

ALGEMEENE THEORIE
DER OPTISCHE ACTIVITEIT
VAN ISOTROPE MEDIA

H. HOEK

BIBLIOTHEEK
CORNELIUS LABORATORIA
Postbus 9562
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 481 136 3

ALGEMEENE THEORIE
DER OPTISCHE ACTIVITEIT
VAN ISOTROPE MEDIA

PROEFSCHRIFT

VOOR
DE ACADEMIE VAN LETTEREN
VAN DE UNIVERSITEIT
VAN AMSTERDAM
DOOR
HENRI HOEK

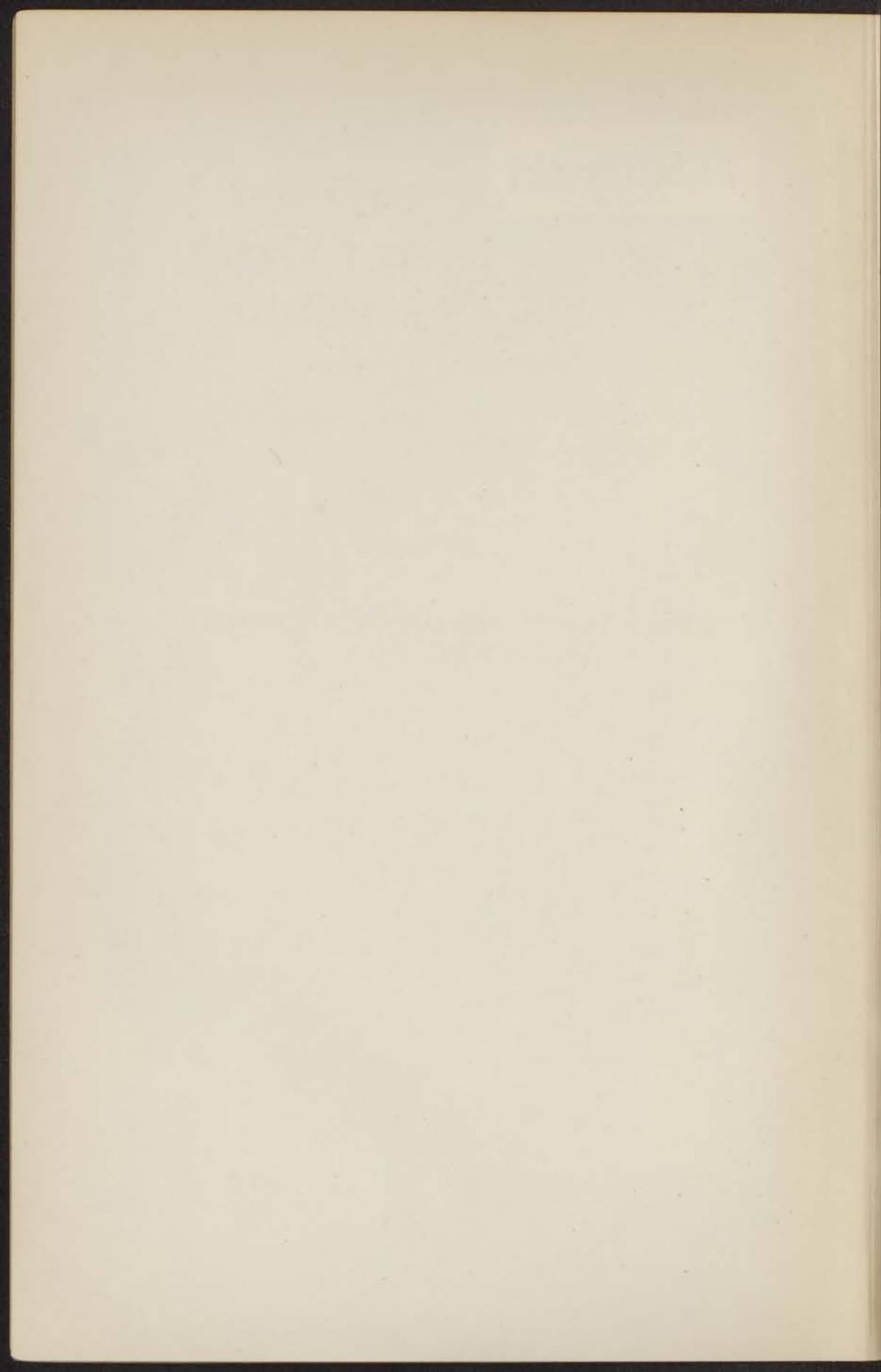
ALGEMEENE THEORIE DER OPTISCHE ACTIVITEIT
VAN ISOTROPE MEDIA

AMSTERDAM

HENRI HOEK

AMSTERDAM

THE HAGUE



ALGEMEENE THEORIE DER OPTISCHE ACTIVITEIT VAN ISOTROPE MEDIA

P R O E F S C H R I F T

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr P. C. FLU, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER GENEESKUNDE, VOOR DE FACUL-
TEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP DINSDAG 30 MEI 1939,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HENRI HOEK,
GEBOREN TE ROTTERDAM

DRUKKERIJ „LUCTOR ET EMERGO” · LEIDEN

ALGEMEENE THEORIE DER OPTISCHE ACTIVITEIT VAN ISOTROPE MEDIA

PH. O. F. S. CHRIJST

DE WETENSCAPEN VAN DE NEDERLANDSE
UNIVERSITEIT TE ROTTERDAM
IN VERBAND MET HET NEDERLANDSCH
SCHEMATECHNISCH INSTITUUT
TE ROTTERDAM
DE WETENSCAPEN VAN DE NEDERLANDSE
UNIVERSITEIT TE ROTTERDAM
IN VERBAND MET HET NEDERLANDSCH
SCHEMATECHNISCH INSTITUUT
TE ROTTERDAM

1904

HENRI HOEK

OVERZICHT VAN HET WERK

ALGEMEENE THEORIE DER OPTISCHE ACTIVITEIT VAN ISOTROPE MEDIA

FRANCIS DE W. FRANCIS

AAN MIJN OUDERS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

INHOUD.

HOOFDSTUK I.

De functie van de integraal der kwadratische vorme en de afgeleide
van de omgekeerde kwadratische vorme.

1.1. Voor de methode	1
1.2. Vereffening van de methode van de	11
Promotor: Prof. Dr. H. A. KRAMERS	
1.3. Het probleem	13
1.4. Oplossing van de kwadratische vorme	19
1.5. Berekening van de afgeleide van de kwadratische vormen. Methode	23
1.6. Berekening van de afgeleide van de kwadratische vormen. Methode	25
1.7. Oplossing van de integraal van de kwadratische vormen	29
1.8. Afleiding van de formule van Lagrange-Laplace voor de afgeleide van de kwadratische vormen	31
1.9. Over de berekening van de afgeleide van de kwadratische vormen	33
1.10. Afleiding van de afgeleide van de kwadratische vormen	35

HOOFDSTUK II.

De functie van de integraal der kwadratische vorme en de afgeleide
van de omgekeerde kwadratische vorme.

2.1. Beschrijving van het probleem	41
2.2. De afgeleide van de kwadratische vorme	43

Presented by Dr. H. A. KRAMER

INHOUD.

§ 1. Inleiding	Pag. 3
--------------------------	--------

HOOFDSTUK I.

Beginselen van de optica der homogene, isotrope, niet absorberende media op moleculairtheoretische grondslag.

§ 2. Over de methoden	8
§ 3. Vergelijking van de methoden A en B	11
§ 4. Demonstratie van de methode B. Beschrijving van een eenvoudig medium.	14
§ 5. Het probleem	16
§ 6. Opstelling van de moleculair-exacte vergelijkingen .	19
§ 7. Berekening van de middelwaarde der elektrische momenten. Methode.	22
§ 8. Berekening van de middelwaarden. Uitwerking. .	25
§ 9. Opstelling van de integraalvergelijking voor het gemiddelde elektrische moment.	29
§ 10. Afleiding van de formule van Lorentz—Lorenz; bewijs van de uitdovingsstelling.	30
§ 11. Over de betekenis van de uitdovingsstelling . . .	34
§ 12. Afwijkingen van de homogeniteit; diffuse lichtverstrooiing; ijle media.	36

HOOFDSTUK II.

Toepassing op een medium, bestaande uit willekeurige moleculen. Berekening van de draaiing van het polarisatievlak.

§ 13. Beschrijving van het medium	44
§ 14. De tensornotatie	45

	Pag.
§ 15. De uitdrukking voor de Hertz-vector.	47
§ 16. Nadere beschouwing van de uitdrukking voor de Hertz-vector. Het stralingsveld van een molecuul .	50
§ 17. Opstelling van de vergelijkingen voor de werkende veldsterkte. Vorming van middelwaarden	53
§ 18. Berekening van de middelwaarden	55
§ 19. Berekening van de brekingsindex en van de draaiing van het polarisatievlak	59
§ 20. Vervolg. Eindformule. De niet-specifieke invloed van het oplosmiddel.	63

HOOFDSTUK III.

Vergelijking met andere theorieën.

§ 21. Toepassing op de A^{kl} theorie	68
§ 22. De variatie van de werkende veldsterkte binnen het molecuul. Andere afleidingen van $\mathbf{f}(n)$ volgens methode B	74
§ 23. Samenvatting. Toepasbaarheid van de eindformule.	78
Aanhangsel.	81
Litteratuurlijst.	88

INLEIDING.

§ 1. Vele optische middenstoffen hebben de eigenschap, het polarisatievlak van er door vallend lineair gepolariseerd licht te draaien. Dergelijke media noemt men „optisch actief”, het verschijnsel „natuurlijke draaiing van het polarisatievlak”.

Hoewel reeds Drude in 1896²⁶⁾ een poging deed, dit verschijnsel onder te brengen bij de algemene electronentheorie der optische media, is dit eerst in 1915 aan Born²⁴⁾ 27) en aan Oseen³⁰⁾, onafhankelijk van elkaar, gelukt. Wel leidde Drude aan de hand van zijn model van een optisch actief molecuul reeds een belangrijke formule af voor de rotatiedispersie (draaiing als functie van de golflengte); maar ten eerste is zijn model gekunsteld; in de tweede plaats heeft Kuhn⁵³⁾ in 1933 aangetoond, dat Drude's model in het geheel niet tot optische activiteit aanleiding geeft.

Born en Oseen daarentegen lieten zien, dat het niet nodig is, aan de electronentheorie der optische media nieuwe gekunstelde hypothesen toe te voegen. Zij bewezen, dat uit de algemene grondslagen dezer theorie: de moleculen van een optisch medium bevatten elektrische resonatoren, die onder invloed van het electromagnetisch veld der lichtgolf in trilling geraken, — een verklaring der optische activiteit voortvloeit, mits men:

1^e rekening houdt met een asymmetrische rangschikking der resonatoren (het is reeds lang bekend, dat optische activiteit steeds samen gaat met een zekere asymmetrische bouw der materie uit de elementaire bouwstenen); 2^e de afstanden der verschillende resonatoren in eenzelfde molecuul (bij gassen, vloeistoffen, amorphe vaste stoffen) of de roosterconstante (bij kristallen) niet langer verwaarloost ten opzichte van de golflengte van het licht (zoals dit gebeurt bij de theorie der

breking en dispersie); 3^e voldoende aandacht besteedt aan de koppelingskrachten tussen naburige resonatoren.

Wij zullen ons in dit proefschrift slechts bezighouden met de optische activiteit van *isotrope* media (gassen, vloeistoffen, glasachtige stoffen). Sedert genoemde auteurs hun fundamentele beschouwingen publiceerden, zijn verschillende artikelen verschenen, die de theorie van dit onderwerp behandelen (zie de litteratuuropgaven ²⁶⁾ t/m ⁶⁸⁾; voor vloeibare kristallen zie ²⁸⁾; voor kristallen zie bijv. ¹⁷⁾ § 84 en ⁶²⁾ Chap. XXVIII). Op een enkele uitzondering na ³⁴⁾ zijn daarbij de principes in hoofdzaak dezelfde als bij Born en bij Oseen; zij verschillen onderling voornamelijk in de specialisering der ten grondslag gelegde molecuulmodellen, alsmede in de aard der bindings- en koppelingskrachten van de resonatoren. Door Rosenfeld werd de theorie met quantummechanische beschouwingen aangevuld ⁴⁷⁾ ⁴⁸⁾, door Kooy ⁶³⁾ en Kirkwood ⁶⁶⁾ werden deze toegepast op bijzondere molecuulmodellen. De quantummechanische theorie van Condon c.s. ⁶⁴⁾ ⁶⁵⁾ neemt in zoverre een bijzondere plaats in, dat zij haar aandacht slechts vestigt op één electron van het optisch actieve molecuul, in plaats van te letten op de koppeling van meerdere electronen („One-electron rotatory power”).

Men mag zeggen, dat door de bestaande litteratuur de aard van het verschijnsel is opgehelderd, en dat verschillende experimentele bijzonderheden (zoals rotatiedispersie; verband tussen draaiing en absorptie) afdoende verklaard zijn. Echter is men nog ver verwijderd van het ideaal, voor enige stof, op grond van de ter beschikking staande gegevens omtrent zijn molecuulbouw, de optische activiteit quantitatief te kunnen berekenen. Deze onbevredigende situatie vindt zijn oorzaak in onvoldoende kennis van de fijnere bijzonderheden der molecuulstructuur, die juist in de draaiing van het polarisatievlak tot uiting komen. Dit tekort aan kennis doet zich gevoelen zowel bij de theorie van isotrope stoffen als bij die van kristallen. De hier beschouwde moeilijkheid kunnen wij zo uitdrukken, dat een aantal der voor quantitatieve berekening nodige *praemissen* ontbreekt.

Bij de behandeling van isotrope stoffen treedt nog een andere moeilijkheid op, die tot uiting komt bij de *doorvoering* van de

theorie. In deze media zijn n.l. de moleculen volgens het toeval over de ruimte verdeeld, zodat de nauwkeurige ligging van een molecuul ten opzichte van het veld van de invallende lichtgolf onbekend is. Dientengevolge bevat de theorie voor deze stoffen verschillende punten, die noodzakelijk opgehelderd moeten worden, wil men tenslotte orde scheppen in de chaos, die het omtrent de optische activiteit verzamelde feitenmateriaal voorlopig vormt.

Laatstgenoemde moeilijkheid is oorzaak geweest, dat verschillende auteurs voor een zelfde optisch actief medium uiteenlopende uitdrukkingen voor de rotatie hebben afgeleid. Zeer duidelijk zal dit blijken, als wij een ogenblik onze aandacht wijden aan oplossingen van een optisch actieve stof in niet actieve oplosmiddelen. Dergelijke oplossingen zijn onderwerp geweest van talloze experimentele onderzoekingen. Deze hebben ons geleerd, dat wijziging van het oplosmiddel een — dikwijls zeer grote — invloed heeft op de rotatie (⁶²) blz. 349 f.f.). De theorie onderscheidt een specifieke en een niet specifieke invloed van het oplosmiddel ⁵⁰). De eerste wordt verklaard door de wijzigingen, die de optisch actieve moleculen onder invloed van de niet actieve ondergaan (vorming van chemische verbindingen, associatie, invloed van de permanente elektrische dipolen der oplosmiddelmoleculen), en hangt in het algemeen zowel van de actieve als van de niet actieve moleculen af. Hij is slechts te behandelen onder invoering van hypothesen omtrent de aard dezer specifieke wisselwerking en is voor quantitative theoretische behandeling nog weinig toegankelijk.

Met de niet specifieke invloed van het oplosmiddel — speciaal op deze willen wij hier de aandacht vestigen — is het anders gesteld. Deze blijft bestaan, indien de specifieke ontbreekt. Is dit het geval, dan kan men theoretisch afleiden, dat de uitdrukking voor de rotatie per cm van de oplossing uit drie factoren bestaat: 1^e De concentratie der optisch actieve stof; 2^e een universele functie $f(n)$ van de brekingsindex van het medium als geheel, voor licht van de gebruikte golflengte (n is het gemiddelde van de brekingsindices voor links- en rechtscirculair gepolariseerd licht); 3^e een uitdrukking, die afhangt van de structuur der optisch actieve moleculen, en

die zowel impliciet als expliciet de golflengte van het licht bevat.

De niet specifieke invloed van het oplosmiddel bestaat nu hierin, dat dit bijdraagt tot de brekingsindex n van het medium. Deze invloed is dus bekend, indien n van de oplossing gemeten is, en $f(n)$ theoretisch is vastgesteld. Het is nu voor $f(n)$, dat verschillende auteurs uiteenlopende uitdrukkingen hebben afgeleid. Hetzelfde geldt weliswaar voor de 3^e der genoemde factoren — aangenomen, dat men uitgaat van een zelfde molecuulmodel —; maar daar veelal verschillende modellen ten grondslag worden gelegd, is het onderscheid minder doorzichtig, hoewel niet minder belangrijk.

De meest voorkomende vormen voor $f(n)$ zijn $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ (zie ²⁹⁾³⁰⁾⁴⁰⁾⁶³⁾) en $\frac{n^2+2}{3}$ (zie ¹⁵⁾³⁹⁾⁵⁰⁾⁵⁸⁾⁶⁵⁾⁶⁶⁾⁶⁷⁾); vermeldenswaard is de mening ⁴³⁾⁴⁵⁾, dat $f(n) = 1$. Een zeer gedetailleerde berekening heeft Kuhn ⁵⁶⁾ uitgevoerd; zijn conclusie is, dat $f(n) = \frac{n^2+2}{3}$. Het komt ons echter voor, dat met de bestaande litteratuur het pleit nog niet is beslecht, daar een consequente en in zichzelf gerechtvaardigde afleiding ontbreekt. De leidende gedachte bij het ontwerpen van dit proefschrift was, een poging te wagen, dit hiaat aan te vullen. In de loop van onze onderzoeken hebben wij deze taak enigszins uitgebreid, zodat wij — geheel in het kader van het in deze inleiding besprokene — de doelstelling van dit geschrift als volgt kunnen formuleren:

Een algemene uitdrukking op te stellen voor de rotatie van het polarisatievlak veroorzaakt door een isotroop medium, bestaande uit een mengsel van verschillende soorten moleculen, die elkaar niet storen door specifieke wisselwerking, voor licht — van bepaalde golflengte —, dat door het medium niet wordt geabsorbeerd; daarbij is als gegeven te beschouwen de reactie van een molecuul op een willekeurig lichtveld te zijner plaatse; de bepaling van deze reactie wordt overgelaten aan de molecuultheorie.

In hoofdstuk II trachten wij dit programma uit te voeren.

Enkele beperkende voorwaarden worden daar vermeld. Is de gezochte uitdrukking gevonden, dan is daarmee bereikt, dat men in het vervolg bij de berekening der optische activiteit van media, die aan de gestelde voorwaarden voldoen, zich kan concentreren op het moleculairtheoretische — en moeilijkste — deel daarvan, te weten de afleiding van het optische gedrag van een molecuul uit de molecuulstructuur; het resultaat behoeft slechts in de algemene uitdrukking te worden ingevuld.

Als voorbereiding geven wij in hoofdstuk I een zo nauwkeurig mogelijke bespreking van de theorie der lichtvoortplanting in een eenvoudig, isotroop, niet optisch actief medium. In hoofdstuk III passen wij het resultaat van hoofdstuk II toe op een enkel in de litteratuur voorkomend molecuulmodel, en besluiten wij met enige critische beschouwingen.

HOOFDSTUK I.

Beginselen van de optica der homogene, isotrope,
niet absorberende media op moleculair-
theoretische grondslag.

§ 2. *Over de methoden.*

Hoofddoel van de optica der dispergerende media van het standpunt der moleculairtheorie is het afleiden van de wetten der lichtvoortplanting in en in de omgeving van een medium uit de als gegeven beschouwde eigenschappen der moleculen, atomen of ionen, en de eveneens als gegeven aangenomen samenstelling van het medium uit deze elementaire bouwstenen.

Daarbij gaat men enerzijds ervan uit, dat een molecuul (enz.) elektrische resonatoren bevat, zodat voor de beschrijving van zijn optische eigenschappen een medium is op te vatten als een verzameling resonatoren van moleculaire dimensies, geplaatst in het vacuum. Anderzijds wordt een invallende lichtbundel beschouwd als een zich in het vacuum voortplantende electromagnetische golf. Wordt nu een resonator door zo'n golf getroffen, dan krijgt hij daardoor een veranderlijk elektrisch (eventueel ook magnetisch) moment, dat volkomen bepaald wordt door de eigenschappen van de resonator en het lichtveld te zijner plaatse. De momenten van alle resonatoren beïnvloeden nu op hun beurt het electromagnetische veld; resultaat is tenslotte de voortplanting van het licht, zoals wij dat kennen in en in de omgeving van een optisch medium.

Voor het electromagnetisch veld en zijn beïnvloeding door de resonatoren stellen wij de geldigheid van de grondvergelijkingen der electronentheorie volgens Lorentz voorop; wij zullen bijv. een overvloedig gebruik maken van de daaruit

afgeleide formules van Hertz voor de bolvormige golven, door een resonator uitgezonden.

Voor de beschrijving van de eigenschappen der resonatoren en hun reactie op het lichtveld gaat men uit van een bepaald molecuul- of atoommodel. In de oorspronkelijke electronentheorie nam men aan, dat zich in de atomen electronen bevinden, door quasiëlastische krachten aan evenwichtsstanden gebonden (zie bijv. ⁷⁵) § 9 en § 29). Een poging tot verklaring dezer krachten op grond van een electrostatisch atoommodel deed J. J. Thomson (zie ⁷⁶) § 13 en § 23). Het succes van de atoomtheorie van Bohr bewees echter, dat een statisch atoommodel verworpen moet worden. Toch bleef het beeld van het quasiëlastisch gebonden electron een belangrijk hulpmiddel bij de verklaring van breking en dispersie van het licht.

De quantummechanica heeft hier weer eenheid gebracht. Hoewel dynamisch van bouw, leert zij het volgende: Het gedrag van een atoom of molecuul onder invloed van een lichtveld kan men beschrijven „alsof” er quasiëlastisch gebonden electricch geladen deeltjes in aanwezig zijn. Elke dezer „virtuele oscillatoren” heeft een bepaalde eigenfrequentie en een bepaalde karakteristieke complexe amplitude, waarvan het absoluutkwadraat met de zgn. „oscillatorsterkte” f evenredig is. Valt een lichtgolf op het molecuul, dan verkrijgt deze oscillator een variabel electricch moment, hetwelk f maal zo groot is als het moment, dat een met dezelfde eigenfrequentie quasiëlastisch gebonden electron onder invloed van die lichtgolf zou krijgen (zie ⁴⁸) § 46 formule 20). Dit moment bepaalt dan de uitgezonden bolgolf volgens de formules van Hertz.

Wij hebben hier de grondslagen uiteengezet van de zgn. „halfklassieke” methode (⁷⁸) blz. 492) van beschrijving der stralingsverschijnselen in brekende media. Van zuiver quantummechanisch standpunt verlangt deze methode een rechtvaardiging, daar immers ook het lichtveld gequantiseerd moet worden. Deze rechtvaardiging is in de litteratuur nog slechts te vinden voor een medium bestaande uit harmonische oscillatoren ⁷⁷). Wij zullen de hier optredende moeilijkheden (⁷⁸) blz. 495) laten rusten en ons met de halfklassieke theorie tevreden stellen.

Vanuit deze grondslagen voeren twee wegen naar het genoemde hoofddoel:

Methode A. Uit de grondvergelijkingen der electronentheorie leidt men — door het nemen van middelwaarden volgens Lorentz (zie ⁶⁹) Abschnitt IV, ⁷⁰) § 26 enz., ⁷¹) Chap. IV, ⁷⁵) § 28, ⁷⁶) § 19—23) — de vergelijkingen van Maxwell voor het medium af. Uit deze vergelijkingen is het moleculaire karakter verdwenen. Het verband met de molecuuleigenschappen is nog slechts terug te vinden in de evenredigheidsconstante, die de verhouding tussen de veldvectoren \vec{D} en \vec{E} aangeeft*). Samen met de door limietovergang af te leiden voorwaarden, waaraan de veldvectoren aan de grens van twee media voldoen, vormen deze Maxwell-vergelijkingen de grondslag voor de berekening der lichtvoortplanting in ieder concreet geval.

Methode B (zie litteratuuropgaven ¹) t/m ²⁵)).

Valt een lichtgolf op een medium, dan geraken de resonatoren in trilling, zenden daardoor secundaire bolgolven uit, die op hun beurt de resonatoren beïnvloeden, en zo voorts. Er ontstaat een stationnaire toestand, waarbij iedere resonator vibreert onder invloed van de oorspronkelijke golf en de golven door alle andere resonatoren uitgezonden. De interferentie van deze golven veroorzaakt een van punt tot punt op zeer ingewikkelde wijze veranderend resulterend veld. Voor meting toegankelijk zijn slechts zekere ruimtelijke gemiddelden (eventueel ook tijdsgemiddelden) van de dit veld karakteriserende grootheden. Bij deze methode stelt men dus eerst de vergelijkingen op, die de stationnaire toestand, behorende bij de gegeven invallende golf, tot in moleculaire bijzonderheden beschrijven. Pas daarna gaat men over tot de berekening van middelwaarden.

*) Het door het lichtveld geïnduceerde magnetische moment der moleculen kan gewoonlijk verwaarloosd worden, zodat men $\vec{B} = \vec{H}$ kan stellen.

§ 3. *Vergelijking van de methoden A en B.*

De meeste verschijnselen kan men volgens beide methoden afleiden. In zoverre zijn A en B fysisch gelijkwaardig. A is wiskundig veel eenvoudiger te hanteren; B daarentegen geeft een meer gedetailleerd inzicht in het totstandkomen van de gewijzigde lichtvoortplanting in en nabij het medium — in het bijzonder van de wijziging der phasesnelheid (zie vooral ⁵⁾; ²²⁾ of ²³⁾)).

Tot enigszins verschillende resultaten zijn Einstein ⁷⁴⁾ en Lundblad (¹⁴⁾ III § 3, zie blz. 47 voor het onderscheid; VI) geraakt door toepassing van A, resp. B, bij de berekening van de diffuse lichtverstrooiing (Rayleigh-verstrooiing) door gassen. Dit verschijnsel is het gevolg van door dichtheidsfluctuaties veroorzaakte afwijkingen der „optische homogeniteit” in het medium. Hoewel ook hier methode B een directer inzicht geeft in het tot stand komen van het verschijnsel, komt het ons voor, dat Einstein volgens A het juiste resultaat vindt, terwijl Lundblad bij de toepassing van B een verwaarlozing maakt. Dit wil nog niet zeggen, dat voor behandeling der lichtverstrooiing A principiëel beter is; methode B behoeft hier slechts een aanvulling.

