

THEORIE DER OPTISCHE ACTIVITEIT.

J. M. J. KOOY JR.

BIBLIOTHEEK
CORLAEUS LABORATORIA

Postbus 9532

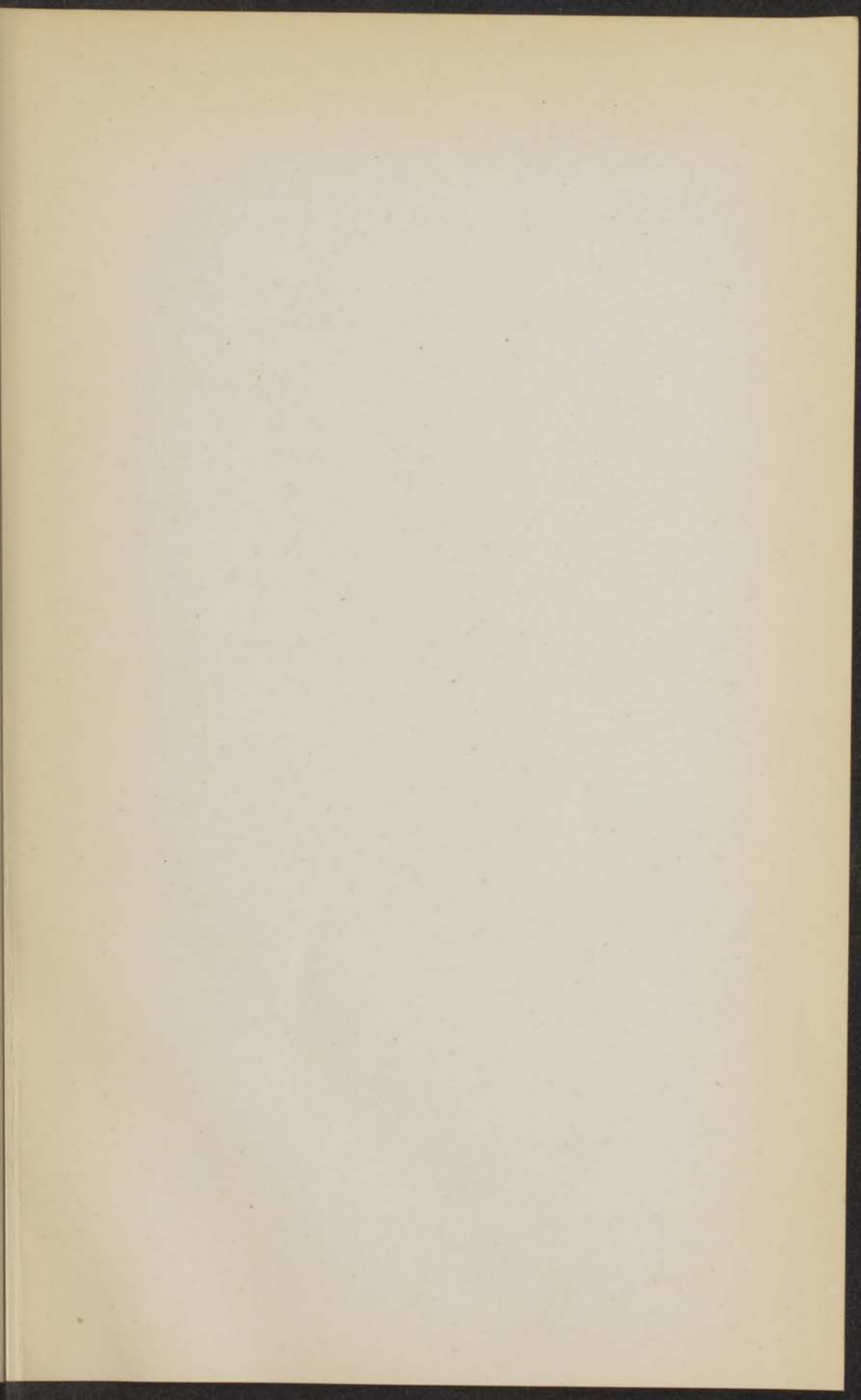
2300 RA LEIDEN

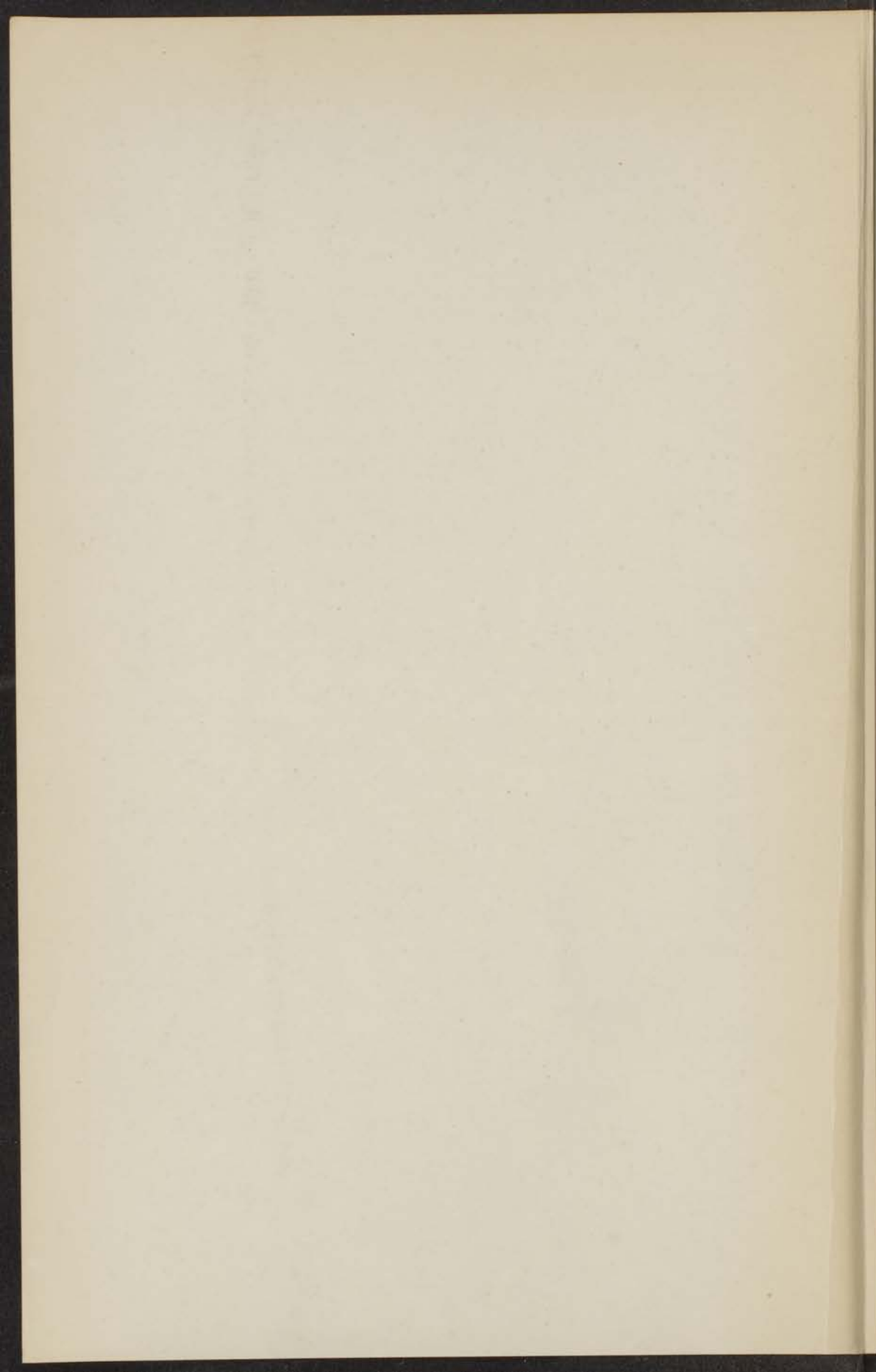
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 481 160 3





THEORIE DER OPTISCHE ACTIVITEIT

N. V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN

THEORIE DER OPTISCHE ACTIVITEIT

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NA-
TUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT
TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN RECTOR
MAGNIFICUS, MR. A. S. DE BLECOURT, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTS-
GELEERDHEID, VOOR DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP DONDERDAG 9 JULI 1936,
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR,

DOOR

JOHANNES MARIE JOSEPH KOOY Jr.

GEBOREN TE ROTTERDAM.

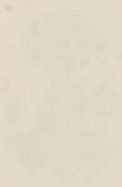


N. V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN.

THEORY OF OPTIC ACTIVE SUBSTANCES

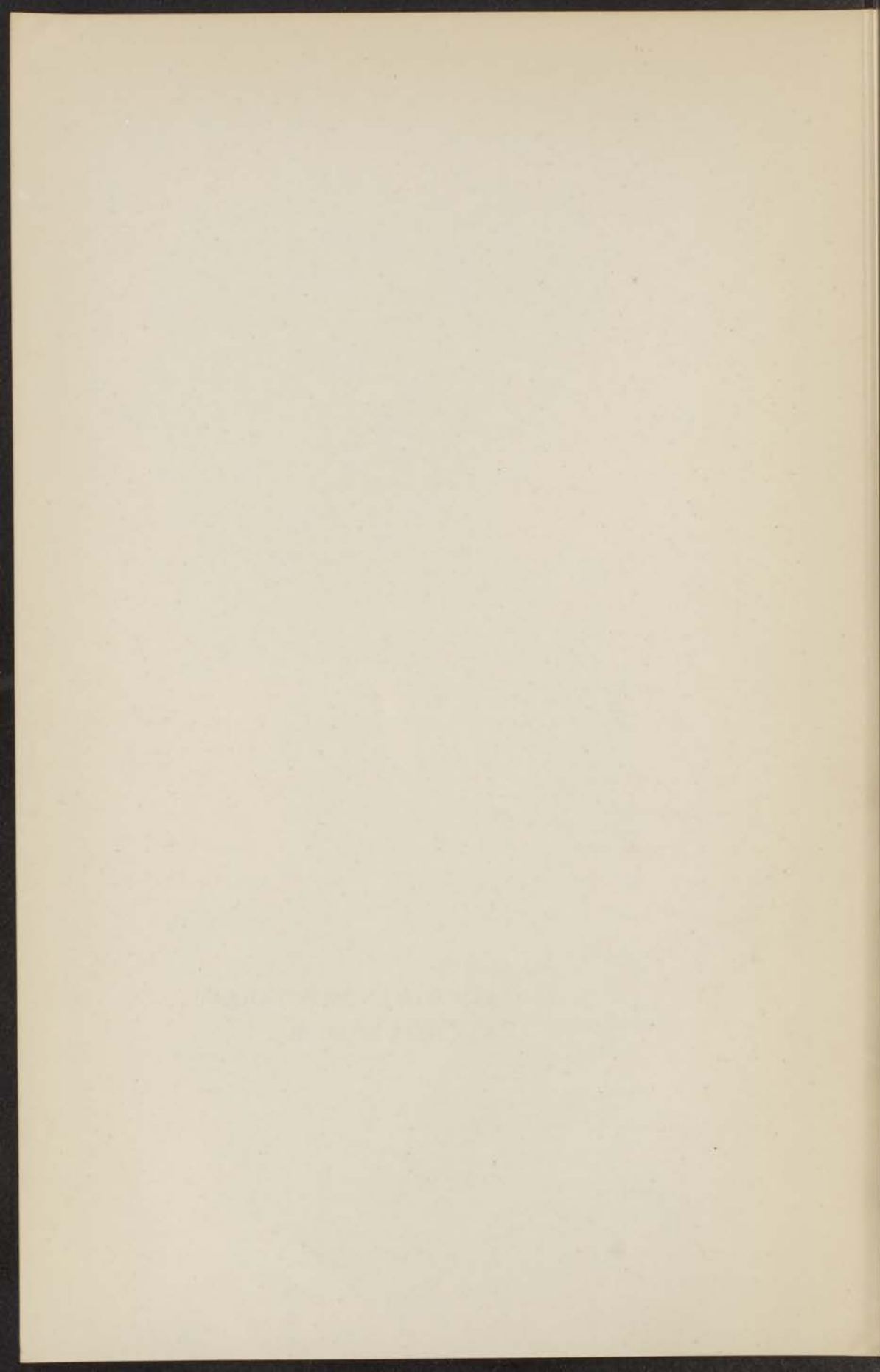
THEORY OF OPTIC ACTIVE SUBSTANCES
BY
J. VAN DER WOUDE
AMSTERDAM
1910

AMSTERDAM
1910



AAN WIJLEN MIJN VADER.

AAN MIJN MOEDER.

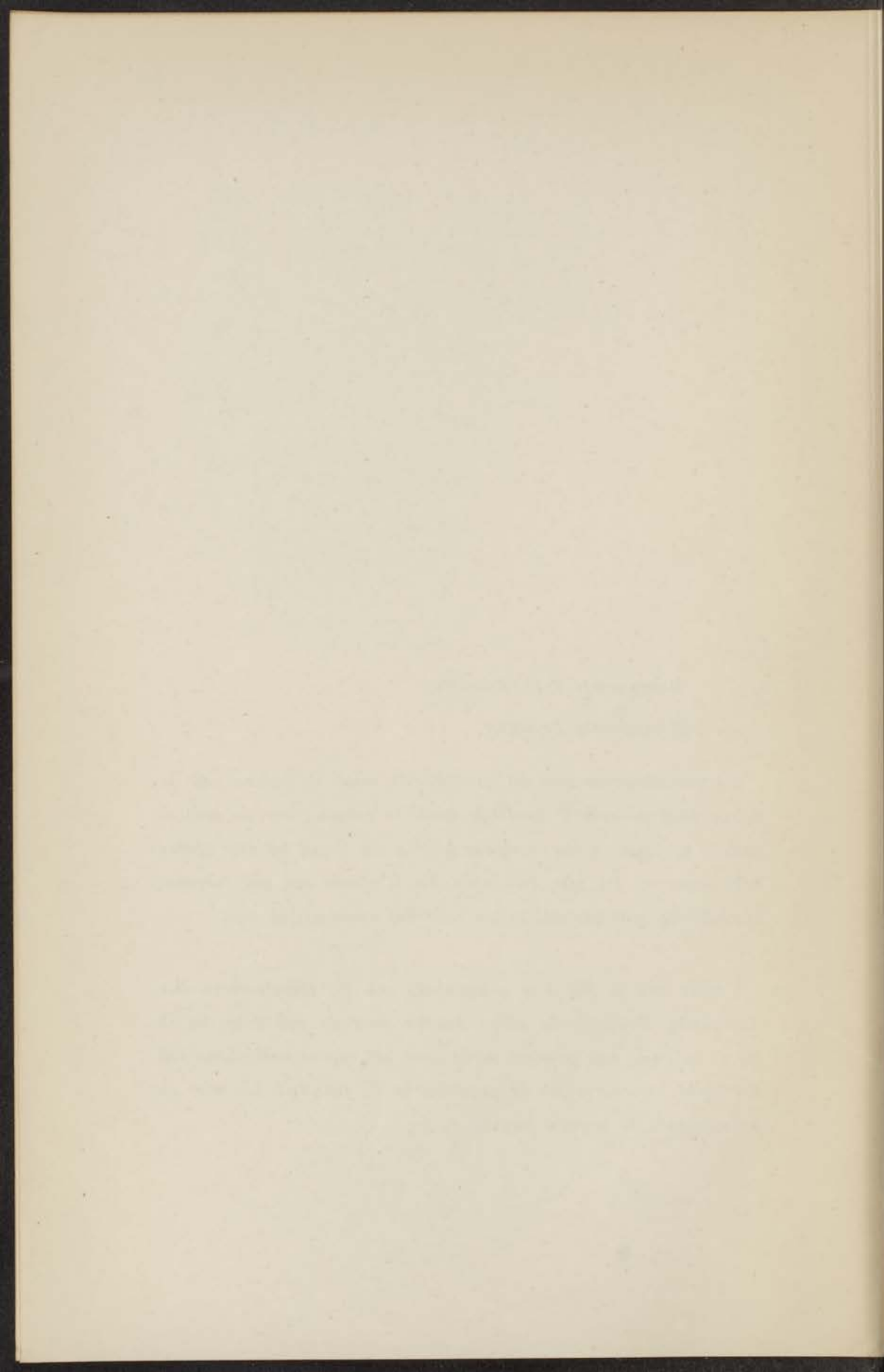


Hooggeachte Prof. Kramers,

Hooggeachte Promotor,

Bij gereedmaking van dit proefschrift maak ik gaarne van de gelegenheid gebruik U hartelijk dank te zeggen voor de buitengewoon prettige en zoo energieke leiding die U mij bij deze studie hebt gegeven. De zeer vele uren die U steeds zoo gul hiervoor beschikbaar hebt gesteld, zullen voor mij onvergetelijk zijn.

Verder zou ik bij deze gelegenheid ook U, Hoogleeraren der Technische Hoogeschool, willen danken voor de opleiding die ik bij U indertijd heb genoten, mede daar het ingenieursdiploma mij het recht verschafte tot de promotie in de faculteit der wis- en natuurkunde te worden toegelaten.



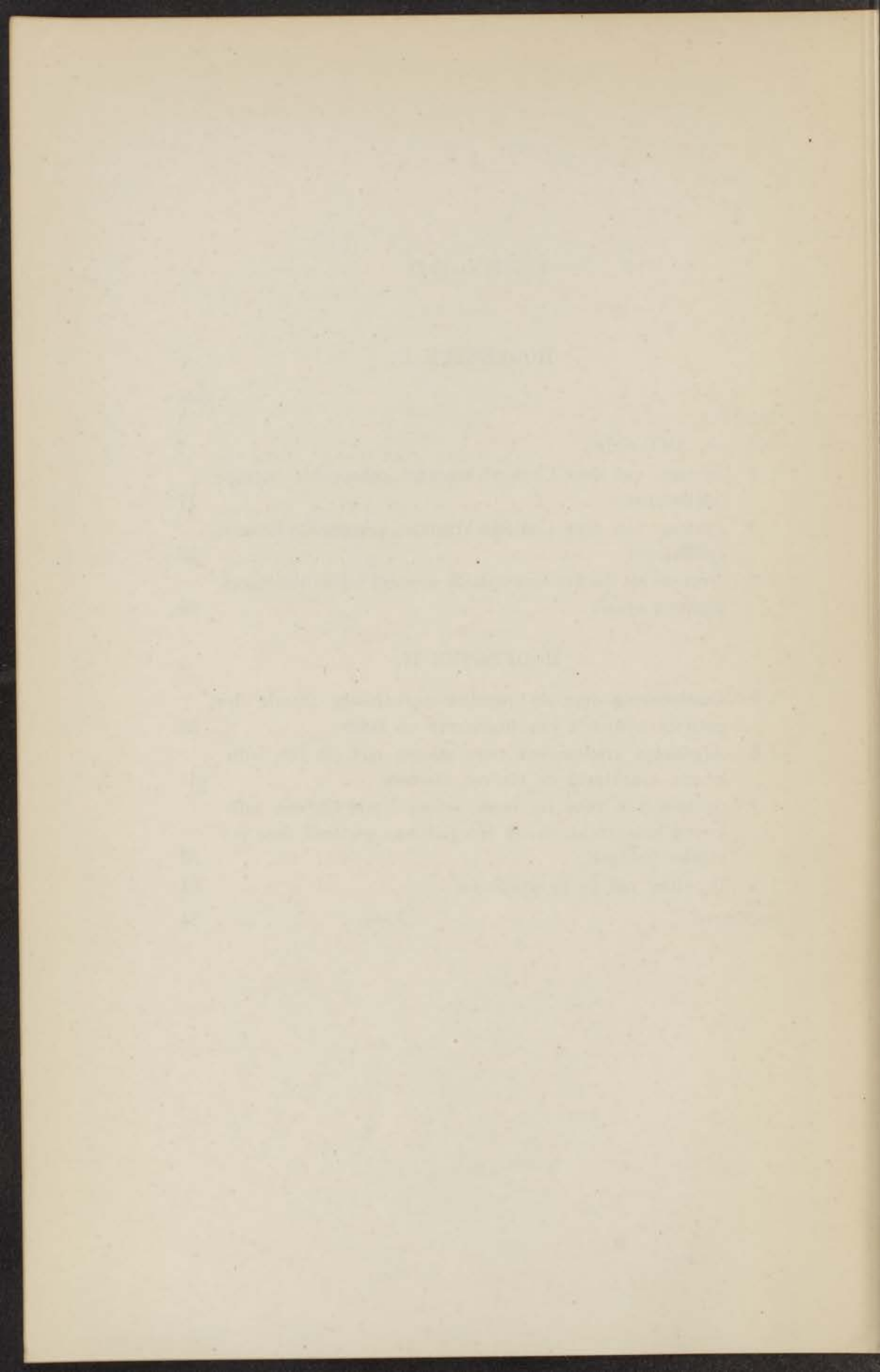
I N H O U D.

