  $\pi_g$  electronen blijven in de benzeenring, zodat de M. O. 's voor de ring electronen gelijk zijn aan de  $\chi_i^{(0)}$ ;  $A_1 = 1, A_{2i} = 0$ . De  $\pi_g$  electronen, welke zich gedeeltelijk in de benzeenring bevinden, worden nu beschreven met de golf functies  $\chi_s$ , bepaald door vergelijking II G 7 a); de sommatie over  $i$  strekt zich uit over alle M. O. 's, welke niet door de  $\pi_g$  - electronen bezet zijn.

We nemen hierbij aan dat de energie van althans de eerste onbezette  $\chi_s^{(0)}$  golf functies lager is dan die van de beschikbare  $\chi_s^{(0)}$  golf functies. Ortho- en para richtende substituenten hebben geen onafhankelijke resonantie structuren, zodat de energieniveaus in deze vrij hoog liggen. Het optisch gedrag van  $C_6H_5-S$  wordt in eerste instantie dan ook bepaald door gestoorde absorptie overgangen in de benzeenring.



Treedt er in de benzeenring een ladingsvermindering op, (metarichtende substituenten), dan zouden we moeten werken met de M. O. 's  $\chi_i$  voor de  $\pi_n$  - electronen,  $\chi_i^{(o)}$  voor de  $\pi_i$  - electronen, zoals deze door vergelijking II G 7 b) bepaald worden.

De transformatie eigenschappen van  $\mathbf{P}_{op}$ ,  $\mathbf{M}_{op}$ ,  $\psi_a$ ,  $\psi_b$  en  $\psi_c$  worden bepaald door (zie II C, en vergelijking II G 17):

$$\begin{aligned} \psi_a, \psi_c, (P_x)_{op} \in A, \quad \psi_b, (P_y)_{op} \in B, \\ (M_z)_{op} \in B, \end{aligned} \quad \text{II G 18}$$

Hier uit volgt dat de volgende matrix-elementen van  $\mathbf{P}_{op}$  en  $\mathbf{M}_{op}$  kunnen bestaan.

$$\begin{aligned} (P_x)_{aa}, (P_x)_{ac}, (P_x)_{bb}, (P_x)_{cc}, (P_y)_{ab}, (P_y)_{bc} \\ (M_z)_{ab}, (M_z)_{bc}, \\ (P_y)_{ac} = (P_x)_{oc} = (M_y)_{ob} = \dots \equiv 0 \end{aligned} \quad \text{II G 19}$$

Tevens zien we dat de overgangsmomenten  $\mathbf{P}_{ac}$ ,  $\mathbf{P}_{ab}$  en  $\mathbf{M}_{cb} = i\mathbf{M}_{cb}$  gericht zijn langs drie onafhankelijke loodrechte assen, waarmee het moleculaire coördinatenstelsel is vastgelegd, en omgekeerd; hiervan hebben we reeds in II C 3 gebruik gemaakt.

Bij storing door een constant uitwendig magneetveld treedt er een magnetische koppeling op tussen de toestanden a en b, en b en c, zoals beschreven is in II C 3. Gebruik makend van de daar gegeven definities en afleidingen vinden we:

$$\begin{aligned} g_a^{bc} + g_a^{ba} &= \left( \frac{(P_{ac} M_{cb} P_{ba})}{\hbar \omega_{bc}} + \frac{(P_{aa} M_{ab} P_{ba})}{\hbar \omega_{ba}} \right) \frac{\omega_{ba}^2 \mathcal{H}}{3\hbar \omega (\omega_{ba}^2 - \omega^2)} \\ g_a^{cb} &= - \frac{P_{ab} M_{cb} P_{ca}}{\hbar \omega_{bc}} \cdot \frac{\omega_{ca}^2 \mathcal{H}}{3\hbar \omega (\omega_{ca}^2 - \omega^2)} \end{aligned} \quad \text{II G 20}$$

We moeten nu nog  $g_{ab}^b$  en  $g_{ab}^c$  bepalen, welke zijn ontstaan door de geïnduceerde dipoolwisselwerking tussen het grondniveau a, door het magnetisch moment  $\mathbf{m}_{ba}$  gekoppeld met toe -

toestand b, en de aangeslagen toestanden b en c. Op dezelfde wijze werkend als in II C 3 aangegeven voor de bepaling van  $g_s^{bc}$  en  $g_s^{cb}$ , vinden we dan:

$$g_{ob}^b = -\frac{P_{bb} M_{ob} P_{ba}}{\hbar \omega_{ba}} \cdot \frac{\omega_{ba}^i \mathcal{H}}{3\hbar \omega (\omega_{ba}^i - \omega^i)}$$

II G 21

$$g_{ob}^c = -\frac{P_{bc} M_{ab} P_{ca}}{\hbar \omega_{ba}} \cdot \frac{\omega_{ca}^i \mathcal{H}}{3\hbar \omega (\omega_{ca}^i - \omega^i)}$$

De uitdrukkingen voor de  $g$ 's combineren we nu als volgt:

$$g_s^b = g_s^{bc} + g_s^{ba} + g_{ob}^b = \left( \frac{P_{ac} M_{bc} P_{ba}}{\hbar \omega_{bc}} + \frac{(P_{aa} - P_{bb}) M_{ob} P_{ba}}{\hbar \omega_{ba}} \right) \cdot \frac{\omega_{ba}^i \mathcal{H}}{3\hbar \omega (\omega_{ba}^i - \omega^i)}$$

II G 22

$$g_s^c = g_s^{cb} + g_{ob}^c = \left( -\frac{P_{ab} M_{cb} P_{ca}}{\hbar \omega_{bc}} + \frac{P_{bc} M_{ob} P_{ca}}{\hbar \omega_{ba}} \right) \cdot \frac{\omega_{ca}^i \mathcal{H}}{3\hbar \omega (\omega_{ca}^i - \omega^i)}$$

De indices b en c staan hier voor de indices  $b_1, b_2$  en  $c_1, c_2$ , waarover gesommeerd moet worden (we hebben dus te maken met  $g_s^{b_1}, g_s^{b_2},$  enz.). Het teken van  $g_s^b$  en  $g_s^c$ , alsook van de aparte termen zijn ten opzichte van elkaar juist gedefinieerd. Het absolute teken zal bepaald worden door de waarden van de scalaire componenten van de verschillende moleculaire vectoren langs de x-, y- en z-as.

We nemen nu aan dat de magneto-optische activiteit van de 1900 Å absorptieband door de substitutie weinig beïnvloed wordt en dat deze, alhoewel ze hier in andere vorm verschijnt (zie vergelijking II F 49), in eerste benadering gelijk is aan die van de ongestoorde overgang.

De invloed van de substitutie op de magneto-optische activiteit zal zich, los van een gewijzigde bijdrage tot deze van de  $\sigma$ -bindingen, vooral doen gelden door de magneto-optische activiteit van de in benzeen verboden overgangen, die bepaald wordt door  $g_s^c$  en  $g_s^b$ . Uit vergelijking II G 22 volgt:

$$g_a^b = \left( \frac{P_{ac} M_{cb}}{\hbar \omega_{b,c}} + \frac{P_{ca} M_{cb}}{\hbar \omega_{b,c}} + \frac{(P_{aa} - P_{bb}) M_{ab}}{\hbar \omega_{b,a}} \right) \cdot \frac{P_{b,a} \omega_{b,a}^2 \mathcal{H}}{3 \hbar \omega (\omega_{b,a}^2 - \omega^2)} \quad \text{II G 23}$$

$$g_a^c = \left( -\frac{M_{cb} P_{b,a}}{\hbar \omega_{b,c}} - \frac{M_{cb} P_{b,a}}{\hbar \omega_{b,c}} + \frac{P_{bc} M_{ab}}{\hbar \omega_{b,a}} + \frac{P_{bc} M_{ab}}{\hbar \omega_{b,a}} \right) \cdot \frac{P_{c,a} \omega_{c,a}^2 \mathcal{H}}{3 \hbar \omega (\omega_{c,a}^2 - \omega^2)}$$

In deze vergelijkingen substitueren we voor de gewone- en overgangsdipoolmomenten de volgende uitdrukkingen, die betrekking hebben op het geval dat S een ortho-para richtende substituent is.

$$\begin{aligned} P_{ob} &= +eCR & P_{oc} &= -eCR \\ P_{ob} &= -eR & P_{oc} &= +eR \end{aligned} \quad \text{II G 24 a)}$$

zie vergelijking II G 49, II G 50 en II G 51

$$P_{aa} - P_{bb} = e \left( 2CR' - \frac{H_{aa}^2}{3\beta} \frac{R}{2} \right) \quad \text{II G 24 b)}$$

zie vergelijking II G 62

$$P_{b,c} = P_{c,c} = P_{b,c} = 0 \quad P_{b,c} = \frac{H_{aa}^2}{2\beta} \frac{eR}{2} \quad \text{II G 24 c)}$$

zie vergelijking II G 54

$$M_{ab} = \frac{\hbar \omega_{ab}}{2c} eCR' \quad , \quad M_{ab} = -\frac{\hbar \omega_{ab}}{2c} eR' \quad , \quad M_{cb} = \frac{\hbar \omega_{cb}}{2c} \frac{H_{aa}^2}{2\beta} \frac{eR'}{2} \quad \text{II G 24 d)}$$

$$M_{c,b} = M_{c,b} = M_{c,b} = 0 \quad \text{zie vergelijking II G 65 en II G 66}$$

Dit heeft tot resultaat:

$$\begin{aligned} g_a^b &= \left( \frac{P_{ac} M_{cb}}{\hbar \omega_{b,c}} + \frac{(P_{aa} - P_{bb}) M_{ab}}{\hbar \omega_{b,a}} \right) \cdot \frac{P_{b,a} \omega_{b,a}^2 \mathcal{H}}{3 \hbar \omega (\omega_{b,a}^2 - \omega^2)} = \\ &= \frac{-e^3 R^3 C}{2.3 \hbar^2 c} \cdot \left( \frac{H_{aa}^2}{2\beta} R - C \left( 2CR' - \frac{H_{aa}^2}{6\beta} R \right) \right) \frac{\omega_{b,a}^2 \mathcal{H}}{\omega (\omega_{b,a}^2 - \omega^2)} \quad \text{II G 25 a)}$$

$$g_a^c = 0 \quad \text{II G 25 b)}$$

De berekeningen en de gemaakte benaderingen die geleid hebben tot de vergelijkingen II G 24 zullen we aan het einde van

het hoofdstuk expliciet weergeven en hier slechts volstaan met de resultaten.

De grootheid  $C$  die wij in de vergelijkingen II G 24 en II G 25 hebben ingevoerd, wordt alleen bepaald door de resonantie-interactie zoals deze is beschreven door de vergelijkingen II G 7 en is slechts afhankelijk van de coëfficiënten  $A_{\alpha}$ ; zie vergelijking II G 51, II G 47 en II G 9. Zoals uit vergelijking II G 24 a) en II G 67 blijkt is  $C^2$  evenredig met de oscillatorsterkte van de  $2700 \text{ \AA}$  overgang in  $C_6H_5-S$ .

De grootheid  $\frac{H_{\alpha\alpha}^s}{\beta}$ , waarin  $H_{\alpha\alpha}^s$  de energieintegraal  $\langle \varphi_{\alpha} | H^s | \varphi_{\alpha} \rangle$  en  $\beta$  de uitwisselingsintegraal uit de M. O. -theorie voor benzeen is, wordt dus geheel bepaald door de Coulombstoring (inductief effect); zie vergelijking II G 6.

Hieruit volgt tevens dat bij verwaarlozing van de storing door vibraties, de resonantie-interactie een noodzakelijke voorwaarde is voor het bestaan van de  $2700 \text{ \AA}$  absorptieband en van de magneto-optische activiteit van deze overgang. Bovendien zien we dat het magnetisch overgangsmoment  $M_{c,b}$ , welke de eerste term in vergelijking II G 25 a) bepaalt, in onze benadering uitsluitend een gevolg is van het inductief effect.

Voor substituenten die een gering inductief effect hebben, zoals  $NH_2$  en  $OH$ , is  $H_{\alpha\alpha}^s$  nagenoeg nul (51) en mogen de termen, door deze bepaald, dan ook verwaarloosd worden. We vinden in dit geval:

$$g_a^b = \frac{(P_{aa} - P_{b,b}) M_{ab} P_{b,a} \omega_{b,a}^2 \mathcal{H}}{3\hbar^2 \omega \omega_{b,a} (\omega_{b,a}^2 - \omega^2)} \quad \text{II G 26}$$

Voor substituenten die een merkbaar inducerende werking hebben zoals de halogenen, heeft  $H_{\alpha\alpha}^s$ , alhoewel klein, een eindige waarde en spelen de termen bepaald door  $H_{\alpha\alpha}^s$  een belangrijke rol. Voor substituenten met een groot inductief effect zal de grootheid  $C$ , bepaald door het mesomeer effect, automatisch veel kleiner zijn, zodat  $H_{\alpha\alpha}^s/\beta$  van dezelfde grootteorde kan zijn als  $C^2$ , waardoor de overige termen bepaald worden. De waarde van  $g_a^b$  zal tengevolge hiervan veel kleiner worden. Als de inducerende werking groot is, zal  $g_a^b$  zelfs klein negatief kunnen worden.