Er zijn echter wel problemen, bij welke oplossing toepassing van B de voorkeur verdient boven die van A. Dit vindt zijn diepere grond daarin, dat de plaats in de redenering, waar wordt overgegaan tot het nemen van middelwaarden, bij B een andere is dan bij A. Bij A wordt eerst gemiddeld, en dan wordt het concrete probleem in beschouwing genomen (de berekening van de wijziging, die een invallende lichtgolf ondergaat); bij B daarentegen wordt eerst de wijziging van het lichtveld tot in moleculaire bijzonderheden wiskundig vastgelegd, en pas daarna treedt de middelwaardenberekening op.

Een dergelijk probleem is het volgende. Methode A opereert met zekere ruimtelijke gemiddelden van de veldgrootheden. Daarvoor is het nodig, een „fysisch oneindig klein” volume-elementje te definiëren; naar beneden is dit begrensd door de voorwaarde, dat het zeer veel moleculen moet bevatten; maar hoe legt men de bovenste grens vast? Lorentz maakt de op-

merking (⁷¹) blz. 134): „On the other hand we must be careful not to obliterate the changes from point to point that can really be observed.” Iets verder schrijft hij: „In the problems we shall have to deal with, this means that the radius *) must be small compared with the wavelength.” Hij gaat er dus van uit, dat, als licht van een bepaalde vacuumgolflengte λ een medium treft, het gemiddelde electromagnetische veld in het medium eveneens door een golf voorgesteld kan worden, met een golflengte van dezelfde grootteorde als λ . Dit is wel in overeenstemming met de ervaring en volgt ook achteraf uit de door hem afgeleide mediumvergelijkingen; maar voor een strenge opbouw van de theorie moet geëist worden, dat de manier van middelwaardenbepaling in zichzelf gerechtvaardigd is.

Bij toepassing van B kan deze rechtvaardiging echter onmiddellijk plaatsvinden. Het veld in een punt P buiten het medium wordt berekend door sommatie van de primaire golf en de door de moleculen uitgezonden secundaire bolgolven; ook de laatsten zijn vacuumgolven en hebben dus dezelfde golflengte als de primaire golf. Heeft een molecuul m het elektrische moment $\vec{p}(m) e^{i\omega t}$, dan veroorzaakt het in P de Hertzvector $\vec{p}(m) e^{i\omega t} \frac{e^{-ik\rho}}{\rho}$, waarin ρ de afstand is van het molecuul tot P , en $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Voor een punt buiten het medium (waar de meting van het veld plaats vindt) is practisch steeds $\rho \gg \lambda$; een verandering van ρ , die zelf veel kleiner is dan λ , zal dus vrijwel geen invloed hebben op de factor $\frac{e^{-ik\rho}}{\rho}$. Maar daaruit volgt, dat voor alle moleculen binnen een volume-elementje dv met afmetingen $\ll \lambda$ deze factor (bij vasthouden van F) even groot is. De bijdrage van alle moleculen in dv tot de Hertzvector in P bedraagt dus $e^{i\omega t} \frac{e^{-ik\rho}}{\rho} \sum_m^{dv \rightarrow} \vec{p}(m)$. Hieruit blijkt: 1^e dat het voldoende zal zijn, de grootste afmeting van

*) van het bolletje, waarbinnen gemiddeld moet worden.

een fysisch oneindig klein volume-elementje veel kleiner dan λ te nemen; 2^e dat het voor de bepaling van het uitwendige veld (voor meting toegankelijk) slechts aankomt op de berekening van middelwaarden van $\vec{p}(m)$, resp. van de het electrisch moment veroorzakende „werkende veldsterkte” $\vec{E}(m)$. D.w.z. men heeft te maken met middelwaarden zoals

$$\frac{\sum_m^{dv \rightarrow} p(m)}{N dv} \quad \text{en} \quad \frac{\sum_m^{dv \rightarrow} E(m)}{N dv}$$

(N = aantal moleculen per cm^3), genomen over de *moleculen* (zgn. middelwaarden van de tweede soort; zie ⁶⁹⁾ blz. 60, ⁷⁰⁾ § 36, ⁷³⁾ blz. 284) en niet met gemiddelden over alle *punten* van dv , zoals het gemiddelde van de electrische veldsterkte $\frac{1}{dv} \int \vec{E} ds$ (ds is een mathematisch oneindig klein volume-elementje). Bij A moet men dit laatste echter invoeren, omdat dit gemiddelde het voor een continuüm-theorie logisch analogon vormt van de veldsterkte in het vacuum, hoewel men ook hier de gemiddelde werkende veldsterkte niet kan missen. In dit opzicht is dus methode B bovendien eenvoudiger dan A.

Zeer duidelijk blijkt de superioriteit van B bij de berekening van de natuurlijke draaiing van het polarisatievlak door isotrope media, waarvan de moleculen volgens het toeval over de ruimte verdeeld zijn. Essentiëel voor het tot standkomen van de rotatie is n.l. het onderscheid in phase, waarmee de verschillende onderling gekoppelde resonatoren van eenzelfde molecuul door de lichtgolf getroffen worden. Zeer aanschouwelijk is dit aan de hand van een eenvoudig model uiteengezet door Kuhn (⁵⁰⁾, ⁵¹⁾, ⁵²⁾ § 15). Nauwkeuriger bezien moet men ook rekening houden met het verschil in amplitude ter plaatse van de verschillende resonatoren ⁴²⁾. Het komt dus aan op een zorgvuldig in rekening brengen van de verschillende waarden, die de werkende veldsterkte in verschillende punten van eenzelfde molecuul heeft.

Voert men — volgens methode A — apriori middelwaarden van de werkende veldsterkte over een groot aantal moleculen

in, dan kan men niet verwachten, achteraf nog tot een juist inzicht in de variatie van de werkende veldsterkte binnen een molecuul te geraken. Dientengevolge levert A geen in zichzelf te rechtvaardigen manier, om, uitgaande van de bekend onderstelde reactie van een molecuul op het lichtveld, de optische activiteit van een isotroop medium te berekenen. Wij zullen daarom trachten, de rotatie van het polarisatievlak voor zo'n medium te berekenen door consequente toepassing van de B-methode (hoofdstuk II). Om dit mogelijk te maken, geven we eerst een gedetailleerde behandeling van deze methode door toepassing op het denkbaar eenvoudigste, isotrope, niet actieve medium.

§ 4. *Demonstratie van de methode B. Beschrijving van een eenvoudig medium.*

De ligging van een willekeurig punt ten opzichte van een rechthoekig assenstelsel XYZ met oorsprong O geven wij aan door de vector \vec{r} (componenten x, y, z), getrokken vanuit O naar dat punt; wij zullen spreken van het punt \vec{r} . De waarde, die een functie F van de coördinaten in dit punt aanneemt, duiden wij aan door $F(r)$; eigenlijk moesten wij schrijven $F(\vec{r})$, maar doen dit niet ter vereenvoudiging van de notatie; zelfs zullen wij de index r weglaten, waar dit geen misverstand kan veroorzaken.

Wij stellen ons een eindig stuk van een homogeen, isotroop, niet absorberend medium voor, aan alle zijden grenzend aan het vacuum. Dit medium wordt getroffen door een lichtgolf, waarvan de elektrische veldsterkte in een willekeurig punt buiten of binnen het medium gegeven wordt door het reële deel van

$$\vec{E}^0(r) e^{i\omega t};$$

ω is de frequentie (aantal trillingen in 2π seconden); $\vec{E}^0(r)$ is de, van de tijd t onafhankelijke, complexe amplitude; de factor $e^{i\omega t}$, die in alle veldgrootheden zal optreden, laten wij voortaan weg.

\vec{E}^0 voldoet overal — volgens de Maxwell-vergelijkingen voor het vacuüm — aan de betrekkingen

$$(4, 1) \quad (\Delta + k^2) \vec{E}^0 = 0 \quad \text{en} \quad \text{div} \vec{E}^0 = 0;$$

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$; $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$; $c =$ vacuümlichtsnelheid; $\lambda =$ vacuümgolflengte.

Het medium bestaat uit onderling gelijke, isotrope resonatoren, waarvan de afmetingen verwaarloosd worden. Wij geven ieder van hen een index m ($m = 1, 2, 3, \dots$). Zij hebben een polariseerbaarheid σ , d.w.z.: Onder invloed van een elektrisch veld $\vec{E}(m)$ krijgt een resonator m een elektrisch dipoolmoment

$$(4, 2) \quad \vec{p}(m) = \sigma \vec{E}(m).$$

Wij onderstellen, dat voor de gegeven frequentie σ niet nul maar wel reëel is. Dit laatste wil zeggen, dat de resonatoren geen lichtenergie absorberen — onder omzetting hiervan in bijv. warmte —, en dat wij de stralingsdemping verwaarlozen. Op deze verwaarlozing komen wij terug op blz. 38.

Omtrent de ruimtelijke rangschikking der resonatoren nemen we het volgende aan:

Zij zijn onveranderlijk van plaats, liggen dicht opeen en zijn — onder behoud van de macroscopische homogeniteit — naar willekeur over de ruimte verdeeld. We denken hier dus aan glasachtige lichamen. Op de vraag naar de toepasbaarheid van de theorie op vloeistoffen (bewegelijke moleculen) en gassen (bovendien ijle ligging der moleculen) komen wij terug op blz. 42*). Wij preciseren:

Het is mogelijk, bij ieder punt r binnen het begrenzingsvlak van het medium een „fysisch oneindig klein” volume-elementje dv te nemen, dat het punt r bevat, en waarvan de grootste

*) Spreken wij voortaan over de dichtheid van het medium, dan hebben wij daarbij het aantal resonatoren per cm^3 op het oog; zo is het denkbaar, dat een ijl medium „optisch” dicht is, d.w.z. een brekingsindex heeft, die veel groter is dan 1.

diameter veel kleiner is dan λ , terwijl het toch nog veel en wel $N dv$ resonatoren bevat (nadere definitie van homogeniteit en dichtheid); $N =$ aantal resonatoren per cm^3 .

Iedere resonator m is het middelpunt van een bolvormig „werkingsvlak” $s(m)$ (zie ¹⁴⁾ blz. 26) met straal a ; a is de kleinste afstand, waarop twee puntvormig voorgestelde resonatoren elkaar kunnen naderen (a is dus van de orde van de molecuuldiameter). Binnen $s(m)$ valt dus nooit een andere resonator; we nemen aan, dat ze buiten $s(m)$ gemiddeld gelijkmatig verdeeld zijn. Hiermee bedoelen wij het volgende (precisering van de begrippen homogeniteit, dichtheid en isotropie). Verplaats iedere resonator m uit dv naar een vast punt \vec{r} , en wel zo, dat men steeds alle, de verschoven resonator m omringende resonatoren aan dezelfde translatie als m onderwerpt; dan wordt de ruimte binnen het boloppervlak $s(\vec{r})$ met straal a en middelpunt \vec{r} leeg (op de $N dv$ resonatoren in \vec{r} na), terwijl de ruimte buiten $s(\vec{r})$ praktisch homogeen met resonatoren gevuld wordt (vergelijk ⁷³⁾ blz. 286). — In de onmiddellijke omgeving van $s(\vec{r})$ zullen, juist bij dichte opeenhoping der resonatoren, afwijkingen van de homogeniteit optreden. Voorlopig zullen wij hiervan afzien, om op blz. 36 de invloed van deze afwijkingen nader te bestuderen.

§ 5. *Het probleem.*

a) Het algemeenste vraagstuk, dat we kunnen trachten op te lossen, luidt: In ieder punt van de ruimte de resulterende veldsterkten te berekenen. Bij gegeven ligging der resonatoren is de oplossing van dit vraagstuk volkomen bepaald. We zullen dan ook eerst in alle strengheid de vergelijkingen opstellen, waaruit de elektrische momenten $\vec{p}(m)$ van alle resonatoren in principe berekend kunnen worden. Zijn deze vergelijkingen opgelost, dan kan men in beginsel in ieder punt van de ruimte de veldvectoren berekenen.

b) Aan de volledige doorvoering van dit programma staat in de weg, dat de nauwkeurige ligging der resonatoren niet

bekend is. We zullen ons dus moeten beperken tot berekening van waarden voor de veldsterkten, die zo weinig mogelijk van de werkelijke waarden afwijken. We hebben reeds gezien (blz. 13), dat het daarbij „slechts” nodig is, de som $\sum_m^{dv \rightarrow} p(m)$ te kennen over alle resonatoren in een fysisch oneindig klein volume-elementje dv ; anders uitgedrukt: het komt aan op de berekening van het gemiddelde moment

$$(5, 1) \quad \vec{p}(r) = \frac{\sum_m^{dv \rightarrow} p(m)}{N dv}$$

in het punt \vec{r} , of, wat op hetzelfde neerkomt, van de polarisatie per volume-eenheid

$$\vec{P}(r) = N \vec{p}(r).$$

Met behulp van deze nieuwe vectoren kunnen wij later sommaties vervangen door integraties.

We zullen dus moeten bewijzen, dat de middelwaarde (5, 1) bestaat. „Bestaan” wil zeggen: 1^e $\vec{p}(r)$ is onafhankelijk van grootte en vorm van dv (binnen de hieraan op blz. 16 gestelde grenzen); 2^e $\vec{p}(r)$ is onafhankelijk van de toevallige rangschikking der moleculen in het gehele medium (zolang aan de voorwaarden op blz. 16 is voldaan).

c) Tegelijk met het onderzoek naar het bestaan dezer middelwaarde zullen we de integraalvergelijking opstellen, waaraan zij voldoet, en die in de plaats komt van het grote, maar eindige aantal lineaire vergelijkingen voor de werkelijke momenten (zie a). Het veld buiten het medium is dan door een eenvoudige integratie-formule te vinden.

d) Daar wij de vormen van de invallende golf en van het begrenzingsoppervlak van het medium niet specialiseren, is het slechts mogelijk, algemene karaktertrekken van de oplossing van de onder c) genoemde integraalvergelijking aan te geven. Hoofdzaak hierbij is het bewijs, dat zich in het medium een dipoolgolf voortplant, die voldoet aan

$$(5, 2) \quad (\Delta + n^2 k^2) \vec{P} = 0,$$

waarin n een zekere constante is, die wij bij definitie de brekingsindex van het medium (voor licht van de frequentie ω) noemen. Men kan aantonen, dat andere gemiddelden, zoals de gemiddelde werkende veldsterkte, aan dezelfde vergelijking voldoen.

Tegelijkertijd vinden we: 1^e de brekingsindex als functie van N en σ (formule van Lorentz-Lorenz); 2^e de *uitdovingsstelling* („Auslöschungssatz”), door Ewald ¹⁹⁾ ²¹⁾ aanschouwelijk, door Oseen ¹⁰⁾ mathematisch geformuleerd, door Faxén ¹³⁾ voor het eerst uitgaande van genoemde integraalvergelijking zonder invoering van nieuwe onderstellingen bewezen. Deze uitdovingsstelling houdt in, dat binnen het medium de invallende golf door een deel van de dipoolstraling (gemiddeld) wordt gecompenseerd; begrijpelijk, als we eenmaal weten, dat het gemiddelde veld binnen het medium voldoet aan $(\Delta + n^2 k^2) \vec{E} = 0$ met $n^2 \neq 1$, terwijl voor de invallende vacuumgolf (4, 1) geldt. Zie voor de volledige (wiskundige) formulering van de stelling § 10.

Opmerking: In de meeste artikelen wordt een oplossing vooropgesteld, die voldoet aan (5, 2) (deze artikelen zijn in de literatuurlijst met * gemerkt) — of, voor zover dit niet gebeurt, wordt onmiddellijk overgegaan tot toepassing van de integraalvergelijking op een medium van bepaalde vorm, bijv. een planparallele plaat. Uitzonderingen bij Planck ⁴⁾ (die echter niet verder gaat dan de afleiding van de mediumvergelijkingen van Maxwell) en bij Faxén ¹³⁾. Wij geven er de voorkeur aan, in aansluiting bij Faxén geen enkele overbodige onderstelling in te voeren.

e) De resultaten van d) vormen de grondslagen voor de behandeling van breking en terugkaatsing in ieder concreet geval, en tevens van buiging (bijv. aan de randen van een begrensde medium). Deze problemen (afleiding van de wetten van breking en terugkaatsing, formules van Fresnel, enz.) zijn reeds verschillende malen afdoende behandeld (voor eenvoudige bespreking zie ⁸⁾ ⁹⁾ ¹⁴⁾ ¹⁷⁾). Wij gaan niet verder op ze in, daar dit voor ons doel niet nodig is.

Eén opmerking is hier echter nog op zijn plaats. Wij hebben n uit (5, 2) bij definitie de brekingsindex van het medium genoemd. Strikt genomen moeten we bewijzen, dat we hier werkelijk met de constante uit de wet van Snellius te doen hebben. Daartoe zouden wij bijv. het geval moeten behandelen van een vlakke golf, schief invallend op een medium, dat de ruimte $z > 0$ vult (zie bijv. ¹⁴) V § 1). We zullen volstaan met op te merken, dat aan (5, 2) te voldoen is door $\vec{P} = \vec{P}^0 e^{-iknz}$, zodat zich in het medium een dipoolgolf kan voortplanten met golflengte $\frac{\lambda}{n}$ of phasesnelheid $\frac{c}{n}$; het is reeds uit de elementaire golftheorie van Huygens voldoende bekend, dat dan n de constante is uit de wet van Snellius.

We gaan nu over tot de wiskundige uitwerking van het hier opgestelde programma.

§ 6. Opstelling van de molecuulair-exacte vergelijkingen (zie § 5a).

Een resonator in het punt \vec{r}' met electrisch dipoolmoment $\vec{p}(r') \times e^{i\omega t}$ ($\vec{p}(r')$ constant, in het algemeen complex) veroorzaakt in het punt \vec{r} een Hertzvector

$$\vec{z}(r) = \vec{p}(r') \frac{e^{i\omega \left(t - \frac{\rho}{c} \right)}}{\rho}.$$

Hierin is

$\vec{\rho}(rr') = -\vec{\rho}(r'r) = \vec{r}' - \vec{r}$ en $\rho = \rho(rr') = \rho(r'r) = |\vec{r}' - \vec{r}|$ (afstand van punt \vec{r} tot punt \vec{r}' ; zie fig. 1; O = oorsprong van het coördinatenstelsel).

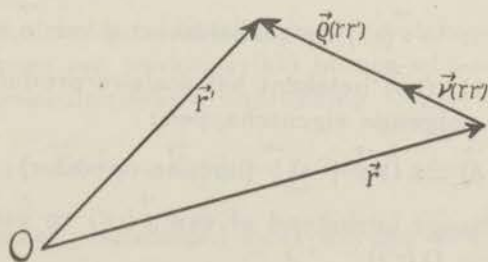


Fig. 1.

Ter afkorting voeren we in

$$(6, 1) \quad R = R(rr') = R(r'r) = \frac{e^{-ik\rho}}{\rho}, \text{ met } k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

In het vervolg laten we weer de factor $e^{i\omega t}$ weg. We krijgen dan

$$(6, 1a) \quad \vec{z}(r) = R \vec{p}(r').$$

In \vec{r} ontstaat een elektrische veldsterkste

$$(6, 2) \quad \vec{e}(r) = \text{rot}^2 \vec{z}(r) = \text{rot}^2 R \vec{p}(r').$$

Hierin werkt de operator $\text{rot}^2 = \text{rot rot}$ op de coördinaten van het punt \vec{r} , zodat bij de berekening van $\vec{e}(r)$ alleen R gedifferentieerd moeten worden; $\vec{e}(r)$ is dus een lineaire vectorfunctie van $\vec{p}(r')$, die we symbolisch voorstellen door

$$(6, 2a) \quad \vec{e}(r) = \Omega(rr') \vec{p}(r').$$

Volledigheidshalve berekenen we deze door uitvoering van rot^2 in (6, 2); er komt

$$(6, 2b) \quad \vec{e}(r) = e^{-ik\rho} \left\{ \Phi (\vec{\nu} \vec{p}(r')) \vec{\nu} - \Psi \vec{p}(r') \right\}$$

waarin

$$(6, 2c) \quad \Phi = \frac{(ik)^2}{\rho} + \frac{3ik}{\rho^2} + \frac{3}{\rho^3} \quad \text{en} \quad \Psi = \frac{(ik)^2}{\rho} + \frac{ik}{\rho^2} + \frac{1}{\rho^3}$$

en waarin

$\vec{\nu} = \vec{\nu}(rr') = -\vec{\nu}(r'r)$ de eenheidsvector van \vec{r} naar r' voorstelt (zie fig. 1); $(\vec{\nu} \vec{p})$ betekent het scalaire product.

Ω heeft de volgende eigenschappen:

$$1^e \quad \Omega(\vec{a} + \vec{b}) = \Omega \vec{a} + \Omega \vec{b} \quad (\text{lineaire operator});$$

$$2^e \quad \Omega(rr') \text{ hangt uitsluitend af van } \vec{p}(r') \text{ en van } k;$$

$$3^e \quad \Omega(rr') = \Omega(r'r).$$

Analoog aan (6, 2a) schrijven we $\Omega(mm')\vec{p}(m')$ voor de bijdrage, die de resonator m' levert tot de werkende veldsterkte op de resonator m .

Zij $\vec{E}^0(m)e^{i\omega t}$ de elektrische veldsterkte van de invallende golf ter plaatse van de resonator m . Na ontwikkeling van de stationnaire toestand heeft de resonator m' het dipoolmoment $\vec{p}(m')e^{i\omega t}$; dit veroorzaakt ter plaatse van m een veldsterkte $\Omega(mm')\vec{p}(m')e^{i\omega t}$, zodat de totale „werkende veldsterkte” ter plaatse van m (onder weglaten van $e^{i\omega t}$) gegeven wordt door

$$(6, 3) \quad \vec{E}(m) = \vec{E}^0(m) + \sum_{m'} \Omega(mm')\vec{p}(m'),$$

waarin gesommeerd moet worden over alle resonatoren (aantal \mathbf{N}) van het medium, onder uitsluiting van $m' = m$.

Volgens (4, 2) wordt dus:

$$(6, 4) \quad \vec{p}(m) = \sigma \left(\vec{E}^0(m) + \sum_{m'} \Omega(mm')\vec{p}(m') \right).$$

Deze vergelijking geldt streng voor een willekeurige resonator m van het medium. Zijn dus gegeven: \vec{E}^0 in ieder punt van het veld, ω — dus ook k — en de bijbehorende waarde van σ , alsmede de ligging van alle resonatoren, dan zijn ook alle $\Omega(mm')$ vastgelegd. (6, 4) stelt dan voor een systeem van \mathbf{N} lineaire, niet homogene vectorvergelijkingen in de \mathbf{N} onbekende vectoren $\vec{p}(m)$, of $3\mathbf{N}$ dito vergelijkingen in de $3\mathbf{N}$ componenten dezer vectoren. Door (6, 4) wordt dus de stationnaire toestand tot in moleculaire bijzonderheden vastgelegd.

Voor de elektrische veldsterkte in een willekeurig punt r (niet vallend binnen een werkingsvlak) binnen of buiten het medium geldt de molecuulair-exacte uitdrukking

$$(6, 5) \quad \vec{E}(r) = \vec{E}^0(r) + \sum_{m'} \Omega(rm')\vec{p}(m'),$$

waarin ditmaal gesommeerd moet worden over alle m' .

§ 7. *Berekening van de middelwaarde der electriche momenten.*
Methode (zie § 5, b).

Zoals reeds is opgemerkt, ontbreekt aan de definitie (5, 1) van het gemiddelde moment het bewijs, dat dit „bestaat”. De hier optredende moeilijkheden blijken het duidelijkst, als we ons de volgende vraag stellen: „Wat verandert er aan de door (6, 4) bepaalde stationnaire toestand, als we één der resonatoren over een kleine afstand verschuiven?”

Door deze verschuiving zijn we overgegaan tot een ander medium, dat echter macroscopisch van het oorspronkelijke niet te onderscheiden is, en evenals dit aan alle in § 4 gestelde voorwaarden voldoet. We verwachten op grond van alle ervaring en van onze physische intuïtie, dat aan het macroscopisch waarneembare lichtveld niets zal veranderen. We kunnen dit verdedigen, door op te merken, dat 1^e de bijdrage van één resonator tot het lichtveld minimaal is, 2^e een kleine verschuiving van een resonator met behoud van zijn moment op het door hem in een ver verwijderd punt (buiten het medium) veroorzaakte veld practisch geen invloed heeft (zie blz. 12). Tegen deze redenering moet worden opgemerkt:

1^e Door de verschuiving kan het moment van de resonator — tengevolge van de sterke wisselwerking met naburige resonatoren — een aanzienlijke verandering ondergaan. 2^e Ook in deze bureu vindt een verandering plaats, die op haar beurt weer invloed uitoefent op verder weg gelegen collega's. Het is niet apriori te bewijzen, dat de samenwerking van al deze wijzigingen macroscopisch niet waarneembaar is.

Lundblad, die het probleem serieus aanpakt (¹⁴ IV § 1), neemt aan, dat een verandering van de rangschikking van resonatoren slechts dan invloed heeft op het moment van een bepaalde resonator m , als deze verandering plaats vindt aan de resonatoren in de nabijheid van m . Anders gezegd: Alle resonatoren in dv , ten opzichte van welke de naburige resonatoren op dezelfde wijze gerangschikt zijn, hebben volgens hem practisch hetzelfde moment. Hiertegen moet aangevoerd worden, dat dit juist zou zijn, als de invloed van naburige resonatoren slechts afhing van hun rangschikking; maar ook hun momenten

spelen een essentiële rol, en het is geenszins bewezen, dat een gelijkheid van rangschikking een gelijkheid van moment meebrengt.

We zien hieruit, dat de moeilijkheden vooral daaruit voortkomen, dat bij het middelen der $\vec{p}(m)$ op grond van (6, 4) de onbekenden ook in het rechterlid van de vergelijking voorkomen. Om dit te verhelpen, zouden we (6, 4) kunnen oplossen, wat onder gebruikmaking van determinanten in principe direct uit te voeren is, om vervolgens tot het berekenen van gemiddelden over te gaan. Dit laatste echter zal wel praktisch onmogelijk zijn. We moeten daarom een andere oplossingsmethode voor (6, 4) toepassen, en wel de methode der successieve benaderingen. Dit is reeds uitgevoerd door Reiche (¹¹) § 2). Zijn opzet verschilt echter van de onze in de volgende punten: 1^e Hij neemt een concreet geval (vlakke golf, planparallele plaat). 2^e Hij berekent van de coëfficiënten in de door hem verkregen uitdrukking voor het electricisch moment de gemiddelden over alle mogelijke rangschikkingen der moleculen („Konstellationsmittelung”); ons gaat het er echter om, aan te tonen, dat voor een medium met zeer dicht opeen liggende resonatoren het resultaat van middelen over fysisch oneindig kleine volume-elementjes voor iedere constellatie, die voldoet aan de in § 4 gestelde voorwaarden, hetzelfde is.