HOOFDSTUK I.

	Bldz.
Inleiding	1
§ 1. De A^kL -theorie	5
§ 2. Systeem van door Coulomb-krachten gekoppelde isotrope oscillatoren	17
§ 3. Systeem van door Coulomb-krachten gekoppelde lineaire oscillatoren	23
§ 4. Over de rol die het magnetische moment bij de lichtvoortplanting speelt	28

HOOFDSTUK II.

§ 5. Beschouwing over de quantum-meehanische theorie der optische activiteit van ROSENFELD en BORN	38
§ 6. Afgesloten systeem van twee atomen met elk een willekeurig krachtveld en elk een electron	48
§ 7. Systeem van twee (of meer) atomen, met elk een willekeurig krachtveld, en elk één electron, gestoord door een vlakke lichtgolf	52
§ 8. Bepaling van de gyrotietensor	61
Stellingen	71



HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

Het verschijnsel der optische activiteit, waaronder men de draaiing van het polarisatievlak verstaat bij passeeren van lineair gepolariseerd licht door bepaalde middenstoffen, berust, zooals FRESNEL reeds aantoonde, op circulaire dubbelbreking, — dus op de eigenschap dat genoemde middenstoffen t. o. v. rechts- en links-circulair gepolariseerd licht verschillend reageeren, hetgeen zich phenomenologisch uit in verschillende voortplantingssnelheid voor beide lichtsoorten, en ook in een verschil van absorptie (circulair dichroïsme).

De fundamenteele formule voor de draaiing per cm. in optisch isotrope stoffen (of bij kristallen in asrichting) werd door FRESNEL als volgt afgeleid. Zij n_l de brekingsindex voor links- en n_r voor rechts-circulair licht, dan worden de voortplantingssnelheden $\frac{c}{n_l}$ en $\frac{c}{n_r}$.

We kunnen nu een invallende lineair gepolariseerde vlakke lichtgolf opvatten als te bestaan uit rechts- en links-gepolariseerd licht van dezelfde frequentie en halve amplitude; per c.M. zal dan de lichtvector van de links-circulaire componente over een hoek $\frac{2\pi c}{\lambda_0} \frac{n_l}{c}$, en die van de rechts-circulaire componente over een hoek $\frac{2\pi c}{\lambda_0} \frac{n_r}{c}$ draaien, indien λ_0 de vacuum-golflengte van het invallende licht voorstelt. De resulterende draaiingshoek per lengte-eenheid wordt dan het halve verschil:

$$\mathcal{Z} = \frac{\pi}{\lambda_0} (n_l - n_r)$$

Wat betreft de atomistische theoriën die men vóór de ontwikkeling der quantumtheorie heeft opgesteld om zich van de optische

activiteit behoorlijk rekenschap te geven, hiervan zijn die van DRUDE (1892) en in later tijd van BORN en OSEEN wel de voorname. DRUDE ontwierp een model, waarbij een electrisch geladen deeltje elastisch aan een evenwichtsstand gebonden was en zich alleen slechts langs een spiraal zou kunnen bewegen. BORN echter, — gelijktijdig (1915) en onafhankelijk van hem OSEEN, — stelde een theorie op waarbij de optische activiteit op grondslag van de gewone onderstellingen der electronentheorie werd afgeleid uit de asymmetrie van het molecule, resp. kristalrooster. Beide auteurs gingen uit van een systeem van aan evenwichtsstanden gebonden en met elkander gekoppelde trillende deeltjes, waarbij de verhouding der molecule-doorsneden (bij vloeistoffen en gassen) of van de roosterconstante (bij kristalroosters) vergeleken met de golf-lengte niet als fysisch oneindig klein werd verondersteld, maar als kleine grootte van eerste orde in de rekening werd opgenomen. Bij OSEEN werden de koppelingen tusschen de resonatoren van electro-dynamische aard verondersteld, terwijl bij de kristallen een speciale opbouw werd aangenomen waarbij de deeltjes spiraalvormig zijn gerangschikt. BORN daarentegen maakt in het geheel geen speciale onderstellingen, noch wat betreft de structuur van de stof, noch wat betreft de aard der tusschen de resonatoren werkende krachten, echter met de beperking, dat de voortplantingssnelheid dezer krachten als oneindig groot mag worden beschouwd, d.w.z. dat ze van een scalaire van de tijd onafhankelijke potentiaal-functie kunnen worden afgeleid.

De resultaten van BORN zijn in principe equivalent met die van OSEEN, omdat de eindigheid der voortplantingssnelheid van de electro-dynamische koppelingskrachten blijkbaar geen rol speelt¹⁾. Wat betreft de oudere theorie van DRUDE, die te zijner tijd als zeer belangwekkend maar wat het gekunstelde model betreft als weinig bevredigend werd beschouwd, heeft KUHN²⁾ in 1933 aangetoond dat DRUDE bij de mathematische behandeling van dit model ten aanzien van het in rekening brengen van de op het model

¹⁾ Verg. BORN, *Encycl. der mathematischen Wissenschaften*, V 25, bldz. 770 (1923).

²⁾ KUHN, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Abt. B, Bd. 20, bldz. 325 (1933).

werkende elektrische veldkracht, een ongeoorloofde verwaarloozing had begaan. Brengt men nl. de ruimtelijke verandering van het werkende lichtgolfveld over het gebied van dat model in rekening, dan blijkt dat dit in het geheel geen optische activiteit kan veroorzaken. Hierdoor heeft de theorie van DRUDE nog slechts historische beteekenis.

In de grond van de zaak komen de boven geciteerde theorieën van BORN en OSEEN op hetzelfde neer en men mag zeggen dat ze de ware grond van de optische activiteit aan het licht hebben gebracht. Weliswaar is hierbij nog geen kwestie van quantumtheorie, maar deze theorieën kunnen geacht worden waarheidsgehalte te bezitten in dezelfde zin als dit voor zoovele klassieke theorieën het geval is. (Vergelijk de klassieke theorieën van LORENTZ over dispersie, Zeeman-effect enz.)

Slechts zelden zijn de theorieën aan numerieke toetsing onderworpen. BORN's leerling HERMANN¹⁾ heeft een rekening uitgevoerd over de optisch actieve reguliere kristallen NaClO_3 en BaClO_3 , terwijl HYLLERAAS²⁾ BORN's formules op β kwarts heeft toegepast. De berekeningen dezer beide auteurs hebben vergeleken met het experiment tot vrij bevredigende resultaten geleid, alhoewel niet vergeten mag worden dat in beider verhandelingen in hooge mate idealiseringen in het kristalmodel werden ingevoerd.

Na de ontwikkeling der quantumtheorie heeft ROSENFELD in 1928 aangetoond, dat ook van quantum-mechanisch standpunt de optische activiteit geen principieele moeilijkheden oplevert. Speciaal heeft hij formules ontwikkeld voor een medium, dat vele vrij draaibare, onderling onafhankelijke en willekeurige georiënteerde atoomsystemen bevat³⁾. Numerieke toepassingen van deze theorie zijn nog niet bekend geworden.

In de laatste jaren heeft WERNER KUHN in verband met zijn schoone experimentele onderzoekingen de klassieke theorie van BORN op aanschouwelijke en vruchtbare wijze op eenige moleculemodellen toegepast (gekoppelde lineaire oscillatoren), eveneens met

¹⁾ Zie CARL HERMANN, Z. Phys., Bd. 16, bldz. 103, (1923).

²⁾ Zie EGL A. HYLLERAAS, Z. Phys., Bd. 44, bldz. 871, (1927).

³⁾ Zie BORN en JORDAN, „Elementare Quantenmechanik“ (Springer, 1930), § 47; verder ROSENFELD, Z. Phys., Bd. 52, bldz. 161, (1928).

het oog op praktische toepassingen ¹⁾). Eenigszins in afwijking daarvan heeft BORN onlangs het klassieke model van gekoppelde isotrope oscillatoren aan een nader onderzoek onderworpen ²⁾).

Het doel van deze dissertatie is tweeledig. In de eerste plaats hebben we een overzichtelijke uiteenzetting van de klassieke theorie willen geven, vanuit het standpunt dat de koppelingskrachten tusschen de oscillatoren als instantaan beschouwd mogen worden (Hoofdstuk I). In principe volgen we daarbij de behandeling die BORN onlangs in zijn monografie over theoretische optica heeft gegeven ³⁾ en die wij korthedshalve de A^{kl} -theorie zullen noemen (§ 1). In deze paragraaf komt speciaal de optische activiteit van vloeistoffen en gassen ter sprake. We zullen de gelegenheid hebben op eenige onvolkomenheden de aandacht te vestigen, welke deze theorie aankleven en welke hun oorsprong hebben in niet geheel te rechtvaardigen beschouwingen over de rol welke het magnetische moment speelt.

In § 2 en § 3 zullen we systemen van door Coulomb-krachten gekoppelde oscillatoren beschouwen, waarbij we de koppeling als kleine storing zullen opvatten. In § 3, waarin sprake is van lineaire gekoppelde oscillatoren, komen dan vanzelf de modellen van KUHN ter sprake. In § 4 wordt nagegaan welke rol het magnetische moment bij de totstandkoming der optische activiteit speelt.

In de tweede plaats hebben we de grondslagen van de quantum-mechanische theorie der optische activiteit uiteen willen zetten. Deze worden behandeld in Hoofdstuk II. ROSENFELD's theorie, welke op gassen en vloeistoffen betrekking heeft, wordt dan in § 5, mede aan de hand van de in § 4 gemaakte beschouwingen, nader besproken.

Het door ROSENFELD ten grondslag gelegde model van een molecuule was geheel algemeen. In analogie met de klassieke rekeningen, waarbij men zwak gekoppelde oscillatoren ten grondslag legt, heeft het alle zin om speciaal de optische activiteit quantum-mechanisch te onderzoeken voor een systeem dat uit atomen is opgebouwd,

¹⁾ Zie KUHN, Zeitschrift für physikalische Chemie, Abt. B, Bd. 4, Heft 1/2, bldz. 14 (1929).

²⁾ Zie BORN, Proc. Roy. Soc., Vol. 150, bldz. 84, (1935).

³⁾ Zie BORN, „Optik“, § 83, (Springer, 1933).

welke ieder op zichzelf geen optische activiteit veroorzaken, maar die door hun van de Coulombsche wisselwerking afkomstige als zwak aan te nemen koppeling tot optische activiteit aanleiding geven.

In de volgende §§ wordt daarom onderzocht tot welke resultaten de quantum-mechanica leidt voor het geval van een systeem, dat bestaat uit meerdere atomen en waarvan de optische activiteit een gevolg is van de onderlinge beïnvloeding (Coulombsche wisselwerking) tussehen de electronen van verschillende atomen. Eerst wordt de storende invloed van de koppeling op de stationnaire toestanden van het systeem beschouwd (§ 6), terwijl we in § 7 de storende invloed van een vlakke lichtgolf op het systeem nagaan.

Tenslotte zullen we in § 8 uit de verkregen quantum-mechanische formules een uitdrukking voor de gyration-tensor afleiden, geheel naar analogie met de in § 1 behandelde A^{kl} -theorie. De zoo verkregen formules zullen de grondslag kunnen geven voor een quantitative berekening der optische activiteit van moleculen en kristallen.

§ 1. De A^{kl} theorie.

Beschouw een systeem, bestaande uit een aantal materiele geladen deeltjes, die elk om een evenwichtspunt mechanische trillingen kunnen uitvoeren. We stellen ons de verschillende evenwichtspunten onbewegelijk voor en nemen aan, dat de uitwijkingen der deeltjes uit hun evenwichtsstanden klein zijn, vergeleken met hun onderlinge afstanden.

Ontwikkelen we dan de gezamenlijke potentieele energie der wisselwerking tussehen de verschillende trillende deeltjes van het systeem naar een machtreeks van hun uitwijkingen, dan zullen de termen van eerste orde bij dynamische evenwichtstoestand vervallen en zullen we bij benadering bedoelde wisselwerkingsenergie als een quadratische functie der uitwijkingen mogen beschouwen. De op de deeltjes werkende (t. o. v. het beschouwde systeem van oscillatoren inwendige) krachten zijn gelijk aan minus de richtingsafgeleiden der genoemde potentieele energie naar de verschuivingen uit de evenwichtstoestanden.

Zetten we voor de trillende beweging der deeltjes harmonische

functies van de tijd in, dan zullen de bewegingsvergelijkingen van het ongestoorde systeem een stelsel lineaire homogene vergelijkingen vormen. Bij inwerking (storing) door een van de tijd harmonisch afhangend uitwendig electromagnetisch veld komen dan nog de electrische op het systeem aangrijpende veldkrachten in het spel. De verschuivingen zullen harmonisch in de tijd zijn met dezelfde frequentie als die van het inwerkende veld (gedwongen trillingen), zoodat we alsdan voor de verschuivingen een stelsel inhomogene lineaire vergelijkingen verkrijgen. De uitwendige krachteelementen zijn dan lineaire functies van de evenzovele verschuivingscomponenten; we kunnen dus ook omgekeerd de verschuivingen als lineaire uitdrukkingen der uitwendige veldkrachteelementen op de deeltjes aangrijpend schrijven.

Noemen wij deze veldkrachten \vec{K}_k en de uitwijkingen der deeltjes \vec{u}_k , dan mogen we dus schrijven (de overzichtelijke notatie van BORN volgend):

$$u_{kx} = \sum_l \sum_y A_{xy}^{kl} K_{ly} \quad (1)$$

waarbij voor elke k en l de grootheden A_{xy}^{kl} zich tegenover coördinatenverandering als product van twee componenten van twee polaire vectoren gedragen en overigens functies van de frequentie van het invallende licht zijn. Dezelfde vergelijkingen zullen gelden als de grootheden u en K de (complexe) amplitudes der uitwijkingen en krachten voorstellen.

Daar de krachten tusschen de deeltjes van conservatieve natuur zijn, zijn de coëfficiënten A_{xy}^{kl} in k, l en x, y symmetrisch:

$$A_{xy}^{kl} = A_{yx}^{lk} \quad (2)$$

We kunnen nu A_{xy}^{kl} splitsen in een symmetrisch en een antisymmetrisch deel:

$$A_{xy}^{kl} = s_{xy}^{kl} + a_{xy}^{kl} \quad (3)$$

dus:

$$s_{xy}^{kl} = \frac{1}{2} (A_{xy}^{kl} + A_{yx}^{lk}) \quad (a) \quad \left. \vphantom{s_{xy}^{kl}} \right\}$$

$$a_{xy}^{kl} = \frac{1}{2} (A_{xy}^{kl} - A_{yx}^{lk}) = -a_{yx}^{lk} = -a_z^{kl} \quad (b) \quad \left. \vphantom{a_{xy}^{kl}} \right\}$$

In (b) hebben we bij de notatie gebruik gemaakt van de eigenschap, dat de van nul verschillende componenten van een antisymmetrische tensor zich transformeeren als de componenten van een axiale vector \vec{a}^{kl} .

Laat ons nu veronderstellen, dat over het hier beschouwde systeem van aan vaste evenwichtsstanden gebonden trillende deeltjes een vlakke sinusvormige lichtgolf strijkt, welks elektrische kracht in het nulpunt van het coördinatensysteem voorgesteld wordt door:

$$\vec{E} = \Re \vec{E} e^{i\omega t}$$

waarin \Re aangeeft dat rechts het reële deel genomen moet worden. We zullen in het vervolg dit symbool \Re weglaten en afspreken, dat steeds van een complexe grootte het reële deel is bedoeld.

Indien nu het trillende deeltje een lading e_k heeft, wordt de amplitude van de kracht op het k^{de} deeltje:

$$\vec{K}_k = e_k \vec{E} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r}_k \cdot \vec{s}} \quad (4)$$

waarin \vec{r}_k de radiusvector van de evenwichtspositie van het k^{de} deeltje voorstelt, terwijl \vec{s} de eenheidsvector in de richting der lichtvoortplanting is en λ de golflengte.

In plaats van \vec{u}_k kunnen we de grootte \vec{U}_k invoeren, die we de relatieve amplitude zullen noemen:

$$\vec{u}_k = \vec{U}_k e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r}_k \cdot \vec{s}} \quad (5)$$

De relatieve amplitude veroorlooft ons de phase van de uitwijking van het k^{de} deeltje direct met de phase van het elektrische lichtveld ter plaatse te vergelijken. Inderdaad, voor de x -componenten bv. is de relatieve phase dezer twee gelijk aan het argument van het complexe getal:

$$\frac{u_{k,x}}{\vec{E}_x e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r}_k \cdot \vec{s}}} = \frac{U_{k,x}}{\vec{E}_x}$$

We definiëren nu als (complexe) amplitude van het „relatieve“ elektrische moment:

$$\vec{p} = \sum_k e_k \vec{U}_k$$

Of, in verband met (5):

$$p_x = \sum_{k,l} \sum_y A_{xy}^{kl} e_k e_l e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{r}_k - \vec{r}_l) \cdot \vec{s}} \dot{E}_y \quad (6)$$

Wanneer de golflengte groot is in verhouding tot de onderlinge afstanden der evenwichtspunten, behoeven we slechts de eerste machten dier verhouding in onze formules in rekening te brengen en kunnen dus schrijven:

$$\begin{aligned} p_x &= \sum_{k,l} \sum_y A_{xy}^{kl} e_k e_l \left\{ 1 + \frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{r}_k - \vec{r}_l) \cdot \vec{s} \right\} \dot{E}_y = \\ &= \sum_y \alpha_{xy} \dot{E}_y + \sum_{y,z} \alpha_{xy,z} \dot{E}_y s_z \end{aligned} \quad (7)$$

Uit een eenvoudige tussenrekening blijkt dan dat:

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx} = \sum_{k,l} s_{xy}^{kl} e_k e_l \quad (8)$$

$$\alpha_{xy,z} = -\alpha_{yx,z} = \frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{k,l} a_{xy}^{kl} (z_k - z_l) e_k e_l \quad (9)$$

De termen met $\alpha_{xy,z}$ in (7) zijn er bijgekomen, doordat we de eerste machten der verhoudingen

$$\frac{\vec{r}_k - \vec{r}_l}{\lambda}$$

in de rekening mede in aanmerking genomen hebben; deze termen bepalen, zooals uit het volgende zal blijken, de optische activiteit. In het grensgeval van oneindig groote golflengte verdwijnen ze.

We definiëren nu een nieuwe tensorgrootheid, de zoogenaamde gyrietensor g_{xy} door de notatie:

$$\alpha_{yz,x} = -i g_{xx}, \quad \alpha_{yz,y} = -i g_{xy}, \quad \text{cycl.}$$

Dan wordt in verband met (3b):

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_{kl} a_{xy}^{kl} (y_k - y_l) e_k e_l \quad (10)$$

De gyratietensor is reëel wanneer A_{xy}^{kl} reëel is; dit is het geval zoolang we geen demping (absorptie) in aanmerking nemen.