Door  $g_a^b$  wordt in eerste benadering dat effect bepaald, dat Kaufmann en Perkin (30, 59, 27) de magneto-optische anomalie van deze verbindingen hebben genoemd.

$$\begin{aligned} (A_n)_{rel} &= \Delta [\Omega]_{C_6H_5-S} - \Delta [\Omega]_{C_6H_6} = \\ &= [\Omega]_{C_6H_5-S}^{exo} - \left( \sum_{\sigma} [\Omega]_{\sigma}^{exo} \right)_{C_6H_5-S} - \left( [\Omega]_{C_6H_6}^{exo} - \left( \sum_{\sigma} [\Omega]_{\sigma}^{exo} \right)_{C_6H_6} \right) \end{aligned} \quad \text{II G 27}$$

Uit de door hen gegeven getalwaarden, waarvan de absolute grootte betwijfeld mag worden maar waarvan de onderlinge grootte-orde in ieder geval juist zal zijn, blijkt de magneto-optische anomalie voor  $C_6H_5NH_2$  groot positief, voor  $C_6H_5J$  nog positief alhoewel klein en voor  $C_6H_5Br$  en  $C_6H_5Cl$  klein negatief te zijn, hetgeen in overeenstemming is met de grootte van het inductief effect van deze halogenen en de rol die dit effect hier speelt.

S	NH <sub>2</sub>	Z	H	Br	Cl	II G 28
(A <sub>n</sub> ) <sub>r</sub>	3,821	0,321	0	-0,086	-0,255	

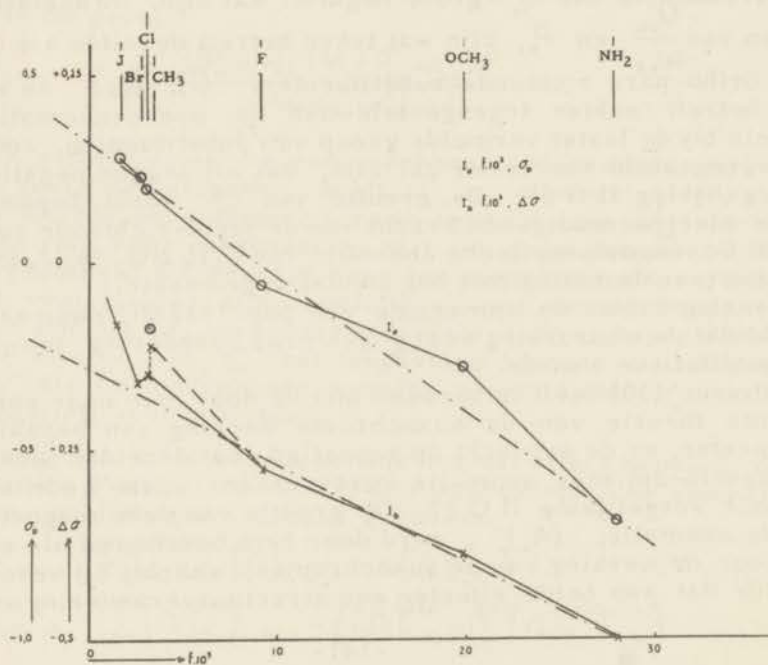
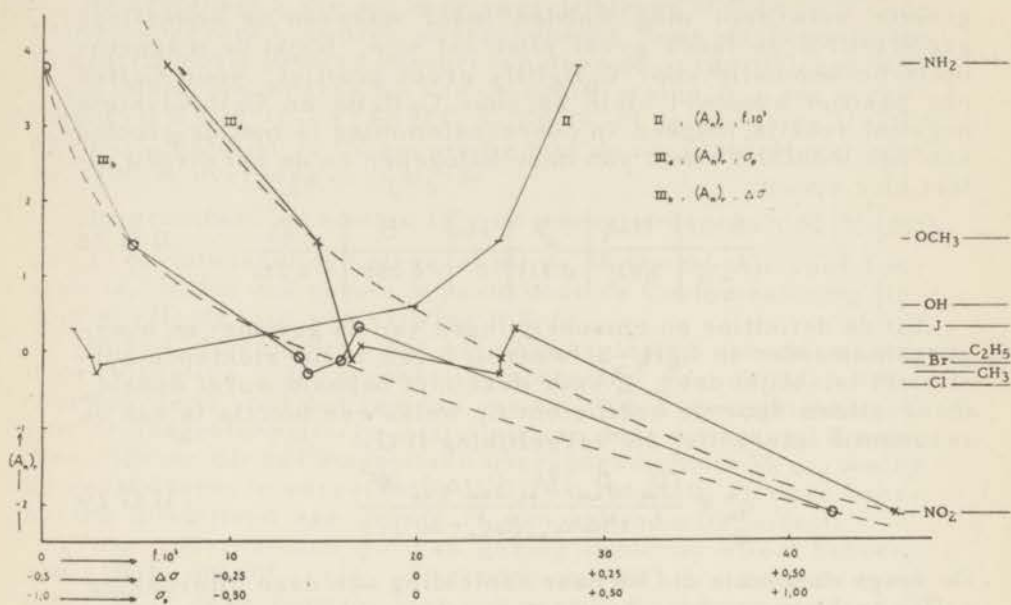
Uit de definities en omschrijvingen van de gewone- en overgangsmomenten in  $C_6H_5-S$ , waarbij S een meta-richtende substituent is, blijkt dat  $g_a^{b_i}$  voor deze niet bepaald wordt door  $H_{ax}$  maar alleen door de coëfficiënt C, welke een functie is van de resonantie interactie; zie vergelijking II G.

$$g_a^{b_i} \approx \frac{(P_{aa} - P_{b,b}) M_{ab} P_{b,a} \omega_{b,a}^i \mathcal{H}}{3\hbar^2 \omega_{b,a} (\omega_{b,a}^i - \omega^2)} \quad \text{II G 29}$$

De enige conclusie die we naar aanleiding van deze uitdrukking willen trekken, is dat  $g_a^{b_i}$  groot negatief zal zijn. De scalaire waarden van  $\frac{M_{ab}}{\omega_{b,a}}$  en  $P_{b,a}$  zijn wat teken betreft dezelfde als die bij de ortho-para richtende substituenten.  $(P_{aa} - P_{b,b})$  is wat teken betreft echter tegengesteld aan de overeenkomstige grootte bij de laatst vermelde groep van substituenten, zodat  $g_a^{b_i}$  tegengesteld van teken zal zijn, dat wil zeggen negatief; zie vergelijking II G 64. De grootte van  $g_a^{b_i}$  wordt bepaald door de electronenzuigende kracht van de meta-richtende substituent. De magneto-optische anomalie van  $C_6H_5NO_2$  is -2,152, dus in overeenstemming met het zojuist opgemerkte.

In verband met de opmerking van pag. 151) zij nogmaals vermeld dat de uitdrukking voor  $g_a^{b_i}$  een ruwe benadering is met enkel kwalitatieve waarde.

Kaufmann (30) heeft in verband met de door hem naar voren gebrachte theorie van de auxochrome werking van bepaalde substituenten, er de aandacht op gevestigd, dat deze dan tevens een magneto-optische anomalie veroorzaken, zoals gedefinieerd door vergelijking II G 27. De grootte van deze magneto-optische anomalie,  $(A_n)_r$ , werd door hem beschouwd als een maat voor de werking van de auxochromen, waarbij hij veronderstelde dat aan beide effecten een structuurverandering van



de chromophore groep, veroorzaakt door de substitutie, ten grondslag lag. Dit kon echter door hem niet nader verklaard of bewezen worden.

De invloed van een substituent op het chemisch gedrag van een verbinding, in het bijzonder van benzeenderivaten, wordt in de regel beschreven met de Hammett-constante  $\sigma$ . Daarnaast is door Okamoto en Brown (63) voor bepaalde verbindingen een gecorrigeerde Hammett-constante ingevoerd, welke echter niet essentieel verschillend is van de oorspronkelijke constante. De invloed van een substitutie doet zich bovendien gelden door een verandering in de oscillatorsterkte,  $f$ , van de in benzeen verboden overgangen.

In verband met de door Kaufmann veronderstelde correlatie tussen  $(A_n)_r$  en andere door de substitutie veroorzaakte effecten en tevens in verband met de door ons gemaakte veronderstellingen omtrent de beschrijving van deze effecten, hebben wij de experimenteel bepaalde grootheden  $(A_n)_r$ ,  $f_b$  (de oscillatorsterkte),  $\sigma_p$  en  $\sigma_p - \sigma_m$  in een grafiek samengebracht, met het doel na te gaan, in hoeverre er tussen deze grootheden een aanwijsbare correlatie bestaat.

Grafisch verband tussen de anomalie, oscillatorsterkte,  $\sigma_p$  en  $(\sigma_p - \sigma_m) = \Delta\sigma$ , waarin  $\sigma$  de Hammett-constante is.

- I. a) In grote lijn bestaat er in goede benadering een lineair verband tussen  $\sigma_p$  en  $f$ ;  $\text{CH}_3$  vormt echter een uitzondering en valt geheel buiten de curve.
- b) Beschouwen we de groep der halogenen als een punt, dan bestaat er ook tussen  $\Delta\sigma$  en  $f$  een benaderd lineair verband;  $\text{CH}_3$  valt ook hier uit de toon, zij het in veel mindere mate. Het gedrag van de halogenen duidt hoogstwaarschijnlijk op een aparte invloed van het inductief effect op de grootte van  $\sigma_m$ .
- II Beschouwen we de groep der halogenen als één punt, dan is het verband tussen de relatieve anomalie,  $(A_n)_r$  en  $f$  in goede benadering exponentieel en niet lineair. Dit is in overeenstemming met onze verwachting;  $(A_n)_r \in \mathcal{C}^1$ ,  $f_{theor} \in \mathcal{C}^1$ . Het verband tussen  $f$  en  $(A_n)_r$  is in de groep der halogenen geheel in tegenstelling tot het globale verloop van de curve. Theoretisch gezien levert het inductief effect een aparte bijdrage tot  $(A_n)_r$ , welke onder bepaalde, verklaarbare omstandigheden van grote invloed blijkt te zijn. Het verloop

van  $(A_n)_p$  met  $f$  binnen deze groep is in overeenstemming met de relatieve grootte van het inductief effect der halogenen. Het gedrag van  $\text{CH}_3$  schijnt er op te wijzen dat  $\text{CH}_3$  een relatief groot inductief effect heeft (negatieve anomalie).

- IIIa) Beschouwen we de groep der halogenen als één punt, dan heeft het verband tussen  $\sigma_p$  en  $(A_n)_p$ , in overeenstemming met I a) en II, een exponentieel karakter. Het verloop der curve binnen de groep der halogenen is in dit verband geheel volgens de verwachting. Het gedrag van  $\text{CH}_3$  en  $\text{C}_2\text{H}_5$  is enigszins onbegrijpelijk, maar schijnt er in ieder geval op te duiden dat voor  $\text{C}_2\text{H}_5$  het mesomeer effect overheerst, in tegenstelling tot  $\text{CH}_3$ .
- b) Ook deze curve geeft in grote lijn het te verwachten exponentieel verband. Het gedrag van de halogenen is ten opzichte van het globale verloop minder afwijkend, hetgeen in verband met I b) normaal genoemd kan worden. De ligging van  $\text{CH}_3$  is in eerste instantie normaal.

Volgens Gorio en Dailey (82) bestaat er in ruwe benadering een evenredigheid tussen de Hammett-constante en de relatieve electronendichtheid, hetgeen, voor zover valt na te gaan in overeenstemming is met I.

#### Afleiding van de vergelijkingen II G 24.

We bepalen eerst de coëfficiënten  $d_{ij}$  als functie van  $H_{\alpha\alpha}^s$  en  $\beta$ ;

$$d_{ij} = \frac{H_{ij}^{(j)}}{E_j^{(0,0)} - E_i^{(0,0)}} = \frac{c'_\alpha c'_\alpha H_{\alpha\alpha}^s}{E_j^{(0,0)} - E_i^{(0,0)}} \quad \text{II G 30}$$

Uit vergelijking II G 4 volgt:

$$d_{33} = -d_{13} = \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{3^2 \sqrt{2} \beta}, \quad d_{35} = \frac{-H_{\alpha\alpha}^s}{6\beta}, \quad d_{55} = -d_{15} = \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{3 \sqrt{2} \beta} \quad \text{II G 31}$$

De overige coëfficiënten  $d_{ij}$  zijn onbelangrijk. De grootte van  $H_{\alpha\alpha}^s$  is afhankelijk van de effectieve lading van de substituent,  $\xi_s$ , en de afstand tussen de substituent en koolstofatoom  $\alpha$ ,  $r_{\alpha s}$ ;  $H_{\alpha\alpha}^s$  is voor verschillende waarden van  $\xi_s$  en  $r_{\alpha s}$  berekend (57, 78).