Wat betreft de notatie sluiten we ons aan bij Lundblad, die de methode der successieve benaderingen heeft toegepast bij de oplossing in een concreet geval van de uit (6, 4) af te leiden integraalvergelijking (¹⁴) blz. 28 ff en IV § 2).

Kortheidshalve schrijven we (6, 4) als volgt:

$$(7, 1) \quad \vec{p} = \sigma (\vec{E}^0 + \Omega \vec{p}),$$

waarin \vec{p} voorstelt de verzameling van alle vectoren $\vec{p}(m)$, \vec{E}^0 die van alle vectoren $\vec{E}(m)$, terwijl Ω een lineaire operator is, die uit de verzameling van vectoren \vec{p} de verzameling van vectoren $\Omega \vec{p}$ vormt.

We lossen (7, 1) op, door $\sigma \Omega \vec{p}$ te beschouwen als een correctieterm. We laten deze eerst weg, en vinden dus als 0^e benadering:

$$(7, 2) \quad \vec{p}^0 = \sigma \vec{E}^0.$$

Deze waarde van \vec{p}^0 vullen we in de correctieterm in, en vinden dus hiervoor: $\vec{p}^1 = \sigma \Omega \vec{p}^0$,

$$\text{evenzo} \quad \vec{p}^2 = \sigma \Omega \vec{p}^1 = (\sigma \Omega)^2 \vec{p}^0$$

.....

$$(7, 3) \quad \vec{p}^n = \sigma \Omega \vec{p}^{n-1} = (\sigma \Omega)^n \vec{p}^0$$

enz.

Door sommatie vinden we dan voor de oplossing van (7, 1):

$$(7, 4) \quad \vec{p} = \sum_{n=0}^{\infty} \vec{p}^n = \sum_{n=0}^{\infty} (\sigma \Omega)^n \vec{p}^0,$$

dus volgens (7, 2)

$$(7, 5) \quad \vec{p} = \sigma \sum_{n=0}^{\infty} (\sigma \Omega)^n \vec{E}^0,$$

waarbij we onderstellen, dat deze reeks convergeert. We zien, dat in het rechterlid \vec{p} niet meer voorkomt.

Terwijl nu Reiche de „Konstellationsmittelung” op de „coëfficiënten” $(\sigma \Omega)^n$ toepast, zullen wij de ruimtelijke middelwaarden van \vec{p} bepalen, en wel als volgt: Uit (7, 4) blijkt, dat de middelwaarde van \vec{p} gelijk is aan de som der middelwaarden van \vec{p}^n ($n = 0, 1, 2 \dots \infty$); we bewijzen nu, dat de middelwaarde van \vec{p}^0 bestaat, en dat die van \vec{p}^n bestaat als dit geldt voor \vec{p}^{n-1} ; op grond van volledige inductie volgt dan het bestaan van de gemiddelden van alle \vec{p}^n en dus ook van \vec{p} . Het bewijs levert ons meteen de manier, om het gemiddelde van \vec{p}^n door integratie uit dat van \vec{p}^{n-1} af te leiden.

§ 8. Berekening van de middelwaarden. Uitwerking.

We beschouwen in het medium een willekeurig fysisch oneindig klein volume-elementje dv , en merken op, dat \vec{E}^0 binnen dv weinig verandert. Immers in een klein gebied zal de invalende golf gewoonlijk voor te stellen zijn door een vorm van

een gedaante zoals $\vec{E}_0 = \vec{a} e^{-2\pi i \frac{z}{\lambda}}$, waarin \vec{a} binnen dv practisch constant is; en daar de grootste diameter van dv veel kleiner is dan λ , is binnen dv de variatie van $\frac{z}{\lambda}$ zeer klein vergeleken bij 1.

We berekenen de middelwaarde van $\vec{p}^0(m)$ binnen dv .

$$\vec{p}^0(m) = \sigma \vec{E}^0(m); \quad \sum_m^{dv} \vec{p}^0(m) = \sigma \sum_m^{dv} \vec{E}^0(m);$$

volgens het bovenstaande mag men hierin alle $\vec{E}^0(m)$ vervangen door $\vec{E}^0(r)$ in een of ander punt \vec{r} van dv . Daar Ndv het aantal resonatoren in dv is, vinden we

$$\sum_m^{dv} \vec{p}^0(m) = \sigma N dv \vec{E}^0(r), \text{ of wegens (5, 1):}$$

$$(8, 1) \quad \vec{p}^0(r) = \sigma \vec{E}^0(r),$$

waaruit tevens blijkt, dat $\vec{p}^0(r)$ bestaat (§ 5b). Blijkens de afleiding kunnen we slechts spreken van het gemiddelde moment binnen dv en niet van het gemiddelde moment in het punt \vec{r} ; spreken we in het vervolg toch van zijn waarde in het punt \vec{r} , dan definiëren wij deze door (8, 1). Dan is $\vec{p}^0(r)$, evenals $\vec{E}^0(r)$, binnen dv weinig veranderlijk.

Nu nemen we voorlopig aan, dat $\vec{p}^{n-1}(r)$ bestaat en binnen dv weinig variëert, en berekenen $\vec{p}^n(r)$. Volgens (7, 3) is

$$(8, 2) \quad \vec{p}^n(m) = \sigma \sum_{m'} \Omega(mm') \vec{p}^{n-1}(m').$$

Om iedere in dv liggende resonator m brengen we een even-groot boloppervlak $S(m)$ met middelpunt m en een straal van de grootteorde van λ , zie fig. 2a. De som in (8, 2) splitsen we in

$$\vec{L}(m) = \sum_{m'}^{S(m)} \Omega(mm') \vec{p}^{n-1}(m')$$

over de resonatoren m' binnen $S(m)$ en

$$\vec{M}(m) = \sum_{S(m)}^{m'} \Omega(mm') \vec{p}^{n-1}(m')$$

over de resonatoren m' buiten $S(m)$, zodat

$$(8, 3) \quad \vec{p}^n(m) = \sigma \vec{L}(m) + \sigma \vec{M}(m).$$

Daar in $\vec{M}(m)$ voor alle resonatoren m' in een volume-elementje dv' , dat het punt r' bevat, de operator $\Omega(mm')$ praktisch dezelfde is, kunnen we $\vec{M}(m)$ onder gebruikmaking van het gemiddelde $\vec{p}^{n-1}(r')$ als volgt uitdrukken:

$$(8, 4) \quad \vec{M}(m) = N \int_{S(m)}^V \Omega(mr') \vec{p}^{n-1}(r') dv',$$

waarbij geïntegreerd moet worden over het gehele gebied tussen $S(m)$ en het begrenzingsvlak V van het medium.

$\vec{L}(m)$ daarentegen kunnen we wegens de grote invloed van de onregelmatigheden in de rangschikking der nabij m gelegen resonatoren niet door een integraal vervangen; wel kunnen we dit, nadat we gemiddeld hebben over alle resonatoren m in dv ; dit gaan we nu uitvoeren.

Volgens (8, 3) is

$$(8, 5) \quad \sum_m^{dv} \vec{p}^n(m) = \sigma \sum_m^{dv} \vec{L}(m) + \sigma \sum_m^{dv} \vec{M}(m).$$

Om

$$(8, 6) \quad \sum_m^{dv} \vec{L}(m) = \sum_m^{dv} \sum_{m'}^{S(m)} \Omega(mm') \vec{p}^{n-1}(m')$$

te berekenen, verdelen we de ruimte, begrensd door $s(m)$ (werkingsvlak van resonator m) en $S(m)$ in volume-elementjes

$ds(m, q) < s(m)$, die hoogstens één resonator kunnen bevatten; \vec{q} is de vector van m naar $ds(m, q)$ (verg. ¹²⁾ blz. 187). We herhalen dit op precies dezelfde wijze voor alle resonatoren m in dv , aantal Ndv .

We merken op, dat voor een resonator m' in $ds(m, q)$ de operator $\Omega(mm')$ afhangt van \vec{q} , maar niet van m (zie blz. 20).

Door translaties plaatsen we nu alle bollen $S(m)$ met de resonatoren, die zij bevatten, precies op elkaar, zodat hun middelpunten m in eenzelfde (overigens willekeurig) punt \vec{r} van dv terechtkomen, terwijl de werkingsvlakken $s(m)$ terechtkomen op $s(r)$; zie fig. 2b.

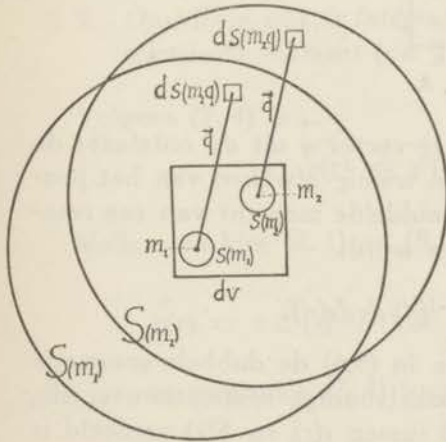


Fig. 2a.

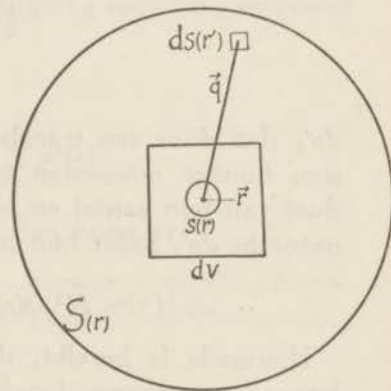


Fig. 2b.

(Lengteverhoudingen zijn natuurlijk onjuist weergegeven).

Alle vakjes $ds(m, q)$ met dezelfde \vec{q} maar verschillende m komen dan ook precies op elkaar, n.l. op een vakje $ds(r')$ met $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{q}$. Dan is voor alle resonatoren m' , die nu in eenzelfde vakje $ds(r')$ liggen, de operator $\Omega(mm')$ dezelfde, n.l. $\Omega(rr')$. De gezamenlijke bijdrage dezer resonatoren tot (8,6) is dus

$$\Omega(rr') \sum_{m'}^{ds(r')} p^{n-1}(m').$$

Daar we aangenomen hebben (blz. 16), dat de ruimte tussen $s(r)$ en $S(r)$ nu praktisch homogeen met resonatoren gevuld is, vallen in $ds(r')$ thans $Ndv \times Nds(r')$ resonatoren m' (van geringe fluctuaties om dit aantal zien we af). De resonatoren in $ds(r')$ zijn naar willekeur — n.l. volgens de verdeling der resonatoren in dv (zie fig. 3) — genomen uit een volume-elementje

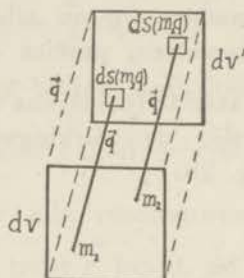


Fig. 3.

dv' , dat door een translatie met vector \vec{q} uit dv ontstaat; de som hunner momenten zal dus weinig afwijken van het product van hun aantal en het gemiddelde moment van een resonator in dv' , zodat hun bijdrage wordt

$$N^2 \Omega(rr') p^{n-1}(r') dv ds(r').$$

Hiermede is bereikt, dat we in (8,6) de dubbele sommatie kunnen vervangen door een enkelvoudige sommatie over alle vakjes $ds(r')$, waarin het gebied tussen $s(r)$ en $S(r)$ verdeeld is (zie fig. 2b); wegens de kleinheid van $ds(r')$ is deze sommatie praktisch identiek met een integratie, zodat (8,6) wordt (als we nog voor $ds(r')$ schrijven dv' , hier voorstellend een mathematisch oneindig klein volume-elementje):

$$(8,7) \quad \sum_m \vec{L}(m) = N^2 dv \int_{s(r)}^{S(r)} \Omega(rr') p^{n-1}(r') dv'.$$

Daar volgens (8,4) $\vec{M}(m)$ binnen dv slechts weinig verandert, kunnen we deze voor alle m vervangen door $\vec{M}(r)$, zodat we krijgen

$$(8, 8) \quad \sum_m^{dv} \vec{M}(m) = N^2 dv \int_{s(r)}^V \Omega(rr') \vec{p}^{n-1}(r') dv'.$$

Uit (5, 1), (8, 5), (8, 7) en (8, 8) volgt nu:

$$(8, 9) \quad \vec{p}^n(r) = N \sigma \int_{s(r)}^V \Omega(rr') \vec{p}^{n-1}(r') dv'.$$

We zien hieraan, op grond van volledige inductie uitgaande van (8, 1), dat $\vec{p}^n(r)$ bestaat, binnen dv weinig verandert, en dat iedere $\vec{p}^n(r)$ uit zijn voorganger door dezelfde integratieformule is af te leiden.

§ 9. *Opstelling van de integraalvergelijking voor het gemiddelde elektrische moment (zie § 5c).*

Volgens (7, 4) is

$$\vec{p}(r) = \vec{p}^0(r) + \sum_{n=1}^{\infty} \vec{p}^n(r).$$

Vullen we hier (8, 1) en (8, 9) in, dan komt er

$$\vec{p}(r) = \sigma \vec{E}^0(r) + \sigma N \int_{s(r)}^V \Omega(rr') \left(\sum_{n=0}^{\infty} \vec{p}^n(r') \right) dv'$$

of, als we nogmaals (7, 4) toepassen

$$\vec{p}(r) = \sigma \left(\vec{E}^0(r) + N \int_{s(r)}^V \Omega(rr') \vec{p}(r') dv' \right).$$

Hiermee is de gezochte integraalvergelijking ter vervanging van (6, 4) gevonden.

We voeren de polarisatie per volume-eenheid

$$\vec{P}(r) = N \vec{p}(r)$$

in, stellen

$$(9, 1) \quad G = N \sigma$$

en herinneren ons de betekenis van $\Omega(rr')$ volgens (6, 2) en (6, 2a). Dan vinden we

$$(9, 2) \quad \vec{P}(r) = G \left(\vec{E}^0(r) + \int_{s(r)}^v \text{rot}^2 R \vec{P}(r') dv' \right).$$

Uit deze vergelijking zijn alle grootheden van moleculaire dimensies verdwenen, behalve de straal a van $s(r)$; en deze speelt slechts voorlopig een rol, daar we later practisch tot $\lim a = 0$ kunnen overgaan. Het is van belang om op te merken, dat we eerst rot^2 (werkend op de coördinaten van \vec{r} in $R(r, r')$) moeten nemen, en eerst dan de integraal berekenen in het middelpunt \vec{r} van het van integratie uit te sluiten gebiedje $s(r)$. Men kan echter ook eerst integreren, maar moet dan rot^2 nemen bij vastgehouden $s(r)$, zodat dan eerst $\int R \vec{P}(r') dv'$ berekend moet worden in een willekeurig punt van $s(r)$.

Voor de veldsterkte in een willekeurig punt buiten het medium leiden we uit (6, 5) af:

$$(9, 3) \quad \vec{E}(r) = \vec{E}^0(r) + \int \text{rot}^2 R \vec{P}(r') dv',$$

waarbij nu geïntegreerd moet worden over het gehele medium. De vergelijkingen (9, 1), (9, 2) en (9, 3) vormen de uitgangspunten voor alle verdere berekeningen.

§ 10. *Afleiding van de formule van Lorentz—Lorenz; bewijs van de uitdovingsstelling (zie § 5d).*

We gaan uit van:

$$(10, 1) \quad (\Delta + k^2) \vec{E}^0 = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \quad \text{(zie (4, 1)).}$$

$$(10, 2) \quad \text{div } \vec{E}^0 = 0$$

$$(10, 3) \quad \vec{P} = G(\vec{E}^0 + \int \text{rot}^2 R \vec{P} dv) \quad \text{(zie (9, 2)).}$$

$$(10, 4) \quad G = N\sigma \text{ is reëel en } \neq 0 \quad \text{(zie bij (4, 2)).}$$

Tenslotte leggen wij G nog de volgende beperking op

$$(10, 5) \quad -\frac{1}{2} < \frac{4\pi}{3} G < 1.$$

De volgende berekeningen zijn alle in de litteratuur te vinden (zie vooral ¹³⁾ ¹⁴⁾ ¹⁵⁾); wij geven ze toch volledig weer, om de logische opbouw niet te storen. Het rekenwerk, tot een minimum beperkt, hebben we zoveel mogelijk verplaatst naar het ahangsel (A).

Toepassing van (A, 21) op (10,3) geeft (vergel. ⁴⁾ form. 8)

$$(10,6) \quad \left(1 + \frac{8\pi}{3} G\right) \vec{P} = G (E^0 + \text{rot}^2 \int R \vec{P} dv),$$

waaruit, in verband met (10,2) en (10,5) volgt

$$(10,7) \quad \text{div } \vec{P} = 0.$$

Op (10,6) passen we $(\Delta + k^2)$ toe; eerst berekenen we

$$(\Delta + k^2) \text{rot}^2 \int R \vec{P} dv = \text{rot}^2 (\Delta + k^2) \int R \vec{P} dv,$$

hetgeen volgens (A, 20) levert

$$-4\pi \text{rot}^2 \vec{P} = -4\pi (\text{grad div} - \Delta) \vec{P} = 4\pi \Delta \vec{P},$$

dit laatste op grond van (10,7); we krijgen dus uit (10,6), nog gebruik makend van (10,1)

$$\left(1 + \frac{8\pi}{3} G\right) (\Delta + k^2) \vec{P} = 4\pi G \Delta \vec{P}$$

of, gelet op (10,5)

$$\Delta \vec{P} + \frac{1 + \frac{8\pi}{3} G}{1 - \frac{4\pi}{3} G} k^2 \vec{P} = 0.$$

Deze vergelijking korten we af tot

$$(10,8) \quad \underline{\Delta \vec{P} + n^2 k^2 \vec{P} = 0},$$

waarmee (5, 2) bewezen is. De constante n , die wij bij definitie de brekingsindex van het medium voor licht van de toegepaste golflengte noemen, voldoet aan

$$n^2 = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} G}{1 - \frac{4\pi}{3} G},$$

of

$$(10, 9) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} G = \frac{4\pi}{3} N\sigma$$

Dit is de formule van Lorentz-Lorenz. In verband met (10, 4) en (10, 5) volgt hieruit, dat

$$(10, 10) \quad n^2 \neq 1,$$

en dat n reëel is, hetgeen wil zeggen, dat er geen licht geabsorbeerd wordt.

We gaan over tot het bewijs van de uitdovingsstelling. (10, 8) en (10, 10) maken het ons mogelijk, $\int R \vec{P} dv$ te vervangen door het verschil van twee oppervlakte-integralen (zie A, 23):

$$(10, 11) \quad \int_{s(r)}^V R \vec{P} dv = \\ = \frac{1}{k^2(n^2 - 1)} \left\{ \int \left(\vec{P} \frac{\partial R}{\partial \nu} - R \frac{\partial \vec{P}}{\partial \nu} \right) do - \int_{s(r)}^{\vec{s}(r)} \left(\vec{P} \frac{\partial R}{\partial \nu} - R \frac{\partial \vec{P}}{\partial \nu} \right) do \right\},$$

na berekening van $\int_{s(r)}^{\vec{s}(r)}$ geeft dit (zie A, 24):

$$\int R \vec{P} dv = \frac{4\pi}{k^2(n^2 - 1)} \vec{P}(r) + \frac{1}{k^2(n^2 - 1)} \int \dots do.$$

Hierop passen we rot^2 toe, onder gebruikmaken van (10, 7) en (10, 8):

$$rot^2 \int R \vec{P} dv = \frac{4\pi n^2}{n^2 - 1} \vec{P}(r) + \frac{1}{k^2(n^2 - 1)} rot^2 \int \dots do.$$

Vullen we dit in (10,6) in, dan zien we, als we letten op (10, 9), dat de termen met \vec{P} wegvallen, terwijl er over blijft:

$$(10,12) \quad \vec{E}^0(r) + \frac{1}{k^2(n^2 - 1)} \int rot^2(r) \left(\vec{P}(r) \frac{\partial R(rr')}{\partial \nu} - R(rr') \frac{\partial \vec{P}(r')}{\partial \nu} \right) do = 0$$

waarin \vec{r} een punt is binnen het medium, \vec{r}' een punt van het oppervlakte-elementje do op het begrenzingsvlak V , met $d\nu$ als lijnelement van de buitenwaartse normaal; $rot^2(r)$ werkt op de coördinaten van het punt \vec{r} .

(10, 12) is de wiskundige uitdrukking voor de uitdovingsstelling. Aanschouwelijk formuleren we deze op grond van (10, 3) als volgt: De bijdrage

$$\int_{s(r)}^V rot^2 R \vec{P} d\nu$$

van alle andere resonatoren tot de gemiddelde werkende veldsterkte op de resonator in \vec{r} is volgens (10, 11) te splitsen in een integraal over het begrenzingsvlak van het medium en een

over het werkingsvlak $s(r)$; de eerste, $\frac{1}{k^2(n^2-1)} \int^V$, heft de veldsterkte in \vec{r} van de invallende golf juist op — en voldoet dus evenals \vec{E}^0 aan $(\Delta + k^2) \int^V = 0$, wat ook direct volgt uit $(\Delta + k^2)R = 0$; de tweede

$$(10, 13) \quad - \frac{1}{k^2(n^2-1)} \int_{s(r)}^{s(r)} rot^2(r) \left(\vec{P} \frac{\partial R}{\partial \nu} - R \frac{\partial \vec{P}}{\partial \nu} \right) do$$

blijft over, en is dus de werkende veldsterkte zelf; deze integraal voldoet dus, evenals \vec{P} , aan $(\Delta + n^2 k^2) \int_{s(r)} = 0$.

Voor het veld in een willekeurig punt buiten het medium kan men uit (9, 3) afleiden:

$$(10, 14) \quad \vec{E}(r) = \vec{E}^0(r) + \frac{1}{k^2(n^2-1)} \int_{s(r)}^V rot^2(r) \left(\vec{P} \frac{\partial R}{\partial \nu} - R \frac{\partial \vec{P}}{\partial \nu} \right) do$$

Ook hier moet men $d\nu$ nemen in de richting van de buitenwaartse normaal.

Opmerking: De L.L. formule hadden we ook, onder vooropstelling van (10, 7) en (10, 8), uit (10, 13) kunnen afleiden;

(10, 13) levert dan n.l. door directe berekening met meer cijferwerk (zie ¹⁴) IV § 3 of ¹⁷) voor de gemiddelde werkende veldsterkte

$$\frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \vec{P},$$

en dit invullend in (9, 2) vinden we inderdaad (10, 9) terug.

§ 11. Over de betekenis van de uitdovingsstelling.

Op blz. 18 is reeds erop gewezen, dat men voor de afleiding van formules zoals die van Lorentz—Lorenz gewoonlijk het ontstaan vooropstelt van een golf van bepaalde gedaante, bijv.

$$\vec{P} = \vec{P}^0 e^{-iknz},$$

met voorlopig onbepaalde brekingsindex n .

Deze uitdrukking voor \vec{P} vult men nu in het rechterlid van (9, 2) in, en krijgt dan, na berekening van dit rechterlid, een tweede uitdrukking voor P . Door gelijkstelling vindt men de gevraagde betrekking voor n .

Bij de berekening van het rechterlid van (9, 2) treedt echter de moeilijkheid op, dat $\int \text{rot}^2 R\vec{P} dv$ afhangt van de vorm van het begrenzingsvlak V van het medium. De uitdovingsstelling zegt nu, dat men V willekeurig kan kiezen, wel te verstaan bij gegeven gestelde voor P . Immers (zie 10, 11)

$$\int_{s(r)}^V \text{rot}^2 R\vec{P} dv = \int^V - \int^{s(r)},$$

en \int^V valt automatisch weg tegen \vec{E}^0 . Men gaat dan ook dikwijls zo te werk, dat men het medium onbegrensd neemt. Ieder der optredende ruimte-integralen splitst men in een integraal over het „oneindig verre begrenzingsvlak” en een over $s(r)$; de eerste, die steeds — wegens een factor zoals $e^{-ik\infty}$ — onbepaald is, laat men eenvoudig weg. Dit wordt dus gerechtvaardigd door de uitdovingsstelling.

Wegens de bijzondere onderstelling omtrent \vec{P} is het echter niet steeds onmiddellijk te zien, dat men de splitsing werkelijk

heeft doorgevoerd, zoals boven beschreven is. D.w.z. we moeten bewijzen, dat de splitsing van een dergelijke ruimte-integraal in twee oppervlakte-integralen over V en $s(r)$

$$\int_{s(r)}^V = \int^V - \int^{s(r)}$$

eenduidig is. Dit is inderdaad het geval, mits we steeds zorgen, dat

$$(11, 1) \quad (\Delta + k^2) \int^V = 0 \quad \text{en} \quad (\Delta + n^2 k^2) \int^{s(r)} = 0,$$

met $n^2 \neq 1$. Bewijs:

Stel dat er twee splitsingen zijn, die aan deze voorwaarden voldoen:

$$\int_{s(r)}^V = \int_1^V - \int_1^s = \int_2^V - \int_2^s;$$

daaruit volgt

$$\int_1^V - \int_2^V = \int_1^s - \int_2^s.$$

Toepassing van $(\Delta + k^2)$ hierop levert wegens (11, 1)

$$0 = (\Delta + k^2) \left(\int_1^s - \int_2^s \right),$$

maar uit (11, 1) volgt tevens

$$0 = (\Delta + n^2 k^2) \left(\int_1^s - \int_2^s \right).$$

Dus:

$$(n^2 - 1) k^2 \left(\int_1^s - \int_2^s \right) = 0,$$

zodat

$$\int_1^s = \int_2^s, \quad \text{en evenzo} \quad \int_1^V = \int_2^V, \quad \text{q.e.d.}$$

We zien hieruit, dat alle moeilijkheden omtrent het optreden van onbepaalde integralen aan de oneindig verre grenzen opgelost zijn; tevens is hiermee zonder meer de behandeling van de trillingstoestand in een onbegrensd medium als „dynamisch afgesloten” — waarbij iedere resonator trilt onder invloed van de secundaire golven, door alle andere resonatoren uitgezonden, terwijl een invallende golf ontbreekt — gerechvaardigd (zie ¹⁹⁾ en ²¹⁾). We kunnen het dus niet eens zijn met de uitspraak van Darwin (¹⁵⁾ einde § 10):

„The failure to see the details more intimately is rather disappointing, but must be attributed to the bad convergence of all the integrals.”