Indien we nu een vector $\vec{\delta}$ definiëeren door:

$$\delta_x = g_{xx} s_x + g_{xy} s_y + g_{xz} s_z \quad (11)$$

verkrijgen we door een korte rekening uit (7):

$$p_x = \sum_y \alpha_{xy} E_y + i (\vec{\delta} \times \vec{E})_x \quad (12)$$

De invloed der materie op het daarover heen strijkende licht wordt nu bewerkstelligd door de secundaire stralingen, die uitgaan van de met het licht in phase trillende electrisch geladen deeltjes. Deze secundaire straling superponeert zich over het oorspronkelijke licht, en geeft er tenslotte aanleiding toe, dat in het medium het licht zich op andere wijze voortplant dan in de vrije ruimte. Wij zullen (mede in verband met andere beschouwingen) deze secundaire straling nader onderzoeken in § 4 van dit hoofdstuk, waarbij zal blijken dat, indien we als haar bron direct het door (6) gedefinieerde relatieve electrische moment voor de verschillende stralende atoomsystemen opvatten, de aard dier secundaire straling in de richting der voortplanting van de lichtbundel op de juiste wijze beschreven wordt. Dit geldt zoowel voor verzamelingen van optisch actieve moleculen (vloeistoffen en gassen) als voor kristallen. In het eerste geval kan de straling van elk molecule worden opgevat als de superpositie van een gewone dipoolstraling, een magnetische dipoolstraling en quadrupoolstraling. Men zou deze bestanddeelen afzonderlijk in rekening kunnen brengen. Voor de lichtvoortplanting (niet voor de strooiing) is het resultaat echter hetzelfde als bij de eenvoudige rekening met het relatieve electrische moment. Deze laatste werkwijze werd door BORN in zijn oudere publicaties toegepast. In zijn latere monografie¹⁾ is deze auteur

¹⁾ BORN, Optik 1933, § 83.

daarvan afgeweken en is het geïnduceerde (meettrillende) magnetische moment afzonderlijk gaan beschouwen, en wel zoo, dat in de materiaalvergelijking $\vec{B} = \mu \vec{H}$ een van de eenheid verschillende permeabiliteit optrad, die tot de optische activiteit zou bijdragen. Blijkbaar is hier een vergissing begaan, daar, indien het relatieve elektrische moment ten grondslag gelegd wordt, het magnetische moment niet meer ter sprake mag komen.

Vermeld zij nog, dat bij isotrope verdeling van de oriëntaties der moleculen (dus bij isotrope stoffen) het aandeel der quadru-poolstraling bij middelen over deze oriëntaties wegvalt; ofschoon deze zelfde orde van grootte heeft als de magnetische dipoolstraling, heeft Born haar geheel buiten beschouwing gelaten.

Willen we het verschijnsel der lichtvoortplanting in een medium met behulp van de Maxwell-vergelijkingen beschrijven, dan zijn deze op te vatten als het resultaat van middelen over volume-elementen die vele trillende deeltjes bevatten. Speciaal de materiaalvergelijking, die het verband tusschen \vec{D} en \vec{E} aangeeft, zal verkregen moeten worden door de middelwaarden van het relatieve elektrische moment te berekenen.

In deze § zullen we dit probleem speciaal uitwerken voor een optisch isotrope middenstof, bestaande uit een verzameling van moleculen, die t. o. v. de voortplantingsrichting van onze vlakke doorstrijkende lichtgolf alle mogelijke standen zullen innemen. We hebben in dit geval de tensorgrootheden $g_{\alpha\beta}$ t. o. v. één molecule over alle mogelijke oriëntaties te middelen. Indien we deze middelwaarden aangeven door het symbool $\bar{g}_{\alpha\beta}$ verkrijgen we:

$$\left. \begin{aligned} \bar{g}_{xx} = \bar{g}_{yy} = \bar{g}_{zz} = g \\ \bar{g}_{z\beta} = 0 \text{ voor } \alpha \neq \beta \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

g noemt men de „gyratieconstante” van het molecule. Het is gemakkelijk in te zien, dat deze constante alleen dan ongelijk nul kan worden, indien het molecule nòch symmetriecentrum nòch symmetrievlak bezit. Want uit (10) volgt:

$$g = \frac{1}{3} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{3} \sum_{kl} \vec{a}^{kl} (\vec{r}_k - \vec{r}_l) e_k e_l \quad (14)$$

Beschouwen we een met het molecule vast verbonden coördinatiesysteem, dan zal zich \vec{a}^{kl} bij verandering van de keuze van dat systeem evenzoo gedragen als het vectorproduct van twee polaire vectoren: $\vec{r}_1 \times \vec{r}_2$; dus zal zich $\vec{a}_{kl} (\vec{r}_k - \vec{r}_l)$ transformeeren als de vorm:

$$(\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \vec{r}_3 = \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix} \quad (15)$$

(15) verandert bij elke spiegeling t. o. v. een vlak:

$$x \rightarrow x, \quad y \rightarrow y, \quad z \rightarrow -z$$

en evenzoo bij elke spiegeling t. o. v. een punt:

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow -z$$

van teeken.

Wanneer het molecule echter, hetzij een symmetrievlak, hetzij een symmetrieëentrum bezit, zal de waarde van g bij de eerste resp. de tweede der zoeven genoemde transformaties niet van waarde veranderen; derhalve geldt dan $g = 0$.

Volgens (13) reduceeren zich bij isotrope stoffen (11) en (12) na middelen tot:

$$\vec{\delta} = g \vec{s} \quad (16)$$

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} + i g (\vec{s} \times \vec{E}) \quad (17)$$

daar nu $\bar{\alpha}_{xy} = \bar{\alpha}_{xz} = \bar{\alpha}_{yz} = 0$ wordt, terwijl $\bar{\alpha}_{xx} = \bar{\alpha}_{yy} = \bar{\alpha}_{zz} = \alpha$ gesteld is.

\vec{E} in (17) stelt de resulterende veldsterkte ter plaatse van een molecule voor; deze is echter hier niet gelijk aan het in de zin der electronentheorie gemiddelde lichtveld (dat we \vec{E} zullen blijven noemen), maar hangt ook met de polarisatie der omringende ladingen samen. Nu luiden de materiaalvergelijkingen in ons geval:

$$\left. \begin{aligned} \vec{D} &= \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \vec{E} + 4\pi N \vec{p} \\ \vec{B} &= \vec{H} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

waarin \vec{P} de polarisatie en N het aantal moleculen per volume-eenheid voorstelt.

Het ligt voor de hand, wat betreft de samenhang tusschen werkende veldsterkte en uitwendige veldsterkte de welbekende uitdrukking:

$$\vec{E} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (19)$$

te nemen, en deze in samenhang met (18) te beschouwen, terwijl:

$$\vec{P} = N\alpha \vec{E} + iNg (\vec{s} \times \vec{E}) \quad (20)$$

wordt (verg. (17)). We zullen nu \vec{D} in \vec{E} uitdrukken en hebben daartoe \vec{P} en \vec{E} uit (18), (19) en (20) te elimineeren. Uit (19) en (20) volgt:

$$\vec{P} \left(1 - N\alpha \frac{4\pi}{3} \right) = N\alpha \vec{E} + iNg \left\{ \vec{s} \times \left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \frac{N\alpha \vec{E}}{1 - N\alpha \frac{4\pi}{3}} \right) \right\}$$

waarbij in de tweede term rechts, die klein is vergeleken met de eerste term rechts, voor \vec{P} bij benadering

$$\frac{N\alpha \vec{E}}{1 - N\alpha \frac{4\pi}{3}}$$

is ingezet. In verband met (18) wordt dan:

$$\vec{D} = \vec{E} + \frac{4\pi N\alpha \vec{E}}{1 - N\alpha \frac{4\pi}{3}} + \frac{4\pi iNg (\vec{s} \times \vec{E})}{\left(1 - N\alpha \frac{4\pi}{3} \right)^2} \quad (21)$$

Indien ϵ de diëlectriciteitsconstante voorstelt (die de verhouding aangeeft tusschen \vec{D} en \vec{E} bij verwaarloozing van g als kleine grootheid), volgt uit (21):

$$\varepsilon = \frac{1 + 2N\alpha \frac{4\pi}{3}}{1 - N\alpha \frac{4\pi}{3}}, \text{ of wel: } 1 - N\alpha \frac{4\pi}{3} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \quad (22)$$

zoodat:

$$\left. \begin{aligned} \vec{D} &= \varepsilon \vec{E} + i\gamma (\vec{s} \times \vec{E}) \\ \vec{B} &= \vec{H} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

waarin:

$$\gamma = 4\pi N \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 g \quad (24)$$

We hebben nu (23) in samenhang met de Maxwell-vergelijkingen te beschouwen. Door in de algemeene vergelijkingen:

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \dot{\vec{D}}, \quad \text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \dot{\vec{B}} = -\frac{1}{c} \dot{\vec{H}}$$

de oplossing

$$\vec{H} \rightarrow \vec{H} e^{i\omega \left(t - \frac{n(\vec{r}s)}{c} \right)}, \quad \vec{E} \rightarrow \vec{E} e^{i\omega \left(t - \frac{n(\vec{r}s)}{c} \right)} \quad (\text{vlakke golf})$$

te substitueeren verkrijgen we:

$$n (\vec{H} \times \vec{s}) = \vec{D}, \quad n (\vec{E} \times \vec{s}) = -\vec{B} \quad (25)$$

waarin n de gemiddelde brekingsindex van de beschouwde middenstof voorstelt. Indien we nu de z richting evenwijdig aan de golfnormaal kiezen, worden (23) en (25):

$$\left. \begin{aligned} D_x &= \varepsilon E_x - i\gamma E_y & B_x &= H_x \\ D_y &= \varepsilon E_y + i\gamma E_x & B_y &= H_y \\ D_z &= \varepsilon E_z & B_z &= H_z \end{aligned} \right\} \quad (23')$$

$$\left. \begin{aligned} +n H_y &= D_x & -n E_y &= B_x \\ -n H_x &= D_y & n E_x &= B_y \\ o &= D_z & o &= B_z \end{aligned} \right\} \quad (25')$$

Uit (23') en (25') volgt, dat alle vectoren loodrecht op de voortplantingsrichting staan, zoodat we alleen nog slechts hebben na te

gaan hoe deze vectoren in het xy -vlak optreden. Voeren we de combinaties $E_+ = E_x + i E_y$, $E_- = E_x - i E_y$ en geheel overeenkomstig de grootheden D_+ , D_- , H_+ , H_- en B_+ , B_- in, dan ontstaat uit (23') en (25'):

$$\left. \begin{aligned} D_+ &= (\varepsilon - \gamma) E_+ & B_+ &= H_+ \\ D_- &= (\varepsilon + \gamma) E_- & B_- &= H_- \end{aligned} \right\} \quad (23'')$$

$$\left. \begin{aligned} D_+ &= -i n H_+ & B_+ &= i n E_+ \\ D_- &= i n H_- & B_- &= -i n E_- \end{aligned} \right\} \quad (25'')$$

De + en - trillingen treden dus gescheiden van elkaar op. Vergelijking van (23'') met (25'') geeft:

$$\left. \begin{aligned} (\varepsilon - \gamma) E_+ &= -i n H_+ & H_+ &= i n E_+ & E_- = H_- = 0 \\ (\varepsilon + \gamma) E_- &= i n H_- & H_- &= -i n E_- & E_+ = H_+ = 0 \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Eliminatie van H_+ en H_- geeft in de twee gevallen:

$$E_+ \{n^2 - (\varepsilon - \gamma)\} = 0; \quad E_- \{n^2 - (\varepsilon + \gamma)\} = 0$$

Dus krijgt men beide mogelijkheden:

$E_+ = 0$, $n^2 - \varepsilon + \gamma = 0$ (rechtscirculair); $E_- = 0$, $n^2 - \varepsilon + \gamma = 0$ (linkscirculair).

We hebben dus te doen met twee circulair gepolariseerde golven met onderling tegengestelde draaizin, die zich in dezelfde richting voortplanten. Indien als vroeger γ als klein in verhouding tot ε wordt verondersteld en $n = \sqrt{\varepsilon}$ als gemiddelde brekingsindex wordt ingevoerd, geldt bij benadering:

$$n_+ = n - \frac{\gamma}{2n}, \quad n_- = n + \frac{\gamma}{2n} \quad (27)$$

We krijgen dus voor lineair gepolariseerd licht per eenheid van lengte een draaiing van het polarisatievlak gelijk:

$$\varkappa = \frac{\pi}{\lambda_0} (n_- - n_+) = \frac{\pi \gamma}{n \lambda_0} = \frac{4 \pi^2 N}{n \lambda_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 g \quad (28)$$

waarbij λ_0 de golflengte van het invallende licht in vacuüm voorstelt.

Of wel in verband met (14):

$$\kappa = \frac{8\pi^3 N}{3\lambda_0^2} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \sum_{kl} \vec{a}^{kl} (\vec{r}_k - \vec{r}_l) e_k e_l \quad (29)$$

Boven gegeven afleiding geldt voor een zuiver optisch actief medium, d.w.z. voor een middenstof die uit louter optisch actieve moleculen is opgebouwd. Hebben we echter te doen met de oplossing van een optisch actieve stof in een niet-optisch actieve vloeistof, dan wordt de theorie als volgt.

We gaan weer uit van de boven afgeleide betrekking:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} + i g (\vec{s} \times \vec{E})$$

waarin we voor \vec{E} weder:

$$\vec{E} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}$$

substitueeren. Noem nu het aantal moleculen per volume-eenheid van de optisch-actieve stof N , en het aantal van het niet-optisch actieve oplosmiddel N' ; noem verder het elektrische moment (polarisatie) van het optisch actieve molecule \vec{p} , en van het niet-optisch actieve molecule \vec{p}' . Stel:

$$N \vec{p} \ll N' \vec{p}' ; \quad \vec{p}' = \alpha' \vec{E}$$

Dan wordt:

$$\vec{P} = (N\alpha + N'\alpha') \vec{E} + iNg (\vec{s} \times \vec{E})$$

Of wel:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= (N\alpha + N'\alpha') \left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \right) + iNg \left\{ \vec{s} \times \left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \right) \right\} \\ &= \frac{(N\alpha + N'\alpha') \vec{E}}{1 - \frac{4\pi}{3} (N\alpha + N'\alpha')} + \frac{igN (\vec{s} \times \vec{E})}{\left(1 - \frac{4\pi}{3} (N\alpha + N'\alpha')\right)^2} \end{aligned}$$

Bij groote verdunning kan $N\alpha$ eventueel in de noemers verwaarloosd worden. Zetten we nu deze uitdrukking voor \vec{P} in de materiaalvergelijking:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$$

dan ontstaat:

$$\vec{D} = \vec{E} \frac{1 + 2 \frac{4\pi}{3} (N\alpha + N'\alpha')}{1 - \frac{4\pi}{3} (N\alpha + N'\alpha')} + \frac{4\pi i N g (\vec{s} \times \vec{E})}{\left(1 - \frac{4\pi}{3} (N\alpha + N'\alpha')\right)^2}$$

We hebben dus nu als diëlectriciteitsconstante:

$$\epsilon = \frac{1 + 2 \frac{4\pi}{3} (N\alpha + N'\alpha')}{1 - \frac{4\pi}{3} (N\alpha + N'\alpha')} \quad (30)$$

(verg. (22)).

Uit (30) volgt:

$$1 - \frac{4\pi}{3} (N\alpha + N'\alpha') = \frac{3}{\epsilon + 2}$$

Dus wordt:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + 4\pi i N g \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2 (\vec{s} \times \vec{E})$$

Of:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + i\gamma (\vec{s} \times \vec{E}) \quad \text{indien } \gamma = 4\pi N \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2 g$$

Vergelijken we dit resultaat met bovengegeven afleiding voor een zuiver optisch actief medium, dan blijkt dat het enige verschil daarin bestaat, dat in de uitdrukking voor ϵ , $N\alpha$ door $N\alpha + N'\alpha'$ is vervangen.

Vergelijken we nu het boven behandelde met de theorie door BORN gegeven in zijn monografie „Optik“, dan blijkt dat de auteur daarin een principieele vergissing heeft begaan. In de formule:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} + i g (\vec{s} \times \vec{E})$$

(formule 35a, bldz. 410 van genoemd werk)

substitueert de auteur zoowel in het *niet*-optische actieve stuk:

$\vec{\alpha} \vec{E}$, als in de optisch actieve term: $ig (\vec{s} \times \vec{E})$, voor \vec{E} :

$$\vec{E} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \vec{E},$$

dus die waarde voor \vec{E} die geldt bij verwaarloozing van de optische activiteit. Dat deze substitutie in het optisch actieve stuk gemaakt wordt, is geoorloofd; maar het inzetten van deze benaderende

waarde voor \vec{E} in de niet optisch actieve term, — zooals de auteur dit doet, — is ongeoorloofd, aangezien daarmede een term van de grootteorde $ig (\vec{s} \times \vec{E})$ wordt verwaarloosd. Aldus vindt BORN voor γ :

$$\gamma = 4\pi N \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right) g$$

hetgeen met (24) een factor $\frac{\varepsilon + 2}{3}$ verschilt.

§ 2. Systeem van door Coulomb-krachten gekoppelde isotrope oscillatoren.

In de vorige § was niets speciaals verondersteld wat betreft de aard der tusschen de trillende deeltjes werkende koppelingskrachten, behoudens dat deze van conservatieve natuur zouden zijn. In deze § zullen we onderzoeken in hoeverre bij een systeem van in eerste benadering isotrope oscillatoren, die door Colombkrachten zwak met elkaar gekoppeld zijn, optische activiteit kan optreden en zullen daartoe uitgaan van het geval van twee aldus gekoppelde harmonische isotrope oscillatoren.

De coördinaten der evenwichtspunten van beide oscillatoren zullen we voorstellen door resp. $X_1 Y_1 Z_1$ en $X_2 Y_2 Z_2$, de uitwijkingen der beide deeltjes uit hun evenwichtsstanden door $\xi_1 \eta_1 \zeta_1$ en $\xi_2 \eta_2 \zeta_2$.

Indien we nu veronderstellen, dat de uitwijkingen klein zijn in verhouding tot de afstand der evenwichtspunten, en we de lading

voor beide deeltjes gemakshalve $e=1$ stellen¹⁾, wordt de wisselwerkingsenergie tusschen beide trillende deeltjes:

$$U_{12} = - \left\{ \frac{(X_1 - X_2) (\xi_1 - \xi_2) + \text{cycl.}}{R_{12}^3} + \frac{(\xi_1 - \xi_2)^2 + \text{cycl.}}{2 R_{12}^3} - \frac{3}{2} \frac{[(X_1 - X_2) (\xi_1 - \xi_2) + \text{cycl.}]^2}{R_{12}^5} \right\} \quad (1)$$

waarbij we de constante term $\frac{1}{R_{12}}$ weggelaten hebben, daar deze bij volgende dynamische beschouwingen geen rol speelt [R_{12} = afstand tusschen beide evenwichtspunten]. In (1) hebben we termen van hogere orde dan de tweede weggelaten²⁾.

Beschouw nu een vlakke golf, zich voortplantend in richting \vec{s} . Men stelle hiertoe ter plaatse van het evenwichtspunt \vec{r}_j van de j^{de} oscillator ($j=1, 2$) de lichtvector³⁾:

$$\vec{E}_j = \vec{E} e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{r}_j \cdot \vec{s}}{c} \right)}$$

Alsdan worden de bewegingsvergelijkingen der beide trillende deeltjes:

$$m_j \ddot{\xi}_j = \vec{E}_x e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{r}_j \cdot \vec{s}}{c} \right)} - k_j \xi_j - \frac{\partial U_{12}}{\partial \xi_j} \quad (2)$$

en analoog:

$$\eta_j \text{ en } \zeta_j; \quad j=1, 2$$

waarin m_1 en m_2 de massa's der trillende deeltjes voorstellen en k_1 en k_2 de met de elastische terugdrijvende krachten corresponderende constanten zijn.