Vervolgens zullen we de uitdrukking voor de coëfficiënten  $A_{ij}$  verder uitwerken en definiëren als functie van te berekenen



moleculaire grootheden.

$$A_{i,s} = \frac{(H_{s1} - \Delta_{i,s} H_{s5}) A_s}{H_{s5} - H_{i1}}, \quad H_{s1} = H_{i,s}, \quad \Delta_{i,s} = \Delta_{s,i} \quad \text{II G 32}$$

Voor  $H_{s1}$  gebruiken we de benadering,

$$H_{s1} = 1/2 \cdot (\langle \chi_s^{(a)} | H_{op} | \chi_i^{(a)} \rangle + \langle \chi_i^{(a)} | H_{op} | \chi_s^{(a)} \rangle) \quad \text{II G 33}$$

Door nu de verschillende termen expliciet uit te schrijven als functie van

$$H_{op} = H_{op}^n + S_{op} = H_{op}^n + H_{op}^s - \left\langle \frac{e^2}{r_{vs}} \chi_s^{(a)}(s) \right\rangle \quad \text{II G 34} \quad (29)$$

verkrijgen we het volgende resultaat:

$$A_{i,s} = \frac{1/2 \cdot c_\alpha^i (H_{\alpha\alpha}^s + H_{\sigma\alpha}^s - \langle \sigma\alpha : \alpha\alpha \rangle - \Delta_{\alpha\sigma} E_s^{(a)})}{E_s^{(a)} - (H_{i1}^n - c_\alpha^i \langle \alpha\alpha : \sigma\sigma \rangle) - c_\alpha^i H_{\alpha\alpha}^s} \quad \text{II G 35 a)}$$

$$\langle \alpha\alpha : \sigma\sigma \rangle = \langle \varphi_\alpha(1) \varphi_\sigma(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_\alpha(1) \varphi_\sigma(2) \rangle \quad \text{II G 35 b)}$$

Nemen we aan dat  $\chi_s^{(a)}$  een eigenfunctie is van  $H_{op}$ , dan kunnen we vergelijking II G 33 ook als volgt uitwerken:

$$H_{s1} = 1/2 \cdot \Delta_{i,s} H_{i1} - 1/2 \cdot \Delta_{i,s} S_{i1} + 1/2 \cdot \Delta_{i,s} H_{s5} + H_{i,s}^n + S_{i,s} \quad \text{II G 36}$$

Voor  $A_{i,s}$  vinden we dan de volgende benadering:

$$A_{i,s} = -1/2 \cdot c_\alpha^i \Delta_{\alpha\sigma} + \frac{1/2 \cdot c_\alpha^i (H_{\alpha\alpha}^s + S_{\sigma\alpha} - c_\alpha^i \Delta_{\alpha\sigma} S_{\alpha\alpha})}{E_s^{(a)} - (H_{i1}^n - c_\alpha^i \langle \alpha\alpha : \sigma\sigma \rangle) - c_\alpha^i H_{\alpha\alpha}^s} \quad \text{II G 37}$$

Met behulp van de reeds vermelde integraaltabellen kunnen de coëfficiënten  $A_{i,s}$  berekend worden (de integraal  $H_{i1}^n$  kan geschreven worden als een som van termen, zoals  $H_{\alpha\beta}^n, H_{\sigma\sigma}^n$  enz. waarin  $H^n$  de energie operator van het neutrale koolstofatoom is)(29).

De coëfficiënten  $c$  in de lineaire combinaties  $\psi_b = c_1 \psi_1 \pm c_2 \psi_2$  en  $\psi_c = c_1 \psi_1 \pm c_2 \psi_2$  kunnen we volgens de reeds aangegeven methode bepalen als een functie van

$$\frac{H_{\alpha\alpha}^s}{H_{1, \text{m}}^e} \quad \text{of} \quad \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{H_{\alpha, \text{m}}^e}; \quad H_{\text{op}}^t = H_{\text{op}} + H_{\text{op}}^e, \quad H_{\text{op}}^e = \sum_{\eta} \frac{e^{\eta}}{r_{\eta}} \quad \text{II G 38}$$

Het resultaat is:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{H_{1, \text{m}}^t}{\pm 1/2 \cdot \sqrt{4 H_{1, \text{m}}^e}} = \pm 1, \quad c_1 = \pm c_2 = 2^{-1/2} \quad \text{II G 39}$$

$$\frac{c_2}{c_3} = \frac{H_{\alpha, \text{m}}^t}{-1/2 \cdot 1/3 \cdot \sqrt{2} H_{\alpha\alpha}^s \pm 1/2 \cdot \sqrt{(1/3 \cdot \sqrt{2} H_{\alpha\alpha}^s)^2 + 4 H_{\alpha, \text{m}}^t}} \quad \text{II G 40}$$

Dit kan met enig rekenen herleid worden tot:

$$c_2 = 2^{-1/2} \cdot \left( 1 + \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{2^{3/2} \cdot 3 H_{\alpha, \text{m}}^e} + \dots \right) \cong 2^{-1/2}, \quad c_3 = 2^{-1/2} \cdot \left( 1 - \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{2^{3/2} \cdot 3 H_{\alpha, \text{m}}^e} + \dots \right) \cong 2^{-1/2} \quad \text{II G 41}$$

$$c_1 = 2^{-1/2} \cdot \left( 1 - \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{2^{3/2} \cdot 3 H_{\alpha, \text{m}}^e} + \dots \right) \cong 2^{-1/2}, \quad c_2 = 2^{-1/2} \cdot \left( 1 + \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{2^{3/2} \cdot 3 H_{\alpha, \text{m}}^e} + \dots \right) \cong 2^{-1/2} \quad \text{II G 42}$$

Aangezien  $\frac{H_{\alpha\alpha}^s}{2^{3/2} \cdot 3 H_{\alpha, \text{m}}^e}$  zeer klein is, is de gebruikte benadering in eerste instantie exact (zie vergelijking II G 4) (51).

Verstaan we onder de grootheden  $y_\alpha, x_\beta$  enz. de matrix-elementen  $\langle \varphi_\alpha | y | \varphi_\alpha \rangle, \langle \varphi_\beta | x | \varphi_\beta \rangle$ , dan vinden we voor deze grootheden (zie figuur II G 1):

$$y_\alpha = y_\delta = 0, \quad y_\beta = y_\gamma = -y_\eta = -y_\zeta = -1/2 \cdot \sqrt{3} R \quad \text{II G 43}$$

$$x_\alpha = -x_\delta = -R, \quad x_\beta = x_\gamma = -x_\zeta = -x_\eta = -1/2 \cdot R$$

Uit de definitie van de M. O. 's  $\varphi_i$  als functie van de  $\varphi^s$  (zie vergelijking II G 4) volgt:

$$\langle \varphi_i | y | \varphi_j \rangle = y_{i,j}^{(0)} = -y_{j,i}^{(0)} = -2^{-1/2} R, \quad y_{i,i}^{(0)} = -y_{i,i}^{(0)} = -2^{-1/2} R \quad \text{II G 44}$$

$$\langle \phi_3 | x | \phi_3 \rangle = x_{3,3}^{(0)} = x_{1,4}^{(0)} = -2^{-1} \cdot R, \quad x_{1,3}^{(0)} = x_{3,6}^{(0)} = -2^{-1/2} \cdot R \quad \text{II G 44}$$

De overige matrix-elementen  $x_{ij}^{(0)}$  en  $y_{ij}^{(0)}$  zijn identiek nul.

Met behulp van vergelijking II G 6, II G 30 en II G 44 vinden we voor de matrix-elementen,  $r_{ij} = \langle \chi_i^{(0)} | r | \chi_j^{(0)} \rangle$ :

$$r_{3,4} = r_{3,4}^{(0)} + d_{0,3} r_{0,4}^{(0)}, \quad r_{1,5} = r_{1,5}^{(0)} + \sum_{ij} r_{ij}^{(0)}, \quad r_{2,4} = r_{2,4}^{(0)}, \quad r_{2,5} = r_{2,5}^{(0)} + d_{1,5} r_{1,5}^{(0)}; \\ r_{3,4}^{(0)} = 2^{-1} \cdot R \cdot \sqrt{y}, \quad \text{enz.} \quad \text{II G 45}$$

De golf functies, gedefinieerd door vergelijking II G 12 krijgen voor ortho-para richtende substituenten de volgende gedaante:

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \psi_0 = (\chi_1^{(0)})^2 (\chi_2^{(0)})^2 (\chi_3^{(0)})^2 (A_s^0 \chi_s^{(0)} + A_{1,5}^0 \chi_1^{(0)}) (\chi_5^{(0)}) \\ \psi_1 &= (\chi_1^{(0)})^2 (\chi_2^{(0)})^2 (\chi_3^{(0)})^2 (\chi_4^{(0)}) (A_s^1 \chi_s^{(0)} + A_{1,5}^1 \chi_1^{(0)}) (\chi_5^{(0)}) \\ \psi_{\text{II}} &= (\chi_1^{(0)})^2 (\chi_2^{(0)})^2 (\chi_3^{(0)})^2 (\chi_5^{(0)}) (A_s^{\text{II}} \chi_s^{(0)} + A_{1,5}^{\text{II}} \chi_1^{(0)}) (\chi_5^{(0)}) \\ \psi_{\text{III}} &= (\chi_1^{(0)})^2 (\chi_2^{(0)})^2 (\chi_3^{(0)})^2 (\chi_4^{(0)}) (A_s^{\text{III}} \chi_s^{(0)} + A_{1,5}^{\text{III}} \chi_1^{(0)}) (\chi_5^{(0)}) \\ \psi_{\text{IV}} &= (\chi_1^{(0)})^2 (\chi_2^{(0)})^2 (\chi_3^{(0)})^2 (\chi_5^{(0)}) (A_s^{\text{IV}} \chi_s^{(0)} + A_{1,5}^{\text{IV}} \chi_1^{(0)}) (\chi_5^{(0)}) \end{aligned} \quad \text{II G 46}$$

In deze uitdrukkingen moet gesommeerd worden over de toegestane waarden voor  $i$ . Hieruit volgt (zie vergelijking II G 7 a) en II G 9):

$$A_s^0 = A_s^{\text{II}} = A_s^{\text{IV}} = A, \quad A_s^1 = A_s^{\text{III}} = A^1, \quad A > A^1 \quad \text{II G 47}$$

Uit vergelijking II G 46 en II G 45 volgt:

$$r_{0,1} = \langle \psi_0 | r | \psi_1 \rangle = 2^{1/2} \cdot r_{3,4} (AA^1 + \dots) = 2^{1/2} AA^1 r_{3,4} \\ r_{0,\text{II}} = 2^{1/2} AA^1 r_{1,5}, \quad r_{0,\text{III}} = 2^{1/2} A^1 r_{1,4}, \quad r_{0,\text{IV}} = 2^{1/2} A^1 r_{1,5} \quad \text{II G 48}$$

De absorptieovergangen worden bepaald door de overgangsmomenten

$$P_{ab} = -er_{ab}, \quad P_{ac} = -er_{ac}, \quad P_{ba} = -er_{ab}, \quad P_{ca} = -er_{ac}, \quad \text{II G 49}$$

Uit vergelijking II G 49, II G 48, II G 47, II G 31, II G 17 en II G 6 volgt:

$$\begin{aligned} r_{ab} &= -A(A-A') \frac{R}{2} \sqrt{y} = -|r_{ab}| \sqrt{y} \\ r_{ca} &= +A(A-A') \frac{R}{2} \sqrt{x} = +|r_{ca}| \sqrt{x} \\ r_{ba} &= +A(A+A') \frac{R}{2} \sqrt{y} = +|r_{ba}| \sqrt{y} \\ r_{ca} &= -A(A+A') \frac{R}{2} \sqrt{x} = -|r_{ca}| \sqrt{x} \end{aligned} \quad \text{II G 50}$$

$$A(A+A') \cong 2$$

Gemakshalve zullen we nu de grootheid C invoeren, welke we als volgt definiëren:

$$C = \frac{1}{2} \cdot A(A-A') \quad \text{II G 51}$$

De grootheid C is een functie van de coëfficiënten  $A'_s$  en  $A_s$ , zie vergelijking II G 47, welke door de normeringsvoorwaarde, vergelijking II G 9, vastgelegd zijn als functie van de coëfficiënten  $A_{is}$ . De waarden van  $A'_s$  en  $A_s$  zijn verschillend, omdat in vergelijking II G 46, de sommatie over i niet dezelfde is. In de grondtoestand, beschreven door  $\psi_0$ , zijn de M.O.'s  $\chi_1^{(m)}$ ,  $\chi_2^{(m)}$  en  $\chi_3^{(m)}$  bezet door de  $\pi_0$  electronen. Voor de  $\pi_1$  electronen zijn alleen de M.O.'s  $\chi_1^{(m)}$  en  $\chi_2^{(m)}$  beschikbaar. In de aangeslagen toestanden is een van de M.O.'s  $\chi_2^{(m)}$  of  $\chi_3^{(m)}$  vrij gekomen, zodat deze nu in principe beschikbaar zijn voor het  $\pi_1$ -electron. De ladingsverschuiving van de substituent zal dus in de aangeslagen toestanden groter zijn dan in de grondtoestand (dit moge onder meer blijken uit vergelijking II G 61). Dit is ook de reden dat de overgangsmomenten  $P_{ab}$  en  $P_{ca}$  bestaan.

Uit vergelijking II G 50 blijkt dat de overgangsmomenten  $P_{ab}$  en  $P_{ca}$  in eerste benadering onafhankelijk zijn van  $H_{\alpha\alpha}^*$ , dus onafhankelijk van het inductief effect. Dit is reeds door Sklar (77) op grond van experimentele gegevens aangenomen.