§ 12. *Afwijkingen van de homogeniteit; diffuse lichtverstrooiing; ijle media.*

In deze paragraaf gaan we nader in op enige door ons ingevoerde onderstellingen. Om herhalingen te vermijden is hier en daar naar plaatsen in voorafgaande paragrafen verwezen. Wij verzoeken den geïnteresseerden lezer deze plaatsen na te slaan. Lezing van deze paragraaf is echter voor het begrip van de volgende hoofdstukken niet noodzakelijk.

Op blz. 16 hebben wij ondersteld, dat de verdeling der resonatoren buiten het werkingsvlak van een bepaalde resonator gemiddeld homogeen is. Zoals reeds is opgemerkt, kan hieraan, juist bij dichte opeenhoping der resonatoren, in de onmiddellijke nabijheid van het werkingsvlak niet voldaan zijn; ook niet, als wij wisselwerkingskrachten, die de ruimtelijke verdeling der resonatoren zouden beïnvloeden, buiten beschouwing laten. We wijzen slechts op het grensgeval der dichtste pakking van resonatoren met bolvormig werkingsvlak, waarbij andere resonatoren slechts kunnen liggen op bepaalde afstanden van een vast gekozen resonator. Wel mogen we aannemen, dat de gemiddelde verdeling ook in de buurt van het werkingsvlak isotroop is.

Het gevolg is, dat het aantal resonatoren in $ds(r')$ — zie blz. 28 — niet door $N dv \times N ds(r')$, maar door $N dv \times W(rr') N ds(r')$ gegeven wordt. Hierin is $W(rr') = W(\rho)$ een functie van

de afstand $\rho = \rho(rr')$ van het punt \vec{r} tot het punt \vec{r}' , welke voldoet aan: $W(\rho) = 0$ voor $\rho < a$ ($a =$ straal van het werkingsvlak $s(r)$); $W(\rho) = 1$ voor $\rho > b$, waarin voor de constante afstand b geldt: $\lambda \gg b > a$. Het resultaat is tenslotte, dat wij (9, 2) moeten vervangen door

$$(12, 1) \quad \vec{P}(r) = G \left(\vec{E}^0(r) + \int_{s(r)}^v W(rr') r \, \text{of}^2 R(rr') \vec{P}(r') \, dv' \right).$$

Wij onderzoeken het onderscheid tussen (12, 1) en (9, 2), waarbij we moeten bedenken, dat we bij de toepassing van (9, 2) in § 10 steeds zijn overgegaan tot $\lim a = 0$ (zie blz. —), hetgeen we in het vervolg ietwat slordig zullen schrijven als $\lim s(r) = 0$. Het onderscheid tussen de gemiddelde werkende veldsterkten in (12, 1) en (9, 2) is dus gelijk aan het verschil der integralen

$$\vec{J}_1 = \int_{s(r)}^{\tau(r)} W(rr') \Omega(rr') \vec{P}(r') \, dv' \quad \text{en} \quad \vec{J}_2 = \int_{\lim s(r)=0}^{\tau(r)} \Omega(rr') \vec{P}(r') \, dv',$$

waarin $\tau(r)$ een boloppervlak voorstelt met straal b en middelpunt \vec{r} . Vergelijk hiervoor en voor het volgende (6, 2) en (6, 2a, b, c).

Eerst berekenen wij de oppervlakte-integralen over een boloppervlak met straal ρ en middelpunt \vec{r} .

$$\int (\vec{\nu} \vec{P}(r')) \vec{\nu} \, do = 4\pi\rho^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{30} n^2 k^2 \rho^2 + \dots \rho^4 \dots \right) \vec{P}(r)$$

$$\int \vec{P}(r') \, do = 4\pi\rho^2 \left(1 - \frac{1}{6} n^2 k^2 \rho^2 + \dots \rho^4 \dots \right) \vec{P}(r),$$

die we vinden, door $\vec{P}(r')$ te ontwikkelen naar de componenten van de vector $\vec{\nu}_\rho = \vec{r}' - \vec{r}$ ($\vec{\nu} =$ eenheidsvector, \vec{r}' is punt op het boloppervlak), en gebruik te maken van (A, 14), (10, 7) en (10, 8).

Daar $\rho \ll b \ll \lambda$, mogen we de volgende ontwikkeling toepassen :

$$e^{-ik\rho} \Phi = \frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{2} \frac{(ik)^2}{\rho} + \frac{1}{8} (ik)^4 \rho + \dots$$

$$e^{-ik\rho} \Psi = \frac{1}{\rho^3} + \frac{1}{2} \frac{(ik)^2}{\rho} - \frac{2}{3} (ik)^3 + \frac{3}{8} (ik)^4 \rho + \dots$$

Voor de berekening van \vec{J}_1 en \vec{J}_2 behoeven we nu nog slechts te integreren over ρ tusschen de grenzen a en b , resp. 0 en b . Dit levert

$$\vec{J}_1 = \left(\frac{2}{3} + \frac{n^2}{15}\right) \vec{P}(r) \times k^2 \int_a^b 4\pi\rho W(\rho) d\rho + \frac{2}{3} (ik)^3 \vec{P}(r) \times \int_a^b 4\pi\rho^2 W(\rho) d\rho + \dots$$

$$\vec{J}_2 = \left(\frac{2}{3} + \frac{n^2}{15}\right) \vec{P}(r) \times 2\pi k^2 b^2 + \frac{2}{3} (ik)^3 \vec{P}(r) \times \frac{4\pi}{3} b^3 + \dots$$

In (9, 2) of (10, 3) moeten we dus aan de gemiddelde werkende veldsterkte in het rechterlid toevoegen $\vec{J}_1 - \vec{J}_2$.

Er is nog een tweede correctie van (9, 2) of (10, 3) noodzakelijk. Op blz. 15 hebben wij erop gewezen, dat de onderstelling van een reële polariseerbaarheid σ verwaarlozing van de stralingsdemping betekent. Deze onderstelling is in strijd met de energiewet. Iedere resonator zendt immers energie uit in de vorm van de secundaire bolgolf, en wel per seconde een hoeveelheid $\frac{\omega^4}{3c^3} (\vec{p} \vec{p}^*)$ (het sterretje duidt aan, dat de aan \vec{p} toegevoegd complexe vector genomen moet worden). Daartoe moet de werkende veldsterkte \vec{E} op de resonator per seconde een even grote arbeid verrichten. Voor deze arbeid geldt de uitdrukking $\frac{i\omega}{4} \{(\vec{p} \vec{E}^*) - (\vec{p}^* \vec{E})\}$, maar deze is 0 wegens de realiteit van σ in de „bewegingsvergelijking” $\vec{p} = \sigma \vec{E}$. Vervangt men deze laatste echter door

$$(12, 2) \quad \vec{p} = \sigma \left\{ \vec{E} + \frac{2}{3} (ik)^3 \vec{p} \right\}$$

met dezelfde reële waarde van σ , dan is — tenminste zolang de trilling harmonisch blijft met de frequentie ω — aan de

voorwaarde van energiebalans voldaan. Vat men de resonator op als een harmonisch trillend electron, dan stelt $\frac{2}{3} (ik)^3 \vec{p}$ de per ladingseenheid uitgedrukte kracht voor, die het stralingsveld van het electron op het electron zelf uitoefent. Iets algemener stelt men deze „stralingsdempingskracht” gewoonlijk voor door $\frac{2}{3c^3} \left(\frac{d}{dt}\right)^3 \vec{p}$ (zie ¹⁴) blz. 43); \vec{p} hangt hier periodiek van de tijd t af; men kan deze uitdrukking ook direct — niet via de omweg der energiewet — afleiden ⁷¹).

Aan de werkende veldsterkte in het rechterlid van (10, 3) moeten we dus ook nog toevoegen een term $\frac{2}{3} (ik)^3 \vec{p}(r)$, zodat (10, 3) tenslotte overgaat in

$$\vec{P} = G \left(\vec{E}^0 + \int_{\lim s(r)=0}^V \text{rot}^2 R \vec{P} dv + \vec{J}_1 - \vec{J}_2 + \frac{2}{3} (ik)^3 \vec{p} \right)$$

of in verband met de opmerking aan het einde van § 10:

$$(12, 3) \quad \vec{P} = G \left(\frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \vec{P} + \vec{J}_1 - \vec{J}_2 + \frac{2}{3} (ik)^3 \vec{p} \right)$$

We zien hieruit, dat, wegens de kleinheid van $k^2 b^2$, het verschil der eerste termen van \vec{J}_1 en \vec{J}_2 slechts een uiterst geringe correctie van de Lorentz-Lorenz-formule tengevolge heeft, die we verder buiten beschouwing laten. Voor de tweede term van \vec{J}_1 resp. \vec{J}_2 kan men zetten

$$\frac{2}{3} (ik)^3 \vec{p}(r) \int_a^b 4\pi \rho^2 N W(\rho) d\rho = \frac{2}{3} (ik)^3 \vec{p}(r) \times l_1, \text{ resp.}$$

$$\frac{2}{3} (ik)^3 \vec{p}(r) \times l_2;$$

hierin is l_1 resp. l_2 het gemiddeld aantal resonatoren tussen $\tau(r)$ en $s(r)$, resp. binnen een willekeurig in het medium genomen boloppervlak τ met straal b . Vullen we deze uitdrukkingen in (12, 3) in, dan vinden we na enig gereken de formule

$$(12, 4) \quad 1 = \frac{4\pi}{3} N\sigma \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} + \frac{2}{3} (ik)^3 \sigma (l_1 - l_2 + 1),$$

die ons leert, dat in het algemeen, zelfs als eigenlijke of consumptieve lichtabsorptie door de resonatoren ontbreekt (σ reëel), de brekingsindex complex is. Zolang n.l. $l_1 - l_2 + 1 > 0$, treedt in n een negatief imaginair gedeelte op, hetgeen extinctie van het doorvallende licht beteekent (afname van de amplitude van een vlakke golf in de voortplantingsrichting).

We beschouwen 3 gevallen:

a. Bij regelmatige rangschikking der resonatoren (kristalroosters, inzover daarin nog van optische isotropie sprake is), dus ook bij dichtste pakking van resonatoren met bolvormig werkingsvlak, liggen binnen een bol $\tau(r)^*$ met geschikt gekozen straal evenveel resonatoren als gemiddeld binnen een even grote willekeurig gekozen bol, zodat er tussen $\tau(r)$ en $s(r)$ één minder licht, n.l. de resonator in \vec{r} . Dus $l_1 - l_2 + 1 = 0$. Er treedt geen extinctie op. In dit geval komt men dus met de door ons in § 4 t/m § 10 gevolgde methode, uitgaande van reële σ , tot het juiste resultaat.

b) Daarentegen hebben Gans en Happel⁷³⁾ en Lorentz⁷²⁾ aangetoond, dat bij rangschikking der resonatoren volgens het toeval $l_1 - l_2 + 1 = 1$, mits de gemiddelde afstand van twee naburige resonatoren veel groter is dan de straal van hun werkingsvlak. Dit is het geval bij ijle verdeling der resonatoren over de ruimte, waarvoor onze afleiding van (9, 2) of (10, 3) niet meer opgaat, hoewel deze vergelijking geldig blijft, zie het einde van deze §). Er treedt nu dus wel een (geringe) extinctie op. De in § 4 t/m § 10 gevolgde methode voert dus voor ijle media tot het juiste resultaat, mits men (4, 2) vervangt door (12, 2). De extinctiecoëfficiënt kan men gemakkelijk uit de op grond van (12, 4) berekende complexe brekingsindex afleiden.

Hier doet zich de vraag voor: Waar blijft de uit het doorvallende licht weggenomen energie? Het antwoord luidt: Deze wordt teruggevonden in het diffuus verstrooide licht (Rayleigh-verstrooiing). De rangschikking der resonatoren vol-

*) waarvan het middelpunt in een resonator ligt.

gens het toeval, waarvan bij de afleiding van $l_1 = l_2$ gebruik gemaakt is, impliceert n.l. het bestaan van dichtheidsfluctuaties in het medium. Deze zijn oorzaak, dat er plaatselijke afwijkingen zijn van de gemiddelde, op grond van (9, 2) of (10, 3) te berekenen polarisatiedichtheid \vec{P} . Volgens (9, 3) ontstaan daardoor afwijkingen van de veldsterkte $\vec{E}(r)$ in een punt buiten het medium. De afwijking in een bepaald punt is een functie van de toevallige moleculaire constellatie van het medium. Gemiddeld over alle mogelijke constellaties is deze afwijking 0; het gemiddelde van de bijbehorende energie- en stralingsdichtheid is echter niet 0; deze extra stralingsenergie is de energie van het diffuus verstrooide licht. Men kan haar berekenen, indien men de wet kent, waaraan de dichtheidsfluctuaties voldoen. Het meest direct geschiedt dit, volgens de zoëven geschetste gedachtengang, op grond van de methode B. Dit is voor een ideaal gas uitgevoerd door Lundblad (zie ¹⁴) III § 3 en IV). Toepassing van de energiewet levert vervolgens een uitdrukking voor de extinctiecoëfficiënt, die overeenstemt met de uit de complexe brekingsindex afgeleide waarde (zie boven).

Op blz. 11 hebben wij erop gewezen, dat Einstein ⁷⁴) voor de extinctiecoëfficiënt door toepassing van de methode A een ietwat andere waarde heeft gevonden dan Lundblad. Het onderscheid komt daaruit voort, dat bij de methode van Einstein de terugwerking van het verstrooide licht op het medium automatisch in rekening gebracht wordt, hetgeen bij Lundblad niet gebeurt. Het verdient aanbeveling, de berekening van Lundblad in deze zin aan te vullen.

In overeenstemming met de hier gegeven beschouwingen is, dat in geval a) enerzijds de brekingsindex reëel is, anderzijds geen dichtheidsfluctuaties optreden (zolang men de temperatuurbeving der resonatoren in het kristalrooster buiten beschouwing laat).

c) Voor het door ons beschouwde geval — toevallige verdeling van dicht opeenliggende resonatoren — zal $l_1 - l_2 + 1$ wel liggen tussen 0 en 1. Het ligt voor de hand, dat, naarmate de opeenhoping der resonatoren dichter is, enerzijds de dichtheidsfluctuaties een geringere rol spelen, zodat de Rayleigh-

verstrooiing vermindert, anderzijds $l_1 - l_2 + 1$ meer tot 0 nadert, waardoor het imaginaire deel van de brekingsindex, en dus de extinctiecoëfficiënt, afneemt.

Conclusie: Laat men de Rayleigh-verstrooiing opzettelijk buiten beschouwing, dan moet men afzien van dichtheidsfluctuaties, en als consequentie daarvan $l_1 - l_2 + 1 = 0$ stellen. De brekingsindex wordt dan reëel, en kan — op geringe te verwaarlozen correcties na — berekend worden uitgaande van (9, 2) met $\lim s(r) = 0$ en reële $G = N\sigma$. Hiermee is het geldigheidsgebied van de in § 4 t/m § 10 gevolgde rekenwijze, bij toepassing op dichte media met onbewegelijke resonatoren, afgebakend.

Wij vragen nog naar de geldigheid der in § 9 opgestelde vergelijkingen voor dichte media met bewegende resonatoren (vloeistoffen) en voor ijlere media (gassen; stoffen in verdunde oplossing)*. Bij de eersten blijft de moleculaire constellatie praktisch constant gedurende een groot aantal lichttrillingen, zodat genoemde vergelijkingen gedurende een zeker tijdsinterval geldig zijn. Daar echter deze vergelijkingen onafhankelijk zijn van de toevallige constellatie, blijven ze onveranderd gelden voor ieder volgend tijdsinterval, d.w.z. ze blijven geldig voor ieder tijdstip.

Voor ijle media is de afleiding, die wij van de vergelijkingen in § 9 gaven, niet meer juist. Immers bij bepaalde constellatie is dan, na de op blz. 16 beschreven verschuiving der resonatoren in dv , de ruimte buiten $s(r)$ zeker niet homogeen met resonatoren gevuld; en van deze laatste voorwaarde maakten wij op blz. 28 gebruik. Nu zijn de moleculen in een ijl medium steeds in beweging. Omtrent de trillingstoestand gedurende een tijdsinterval, waarin de moleculen weinig van plaats veranderen, kan men weliswaar niets zeggen. Maar de tijdsintervallen, gedurende welke men meet, zijn steeds zo groot, dat het medium gedurende zo'n interval een groot aantal constellaties doorloopt. Wij hebben dus slechts te maken met een „gemiddelde constellatie”, die aan genoemde homogeniteitsvoorwaarde wel voldoet (zie ¹⁴) blz. 87). Het ligt daarom voor

*) Zie de noot op blz. 15.

de hand, dat ook voor ijle media de in § 9 opgestelde vergelijkingen geldig blijven, natuurlijk bij afzien van diffuse verstrooiing. De juistheid dezer globale beschouwingen wordt bekrachtigd door het zeer uitvoerige onderzoek van ijle media door Reiche ¹¹⁾.

Wij willen niet eindigen, zonder er op gewezen te hebben, dat bij deze beschouwingen een medium met bewegende resonatoren eigenlijk wordt opgevat als het „gemiddelde” van een groot aantal uit onbewegelijke resonatoren opgebouwde media, ieder met een eigen constellatie. Er wordt dus afgezien van de geringe invloed, die de beweging zelf op het door de resonatoren uitgezonden licht heeft; een bespreking van deze invloed (Doppler-verschijnsel) valt buiten het kader van dit onderzoek.

HOOFDSTUK II.

Toepassing op een medium, bestaande uit
willekeurige moleculen.
Berekening van de draaiing van het polarisatievlak.

§ 13. *Beschrijving van het medium.*

Na de voorbereidingen in het vorige hoofdstuk gaan we de methode toepassen op een mengsel van willekeurige moleculen; de optische activiteit, bijv. ener oplossing van een actieve stof in een niet actief oplosmiddel, komt dan vanzelf te voorschijn. We nemen onze uitgangspunten echter zo algemeen mogelijk, wat de notatie aanzienlijk vereenvoudigt en het algemene deel van de berekening veel overzichtelijker maakt.

We stellen ons voor, dat per cm^3 van het medium voorkomen N_j moleculen van de soort j ($j = 1, 2, \dots, l$); het totale aantal moleculen per cm^3 noemen we

$$(13, 1) \quad N = \sum_{j=1}^l N_j .$$

Een molecuul van soort j geven we aan door (m, j) ($m = 1, 2, \dots, N_j$), terwijl we onder $F(mj)$ zullen verstaan de waarde van de grootheid F in een vast gekozen punt van het molecuul, dat we zullen noemen het „middelpunt”.

Ieder der moleculen denken we ons omgeven door een bolvormig werkingsvlak s met straal a , waarvan het middelpunt samenvalt met het molecuulmiddelpunt; d.w.z. de kleinste afstand, waarop twee molecuulmiddelpunten elkaar kunnen naderen, is a . Strikt genomen moet men definiëren s_{jj} en $s_{jj'}$ voor iedere molecuulsoort j en voor ieder soortenpaar jj' ; daar echter tenslotte wordt overgegaan tot $\lim a = 0$, zullen we ter vereenvoudiging van de notatie alle s gelijk aannemen.

We onderstellen weer, dat ten opzichte van een vast gekozen molecuul de gemiddelde verdeling der andere molecuulmiddelpunten buiten zijn werkingsvlak homogeen is. Verder onderstellen we, dat alle molecuuloriëntaties, zelfs in de omgeving van een vast gekozen molecuul, even waarschijnlijk zijn. Tenslotte nemen we aan, dat van iedere soort het aantal moleculen per cm^3 zo groot is, dat de methode van het vorige hoofdstuk kan worden toegepast. Het ligt echter voor de hand, dat de resultaten ook juist zijn, als aan deze voorwaarde niet is voldaan.

Over de reactie van de moleculen op het lichtveld willen we geen bijzondere onderstellingen maken, we leggen dus ook geen bepaald molecuulmodel ten grondslag. Daarom passen wij de methode toe, die Darwin¹⁵⁾ gebruikt heeft voor de afleiding van de optische eigenschappen van een continu medium uit die van een volume-elementje van dat medium, welke hij beschreven heeft met behulp van een stel polariseerbaarheidstensors. Op een door hem ten onrechte gemaakte verwaarlozing komen we terug in § 16. Beckmann en Cohen⁶⁷⁾ hebben de door Darwin ingevoerde tensoren in relatie gebracht tot de overeenkomstige tensoren der moleculen. Hun berekening van de optische activiteit lijdt daardoor aan hetzelfde euvel als die van Darwin. Wij zullen met de in het vorige hoofdstuk ontwikkelde methode de optische eigenschappen *direct* uit de polariseerbaarheidstensors der moleculen afleiden, in plaats van de omweg te maken over die van volume-elementjes.

§ 14. *De tensornotatie.*

We geven hier een kort overzicht; uitvoeriger bij Darwin l.c. De ligging van een punt ten opzichte van een rechts rechtshoekig coördinatenstelsel met assen X_1, X_2, X_3 geven we aan door zijn coördinaten x_1, x_2, x_3 , samengevat tot x . We zullen spreken van het punt x ; een willekeurige coördinaat noemen we x_α ($\alpha = 1, 2, 3$). Een functie van x_1, x_2, x_3 schrijven we als $F(x)$, een volume-element $dx_1 dx_2 dx_3$, dat het punt x bevat, schrijven we als dx .

De coördinaten van het punt x in een tweede assenstelsel

X_1', X_2', X_3' , door draaiing om de oorsprong uit het eerste ontstaan, noemen we $x'_{a'}$. De transformatievergelijkingen luiden

$$(14, 1) \quad x_a = l_{aa'} x'_{a'} \quad \text{of} \quad x'_{a'} = l_{aa'} x_a.$$

Hier, zoals overal in het vervolg, moet over tweemaal voorkomende letter-indices automatisch gesommeerd worden. $l_{aa'}$ is de cosinus van de hoek tussen de X_a - en de $X'_{a'}$ -as. De $l_{aa'}$ voldoen aan

$$(14, 2) \quad l_{a\beta'} l_{a\gamma'} = (\beta'\gamma') \quad \text{en} \quad l_{\beta a'} l_{\gamma a'} = (\beta\gamma),$$

waarin $(\alpha\beta)$ een tensor voorstelt, waarvan de componenten 0 of 1 zijn, naar gelang $\alpha \neq \beta$ of $\alpha = \beta$.

De componenten van een vector (tensor van de 1^e orde) \vec{A} transformeren zich, bij definitie, als de x_a :

$$(14, 3) \quad A_a = l_{aa'} A'_{a'},$$

d.w.z. de vector \vec{A} wordt in het stelsel X voorgesteld door de componenten A_a , in het stelsel X' door $A'_{a'}$. Een tensor $\sigma_{\alpha\beta\gamma\dots}$ van de n^e orde ($n =$ aantal indices) is een verzameling van 3^n getallen, die zich transformeren volgens

$$(14, 4) \quad \sigma_{\alpha\beta\gamma\dots} = l_{aa'} l_{\beta\beta'} l_{\gamma\gamma'} \dots \sigma'_{a'\beta'\gamma'\dots}$$

Met behulp van (14, 2) kan men bewijzen, dat de inverse transformatie van (14, 4) luidt

$$(14, 5) \quad \sigma'_{a'\beta'\gamma'\dots} = l_{aa'} l_{\beta\beta'} l_{\gamma\gamma'} \dots \sigma_{\alpha\beta\gamma\dots}$$

We voeren de tensor $[\alpha\beta\gamma]$ in, waarvan alle componenten = 0 zijn, behalve

$$(14, 6) \quad [1, 2, 3]_{cycl.} = 1 \quad \text{en} \quad [2, 1, 3]_{cycl.} = -1.$$

We hebben nodig de formule

$$(14, 7) \quad [\alpha\beta\gamma] [\alpha\delta\epsilon] = (\beta\delta) (\gamma\epsilon) - (\beta\epsilon) (\gamma\delta).$$

Ter toelichting en voor later gebruik zetten we enkele uitdrukkingen uit de vectorrekening om in de tensornotatie.

$$(14, 8) \quad \alpha\text{-component van grad } \varphi = \frac{\partial}{\partial x_a} \varphi; \quad \text{div } \vec{A} = \frac{\partial}{\partial x_a} A_a.$$

$$(14, 9) \quad \Delta \varphi = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \varphi.$$

De vergelijking

$$(\Delta + k^2) \varphi = 0,$$

waaraan alle veldgrootheden (scalaire grootheden en vectorcomponenten) in het vacuum voldoen, gaat over in

$$(14, 10) \quad \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + k^2 \right) \varphi = 0.$$

De α -component van het vectorproduct

$$(14, 11) \quad (\vec{A} \times \vec{B})_\alpha = [\alpha\beta\gamma] A_\beta B_\gamma.$$

$$(14, 12) \quad \text{rot}_\alpha \vec{A} = [\alpha\beta\gamma] \frac{\partial}{\partial x_\beta} A_\gamma.$$

Dus:

$$\text{rot}_\alpha^2 \vec{A} = [\alpha\beta\gamma] \frac{\partial}{\partial x_\beta} [\gamma\delta\varepsilon] \frac{\partial}{\partial x_\delta} A_\varepsilon = [\alpha\beta\gamma] [\gamma\delta\varepsilon] \frac{\partial^2}{\partial x_\beta \partial x_\delta} A_\varepsilon;$$

door toepassing van (14, 6) en (14, 7) wordt dit:

$$\begin{aligned} (\alpha\delta) (\beta\varepsilon) \frac{\partial^2}{\partial x_\beta \partial x_\delta} A_\varepsilon - (\alpha\varepsilon) (\beta\delta) \frac{\partial^2}{\partial x_\beta \partial x_\delta} A_\varepsilon &= \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\varepsilon} A_\varepsilon - \frac{\partial}{\partial x_\beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} A_\alpha, \end{aligned}$$

in overeenstemming met de vectorformule $\text{rot}^2 = \text{grad div} - \Delta$.

Voldoet \vec{A} aan (14, 10), dan wordt

$$(14, 13) \left\{ \begin{aligned} \text{rot}_\alpha^2 \vec{A} &= \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + k^2(\alpha\beta) \right\} A_\beta, \\ \text{hetgeen we afkorten tot} \\ \text{rot}_\alpha^2 \vec{A} &= \{\alpha\beta\} A_\beta. \end{aligned} \right.$$

§ 15. De uitdrukking voor de Hertz-vector.