Substitutie van (1) in (2) geeft:

¹⁾ Hierdoor komt in U_{12} een factor e^2 en in de uitdrukking voor de gyrationstensor een factor e^4 niet tot uiting.

²⁾ Op blz. 51 komt de ontwikkeling van U_{12} uitvoeriger ter sprake.

³⁾ De golflengte wordt t. o. v. de uitwijkingen der deeltjes als zeer groot verondersteld.

$$m_1 \ddot{\xi}_1 = \overset{\circ}{E}_x e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{s}}{c} \right)} - k_1 \xi_1 + \frac{X_1 - X_2}{R_{12}^3} + \frac{\xi_1 - \xi_2}{R_{12}^3} - \\ - 3 \frac{(X_1 - X_2) \{ (X_1 - X_2) (\xi_1 - \xi_2) + \text{cycl.} \}}{R_{12}^5}$$

en analoog η_1 en ζ_1 , terwijl voor ξ_2 etc. 1 en 2 verwisseld moeten worden.

De termen:

$$\frac{X_1 - X_2}{R_{12}^3}, \quad \frac{Y_1 - Y_2}{R_{12}^3} \quad \text{en} \quad \frac{Z_1 - Z_2}{R_{12}^3}$$

beantwoorden aan een verplaatsing van de evenwichtspunten van beide trillende deeltjes van elkaar af in de richting van de verbindingslijn. Daar ons nu alleen de trillingen om deze evenwichtspunten interesseeren, kunnen we deze termen weglaten.

Stel nu als oplossing:

$$\xi_1 = \overline{\xi}_1 e^{i\omega t}, \quad \xi_2 = \overline{\xi}_2 e^{i\omega t} \quad \text{en analoog } \eta_1, \eta_2 \quad \text{en} \quad \zeta_1, \zeta_2$$

waarin $\overline{\xi}_1, \overline{\xi}_2$ etc. complexe amplituden zijn. Indien we ter bekorting schrijven:

$$\frac{X_1 - X_2}{R_{12}} = \alpha, \quad \frac{Y_1 - Y_2}{R_{12}} = \beta, \quad \frac{Z_1 - Z_2}{R_{12}} = \gamma,$$

worden de bewegingsvergelijkingen:

$$\left. \begin{aligned} & \left(m_1 \omega^2 - k_1 + \frac{1 - 3\alpha^2}{R_{12}^3} \right) \overline{\xi}_1 + \left(-\frac{3\alpha\beta}{R_{12}^3} \right) \overline{\eta}_1 + \left(-\frac{3\alpha\gamma}{R_{12}^3} \right) \overline{\zeta}_1 + \\ & + \left(\frac{3\alpha\gamma}{R_{12}^3} \right) \overline{\zeta}_2 + \left(\frac{3\alpha\beta}{R_{12}^3} \right) \overline{\eta}_2 + \left(-\frac{1 - 3\alpha^2}{R_{12}^3} \right) \overline{\xi}_2 = -\overset{\circ}{E}_x e^{-i\omega \left(\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{s}}{c} \right)} \end{aligned} \right\} (3)$$

en analoog η_1 en ζ_1 , terwijl voor ξ_2 etc. 1 en 2 verwisseld moeten worden.

In nulde benadering mogen we de zwak veronderstelde koppeling tusschen beide oscillatoren verwaarloozen. Alle termen in (3), die $\frac{1}{R_{12}^3}$ bevatten, vallen dan weg, en we hebben in dat geval als oplossing:

$$\bar{\xi}_j' = \frac{\dot{E}_x e^{-i\omega \left(\frac{r_j}{c} - t \right)}}{k_j - m_j \omega^2}, \text{ etc. } (j=1, 2) \quad (4)$$

Door nu (4) in (3) in te zetten (in alle termen die $\frac{1}{R_{12}^3}$ als factor bevatten) en vervolgens uit de eerste vergelijking $\bar{\xi}_1$ op te lossen, uit de tweede $\bar{\eta}_1$, uit de derde $\bar{\zeta}_1$, etc., vinden we in eerste benadering de uitwijkingen der deeltjes, corresponderend met de gedwongen trilling der gekoppelde oscillatoren onder invloed van de lichtgolf. We verkrijgen deze uitdrukkingen als lineaire functies van de op de deeltjes werkende uitwendige veldkrachten, dus in overeenstemming met de formule:

$$u_{k,x} = \sum_l \sum_y A_{xy}^{kl} K_{ly} \quad (1) \text{ van } \S 1.$$

Vergelijken we nu deze met de formule (10) § 1,

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_{kl} a_x^{kl} (y_k - y_l) e_k e_l$$

dan zien we, dat voor $k \neq l$ een in sommatie (10) van nul verschillende bijdrage geleverd wordt. Dus hebben we, wat betreft de bijdrage tot optische activiteit, — dus tot g_{xy} , — alleen die termen in $u_{k,x}$ etc., d.w.z. hier $\bar{\xi}_1$, $\bar{\eta}_1$ en $\bar{\zeta}_1$, in acht te nemen, die de veldkrachten bevatten die op de andere deeltjes, — hier de tweede oscillator — werken. We hebben dus t. o. v. het eerste deeltje te beschouwen:

$$\frac{(3\alpha^2 - 1)\dot{E}_x + 3\alpha\beta\dot{E}_y + 3\alpha\gamma\dot{E}_z}{m_1 m_2 (\omega_1^2 - \omega^2) (\omega_2^2 - \omega^2) R_{12}^3} = \bar{\xi}_{1a} \quad (5)$$

waarin de index a aangeeft, dat alleen dat deel van $\bar{\xi}_1$ is bedoeld, waarin de veldkracht werkend op het tweede deeltje optreedt, terwijl $k_1 = m_1 \omega_1^2$ en $k_2 = m_2 \omega_2^2$ gesteld is.

Vergelijkt men nu in $\overline{\xi_{1a}}$ de coëfficiënt van $\overset{\circ}{E}_y$ met de coëfficiënt van $\overset{\circ}{E}_x$ in $\overline{\eta_{1a}}$, dan blijken deze coëfficiënten aan elkaar gelijk te zijn. Dus: $A_{xy}^{12} = A_{yx}^{12}$. Evenzoo blijkt natuurlijk door vergelijking van de coëfficiënt van $\overset{\circ}{E}_z$ in $\overline{\xi_{1a}}$ en de coëfficiënt van $\overset{\circ}{E}_x$ in $\overline{\xi_{1a}}$ dat $A_{xz}^{12} = A_{zx}^{12}$, en analoog $A_{yz}^{12} = A_{zy}^{12}$, terwijl natuurlijk ook $A_{xy}^{21} = A_{yx}^{21}$ etc. Derhalve volgt (verg. bldz. 6) $a_x^{kl} = 0$.

Dus blijkt, dat in eerste benadering de gyratietensor van ons systeem van twee door Coulomb-krachten gekoppelde isotrope oscillatoren gelijk nul wordt en derhalve dit systeem in deze benadering niet optisch actief is. Dit resultaat was in verband met de symmetrie wel te verwachten, zelfs in iedere benadering.

In geval van een systeem van meerdere door Coulomb-krachten gekoppelde isotrope oscillatoren bij overigens dezelfde verhoudingen kunnen we de notatie:

$$\alpha_{ik} = \frac{X_i - X_k}{R_{ik}}, \quad \beta_{ik} = \frac{Y_i - Y_k}{R_{ik}}, \quad \gamma_{ik} = \frac{Z_i - Z_k}{R_{ik}} \quad (6)$$

invoeren, en krijgen dan geheel overeenkomstig als bewegingsvergelijkingen van de gedwongen trillingstoestand onder invloed van een vlakke lichtgolf, t. o. v. oscillator i :

$$m_i \ddot{\xi}_i = \overset{\circ}{E}_x e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{r}_i \cdot \vec{s}}{c} \right)} - k_i \xi_i + \sum_k' \left\{ \frac{\alpha_{ik}}{R_{ik}^3} + \frac{\xi_i - \xi_k}{R_{ik}^3} - \right. \\ \left. - 3 \frac{\alpha_{ik}^2 (\xi_i - \xi_k) + \alpha_{ik} \beta_{ik} (\eta_i - \eta_k) + \alpha_{ik} \gamma_{ik} (\zeta_i - \zeta_k)}{R_{ik}^3} \right\} \quad (7)$$

en analoog η_i en ζ_i ,

waarbij de ladingen der trillende deeltjes weer gelijk aan de eenheid zijn aangenomen en het accent bij het somteken wil zeggen, dat de term $i=k$ daarbij weggelaten is.

We kunnen nu weer eerst van de termen $\frac{\alpha_{ik}}{R_{ik}^3}$ etc. afzien en geheel analoog als voorgaand als oplossingen stellen:

$\xi_i = \overline{\xi}_i e^{i\omega t}$ en analoog voor η_i en ζ_i .

We krijgen dan, deze oplossingen in (7) invoerend:

$$\left. \begin{aligned} & \left(m_i - k_i + \sum_k' \frac{1 - 3\alpha^2_{ik}}{R^3_{ik}} \right) \overline{\xi}_i + \sum_k' \left(-\frac{3\alpha_{ik}\beta_{ik}}{R^3_{ik}} \right) \overline{\eta}_i + \\ & + \sum_k' \left(-\frac{3\alpha_{ik}\gamma_{ik}}{R^3_{ik}} \right) \overline{\zeta}_i + \sum_k' \left(\frac{3\alpha_{ik}\gamma_{ik}}{R^3_{ik}} \right) \overline{\zeta}_k + \sum_k' \left(\frac{3\alpha_{ik}\beta_{ik}}{R^3_{ik}} \right) \overline{\eta}_k + \\ & + \sum_k' \left(-\frac{1 - 3\alpha^2_{ik}}{R^3_{ik}} \right) \overline{\xi}_k = -\dot{E}_x e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{r}_i \cdot \vec{s}}{c} \right)} \\ & \text{en analoog } \overline{\eta}_i \text{ en } \overline{\zeta}_i. \end{aligned} \right\} (8)$$

In nulde benadering is nu:

$$\xi'_i = \frac{\dot{E}_x e^{-i\omega \left(\frac{\vec{r}_i \cdot \vec{s}}{c} \right)}}{k_i - m_i \omega^2}, \text{ etc.}$$

We krijgen dan in eerste benadering:

$$\overline{\xi}_{1a} = \frac{1}{m_i (\omega_i^2 - \omega^2)} \sum_k' \frac{(3\alpha^2_{ik} - 1) \dot{E}_x + 3\alpha_{ik}\beta_{ik} \dot{E}_y + 3\alpha_{ik}\gamma_{ik} \dot{E}_z}{m_k (\omega_k^2 - \omega^2) R^3_{ik}} e^{-i\omega \left(\frac{\vec{r}_k \cdot \vec{s}}{c} \right)} \left. \right\} (9)$$

en analoog voor $\overline{\eta}_{1a}$ en $\overline{\zeta}_{1a}$

waarin de index a aangeeft, dat alleen dat deel van $\overline{\xi}_1$ is genomen, waarin de veldkrachten, werkend op de andere deeltjes, voorkomen. Vergelijkt men nu weer in $\overline{\xi}_{1a}$ de coëfficiënt van \dot{E}_y met de coëfficiënt van \dot{E}_x in $\overline{\eta}_{1a}$ dan blijken deze coëfficiënten aan elkaar gelijk te zijn. Dus:

$$A_{xy}^{ik} = A_{yx}^{ik}, \text{ etc.}$$

Dus in eerste benadering wordt ook bij een willekeurig aantal door Coulomb-krachten gekoppelde isotrope oscillatoren de gyrationstensor van het systeem gelijk nul; zulk een systeem is derhalve in deze benadering niet optisch actief.

BORN beschouwt in een recente publicatie over optische activiteit ¹⁾ een optisch actief molecuule als te zijn opgebouwd uit door Coulomb-krachten gekoppelde isotrope oscillatoren; daar het minimum aantal isotrope oscillatoren, dat geen symmetrievlak bezit, vier bedraagt, zijn ook minstens vier zulke gekoppelde isotrope oscillatoren noodzakelijk om tot een optisch actief systeem te geraken, waarbij BORN in zijn berekeningen in genoemd artikel tot de derde benadering moest gaan (in de successieve oplossing der trillingsvergelijkingen), alvorens een van nul verschillende gyrationstensor te verkrijgen.

§ 3. Systeem van door Coulomb-krachten gekoppelde lineaire oscillatoren.

We hebben in de vorige § gezien, dat men door koppeling van isotrope oscillatoren niet kan komen tot een model, dat in eerste benadering optisch actief is.

Het ligt voor de hand, vervolgens na te gaan in hoeverre dit door koppeling van anisotrope oscillatoren te verkrijgen is. Het maximum van anisotropie dat in deze mogelijk is, vinden we bij de lineaire oscillator, daar hier het deeltje slechts in één richting trillen kan.

We zullen daarom in deze § het geval onderzoeken van twee lineaire harmonische oscillatoren door Coulomb-krachten gekoppeld, waarbij de beide trillingsrichtingen en ook de ligging der beide evenwichtspunten op de trillingsassen geheel willekeurig is, echter met dien verstande, dat de afstand tusschen de evenwichtspunten nog als groot beschouwd mag worden, vergeleken met de uitwijkingen der trillende deeltjes.

Laat ons nu bij dit algemeene geval de coördinaten der evenwichtspunten aangeven door $X_1Y_1Z_1$ resp. $X_2Y_2Z_2$; de richtingscosinussen der trillingsrichtingen door $l_1m_1n_1$ resp. $l_2m_2n_2$, en de uitwijkingen uit de evenwichtsstanden resp. door a_1 en a_2 . Laat verder het storende vlakke lichtgolfveld ter plaatse \vec{r}_k van de k^{de} oscillator ($k=1, 2$) weder

¹⁾ Proc. of the Roy. Soc., Volume 150, bldz. 84, (1935).

$$\left. \begin{aligned} \vec{E} = \vec{E} e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{r}_k \cdot \vec{s}}{c} \right)} \\ k = 1, 2 \end{aligned} \right\}$$

bedragen, waarvan de golflengte zeer groot t. o. v. de uitwijkingen der oscillatoren wordt verondersteld. Indien nu U_{12} de Coulombsche wisselwerkingsenergie voorstelt en we de lading van elk der beide trillende deeltjes eenvoudigheidshalve gelijk één stellen¹⁾, krijgen we als bewegingsvergelijkingen:

$$\mu_1 \ddot{a}_1 = (\dot{E}_x l_1 + \dot{E}_y m_1 + \dot{E}_z n_1) e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{s}}{c} \right)} - \mu_1 \omega_1^2 a_1 - \frac{\partial U_{12}}{\partial a_1} \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{en analoog voor } a_2 \end{array} \right.$$

indien μ_1, μ_2 de massa's der beide deeltjes, en ω_1, ω_2 de met 2π vermenigvuldigde eigenfrequenties der oscillatoren voorstellen.

Nu wordt bij verwaarloozing der termen van hoogere dan de tweede orde:

$$U_{12} = - \left\{ \begin{array}{l} \frac{(X_1 - X_2)(a_1 l_1 - a_2 l_2) + \text{cycl.}}{R_{12}^3} + \frac{(a_1 l_1 - a_2 l_2)^2 + \text{cycl.}}{2 R_{12}^3} \\ - \frac{3 [(X_1 - X_2)(a_1 l_1 - a_2 l_2) + \text{cycl.}]^2}{2 R_{12}^5} \end{array} \right\}$$

waarbij we de constante term $\frac{1}{R_{12}}$ weggelaten hebben.

Voeren we nu in:

$$\frac{X_1 - X_2}{R_{12}} = \alpha, \quad \frac{Y_1 - Y_2}{R_{12}} = \beta, \quad \frac{Z_1 - Z_2}{R_{12}} = \gamma,$$

en beperken we ons tot termen, die het product $a_1 a_2$ bevatten (daar alleen deze ten aanzien van de te bepalen gyrationstensor een rol spelen), dan ontstaat:

$$(U_{12}) = a_1 a_2 \frac{(l_1 l_2 + m_1 m_2 + n_1 n_2) - 3(\alpha l_1 + \beta m_1 + \gamma n_1)(\alpha l_2 + \beta m_2 + \gamma n_2)}{R_{12}^3}$$

¹⁾ Vgl. voetnoot (1) bldz. 18.

Bij invoering der notaties:

$$(l_1 m_1 n_1) \rightarrow \vec{g}_1, \quad (l_2 m_2 n_2) \rightarrow \vec{g}_2, \quad (\alpha \beta \gamma) \rightarrow \vec{\varepsilon},$$

ontstaat:

$$(U_{12}) = a_1 a_2 \frac{\vec{g}_1 \vec{g}_2 - 3 (\vec{\varepsilon} \vec{g}_1) (\vec{\varepsilon} \vec{g}_2)}{R_{12}^3} = a_1 a_2 C$$

Dus wordt (1):

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 \ddot{a}_1 &= \overset{\circ}{E} \vec{g}_1 e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{s}}{c}\right)} - \mu_1 \omega_1^2 a_1 - a_2 C \\ &\text{en analoog } a_2 \end{aligned} \right\} (1')$$

Stel nu als oplossing:

$$a_1 = \bar{a}_1 e^{i\omega t}, \quad a_2 = \bar{a}_2 e^{i\omega t}$$

dan geeft dit, ingezet in (1'):

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 (\omega_1^2 - \omega^2) \bar{a}_1 &= \overset{\circ}{E} \vec{g}_1 e^{-i\omega \left(\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{s}}{c}\right)} - \bar{a}_2 C \\ &\text{en analoog } \bar{a}_2 \end{aligned} \right\} (2)$$

Zet in (2) in de termen $\bar{a}_1 C$ en $\bar{a}_2 C$ als nulde benadering:

$$\left. \begin{aligned} \bar{a}_1 &= \frac{\overset{\circ}{E} \vec{g}_1 e^{-i\omega \left(\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{s}}{c}\right)}}{\mu_1 (\omega_1^2 - \omega^2)} \\ &\text{en analoog } \bar{a}_2 \end{aligned} \right\} (3)$$

en los \bar{a}_1 en \bar{a}_2 op. Alsdan ontstaat:

$$\left. \begin{aligned} \bar{a}_1 &= \frac{\overset{\circ}{E} \vec{g}_1 e^{-i\omega \left(\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{s}}{c}\right)} - \frac{\overset{\circ}{E} \vec{g}_2 e^{-i\omega \left(\frac{\vec{r}_2 \cdot \vec{s}}{c}\right)}}{\mu_2 (\omega_2^2 - \omega^2)} C}{\mu_1 (\omega_1^2 - \omega^2)} \\ &\text{en analoog } \bar{a}_2 \end{aligned} \right\}$$

Nu wordt:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= \bar{a}_1 l_1; & \eta_1 &= \bar{a}_1 m_1; & \zeta_1 &= \bar{a}_1 n_1 \\ \xi_2 &= \bar{a}_2 l_2; & \eta_2 &= \bar{a}_2 m_2; & \zeta_2 &= \bar{a}_2 n_2 \end{aligned} \right\}$$

Analoog als in § 2 verkrijgen we:

$$A_{yz}^{12} = \frac{-m_1 n_2 C}{\mu_1 \mu_2 (\omega_1^2 - \omega^2) (\omega_2^2 - \omega^2)}; \quad A_{zy}^{12} = \frac{-n_1 m_2 C}{\mu_1 \mu_2 (\omega_1^2 - \omega^2) (\omega_2^2 - \omega^2)};$$

$$A_{yz}^{12} = A_{zy}^{21}; \quad A_{zy}^{12} = A_{yz}^{21};$$

Volgens (1.10) wordt dan:

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} [(A_{yz}^{12} - A_{zy}^{12})(Y_1 - Y_2) + (A_{zy}^{21} - A_{yz}^{21})(Y_1 - Y_2)] =$$

$$= -\frac{2\pi}{\lambda} (A_{yz}^{12} - A_{zy}^{12})(Y_1 - Y_2),$$

zoodat:

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\vec{g}_1 \vec{g}_2 - 3(\varepsilon \vec{g}_1)(\varepsilon \vec{g}_2)}{R_{12}^2 \mu_1 \mu_2 (\omega_1^2 - \omega^2) (\omega_2^2 - \omega^2)} (\vec{g}_1 \times \vec{g}_2)_x \varepsilon_y \quad (4)$$

waarin $\beta = \varepsilon_y$

We zien dus: twee t. o. v. elkaar willekeurig gelegen lineaire harmonische, door Coulomb-krachten gekoppelde oscillatoren vormen samen een optisch actief systeem.