Het overgangsmoment  $\mathbf{P}_{bc} = -e\mathbf{r}_{bc}$  wordt volgens vergelijking II G 17 bepaald door:

$$\mathbf{r}_{b,c,1} = 2^{-1} \langle \psi_1 \pm \psi_\alpha | \mathbf{r} | \psi_\alpha \pm \psi_m \rangle = \mathbf{r}_{1,\alpha} \pm \mathbf{r}_{1,m} \pm \mathbf{r}_{\alpha,\alpha} \pm \mathbf{r}_{\alpha,m} \quad \text{II G 52}$$

Uit vergelijking II G 48, II G 47, II G 31, II G 17 en II G 6 volgt:

$$\mathbf{r}_{bc} = -2^{-1} \left( (A')^2 \pm AA' \pm AA' \pm A^2 \right) \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{2\beta} \frac{R}{2} \mathbf{v}_y \quad \text{II G 53}$$

Hieruit blijkt dat slechts  $\mathbf{r}_{b,c_1}$  (zie vergelijking II G 17) niet verwaarloosbaar klein is.

$$\mathbf{r}_{b,c_1} = -\frac{H_{\alpha\alpha}^s}{2\beta} \frac{R}{2} \mathbf{v}_y, (A'^2 + AA' + AA' + A^2 \cong 4) \quad \text{II G 54}$$

We bepalen nu het dipoolmoment vande grondtoestand en de aangeslagen toestanden. In het algemeen kunnen we stellen:

$$\mathbf{P}_{00} = \mathbf{P}_{00}^\sigma + \mathbf{P}_{00}^\pi + \mathbf{P}_{00}^{\pi r} \quad \text{II G 55}$$

- 1)  $\mathbf{P}_{00}^\sigma$  is het dipoolmoment tengevolge van de polarisatie van de  $\sigma$  binding tussen de substituent en de benzeenring. Dit moment is gelijk aan dat van de aliphatische verbindingen en is voor de grondtoestand en de eerste aangeslagen toestanden van het S-benzeen constant.
- 2)  $\mathbf{P}_{00}^\pi$  is het dipoolmoment tengevolge van de polarisatie van de  $\pi$ -electronen;  $\mathbf{P}_{00}^{\pi r}$  heeft dezelfde richting als  $\mathbf{P}_{00}^\sigma$ .
- 3)  $\mathbf{P}_{00}^{\pi r}$  is het dipoolmoment tengevolge van de ladingsverschuiving uit de ring naar de substituent of omgekeerd; bij ortho-para-richtende substituenten is  $\mathbf{P}_{00}^{\pi r}$  tegengesteld gericht aan beide vorige momenten.

Uit vergelijking II G 46, II G 45 en II G 31 volgt:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{00}^{\pi r} &= \langle (\chi_1^{(0)})^2 (\chi_2^{(0)})^2 (\chi_3^{(0)})^2 | \mathbf{P}_{00} | (\chi_1^{(0)})^2 (\chi_2^{(0)})^2 (\chi_3^{(0)})^2 \rangle = -2e(\mathbf{r}_{11} + \mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_{13}) = \\ &= -2e(2d_{31} \mathbf{r}_{31}^{(0)} + 2d_{12} \mathbf{r}_{12}^{(0)} + d_{23} \mathbf{r}_{23}^{(0)}) = +e \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{3\beta} \frac{R}{2} \mathbf{v}_x \end{aligned} \quad \text{II G 56}$$

(de totale ladingsdichtheid in iedere M.O. is  $-2e$ ; het dipoolmoment van de eenwaardige positieve koolstofatomen ten opzichte van de oorsprong is nul).

Voor de geïnduceerde momenten van de aangeslagen toestanden vinden we met de vergelijkingen II G 46, II G 31 en II G 17.

$$P_{b,b}^{rr} = P_{b,b}^{rr} = P_{c,c}^{rr} = P_{c,c}^{rr} = -2'e(4r_{11} + 3r_{22} + 3r_{33} + r_{44} + r_{55}) = \quad \text{II G 57}$$

$$+ e \frac{H_{\alpha\alpha}^s}{\beta} \frac{R}{2} \downarrow_x$$

Alle  $P_{b,b}^{rr}$  zijn dus positief (product van lading en de afstand ten opzichte van de oorsprong is positief). Het resonantiemoment

$P_{oo}^{rr}$  wordt bepaald door de uitdrukking:

$$+ 2e(R + r_{c,s})(-\downarrow_x) + \langle A_s^o \chi_s^{(o)} + A_{i_s}^o \chi_{i_s}^{(o)} | P_{op} | A_s^o \chi_s^{(o)} + A_{i_s}^o \chi_{i_s}^{(o)} \rangle \quad \text{II G 58}$$

(zowel in  $\chi_s$  als in  $\chi_{i_s}^{(o)}$  is de totale ladingsdichtheid  $-e$ ; de ladingsdichtheid op de substituent zonder 2  $\pi_s$ -electronen is  $+2e$ )

$$P_{oo}^{rr} = -e(1 - A^2)(R + r_{c,s})\downarrow_x \quad \text{II G 59}$$

Op dezelfde wijze bepalen we de resonantiemomenten van de aangeslagen toestanden (zie vergelijking II G 46 en II G 17). Hiervoor vinden we:

$$P_{b,b}^{rr} = P_{b,b}^{rr} = 2'(P_{i,l}^{rr} + P_{iv,iv}^{rr}) = -e(R + r_{c,s})(1 - \frac{1}{2}(A^2 + A'^2))\downarrow_x \quad \text{II G 60}$$

$$P_{c,c}^{rr} = P_{c,c}^{rr} = 2'(P_{m,n}^{rr} + P_{m,m}^{rr}) = -e(R + r_{c,s})(1 - \frac{1}{2}(A^2 + A'^2))\downarrow_x$$

We zien hieruit dat het resonantiemoment tegensteld gericht is aan het geïnduceerde moment;  $A, A' < 1$ . Uit vergelijking II G 60 en II G 59 volgt:

$$P_{bb}^{rr} - P_{oo}^{rr} = P_{cc}^{rr} - P_{oo}^{rr} = -\frac{e}{2}(R + r_{c,s})(A^2 - A'^2)\downarrow_x = \quad \text{II G 61}$$

$$= -\frac{e}{2} R' (A + A')(A - A') \sqrt{x} = -2eCR'$$

II G 61

$$R + r_{c,x} = R', \quad (A + A')(A - A') \cong 2A(A - A') = 4C$$

Uit vergelijking II G 55, II G 56, II G 57, II G 61, en uit II G 55, 1 volgt:

$$P_{bb} - P_{oo} = P_{bb}^{\pi} - P_{oo}^{\pi} = e \left( \frac{H_{\alpha\alpha}^{\beta}}{3\beta} \frac{R}{2} - 2CR' \right) \sqrt{x}$$

II G 62

We bekijken nu de toestand waarbij electronen van de benring verhuizen naar de substituent. We zullen hierbij de Coulomb-storing verwaarlozen. Dit zal aan het kwalitatieve karakter van deze beschouwing geen afbreuk doen. De metarichtende substituenten hebben onafhankelijke resonantiestructuren. In noeverre het langgolvlige absorptiegebied van  $C_6H_5-S$  dan bepaald wordt door een gestoorde overgang in benzeen of door een nieuwe absorptie overgang is nog niet duidelijk en zal mede bepaald worden door de aard van de metarichtende substituent (67). Een quantitative beschrijving is in onze benadering dan ook zinloos en onmogelijk.

De M. O. voor de  $\pi_s$  electronen zijn de  $\chi_s^{(0)}$ , de M. O. 's voor de ringelectronen zijn de  $\chi_i$ ; zie vergelijking II G 7 b).

Zonder de coëfficiënten  $A_1$  en  $A_6$  te berekenen, kunnen we stellen dat:

$$A_1 > A_3 > A_5 > A_6; \quad A_{5o} < A_{5s} < A_{6s} < A_{6o}$$

II G 63

$$A_2 = A_4 = 1 \quad A_{52} = A_{62} = 0 \quad (\text{zie vergelijking II G 10})$$

Hieruit is op dezelfde wijze, als voor de ortho-para-richtende substituenten af te leiden dat nu geldt:

$$r_{ob} = + |r_{ob}| \sqrt{y} \quad , \quad r_{ob_1} = + |r_{ob_1}| \sqrt{y}$$

$$r_{oc} = + |r_{oc}| \sqrt{x} \quad , \quad r_{oc_1} = + |r_{oc_1}| \sqrt{x}$$

II G 64

$$P_{bb} - P_{oo} = P_{bb}^{\pi r} - P_{oo}^{\pi r} = P_{cc}^{\pi r} - P_{oo}^{\pi r} = + |P^{\pi r}| \sqrt{x}$$

Tenslotte moeten we nu nog de reële waarden van de magnetische overgangsmomenten berekenen, hetgeen in principe op dezelfde wijze zal moeten gebeuren als wij hebben gedaan in II F. Het is in ieder geval duidelijk dat deze berekeningen hier vrij ingewikkeld en tijdrovend zullen zijn. We zullen daarom volstaan met de volgende benadering :

$$M_{ab} = -\frac{\hbar}{2c} |\dot{p}_{ab}| = \frac{\hbar\omega_{ab}}{2c} p_{ab} \quad \text{II G 65}$$

In deze benadering zijn slechts de magnetische overgangsmomenten  $M_{ab}$ ,  $M_{ab_1}$  en  $M_{c,b}$  niet nul (zie vergelijking II G 50, II G 51 en II G 54).

$$\begin{aligned} M_{ab} &= \frac{\hbar\omega_{ab}}{2c} eCR \\ M_{ab_1} &= -\frac{\hbar\omega_{ab_1}}{2c} eR \\ M_{c,b} &= \frac{\hbar\omega_{c,b}}{2c} \frac{eR}{2} \frac{H_{\alpha\alpha}'}{2\beta} \end{aligned} \quad \text{II G 66}$$

Alhoewel het niet eenvoudig zal zijn om in te zien in hoeverre vergelijking II G 65 een goede benadering is, menen wij toch deze op de volgende wijze aanvaardbaar te kunnen maken. De juiste uitdrukking voor het magnetisch overgangsmoment wordt gegeven door:

$$m_{ab} = \frac{i}{2c} \langle \varphi_a | [r, eV] | \varphi_b \rangle, \quad \text{II G 67}$$

waarvoor we kunnen schrijven:

$$m_{ab} = \frac{i}{2c} \left( \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} [r(\varphi), eV(\varphi)] d\varphi \right)_{ab} \quad \text{II G 68}$$

Hierbij is  $\varphi$  de hoek om de z-as in het x-y vlak; zie fig. II G 1. Uit de symmetrie-beschouwingen is gebleken, dat  $m_{ab}$  langs de z-as is gericht.

$$m_{ab} = m_{ab} \downarrow_z \quad \text{II G 69}$$

We nemen nu aan dat  $r(\varphi)$  gelijk is aan  $R(\varphi)$ , waarbij  $|R(\varphi)| = R$ , met andere woorden, we veronderstellen dat de electronen zich precies langs de omtrek van het molecuul bewegen. Bij dit beeld mogen we dan ook veronderstellen dat  $R(\varphi)$  en  $eV(\varphi)$  steeds loodrecht op elkaar staan. Voor vergelijking II G 68 vinden we dan (zie II G 69):

$$m_{ab} = \frac{R}{2c} \left( \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} eV(\varphi) d\varphi \right)_{ab} \quad \text{II G 70}$$



De integraal  $\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\nu(\varphi)} d\varphi$  komt nu overeen met de resulterende ladingsverplaatsing bij de overgang  $a \rightarrow b$ , zodat we dan mogen stellen:

$$\left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\nu(\varphi)} d\varphi \right)_{ab} = (e\nu)_{ab} = \dot{P}_{ab} = i\omega_{ab} P_{ab} \quad \text{II G 71}$$

Dit is in overeenstemming met het bestaan van een resulterend overgangsmoment  $P_{ab}$ , dat een gevolg is van de door de substituent bij deze overgang geïnduceerde ladingsverschuiving in de ring. Uit vergelijking II G 70 en II G 71 volgt dan vergelijking II G 65.

Voor een benaderde berekening van  $\tau_b$ , gedefinieerd door vergelijking II G 25 a) -  $q_b^* = \tau_b \mathcal{H}$  -, maken we gebruik van de volgende experimenteel bepaalde grootheden (84, 85, 55, 56, 61, 51, 51\*)

S	$f_b$	$\sigma_b$ , in $\text{cm}^{-1}$	$ r_c $	$H_{\alpha\alpha}^s/\beta^*$
NH <sub>2</sub>	0,03	34034	1,5	0
OH <sub>2</sub>	0,02	36350	1,4	0
Cl	0,003	37052	1,7	0,25 $\infty$ 0,80

II G 72

$$f_b = \frac{2m\omega_{b1}}{3\hbar} (C|R|)^2, \quad \omega_{b1} = 2\pi\nu_{b1} = 2\pi c\sigma_b, \quad |R| = 1,39 \quad \text{II G 73}$$

De oscillatorsterkte  $f$  is hierbij berekend uit de experimenteel bepaalde moleculaire extinctie-coëfficiënt. De van de brekingsindex van de oplossing afhankelijke evenredigheidsfactor tussen beide grootheden is bij deze berekeningen om praktische redenen gelijkgesteld aan 1. Deze noodzakelijke aanname (56, 31a, 18, 60a) is theoretisch aanvaardbaar te maken door het verband tussen  $f$  en  $\epsilon_m$ , de moleculaire extinctie-coëfficiënt, te beschrijven op basis van het werkende veld volgens Onsager-Böttcher. Bij deze afleiding kan men grotendeels de berekeningen van Schuyer (75a) voor de correctie van de klassieke betrekking tussen  $\epsilon_m$  en de brekingsindex volgen.