De ligging van een molecuul (m, j) t.o.v. een ruimtevast coördinatenstelsel wordt bepaald door de coördinaten x_α van zijn „middelpunt” x en door zijn oriëntatie ψ ; hier is ψ sym-

bolisch geschreven voor bijv. de 3 Eulerse hoeken van een molecuulvast coördinatenstelsel t.o.v. een ruimtevast stelsel. Een „oriëntatie-element”, dat de oriëntatie ψ „bevat”, schrijven we als $d\psi$ (vergelijk de overeenkomstige notatie van een volume-element in § 14); we definiëren $d\psi$ zó, dat bij willekeurige verdeling der molecuuloriëntaties de waarschijnlijkheid van een oriëntatie tussen ψ en $\psi + d\psi$ evenredig is met $d\psi$, onafhankelijk van ψ (dus bij gebruik van de Eulerse hoeken: $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi$ en niet bijv. $d\vartheta d\varphi d\psi$). Tenslotte definiëren we

$$(15, 1) \quad \oint d\psi = 1,$$

te integreren over alle oriëntaties.

(Valt op een molecuul ($m'j'$) met middelpunt x' een lichtgolf van bepaalde frequentie ω , dan zal het een secundaire golf uitzenden. Deze is volkomen bepaald, als in ieder punt van het molecuul (en niet alleen in het middelpunt; zie onder) gegeven is de werkende veldsterkte, veroorzaakt door de invallende golf samen met de straling van alle andere moleculen; of, wat op hetzelfde neerkomt, wanneer gegeven zijn de waarden van de werkende veldsterkte en zijn afgeleiden in het middelpunt, dus:

$$(15, 2) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{\alpha}(m'j'); \quad \frac{\partial}{\partial x'_{\beta}} E_{\alpha}(m'j'); \quad \frac{\partial^2}{\partial x'_{\beta} \partial x'_{\gamma}} E_{\alpha}(m'j') \quad \text{enz.}; \\ \text{afgekort:} \\ E_{\alpha}(m'j'); \quad E_{\alpha\beta}(m'j'); \quad E_{\alpha\beta\gamma}(m'j') \quad \text{enz.} \end{array} \right.$$

Daarbij moeten we bedenken, dat binnen het molecuul de werkende veldsterkte voldoet aan de Maxwell-vergelijkingen voor het vacuum, zodat in (15, 2) niet alle termen van elkaar onafhankelijk gekozen kunnen worden; zo bestaat er tussen 3 van de 9 termen $E_{\alpha\beta}$ de betrekking

$$(15, 3) \quad E_{\alpha\alpha}(m'j') = 0$$

(d.w.z. $\text{div } \vec{E}(m'j') = 0$; verg. (14, 8)), terwijl, naarmate men verder in de reeks komt, het aantal betrekkingen toeneemt; van deze verdere relaties behoeven we echter later geen gebruik te maken.

De secundaire golf, door ($m'j'$) uitgezonden, veroorzaakt in

een punt x een Hertzvector met componenten $z_a(x)$. Volgens Darwin (l.c. § 11) ontwikkelen we deze naar

$$R(xx') = \frac{e^{-i\rho(xx')}}{\rho(xx')} \quad (\text{zie } 6, 1)$$

en zijn ruimtelijke afgeleiden; d.w.z. we schrijven $z_a(x)$ als een som van termen, die bevatten

$$(15, 4) \quad \left\{ \begin{array}{l} R, \frac{\partial R}{\partial x_a}, \frac{\partial^2 R}{\partial x_a \partial x_\beta} \dots\dots \text{ of korter:} \\ R, R_\alpha, R_{\alpha\beta} \dots\dots \end{array} \right.$$

(let op het verschil met (15, 2): daar differentiëren we naar x' , hier naar x).

De coëfficiënten in de ontwikkeling van $z_a(x)$ naar de termen der reeks (15, 4) zullen nu lineair afhangen van de werkende veldsterkten in de punten van het molecuul ($m'j'$) en dus van de termen in de reeks (15, 2). We krijgen dus:

$$(15, 5) \quad z_a(x) = {}_a\sigma_\beta(m'j') E_\beta(m'j') R + {}_a\sigma_{\beta\gamma}(m'j') E_{\beta\gamma}(m'j') R + \\ + {}_a\sigma_{\beta\mu}(m'j') E_{\beta\mu}(m'j') R_\mu + \dots,$$

wat we kort samenvatten als „één term”:

$$(15, 6) \quad z_a(x) = {}_a\sigma_{\beta\gamma\dots\mu}(m'j') E_{\beta\gamma\dots\mu}(m'j') R_{\mu\nu\dots}$$

Hierin zijn de σ 's constanten, die afhangen van: de molecuulsoort j' , de oriëntatie ψ' van het molecuul ($m'j'$) en van de frequentie ω . Zij transformereren zich bij draaiing van het ruimtevast coördinatenstelsel als tensoren, daar ditzelfde het geval is met alle andere grootheden uit de formules (15, 5) en (15, 6); ditzelfde doen ze dus ook bij draaiing van het molecuul t.o.v. het ruimtevaste stelsel. Het is dus slechts nodig, voor een bepaalde molecuulsoort j en de bepaalde frequentie te kennen: ${}_{\alpha'}\sigma'_{\beta'\gamma'\dots\mu'}(j)$ in een molecuulvast coördinatenstelsel met assen

$X'_{\alpha'}$. Zijn $l_{\alpha\alpha'}(\psi)$ de richtingscosinussen van de assen $X'_{\alpha'}$ van een molecuul met oriëntatie ψ ten opzichte van de assen X_α van het ruimtevaste stelsel, dan is volgens (14, 4):

$$(15, 7) \quad \alpha_{\beta\gamma\dots}^{\sigma}(\psi, j) = \\ = I_{\alpha\alpha}(\psi) I_{\beta\beta}(\psi) I_{\gamma\gamma}(\psi) I_{\mu\mu}(\psi) I_{\nu\nu}(\psi) \dots \alpha_{\beta\gamma\dots}^{\sigma'}(j).$$

Hierdoor wordt de afhankelijkheid der σ 's van de oriëntatie expliciet aangegeven (vergel. B. en C. ⁶⁷) formule 6).

De σ 's zullen we polariseerbaarheidstensors noemen. Gewoonlijk verstaat men daaronder slechts $\alpha_{\sigma\beta}$ (vergel. ¹⁷) § 73); voor een isotrope oscillator geldt $\alpha_{\sigma\beta} = (\alpha/\beta)\sigma$, waarin σ de polariseerbaarheid is (vergel. (4, 2)).

§ 16. *Nadere beschouwing van de uitdrukking voor de Hertz-vector. Het stralingsveld van een molecuul.*

Het essentiële onderscheid tussen (15, 5), (15, 6) en de overeenkomstige formules bij Darwin (l.c. 11, 1) en B. en C. (l.c. 2) is, dat bij ons het stralingsveld van een molecuul niet alleen afhangt van $E(m'j)$, maar ook van zijn afgeleiden. Inderdaad is het nodig, deze afgeleiden in te voeren. Het eenvoudigste model van een optisch actief molecuul is wel het door Kuhn (⁵⁰, ⁵¹, ⁵²) § 15) behandelde bijzondere geval van de algemene theorie van Born (²⁷, ²⁹). Hij beschouwt een molecuul, dat 2 lineaire, in verschillende punten gelocaliseerde, oscillatoren bevat; zij zijn onderling gekoppeld, terwijl hun trillingsrichtingen onderling loodrecht en loodrecht op hun bindingslijn d staan (zie ook ⁵⁸) § 99). Wordt een dergelijk molecuul getroffen door een lineair gepolariseerde lichtgolf, die zich voorplant in de richting van d , dan is betrekkelijk eenvoudig aan te tonen, dat een rotatie van het polarisatievlak tot stand komt tengevolge van de secundaire golf, door het molecuul (beter: door een vlakke laag van dergelijke moleculen met evenwijdige d) uitgezonden in de voortplantingsrichting. Daarbij mag men de afmetingen van het molecuul ten opzichte van de golflengte van het licht niet verwaarlozen. De eindigheid van de verhouding $\frac{d}{\lambda}$ komt op twee wijzen tot uiting:

1^e doordat de beide oscillatoren secundaire golven uitzenden vanuit verschillende punten van het molecuul; dit betekent

Proc. Roy Soc 1375

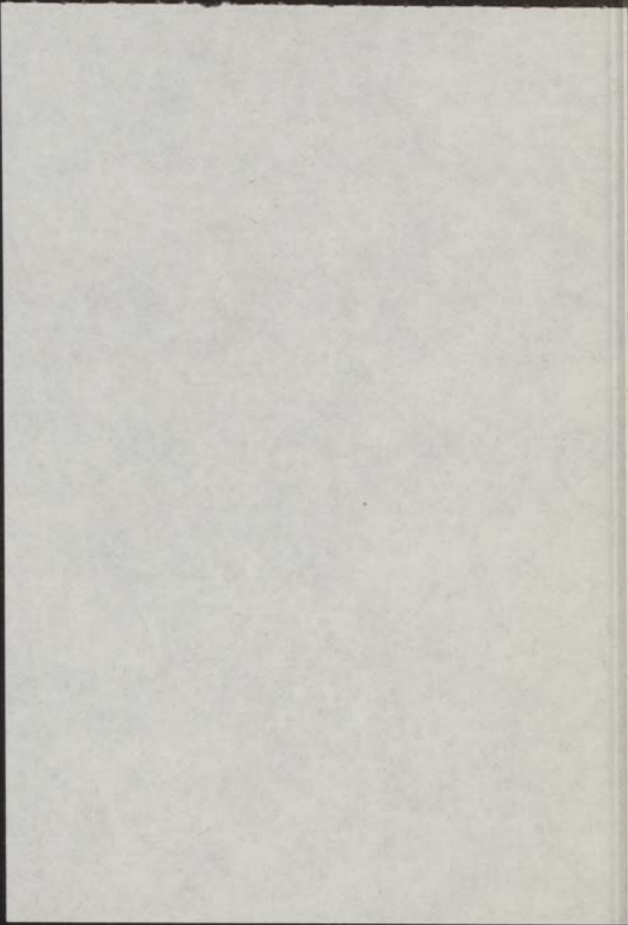
geen d'waerheit opten aeltesten

overout externe velen

geen d'waerheit opten de aeltesten
niet al te lang geleden

vol 375

~~6~~ 365



voor de uitdrukking van de Hertzvector (15, 5): invoering van termen $E_{\beta}R_{\mu}$; 2^e doordat de oscillatoren door de primaire golf met verschillende fasen getroffen worden: dit geeft in (15, 5) aanleiding tot de termen $E_{\beta\gamma}R$. Beide factoren hebben op de phase van de secundaire golf een invloed van dezelfde grootte, het is dus onjuist, één dezer factoren (bij Darwin de 2^e) te verwaarloozen. We zullen dit in § 21 aan de hand van de theorie van Born nog nader aantonen.

Tegen de bewering, dat invoering van termen $E_{\beta\gamma}R$ enz. noodzakelijk is, zou men het volgende kunnen inbrengen: Gewoonlijk stelt men het ontstaan van een golf van gegeven vorm, bijv.:

$$(16, 1) \quad E_x = E_0 e^{-iknz}$$

voorop; maar dan is met E_a ook $E_{\beta\gamma}$ gegeven, en wel is dan $E_{\beta\gamma}$ lineair in E_a uit te drukken, bijv. $\frac{\partial E_x}{\partial z} = -inkE_x$. Men zou dus formeel de termen met $E_{\beta\gamma}R$ kunnen onderbrengen bij E_aR .

Bij deze redenering ziet men echter over het hoofd, dat (16, 1) slechts geldt voor de gemiddelde werkende veldsterkte. Maar het komt aan op de verandering van het werkende veld binnen het molecuul, en het is niet apriori zeker — en ook niet juist, zie § 22 —, dat deze ook door (16, 1) gegeven wordt. Het is juist dit probleem, dat moeilijkheden levert, en tot welks oplossing de hier gegeven gedetailleerde beschouwingen willen bijdragen.

In de reeksontwikkeling (15, 5) zullen we later slechts gebruikmaken van het eerste drietal termen. De term met ${}_{\alpha}^{\sigma\beta}$ geeft aanleiding tot de gewone lichtbreking (bij niet-isotrope verdeling der molecuuloriëntaties is deze term tevens verantwoordelijk voor de dubbele breking). De termen met ${}_{\alpha}^{\sigma\beta\gamma}$ en ${}_{\alpha}^{\sigma\beta\mu}$ veroorzaken de circulaire dubbele breking, d.w.z. zij geven aanleiding tot de optische activiteit.

We vestigen er volledigheidshalve de aandacht op, dat niet alle tensorcomponenten van elkaar onafhankelijk zijn, d.w.z.: men kan sommige componenten tegelijkertijd op zekere wijze van waarde veranderen, zonder dat dit invloed heeft op het

veld van de secundaire golf. We beperken ons tot de volgende gevallen.

In de eerste plaats tellen we bij ieder der componenten ${}^{\alpha}\sigma_{11}$, ${}^{\alpha}\sigma_{22}$, ${}^{\alpha}\sigma_{33}$ de component ${}^{\alpha}\sigma$ van een willekeurige vector op. Het effect op de tweede term van (15, 5) is de vermeerdering van deze term met ${}^{\alpha}\sigma E_{\beta\beta} R$, maar dit is 0 wegens (15, 3). Deze bewerking heeft dus geen invloed op $z_{\alpha}(x)$. Wij kunnen bijv. ${}^{\alpha}\sigma$ zo kiezen, dat

$$(16, 2) \quad {}^{\alpha}\sigma_{\beta\beta} = 0,$$

zonder dat dit fysisch enige invloed heeft. Daardoor bereiken we, dat we nu kunnen zeggen, dat door de fysische eigenschappen van het molecuul ${}^{\alpha}\sigma_{\beta\gamma}$ volkomen bepaald is.

Ten tweede letten we op de uitdrukking voor het elektrische veld in x . Volgens (6, 2), (14, 10) en (14, 13) luidt deze:

$$(16, 3) \quad e_{\alpha}(x) = \{\alpha\beta\} z_{\beta}(x).$$

Vullen we voor $z_{\beta}(x)$ de uitdrukking (15, 5) in, dan geeft hiervan de derde term aanleiding tot de vorm

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} + k^2(\alpha\beta) \right\}_{\beta}^{\sigma_{\gamma}} E_{\gamma} R_{\mu}.$$

Voegt men aan ieder der componenten ${}_1\sigma_{\gamma}$, ${}_2\sigma_{\gamma}$, ${}_3\sigma_{\gamma}$ de component σ_{γ} van een willekeurige vector toe, dan is het resultaat toevoeging van

$$\sigma_{\gamma} E_{\gamma} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} + k^2 \right\} R_{\omega},$$

maar dit is 0 wegens (14, 10). We kunnen dus, evenals boven, afspreken:

$$(16, 4) \quad {}^{\alpha}\sigma_{\beta} = 0.$$

(16, 4) is een bijzonder geval van Darwin's „duplicate rule” (l. c. § 12), die van toepassing is op alle ${}^{\alpha}\sigma_{\beta}^{\mu\dots}$. Deze regel zou nog uitgebreid moeten worden met regels analoog aan (16, 2) voor de algemene hier gebruikte ${}^{\alpha}\sigma_{\beta\gamma\dots}^{\mu\dots}$. Wij zullen deze regels niet bespreken, daar wij tenslotte — zoals gezegd — slechts

gebruik zullen maken van de in (15, 5) opgeschreven termen.

Voorlopig werken we echter, ter vereenvoudiging van de notatie, met (15, 6). Uit (16, 3) volgt dan voor de elektrische veldsterkte van de door molecuul ($m'j'$) uitgezonden secundaire golf:

$$(16, 5) \quad e_a(x) = \{\alpha\beta\} \beta^{\sigma\gamma\delta\dots}{}_{\mu\nu\dots} (m'j') E_{\gamma\delta\dots} (m'j') R_{\mu\nu\dots}.$$

We herinneren eraan, dat $\{\alpha\beta\}$ de operator (14, 13) is, die in punt x werkt op $R_{\mu\nu\dots}(xx')$, waarbij $x' = x(m'j')$; en dat (16, 5) een afkorting is voor een som van termen, die bevatten $\beta^{\sigma\gamma}$, $\beta^{\sigma\gamma\delta}$, $\beta^{\sigma\gamma\delta\epsilon}$ enz.

§ 17. Opstelling van de vergelijkingen voor de werkende veldsterkte. Vorming van middelwaarden.

Daar we in dit hoofdstuk het begrip electrisch moment niet ingevoerd hebben, zijn we hier gedwongen met de werkende veldsterkte te rekenen. Om verwarring te voorkomen en de notatie niet ingewikkelder te maken dan nodig is, zullen we onder $E_a(x)$ verstaan de α -component van de gemiddelde werkende veldsterkte, als x binnen het medium ligt, en de α -component van de „gewone” veldsterkte, als x er buiten ligt.

Met behulp van (16, 5) vinden we voor de werkende veldsterkte in het middelpunt van het molecuul (m_j) de volgende moleculaire exacte uitdrukking, die het analogon vormt van (6, 3):

$$(17, 1) \quad E_a(m_j) = E_a^0(m_j) + \sum_{m'j'} \{\alpha\beta\} \beta^{\sigma\gamma\delta\dots}{}_{\mu\nu\dots} (m'j') E_{\gamma\delta\dots} (m'j') R_{\mu\nu\dots}$$

Bij de sommatie moeten we ($m'j'$) = (m_j) uitsluiten. Deze vergelijking moet worden aangevuld met de vergelijkingen voor alle in het rechter lid optredende $E_{\gamma\delta\dots}$ met meer dan één index. We vinden deze volgens (15, 2), door (17, 1) te differentiëren naar x_e , x_q enz.; daarbij worden in het rechter lid alleen $R_{\mu\nu\dots}$ gedifferentieerd, zodat geen nieuwe $E_{\gamma\delta\dots\epsilon\varphi\dots}$ optreden:

$$(17, 2) \quad E_{aeq\dots}(m_j) = E_{aeq\dots}^0(m_j) + \sum_{m'j'} \{\alpha\beta\} \beta^{\sigma\gamma\delta\dots}{}_{\mu\nu\dots} (m'j') E_{\gamma\delta\dots} (m'j') R_{\mu\nu\dots\epsilon\varphi\dots}$$

We maken naar aanleiding van (17, 2) enige opmerkingen.

1^e $E_{\alpha\beta\gamma\dots}^0(mj) = \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} E_\alpha^0 \right) (mj)$; deze definitie is analoog aan (15, 2).

2^e We zien nu het voordeel van de definitie $R_{\mu\dots} = \frac{\partial}{\partial x_\mu} R$ (zie 15, 4) boven de evengoed mogelijke definitie $R_\mu = \frac{\partial}{\partial x_\mu} R = -\frac{\partial}{\partial x_\mu} R$.

3^e Beschouwen we $E_{\alpha\beta\gamma\dots}$ als de symbolische samenvatting $E_\alpha, E_{\alpha\beta}, E_{\alpha\beta\gamma}$ enz., dan is (17, 1) een bijzonder geval van (17, 2), terwijl (17, 2) het systeem van vergelijkingen voorstelt, waardoor het even grote aantal onbekenden $E_{\alpha\beta\gamma\dots}$ bij gegeven $E_\alpha^0(x)$, ligging en oriëntatie der moleculen, en tensoren σ' (zie 15, 7), bepaald wordt.

We voegen nog toe de vergelijking voor het elektrische veld in een willekeurig punt x buiten het medium:

$$(17, 3) \quad E_\alpha(x) = E_\alpha^0(x) + \sum_{m'j'} \{ \alpha\beta \} \{ \beta\gamma\delta\dots \} \sigma_{\mu\nu\dots} (m'j') E_{\gamma\delta\dots} (m'j') R_{\mu\nu\dots}$$

Nu gaan we over tot het berekenen van middelwaarden. Om te zien, hoe we die moeten nemen, merken we het volgende op:

Bij de berekening van $E_\alpha(x)$ buiten het medium volgens (17, 3) kunnen we $\{ \alpha\beta \} R_{\mu\nu\dots}$ voor alle moleculen $(m'j')$ in een fysisch oneindig klein volume-elementje dx' als gelijk beschouwen. Het komt dus aan op de berekening van

$$(17, 4) \quad \sum_{m'j'}^{dx'} \sigma(m'j') E(m'j').$$

Hierin nemen we die termen samen, welke practisch dezelfde factor $\sigma(m'j')$ bevatten; deze behoren bij die moleculen m' van een bepaalde soort j' , wier oriëntatie ligt tussen ψ' en $\psi' + d\psi'$; voor hun gemeenschappelijke $\sigma(m'j')$ schrijven we $\sigma(\psi'j')$. De bijdrage dezer termen tot (17, 4) wordt dus

$$\sigma(\psi'j') \sum_{m'}^{dx', d\psi'} E(m'j').$$

De 0^e middelwaarde bestaat dus, en is onafhankelijk van oriëntatie en molecuulsoort. Stel, dat $E^{n-1}(x\psi j)$ bestaat. Breng om het molecuul (mj) een bol $S(mj)$ met een middelpunt (mj) en straal ongeveer gelijk aan λ . Dan wordt (18, 2):

$$E^n(mj) = \sum_{m'j'}^{S(mj)} \{\alpha\beta\} \sigma(m'j') E^{n-1}(m'j') R + \\ + \sum_j N_j \int_{S(mj)} dx' d\psi' \{\alpha\beta\} \sigma(\psi'j') E^{n-1}(x'\psi'j') R(xx')$$

(hierin is de integratie over $d\psi'$ niet apart aangegeven, evenmin als de bovenste grens V van de integraal). Dus:

$$(18, 4) \quad \sum_m^{dx'd\psi'} E^n(mj) = \\ = \sum_m^{dx'd\psi'} \sum_{m'j'}^{S(mj)} \{\alpha\beta\} \sigma(m'j') E^{n-1}(m'j') R + N_j dx'd\psi' \sum_j N_j \int_{S(x)} \dots$$

We verdelen de ruimte tussen $s(mj)$ en $S(mj)$ weer in vakjes $ds' < s(mj)$ en leggen vervolgens de $S(mj)$, behorende bij alle m in $dx'd\psi'$ met dezelfde j , op elkaar. Dan is voor alle moleculen van de soort j' , die nu in eenzelfde vakje ds' liggen en wier oriëntatie begrepen is tussen ψ' en $\psi' + d\psi'$, de operator $\{\alpha\beta\} \sigma(m'j') R$ dezelfde, n.l. $\{\alpha\beta\} \sigma(\psi'j') R(xx')$; hun aantal is $N_j dx'd\psi' \times N_{j'} ds'd\psi'$. Ze zijn verder naar willekeur genomen uit een volume-element dx' , dus is voor hen

$$\sum E^{n-1}(m'j') = N_j dx'd\psi' \times N_{j'} ds'd\psi' E^{n-1}(x'\psi'j').$$

Hun bijdrage tot de dubbele som in (18, 4) wordt dus

$$N_j dx'd\psi' \times N_{j'} ds'd\psi' \{\alpha\beta\} \sigma(\psi'j') E^{n-1}(x'\psi'j') R(xx'),$$

zodat (18, 4), na vervanging van de sommatie door een integratie, en ds' door dx' , overgaat in

$$\sum_m^{dx'd\psi'} E^n(mj) = \\ = N_j dx'd\psi' \sum_j N_j \int_{s(x)} dx' d\psi' \{\alpha\beta\} \sigma(\psi'j') E^{n-1}(x'\psi'j') R(xx'),$$

waarbij geïntegreerd moet worden over de gehele ruimte tussen het „werkingsvlak” $s(x)$ met middelpunt x en het begrenzingsvlak van het medium.

Volgens (17, 5) wordt dus

$$(18, 5) \quad E_{\alpha\beta\gamma\delta\dots}^n(x\psi j) = \\ = \sum_{j'} N_{j'} \int_{s(x)} dx' d\psi' \{ \alpha\beta\} \{ \beta^\sigma \gamma^\delta \dots \}_{\mu\nu\dots} (\psi' j') E_{\gamma\delta\dots}^{n-1}(x' \psi' j') R_{\mu\nu\dots\alpha\beta\dots}(xx')$$

Uit (18, 3) en (18, 5) lezen we af, op grond van volledige inductie:

1^e $E^n(x\psi j)$ bestaat; 2^e $E^n(x\psi j)$ is onafhankelijk van ψ en j , zodat we deze kunnen schrijven als $E^n(x)$. We hadden dit wel kunnen voorzien, daar in het rechterlid van (17, 2) geen enkele uitdrukking voorkomt, die typisch is voor de oriëntatie ψ en de molecuulsoort j .

We kunnen dus de volgende vereenvoudigingen invoeren:

(17, 5) gaat op grond van (13, 1) en (15, 1) over in

$$(18, 6) \quad E_{\alpha\beta\dots}(x\psi j) = E_{\alpha\beta\dots}(x) = \frac{\sum_{mj}^{dx} E_{\alpha\beta\dots}(mj)}{N dx},$$

zowel voor E^n als ook (wegens 18, 1) voor E .

Verder voeren we in:

$$(18, 7) \quad \beta^\sigma \gamma^\delta \dots \{ \mu\nu\dots \}(j) = \oint d\psi \beta^\sigma \gamma^\delta \dots \{ \mu\nu\dots \}(\psi j)$$

en

$$(18, 8) \quad \beta^\sigma \gamma^\delta \dots \{ \mu\nu\dots \} = \sum_{j=1}^l N_j \beta^\sigma \gamma^\delta \dots \{ \mu\nu\dots \} \quad (\text{vergel. 13, 1}).$$

Dan wordt (17, 6):

$$(18, 9) \quad E_\alpha(x) = E_\alpha^0(x) + \beta^\sigma \gamma^\delta \dots \{ \mu\nu\dots \} \int dx' \{ \alpha\beta\} E_{\gamma\delta\dots}(x') R_{\mu\nu\dots}(xx')$$

voor x buiten het medium.

Een dergelijke vereenvoudiging ondergaat (18, 5); we zullen deze niet meer opschrijven, maar vormen direct de uitdrukking voor het gemiddelde $E_{\alpha\beta\gamma\delta\dots}(x)$ binnen het medium, die we op de manier van § 9 afleiden uit (18, 1), (18, 3) en (18, 5):

$$(18, 10) \quad E_{\alpha\epsilon\eta\dots}(x) = \\ = E_{\alpha\epsilon\eta\dots}^0(x) + \beta G_{\gamma\delta\dots} \int_{\mu\nu\dots s(x)} dx' \{ \alpha\beta \} E_{\gamma\delta\dots}(x') R_{\mu\nu\dots\epsilon\eta\dots}(xx')$$

Deze integraalvergelijking komt in de plaats van (17, 2). Uit haar moeten we de gemiddelde werkende veldsterkte en afgeleiden $E_{\alpha\epsilon\eta\dots}(x)$ berekenen. Dan levert (18, 9) het veld in ieder punt buiten het medium.