Voor het geval, dat beide trillingsrichtingen evenwijdig loopen, dus $l_1 = l_2$, $m_1 = m_2$ en $n_1 = n_2$, wordt blijkens (4) $g_{xy} = 0$. In dat geval treedt dus geen optische activiteit op, hetgeen overigens ook onmiddellijk uit het optreden van een symmetrievlak volgt.

De andere verbijzondering, waarbij geen optische activiteit optreedt, is een onderling loodrechte stand der trillingsassen, terwijl verder de verbindingslijn der beide evenwichtspunten loodrecht staat op beide trillingsrichtingen. In dat geval wordt:

$$\left. \begin{aligned} l_1 l_2 + m_1 m_2 + n_1 n_2 &= \vec{g}_1 \vec{g}_2 = 0 \\ (\alpha l_1 + \beta m_1 + \gamma n_1)(\alpha l_2 + \beta m_2 + \gamma n_2) &= (\varepsilon \vec{g}_1)(\varepsilon \vec{g}_2) = 0 \end{aligned} \right\}$$

en dus $g_{xy} = 0$.

Voor het algemeene geval van een willekeurig aantal t. o. v. elkaar willekeurig gelegen, door Coulomb-krachten gekoppelde

lineaire oscillatoren, verkrijgen we als uitdrukking voor de gyrationstensor van het systeem, geheel analoog met (4):

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_{ij} \frac{\vec{g}_i \vec{g}_j - 3 \frac{(\vec{\varepsilon}_{ij} \vec{g}_i)(\vec{\varepsilon}_{ij} \vec{g}_j)}{(\omega_i^2 - \omega^2)(\omega_j^2 - \omega^2)}}{\mu_i \mu_j} |(\vec{g}_i \times \vec{g}_j)_x| \varepsilon_{ijy} \quad (5)$$

waarin

$$\vec{g}_i \rightarrow (l_i m_i n_i), \quad \varepsilon_{ij} \rightarrow (\alpha_{ij} \beta_{ij} \gamma_{ij}),$$

indien:

$$\frac{X_i - X_j}{R_{ij}} = \alpha_{ij} = \varepsilon_{ijx} \text{ etc.}$$

terwijl weer eenvoudigheidshalve verondersteld is, dat elk trillend deeltje de eenheid van lading heeft¹⁾. In (5) moet de sommatie Σ over alle oscillatorenparen worden uitgestrekt.

^{4k}

Indien we ons als model voor een isotroop medium een middenstof voorstellen, waarvan het molecuule bestaat uit een systeem van door Coulomb-krachten gekoppelde lineaire oscillatoren als boven beschreven, en waarbij dus een isotrope oriëntatieverdeeling der moleculen is verondersteld, dan hebben we volgens (1. 28) als draaiingshoek per cm.:

$$\chi = \frac{4\pi^2 N}{n\lambda_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 g$$

waarin:

$$g = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad (\text{vergelijk } \S 1, \text{ blz. } 10)$$

In verband met (5) wordt dan de draaiingshoek per cm.:

$$\chi = \frac{8\pi^2 N}{3\lambda_0^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 \sum_{ij} \frac{(\vec{g}_i \times \vec{g}_j)_x \varepsilon_{ijy} \{ \vec{g}_i \vec{g}_j - 3 \frac{(\vec{\varepsilon}_{ij} \vec{g}_i)(\vec{\varepsilon}_{ij} \vec{g}_j)}{(\omega_i^2 - \omega^2)(\omega_j^2 - \omega^2)} \}}{R_{ij}^2 m_i m_j} \quad (6)$$

waarin de sommatie Σ_{ij} moet worden uitgestrekt over alle combinaties van twee oscillatoren, die in één molecuule van onze isotrope stof optreden.

¹⁾ Indien we deze lading e zouden stellen, zou in (5) nog e^4 als factor optreden.

Daar we bij de afleiding in deze § zijn uitgegaan van de onderstelling, dat de afstanden tusschen de evenwichtspunten der gekoppelde oscillatoren groot zouden zijn in verhouding tot hun uitwijkingen, mogen we boven afgeleide formules niet toepassen voor gevallen, waarbij de optisch actieve groepen direct tegen elkaar aan liggen. De formules door KUNN afgeleid voor systemen van gekoppelde lineaire oscillatoren, hebben evenzoo alleen geldigheid bij dezelfde beperkende veronderstelling.

Verder kan in verband met het in deze § behandelde worden opgemerkt, dat het meer voor de hand ligt een optisch actief atoomsysteem bij benadering te trachten te beschrijven als een systeem van gekoppelde anisotrope oscillatoren, in plaats van, zooals BORN dit in een recente publicatie deed¹⁾, uit te gaan van isotrope oscillatoren.

§ 4. Over de rol die het magnetische moment bij de lichtvoortplanting speelt.

Bij de behandeling van de A^{kl} -theorie in § 1 Hoofdstuk I is het door het licht geïnduceerde magnetisch moment niet ter sprake gekomen, alhoewel deze grootheid in BORN's latere werk²⁾ ten onrechte naar voren werd gebracht. In deze § zetten wij deze kwestie nader uiteen.

De optische activiteit, — het draaien van het polarisatievlak, — evenals de dispersie ontstaat daardoor, dat door de oorspronkelijke stralen getroffen atomen zelf tot stralers worden, dus aanleiding geven tot een secundaire straling, die zich met de primaire tot een resulterende combineert. Bij het resulterend golfveld draait dan het polarisatievlak bij voortschrijding in de golfvoortplantingsrichting. We kunnen nu van elk atoom het quantum-mechanische gemiddelde van de geïnduceerde elektrische en de geïnduceerde magnetische multipoolmomenten berekenen en vervolgens klassiek de daarmee corresponderende electromagnetische straling bepalen. Men mag deze stralingen over de primaire straling super-

¹⁾ Proc. of the Roy. Soc., 150, bldz. 83 (1935).

²⁾ Zie BORN, „Optik“, § 83.

ponere en kan zoo de optische activiteit, — half klassiek, — behandelen. (Eenvoudigheidshalve stellen we ons een dunne laag voor, waar het licht doorheen valt.) In verband hiermede onderzoeken we in het volgende op welke wijze in de klassieke stralingstheorie de zg. „electrische quadrupoolstraling” (correspondeerend met het electrische moment) en de „magnetische dipoolstraling” (correspondeerend met het magnetische moment) samenhangen, en beschouwen daartoe het atoom als een systeem van bewegende puntladingen.

In de electronentheorie bewijst men, dat de electrische kracht \vec{E} en de magnetische kracht \vec{H} van de vector van HERTZ, hier aangegeven door \vec{Z} , kunnen worden afgeleid door de betrekkingen:

$$\vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \text{rot } \vec{Z} \quad (1), \quad \vec{E} = \text{rot rot } \vec{Z} \quad (2)$$

waarin voor een veldpunt XYZ op groote afstand van het atoom, voor \vec{Z} :

$$\vec{Z} = \frac{1}{R} \sum_k e_k \{ \vec{r}_k \} \quad (3)$$

geschreven mag worden. In (3) is $\vec{r}_k = \vec{i} x_k + \vec{j} y_k + \vec{k} z_k$, indien \vec{i} , \vec{j} en \vec{k} eenheidsvectoren zijn in x , y en z richting en x_k , y_k en z_k de coördinaten van het deeltje k van het atoomsysteem voorstellen. $\{ \vec{r}_k \}$ geeft dan de waarde (vectorieel bedoeld) van \vec{r}_k aan ten tijde van $t_k' = T - \frac{R_k}{c}$ indien T het oogenblik voorstelt, waarop \vec{E} en \vec{H} in het betreffende veldpunt worden beschouwd en verder:

$$R_k = \sqrt{(X - x_k)^2 + (Y - y_k)^2 + (Z - z_k)^2}$$

We kunnen alle in (3) voorkomende termen op dezelfde tijd $t = T - \frac{R}{c}$ betrekken door gebruikmaking van de relatie:

$$\vec{r}_k(t') = \{ \vec{r}_k \} = \vec{r}_k(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{c^n n!} \left(\frac{d}{dt} \right)^{n-1} \dot{\vec{r}}_k (\vec{r}_k \delta)^n \quad (4)^1$$

waarin $\vec{\delta}$ de eenheidsvector in de richting \vec{OP} voorstelt ($OP =$ verbindingslijn tusschen atoom en veldpunt $P(XYZ)$) en $\dot{\vec{r}}_k = \frac{d \vec{r}_k(t)}{dt}$ is.

Door substitutie van (4) in (3) verkrijgen we \vec{Z} als functie van $t = T - \frac{R}{c}$.

Voor de bepaling van \vec{E} en \vec{H} behoeven we bij differentiatie van \vec{Z} naar X de termen met $\frac{\partial R}{\partial X}$ niet te beschouwen, daar deze termen sneller dan $\frac{1}{R}$ convergeeren en dus geen bijdrage leveren tot de energie-uitstraling; daar echter $\{ \vec{r}_k \}$ nog verder in het argument $t = T - \frac{R}{c}$, R bevat (vergelijk (4)), hebben we dus ook nog termen met $\frac{\partial t}{\partial X}$ die wèl in acht genomen moeten worden:

$$\frac{d \{ \vec{r}_k \}}{dX} = \frac{\partial \{ \vec{r}_k \}}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial X} = - \{ \dot{\vec{r}}_k \} \frac{X}{cR},$$

en dus:

$$\frac{\partial \vec{Z}}{\partial X} = - \dot{\vec{Z}} \frac{X}{cR} \quad (5)$$

Nu is

$$\text{rot } \vec{Z} = \vec{i} \left(\frac{\partial Z_z}{\partial y} - \frac{\partial Z_y}{\partial z} \right) + \text{cycl.} = - \frac{\vec{i}}{c} \left(\dot{\vec{Z}}_z \frac{y}{R} - \dot{\vec{Z}}_y \frac{z}{R} \right) + \text{cycl.}$$

¹⁾ Zie dissertatie H. C. BRINKMAN, „Zur Quantenmechanik der Multipolstrahlung“ (Noordhoff 1932).

Nu is verder $\frac{Y}{R} = \delta_y$ etc., dus:

$$\text{rot } \vec{Z} = \frac{1}{c} (\dot{\vec{Z}} \times \vec{\delta}) \quad (6)$$

Dus wordt op grond van (6) en (1) en (2):

$$\vec{H} = \frac{1}{c} \text{rot } \frac{\partial \vec{Z}}{\partial T} = \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial^2 \vec{Z}}{\partial t \partial T} \times \vec{\delta} \right) \text{ of, daar } \frac{\partial t}{\partial T} = 1, :$$

$$\vec{H} = \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial^2 \vec{Z}}{\partial t^2} \times \vec{\delta} \right) = \frac{1}{c^2} \ddot{\vec{Z}} \times \vec{\delta} \quad (7)$$

en

$$\vec{E} = \text{rot rot } \vec{Z} = \frac{1}{c^2} \{ \ddot{\vec{Z}} \times \vec{\delta} \} \times \vec{\delta} \quad (8)$$

We hadden op grond van (3) en (4) voor \vec{Z} de uitdrukking gevonden:

$$\vec{Z} = \frac{1}{R} \sum_{\kappa} \left[e_{\kappa} \left\{ \vec{r}_{\kappa} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{c^n n!} \left(\frac{d}{dt} \right)^{n-1} \vec{r}_{\kappa} (\vec{r}_{\kappa} \cdot \vec{\delta})^n \right\} \right]_{T - \frac{R}{c}} \quad (9)$$

Door (7), (8) en (9) wordt de electromagnetische straling van het atoom op groote afstand R volledig beschreven. We zullen in het vervolg de index $T - \frac{R}{c}$, in (9) aangegeven, weglaten, en steeds als tijdeoordinaat het argument $T - \frac{R}{c}$ beschouwen.

We splitsen de straling in verschillendz componenten, door (9) te schrijven in de vorm:

$$\vec{Z} = \vec{Z}^{(1)} + \vec{Z}^{(2)} + \vec{Z}^{(3)} + \dots \quad (10)$$

waarin \vec{Z}_k die term van (10) voorstelt, waarin de componenten van $\vec{\delta}$ in de $(k-1)$ de macht voorkomen. Dus wordt:

$$\vec{Z}^{(1)} = \frac{1}{R} \sum_{\kappa} e_{\kappa} \vec{r}_{\kappa} = \frac{1}{R} \vec{P} \quad (11)$$

waarin \vec{P} het elektrische dipoolmoment van het stralende systeem voorstelt. Door substitutie van (11) in (7) en (8) verkrijgen we:

$$\vec{H} = \frac{1}{Rc^2} (\ddot{\vec{P}} \times \vec{\delta}); \quad \vec{E} = \frac{1}{Rc^2} \{ (\ddot{\vec{P}} \times \vec{\delta}) \times \vec{\delta} \} \quad (12)$$

De vergelijkingen (12) geven dat deel van de totale electromagnetische straling, hetwelk correspondeert met het elektrische moment van het atoom, — de z.g. *electrische dipoolstraling*. Verder wordt:

$$\vec{Z}^{(2)} = \frac{1}{Rc} \sum_k e_k \dot{r}_k (\vec{r}_k \vec{\delta}) \quad (13)$$

Dus wordt:

$$Z_x^{(2)} = \frac{1}{Rc} \sum_y \alpha_{xy} \delta_y \quad (14)$$

waarin:

$$\alpha_{xy} = \sum_k e_k \dot{x}_k y_k$$

We kunnen nu de tensor α_{xy} splitsen in een symmetrisch deel s_{xy} en een antisymmetrisch deel a_{xy} :

$$s_{xy} = \frac{1}{2} (\alpha_{xy} + \alpha_{yx}); \quad a_{xy} = \frac{1}{2} (\alpha_{xy} - \alpha_{yx})$$

Dus wordt:

$$\left. \begin{aligned} s_{xy} &= \frac{1}{2} \sum_k e_k (\dot{x}_k y_k + \dot{y}_k x_k) \\ a_{xy} &= \frac{1}{2} \sum_k e_k (\dot{x}_k y_k - \dot{y}_k x_k) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

We krijgen derhalve:

$$Z_x^{(2)} = \frac{1}{Rc} \sum_y s_{xy} \delta_y + \frac{1}{Rc} \sum_y a_{xy} \delta_y \quad (16)$$

en analoog $Z_y^{(2)}$ en $Z_z^{(2)}$

We zullen nu eerst de straling, behoorend bij

$${}^{(a)}Z_x^{(2)} = \frac{1}{Rc} \sum_y a_{xy} \delta_y \text{ onderzoeken.}$$

We hebben dan:

$${}^{(a)}Z_x^{(2)} = \frac{1}{Rc} \sum_y a_{xy} \delta_y = \frac{1}{Rc} (-B_z \delta_y + B_y \delta_z) \left. \vphantom{\sum_y} \right\} \quad (17)$$

en analoog ${}^{(a)}Z_y^{(2)}$ en ${}^{(a)}Z_z^{(2)}$

indien $B_x = a_{zy}$, $B_y = a_{xz}$, $B_z = a_{yx}$

B_x, B_y, B_z transformeeren zich als de coördinaten van een vector. We kunnen nu (17) schrijven in de vorm:

$${}^{(a)}\vec{Z}^{(2)} = \frac{1}{Rc} (\vec{B} \times \vec{\delta})$$

Nu is verder het magnetische moment van het stralende systeem:

$$\vec{M} = \frac{1}{2c} \sum_k e_k (\vec{r}_k \times \dot{\vec{r}}_k) = \frac{1}{2c} \sum_k e_k \{ \vec{i} (y_k \dot{z}_k - z_k \dot{y}_k) + \text{cycl.} \} = \frac{1}{c} \vec{B}$$

Derhalve wordt:

$${}^{(a)}\vec{Z}^{(2)} = \frac{1}{R} (\vec{M} \times \vec{\delta}) \quad (18)$$

We vinden dus op grond van (7) en (8):

$$\left. \begin{aligned} \vec{H} &= \frac{1}{c^2} (\ddot{\vec{Z}} \times \vec{\delta}) = \frac{1}{Rc^2} \{ (\ddot{\vec{M}} \times \vec{\delta}) \times \vec{\delta} \} \\ \vec{E} &= \frac{1}{c^2} \{ (\ddot{\vec{Z}} \times \vec{\delta}) \times \vec{\delta} \} = -\frac{1}{Rc^2} (\ddot{\vec{M}} \times \vec{\delta}) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

(19) bepaalt de zg. *magnetische dipoolstraling* die correspondeert met het door het primaire licht geïnduceerde moment van het stralende systeem.

De straling, die behoort bij:

$${}^{(s)}\vec{Z}_x^{(2)} = \frac{1}{Rc} \sum_y s_{xy} \delta_y$$

is de zg. *electrische quadrupoolstraling*. We zien er van af om de expliciete formules voor het bijbehorende \vec{E}, \vec{H} veld te geven, maar zullen aantoonen, dat bij isotrope richtingsverdeling der molecule-oriëntaties deze straling geen invloed op de voortplanting van het licht door het medium heeft. Daartoe, aanknoopende bij

het klassieke model van gekoppelde oscillatoren, onderzoeken we wat de gemiddelde waarde wordt van:

$$s_{xy} = \frac{1}{2} \sum_k e_k (\dot{x}_k y_k + \dot{y}_k x_k)$$

bij alle mogelijke standen van het molecule t. o. v. de richting van het primaire licht.

Nu is \vec{r}_k een lineaire vectorfunctie van de elektrische kracht, dus ook een lineaire vectorfunctie van de vectorpotential ter plaatse van het molecule. We kunnen dus schrijven:

$$\dot{x}_k = \sum_z \varepsilon_{xz}^{(k)} A_z$$

Dus wordt:

$$s_{xy} = \sum_k e_k \sum_z (\varepsilon_{xz}^{(k)} y_k + \varepsilon_{yz}^{(k)} x_k) A_z$$

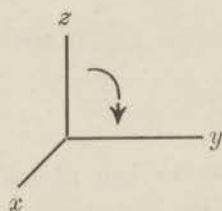
We hebben dus nu het gemiddelde te bepalen van de uitdrukking:

$$\varepsilon_{xz}^{(k)} y_k + \varepsilon_{yz}^{(k)} x_k$$

bij alle mogelijke standen van het molecule t. o. v. het invallende licht. Deze uitdrukking nu gedraagt zich bij standverandering van het molecule als de uitdrukking:

$$A_x B_z C_y + A_y B_z C_x$$

bij rotatie van het assenstelsel, indien \vec{A} , \vec{B} en \vec{C} drie ruimtelijk onveranderlijke vectoren zijn. We zullen nu aantonen, dat gemiddeld over alle oriëntaties:



$$\overline{A_x B_y C_z} = -\overline{A_x B_z C_y}$$

Als we n.l. het assenkruis (zie figuur) 90° om de x -as draaien, volgens de pijl-richting, komt na draaiing de y' -as in $-z$ -richting. Alsdan verandert

$$A_x B_y C_z \text{ in } -A_x B_z C_y$$

Bij het middelen kunnen we dus, $A_x B_y C_z$ en $A_x B_z C_y$ met elkaar vergelijkende, telkens twee waarden aanwijzen van beide producten, die tegengesteld aan elkaar gelijk zijn. Derhalve:

$$\overline{A_x B_y C_z} = -\overline{A_x B_z C_y}$$

Nu volgt door cyclische permutatie:

$$\begin{aligned}\overline{A_x B_y C_z} &= \overline{A_z B_x C_y} = \overline{A_y B_z C_x} \\ \overline{A_x B_z C_y} &= \overline{A_y B_x C_z} = \overline{A_z B_y C_x}\end{aligned}$$

zoodat:

$$\overline{A_x B_z C_y} + \overline{A_y B_z C_x} = 0,$$

en dus ook:

$$\overline{\varepsilon_{xz}^{(k)} y_k + \varepsilon_{yz}^{(k)} x_k} = 0$$

Deze overweging gold speciaal voor het klassieke model. Het resultaat blijft echter juist, ook als men ingewikkelde systemen van het standpunt der quantum-mechanica beschouwt. Men schrijve in dit geval $\vec{r}_k = \vec{r}_k^{(0)} + \vec{r}_k^{(1)}$, waarin $\vec{r}_k^{(1)}$ de storing tengevolge van de lichtgolf voorstelt; het tot de golfvoortplanting bijdragende quadrupoolmoment zal dan gegeven worden door:

$$s_{xy} = \frac{1}{2} \sum_k e_k \left\{ (\dot{x}_k^{(0)} y_k^{(1)} + \dot{y}_k^{(0)} x_k^{(1)}) + (\dot{x}_k^{(1)} y_k^{(0)} + \dot{y}_k^{(1)} x_k^{(0)}) \right\}$$

De beschouwing van zoeven kan dan op beide uitdrukkingen tusschen ronde haakjes worden toegepast.