De waarde van  $\tau_b$  bij de Na-D lijn wordt gegeven door:

S	$\tau_b$
NH <sub>2</sub>	$0,11  R'  \cdot 10^{-33} = 0,32 \cdot 10^{-33}$
OH <sub>2</sub>	$0,052  R'  \cdot 10^{-33} = 0,14 \cdot 10^{-33}$
Cl	$(0,0028  R'  - 0,15 (H_{\alpha\alpha}^s/\beta)) 10^{-33} = (0,0086 - 0,0375 \infty 0,12) 10^{-33}$

I G 74

Verstaan we onder  $\Delta[\Omega]_{S}^{N_0-D}$ , de anomale bijdrage van de substituent tot de moleculaire draaiing (zie vergelijking II G 27), dan vinden we hiervoor:

$$\Delta[\Omega]_{C_6H_5-S}^{N_0-D} = \frac{4\pi^2 N_0}{\lambda_{vac}} \tau_0 = 4,0368 \cdot 10^{19} \cdot \tau_0,$$

S	$\Delta[\Omega]_{C_6H_5-S}^{N_0-D}$	II G 75
NH <sub>2</sub>	$1,28 \cdot 10^{-4}$	
OH	$0,565 \cdot 10^{-4}$	
CL	$(0,035 - 0,151 \text{ en } 0,484) \cdot 10^{-4} = -(0,12 \text{ en } 0,45) \cdot 10^{-4}$	

Uit de experimentele gegevens volgt (27, 30, 47):

S	$\Delta[\Omega]_{C_6H_5-S}^{N_0-D}$	II G 76
NH <sub>2</sub>	$0,2[\Omega]_m \cong 1,5 \cdot 10^{-4}$	
OH	$0,05[\Omega]_m \cong 0,3 \cdot 10^{-4}$	
CL	$-0,02[\Omega]_m \cong -0,13 \cdot 10^{-4}$	

## DEEL II LITERATUUR

- |     |   |  |
|-----|---|--|
| 1.  | Airy, C.  | Phil. Mag. 28, 469, 1846.  |
| 2.  | Becquerel, H.                                   | C. R. 80, 1875; 88, 334, 1879;<br>125, 679, 1897; 127, 647, 1898<br>128, 145, 1899.                  |
| 3.  | Becquerel, J.                                   | Le Radium, 5, 12, 1908.  |
| 4.  | Becquerel, J.                                   | Zs. f. Phys. 52, 678, 1929; 58, 205, 1929.   |
| 5.  | Becquerel, J.,<br>Haas, W. de                   | Zs. f. Phys. 52, 342, 1929; 57, 11, 1929.  |
| 6.  | Becquerel, J.,<br>Haas, W. de<br>Kramers, H. A. | Comm. Leiden, no. 191c, 193a, 204a.<br><br>Comm. Leiden, 204b.<br>Coll. Scient. Papers, A'dam, 1956. |
| 7.  | Becquerel, J.<br>Kramers, H. A.                 | Proc. A'dam Acad. 32, 1176, 1190, 1929.  |
| 8.  | Becquerel, J.,<br>Haas, W. de<br>Kramers, H. A. | Proc. A'dam Acad. 32, 1206, 1929.  |
| 9.  | Bloch, F.                                       | Zs. f. Phys. 52, 555, 1928; 53, 216, 1929;<br>59, 208, 1930.   |
| 10. | Bayliss, N. S.                                  | J. Chem. Phys. 16, 287, 1948.  |
| 11. | Born, M. en<br>Jordan, P.                       | Elementaire Quantenmechanik, Berlin,<br>1930.  |
| 11a | Böttcher, C. J. F.,                             | Theory of Electric Polarisation, A'dam<br>1952   |
| 12. | Brace, N.                                       | Phil. Mag. 1, 464, 1901.   |
| 13. | Darmois, M. E.                                  | Ann. Chim. Phys. 22; 247, 495, 589, 1911.  |
| 14. | Darwin, C. G.                                   | Proc. Roy. Soc. A 112, 314, 1926.  |
| 15. | Darwin, C. G. en<br>Watson, R. S.               | Proc. Roy. Soc. A 114, 474, 1927.  |
| 16. | Disch, J.                                       | Zs. f. Phys. 17, 98, 1923.   |
| 17. | Dorfman, J.                                     | Ann. Phys. 12, 1153, 1903.   |
| 18. | Henry, V. en<br>Pickett, L. W.                  | J. Chem. Phys. 7, 439, 1939.   |
| 19. | Drude, P.                                       | Lehrbuch der Optik, 1900.  |
| 20. | Faraday, M.                                     | Phil. Mag. 28, 194, 1846.  |
| 21. | Frenkel, J.                                     | Zs. f. Phys. 36, 215, 1926.  |
| 22. | Gabiano, P.                                     | Ann. Phys. 20; 68, 130, 1933, 10 <sup>e</sup> serie<br>C. R. 232, 2067, 1951.                        |

23. Goepfert-Mayer, M. en Sklar, A. L. J.Chem. Phys. 6, 645, 1938.
24. Haandel, J. van den Dissertatie, Leiden 1940.
25. Heisenberg, W. Zs.f. Phys. 39, 499, 1926.
26. Heisenberg, W. en Jordan P. Zs.f. Phys. 37, 263, 1926.
27. Henrich, F. Theorien Org. Chemie, Braunschweig, 1924.
28. Herzfeld, K. F. Ann. Phys. 69, 369, 1922.
29. Herzfeld, K. F. Chem. Rev. 41, 233, 1947.
30. Kaufmann, H. Valenzlehre, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Chemischer Konstitution, Stuttgart, 1920. Ann. Physik. 64, 566, 1921.
31. Kirn, M.
- 31a Klevens, H. B. en Platt, J. R. Chem. Rev. 41, 470, 1947.
32. Kramers, H. A. Proc. A'dam Acad. 32, 1176, 1929. Coll. Scient. Papers, A'dam, 1956.
33. Kramers, H. A. Quantentheorie des Electrons und der Strahlung, Leipzig, 1938.
34. Kramers, H. A. en Heisenberg, W. Zs. f. Phys. 31, 681, 1925.
35. Kronig, R. de L. Zs. f. Phys. 45; 458, 508, 1927.
36. Kronig, R. de L. en Penney, W. G. Proc. Roy. Soc. A 130, 499, 1931.
37. Kuhn, W. J. Chem. Phys. 16, 840, 1948.
38. Ladenburg, R. Zs. f. Phys. 34, 898, 1925; 46, 168, 1927.
39. Landolt Bornstein Tabellen Zahlenwerte und Funktionen, Berlijn, 1951.
40. Larmor, M. Ether and Matter, 1900.
41. Lorentz, H. A. Coll. Papers, Vol. III, 12. Vol. VII, 35
42. Lowry, T. M. Optical Rotary Power, Londen, 1935.
43. Lowry, T. M. J. Chem. Soc. 103; 1062, 1322; 1913. 105; 81; 1914.
44. Lowry, T. M. en Allsop. J. Chem. Soc. 1617, 1932.
45. Lowry, T. M. en Dickson, P. J. Chem. Soc. 103; 1067, 1913.
46. Lowry, T. M., Pickard, H. en Kenyon, J. J. Chem. Soc. 105; 94, 1914.
47. Malleman, R. de Tables Const. Donnés Numer., 3, Parijs 1951.
48. Malleman, R. de C. R. 181, II, 1139, 1925. J. Phys. Rad. 7, 295, 1926.

49. Malleman, R. de en Suhner, F. C. R. 232, 2067, 1951.
50. Malleman, R. de, Suhner F. en Grange, J. C. R. 239; 279, 571, 1954.
51. Matsen, F. A. J. Am. Chem. Soc. 72, 5243, 1952.
52. Morgenau, H. en Murphy, G. M. Mathematics of Physics and Chem. 2 ed. New York, 1956.
53. Mulliken, R. S. J. Chem. Phys. 7; 144, 121, 339, 353, 1939.
54. Mulliken, R. S. en Placzek, B. Phys. Rev. 43, 279, 1933.
55. Mulliken, R. S., Rieke, C. A., Orloff, O. and Orloff, H. J. Chem. Phys. 17; 510, 1248, 1949.
56. Mulliken, R. S. en Rieke, C. A. Rep. Progr. Physics XIII, 231, 1941.
57. Parr, R. G. en Crawford, B. L. J. Chem. Phys. 16, 1049, 1948.
58. Pauling, L. en Wison, E. Introduction to Quantum Mechanics, New York, 1935.
59. Perkin, H. sr. J. Chem. Soc. 41, 330, 1882; 45; 421, 184 69, 1025, 1896; 81, 177, 292, 1902; 87, 1491, 1905; 89, 33, 849, 1906; 91, 806, 1907.
60. Pfleiderer, W. Zs. f. Phys. 39, 663, 1926.
- 60a Picket, R. W., Paddock, E. en Sackter, E. J. Am. Chem. Soc. 63, 1073, 1941.
61. Platt, J. R. J. Chem. Phys. 17, 484, 1949; 18, 1168, 1950; 19, 263, 101, 1951.
62. Platt, J. R. J. Opt. Soc. Am. 43, 252, 1953.
63. Okamoto, Y en Brown, H. C. J. Org. Chem 22, 485, 1957.
64. Richardson, S. S. J. Am. Soc. 79, 1913, 1957.
65. Righi, A. Phil. Mag. 31, 232, 454, 1916.
66. de la Rive, A. Nuovo Cimento, 3, 212, 1878.
- Traité d'Electricité I, 555, 1853.
- Phil. Mag. 40, 393, 1870.
- Ann. Chim. Phys. 15, 37, 1868.
- Chem. Rev. 41, 317, 1947.
67. Rodebush, W. H.
68. Rodger, J. W. en Watson, W. Zs. f. Phys. Chem. 19, 350, 1896.

69. Roothaan, C. C. J. en Mulliken, R. S. J. Chem. Phys. 16, 118, 1948.
70. Rosenfeld, L. Zs.f. Phys. 57, 835, 1929.
71. Rosenthal, M. E. en Murphy, G. M. Rev. Mod. Phys., 8, 317, 1936.
72. Rüdtenberg, K. en Parr, R. G. J. Chem. Phys. 19, 1268, 1951.
73. Saxon, S. en Hutner, R. A. Philips Res. Rep. 4, 81, 1949.
74. Scharf, K. Ann. Physik, 13, 377, 1932.
75. Schönrock, O. Zs.f. Phys. 46, 314, 1927; 78, 707, 1932.
- 75a Schuyer, J. Dissertatie, Leiden, 1952.
76. Simpson, W. T. J. Chem. Phys. 46, 1124, 1948.
77. Sklar, A. L. J. Chem. Phys. 7, 984, 1939.  
" " " 10, 135, 1942.
78. Sklar, A. L. en Lyddane, R. H. J. Chem. Phys. 7, 374, 1939.
79. Siertsema, L. H. Arch. Neerl. 2, 291, 1899; 6, 285, 1901.
80. Sirks, J. F. Physik.Zs. 14, 336, 1913.
81. Skinnnes, Phys. Rev. 29, 541, 1909.
82. Gorio, P. L. en Dailey, B. P. J. Am. Chem. Soc. 78, 3043, 1956.
83. Sponer, H. en Teller, E. Rev. Mod. Phys. 13, 75, 1941.
84. Sponer, H. en Wolman, J. Chem. Phys. 9, 11, 816,
85. Sponer, H. en Lowe, D. S. J. Opt. Soc. Am. 39, 840, 1949.
86. Thomson, J. J. Phil. Mag. 40, 713, 1920.
87. Waring, C. E. en Custer, J. Am. Chem. Soc. 74, 2506, 5726, 1952.
88. Verdet, E. Ann. Chim. Phys. 41, 370, 1854; 43, 37, 1858; 52, 129, 1858.
89. Verdet E. Ann. Chim. Phys. 69, 415, 1863.
90. Vleck, J. H. van Theory of Electr. Magn. Susceptibilities, Oxford, 1932.
91. Voigt, W. Magn. Electr. Optik, Leipzig, 1908.
92. Wiedemann, G. Pogg. Ann. 82, 215, 1851.
93. Wood, E. W. Phil. Mag. 10, 408, 1905; 15, 270, 1908.
94. Zener, C. Phys. Rev. 36, 396, 1945.