Uit (18, 7) en (18, 8) zien we, dat de macroscopische tensoren G voor een isotroop medium uit de moleculaire tensoren σ gevonden worden, door integratie over alle moleculoriëntaties en sommatie over alle moleculen in 1 cm^3 . Dit verband is reeds afgeleid door B. en C. (l.c. § 2), Zij gaan echter, zonder bewijs, er van uit, dat men de gezamenlijke straling van alle moleculen in een fysisch oneindig klein volume-elementje berekenen kan, door te doen alsof deze moleculen zich bevinden in hetzelfde werkende veld. Door onze methode wordt deze handelwijze streng gerechtvaardigd, zij het ook met behulp van de onontbeerlijke, maar al te simpele onderstelling der bolvormige werkingvlakken.

(18, 10) komt — behoudens de hier gegeven uitbreiding, zie § 16 — overeen met de vergelijking (13, 3) bij Darwin l.c. Daarmee is zijn vergelijking voor het geval van een isotroop medium op moleculairtheoretische basis gesteld.

We vergelijken nog de notaties van B. en C. en Darwin met de onze

$$(18, 11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4\pi k^{n-2}} \sigma_{\alpha\beta\mu\nu\dots} \text{ (B. en C.)} = {}_a \sigma_{\beta}^{\alpha} \text{ (wij); } n = \text{aantal indices.} \\ \frac{1}{4\pi k^{n-2}} s_{\alpha\beta\mu\nu\dots} \text{ (B. en C.)} = {}_a G_{\beta}^{\alpha} \text{ (wij)} = \\ = \frac{1}{4\pi k^{n-2}} \sigma_{\beta\alpha\mu\nu\dots} \text{ (Darwin).} \end{array} \right.$$

§ 19. *Berekening van de brekingsindex en van de draaiing van het polarisatievlak.*

In (18, 10) zullen we slechts de termen met ${}_{\beta}G_{\gamma\beta}$, ${}_{\beta}G_{\gamma\delta}$ en ${}_{\beta}G_{\gamma}^{\mu}$ gebruiken (zie blz. 51). Om deze te berekenen (zie B. en C. l.c. § 2) hebben we nodig de betrekkingen

$$\oint l_{\alpha\alpha}(\psi) l_{\beta\beta}(\psi) d\psi = \frac{1}{3}(\alpha\beta)(\alpha'\beta')$$

en

$$\oint l_{\alpha\alpha}(\psi) l_{\beta\beta}(\psi) l_{\gamma\gamma}(\psi) d\psi = \frac{1}{6}[\alpha\beta\gamma][\alpha'\beta'\gamma'].$$

Dan vinden we uit (18, 7) met behulp van (15, 7)

$${}_{\alpha}\sigma_{\beta}(j) = \oint {}_{\alpha}\sigma_{\beta}(\psi, j) d\psi = {}_{\alpha}\sigma'_{\beta}(j) \oint l_{\alpha\alpha}(\psi) l_{\beta\beta}(\psi) d\psi = \frac{1}{3}(\alpha\beta)(\alpha'\beta') {}_{\alpha}\sigma'_{\beta}(j)$$

of

$$(19, 1) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}_{\alpha}\sigma_{\beta}(j) = (\alpha\beta) \sigma_0(j) \\ \text{met } \sigma_0(j) = \frac{1}{3}(\alpha'\beta') {}_{\alpha}\sigma'_{\beta}(j) = \frac{1}{3}({}_1\sigma'_1 + {}_2\sigma'_2 + {}_3\sigma'_3)(j). \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} {}_{\alpha}\sigma_{\beta\gamma}(j) &= \oint {}_{\alpha}\sigma_{\beta\gamma}(\psi, j) d\psi = {}_{\alpha}\sigma'_{\beta\gamma}(j) \oint l_{\alpha\alpha} l_{\beta\beta} l_{\gamma\gamma} d\psi = \\ &= \frac{1}{6}[\alpha\beta\gamma][\alpha'\beta'\gamma'] {}_{\alpha}\sigma'_{\beta\gamma}(j) \end{aligned}$$

of

$$(19, 2) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}_{\alpha}\sigma_{\beta\gamma}(j) = [\alpha\beta\gamma] \sigma_1(j) \\ \text{met } \sigma_1(j) = \frac{1}{6}[\alpha'\beta'\gamma'] {}_{\alpha}\sigma'_{\beta\gamma}(j) \end{array} \right.$$

Evenzo vindt men

$$(19, 3) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}_{\alpha}\sigma_{\beta\mu}^{\mu}(j) = [\alpha\beta\mu] \sigma_2(j) \\ \text{met } \sigma_2(j) = \frac{1}{6}[\alpha'\beta'\mu'] {}_{\alpha}\sigma'_{\beta\mu}^{\mu}(j). \end{array} \right.$$

$\sigma_0(j)$, $\sigma_1(j)$ en $\sigma_2(j)$ zijn onafhankelijk van de keuze van het molecuulvaste assenstelsel.

Vervolgens passen we (18, 8) toe. Stellen we:

$$(19, 4) \quad G_0 = \sum_{j=1}^l N_j \sigma_0(j) \quad G_1 = \sum_{j=1}^l N_j \sigma_1(j) \quad G_2 = \sum_{j=1}^l N_j \sigma_2(j),$$

dan komt er op grond van (19, 1), (19, 2) en (19, 3):

$$(19, 5) \quad {}_a G_\beta = [\alpha\beta] G_0 \quad {}_a G_{\beta\gamma} = [\alpha\beta\gamma] G_1 \quad {}_a G_\beta^\mu = [\alpha\beta\mu] G_2.$$

Met behulp van (19, 5) schrijven we nu (18, 10) uitvoerig op:

$$(19, 6) \quad E_a(x) = E_a^o(x) + G_0 \int_{s(x)} dx' \{ \alpha\beta \} (\beta\gamma) E_\gamma(x') R + \\ + G_1 \int_{s(x)} dx' \{ \alpha\beta \} [\beta\gamma\delta] E_{\gamma\delta}(x') R + G_2 \int_{s(x)} dx' \{ \alpha\beta \} [\beta\gamma\delta] E_\gamma(x') R_\delta$$

en

$$(19, 7) \quad E_{ae}(x) = E_{ae}^o(x) + G_0 \int_{s(x)} dx' \{ \alpha\beta \} (\beta\gamma) E_\gamma(x') R_e + \dots$$

Hier moeten we bedenken, dat $E_{ae}(x) \neq \frac{\partial}{\partial x_e} E_a(x)$, daar bij de afleiding van (19, 7) uit (19, 6), waarbij o.a. R vervangen is door R_e , het werkingsvlak vastgehouden is; anders zou het ook niet nodig zijn, naast (19, 6) nog (19, 7) op te schrijven.

In (19, 6) beschouwen we de termen met G_1 en G_2 , die, zoals blijken zal, tot de optische activiteit aanleiding geven, als kleine correctietermen, wat door het experiment gerechtvaardigd wordt. In de vergelijking (19, 7), die we slechts nodig hebben voor de berekening van $E_{\gamma\delta}(x')$ in de derde term van (19, 6), hebben we daarom de termen met G_1 en G_2 terecht verwaarloosd.

We onderstellen nu, dat $E_a(x)$ en $E_{ae}(x)$ voldoen aan

$$(19, 8) \quad (\Delta + n^2 k^2) E = 0,$$

waarin n de voorlopig onbepaalde brekingsindex voorstelt. Ieder der integralen in (19, 6) en (19, 7) kunnen we dan weer schrijven als de som van een oppervlakte-integraal over het begrenzingsvlak V van het medium en een over $s(x)$ — zie (A, 23) t/m (A, 27). De integralen over V vallen weg tegen

$E_a^0(x)$ en $E_{ax}^0(x)$ (vergel. § 11); die over $s(x)$ zullen we berekenen. Vullen we de gevonden waarden vervolgens in (19, 6) en (19, 7) in, dan vinden wij tenslotte de betrekking, waaraan de brekingsindex moet voldoen. We gaan dit nu uitvoeren, waarbij we herinneren aan de betekenis van $\{\alpha\beta\}$ volgens (14, 13).

De eerste integraal van (19, 6) levert:

$$\int_{s(x)}^V dx' \{\alpha\beta\} E_\beta R = \int_{s(x)}^V dx' \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + k^2(\alpha\beta) \right\} E_\beta R,$$

of na toepassing van (A, 26) en (A, 24):

$$\frac{4\pi}{3} (\alpha\beta) E_\beta + \frac{4\pi}{k^2(n^2-1)} \frac{\partial^2 E_\beta}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + \frac{4\pi}{n^2-1} (\alpha\beta) E_\beta + \int \dots do, \text{ dus:}$$

$$(19, 9) \quad \int_{s(x)}^V dx' \{\alpha\beta\} E_\beta R = \\ = \frac{4\pi}{3} \frac{n^2+2}{n^2-1} E_a + \frac{4\pi}{k^2(n^2-1)} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \operatorname{div} \vec{E} + \int \dots do.$$

In de derde integraal van (19, 6) komt voor:

$$\int_{s(x)}^V dx' \{\alpha\beta\} E_\gamma R_\delta, \text{ die volgens (A, 27) en (A, 25) levert:} \\ \frac{4\pi}{5} \left\{ (\alpha\beta) \frac{\partial}{\partial x_\delta} + \text{cycl.} \right\} E_\gamma + \frac{4\pi}{k^2(n^2-1)} \frac{\partial^3 E_\gamma}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\delta} + \\ + \frac{4\pi}{n^2-1} (\alpha\beta) \frac{\partial E_\gamma}{\partial x_\delta} + \int \dots do.$$

We krijgen dus na enig gereken, waarbij blijkt, dat alleen de laatste dezer termen een bijdrage levert:

$$(19, 10) \quad \int_{s(x)}^V dx' \{\alpha\beta\} [\beta\gamma\delta] E_\gamma R_\delta = \\ = - \frac{4\pi}{n^2-1} \operatorname{rot}_a \vec{E} + \int \dots do \text{ (vergel. 14, 12).}$$

Uit het boven (19, 10) staande vinden we direct voor E_{ae} voor (19, 7):

$$(19, 11) \quad E_{ae}(x) = G_0 \left[\frac{4\pi}{5} \left\{ \frac{\partial E_a}{\partial x_e} + \frac{\partial E_e}{\partial x_a} + (\alpha\varepsilon) \operatorname{div} \vec{E} \right\} + \right. \\ \left. + \frac{4\pi}{k^2(n^2-1)} \frac{\partial^2}{\partial x_a \partial x_e} \operatorname{div} \vec{E} + \frac{4\pi}{n^2-1} \frac{\partial E_a}{\partial x_e} \right]$$

Dus:

$$(19, 12) \quad [\beta\alpha\varepsilon] E_{ae} = -\frac{4\pi}{n^2-1} G_0 \operatorname{rot}_\beta \vec{E},$$

en niet $-\operatorname{rot}_\beta \vec{E}$, wat we zouden kunnen verwachten bij verwaarlozing van het onder (19, 7) opgemerkte! De tweede integraal in (19, 6) vinden we dus uit de eerste, door in deze E_β te vervangen door $-\frac{4\pi}{n^2-1} G_0 \operatorname{rot}_\beta \vec{E}$; met behulp van (19, 9) leiden we dus af:

$$(19, 13) \quad \int_{s(x)}^V dx' \{ \alpha\beta \} [\beta\gamma\delta] E_{\gamma\delta} R = \\ = -\frac{4\pi}{3} G_0 \frac{n^2+2}{n^2-1} \times \frac{4\pi}{n^2-1} \operatorname{rot}_a \vec{E} + \int \dots do.$$

Opmerking: (19, 11) is reeds, op andere wijze en voor een algemener geval, afgeleid door Lorentz (⁷⁰) § 35; formules voor de werkende veldsterkte en haar afgeleiden in een bolvormige holte). De overeenkomst blijkt, als men in (19, 11) de vermenigvuldiging met G_0 uitvoert; dan gaat E_a over in P_a ; de laatste twee termen samen stellen dan voor, wat Lorentz noemt $\frac{\partial \vec{E}_a}{\partial x_e}$ ($E_a =$ gemiddelde veldsterkte), zoals men met tamelijk veel gereken kan aantonen.

§ 20. *Vervolg. Eindformule. De niet-specifieke invloed van het oplosmiddel.*

Invullen van (19, 9), (19, 10) en (19, 13) in (19, 6) geeft:

$$(20, 1) \quad E_a = G_0 \left\{ \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} E_a + \frac{4\pi}{k^2(n^2 - 1)} \frac{\partial}{\partial x_a} \operatorname{div} \vec{E} \right\} - \\ - \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} G_0 \times \frac{4\pi}{n^2 - 1} G_1 \operatorname{rot}_a \vec{E} - \frac{4\pi}{n^2 - 1} G_2 \operatorname{rot}_a \vec{E}.$$

Hieruit volgt

$$\operatorname{div} \vec{E} = G_0 \left\{ \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \operatorname{div} \vec{E} - \frac{4\pi n^2}{n^2 - 1} \operatorname{div} \vec{E} \right\},$$

waarbij (19, 8) gebruikt is. Dit kan slechts, als

$$(20, 2) \quad \operatorname{div} \vec{E} = 0,$$

tenzij $1 + \frac{8\pi}{3} G_0 = 0$, hetgeen we uitsluiten; vergel. (10, 5);

(20, 1) wordt dus eenvoudiger

$$(20, 3) \quad E_a = \\ = \frac{4\pi}{3} G_0 \frac{n^2 + 2}{n^2 - 2} E_a - \frac{4\pi}{n^2 - 1} \left\{ \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} G_0 G_1 + G_2 \right\} \operatorname{rot}_a \vec{E}.$$

Verwaarlozen we hierin de correctietermen met G_1 en G_2 , dan vinden we voor de brekingsindex in 0^e benadering:

$$(20, 4) \quad \frac{4\pi}{3} G_0 \frac{n_0^2 + 2}{n_0^2 - 1} = 1,$$

dat is: de formule van Lorentz—Lorenz. Nemen we deze in aanmerking, dan kunnen we (20, 3) eenvoudiger schrijven:

$$(20, 5) \quad \vec{E} = \frac{4\pi}{3} G_0 \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \vec{E} - \frac{4\pi}{n^2 - 1} (G_1 + G_2) \operatorname{rot} \vec{E}.$$

We zien hieraan, dat de termen met ${}^{\alpha}\sigma_{\beta\gamma}$ en ${}^{\alpha}\sigma_{\beta}^{\mu}$ uit (15, 5) op precies dezelfde wijze (n.l. in G_1 en G_2) tot hun recht komen in de tweede term van (20, 5), die de draaiing van het polarisatievlak bepaalt. Het is dus niet gerechtvaardigd, één van beiden te verwaarlozen, al had men formeel inderdaad alleen

de termen met G_2 kunnen nemen (zoals Darwin doet), mits men in het resultaat G_2 door $G_1 + G_2$ vervangt (zie § 16).

We nemen nu aan, dat zich in het medium een vlakke golf voortplant, die voldoet aan (19, 8) en (20, 2). Wegens de isotropie van het medium betekent het geen beperking, als we de Z-as kiezen als voortplantingsrichting; de X-, Y- en Z-componenten van de werkende veldsterkte luiden dan

$$E_x e^{-iknz}; E_y e^{-iknz}; E_z = 0 \quad (E_x \text{ en } E_y \text{ onafhankelijk van } x, y \text{ en } z).$$

Dan heeft $\text{rot } \vec{E}$ de componenten:

$$ink E_y e^{-iknz}; -ink E_x e^{-iknz}; 0.$$

Invullen in (20, 5) geeft voor E_x en E_y het tweetal vergelijkingen:

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{4\pi}{3} G_0 \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}\right) E_x + \frac{4\pi}{n^2 - 1} (G_1 + G_2) ink E_y &= 0 \\ -\frac{4\pi}{n^2 - 1} (G_1 + G_2) ink E_x + \left(1 - \frac{4\pi}{3} G_0 \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}\right) E_y &= 0, \end{aligned}$$

aan welke slechts is te voldoen, als de coëfficiëntendeterminant = 0. Dit levert:

$$(20, 6) \quad 1 - \frac{4\pi}{3} G_0 \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = \pm \frac{4\pi nk}{n^2 - 1} (G_1 + G_2),$$

met de bijbehorende oplossing

$$E_x \pm i E_y = 0.$$

In de laatste vergelijking stelt het \pm (+) (-) teken voor een rechts- (links-) circulaire golf (gezien door een waarnemer, in wiens oog de lichtstraal treft); daarbij behoort de waarde n_r (n_l) van n , die uit (20, 6) volgt, indien men daarin het + (-) teken neemt. D.w.z. in het medium kunnen zich voortplanten een rechts- en een links-circulair gepolariseerde golf van dezelfde frequentie, maar met verschillende brekingsindex (circulaire dubbele breking).

Valt op het medium een lineair gepolariseerde lichtgolf, dan wordt hiervan het polarisatievlak gedraaid. Voor de draaiing naar rechts (voor een waarnemer, die de straal in het oog

krijgt) per cm van het medium geldt de formule van Fresnel:

$$(20, 7) \quad \varphi = \frac{\pi}{\lambda} (n_l - n_r)$$

(φ in radialen; λ = vacuumgolflengte).

We berekenen $n_l - n_r$ uit (20, 6); in het rechterlid hiervan kunnen we n door n_0 uit (20, 4) vervangen, daar de ervaring leert, dat n_l en n_r maar weinig van n_0 verschillen. We vinden dan

$$\frac{4\pi}{3} G_0 \left\{ \left(\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \right)_l - \left(\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \right)_r \right\} = \frac{8\pi k n_0}{n_0^2 - 1} (G_1 + G_2)$$

of met voldoende benadering:

$$\frac{4\pi}{3} G_0 \frac{-6n_0}{(n_0^2 - 1)^2} (n_l - n_r) = \frac{8\pi k n_0}{n_0^2 - 1} (G_1 + G_2),$$

waaruit in verband met (20, 4) en $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ volgt:

$$n_l - n_r = - \frac{8\pi^2}{\lambda} \frac{n_0^2 + 2}{3} (G_1 + G_2),$$

dus volgens (20, 7):

$$(20, 8) \quad \varphi = - \frac{8\pi^3}{\lambda^2} \frac{n_0^2 + 2}{3} (G_1 + G_2)$$

Hierin is:

φ = draaiing per cm naar rechts (voor een waarnemer, in wiens oog de straal treft), in radialen.

λ = vacuumgolflengte.

n_0 = gemiddelde brekingsindex van het medium =

$$= \frac{n_r + n_l}{2}, \text{ of theoretisch beter, praktisch ge-}$$

lijkwaardig: $n_0 = \sqrt{n_r n_l}$ (zie ⁴⁰ blz. 159 noot 1).

G_1 en G_2 zijn lineair afhankelijk van de concentraties der optisch actieve stoffen in het mengsel, met coëfficiënten, die slechts afhangen van de eigenschappen van de moleculen der actieve stoffen en van λ — zie (19, 2), (19, 3) en (19, 4).

Wij beschouwen even het in de inleiding (blz. 5,6) besproken geval van een oplossing ener actieve stof in een niet actief oplosmiddel. Laat 1 cm^3 van de oplossing bevatten:

N' oplosmiddelmoleculen met gemiddelde polariseerbaarheid σ' ,
zie (19, 1).

N actieve moleculen " " polariseerbaarheid σ_0 ,
zie (19, 1),

en met de optische constanten σ_1 en σ_2 , zie (19, 2) en (19, 3).

Dan kunnen wij (20, 8) als volgt schrijven:

$$\varphi = -N \times \frac{n_0^2 + 2}{3} \times \frac{8\pi^3}{\lambda^2} (\sigma_1 + \sigma_2).$$

Hieraan zien we:

1^e De uitdrukking voor de rotatie bevat inderdaad de 3 in de inleiding genoemde factoren.

2^e $\underline{f(n_0) = \frac{n_0^2 + 2}{3}}$.

3^e $\frac{\varphi}{n_0^2 + 2}$ is evenredig met de concentratie der actieve stof, φ zelf echter niet. Immers, uit (20, 4) volgt, met behulp van (19, 4),

$$\frac{n_0^2 + 2}{3} = \frac{1}{1 - \frac{4\pi}{3} (N'\sigma' + N\sigma_0)},$$

waaruit blijkt, dat en hoe de concentratie der actieve stof ook in $f(n_0)$ tot uiting komt; tevens is hiermee de niet-specifieke invloed van het oplosmiddel expliciet aangegeven.

(20, 8) komt overeen met formule (15) bij B. en C. (l.c.), die, in onze notatie overgebracht, luidt:

$$(20, 9) \quad \varphi = -\frac{8\pi^3}{\lambda^2} \frac{n_0^2 + 2}{3} G_2.$$

Hierin moet dus G_2 vervangen worden door $G_1 + G_2$. Wat betreft de factor $\frac{n_0^2 + 2}{3}$ stemt hun formule met de onze overeen; dit is niet te verwonderen, daar de theorie van

Darwin, waarvan zij uitgaan, mathematisch aequivalent is met de onze.

Opmerking: B. en C. leiden (20, 9) af uit (22, 2) bij Darwin (l.c.); bij hen ontbreekt het minteken. Deze fout is ontstaan, doordat zij verzuimen op te merken, dat de tensorcomponent, die Darwin $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ noemt, bij hen $s_{\beta\alpha\gamma}$ heet (vergel. 18, 11).

HOOFDSTUK III.

Vergelijking met andere theorieën.

§ 21. Toepassing op de A^{kl} theorie.

In deze theorie, afkomstig van M. Born ^{27) 29) 58)}, wordt het molecuulmodel enigszins gespecialiseerd. Wij sluiten ons zoveel mogelijk aan bij de notatie van Kooy (⁶³⁾ § 1), bij wien de behandeling in Born's „Optik” in gecorrigeerde vorm te vinden is; uitgaande van hetzelfde molecuulmodel zullen wij de optische activiteit berekenen met de door ons afgeleide formules. We geven eerst een korte samenvatting van de uitgangspunten; uitvoeriger bij Kooy l.c., in het vervolg aangehaald als l.c.

Gegeven een oplossing van één actieve stof in een niet actief oplosmiddel. Het molecuul van eerstgenoemde stof bevat een aantal electrisch geladen deeltjes, ieder gebonden aan een eigen evenwichtsstand, die een vaste plaats heeft in het molecuul, terwijl ze onderling gekoppeld zijn. Geeft men de tot eenzelfde molecuul behorende deeltjes een uitwijking, dan ondervindt ieder hunner een reactiekracht. Er wordt aangenomen, dat deze krachten afgeleid kunnen worden van een potentiaalfunctie, die van de tweede graad is in de verschuivingscomponenten van alle deeltjes. De reactiekracht op een deeltje hangt dus lineair af van de verschuivingscomponenten van dit deeltje en van die van alle andere deeltjes in hetzelfde molecuul (dit laatste betekent koppeling tussen de deeltjes onderling). Hieruit kan men afleiden:

Werkt op ieder deeltje l een uitwendige kracht (afkomstig van het lichtveld) met componenten $K_{\beta}^l e^{i\omega t}$, dan verkrijgt daardoor ieder deeltje k een van de tijd periodiek afhan-

kelijke verschuiving, waarvan de complexe amplitudo-componenten gegeven worden door

$$(21, 1) \quad u_{\alpha}^k = \sum_l A_{\alpha\beta}^{kl} K_{\beta}^l$$

(l.c. § 1, form. 1; over tweemaal voorkomende indices l wordt niet automatisch gesommeerd). Hierin is $A_{\alpha\beta}^{kl}$ de α, β -component van een tensor, die bepaald wordt door de molecuuleigenschappen en de frequentie ω . De componenten van deze tensor hangen nog af van de oriëntatie van het molecuul ten opzichte van het ruimtevaste coördinatenstelsel; in het vervolg zullen we onder $A_{\alpha\beta}^{kl}$ verstaan de waarden, die deze componenten aannemen bij een vaste, maar overigens willekeurig gekozen oriëntatie van het molecuul. De A^{kl} voldoen aan de symmetrierelatie (l.c. § 1 form. 2)

$$(21, 2) \quad A_{\alpha\beta}^{kl} = A_{\beta\alpha}^{lk}.$$

Heeft het deeltje k een lading e_k , en werkt op het molecuul een uitwendig veld, waarvan de elektrische veldsterkte ter plaatse van de evenwichtsstand van k componenten E_{α}^k heeft, dan is $K_{\beta}^l = e_l E_{\beta}^l$, zodat volgens (21, 1) dit deeltje een elektrisch moment krijgt:

$$(21, 3) \quad p_{\alpha}^k = \sum_l e_k e_l A_{\alpha\beta}^{kl} E_{\beta}^l.$$

De coördinaten van dit deeltje ten opzichte van het ruimtevaste coördinatenstelsel noemen we x_{α}^k . De Hertzvector, die het molecuul in het punt x veroorzaakt, wordt dan volgens (6, 1a) gegeven door

$$z_{\alpha}(x) = \sum_k p_{\alpha}^k R(x, x^k),$$

of volgens (21, 3) door

$$(21, 4) \quad z_{\alpha}(x) = \sum_{k,l} R(x, x^k) e_k e_l A_{\alpha\beta}^{kl} E_{\beta}^l.$$

Door vergelijking met (15, 5) kunnen we ${}_{\alpha}\sigma'_{\beta}$ enz. van het molecuul berekenen; hier stellen ${}_{\alpha}\sigma'_{\beta}$ de waarde voor, die ${}_{\alpha}\sigma_{\beta}$ aannemen bij de bovengenoemde vaste oriëntatie van het molecuul.