Bij isotrope richtingsverdeling der moleculen wordt dus de bijdrage van de met s_{xy} corresponderende, zgn. quadrupoolstraling tot de zich in het medium voortplantende lichtgolf nul. In de quantum-mechanische theorie van ROSENFELD en BORN, die in de volgende § besproken wordt, beantwoordt aan het middelen over alle oriëntaties, het nemen van de „Spur“ t. o. v. het magnetische quantumgetal. Van de matrixelementen der zoeven genoemde uitdrukkingen verdwijnen echter ook de „Spuren“.

Wat betreft de in ontwikkeling (10) op $\vec{Z}^{(2)}$ volgende termen, deze corresponderen met een inachtnaam van hogere machten van de verhouding $\frac{a}{\lambda}$, waarin a een maat is voor de lineaire afmeting van het atoomsysteem en λ de golflengte van het licht. Daar voor de behandeling der optische activiteit alleen de eerste macht van

genoemde verhouding in rekening gebracht behoeft te worden, mogen we hier van de met $\vec{Z}^{(3)}$ etc. verbonden straling afzien.

Resumeerende zien we dus het volgende:

We hadden:

$$\vec{Z} = \frac{1}{R} \sum_k e_k \left\{ \vec{r}_k \right\} \quad (3)$$

waarin $\sum_k e_k \left\{ \vec{r}_k \right\}$ het relatieve elektrische moment van het stralende systeem is.

Verder:

$$\vec{Z}^{(1)} = \frac{1}{R} \sum_k e_k \vec{r}_k \quad (11)$$

waarin $\sum_k e_k \vec{r}_k$ het gewone (niet relatieve) elektrische moment van het systeem is.

Dus, *door direct uit te gaan van het relatieve elektrische moment*, dus door direct (3) in (7) en (8) te substitueeren, krijgen we ook direct:

de elektrische dipoolstraling + de magnetische dipoolstraling + de quadrupoolstraling, terwijl bij isotrope richtingsverdeling der moleculen het aandeel van de quadrupoolstraling tot de zich in het medium voortplantende lichtgolf nul wordt.

Doordat we in § 1 uitgegaan waren van

$$\vec{p} = \sum_k e_k \vec{U}_k, \text{ waarbij } \vec{u}_k = \vec{U}_k e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{r} \cdot \vec{s})}$$

dus van het relatieve elektrische moment, hebben we voor de straling in de richting van de golfvoortplanting de juiste retardatie in aanmerking genomen. Beschouwen we \vec{p} als de bron van secundaire straling, dan is daarmee de magnetische dipoolstraling en de quadrupoolstraling inclusief in rekening gebracht. (Voor een berekening van de zijdelingsche RAYLEIGH-verstrooiing geeft \vec{p} geen voldoende grondslag. Want we hebben hier alleen de retardatie van de secundaire straling in de richting van de golfvoortplanting in acht genomen; het is alleen deze richting, waarin de secundaire straling ons interesseert.)

We zullen in § 5 aan de door ROSENFELD en BORN opgestelde quantum-mechanische theorie der optische activiteit, mede in verband met de bovengemaakte beschouwingen, een afzonderlijke bespreking wijden.

In zijn in 1933 verschenen werk „Optik” gaat BORN bij een klassieke behandeling van de optische activiteit in § 83 direct uit van de geretardeerde polarisatie, en begaat daarna dan een vergissing door nog eens bovendien afzonderlijk het aandeel van het magnetische moment te gaan bepalen, dat al in de geretardeerde polarisatie is inbegrepen. Doordat BORN daarbij het magnetische moment een factor 2 te groot neemt¹⁾, vindt hij voor de draaiing van een medium met willekeurig georiënteerde moleculen niet een bedrag 3Δ , maar 4Δ , indien $\Delta =$ aandeel in de draaiing tengevolge van het (niet geretardeerde) elektrische moment alleen. (Het ware bedrag is 2Δ ; het aandeel van elektrisch en magnetisch moment is even groot.)

Voor niet-isotrope stoffen laat BORN in genoemd werk het magnetische aandeel weg en releveert kort de moeilijkheden, die men bij in rekening brengen daarvan zou ontmoeten. Uit het voorgaande volgt, dat hier dit magnetische moment weggelaten moet worden. In oudere verhandelingen²⁾ over kristaltheorie van BORN werd het magnetische moment terecht van den beginne af buiten beschouwing gelaten.

¹⁾ Zie BORN, Optik, 1933, bldz. 406, form. (4).

²⁾ Zie BORN, Atomtheorie des festen Zustandes, 1933.

HOOFDSTUK II.

§ 5. Beschouwing over de quantum-mechanische theorie der optische activiteit van Rosenfeld en Born¹⁾.

In de theorie van ROSENFELD en BORN wordt een atoomsysteem, geheel onafhankelijk van andere atomen, beschouwd onder inwerking van een vlak electromagnetisch golfveld, waarvan de golflengte t. o. v. de afmetingen van het systeem niet meer als oneindig groot mag worden beschouwd, zoodat de phase van het golfveld over het gebied van het systeem niet meer voor elk punt als dezelfde mag worden beschouwd. Deze theorie zou toegepast kunnen worden op gassen en vloeistoffen. Daar in de materiaalvergelijkingen van de klassieke theorie de gemiddelde waarden van \vec{P} (geïnduceerd electrisch moment) en \vec{M} (geïnduceerd magnetisch moment) optreden, worden in bedoelde verhandeling de quantum-mechanische middelwaarden van \vec{P} en \vec{M} bepaald, die daarna in de klassieke Maxwell-formules worden ingezet. Bij hun berekeningen verzuimen de auteurs gewag te maken van de verwaarloozing van het geïnduceerde quadrupoolmoment, welk verzuim echter, zooals we in § 4 besproken hebben, geen invloed heeft op de goede uitkomst, daar bij isotrope stoffen de quadrupoolstraling ten aanzien van de optische activiteit geen rol speelt.

Genoemde quantum-mechanische middelwaarden van \vec{P} en \vec{M} worden geheel en al met behulp van de matrixrekening door de auteurs bepaald. Tengevolge van de vrije draaibaarheid behoort bij een stationnaire toestand van het systeem een waarde van het totale impulsmoment j , beantwoordend aan de ontappingsgraad $2j + 1$. Die ontapping wordt beschreven door de verschillende

¹⁾ Zie BORN en JORDAN, Elementare Quantenmechanik, § 47.

waarden, die een quantum-getal m kan aannemen. Gevoegelijk kunnen we aannemen, dat m het welbekende magnetische quantum-getal is, hetwelk van $-j$ tot $+j$ loopt. Het middelen over alle oriëntaties van de moleculen in de ruimte beantwoordt dan aan het middelen der in aanmerking komende grootheden over de verschillende waarden van m . In de matrixrekening beteekent dit middelen, dat van de matrix, die voor zulk een grootheid afgeleid is, de „Spur” t. o. v. m genomen moet worden. Zij bv. voor de grootheid F de matrix:

$$F_{m_r, m_r'}^{(r, r')}$$

welke betrekking heeft op de door r gekarakteriseerde energietoestand van het systeem, dan wordt de middeling in kwestie bepaald door:

$$\overline{F} = \frac{1}{2j_r + 1} \sum_{m_r} F_{m_r, m_r}^{(r, r)} = \frac{1}{g_r} Sp F, \text{ indien } g_r = 2j_r + 1,$$

waarbij j_r het quantum-getal van het totale impulsmoment in de toestand r is. Het is welbekend, dat $Sp F$ onafhankelijk is van de wijze, waarop de $(2j_r + 1)$ -voudige ontarding in detail beschreven wordt.

Een bewijs, dat op deze wijze¹⁾ de eigenschappen van het isotrope medium op juiste manier bepaald worden, wordt bij ROSENFELD en BORN eigenlijk niet gegeven en is binnen het kader der zuivere matrixrekening ook niet eenvoudig te verkrijgen.

We zullen nu aantoonen, dat men bij dezelfde algemeene onderstellingen, die ROSENFELD en BORN in bedoelde verhandeling maken, tot geheel hetzelfde resultaat voor de draaiing van het polarisatievlak komt, indien men de quantum-mechanische middelwaarde van de relatieve waarde van de fluxie van het door het licht geïnduceerde electrisch moment berekent en deze in de Maxwell-vergelijkingen substitueert. (Zouden we, in plaats van de quantum-mechanische middelwaarde van de relatieve fluxie, die van het relatieve moment zelve in de vergelijkingen van MAXWELL inzetten op overeenkomstige wijze als ROSENFELD en BORN dit doen ten aanzien van het geïnduceerde electrische en magnetische moment, dan

¹⁾ Zie OPPENHEIMER, Z. f. Phys., Band 43, bldz. 27 (1927).

zou daardoor een fout begaan worden, daar de middelwaarde van de relatieve fluxie van het elektrisch moment [welke grootheid in eerste instantie in de Maxwell-vergelijkingen moet worden gesubstitueerd], *niet* gelijk is aan de fluxie van de middelwaarde van genoemd relatief moment.)

Bedenkt men nu, dat de tijdafhankelijke operator die aan de relatieve waarde van de fluxie van het elektrische moment beantwoordt, door:

$$\vec{P}_{rel} \Re \left(\frac{e \vec{p}}{m} e^{\frac{i \nu}{c} (\vec{r} \cdot \vec{S})} \right)$$

($\vec{S} = n \vec{s}$, $n =$ brekingsindex, \vec{s} eenheidsvector in

voortplantingsrichting licht, $\vec{p} =$ impuls, $m =$ massa electron)

gegeven is, dan vindt men bij g_r -voudig ontaarde begintoestand r van het systeem als uitdrukking van de quantum-mechanische middelwaarde van bovengenoemde fluxie¹).

$$g_r \vec{P}_{rel}^{(r,r)} =$$

$$= \Re \left[e^{i \nu t} \frac{i}{c} \sum_s \left\{ \frac{Sp \left[\frac{e}{m} \left(\vec{p} + \frac{i \nu}{c} \vec{p} (\vec{r} \cdot \vec{S}) \right) \right]^{(r,s)} \left\{ \frac{e}{i m} \left(\vec{p}^{(s,r)} \vec{A} \right) - \sum_{xy} \theta_{xy}^{(s,r)} S_x \dot{A}_y \nu \right\}}{h (\nu^{(s,r)} + \nu)} \right. \right.$$

$$\left. \left. \frac{Sp \left[\left\{ \frac{e}{i m} \left(\vec{p}^{(r,s)} \vec{A} \right) - \sum_{xy} \theta_{xy}^{(r,s)} S_x \dot{A}_y \nu \right\} \frac{e}{m} \left(\vec{p} + \frac{i \nu}{c} \vec{p} (\vec{r} \cdot \vec{S}) \right) \right]^{(s,r)}}{h (\nu^{(r,s)} + \nu)} \right\} \right] \quad (1)$$

In deze formule (waarbij gemakshalve slechts één electron is verondersteld met massa m , lading e), geeft \vec{p} de impuls aan en ν resp $\nu^{(r,s)}$ etc., $2\pi \times$ de licht- resp. Bohr'sche frequentie, en h het werkingsquantum van PLANCK, gedeeld door 2π , terwijl alle

¹) Vergelijk BORN, „Elementare Quantenmechanik“, bldz. 253.

andere symbolen geheel dezelfde beteekenis hebben als in genoemde verhandeling van ROSENFELD en BORN.

Voor verdere omvorming van (1) zullen we naar het voorbeeld van ROSENFELD en BORN van de volgende relaties der „Spuren“ gebruik maken ¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} Sp (P_x^{(r,s)} Q_y^{(s,r)}) &= \sum_{m_r, m_s} P_{x m_r m_s}^{(r,s)} Q_{y m_s m_r}^{(s,r)} = 0 \\ Sp (P_x^{(r,s)} Q_x^{(s,r)}) &= Sp (P_y^{(r,s)} Q_y^{(s,r)}) = Sp (P_z^{(r,s)} Q_z^{(s,r)}) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$Sp (P_u^{(r,s)} Q_{vw}^{(s,r)}) = \begin{cases} \neq 0 = -Sp (P_u^{(r,s)} Q_{vw}^{(s,r)}) & \text{indien } u \neq v \neq w \\ = 0 & \text{indien niet } u \neq v \neq w \end{cases} \quad (3)$$

terwijl de uitdrukking (3) onveranderd blijft bij cyclische permutatie van u , v en w (u , v en w geven de coördinaatrichtingen x , y , z aan). In (2) en (3) zijn $\vec{P}^{(r,s)}$ en $\vec{Q}^{(s,r)}$, resp. $Q_{vw}^{(s,r)}$ de matrices van vectoren \vec{P} , \vec{Q} , resp. van een tensor Q_{vw} , welke op een of andere wijze uit coördinaten en impulsen van het systeem zijn opgebouwd.

Deze relaties worden door BORN geheel in matrixvorm bewezen. Wellicht is het van interesse, te laten zien hoe men deze betrekkingen in het kader der SCHRÖDINGER-golffuncties bewijzen kan. Hiertoe maken we gebruik van de eigenschap, dat de vorm:

$$I = \sum_{\rho} \int \varphi_{\rho}^* I_{op} \varphi_{\rho} d\tau$$

draai-invariant is als I_{ρ} een draai-invariante operator is en ρ het (magnetisch) quantumgetal, dat verschillende golffuncties φ_{ρ} onderscheidt bij dezelfde eigenwaarde en dat betrekking heeft op een bepaalde positie van het ruimtelijke coördinatensysteem $x y z$. We nemen aan, dat de golffuncties φ_{ρ} een genormeerd orthogonaal systeem vormen. Betrokken op een gedraaid coördinatensysteem $x' y' z'$ gaat een bepaalde golffunctie φ_{ρ} in een andere golffunctie φ'_{ρ} over. Deze golffunctie φ'_{ρ} moet ook weer voldoen aan de oorspronkelijke SCHRÖDINGER-vergelijking, aangezien deze draai-invariant is. Dus moet φ_{ρ} een lineaire combinatie zijn der φ'_{ρ} en omgekeerd. Derhalve kunnen we schrijven, onder invoering van de unitaire matrix $\alpha_{\rho\rho'}$

¹⁾ Zie BORN en JORDAN, „Elementare Quantenmechanik“, § 30.

$$\varphi_\rho = \sum_{\rho'} \alpha_{\rho\rho'} \varphi'_{\rho'},$$

zoodat:

$$\begin{aligned} I &= \sum_\rho \int \varphi_\rho^* I_{op} \varphi_\rho d\tau = \sum_\rho \sum_{\rho''} \alpha_{\rho\rho''}^* \alpha_{\rho\rho'} \int \varphi'_{\rho''} I'_{op} \varphi'_{\rho'} d\tau = \\ &= \sum_\rho \int \varphi'_{\rho}{}^* I'_{op} \varphi'_{\rho} d\tau \end{aligned}$$

daar

$$\sum_\rho \alpha_{\rho\rho''}^* \alpha_{\rho\rho'} = \delta_{\rho''\rho'}.$$

Teneinde nu (2) te bewijzen, zij opgemerkt dat:

$$Sp(P_x^{(r,s)} Q_y^{(s,r)}) = \sum_{\rho\sigma} \left\{ \int \varphi_\rho^{(r)*} P_{x_{op}} \varphi_\sigma^{(s)} d\tau \right\} \left\{ \int \varphi_\sigma^{(s)*} Q_{y_{op}} \varphi_\rho^{(r)} d\tau \right\}$$

We maken nu gebruik van de zoo juist bewezen eigenschap en beschouwen de uitdrukking:

$$\begin{aligned} I &= \sum_\rho \int \varphi_\rho^{(r)*} \{ (A_x P_x + A_y P_y + A_z P_z) f(E) (B_x Q_x + \\ &\quad + B_y Q_y + B_z Q_z) \} \varphi_\rho^{(r)} d\tau, \end{aligned}$$

waarin $A_x A_y A_z, B_x B_y B_z$, gewone getalvectoren zijn, en $P_x P_y P_z, Q_x Q_y Q_z$, matrixvectoren, hier als operatoren opgevat, terwijl $f(E)$ een willekeurige draai-invariante functie van de energie is. De geheele tusschen $\{ \dots \}$ geplaatste operator is dus evenzoo draai-invariant. We kunnen nu schrijven:

$$\begin{aligned} I &= A_x B_x \sum_\rho \int \dots + A_x B_y \sum_\rho \int \dots + \text{etc.} \quad (9 \text{ termen totaal}) = \\ &= (A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z) \sum_\rho \int \dots, \end{aligned}$$

aangezien $\vec{A} \vec{B}$ de eenige draai-invariante bilineaire functie van twee willekeurige getalvectoren is. Dus moeten de coëfficiënten van alle $A_u B_v$ met $u \neq v$ gelijk nul worden, en met $u = v$ aan elkaar gelijk zijn. De coëfficiënt van $A_x B_y$ wordt:

$$\sum_\rho \int \varphi_\rho^{(r)*} P_{x_{op}} f(E) Q_{y_{op}} \varphi_\rho^{(r)} d\tau = 0 = \sum_\rho \left(\sum_{s\sigma} P_{x_{\rho\sigma}}^{(r,s)} f_s(E) Q_{y_{\rho\sigma}}^{(s,r)} \right)$$

We kunnen nu $f(E)$ zóó kiezen, dat alleen voor de waarde $s, f_s = 1$, en voor alle andere $s', f_{s'} = 0$ wordt, zoodat dan:

$$\sum_{\rho\sigma} P_{x\rho\sigma}^{(r,s)} Q_{y\sigma\rho}^{(s,r)} = Sp (P_x^{(r,s)} Q_y^{(s,r)}) = 0$$

Evenzoo volgt uit de gelijkheid der coëfficiënten van $A_x B_x$, $A_y B_y$, en $A_z B_z$:

$$Sp (P_x^{(r,s)} Q_x^{(s,r)}) = Sp (P_y^{(r,s)} Q_y^{(s,r)}) = Sp (P_z^{(r,s)} Q_z^{(s,r)})$$