DEEL III  
TOELICHTINGEN

1. ...  
2. ...  
3. ...  
4. ...  
5. ...  
6. ...  
7. ...  
8. ...  
9. ...  
10. ...  
11. ...  
12. ...  
13. ...  
14. ...  
15. ...  
16. ...  
17. ...  
18. ...  
19. ...  
20. ...  
21. ...  
22. ...  
23. ...  
24. ...  
25. ...  
26. ...  
27. ...  
28. ...  
29. ...  
30. ...  
31. ...  
32. ...  
33. ...  
34. ...  
35. ...  
36. ...  
37. ...  
38. ...  
39. ...  
40. ...



### III A

#### MIDDELINGSFACTOREN

Het moleculaire coördinatenstelsel  $x, y, z$  (in het algemeen  $\alpha', \beta', \gamma'$  enz.) wordt bepaald door de eenheidsvectoren,  $\check{v}_x, \check{v}_y, \check{v}_z$ , (in het algemeen  $\check{v}_{\alpha'}, \check{v}_{\beta'}, \check{v}_{\gamma'}$  enz.). Het macroscopisch, ruimtelijk invariante coördinatenstelsel  $X, Y, Z$  (in het algemeen  $\alpha, \beta, \gamma$  enz.) wordt bepaald door de eenheidsvectoren  $\check{v}_x, \check{v}_y, \check{v}_z$  (in het algemeen  $\check{v}_\alpha, \check{v}_\beta, \check{v}_\gamma$ , enz.);

$$([\check{v}_{\alpha'}, \check{v}_{\beta'}, \check{v}_{\gamma'}]_{cycl.}) = ([\check{v}_\alpha, \check{v}_\beta, \check{v}_\gamma]_{cycl.}) = +1 \quad \text{III A 1}$$

We kunnen met behulp van een reële transformatie (rotatie), bepaald door de matrix,  $(\check{v}_{ij})$ , van het coördinatenstelsel  $x, y, z$  overgaan op het coördinatenstelsel  $X, Y, Z$ ; de omgekeerde transformatie wordt bepaald door  $(\check{v}_{ij})^{-1} = (\check{v}_{ji})$ .

$$x = \check{v}_{xx}X + \check{v}_{xy}Y + \check{v}_{xz}Z, \quad \alpha' = \sum_{\alpha} \check{v}_{\alpha'\alpha} \alpha \equiv \check{v}_{\alpha'\alpha} \alpha \quad \alpha = \alpha, \beta, \gamma \quad \text{III A 2}$$

waarbij automatisch gesommeerd moet worden over gelijke opeenvolgende symbolen.

$$X = \check{v}_{xx}x + \check{v}_{yx}y + \check{v}_{zx}z, \quad \alpha = \sum_{\alpha'} \check{v}_{\alpha'\alpha} \alpha' \equiv \alpha' \check{v}_{\alpha'\alpha}, \quad \alpha' = \alpha', \beta', \gamma'$$

De matrix-elementen  $\check{v}_{ij}$  zijn gedefinieerd door:  $\check{v}_{ij} = (\check{v}_i, \check{v}_j)$ , dus  $\check{v}_{xy} = (\check{v}_x, \check{v}_y)$  enz.

Deze matrix-elementen kunnen bepaald worden als functie van drie hoekvariabelen a, b en c (Eulerse hoeken), welke in de regel onafhankelijk van elkaar zijn:  $\sqrt{ij} = \sqrt{ij}(a,b,c)$

Voor het functioneel verband tussen  $\sqrt{ij}$  en a, b, c kunnen we verwijzen naar Morgenau en Murphy (pag. 288). Bij een willekeurige orientatie van x, y, z ten opzichte van X, Y, Z hebben de matrix-elementen  $\sqrt{ij}$  of combinaties van deze geen gedefinieerde waarde. We kunnen slechts spreken van een gemiddelde waarde,  $\overline{\sqrt{ij}}$ ,  $\overline{\sqrt{ij}^n}$  enz., waaronder we verstaan de middelwaarde bij alle mogelijke orientaties van o, x, y, z, ten opzichte van O, X, Y, Z. De hoekvariabelen a, b en c kunnen dan alle mogelijke waarden hebben tussen 0 en  $2\pi$ , resp. 0 en  $\pi$ , resp. 0 en  $2\pi$ . Dan geldt:

$$\overline{\sqrt{ij}^n} = \int_0^{2\pi} da \int_0^{2\pi} db \int_0^{2\pi} dc \cdot \sqrt{ij}^n(a,b,c) / \int_0^{2\pi} da \int_0^{2\pi} db \int_0^{2\pi} dc \quad \text{III A 3}$$

- I. De hoeken a, b en c zijn onafhankelijk van elkaar. Het moleculaire coördinatenstelsel x, y, z is onafhankelijk van X, Y, Z en is eenduidig bepaald en vastgelegd door de geometrische structuur van het molecuul. Met enig rekenwerk kunnen we uit vergelijking III A 3 de volgende betrekking afleiden:

$$\overline{\sqrt{xx}^1} = \overline{\sqrt{yy}^1} = \overline{\sqrt{zz}^1} = 1/3, \quad \overline{\sqrt{xy}^1} = \overline{\sqrt{yx}^1} = \dots = 0 \quad \text{III A 4}$$

of in het algemeen:

$$\begin{aligned} \text{a) } \overline{\sqrt{\alpha\alpha'} \cdot \sqrt{\beta\beta'}} &= 1/3 (\alpha\beta)(\alpha'\beta'), \quad (\alpha\beta) = (\sqrt{\alpha} \cdot \sqrt{\beta}) = 1, \quad (\alpha = \beta) \\ &= 0, \quad \alpha' \neq \beta \\ \overline{\sqrt{xx} \cdot \sqrt{yy} \cdot \sqrt{zz}} &= -\overline{\sqrt{xy} \cdot \sqrt{yx} \cdot \sqrt{zz}} = \dots = 1/6 \end{aligned} \quad \text{III A 5}$$

of in het algemeen:

$$\begin{aligned} \text{a) } \overline{\sqrt{\alpha\alpha'} \cdot \sqrt{\beta\beta'} \cdot \sqrt{\gamma\gamma'}} &= 1/6 [\alpha\beta\gamma][\alpha'\beta'\gamma'], \quad [\alpha\beta\gamma] = ([\sqrt{\alpha}\sqrt{\beta}][\sqrt{\gamma}]) = 0, \quad \alpha = \beta, \gamma = \text{cycl.} \\ &= -1, \quad \alpha = y, \beta = x, \gamma = z \text{ (cycl.)} \\ &= +1, \quad \alpha = x, \beta = y, \gamma = z \text{ (cycl.)} \end{aligned}$$

- II. De hoeken a, b en c zijn niet onafhankelijk van elkaar. Het moleculaire coördinatenstelsel is niet volledig vastgelegd door de geometrische structuur van het molecuul, in zekere mate dus onbepaald, en daarom gedeeltelijk te definiëren als functie van X, Y en Z. Dit is het geval bij rotatie-symmetrische systemen, - minimaal een drietallige draaiingsas -, waarin enkel de rotatie-symmetrie-as, welke we de z-as noemen, en het hierop loodrecht staande vlak, dat dan automatisch het x-y vlak is, eenduidig bepaald zijn. Als x-as definiëren we de projectie van

de X-as op het x-y vlak, waardoor tevens de y-as is vastgelegd. Uit deze definitie van de x en y-as volgt:  $\sqrt{y_x}(a, b, c) = 0$ , hetgeen tot de volgende betrekking tussen a, b en c leidt:

$$-\cos a \cdot \sin c - \sin a \cdot \cos b \cdot \cos c = 0, \quad \text{tg } c = -\cos b \cdot \text{tg } a. \quad \text{III A 6}$$

De matrix-elementen  $\sqrt{ij}$  kunnen we nu definiëren als functie van de twee onafhankelijke hoekvariabelen a en b, waarbij  $\sqrt{z_z} = \cos b$ ;  $\sqrt{ij} = \sqrt{ij}(a, b)$ . Met behulp van vergelijking III A 3 vinden we nu:

$$\begin{aligned} \overline{\sqrt{xx}} &= 2/3 & \overline{\sqrt{yy}} &= 1/2 & \overline{\sqrt{xy}} &= 1/6 & \text{III A 7} \\ \overline{\sqrt{xx} \cdot \sqrt{yy} \cdot \sqrt{z_z}} &= 1/3 & \left( = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 b \sin b \cdot db \right) \end{aligned}$$

III. De hoeken a, b en c zijn identiek nul. Dit is het geval bij bolsymmetrische systemen welke een oneindige richtings-ontaarding hebben. Het moleculaire (atomaire) coördinatenstelsel is volledig onbepaald en vrij te kiezen. We mogen dan stellen dat dit geheel is vastgelegd door het macroscopische coördinatenstelsel;  $x, y, z \equiv X, Y, Z$

Voor zover we nog kunnen spreken van middelwaarden zijn deze bepaald door de betrekking;

$$\overline{\sqrt{ij}} = \overline{\sqrt{ji}} = (ij), \quad \text{enz.} \quad \text{III A 8}$$

#### LITERATUUR

Born, M.,  
Morgenau, H. and  
Murphy, G. M.

Optik, Berlijn 1933

Mathematics of Physics and Chem.,  
2 ed. New York, 1956.

III B

STORINGSREKENING VOOR ONTAARDE  
SYSTEMEN (1<sup>e</sup> benadering)

$$H_{op} = H_{op}^{(0)} + \lambda H_{op}^{(1)} + \lambda^2 H_{op}^{(2)} + \dots \quad \text{III B 1}$$

$$H_{op}^{(n)} \varphi_k^{(n)} = E_k^{(n)} \sum_{l=1}^m d_{kl} \varphi_{kl}^{(n)} \quad \text{III B 2}$$

Het energieniveau  $E_k^{(0)}$  is m-voudig ontaard. We zoeken de oplossing van de vergelijking,

$$(H_{op} - E_k) \varphi_k = 0 \quad \text{III B 3}$$

Daartoe stellen we:

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad \text{III B 4}$$

$$\varphi_k = \varphi_k^{(0)} + \lambda \varphi_k^{(1)} + \lambda^2 \varphi_k^{(2)} + \dots; \quad \varphi_k^{(n)} = \sum_{l=1}^m d_{kl} \varphi_{kl}^{(n)} \quad \text{III B 5}$$

We krijgen nu:

$$(H_{op} - E_k) \varphi_k \equiv \left( \sum_n \lambda^n (H_{op}^{(n)} - E_k^{(n)}) \right) \left( \sum_n \lambda^n \varphi_k^{(n)} \right) = 0 \quad \text{III B 6}$$

hetgeen leidt tot de volgende vergelijkingen, welke successievelijk opgelost kunnen worden.

$$(H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)}) \varphi_k^{(0)} = 0 \quad \text{III B 7}$$

$$(H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)}) \varphi_k^{(1)} = - (H_{op}^{(1)} - E_k^{(1)}) \varphi_k^{(0)} \quad \text{III B 8}$$

$$(H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)}) \varphi_k^{(2)} = - (H_{op}^{(1)} - E_k^{(1)}) \varphi_k^{(1)} - (H_{op}^{(2)} - E_k^{(2)}) \varphi_k^{(0)} \quad \text{III B 9}$$

De homogene vergelijking, III B 7, komt overeen met de S. V. van het ongestoorde probleem, waarvan de oplossing bekend is. Het rechter lid van de eerste inhomogene vergelijking, vergelijking III B 8 kunnen we bepalen door beide leden te vermenigvuldigen met  $\varphi_{kl}^{(0)*}$  en te integreren over de configuratie ruimte:

$$\langle \varphi_{kl'}^{(0)} | H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)} | \varphi_k^{(0)} \rangle = - \langle \varphi_{kl'}^{(0)} | H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)} | \sum_{l'=1}^m d_{kl} \varphi_{kl'}^{(0)} \rangle \quad \text{III B 10}$$

Aangezien  $H_{op}^{(0)}$  hermitisch is, is het linker lid identiek nul:

$$\langle \varphi_{kl'}^{(0)} | H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)} | \varphi_k^{(0)} \rangle = \langle \varphi_k^{(0)} | H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)} | \varphi_{kl'}^{(0)} \rangle = \langle \varphi_k^{(0)} | E_k^{(0)} - E_k^{(0)} | \varphi_{kl'}^{(0)} \rangle = 0 \quad \text{III B 11}$$

We houden dus over:

$$\sum_{l'=1}^m d_{kl} (H_{kl;kl'}^{(0)} - E_k^{(0)} S_{kl;kl'}) = 0 \quad l' = 1, 2, 3 \dots m, S_{kl;kl'} = \langle \varphi_{kl}^{(0)} | \varphi_{kl'}^{(0)} \rangle, \text{ enz.} \quad \text{III B 12}$$

De enige niet triviale oplossing voor de  $d_{kl}$  is die, waarvoor de determinant van de coëfficiënten nul is:

$$| H_{kl;kl'}^{(0)} - E_k^{(0)} S_{kl;kl'} | = 0 \quad \text{III B 13}$$

We vinden nu  $m$  verschillende oplossingen voor  $E_k^{(0)}$  met  $m$  bijbehorende reeksen coëfficiënten  $d_{kl}$  - door de normeringsvoorwaarde  $\sum_{l=1}^m d_{kl}^2 = 1$ , zijn deze volledig bepaald -, welke we zullen noemen  $E_{k\tau}^{(0)}$  en  $d_{kl}^\tau$ . We nemen hierbij aan dat de  $\varphi_{kl}^{(0)}$  onderling orthogonaal zijn; als dit niet geldt zijn de  $d_{kl}$  toch bepaald door de normeringswaarde, welke dan echter een minder eenvoudige gedaante heeft. Nu geldt dus:

$$(H_{op}^{(0)} + H_{op}^{(1)}) \varphi_{k\tau}^{(0)} = (E_k^{(0)} + E_{k\tau}^{(0)}) \varphi_{k\tau}^{(0)}; \quad \varphi_{k\tau}^{(0)} = \sum_{l=1}^m d_{kl}^\tau \varphi_{kl}^{(0)} \quad \text{III B 14}$$

De  $\varphi_{k\tau}^{(0)}$  zijn de bij de storing in nulde orde aangepaste golf functies.