Daartoe ontwikkelen we $R(x, x^k)$ en E_{β}^l naar de coördinaten $x_{\alpha}^k - x'_{\alpha}$ van de evenwichtsstand van het deeltje k ten opzichte van het „molecuulmiddelpunt” x' (middelpunt van het bolvormige werkingsvlak), bij de gekozen oriëntatie:

$$(21, 5) \quad R(xx^k) = R(xx') + \frac{\partial R}{\partial x'_{\mu}}(x_{\mu}^k - x'_{\mu}) + \dots = \\ = R(xx') - R_{\mu}(xx')(x_{\mu}^k - x'_{\mu}) + \dots,$$

het laatste volgens (15, 4) en (A, 6).

$$(21, 6) \quad E_{\beta}^l = E_{\beta}(x') + E_{\beta\gamma}(x')(x_{\gamma}^l - x'_{\gamma}) + \dots$$

volgens (15, 2). Vullen we (21, 5) en (21, 6) in (21, 4) in, en stellen we in het resultaat de coëfficiënten van $E_{\beta}R$, $E_{\beta\gamma}R$ en $E_{\beta}R_{\mu}$ gelijk aan de overeenkomstige in (15, 5), dan vinden we:

$$(21, 7) \quad \alpha'_{\beta} = \sum_{k,l} e_k e_l A_{\alpha\beta}^{kl}; \quad \alpha'_{\beta\gamma} = \sum_{k,l} e_k e_l A_{\alpha\beta}^{kl}(x_{\gamma}^l - x'_{\gamma}); \\ \alpha'_{\beta\mu} = - \sum_{k,l} e_k e_l A_{\alpha\beta}^{kl}(x_{\mu}^k - x'_{\mu}).$$

Met behulp van (19, 1), (19, 2) en (19, 3) berekenen we nu σ_0 , σ_1 en σ_2 :

$$(21, 8) \quad \sigma_0 = \frac{1}{3} \sum_{k,l} e_k e_l A_{\alpha\alpha}^{kl}$$

$$(21, 9) \quad \sigma_1 = \frac{1}{6} [\alpha\beta\gamma] \sum_{k,l} e_k e_l A_{\alpha\beta}^{kl}(x_{\gamma}^l - x'_{\gamma})$$

$$(21, 10) \quad \sigma_2 = - \frac{1}{6} [\alpha\beta\gamma] \sum_{k,l} e_k e_l A_{\alpha\beta}^{kl}(x_{\gamma}^k - x'_{\gamma}).$$

Bevat de oplossing per cm^3 N' moleculen van het niet actieve oplosmiddel, met een gemiddelde polariseerbaarheid σ' , en N actieve moleculen, dan wordt de gemiddelde brekingsindex gevonden uit (20, 4), waarin volgens (19, 4)

$$G_0 = N' \sigma' + N \sigma_0,$$

in overeenstemming met de formules 2, 3, 8, 17 en 30 l.c. § 1.

Uit (21, 9) en (21, 10) volgt

$$(21, 11) \quad \sigma_1 + \sigma_2 = \frac{1}{6} [\alpha\beta\gamma] \sum_{k,l} e_k e_l A_{\alpha\beta}^{kl}(x_{\gamma}^l - x_{\gamma}^k),$$

welke uitdrukking onafhankelijk is van de gekozen molecuul-oriëntatie.

Met Kooy l.c. § 1 form. 3 voeren we nog in de vectoren

$$a_{\gamma}^{kl} = -\frac{1}{2}[\alpha_i \beta_j] A_{\alpha\beta}^{kl}.$$

Dan wordt

$$(21, 12) \quad \sigma_1 + \sigma_2 = \frac{1}{3} \sum_{k,l} e_k e_l a_{\gamma}^{kl} (x_{\gamma}^k - x_{\gamma}^l),$$

waaruit men door vermenigvuldiging met $\frac{2\pi n}{\lambda_0}$ de gyrationconstante (l.c. § 1 form. 14) verkrijgt. Uit (21, 12), (19, 4) en (20, 8) volgt nu:

$$(21, 13) \quad \varphi = -\frac{8\pi^3 N}{3\lambda_0^2} \frac{n_0^2 + 2}{3} \sum_{k,l} e_k e_l a_{\gamma}^{kl} (x_{\gamma}^k - x_{\gamma}^l)$$

voor de draaiing per cm naar rechts.

Aan dit resultaat knopen we enige opmerkingen vast. (21, 13) komt overeen met formule 29 § 1 bij Kooy. Bij hem ontbreekt het minteken, doordat hij de draaiing naar links berekent, evenals Born⁵⁸). Het enige essentiële verschil is, dat bij Kooy de factor $\frac{n_0^2 + 2}{3}$ in het kwadraat voorkomt. Deze auteur leidt zijn formule af met behulp van de methode van het „relatieve moment” (zie ook Born²⁹ 58)):

Van het werkende veld wordt aangenomen, dat dit binnen het molecuul precies zo varieert als gemiddeld van molecuul tot molecuul, n.l. — bij voortplanting van de golf in de Z-richting — volgens $\vec{E} e^{-iknz}$. Bij de berekening van \vec{p}^k op grond van (21, 3) wordt dus voor \vec{E}^l ingevuld $\vec{E} e^{-iknz_l}$. Vervolgens neemt men aan, dat de bijdrage van k tot de gemiddelde „polariseerbaarheid” van het medium gevonden wordt, door het elektrisch moment van k te vergelijken met de werkende veldsterkte ter plaatse van k , zodat men het „relatieve moment” $\vec{p}^k e^{+iknz_k}$ moet nemen. Sommatie van de relatieve momenten van alle k in het molecuul, en middelen over alle oriëntaties, levert dan, na vermenigvuldiging met het aantal actieve mole-

culen per cm^3 , de bijdrage der actieve stof tot de polarisatie \vec{P} , die wordt ingevuld in de Maxwell-vergelijkingen voor het medium. Hierbij wordt in aanmerking genomen, dat de gemiddelde werkende veldsterkte \vec{E} uit de gemiddelde veldsterkte \vec{F} in het medium wordt gevonden, door de laatste te vermeerderen met de Lorentz-Lorenz-correctieterm $\frac{4\pi}{3} \vec{P}$.

Tegen deze methode is aan te voeren:

1^e Het werkende veld varieert binnen het molecuul *niet* volgens $\vec{E} e^{-iknz}$ (zie § 22). Dezelfde fout zouden wij gemaakt hebben, indien wij in de term met G_1 van (19, 6) voor $[\beta\gamma\delta] E_{\gamma\delta}(x')$ hadden ingevuld $-\text{rot}_\beta \vec{E}(x')$ in plaats van $-\frac{4\pi}{n^2-1} G_0 \text{rot}_\beta \vec{E}(x')$ (zie de opmerking onder (19, 12)); volgens (20, 4) zou dit betekend hebben, dat deze term ten onrechte met $\frac{n_0^2+2}{3}$ was vermenigvuldigd.

2^e De invoering van het „relatieve moment” op de boven beschreven manier is theoretisch onvoldoende gefundeerd, en veroorzaakt dan ook een fout, die blijkbaar hierop neerkomt, dat ook de laatste term van (19, 6) ten onrechte met $\frac{n_0^2+2}{3}$ vermenigvuldigd wordt; een fout, die ook wij gemaakt zouden hebben, indien wij bij het differentiëren naar x_δ — nodig voor het berekenen van R_δ in die term — $s(x)$ hadden meegenomen, in plaats van vastgehouden.

Het gevolg van beide fouten is, dat men ten onrechte $G_1 + G_2$ met de factor $\frac{n_0^2+2}{3}$ heeft vermenigvuldigd, waardoor deze factor in (20, 8) in het kwadraat optreedt.

Over de methode van het relatieve moment kunnen we dus zeggen: Zij is principiëel onjuist; practisch levert zij echter het goede resultaat, mits men in het antwoord één factor $\frac{n_0^2+2}{3}$ weglaat.

Maken we nog gebruik van de symmetrierelatie (21, 2), dan

zien wij, dat volgens (21, 9), (21, 10) en (14, 6) σ_1 en σ_2 gelijk worden (en onafhankelijk van de ligging van x' in het molecuul). Daaruit blijkt, dat voor het toch weinig speciale molecuulmodel der A^{kl} -theorie de termen met $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ en $\sigma_{\alpha\beta}^{\mu}$ in de uitdrukking voor de Hertzvector een even grote bijdrage leveren tot de rotatie (zie blz. 63).

Enkele opmerkingen aangaande de oorspronkelijke theorie van de Malleman ⁴⁰⁾ ⁴¹⁾ mogen hier nog een plaats vinden. Hij beschouwt een molecuul, bestaande uit in verschillende punten gelokaliseerde anisotrope resonatoren; deze zijn echter *niet gekoppeld*, d.w.z. notatie van de A^{kl} -theorie:

$$(12, 14) \quad A_{\alpha\beta}^{kl} = 0 \text{ voor } k \neq l.$$

Hij neemt echter aan, dat de binding der elektrische deeltjes aan hun evenwichtsstand asymmetrisch is, dus

$$(21, 15) \quad A_{\alpha\beta}^{kk} \neq A_{\beta\alpha}^{kk}.$$

Hoewel deze onderstelling in strijd is met (21, 2), kunnen we toch (21, 11) toepassen, daar voor de afleiding hiervan (21, 2) niet gebruikt is. Met behulp van (21, 14) volgt dan onmiddellijk:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 0,$$

zodat het model van de Malleman in het geheel niet tot rotatie aanleiding geeft — indien men althans een bolvormig werkingsvlak aanneemt, waarover bij hem niet gesproken wordt.*)

Dat hij toch een draaiing vindt, is als volgt te verklaren: Hij berekent de som der elektrische momenten van alle resonatoren in het molecuul, dat beïnvloed wordt door een veld $\vec{E} e^{-iknz}$, hierbij de verschillende z -waarden der resonatoren in aanmerking nemend, en bepaalt vervolgens het gemiddelde dezer som over alle oriëntaties van het molecuul. Daarbij verzuimt hij echter, alvorens te sommeren, ieder moment te vergelijken met het elektrisch veld ter plaatse van de betrokken resonator; d.w.z. hij werkt niet met de relatieve momenten.**)

*) Lundblad (³⁰⁾ blz. 62) voorziet de mogelijkheid, dat asymmetrie van het werkingsvlak reeds voldoende is voor het ontstaan van optische activiteit.

**) Dezelfde fout maakt Born in zijn eerste artikel ²⁷⁾.

In onze uitdrukkingwijze: Hij verwaarloost in de formule voor de Hertzvector de termen met $\sigma_{\alpha\beta}^{\mu}$, die de term met σ_2 opleveren.

Ondanks (21, 14) hoeft nu σ_1 uit (21, 9) niet nul te zijn, daar (21, 2) vervangen is door (21, 15). Wel is natuurlijk σ_2 tegengesteld aan σ_1 ; door de term met σ_2 weg te laten, vindt hij dus ten onrechte een draaiing van het polarisatievlak.

Zijn latere theorieën (zie vooral ⁴²⁾ ⁴⁶⁾), die tot doel hebben, enerzijds de weinig waarschijnlijke onderstelling van asymmetrische bindingskrachten te vermijden, anderzijds de berekening der rotatie uit bekende eigenschappen der stof (molecuulbouw, atoomrefracties) mogelijk te maken, lijden niet aan genoemd euvel.

Hij voert daar koppeling tussen — soms zelfs isotrope — resonatoren in; waarschijnlijk is deze van electrodynamische aard, zoals bij Oseen ³⁰⁾. Een nadere bespreking van zijn daarbij toegepaste methode is niet mogelijk, doordat hij deze niet in uitgewerkte vorm gepubliceerd heeft. Dit is te meer te betreuren, daar hij in de loop van zijn onderzoekingen ⁴³⁾ ⁴⁵⁾ tot de conclusie komt, dat de factor $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$, die hij in zijn eerste theorie vindt, geheel moet wegblijven; volgens hem zou dus de rotatie per cm direct evenredig zijn met de concentratie der actieve stof, in strijd met onze formule (20, 8).

Hoewel deze latere theorieën door Kuhn op grond van experimentele gegevens aan kritiek zijn onderworpen (⁵²⁾ blz. 41 en 88), schijnt genoemde fout in de oorspronkelijke theorie van de Malleman niet eerder te zijn opgemerkt. Dit is des te meer te verwonderen, daar Kuhn zelf uitdrukkelijk van koppeling tussen de resonatoren gebruik maakt. Ook later verwerpt de Malleman zijn eerste theorie niet als onjuist (zie ⁴⁶⁾ blz. 468).

§ 22. *De variatie van de werkende veldsterkte binnen het molecuul. Andere afleidingen van $\mathbf{f}(n)$ volgens methode B.*

Wij beschouwen een isotroop medium, bestaande uit moleculen met bolvormige werkingsvlakken, waarin zich een vlakke golf in de Z-richting voortplant. De gemiddelde waarde, die

de werkende veldsterkte in het middelpunt van een werkingsvlak s aanneemt, wordt gegeven door

$$(22, 1) \quad E_\alpha = E_\alpha^0 e^{-iknz};$$

hierin is z de 3^e coördinaat van het middelpunt; E_α^0 is de waarde van E_α voor $z = 0$.

Reeds verscheidene malen is opgemerkt, dat (22, 1) niet de variatie van de werkende veldsterkte *binnen* s aangeeft. Deze wordt in eerste benadering gegeven door

$$(22, 2) \quad E_\alpha + E_{\alpha\epsilon} \xi_\epsilon,$$

waarin ξ_ϵ voorstelt de ϵ -coördinaat van een punt binnen s ten opzichte van het middelpunt van s , en $E_{\alpha\epsilon}$ de waarde, die de afgeleide van de werkende veldsterkte naar ξ_ϵ aanneemt in het middelpunt. $E_{\alpha\epsilon}$ wordt gegeven door (19, 11); passen we deze formule toe op (22, 1), dan levert (22, 2):

$$(22, 3) \left\{ \begin{array}{l} \text{X-component: } E_x - \frac{4\pi}{5} iknG_0 \left(\frac{n^2+4}{n^2-1} E_x \xi_z + E_z \xi_x \right) \\ \text{Y- " : } E_y - \frac{4\pi}{5} iknG_0 \left(\frac{n^2+4}{n^2-1} E_y \xi_z + E_z \xi_y \right) \\ \text{Z- " : } E_z - \frac{4\pi}{5} iknG_0 \left(E_x \xi_x + E_y \xi_y - 2E_z \xi_z \right) \end{array} \right.$$

Deze uitdrukkingen worden nog vereenvoudigd, als we in aanmerking nemen, dat $E_z = 0$ wegens $\text{div } \vec{E} = 0$. In dezelfde benadering zou (22, 2) opgeleverd hebben:

$$\begin{array}{l} \text{X-component: } E_x - ikn E_x \xi_z \\ \text{Y- " : } E_y - ikn E_y \xi_z \\ \text{Z- " : } E_z - ikn E_z \xi_z \end{array}$$

en deze zijn niet identiek met (22, 3).

De eerste, die de optische activiteit van een isotroop medium berekend heeft volgens de B-methode, is Oseen¹⁰⁾. Afgezien van de door hem toegepaste specialisatie van het molecuulmodel verschilt zijn methode van de onze in drie opzichten:

1^e In plaats van het werkingsvlak s gebruikt hij de Lorentz-bol, die zeer veel deeltjes omsluit, en welke dus een straal b

heeft, die veel groter is dan de straal a van s . Mathematisch maakt dit geen verschil, daar bij hem termen met b^2 , bij ons termen met a^2 verwaarloosd worden (vergelijk de afleiding van (A, 15) t/m (A, 17)); alleen is door het grootteverschil tussen a en b deze verwaarlozing bij hem minder streng gerechtvaardigd.

2^e De werkende veldsterkte laat hij binnen het molecuul ten onrechte variëren volgens (22, 1) in plaats van (22, 3), zodat hij evenals Kooy de factor $\left(\frac{n_0^2 + 2}{3}\right)^2$ vindt.

3^e De secundaire golf, door het molecuul uitgezonden, berekent hij, door te doen, alsof alle elektrische momenten in het molecuulmiddenpunt geconcentreerd zijn; dit komt neer op verwaarlozing van de termen met $\sigma_{\alpha\beta}^{\mu}$ in (15, 5), zodat hij — ook afgezien van de onder 2^e genoemde factor — een onjuiste waarde van de rotatie vindt.

Kuhn ⁵⁰⁾ is de eerste geweest, die van moleculairtheoretisch standpunt een rechtvaardiging van de factor $\frac{n_0^2 + 2}{3}$ volgens de B-methode heeft gezocht, en wel aan de hand van zijn eenvoudig molecuulmodel (zie onze beschrijving op blz. 50). Tegen zijn berekening zijn de volgende bezwaren aan te voeren:

1^e Hij grijpt niet terug op de secundaire bolgolven, door de moleculen uitgezonden, maar gaat onmiddellijk uit van de vlakke secundaire golven, geëmitteerd door alle moleculen in een planparallel laagje loodrecht op de voortplantingsrichting.

2^e Hij geeft zijn moleculen slechts die oriëntaties, waarbij de verbindingslijn d van de beide resonatoren evenwijdig is aan de voortplantingsrichting (Z-as). Het komt er dus op aan, het verschil tusschen de werkende veldsterkten ter plaatse van de twee resonatoren binnen het werkingsvlak (hij neemt de Lorentzbol) in acht te nemen; d.w.z. hij moet berekenen

$$\frac{\partial E_a}{\partial \xi_z} \quad (\text{zie } 22, 2).$$

Hij doet dit als volgt:

Voor de werkende veldsterkte neemt hij de bekende uitdrukking

$$(22,4) \quad E_a = F_a + \frac{4\pi}{3} P_a.$$

F_a is de gemiddelde veldsterkte in het medium volgens Lorentz, die de factor e^{-iknz} bevat; P_a is de polarisatie per cm^3 . Deze formule is zeker juist in het middelpunt van de Lorentz-bol. Kuhn beweert nu, dat men E_a in andere punten van de bol in eerste benadering met dezelfde formule kan vinden, mits men P_a constant houdt; volgens hem is dus de *variatie* van E_a binnen de bol gelijk aan de *variatie* van F_a van punt tot punt in het medium. Dit nu is onjuist, en hij komt daardoor tot de verkeerde conclusie:

$$(22,5) \quad \frac{\partial E_a}{\partial \xi_z} = \frac{\partial F_a}{\partial z}.$$

Wij zullen aantonen, a) dat (22,5) door een andere formule vervangen moet worden; b) dat dientengevolge voor evenwijdig aan de Z-as georiënteerde moleculen (geval Kuhn) de factor $\frac{n^2+2}{3}$ nog met $\frac{n^2+4}{5}$ vermenigvuldigd moet worden; c) dat Kuhn's onjuiste bewering voor willekeurig georiënteerde moleculen tot het goede resultaat voert.

a) Uit (22,4) en (20,4) volgt, daar met voldoende benadering $P_a = G_0 E_a$,

$$(22,6) \quad E_a = \frac{n^2+2}{3} F_a,$$

dus

$$\frac{\partial E_a}{\partial \xi_z} = -ikn \frac{n^2+4}{5} F_a,$$

terwijl

$$\frac{\partial F_a}{\partial z} = -ikn F_a,$$

zodat (22,5) vervangen moet worden door

$$\frac{\partial E_a}{\partial \xi_z} = \frac{n^2+4}{5} \frac{\partial F_a}{\partial z}.$$

b) De door Kuhn met behulp van (22,5) gevonden factor

$\frac{n^2 + 2}{3}$ moet dus, bij evenwijdig aan de Z-as georiënteerde moleculen (geval Kuhn), nog met $\frac{n^2 + 4}{5}$ worden vermenigvuldigd; schrijver dezes heeft dit ook door consequente toepassing van de B-methode kunnen bevestigen.

c) Ter staving van zijn bewering beroept Kuhn zich op een opmerking van Gans^{37) 38)}, zie ook³⁹⁾. Deze zegt echter slechts — en terecht —, dat $\text{rot } \vec{E}$ binnen de Lorentz-bol gelijk is aan $\text{rot } \vec{F}$ binnen het medium. Gans leidt dit af uit de met (19, 11) of (22, 3) overeenkomende formules bij Lorentz⁽⁷⁰⁾ § 35). Inderdaad is dit juist:

Vullen we (22, 6) in (19, 12) in, en passen (20, 4) toe, dan vinden we

$$[\beta_{\alpha\epsilon}] E_{\alpha\epsilon} = - \text{rot}_a \vec{F} \quad \text{of}$$

$$(22, 7) \quad (\text{rot } \vec{E})_{\text{binnen } s} = \text{rot } \vec{F}.$$

Daar nu, bij willekeurige oriëntatie der moleculen, volgens (19, 6) de afgeleiden $E_{\alpha\epsilon}$ slechts in de combinatie $(\text{rot } \vec{E})_{\text{binnen } s}$ voorkomen, kan men in dit geval te werk gaan, alsof E_a binnen s op dezelfde wijze varieert als F_a binnen het medium.

Conclusie: Door toepassing van de onjuiste formule (22, 5) is Kuhn onwillekeurig a.h.w. overgegaan van zijn medium met evenwijdig naar een met willekeurig georiënteerde moleculen. Hij vindt dus slechts bij toeval de juiste factor $\frac{n^2 + 2}{3}$.

§ 23. *Samenvatting. Toepasbaarheid van de eindformule.*

In hoofdstuk I gaven wij een gedetailleerde bespreking van de optiek der isotrope media van moleculairtheoretisch standpunt (methode B).

In hoofdstuk II pasten wij deze toe bij de berekening der optische activiteit van niet absorberende, isotrope stoffen. Hoofddresultaat was de formule (20, 8), die ons in staat stelt, de rotatie van het polarisatievlak te berekenen, veroorzaakt

door een mengsel van — behoudens zekere beperkingen — willekeurige moleculen. Deze formule leert ons, dat de rotatie per cm, gedeeld door de factor

$$f(n_0) = \frac{n_0^2 + 2}{3},$$

een lineaire functie is van de concentraties der optisch actieve stoffen; in $f(n_0)$ is de niet-specifieke invloed van het oplosmiddel verwerkt.

In hoofdstuk III pasten wij (20, 8) toe op de *Ahl*-theorie; daarbij bleek de voor de rotatie gevonden uitdrukking een factor $\frac{n_0^2 + 2}{3}$ minder te bevatten dan de overeenkomstige formule, afgeleid volgens de methode van het relatieve elektrische moment onder toepassing van de Maxwell-vergelijkingen voor het medium en de Lorentz—Lorenz-correctie. Tenslotte wezen wij op enige fouten, die voorkomen in bestaande berekeningen omtrent de optische activiteit van isotrope media.

Wij besluiten met enige beschouwingen over de praktische toepasbaarheid van de eindformule (20, 8). Om deze af te leiden, hebben wij twee beperkende onderstellingen moeten invoeren:

1^e De gemiddelde verdeling der moleculen om een vast gekozen molecuul kon beschreven worden met behulp van een bolvormig werkingsvlak. 2^e Naburige moleculen beïnvloeden elkaar slechts tengevolge van hun secundaire stralingen; anders gezegd: Er bestaat tussen de moleculen geen specifieke wisselwerking.

Aan de eerste onderstelling zal praktisch wel nooit voldaan zijn; men denke slechts aan de ingewikkelde vorm van de moleculen der optisch actieve — veelal organische — stoffen. Op rationele wijze zou men hier slechts verder kunnen komen door invoering van een waarschijnlijkheidsfunctie, die aangeeft, hoe om een vast gekozen molecuul de andere moleculen gemiddeld verdeeld zijn, naar ligging en oriëntatie. Er zijn echter geen experimenten, die ons over deze functie voldoende inlichten; waren zij er wel, dan nog zouden de berekeningen met behulp van deze functie in plaats van een bolvormig werkingsvlak

zeer grote moeilijkheden opleveren. We kunnen slechts hopen, dat invoering van het bolvormig werkingsvlak een resultaat levert, dat van de werkelijkheid niet al te veel afwijkt. In ieder geval kunnen wij dit zeggen:

Een formule, die algemeen geldig is, of die althans het uitgangspunt kan vormen voor de studie der optische activiteit in haar afhankelijkheid van oplosmiddel, concentraties, brekingsindex en molecuulconstanten, zal toch zeker het eenvoudigste geval moeten omvatten. Hieraan ontleend (20, 8) zijn voornaamste betekenis.

Afwijkingen, die de tweede onderstelling onjuist maken, treden veelvuldig op. Dit is het geval bij associatie van moleculen of vorming van chemische verbindingen in het medium, waarbij de optische eigenschappen — vooral die, welke tot uiting komen in de rotatie van het polarisatievlak — sterk kunnen veranderen.

Een ander geval doet zich voor, als de oplossing moleculen bevat met een permanente elektrische dipool. Een poging, de invloed van de hierdoor veroorzaakte elektrische velden op de actieve moleculen, en vervolgens op de rotatie, theoretisch na te gaan, is ondernomen door Beckmann en Cohen^{67) 68)}.

AANHANGSEL.

OVER DE BEREKENING VAN ENIGE INTEGRALLEN.

We maken gebruik van de tensornotatie volgens § 14.

Gegeven een onbewegelijk gesloten oppervlak V . In ieder punt x daarbinnen (rechthoekige coördinaten x_α ; $\alpha = 1, 2, 3$) zijn gedefiniëerd een regelmatige functie $F(x)$ en een voor $x' \neq x$ regelmatige functie $R(xx')$. We gaan uit van

$$(A, 1) \quad I(x) = \int_{s(x)}^V R(xx') F(x') dx' = \int RF dx'.$$

Hierin is $s(x)$ een, het punt x omsluitend, gesloten oppervlakte, dat geheel binnen V valt; alle $s(x)$ zijn congruent en gelijk georiënteerd; $I(x)$ is dus slechts gedefiniëerd binnen zekere afstand van V ; dx' is een volume-elementje, dat het punt x' bevat; bij de integratie doorloopt dx' het gehele volume tussen $s(x)$ en V . De integraal is een functie van x . Waar geen verwarring te vrezen is, zullen we hem ter vereenvoudiging dikwijls voorstellen door de derde uitdrukking in (A, 1).

We beschouwen tweërlei afgeleiden van $I(x)$ naar de coördinaten x_α .

1^e Bij verplaatsing van het punt x beweegt $s(x)$ door dezelfde translatie mee. De afgeleide, die met deze handelwijze correspondeert, schrijven we als

$$(A, 2) \quad \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \int_{s(x)}^V R(xx') F(x') dx'$$

2^e Bij verplaatsing van x blijft $s(x)$ op zijn plaats; x kan dan slechts bewegen binnen $s(x)$. De hiermee overeenkomende afgeleide schrijven we steeds als

$$(A, 3) \quad \int_{s(x)}^V \frac{\partial}{\partial x_a} R(xx') F(x') dx',$$

ook al kan men ze berekenen, door eerst te integreren en dan pas te differentiëren (bij vastgehouden $s(x)$). N.B. $\frac{\partial}{\partial x_a}$ werkt slechts op $R(xx')$ en wel in het punt x .