Teneinde (3) te bewijzen, beschouwe men de draai-invariante uitdrukking:

$$I = \int \varphi_\rho^{(r)*} \{ (A_x P_x + A_y P_y + A_z P_z) f(E) \\ \underbrace{(B_x C_x Q_{xx} + \dots + B_x C_y Q_{xy} + \dots)}_{9 \text{ termen}} \} \varphi_\rho^{(r)} d\tau$$

waarin $A_x A_y A_z$, $B_x B_y B_z$, en $C_x C_y C_z$ willekeurige getalvectoren, $P_x P_y P_z$ een matrixvector en Q_{xy} een matrixtensor is. Men kan nu schrijven:

$$I = A_x B_x C_x \sum_\rho \int \dots + \text{etc. (27 termen)} = \\ = (A_x B_y C_z - A_x B_z C_y + A_y B_z C_x - A_y B_x C_z + A_z B_x C_y - \\ - A_z B_y C_x) \sum_\rho \int \dots = \vec{A} (\vec{B} \times \vec{C}) \int \dots,$$

daar $\vec{A} (\vec{B} \times \vec{C})$ de eenige trilineaire functie van drie getalvectoren is, die draai-invariant is. Dus volgt uit de vergelijking der coëfficiënten links en rechts van het gelijkteken, dat alle coëfficiënten van de $A_u B_v C_w$, waarvoor *niet* $u \neq v \neq w$, gelijk nul worden, terwijl de coëfficiënten van $A_x B_y C_z$, $A_y B_z C_x$ en $A_z B_x C_y$ onderling gelijk worden en resp. tegengesteld gelijk aan de evenzoo gemeenschappelijke coëfficiënt van $A_x B_z C_y$, $A_y B_x C_z$ en $A_z B_y C_x$. Dus wordt:

$$\sum_\rho \int \varphi_\rho^{(r)*} P_{u_{op}} f(E) Q_{vw_{op}} \varphi_\rho^{(r)} d\tau = - \sum_\rho \int \varphi_\rho^{(r)*} P_{u_{op}} f(E) Q_{vw_{op}} \varphi_\rho^{(r)} d\tau$$

Nu is (door f_s zoo te kiezen, dat alleen voor één waarde van s geldt $f_s \neq 0$):

$$\sum_\rho \int \varphi_\rho^{(r)*} P_{u_{op}} f(E) Q_{vw_{op}} \varphi_\rho^{(r)} d\tau = \sum_\rho \sum_{s\sigma} (P_{u\rho\sigma}^{(r,s)} f_s(E) Q_{vw_{\sigma\rho}}^{(s,r)}) = \\ = \sum_{\rho\sigma} (P_{u\rho\sigma}^{(r,s)} Q_{vw_{\sigma\rho}}^{(s,r)}) = Sp (P_u^{(r,s)} Q_{vw}^{(s,r)}), \text{ waarmee (3) bewezen is.}$$

Uit deze „Spuren“-relaties volgt nu, dat:

$$\begin{aligned} Sp(\vec{p}^{(r,s)} \vec{p}^{(s,r)} \vec{\mathbf{A}}) &= \frac{1}{3} \left\| \vec{p}^{(r,s)} \right\|^2 \vec{\mathbf{A}}, \quad Sp \left[\left\{ \vec{p}^{(r,S)} \right\}^{(r,s)} \left\{ \vec{p}^{(s,r)} \right\} \right] = \\ &= -\frac{m c}{e} \frac{1}{3} (\vec{S} \times \vec{\mathbf{A}}) Sp \left\{ \vec{M}^{(r,s)} \vec{p}^{(s,r)} \right\}; \end{aligned}$$

$$Sp \left[\vec{p}^{(r,s)} \sum_{xy} g_{xy}^{(s,r)} S_x \mathbf{A}_y \right] = \frac{1}{3} (\vec{S} \times \vec{\mathbf{A}}) Sp \left\{ \vec{p}^{(r,s)} \vec{M}^{(s,r)} \right\}$$

Invoering hiervan in (1) geeft:

$$\begin{aligned} g_r \vec{P}_{rel}^{(r,s)} &= \Re \left[\alpha \vec{\mathbf{A}}' - e^{i\nu t} \frac{i\nu}{c} \frac{e}{m} \frac{1}{3h} (\vec{S} \times \vec{\mathbf{A}}) \sum_s \left(\frac{Sp(\vec{M}^{(r,s)} \vec{p}^{(s,r)})}{\nu^{(s,r)} + \nu} - \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{Sp(\vec{p}^{(r,s)} \vec{M}^{(s,r)})}{\nu^{(r,s)} + \nu} \right) - e^{i\nu t} \frac{i\nu}{c} \frac{e}{m} \frac{1}{3h} (\vec{S} \times \vec{\mathbf{A}}) \sum_s \left(\frac{Sp(\vec{p}^{(r,s)} \vec{M}^{(s,r)})}{\nu^{(s,r)} + \nu} - \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{Sp(\vec{M}^{(r,s)} \vec{p}^{(s,r)})}{\nu^{(r,s)} + \nu} \right) \right] \quad (4) \end{aligned}$$

waarin:

$$\alpha = \frac{1}{3hc} \frac{e^2}{m^2} \sum_s \left\| \vec{p}^{(r,s)} \right\|^2 \left\{ \frac{1}{\nu^{(s,r)} + \nu} - \frac{1}{\nu^{(r,s)} + \nu} \right\} \text{en } \vec{\mathbf{A}}' = \vec{\mathbf{A}} e^{i\nu t}$$

waarin:

$$\left\| \vec{p}^{(r,s)} \right\|^2 = Sp(p_x^{(r,s)} p_x^{(s,r)}) + Sp(p_y^{(r,s)} p_y^{(s,r)}) + Sp(p_z^{(r,s)} p_z^{(s,r)})$$

Stel nu:

$$Sp \left\{ \vec{p}^{(r,s)} \vec{M}^{(s,r)} \right\} = R^{(r,s)} + J^{(r,s)}, \text{ dan is: } Sp \left\{ \vec{M}^{(r,s)} \vec{p}^{(s,r)} \right\} = R^{(r,s)} - iJ^{(r,s)}$$

en wordt:

$$\begin{aligned} &\frac{e}{m} \frac{1}{3h} \sum_s \left(\frac{Sp(\vec{p}^{(r,s)} \vec{M}^{(s,r)})}{\nu^{(s,r)} + \nu} - \frac{Sp(\vec{M}^{(r,s)} \vec{p}^{(s,r)})}{\nu^{(r,s)} + \nu} \right) = \\ &= \frac{e}{m} \frac{1}{3h} \sum_s \left(\frac{2R^{(r,s)} \nu^{(s,r)}}{\nu^{(s,r)2} - \nu^2} - i \frac{2J^{(r,s)} \nu}{\nu^{(s,r)2} - \nu^2} \right) = a - ib, \text{ zoodat:} \end{aligned}$$

$$g_r \vec{P}_{rel}^{(r,r)} = \Re \left[\alpha \vec{A}' - e^{i\nu t} \frac{i\nu}{c} (\vec{S} \times \vec{A}) (a+ib) - e^{i\nu t} \frac{i\nu}{c} (\vec{S} \times \vec{A}) (a-ib) \right]$$

Nu is voor een vlakke golf, die zich in richting $\vec{s} (= \vec{S}/n)$ voortplant:

$$\vec{H}' = -\frac{i\nu}{c} (\vec{S} \times \vec{A}) e^{i\nu t},$$

waar het reële deel van \vec{H}' de magnetische veldsterkte \vec{H} is:

$$\vec{H} = \Re \vec{H}'$$

zoodat:

$$g_r \vec{P}_{rel}^{(r,r)} = \Re (\alpha \vec{A}' + 2a \vec{H}') \quad (5)$$

We hebben nu (5) in de Maxwell-vergelijkingen

$$\left. \begin{aligned} \text{rot } \vec{H} &= \frac{1}{c} \dot{\vec{D}} = \frac{1}{c} (\vec{E} + 4\pi N \vec{P}_{rel}^{(r,r)}) \\ \text{rot } \vec{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\vec{H}} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

in te voeren.

Nu is:

$$\vec{H}' = i\nu \vec{H}', \vec{E}' = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}'}{\partial t} = -\frac{i\nu}{c} \vec{A}',$$

waarin het reële deel van \vec{E}' de elektrische veldsterkte \vec{E} is:

$$\vec{E} = \Re \vec{E}'$$

Aldus wordt:

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{H} &= \Re \frac{1}{c} \left(\vec{E}' + \frac{4\pi N}{g_r} (\alpha \vec{A}' + 2a \vec{H}') \right) = \\ &= \Re \frac{i\nu}{c} \left\{ \vec{E}' + \frac{4\pi N}{g_r} \left(\frac{\alpha}{i\nu} \vec{A}' + \frac{2a}{i\nu} \vec{H}' \right) \right\} = \\ &= \Re \frac{i\nu}{c} \left\{ \vec{E}' + \frac{4\pi N}{g_r} \left(\frac{\alpha c}{\nu^2} \vec{E}' - \frac{2a}{\nu^2} \vec{H}' \right) \right\} \end{aligned}$$

Daar nu voor een vlakke golf geldt:

$$\left. \begin{aligned} \text{rot } \vec{H} = \mathbf{R} \quad \text{rot } \vec{H}' = \mathbf{R} \quad \left\{ -\frac{iv}{c} (\vec{S} \times \vec{H}') \right\} \\ \text{vinden we:} \\ -(\vec{S} \times \vec{H}) = \vec{E} + \frac{4\pi N}{g_r} \left(\frac{\alpha c}{v^2} \vec{E} - \frac{2a}{v^2} \vec{H} \right) \\ \text{terwijl} \\ \vec{S} \times \vec{E} = \vec{H} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Vergelijkt men deze formules met de analoge formules (31), (35) bij BORN¹⁾, bldz. 256, dan kunnen we opmerken, dat bij ons in de eerste vergelijking rechts de term in \vec{H} is weggevallen, en die in \vec{H} twee maal zoo groot is; in de tweede vergelijking ontbreken bij ons geheel de termen met \vec{E} en \vec{E} .

Stelt men

$$1 + \frac{4\pi N}{g_r} \frac{\alpha c}{v^2} = \varepsilon \quad \text{en} \quad \frac{1}{g_r} \frac{a}{v^2} = \gamma,$$

dan ontstaat, mede in verband met de relatie:

$$\frac{v}{c} = \frac{2\pi}{\lambda n}$$

(λ = golflengte van inwerkend licht)

door eliminatie van \vec{H} uit (7), en door teruggang op de geaccenteerde grootheden:

$$\vec{E}' (n^2 - \varepsilon) = i \frac{2\pi\rho}{\lambda} (\vec{E}' \times s), \quad \text{waarin} \quad \frac{\rho}{2c} = 4\pi N \gamma.$$

Hieraan wordt voldaan door een complexe \vec{E}' -vector, waarvan het reële en imaginaire deel gelijk zijn, loodrecht op elkaar en loodrecht op \vec{s} staan (circulair gepolariseerde vlakke golf) en voor de draaiing van het polarisatievlak per lengte-eenheid volgt gemakkelijk:

$$\mathcal{D} = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^2} \rho, \quad (8)$$

waarin λ_0 de vacuum-golflengte van het doorgaande licht voorstelt.

¹⁾ BORN en JORDAN, Elementare Quantenmechanik.

Vergelijking van bovenstaande rekening met de theorie van ROSENFELD en BORN¹⁾ leert, dat we tot geheel hetzelfde eind-

resultaat gekomen zijn door direct van $\vec{P}_{rel}^{(r,r)}$ te zijn uitgegaan, waarbij dan tevens het aandeel van het magnetisch moment is inbegrepen.

Bij de in deze § besproken theorie treedt nu verder, zooals ROSENFELD en BORN zelve opmerken, de paradox van HUND op, nl. dat bij elk molecule, dat opgebouwd is uit kernen en electronen die volgens Coulomb-krachten op elkaar werken, geen optische activiteit zou mogen optreden, daar de energiefunctie van een dergelijk systeem invariant tegenover een spiegeling aan de oorsprong is. Genoemde paradox is een gevolg van de omstandigheid, dat in het algemeen een atoomsysteem in stationnaire toestand (dus met scherp gedefinieerde energie) niet optisch actief kan zijn, daar in zulk een toestand (met scherp gedefinieerde energie) de inwendige rangschikkingen in het molecule, corresponderend met links- resp. rechts-draaiing van het polarisatievlak beide een even groote „waarschijnlijkheid” hebben, zoodat de resulterende draaiing nul is. Echter kunnen wel situaties optreden, die een stationnaire toestand zeer nabij komen, waarbij zwevingen optreden tussehen rechts- en links-modificatie, corresponderend met rechts- en links-draaiing, waarbij onder omstandigheden de zwevingsperioden zeer groot kunnen worden, zoodat optische activiteit alsdan zal kunnen optreden. Deze kwestie is echter door HUND in de literatuur reeds uitvoerig behandeld²⁾, zoodat we kunnen volstaan hiernaar te verwijzen.

In de theorie van ROSENFELD en BORN moest deze paradox wel optreden, daar de auteurs hun beschouwingen strikt algemeen gehouden hebben. In hun theorie is zelfs geen onderscheid tussehen kernen en electronen gemaakt. Zouden echter de auteurs zijn uitgegaan van een systeem met vastgehouden kernen, of althans van een benadering waarbij nog wel de trillingen en rotaties dezer kernen in de beschouwing zouden zijn opgenomen, echter niet HUND's plaatsverwisselingen, dan zou daarmede genoemde sym-

¹⁾ Zie BORN en JORDAN, „Elementare Quantenmechanik”, § 47.

²⁾ F. HUND, Zeitschr. für Physik, Bd. 43, bldz. 805 (1927).

metrie-eigenschap der energiefunctie niet meer optreden en de paradox zijn vermeden. In het kader der zuivere matrixrekening is zulk een behandeling, die door de natuur van het probleem eigenlijk geëischt wordt, echter niet zeer voor de hand liggend.

Verder kan nog volgende opmerking ten aanzien van ROSENFELD-BORN's theorie worden gemaakt. Bij een gas liggen algemeen de rotatie-niveaus der moleculen dicht bij elkaar, zoodat bij normale kamertemperatuur van het gas de moleculen zich in vele verschillende rotatie- en vibratie-niveaus zullen bevinden. Zouden wij in zulk geval ROSENFELD's theorie willen gaan toepassen, dan zouden we na de middeling over het magnetische quantum-getal, ten aanzien van elk der in den toestand van het gas optredende rotatiestoelstanden nog moeten middelen over deze rotatiestoelstanden. Dit is een omslachtige weg; een directe middeling over alle klassieke oriëntaties van het molecuule t. o. v. de lichtrichting leidt met voldoende benadering in één stap tot het gewenschte doel. Het middelen over het magnetische quantum-getal is op zichzelf volledig juist; ten aanzien van de practische toepassingen heeft het om zoo te zeggen slechts academische waarde.

§ 6. Afgesloten systeem van twee atomen met elk een willekeurig krachtveld en elk één electron.

Afgezien van de onnoodige complicatie met vrije draaibaarheid, is de theorie van ROSENFELD en BORN door haar algemeenheid niet geschikt als grondslag van berekening der optische activiteit van bepaalde modellen. Het ligt voor de hand, hiertoe de klassieke werkwijze, zooals in § 2 en § 3 werd beschreven, door een overeenkomstige quantum-mechanische behandeling na te bootsen.

In verband met deze overweging zullen we in het volgende de draaiing beschouwen als gevolg van een zwakke dynamische koppeling van twee of meerdere atomen (of atoomgroepen) in molecuule of kristal, die elk op zichzelf wel tot de dispersie bijdragen, maar die op grond van hun symmetrie, of tengevolge van hun geringe uitgebreidheid, vergeleken met de golflengte van het licht, ieder voor zich geen optische activiteit zouden veroorzaken. Deze atomen of atoomgroepen zijn de analogie van de harmonische oscillatoren

uit de klassieke theorie, en hun koppeling is een gevolg van de Coulomb-krachten, welke twee electronen in verschillende atomen op elkaar uitoefenen. Als voorbeeld zouden we kunnen denken aan het door BORN genoemde voorbeeld¹⁾ van een asymmetrisch molecule, waarin twee dispergeerende NH_2 -groepen optreden, of aan een kristal als kwarts, waarin de door de Si-ionen gescheiden O-ionen in hoofdzaak de dispersie bepalen, en door hun dynamische koppeling — in verband met hun schroefsgewijze ligging in het rooster — optische activiteit veroorzaken.

De behandeling der optische activiteit geschiedt in het volgende in twee trappen, n.l.:

1^o) zal de invloed der koppeling van twee atomen (of atoomgroepen) op hun stationnaire toestanden worden nagegaan, en

2^o) zal vervolgens de invloed onderzocht worden, door opvallend licht op het gekoppelde systeem uitgeoefend.

We zullen in deze § het onder 1^o) genoemde probleem nader onder oogen zien en daarbij gemakshalve ieder atoom (of atoomgroep) als één electron in een krachtveld beschouwen.

a_{n_1} zij het symbool van de genormeerde, eenvoudigheidshalve niet ontaard veronderstelde golffuncties van het eerste electron in krachtveld A (van het eerste atoom) en b_{n_2} voor de golffuncties van het tweede electron in krachtveld B (van tweede atoom).

De indici n_1 en n_2 corresponderen elk met een groep quantumgetallen:

$$n_{1I}, n_{1II}, n_{1III} \dots \text{etc.}, \text{ resp. } n_{2I}, n_{2II}, n_{2III} \dots \text{etc.},$$

waardoor de bij a_{n_1} resp. a_{n_2} behorende stationnaire toestanden van eerste, resp. tweede atoom worden bepaald. De energieën dezer stationnaire toestanden worden aangegeven door E_{n_1} en E_{n_2} . Beide krachtvelden A en B denken we ons algemeen (dus niet speciaal als bolsymmetrische krachtvelden). We zullen nu veronderstellen, dat de koppeling tusschen beide atomen, die door de Coulombkrachten tusschen de electronen wordt veroorzaakt, zwak is. Beide atomen kunnen dus bij benadering als afgesloten systemen worden beschouwd, d.w.z. de „Schrödinger-ladingsverdeling” (of beter

¹⁾ M. BORN, Proc. Roy. Soc. 150, bldz. 104 (1935).

het „plaatswaarschijnlijkheidsveld”) van elk electron wordt verondersteld aan de peripherie van het atoom snel af te nemen, zoodat de ladingswolken van twee tot verschillende atomen behorende electronen elkaar niet noemenswaard overlappen. Eventueel kunnen ze zelfs geheel gescheiden zijn door tusschenliggende atomen, die alleen tot de dispersie bijdragen. We veronderstellen eenvoudig de lineaire afmetingen der atomen klein, vergeleken met hun afstand. Op grond dezer onderstellingen kan voor de golf-functie $u_{n_1 n_2}$, die de toestand van beide atomen in nulde benadering beschrijft, de plaatsverwisseling („Austausch”) van electronen numeriek verwaarloosd worden. Deze golf-functie $u_n = u_{n_1 n_2}$ is dus het product der golf-functies der afzonderlijke atomen:

$$u_n = u_{n_1 n_2} = a_{n_1} b_{n_2} \quad (1)$$

en de bijbehorende energie is gegeven door:

$$E_{n_1} + E_{n_2}$$

De golf-functie van het systeem in eerste benadering zij:

$$\varphi_n = u_n + v_n = u_n + \sum_s c_{ns} u_s \quad (2)$$

waarin s alle mogelijke combinaties $\bar{n}_1 \bar{n}_2$ van quantum-getallen der twee atomen doorloopt, behalve die waarvoor tegelijk $\bar{n}_1 = n_1$ en $\bar{n}_2 = n_2$ geldt.