We zien hieruit dat het rechterlid van vergelijking III B 8 uitsluitend in  $m$  onafhankelijke gedeelten, zodat we ook  $m$  hierbij behorende oplossingen voor  $\varphi_k^{(1)}$  vinden, welke onafhankelijk van elkaar zijn en die we zullen aanduiden door de index  $\tau$ . In plaats van vergelijking II B 8 krijgen we:

$$(H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)}) \varphi_{k\tau}^{(0)} = - (H_{op}^{(1)} - E_{k\tau}^{(1)}) \varphi_{k\tau}^{(0)}; \tau = 1, 2, \dots, m \quad \text{III B 15}$$

Hetzelfde geldt voor de tweede inhomogene vergelijking, vergelijking III B 9, welke dus wordt:

$$(H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)}) \varphi_{k\tau}^{(2)} = - (H_{op}^{(1)} - E_{k\tau}^{(1)}) \varphi_{k\tau}^{(1)} - (H_{op}^{(2)} - E_{k\tau}^{(2)}) \varphi_{k\tau}^{(0)} \quad \text{III B 16}$$

$\varphi_{k\tau}^{(1)}$  is nu door vergelijking III B 15 bepaald tot op een additieve term na, welke een oplossing is van de homogene vergelijking. Stellen we:

$$\varphi_{k\tau}^{(1)} = (\varphi_{k\tau}^{(1)})_1 + (\varphi_{k\tau}^{(1)})_2 \quad \text{III B 17}$$

dan kunnen we  $(\varphi_{k\tau}^{(1)})_1$  bepalen uit vergelijking III B 15 door  $(\varphi_{k\tau}^{(1)})_1$  te ontwikkelen naar eigenfuncties van  $H_{op}^{(0)}$  met van  $E_k^{(0)}$  verschillende eigenwaarden:

$$(\varphi_{k\tau}^{(1)})_1 = \sum A_{k'\tau'}^{k\tau} \varphi_{k'\tau'}^{(0)} \quad \text{III B 18}$$

We substitueren dit in vergelijking III B 15, vermenigvuldigen beide leden met  $\varphi_{k''\tau''}^{(0)}$  en integreren over de configuratieruimte:

$$\sum_{k', \tau'} A_{k'\tau'}^{k\tau} \langle \varphi_{k''\tau''}^{(0)} | H_{op}^{(0)} - E_k^{(0)} | \varphi_{k\tau}^{(0)} \rangle = - \langle \varphi_{k''\tau''}^{(0)} | H_{op}^{(1)} | \varphi_{k\tau}^{(0)} \rangle + E_{k\tau}^{(1)} S_{k''\tau'', k\tau} \quad \text{III B 19}$$

Aangezien de eigenfuncties van verschillende eigenwaarden orthogonaal zijn vinden we hieruit:

$$A_{k'\tau'}^{k\tau} = \frac{-H_{k'\tau', k\tau}^{(1)}}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad k' \neq k \quad \text{III B 20}$$

$(\varphi_{k\tau}^{(1)})_2$  bepalen we nu door deze te ontwikkelen naar de  $\varphi_{k\tau}^{(0)}$  ;

$$(\varphi_{k\tau}^{(1)})_2 = \sum_{\tau_1}^m f_{\tau_1}^{k\tau} \varphi_{k\tau}^{(0)} \quad \text{III B 21}$$

De volledige uitdrukking voor  $\varphi_{k\tau}^{(1)}$  substitueren we nu in vergelijking III B 8. Gebruik makend van de voorwaarde dat het rechterlid van deze vergelijking orthogonaal moet zijn ten opzichte van  $\varphi_k^{(0)}$ , vinden we:

$$f_{\tau'}^{k\tau} = \frac{\langle \varphi_{k\tau'}^{(0)} | H_{op}^{(1)} | \varphi_{k\tau'}^{(0)} \rangle + \langle \varphi_{k\tau'}^{(0)} | H_{op}^{(1)} | \varphi_{k\tau}^{(0)} \rangle}{E_{k\tau'}^{(0)} - E_{k\tau}^{(0)}} \quad \text{III B 22}$$

Bij niet ontaarde systemen verdwijnt bij de bepaling van de 1<sup>e</sup> orde storingsterm van de golf functie de additieve term, welke een oplossing is de homogene vergelijking, omwille van de orthogonaliteitsvoorwaarde,

$$\langle \varphi^{(0)} | \varphi^{(0)} \rangle = 0.$$

Voor de golf functie in eerste benadering vinden we dus uiteindelijk:

$$\varphi_{k\tau}^{(1)} = \sum_{\substack{k', \tau' \\ k' \neq k}} A_{k'\tau'}^{k\tau} \varphi_{k'\tau'}^{(0)} + \sum_{\tau'} f_{\tau'}^{k\tau} \varphi_{k\tau}^{(0)} \quad \text{III B 23}$$

waarin  $A_{k'\tau'}^{k\tau}$  en  $f_{\tau'}^{k\tau}$  bepaald worden door de vergelijking III B 20 en III B 22. Uit deze definitie-vergelijkingen kunnen we tevens concluderen dat, als de in nulde orde bij de storing aangepaste golf functies  $\varphi_{k\tau}^{(0)}$  eigenfuncties zijn van de eerste orde storingsoperator, de coëfficiënten  $A_{k'\tau'}^{k\tau}$  en  $f_{\tau'}^{k\tau}$  identiek nul zijn, omdat de golf functies  $\varphi_{k\tau}$ ,  $\varphi_{k'\tau'}$ , etc. orthogonaal zijn (in het geval dat de  $\varphi_{k\tau}$ ,  $\varphi_{k'\tau'}$ , etc. niet orthogonaal zijn, is  $f_{\tau'}^{k\tau}$  slechts in tweede benadering, bepaald door  $H_{op}^{(1)}$  niet identiek nul).

Zoals is aangetoond bestaat de ontaarding van onze systemen in een richtingsontaarding van het magnetisch moment. De golf functies die deze toestanden beschrijven zijn dan eigenfuncties van de 1<sup>e</sup> orde energie operator,  $H_{op}^{(1)} = -m_o \mathcal{H}$ ,

zodat het voor ons in eerste benadering slechts van belang is de juiste, bij de storing in nulde orde aangepaste golf functies te vinden, waarvan de energie in 1<sup>e</sup> orde volledig bepaald is.

#### LITERATUUR

- |                       |  |
|-----------------------|--|
| Kramers, H. A.        | Quantentheorie des Electrons und der Strahlung, Leipzig 1938 |
| Pauling, L and Wilson | Introduction to Quantum-Mechanics. New York 1935.            |

### III C

## DE VECTOREN VAN HET ELECTRISCHE- EN MAGNETISCHE DIPOOLMOMENT.

#### 1. Electricch dipoolmoment, $\mathbf{P}$ .

$\mathbf{P}$ -er is een polaire vector. De componenten van  $\mathbf{P}$ , te definiëren door:

$$P_{\alpha} = \sqrt{\alpha} \cdot \mathbf{P} \quad \text{of} \quad \mathbf{P} = \sqrt{\alpha} P_{\alpha} \quad \text{III C 1}$$

kunnen we beschouwen als de componenten van een eerste-orde tensor; hierdoor zijn de transformatie-eigenschappen van  $\mathbf{P}$  vastgelegd:  $P_{\alpha} \subset \alpha$ . De componenten van  $\mathbf{P}$  zijn onafhankelijk van de rotatiezin van het coördinatenstelsel, waarin deze gedefinieerd zijn, en geven onafhankelijk van deze rotatiezin de scalaire waarden van  $\mathbf{P}$  langs de drie assen, bepaald door  $\sqrt{\alpha_1}, \sqrt{\alpha_2}$  en  $\sqrt{\alpha_3}$ . We noemen deze componenten de scalaire componenten van  $\mathbf{P}$ .

De operator toegevoegd aan het electricch dipoolmoment,  $\mathbf{P}_{op}$ , heeft dezelfde transformatie-eigenschappen als  $\mathbf{P}$  en is bovendien hiermede identiek:

$$\mathbf{P}_{op} = \sqrt{\alpha} P_{op}^{\alpha} = \sqrt{\alpha} P_{\alpha} = \mathbf{P} \quad \text{III C 2}$$

Het al of niet bestaan van de moleculaire vectoren,  $\mathbf{P}_{ob} = \langle \varphi_a | \mathbf{P}_{ob} | \varphi_a \rangle$ ,  $\mathbf{P}_{ob}$ , enz. is afhankelijk van de transformatie-eigenschappen van de golf functies  $\varphi_a(x, y, z)$ ,  $\varphi_b(x, y, z)$ , enz. bij het toepassen van symmetrie-operaties. De matrix elementen van



$P_{ob}$ , welke een functie zijn van de coördinaten  $x$ ,  $y$  en  $z$ , moeten bij het toepassen van vermelde operaties op dezelfde wijze transformeren als  $P$  zelf. Uit vergelijking III C 2 volgt:

$$\sigma_{xy} P_x = P_x$$

$$\text{Vinden we: } \sigma_{xy} P_{ob}^x = -P_{ob}^x, + P_{ob}^x \quad \text{III C 3}$$

dan volgt hieruit  $P_{ob}^x \equiv 0, P_{ob}^y \neq 0$ , enz.

Bij een isotrope richtingsverdeling van het molecuul moeten we van  $P(x,y,z)$  gedefinieerd in het moleculaire coördinatenstelsel, de middelwaarde ten opzichte van een vaste richting, gedefinieerd in het coördinatenstelsel  $X, Y, Z$ , bepalen. Hierbij hebben we alleen te maken met rotaties van het molecuul, dus van  $x, y, z$  ten opzichte van  $X, Y, Z$ .

Uit vergelijking III C 2 volgt, dat als de golffuncties enz. reëel zijn, (geen ontaarde toestanden), dit ook geldt voor de vectoren  $P_{ob}, P_{bb}$  enz;

$$P_{ob} = P_{ob}^* = P_{bo}, \quad P_{ob}^x = P_{bo}^x, \text{ enz.} \quad \text{III C 4}$$

## 2. Magnetisch dipoolmoment, $\mathcal{M}$ .

$$\mathcal{M} = \frac{ec}{2mc} [\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}] = \frac{e}{2mc} \sqrt{\alpha, \beta, \gamma} r_\alpha \rho_\beta \quad \text{III C 5}$$

is een axiale vector. De componenten van  $\mathcal{M}$ , te definiëren door:

$$\mathcal{M}_\alpha = \sqrt{\alpha} \mathcal{M} \quad \text{of} \quad \mathcal{M} = \sqrt{\alpha} \mathcal{M}_\alpha \quad \text{III C 6}$$

kunnen we beschouwen als de componenten van een derde-orde tensor  $d_{\alpha\beta\gamma}$ , welke antisymmetrisch is ten opzichte van iedere permutatie van de indices  $\alpha, \beta$  en  $\gamma$ , enz. (Darwin).

$$\mathcal{M}_\alpha = d_{\alpha\beta\gamma} = -d_{\alpha\gamma\beta}, \text{ cyclisch.} \quad \text{III C 7}$$

Hieruit volgt dan dat slechts zes componenten van (a) niet nul zijn. Deze componenten kunnen we ook beschouwen als de componenten van een tweede orde tensor  $(b_{\alpha\beta})$ , welke antisymmetrisch is:

$$\mathcal{M}_\alpha = d_{\alpha\beta\gamma} = b_{\beta\gamma} = -b_{\gamma\beta}, \text{ cyclisch.} \quad \text{III C 8}$$

De componenten  $\mathcal{M}_\alpha$  zijn wel afhankelijk van de rotatiezin van het coördinatenstelsel, hetgeen ook geldt voor de scalaire waarde van  $\mathcal{M}$  langs de  $\alpha$ -as, bepaald door  $\mathcal{M}_\alpha$  ;

$$\mathcal{M}_\alpha(\alpha, \beta, \gamma) = -\mathcal{M}_\alpha(\alpha, \gamma, \beta) \quad \text{III C 9}$$

We zullen daarom de  $\mathcal{M}_\alpha$  de pseudo-scalaire componenten van  $\mathcal{M}$  noemen. We voeren nu als scalaire componenten van  $\mathcal{M}$  de  $M_\alpha$  in, welke we als volgt definiëren:

$$\mathcal{M}_\alpha = M_\alpha[\alpha, \beta, \gamma] = d_{\alpha\beta\gamma} = b_{\beta\gamma}, \quad M_\alpha \in P_\alpha \quad \mathcal{M} = \sqrt{\alpha}[\alpha, \beta, \gamma] M_\alpha \quad \text{III C 10}$$

Daarnaast maken we gebruik van de polaire vector  $\mathbf{M}$  ;

$$\mathbf{M} = \sqrt{\alpha} M_\alpha \quad \text{III C 11}$$

De transformatie-eigenschappen van  $\mathcal{M}$  en  $\mathbf{M}$  zijn door de hier gegeven definities volledig vastgelegd.