Het gaat er ons voornamelijk om, afgeleiden van de tweede soort te berekenen met behulp van die van de eerste soort. Daartoe gaan we uit van de grondvergelijking:

$$(A, 4) \quad \frac{\partial}{\partial x_a} \int_{s(x)}^V R(xx') F(x') dx' = \int_{s(x)}^V \frac{\partial}{\partial x_a} R(xx') F(x') dx' - \int_{s(x)}^{s(x)} R(xx') F(x') \nu_a do.$$

De laatste integraal is een oppervlakte-integraal over $s(x)$; ν_a is de a -component van de eenheidsvector in de richting van de buitenwaartse normaal van het oppervlakte-elementje do . De oppervlakte-integraal is afkomstig van de verandering, die $I(x)$ zou ondergaan bij verschuiving van $s(x)$ (onder vasthouden van x) in de richting van de a -as, zoals men uit een figuur makkelijk kan afleiden.

We kunnen (A, 4) door herhaalde toepassing makkelijk generaliseren voor hogere afgeleiden. We zullen dit niet algemeen uitvoeren, maar specialiseren eerst $s(x)$ en $R(xx')$. Voor $s(x)$ nemen we een boloppervlakje met straal a en middelpunt x ; a kiezen we zeer klein, zodat $ak \ll 1$ en $F(x)$ binnen $s(x)$ slechts zeer weinig verandert; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ($\lambda =$ golflengte van het licht). Voor R voeren we in (vergel. 6, 1)

$$(A, 5) \quad R(xx') = R(\rho) = \frac{e^{-ik\rho}}{\rho},$$

waarin $\rho = \rho(xx')$ de afstand van x tot x' voorstelt.

Voor R gelden de volgende formules:

$$(A, 6) \quad \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\beta}\right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\gamma}\right) \dots R(xx') = \\ = \left(-\frac{\partial}{\partial x'_\alpha}\right) \left(-\frac{\partial}{\partial x'_\beta}\right) \left(-\frac{\partial}{\partial x'_\gamma}\right) \dots R(xx').$$

$$(A, 7) \quad R(\rho) = \frac{1}{\rho} - ik + \frac{1}{2}(ik)^2\rho - \frac{1}{6}(ik)^3\rho^2 + \dots$$

$$(A, 8) \quad \frac{dR}{d\rho} = -\frac{1+ik\rho}{\rho}R = -\frac{1}{\rho^2} + \frac{1}{2}(ik)^2 - \frac{1}{3}(ik)^3\rho + \dots$$

$$(A, 9) \quad \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^2 R = \frac{3}{\rho^5} - \frac{1}{2} \frac{(ik)^2}{\rho^3} + \dots$$

$$(A, 10) \quad \frac{\partial R}{\partial x'_\alpha} = (x'_\alpha - x_\alpha) \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) R.$$

$$(A, 11) \quad \frac{\partial^2}{\partial x'_\alpha \partial x'_\beta} = (x'_\alpha - x_\alpha)(x'_\beta - x_\beta) \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^2 R + (\alpha\beta) \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) R.$$

$$(A, 12) \quad (\Delta + k^2)R = 0 \quad \text{of} \quad \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + k^2\right)R = 0.$$

Dezelfde vergelijking geldt voor de afgeleiden van R naar x of x' .

We definiëren de eenheidsvector van x naar x' :

$$(A, 13) \quad \nu_\alpha = \frac{x'_\alpha - x_\alpha}{\rho(xx')},$$

en voeren de volgende gemiddelden in, waarbij geïntegreerd wordt over het boloppervlak $s(x)$ met straal a en middelpunt x :

$$(A, 14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{\nu_\alpha} \equiv \frac{1}{4\pi a^2} \int_{s(x)} \nu_\alpha \, do = 0; \text{ evenzo zijn alle gemiddelden} \\ \text{van producten met een oneven aantal factoren } \nu \text{ nul.} \\ \overline{\nu_\alpha \nu_\beta} = \frac{1}{3}(\alpha\beta). \\ \overline{\nu_\alpha \nu_\beta \nu_\gamma \nu_\delta} = \frac{1}{15} \{ (\alpha\beta)(\gamma\delta) + (\alpha\gamma)(\beta\delta) + (\alpha\delta)(\beta\gamma) \} \text{ (zie }^{15} \text{ § 14).} \end{array} \right.$$

We berekenen nu de oppervlakte-integraal in (A, 4):

$$\int R F \nu_\alpha \, do = R(a) \int F(x') \nu_\alpha \, do = R(a) \int \left\{ F(x) + a \nu_\beta \frac{\partial F}{\partial x_\beta}(x) + \dots \right\} \nu_\alpha \, do.$$

Hierbij hebben we $F(x')$ ontwikkeld naar $x_{\beta'} - x_\beta = a \nu_\beta$ (zie A, 13). Toepassing van (A, 14) levert voor de eerste term bij

integratie 0, voor de tweede $\frac{4\pi}{3} a^2 (\alpha\beta) \frac{\partial F}{\partial x_\beta}(x) + \dots$, waarbij nog gebruik gemaakt is van de ontwikkeling (A, 7) voor $R(a)$.

In het vervolg zullen we termen met a^2 en hogere machten van a verwaarlozen; de formules, die we dan krijgen, gelden met grote benadering; zij zijn streng voor $\lim a = 0$.

Dus $\int R F \nu_\alpha do = 0$, zodat (A, 4) voor de ingevoerde specialisatie overgaat in

$$(A, 15) \quad \underline{\underline{\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \int R F dx' = \int \frac{\partial}{\partial x_\alpha} R F dx'}}$$

Op (A, 15) passen we toe $\frac{\partial}{\partial x_\beta}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \int R F dx' &= \frac{\partial}{\partial x_\beta} \int \frac{\partial}{\partial x_\alpha} R F dx' = \\ &= \int \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} R F dx' - \int \frac{\partial R}{\partial x_\alpha} F \nu_\beta do, \end{aligned}$$

waarbij gebruik gemaakt is van (A, 4) onder vervanging van R door $\frac{\partial R}{\partial x_\alpha}$. De oppervlakte-integraal wordt volgens (A, 6)

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial R}{\partial x_\alpha} F \nu_\beta do &= - \int \frac{\partial R}{\partial x'_\alpha} F \nu_\beta do = - \frac{dR}{d\rho}(a) \int F(x') \nu_\alpha \nu_\beta do = \\ &= \frac{4\pi}{3} (\alpha\beta) F(x) + \text{termen met } a^2 + \dots \end{aligned}$$

Hierbij zijn nog (A, 10), (A, 13), (A, 8) en (A, 14) toegepast. Dus:

$$(A, 16) \quad \underline{\underline{\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \int R F dx' = \int \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} R F dx' - \frac{4\pi}{3} (\alpha\beta) F(x)}}$$

Op geheel overeenkomstige wijze vinden we door betrekkelijk weinig gereken:

$$(A, 17) \quad \underline{\underline{\frac{\partial^3}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\gamma} \int R F dx' = \int \frac{\partial^3}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\gamma} R F dx' - \frac{4\pi}{5} \left\{ (\alpha\beta) \frac{\partial F}{\partial x_\gamma}(x) + \text{cycl.} \right\}}}$$

We geven enige toepassingen van (A, 16):

$F(x')$ vervangen we door vector $\vec{F}(x')$ met componenten $F_\alpha(x')$.

Gevraagd: $\text{grad div} \int R \vec{F} dx'$. De α component luidt:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \int R F_\beta dx', \text{ volgens (A, 16) is dit}$$

$$\int \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} R F_\beta dx' - \frac{4\pi}{3} (\alpha\beta) F_\beta, \text{ dus}$$

$$(A, 18) \quad \underline{\text{grad div} \int_{s(x)}^V R(xx') \vec{F}(x') dx' =}$$

$$\underline{= \int_{s(x)}^V \text{grad div} R(xx') \vec{F}(x') dx' - \frac{4\pi}{3} \vec{F}(x)}$$

Gevraagd: $\Delta \int R \vec{F} dx' = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \int R \vec{F}$; volgens (A, 16) is dit

$$\int \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} R F dx' - \frac{4\pi}{3} (\alpha\alpha) \vec{F}, \text{ dus}$$

$$(A, 19) \quad \underline{\Delta \int R \vec{F} dx' = \int \Delta R \vec{F} dx' - 4\pi \vec{F}(x),}$$

hetgeen we wegens (A, 12) ook kunnen schrijven als

$$(A, 20) \quad \underline{(\Delta + k^2) \int R \vec{F} dx' = -4\pi \vec{F}(x).}$$

Gevraagd: $\text{rot}^2 \int R \vec{F} dx'$; $\text{rot}^2 = \text{grad div} - \Delta$, dus volgens (A, 18) en (A, 19):

$$(A, 21) \quad \underline{\text{rot}^2 \int R \vec{F} dx' = \int \text{rot}^2 R \vec{F} dx' + \frac{8\pi}{3} \vec{F}(x).}$$

We gaan nu ook nog $F(x)$ specialiseren, nemen n.l. aan, dat deze functie voldoet aan

$$(A, 22) \quad (\Delta + n^2 k^2) F(x) = 0$$

met $n^2 \neq 1$ (vergelijk A, 12). Dan kunnen we (A, 1) met behulp van (A, 12) en (A, 22) als volgt transformeren (zie ³⁰⁾, ¹⁴⁾ IV § 3, ¹⁷⁾):

$$k^2(n^2 - 1)I(x) = \int_{s(x)}^V (F\Delta R - R\Delta F) dx';$$

door toepassing van het theorema van Green geeft dit

$$\begin{aligned} \text{(A, 23)} \quad k^2(n^2 - 1) \int_{s(x)}^V R(xx') F(x') dx' &= \\ &= \int_{s(x)}^V \left\{ F(x') \frac{\partial R(xx')}{\partial \nu} - R(xx') \frac{\partial F(x')}{\partial \nu} \right\} do - \\ &\quad - \int_{s(x)} \left\{ F(x') \frac{\partial R(xx')}{\partial \nu} - R(xx') \frac{\partial F(x')}{\partial \nu} \right\} do \end{aligned}$$

In beide oppervlakte-integralen is $d\nu$ een lijnelement in de richting van de buitenwaartse normaal; bij het differentiëren is x constant. In (A, 23) berekenen we $\int_{s(x)}$; onder gebruikmaken van $\frac{\partial R}{\partial \nu} = \frac{dR}{d\rho}$ en van (A, 8) levert de eerste term $-4\pi F(x)$; wegens $\frac{\partial}{\partial \nu} = \nu_\alpha \frac{\partial}{\partial x'_\alpha}$ en (A, 14) levert de tweede 0; dus:

$$\text{(A, 24)} \quad k^2(n^2 - 1) \int R F dx' = \int_{s(x)}^V \left\{ F \frac{\partial R}{\partial \nu} - R \frac{\partial F}{\partial \nu} \right\} do + 4\pi F(x)$$

Op beide leden gaan we nu $\frac{\partial}{\partial x_\alpha}$ toepassen en gebruiken nog (A, 15); dan komt er

$$\text{(A, 25)} \quad k^2(n^2 - 1) \int \frac{\partial}{\partial x_\alpha} R F dx' = \int \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left\{ \right\} do + 4\pi \frac{\partial F}{\partial x_\alpha}(x)$$

$\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}$ op (A, 24) en toepassing van (A, 16) geeft

$$\begin{aligned}
 \text{(A, 26)} \quad & k^2(n^2 - 1) \int \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} R F dx' = \\
 & = \int^V \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left\{ \dots \right\} do + \frac{4\pi}{3} k^2(n^2 - 1) (z\beta) F(x) + 4\pi \frac{\partial^2 F}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} (x)
 \end{aligned}$$

Tenslotte $\frac{\partial^3}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\gamma}$ op (A, 24) en toepassing van (A, 17):

$$\begin{aligned}
 \text{(A, 27)} \quad & k^2(n^2 - 1) \int \frac{\partial^3}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\gamma} R F dx' = \\
 & = \int^V \frac{\partial^3}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\gamma} \left\{ \dots \right\} do + \frac{4\pi}{5} k^2(n^2 - 1) \left\{ (z\beta) \frac{\partial F}{\partial x_\gamma} (x) + \text{cycl.} \right\} + \\
 & \qquad \qquad \qquad + 4\pi \frac{\partial^3 F}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\gamma} (x).
 \end{aligned}$$

LITTERATUURLIJST.

Artikelen, waarin de methode B wordt toegepast.

Isotrope media.

- 1*. H. A. Lorentz. Verh. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 18, 1. 1878.
(ook: Coll. Papers, The Hague 1936; II blz. 1).
- 2*. — Wied. Ann. 9, 641. 1880.
- 3*. — La théorie electrom. de Maxwell. Leiden 1892.
(ook: Arch. néerl. 25, 363. 1892 en Coll. Papers II blz. 164).
4. M. Planck. Berl. Ber. 1902 blz. 470.
5. W. Esmarch. Ann. Physik 42, 1257. 1913.
- 6*. L. Natanson. Anzeiger d. Akad. Wiss. Krakau 1914 blz. 1 en 335; 1916 blz. 221.
- 7*. — Phil. Mag. 38, 269. 1919.
- 8*. W. Bothe. Diss. Berlin 1914.
- 9*. — Ann. Physik 64, 693. 1921.
- 10*. C. W. Oseen. Ann. Physik 48, 1. 1915.
11. F. Reiche. Ann. Physik 50, 1, 121. 1916.
12. R. Lundblad. Ann. Physik 57, 183. 1918.
13. H. Faxén. Z. Physik 2, 218. 1920.
14. R. Lundblad. Untersuchungen ü. d. Optik d. disperg. Mediën. Akad. Proefschrift Uppsala 1920.
- 15*. C. G. Darwin. Trans. Cambridge Phil. Soc. 23, 137. 1924.
16. K. L. Wolf en K. F. Herzfeld. Handb. d. Physik XX blz. 530 v.v.
- 17*. M. Born. Optik. Berlin 1933. § 74.
- 18*. J. G. J. Scholte. Over de breking, de terugkaatsing en de dispersie. Akad. Proefschr. Amsterdam 1936.

Kristallen.

- 19*. P. P. Ewald. Diss. München 1912.
- 20*. — Intern. Congress of Math. Cambridge 1912.
- 21*. — Ann. Physik 49, 1, 117. 1916.
- 22*. — Physica 4, 234. 1924.
- 23*. — Fortschritte d. Phys. u. phys. Chemie B. Bd 18, Heft 8. 1925.
- 24*. M. Born. Dynamik der Kristallgitter. Leipzig 1915 § 22 v.v.
- 25*. — Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig 1923 § 41 v.v.
(zelfde als: Encycl. d. Math. Wiss. V³ blz. 529).

Zie voor kristallen ook ¹⁵⁾, ¹⁶⁾ blz. 535 v.v., ¹⁷⁾ § 75.

Theorie der optische activiteit van isotrope media.

26. P. Drude. Lehrbuch der Optik. 2e Aufl. 1906.
27. M. Born. Phys. Z. **16**, 251. 1915.
28. ——— Berl. Ber. 1916 blz. 614 (vloeibare kristallen).
29. ——— Ann. Physik. **55**, 177. 1918.
30. C. W. Oseen. Ann. Physik. **48**, 1. 1915.
31. F. Gray. Phys. Rev. **7**, 472. 1916.
32. A. Landé. Ann. Phys. **56**, 225. 1918.
33. ——— Phys. Z. **19**, 500. 1918.
34. H. S. Allen. Phil. Mag. **40**, 426. 1920.
35. J. J. Thomson. Phil. Mag. **40**, 713. 1920.
16. R. Lundblad. ¹⁴⁾ III § 5, VIII § 3.
37. R. Gans. Z. Phys. **27**, 164. 1924.
38. ——— Ann. Phys. **79**, 548. 1926.
39. V. Bursian en A. Timorew. Z. Phys. **38**, 475. 1926.
40. R. de Malleman. Ann. Physique (10) **2**, 5. 1924; speciaal blz. 137 v.v.
41. ——— (10) **4**, 456. 1925.
42. ——— Comptes Rendus **181**, 106, 298. 1925.
43. ——— **187**, 536. 1928.
44. ——— **188**, 705. 1929.
45. ——— Bull. Soc. Phys. no. 249, 97. 1927.
46. ——— Rev. Gén. Sciences **38**, 435. 1927.
47. L. Rosenfeld. Z. Phys. **52**, 161. 1928.
48. M. Born en P. Jordan. Elem. Quantenmechanik § 47. Berlin 1930.
49. Transac. Farad. Soc. **26**, 265. 1930. (verkort in Phys. Z. **31**, 671. 1930).
50. W. Kuhn. Z. phys. Chem. (B) **4**, 14. 1929.
51. ——— Artikel in „Stereochemie“; herausg. von K. Freudenberg. Leipzig u. Wien.
52. ——— en K. Freudenberg. Hand- u. Jahrbuch d. Chem. Phys. Bd. 8. Abschn. III Leipzig 1932.
53. ——— Z. phys. Chem. (B) **20**, 325. 1933.
54. ——— en K. Bein **22**, 406. 1933.
55. ——— **24**, 335. 1934.
56. ——— **30**, 356. 1935.
57. ——— **31**, 23. 1936.
58. M. Born. Optik § 84, § 99.
59. S. F. Boys. Proc. Roy. Soc. London A. **144**, 655, 675. 1934.
60. M. Born. **150**, 84. 1935.
61. B. v. Oke. **153**, 339. 1935.
62. T. M. Lowry. Optical Rotatory Power. 1935, speciaal Chapt. XXIX en XXX.
63. J. M. J. Kooy Jr. Theorie der optische activiteit. Akad. Proefschrift. Leiden 1936.
64. E. U. Condon, W. Altar, H. Eyring. J. Chem. Phys. **5**, 753. 1937.
65. E. U. Condon. Rev. mod. Physics **9**, 432. 1937.
66. J. G. Kirkwood. J. chem. Phys. **5**, 479. 1937.

67. Ch. O. Beckmann, K. Cohen. J. chem. Phys. 4, 784. 1936.
 68. ——— 6, 163. 1938.

OVERIGE LITTERATUUR.

69. H. A. Lorentz. Versuch einer Theorie d. el. u. opt. Erscheinungen in bew. Körpern. Leiden 1895. (Ook Coll. Papers V blz. 1).
 70. ——— Encycl. d. Math. Wiss. V² blz. 145.
 71. ——— The Theory of Electrons. Leipzig 1916.
 72. ——— Versl. Kon. Akad. Amsterdam 18, 650. 1909—1910 of Proc. Acad. Amsterdam 13, 92. 1910.
 73. R. Gans, H. Happel. Ann. Physik 29, 277. 1909.
 74. A. Einstein. Ann. Physik 33, 1275. 1910.
 75. M. Abraham. Theorie d. Elektrizität II. Leipzig 1923.
 76. R. Becker. Theorie d. Elektrizität II. Leipzig 1933.
 77. G. Wentzel. Helv. Phys. Acta 6, 89. 1933.
 78. H. A. Kramers. Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 1, Abschn. II.

OPMERKINGEN bij 1 t/m 25.

In de met * gemerkte artikelen wordt in het medium een golf vooropgesteld, die voldoet aan $(\Delta + n^2 k^2) \vec{P} = 0$, of meer bijzonder een vlakke golf zoals $\vec{P} = \vec{P}_0 e^{-i k n z}$.

¹⁾ Lorentz staat hier nog op het standpunt van de afstandswerkingtheorie van Helmholtz; hij past echter onmiddellijk de B-methode toe, en komt zo direct tot de Lorentz-Lorenz-formule.

²⁾ Verkorte weergave van ¹⁾.

³⁾ Zelfde methode als ¹⁾, nu echter op grondslag van de Maxwell-theorie. In zijn latere artikelen — zie bijv. ⁶⁹⁾ ⁷⁰⁾ ⁷¹⁾ — past Lorentz zijn methode der middelwaarden toe (methode A). De herleving van methode B — zie ⁵⁾ v.v., ¹⁹⁾ v.v. — schijnt onafhankelijk van de oudere werken ¹⁾ ²⁾ ³⁾ van Lorentz te hebben plaatsgevonden; vergel. ¹⁴⁾ blz. 17.

⁴⁾ Planck leidt Maxwell-vergelijkingen voor het medium af door consequente toepassing van methode B; bij hem ontbreekt echter het bewijs, dat \vec{E} en \vec{B} de betekenis hebben van de gemiddelde veldsterkten der A-theorie.

⁵⁾ Er wordt nagegaan, hoe een vlakke golf gewijzigd wordt door de secundaire golven, uitgezonden door een vlak laagje van het medium (en niet door de resonatoren afzonderlijk).

⁶⁾ ⁷⁾ Analooq aan ⁵⁾.

⁸⁾ Eenvoudige behandeling van breking en terugkaatsing. Uitdovingsstelling.

⁹⁾ Idem; ook bespreking van de diffuse lichtverstrooiing.

¹⁰⁾ De uitdovingsstelling wordt mathematisch geformuleerd, maar niet bewezen.

¹¹⁾ Onderzoek van ijle media; zeer gedetailleerd en streng; mathematisch ingewikkeld.

¹²⁾ Bespreking van de diffuse lichtstrooiing volgens de B-methode.

¹³⁾ Het enige artikel, dat op zeer algemene grondslagen een direct bewijs levert voor de uitdovingsstelling. De naam „Auslöschungssatz” wordt hier ingevoerd.

¹⁴⁾ Zeer uitvoerige en nauwkeurige bespreking van bijna alle, voor behandeling volgens de B-methode toegankelijke, problemen; geen toepassing op kristallen.

¹⁵⁾ Mathematisch uitvoerig; schrijver daalt echter niet af tot moleculaire beschouwingen, maar gaat uit van de optische eigenschappen van een volumelementje van het medium.

¹⁶⁾ Kort overzicht; literatuuropgaven.

¹⁷⁾ Korte, overzichtelijke behandeling volgens Oseen ¹⁰⁾.

¹⁸⁾ Mathematisch zeer uitvoerig. Schrijver behandelt ook de niet-stationnaire toestand, die aan de stationnaire voorafgaat; ook literatuuropgaven over de niet-stationnaire toestand.

¹⁹⁾ Eerste (niet wiskundige) formulering van de uitdoovingsstelling. „Dynamisch afgesloten” trillingstoestand: iedere resonator trilt onder invloed van het veld, door de andere resonatoren voortgebracht; binnen het kristal is van de invallende golf niets meer te bespeuren.

²⁰⁾ Beknopte uiteenzetting van de beginselen van ¹⁹⁾.

²¹⁾ Uitbreiding van ¹⁹⁾; breking en terugkaatsing.

²²⁾ Elementaire, zeer aanschouwelijke behandeling van het tot standkomen van de veranderde phasesnelheid en van de terugkaatsing.

²³⁾ Ongeveer hetzelfde als ²²⁾.

²⁴⁾ ²⁵⁾ Invoeging van Ewald's methode in de algemene kristalroostertheorie.

STELLINGEN.

I.

Het molecuulmodel, dat Kooy ten grondslag legt aan zijn quantummechanische theorie der optische activiteit van isotrope media, levert geen verklaring van de door Kuhn experimenteel gevonden regel, dat sterke absorptiebanden ($f > 0,01$) in het voor absorptiemetingen toegankelijke golflengtegebied ($\lambda > 1800 \text{ \AA}$) nooit een grote anisotropie-(dissymetrie-)factor hebben ($g < 0,001$).

J. M. J. Kooy. Proefschrift; Leiden 1936, Hoofdstuk II.

W. Kuhn, K. Freudenberg. Hd. u. Jahrb. d. Chem. Phys. Bd. 8 III, § 26 β .

II.

De verklaring, die Kuhn en Bein van de in stelling I genoemde experimentele regel geven, is onvolledig.

W. Kuhn, K. Bein. Z. phys. Chem. B. **22**, 406, 1933.

III.

Er is geen reden, om te verwachten, dat reacties in monomoleculaire lagen aanleiding kunnen geven tot het ontstaan van optisch inactief materiaal.

E. Havinga. Monomoleculaire lagen; Diss. Utrecht, 1939; blz. 4, 45, 58.

IV.

Door vergelijking van absorptie en dispersie van ultraviolette stralen door acetoïne en cyclohexanon komt men tot de conclusie, dat het door Kramers veronderstelde verband tussen absorptie en dispersie niet algemeen geldig is. Deze conclusie is echter niet dwingend, daar de absorptiemetingen aan cyclohexanon zijn uitgevoerd met een oplossing in cyclohexaan, de dispersiemetingen met de zuivere stof.

C. B. Allsopp. Proc. Roy. Soc. London A **146**, 300, 1934.

C. B. Allsopp, H. F. Willis. Proc. Roy. Soc. London A **153**, 392, 1936.

T. M. Lowry, W. G. C. Baldwin. J. Chem. Soc. 1935, p. 704.

H. A. Kramers. La diffusion de la lumière par les atomes
(Congr. Intern. d. Fisici, Como 1927).

V.

In de door Born opgestelde bewegingsvergelijking van een oscillerende dipool in een oneindig kristalrooster, waarin zich een vlakke dipoolgolf voortplant, ontbreekt ten onrechte de stralingsdempingsterm.

M. Born. Atomtheorie des festen Zustandes; 2e Aufl. 1923;
blz. 769 form. (503).

VI.

De afleiding, die Brinkman geeft van de uitdrukking voor de Hertzvector in het stralingsveld van een molecuul, kan door een eenvoudiger worden vervangen.

H. C. Brinkman. Dissertatie, Utrecht 1932; blz. 28 form. (20).

VII.

Bij het onderzoek naar de mogelijkheid van dubbele breking in een kubisch rooster, bestaande uit onderling gelijke, isotrope oscillatoren, stuit men op de integraal

$$\int_0^a \frac{f(x)}{(1+x^2)^n} dx,$$

waarin

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} \operatorname{bgtg} \frac{1}{\sqrt{1+x^2}}.$$

Deze integraal is voor iedere positieve, gehele waarde van n door elementaire integraties te berekenen.

VIII.

De in sommige elementaire leerboeken der natuurkunde te vinden uitspraak: „Bij ontspanning van een sterk samengeperst gas, dat zich bevindt op een temperatuur boven zijn Joule-Kelvin-punt, stijgt de temperatuur van het gas”, is niet zonder meer juist.

The first part of the book is devoted to a general survey of the history of the world from the beginning of time to the present day. The author discusses the various stages of human development, from the earliest forms of life to the modern era. He also touches upon the different civilizations and cultures that have shaped the world as we know it today.

In the second part of the book, the author delves into the details of the various civilizations and cultures that have flourished throughout history. He examines the political, social, and economic structures of these societies, as well as their art, science, and philosophy. This section provides a comprehensive overview of the human experience across different time periods and geographical locations.

The final part of the book focuses on the modern world and the challenges it faces. The author discusses the impact of technology, globalization, and environmental issues on human society. He also explores the role of religion, ethics, and politics in shaping the future of the world. This section offers a critical analysis of the current state of the world and provides insights into the path forward.