De operator toegevoegd aan  $\mathcal{M}$ , transformeert op dezelfde wijze als  $\mathcal{M}$ , doch is hiermee niet identiek:

$$\mathcal{M}_{op} \subset \mathcal{M}, \quad \mathcal{M}_{op} = \sqrt{\alpha} \mathcal{M}_{op}^\alpha$$

$$\mathcal{M}_{op}^\alpha = -i\mu_\alpha[\alpha\beta\gamma]r_\beta \frac{\partial}{\partial r_\gamma} = -i\mu_\alpha \left( \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)_\alpha = -i\mu_\alpha[\alpha\beta\gamma] \frac{\partial}{\partial \varphi_\alpha} \quad \text{III C 12}$$

$\varphi_\alpha$  komt overeen met een positieve draaiing om de  $\alpha$ -as, onafhankelijk van de rotatiezin van het coördinatenstelsel  $\alpha, \beta, \gamma$ .  
 $(\varphi)_\alpha$  komt overeen met een rotatie om de  $\alpha$ -as van  $\beta \rightarrow \gamma$ .

Het al of niet bestaan van de matrix-elementen  $\mathcal{M}_{\alpha\alpha}^x, \mathcal{M}_{\alpha\alpha}^y$  enz., gedefinieerd als functie van de coördinaten  $x, y$  en  $z$ , is

nu weer afhankelijk van de transformatie-eigenschappen van de golf functies  $\varphi_a$ ,  $\varphi_b$ , enz., bijvoorbeeld:

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} m_{aa}^x &= -m_{aa}^x \rightarrow m_{aa}^x \equiv 0 \\ &= +m_{aa}^x \rightarrow m_{aa}^x \neq 0 \end{aligned} \quad \text{III C 13}$$

Uit de hermiticiteit van  $m_{op}^a$  volgt:

$$m_{ab} = m_{ba}^* \quad \text{III C 14}$$

Wanneer we bij een isotrope richtingsverdeling van het molecuul de middelwaarde bepalen van moleculaire magnetische momenten, gedefinieerd in het moleculaire coördinatenstelsel, of van een functie van deze, ten opzichte van een vaste richting, hebben we alleen te maken met rotaties van het molecuul ten opzichte van deze vaste richting. Het moleculaire moment gedraagt zich hierbij als een polaire vector, welke we gedefinieerd hebben door vergelijking III C 11.

Als de golf functies  $\varphi_a$  en  $\varphi_b$  reëel zijn (geen ontaarde toestanden) dan volgt hieruit en uit de definitie van  $m_{op}^a$  (zie vergelijking III C 14)

$$\begin{aligned} m_{ab} &= m_{ba}^* = +i M_{ab} = +i M_{ba} \\ m_{ba} &= m_{ab}^* = -i M_{ba} = -i M_{ab} \end{aligned} \quad \text{III C 15}$$

#### LITERATUUR

- Darwin, C. G. Trans Cambr. Phil. Soc. 23, 137, 1924.  
 Morgenau, H. en  
 Murphy, G. M. The mathematics of Physics and  
 Chemistry, New York, 1956.



## SUMMARY

The first part of this thesis deals with the problem of how the polarisability tensors of separate molecules are related to the phenomenologically measured optical rotatory power of an isotropic medium. The natural optical activity is given special attention because of the many controversial view points encountered in literature. Most of the difficulties emerge from the necessity to take into account the finite extension of the molecules as compared to the wave length of the light. Starting from the microscopic field equations, consequent application of classical averaging procedures leads to phenomenological field equations describing the optical activity. At the same time the part played by magnetic dipole moments and electrical quadrupole moments is brought to the fore.

A general formula is derived for the average variation of the electric field acting upon each particle. This formula has enabled the extension of existing theories about the influence of the refractive index on the magnitude of the natural optical activity. In first approximation this influence proved to be negligible.

In the second part of the thesis the theory of magneto-optical rotation or Faraday effect is developed with a view to its applicability to organic molecules. First the classical theory is given, followed by a quantummechanical derivation of formulae from the general dispersion theory.

As an example of the application of the theory to the Faraday effect of organic molecules, the contribution of the  $\pi$ -electrons of benzene and substituted benzenes to this effect has been calculated. This has led to an explanation of the "anomalies" of substituted benzenes which Kaufmann derived, fifty years ago, from experimental data and which closely parallel the activity of the substituents as auxochromes in dye molecules. A correlation with Hammett's constants could also be established. It may be possible to use the Faraday effect in distinguishing between inductive and mesomeric effects of substituents in aromatic molecules.

In addition, the additivity of the contributions of different groups in a molecule to its magneto-optical activity and the Faraday effect of mixtures are discussed.



Mijn middelbare schoolopleiding genoot ik op het Sint-Canisius-College te Nijmegen, waar ik in 1949 slaagde voor het eindexamen gymnasium  $\beta$ .

In oktober van dat jaar begon ik mijn academische studie aan de Rijksuniversiteit te Leiden, waar in mei 1952 met goed gevolg het candidaatsexamen E (natuur- en scheikunde met wiskunde) in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde werd afgelegd.

Mijn verdere studie verliep onder leiding van de hoogleraren Dr C. J. F. Böttcher, Dr L. J. Oosterhoff en Dr E. Havinga. Het doctoraalexamen, hoofdvak fysische chemie, bijvak theoretische organische chemie en algemene organische chemie, legde ik af in januari 1955.

Na nog enige maanden een reeds eerder begonnen onderzoek over het dielectrisch gedrag van vaste mengsels en cholesterol te hebben voortgezet, begon ik in de zomer van 1955 onder leiding van Prof. Dr L. J. Oosterhoff het theoretisch onderzoek over natuurlijke en magneto-optische activiteit, waarvan de resultaten grotendeels in dit proefschrift zijn beschreven.





## STELLINGEN

1. De uitspraak van Thomson, dat uit de experimentele gegevens over de magneto-optische activiteit geen andere inlichtingen verkregen kunnen worden, dan die welke ook te verkrijgen zijn uit de experimentele gegevens omtrent de normale dispersie-verschijnselen, is onjuist.  
Thomson, J. J., *Phil. Mag.* 40, 713, 1920.
2. De wijze waarop Darwin het theorema van Green toepast, is niet exact. Dit heeft in verband met de achteraf gemaakte benaderingen geen praktische gevolgen.  
Darwin, C. G., *Trans. Cambr. Phil. Soc.* 23, 137, 1924.  
Hoek, H., *Dissertatie*, Leiden, 1939.
3. Bij de definitie en interpretatie van de tijdsafhankelijke operatoren wordt door Kramers de tijd op dubbelzinnige wijze gebruikt. Al wordt bij latere afleidingen - bijvoorbeeld bij de dispersie theorie - de indruk gewekt dat het gebruik van deze operatoren essentieel is, toch is dit niet het geval en heeft de dubbelzinnigheid bij de definitie van de tijd geen verdere consequenties.  
Kramers, H. A., *Quantentheorie des Electrons und der Strahlung*, Leipzig, 1938.
4. De wijze waarop Matsen de door Pauling en Wilson beschreven, algemene storingsrekening toepast op het probleem van het monogesubstitueerde benzeen is onjuist. Zijn beroep op een vermeende overeenkomst tussen een van zijn resultaten en dat van Herzfeld is ten onrechte.  
Matsen, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5243, 1952.  
Herzfeld, K. F., *Chem. Rev.* 41, 231, 1947.  
Pauling, L. en Wilson, E., *Introduction to Quantum-mechanics*, New York, 1935.
5. De definitie van het "spectroscopisch moment", gegeven door Platt, is onduidelijk geformuleerd. Het "spectroscopisch moment" als zodanig is een overbodige grootte, die slechts verwarrend werkt.  
Platt, J. R., *J. Chem. Phys.* 19, 263, 1951.  
Sklar, A. L., *J. Chem. Phys.* 10, 135, 1942.
6. Het is onmogelijk om door middel van reflectie-spectra (diffuse reflectie aan verpoederde stoffen) quantitative

absorptie spectra te verkrijgen. Deze methode heeft slechts kwalitatieve waarde, maar kan in dit opzicht juist zeer belangrijk zijn.

Kortüm, G. en Kortüm-Seiler, M., Zs. f. Naturforschung, 2 A, 652, 1947

Kortüm, G. en Schöttler, H., Zs. f. Electrochemie, 57  
353, 1953.

Kortüm, G. en Haug, P., Zs. f. Naturforschung, 8A,  
372, 1953.

7. De beschouwingen van Ingraham in verband met de bijzonderheden in het UV-spectrum van paracyclophanen ten opzichte van het UV-spectrum van benzeen, zijn te oppervlakkig. Zij kunnen dan ook niet als een gefundeerde verklaring voor deze bijzonderheden beschouwd worden.

Ingraham, L. L., J. Chem. Phys. 27, 1228, 1957.

8. De opvatting, als zou de ionenuitwisseling te beschrijven zijn als een Donnan evenwicht, is theoretisch niet voldoende gefundeerd en niet in overeenstemming met experimentele resultaten. De wijze waarop Gregor en waarop Davis dit verschijnsel behandelen is theoretisch gezien veel meer bevredigend en beter in overeenstemming met experimentele gegevens.

Bauman, W. C. en Eichorn, J., J. Am. Chem. Soc 69,  
2830, 1947.

Ind. Eng. Chem. 39, 1453,  
1947.

Ind. Eng. Chem. 40, 1350,  
1948.

Gregor, H. P. et al., Journ. Coll. Science 6; 20, 245,  
304, 323, 1951.

Davis, L. E., Journ. Coll. Science 5; 70, 107, 1950.

9. De van de brekingsindex van de oplossing afhankelijke evenredigheidsfactor,  $g(n)$ , tussen de oscillatorsterkte,  $f$ , en de moleculaire extinctie-coëfficiënt,  $\epsilon$ , is tot nu toe om praktische redenen gelijk gesteld aan één. Door de invloed van het oplosmiddel te beschrijven op basis van het Onsager-Böttcher veld in plaats van het Lorentzveld is deze aanname theoretisch aanvaardbaar te maken.

Mulliken, R. S. en Rieke, C. A., Rep. Prog. Physics  
VIII, 231, 1941.

Klevens, H. B. en Platt, J. R., *Chem. Rev.* 41, 309, 1947  
Pickett, R. W. , Paddock, E. en Sackter, E., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1073, 1941.  
Henri, V. en Picket, L. W., *J. Chem-Phys.* 7, 439, 1939.  
Schuyer, J., *Dissertatie, Leiden*, 1952.  
Böttcher, C. J. F., *Theory of Electric Polarisation, Amsterdam*, 1952.

10. De verklaring die Siertsema geeft voor de negatieve magneto-optische rotatie van  $\text{TiCl}_4$  is zeer onbevredigend.  
Siertsema, L. H. *Arch. Neerl.* 2, 291, 1899;  
6, 285, 1901.  
Malleman, R. de. *J. Phys. Rad.* 7, 295, 1926.  
Malleman, R. de en Suhner, F., *C. R.* 227, 546, 804, 1948.  
Meyer, U., *Ann. Phys.* 30, 607, 1909.
11. De wijze waarop Bohlman de additie van  $\text{Br}_2$  aan aetheen beschrijft, is wat betreft de vorming van het bromonium ion onduidelijk geformuleerd en aan bedenkingen onderhevig.  
Bohlman, F. et al. *Chem. Ber.* 89, 1281, 1956.
12. Het is zeer waarschijnlijk dat een groot aantal verplaatsingsreacties - zoals reacties in een waterrijk milieu, waarbij een carbonylgroep betrokken is - welke op grond van experimentele gegevens als een bimoleculaire reactie beschouwd worden (zuur òf base katalyse), in wezen een termoleculaire reactie zijn (zuur èn base katalyse). Het termoleculaire reactiemechanisme, dat door het gebruik van "polyfunctional-catalysts", - deze bevatten naast elkaar een nucleofiel en electrophiel agens - kan worden teruggebracht tot een bimoleculaire reactie, zou een verklaring kunnen zijn voor de efficiënte en specifieke werkzaamheid van enzymen.  
Swain, C. G., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1119, 1948;  
72, 2794, 4978, 1950.  
Hine, J., *Physical Organic Chemistry, New York*, 1956.
13. Bij de interpretatie van het spectrum van 2', 4', 6' trimethyl, 4 dimethyl amino stilbeen en van 4 dimethyl amino stilbeen door Splitter en Calvin, is onvoldoende rekening gehouden met de vibratiestructuur van de langgolvlige

hoofdband van stilbeen, zoals deze door Smakula is gedis-  
cussieerd.

Splitter, J. S. en Calvin, M., J. Org. Chem. 20, 1086, 1955.

Beale, R. N. en Roe, E. M. F., J. Am. Chem. Soc. 74, 2302,  
1932.

Smakula, A., Zs. f. Phys. Chemie, 25 B, 90, 1934.