Indien nu

$$(H_{op} - E) \varphi = 0 \quad (3)$$

de Schrödinger-vergelijking voorstelt van ons systeem van twee atomen, geldt bij benadering:

$$(H_{op} - E_s) u_s \approx 0 \quad (4); \quad E_s = E_{\bar{n}_1} + E_{\bar{n}_2}$$

In verband met het genormeerd zijn der golf-functies u_s volgt uit (4):

$$E_s = \int u_s^* H_{op} u_s d\tau \quad (5)$$

(2) in (3) ingezet geeft:

$$(H_{op} - E) (u_n + \sum_s c_{ns} u_s) = 0 \quad (6)$$

Vermenigvuldiging van (6) met u_t^* en integratie levert, gelet op (5):

$$\int u_t^* (H_{op} - E_n) u_n d\tau + c_{nt} (E_t - E_n) = 0$$

zoodat:

$$c_{nt} = \frac{\int u_t^* (H_{op} - E_n) u_n d\tau}{E_n - E_t} \quad (7)$$

De bijdrage U_B (1) (resp. U_A (2)) van het electron in B (resp. A) tot het krachtveld, dat in eerste benadering de beweging van het electron in A (resp. B) bepaalt, zij zóó gekozen, dat deze beantwoordt aan de uitgesmeerde lading van het electron in B (resp. in A). Dan mogen we voor de uitdrukking $(H_{op} - E_n)$, die in (7) optreedt, eenvoudig de storingspotentialiaal:

$$H_{op} - E_n \equiv W = \frac{e^2}{r_{12}} - U_B (1) - U_A (2) \quad (8)$$

schrijven, waarbij r_{12} de afstand tusschen het electron in A tot dat in B voorstelt.

Indien nu $X_1 Y_1 Z_1$, $X_2 Y_2 Z_2$, de coördinaten zijn van de gemiddelde posities P en Q van electron (1) in stationnaire toestand n_1 en electron (2) in stationnaire toestand n_2 , en $\xi_1 \eta_1 \zeta_1$ resp. $\xi_2 \eta_2 \zeta_2$ de coördinaten zijn der beide electronen elk t. o. v. P en Q , dan wordt:

$$\begin{aligned} W &= \frac{e^2}{\sqrt{[(X_1 - X_2) + (\xi_1 - \xi_2)]^2 + \text{cycl.}}} \\ &= \frac{e^2}{R_{12}} \left\{ 1 + \frac{2(X_1 - X_2)(\xi_1 - \xi_2) + \text{cycl.}}{R_{12}^2} + \frac{(\xi_1 - \xi_2)^2 + \text{cycl.}}{R_{12}^2} \right\}^{-\frac{1}{2}} - U_A (2) - U_B (1) \\ &= \frac{e^2}{R_{12}} \left\{ 1 - \frac{(X_1 - X_2)(\xi_1 - \xi_2) + \text{cycl.}}{R_{12}^2} - \frac{(\xi_1 - \xi_2)^2 + \text{cycl.}}{2R_{12}^2} + \right. \\ &+ \frac{3}{8} \left[\frac{4[(X_1 - X_2)(\xi_1 - \xi_2) + \text{cycl.}]^2}{R_{12}^4} + \frac{4[(X_1 - X_2)(\xi_1 - \xi_2) + \text{cycl.}][(\xi_1 - \xi_2)^2 + \text{cycl.}]}{R_{12}^4} \right] \\ &\quad \left. - \frac{5}{2} \frac{[(X_1 - X_2)(\xi_1 - \xi_2) + \text{cycl.}]^3}{R_{12}^6} \right\} - U_A (2) - U_B (1) \end{aligned}$$

We verwaarloozen nu in bovenstaande ontwikkeling termen van derde en hogere orde en behoeven vanwege de afspraak omtrent U_A en U_B alleen maar zulke termen te beschouwen, welke het product van een der coördinaten $\xi_1 \eta_1 \zeta_1$ met een der coördinaten $\xi_2 \eta_2 \zeta_2$ bevatten. We hebben in hoofdstuk I gezien, dat in de klassieke theorie van twee gekoppelde oscillatoren voor het tot stand komen van optische activiteit in de uitdrukking voor de potentieele energie alleen die termen een rol spelen, die gemengde producten der bewegingscoördinaten bevatten van beide trillende deeltjes. Geheel analoog komen hier in de uitdrukking (7) slechts overeenkomstige termen in aanmerking.

Voor de gemengde termen in kwestie vinden we uit:

$$\frac{e^2}{R_{12}^5} \{ R_{12}^2 (\xi_1 \xi_2 + \eta_1 \eta_2 + \zeta_1 \zeta_2) - 3((X_1 - X_2)(Y_1 - Y_2)(\xi_1 \eta_2 + \eta_1 \xi_2) + \text{cycl.}) \}$$

bij invoering van de notaties:

$$(\xi_1 \eta_1 \zeta_1) \rightarrow \vec{r}_1, \quad (\xi_2 \eta_2 \zeta_2) \rightarrow \vec{r}_2, \quad (\alpha \beta \gamma) \rightarrow \vec{\varepsilon},$$

waarin

$$\alpha = \frac{X_2 - X_1}{R_{12}}, \quad \beta = \frac{Y_2 - Y_1}{R_{12}}, \quad \gamma = \frac{Z_2 - Z_1}{R_{12}},$$

$$W = e^2 \frac{\vec{r}_1 \vec{r}_2 - 3(\vec{\varepsilon} \vec{r}_1)(\vec{\varepsilon} \vec{r}_2)}{R_{12}^3} \quad (9)$$

Dus wordt in verband met (7):

$$c_{ns} = \frac{\int a_{n_1}^* b_{n_2}^* W a_{n_1} b_{n_2} d\tau_1 d\tau_2}{E_{n_1 n_2} - E_{\bar{n}_1 \bar{n}_2}} \quad (10)$$

§ 7. **Systeem van twee (of meer) atomen, met elk een willekeurig krachtveld, en elk één electron, gestoord door een vlakke lichtgolf.**

We zullen nu het geval beschouwen van een systeem van twee atomen als in § 6 behandeld, hetwelk door een vlakke electromagnetische golf wordt gestoord. We zullen daarbij het stralings-

veld als ongequantiseerd beschouwen, daar dit voldoende is om de dispersie en aanverwante problemen te behandelen¹⁾).

We zullen nagaan, hoe zich de toestand van het systeem onder invloed van dit golfveld met de tijd zal wijzigen, daarbij gebruik makend van de methode der variatie van constanten, en daarbij de golflengte wel als groot, maar toch als eindig beschouwend, vergeleken met de afstand der atoomkernen.

Indien φ_k een t. o. v. atoom ongestoorde toestand van het systeem aangeeft (vgl. 6.2), schrijven we:

$$\psi = \sum_k \gamma_k \varphi_k e^{\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (1), \text{ waarin } \hbar = \frac{\text{werkingsquantum}}{2\pi},$$

voor de door de storing van het licht intredende golf functie van het beschouwde systeem. De γ_k volgen dan uit de vergelijkingen:

$$\dot{\gamma}_k = -\frac{i}{\hbar} \sum_l L_{kl} e^{i\nu_{kl}t} \gamma_l \quad (2), \text{ waarin } \nu_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar}$$

en

$$\left. \begin{aligned} L_{kl} &= \int \varphi_k^* L \varphi_l d\tau \\ L &= \text{storingsoperator} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

We hebben dus L te bepalen. Nu wordt de storingsenergie klassiek (lading $+e$):

$$\Delta H = -\frac{e}{mc} \{ \vec{\mathbf{A}}_1 \vec{p}_1 + \vec{\mathbf{A}}_2 \vec{p}_2 \} \quad (4)$$

waarin $\vec{\mathbf{A}}_1$ en $\vec{\mathbf{A}}_2$ de vectorpotentiaal van het electromagnetische veld ter plaatse van het eerste resp. tweede electron voorstelt, en \vec{p}_1 en \vec{p}_2 de impulsen der beide electronen zijn.

¹⁾ G. WENTZEL heeft in *Helv. Phys. Acta*, Volumen VI, Fasc. sec., bldz. 89 e.v. algemeen geschetst, hoe men streng quantum-mechanisch de wisselwerking tusschen licht en materie (in een kristal) heeft te behandelen. Terloops (blz. 91, 109) bespreekt de auteur ook het probleem der optische activiteit. Een beperking bij WENTZEL is echter, dat hij zijn materiele deeltjes als harmonische oscillatoren beschouwt; de generalisatie voor algemeene systemen wordt niet in details onderzocht.

Vervangt men nu p_x door $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, etc., dan ontstaat uit (4):

$$L = -\frac{\hbar e}{i m c} \{ \mathbf{A}_1 \nabla_1 + \mathbf{A}_2 \nabla_2 \} \quad (5)$$

welke operator hermitisch is, daar algemeen:

$$\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} = 0.$$

Voeren we nu in:

$$\vec{\mathbf{A}} = \frac{1}{2} \left\{ \overset{\circ}{\vec{\mathbf{A}}} e^{i\nu \left(t - \frac{\vec{r} n s}{c} \right)} + \overset{\circ}{\vec{\mathbf{A}}}^* e^{-i\nu \left(t - \frac{\vec{r} n s}{c} \right)} \right\} \quad (6)$$

waarin \vec{r} de radiusvector van het ruimtelijke punt waarin $\vec{\mathbf{A}}$ wordt beschouwd en n de brekingsindex van de middenstof voorstelt, waarin wij ons het geheel geplaatst denken. Verwaarloozen we de uitwijkingen \vec{r}_1 en \vec{r}_2 der electronen uit hun gemiddelde posities tegenover de radiusvector \vec{R}_{12} die deze twee posities verbindt (vgl. bldz. 49), dan mogen we $\vec{\mathbf{A}}_1$ en $\vec{\mathbf{A}}_2$ als uitsluitend tijdafhankelijke grootheden behandelen.

Men heeft dus:

$$L = -\frac{\hbar e}{i m c} \left\{ \left(\overset{\circ}{\vec{\mathbf{A}}} e^{i\nu t} + \overset{\circ}{\vec{\mathbf{A}}}^* e^{-i\nu t} \right) \nabla_1 + \left(\overset{\circ}{\vec{\mathbf{A}}} e^{i\nu \left(t - \frac{\vec{R}_{12} n s}{c} \right)} + \overset{\circ}{\vec{\mathbf{A}}}^* e^{-i\nu \left(t - \frac{\vec{R}_{12} n s}{c} \right)} \right) \nabla_2 \right\}$$

Stel nu:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar e}{2 i m c} \overset{\circ}{\vec{\mathbf{A}}} e \nabla_1 &= A_{1 op} \\ -\frac{\hbar e}{2 i m c} e^{-i\nu \frac{\vec{R}_{12} n s}{c}} \overset{\circ}{\vec{\mathbf{A}}} \nabla_2 &= A_{2 op} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

dan wordt:

$$L_{kl} = (A_{1kl} + A_{2kl}) e^{i\nu t} - (A_{1^*kl} + A_{2^*kl}) e^{-i\nu t} \quad (8)$$

waarin

$$\int \varphi_k^* A_{j_{op}} \varphi_l d\tau = A_{j_{kl}} \quad (j=1, 2) \quad (9)$$

Verg. (2) wordt dan, met de verkorte notatie $A_{1kl} + A_{2kl} = A_{kl}$,

$$\dot{\gamma}_k = -\frac{i}{h} \sum_l \left\{ A_{kl} e^{i(\nu_{kl} + \nu)t} - A_{kl}^* e^{i(\nu_{kl} - \nu)t} \right\} \gamma_l \quad (10)$$

Integratie naar t geeft:

$$\gamma_k - \overset{\circ}{\gamma}_k = -\frac{1}{h} \sum_l \left\{ A_{kl} \frac{e^{i(\nu_{kl} + \nu)t}}{\nu_{kl} + \nu} - A_{kl}^* \frac{e^{i(\nu_{kl} - \nu)t}}{\nu_{kl} - \nu} \right\} \overset{\circ}{\gamma}_l \quad (11)$$

Uitgaande van een algemeene begintoestand van het systeem, zooals door (1) aangegeven, wordt de quantum-mechanische middelwaarde van het elektrische moment van het eerste resp. tweede atoom:

$$\overrightarrow{P}_j = \sum_{k,l} \gamma_k^* \gamma_l e^{i\nu_{kl}t} \overset{\circ}{P}_{j_{kl}} \quad (j=1, 2)$$

waarbij de hermitische matrix $\overset{\circ}{P}_{j_{kl}}$ gedefinieerd is door:

$$\overset{\circ}{P}_{j_{kl}} = e \int \varphi_k^* r_j \varphi_l d\tau_1 d\tau_2$$

waarbij de integraal over de geheele zesdimensionale coördinatenruimte der beide electronen moet worden uitgestrekt.

Substitueeren we in deze uitdrukking voor \overrightarrow{P}_j voor γ_k de waarden uit (11), dan verkrijgen we als uitdrukking voor het door het licht geïnduceerde elektrische moment, bij verwaarloozing van termen met $\frac{1}{h^2}$, na eenige omvormingen:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{P}_j - \overset{\circ}{P}_j = & -\frac{1}{h} \sum_{kln} \left[e^{i(\nu_{kl} + \nu)t} \left\{ \frac{\overset{\circ}{P}_{j_{kn}} A_{nl}}{\nu_{nl} + \nu} - \frac{\overset{\circ}{P}_{j_{nl}} (A_{nk})^*}{\nu_{nk} - \nu} \right\} \right. \\ & \left. - e^{i(\nu_{kl} - \nu)t} \left\{ \frac{\overset{\circ}{P}_{j_{kn}} A_{nl}^*}{\nu_{nl} - \nu} - \frac{\overset{\circ}{P}_{j_{nl}} (A_{nk})^*}{\nu_{nk} + \nu} \right\} \right] \gamma_k^* \overset{\circ}{\gamma}_l \end{aligned}$$

Indien het systeem zich aanvankelijk, vóór de door het licht veroorzaakte storing in de stationnaire toestand k bevond, is $\overset{\circ}{\gamma}_k = 1$ de eenige van nul verschillende $\overset{\circ}{\gamma}_l$, en vereenvoudigt zich onze formule tot:

$$\overrightarrow{P}_j - \overset{\circ}{P}_j = 2 \Re \frac{e^{i\nu t}}{h} \sum_m \left\{ -\frac{\overset{\circ}{P}_{jkn} A_{nk}}{\nu_{nk} + \nu} + \frac{\overset{\circ}{P}_{jnk} (A_{nk}^*)^a}{\nu_{nk} - \nu} \right\} \quad (12)$$

waarbij het symbool \Re wil zeggen: reële deel van daarachter geplaatste uitdrukking.

Op grond van de in hoofdstuk I behandelde klassieke theorie van gekoppelde oscillatoren is nu voor ons onderzoek naar de optische activiteit alleen dat deel van het door het licht geïnduceerde elektrische moment van het eerste atoom van belang, dat met de werking van het licht ter plaatse van het tweede atoom samenhangt, — dus het deel:

$$\overrightarrow{P}_j - \overset{\circ}{P}_j = 2 \Re \frac{e^{i\nu t}}{h} \sum_n \left\{ -\frac{\overset{\circ}{P}_{1kn} A_{2nk}}{\nu_{nk} + \nu} + \frac{\overset{\circ}{P}_{1kn} (A_{2nk}^*)^*}{\nu_{nk} - \nu} \right\} \quad (13)$$

waartoe we ons dus kunnen beperken.

Zetten we de corresponderende uitdrukkingen voor $\overset{\circ}{P}_{1kn}$ en A_{2nk} in, dan ontstaat uit (13), in verband met (6.2), bij verwaarlooizing van termen van de tweede orde (d.w.z. van termen, die het product van twee ν 's bevatten):

$$\begin{aligned} \overrightarrow{P}_j - \overset{\circ}{P}_j &= 2 \Re \frac{e^{i\nu t}}{h} \sum_n \left\{ \frac{\int (u_k^* u_n + u_k v_n + v_k u_n) \vec{r}_1 d\tau \int (u_n^* A_{2op} u_k + u_n^* A_{2op} v_k + v_n^* A_{2op} u_k) d\tau}{\nu_{nk} + \nu} \right. \\ &+ \left. \frac{\int (u_k u_n^* + u_k v_n^* + v_k u_n^*) \vec{r}_1 d\tau \int (u_n A_{2op} u_k^* + u_n A_{2op} v_k^* + v_n A_{2op} u_k^*) d\tau}{\nu_{nk} - \nu} \right\} \quad (14) \end{aligned}$$

Beschouwt men nu van (14) alleen het deel, dat geen ν 's bevat en schrijven we (vgl. (6.1)):

$$u_k = a_{k_1} b_{k_2}, \quad u_n = a_{n_1} b_{n_2},$$

dan blijkt dat dit deel gelijk nul wordt.

Want opdat de integralen:

$$\int u_k^* \vec{r}_1 u_n d\tau, \text{ etc.}, \neq 0$$

zijn, moet $k_2 = n_2$ zijn, en opdat de integralen van het type:

$$\int u_n^* A_{2_{op}} u_n d\tau \neq 0$$

zijn, moet $k_1 = n_1$ zijn. De integraal:

$$\int u_k^* \vec{r}_1 u_k d\tau$$

wordt echter nul, daar in de door ons beschouwde benadering de oorsprong met het elektrische zwaartepunt in de toestand k overeenstemt.

Beschouw nu verder in (14) het deel, waar v 's in de A -integralen optreden:

$$\begin{aligned} & \overrightarrow{(P_1 - \overset{\circ}{P}_1)}'_{\alpha} = \\ & = 2 \Re \frac{e}{h} e^{i\nu t} \sum_n \left\{ - \frac{\int u_k^* \vec{r}_1 u_n d\tau \int (u_n^* A_{2_{op}} v_k + v_n^* A_{2_{op}} u_k) d\tau}{\nu_{nk} + \nu} \right. \\ & \quad \left. + \frac{\int u_k \vec{r}_1 u_n^* d\tau \int (u_n A_{2_{op}} v_k^* + v_n A_{2_{op}} u_k^*) d\tau}{\nu_{nk} - \nu} \right\} \quad (15) \end{aligned}$$

Opdat $\int u_k^* \vec{r}_1 u_n d\tau, \text{ etc.} \neq 0$ zij, moet $k_2 = n_2$ zijn. Nu heeft in (15) een sommatie naar n betrekking op de stationnaire toestanden van het atoomsysteem als geheel, en komt neer op een sommatie over de stationnaire toestanden der afzonderlijke atomen, dus naar n_1 en n_2 . Maar daar nu alleen diè termen in (15) een bijdrage leveren, waarvoor $k_2 = n_2$, valt de sommatie over n_2 weg.

Duiden we de uitgangstoestand $k_1 k_2$, die heerscht vóór het optreden van de storing van het licht, gemakshalve door nullen aan, en schrijven we aan de hand van (6.2):

$$v_n = v_{n_1 n_2} = \sum_s c_{ns} u_s = \sum_{s_1 s_2} c_{n_1 n_2, s_1 s_2} u_{s_1 s_2},$$

dan volgt uit (15):

$$\begin{aligned} \overrightarrow{(\vec{P}_1 - \vec{P}_1)'}^a &= 2 \Re \frac{e}{h} e^{i\nu t} \sum_{n_1} \\ &\left\{ \frac{\int a_o^* \vec{r}_1 a_{n_1} d\tau_1 \int (a_{n_1}^* b_o^* A_{2op} v_{oo} + v_{n_1 o}^* a_o A_{2op} b_o) d\tau_1 d\tau_2}{\nu_{n_1 o} + \nu} \right. \\ &\left. + \frac{\int a_o \vec{r}_1 a_{n_1}^* d\tau_1 \int (a_{n_1} b_o A_{2op} v_{oo}^* + v_{n_1 o} a_o^* A_{2op} b_o^*) d\tau_1 d\tau_2}{\nu_{n_1 o} - \nu} \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

Beschouwen we verder in (14) het resteerende stuk, waar de ν 's in de \vec{r} -integralen optreden, dan kunnen we opmerken, dat de integralen $\int u_n^* A_{2op} u_k d\tau_1 d\tau_2$ alleen dan $\neq 0$ zijn, indien $k_1 = n_1$, zoödat in bedoeld stuk de sommatie over n_1 vervalt. Dus wordt dit stuk:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{(\vec{P}_1 - \vec{P}_1)'}^b &= 2 \Re \frac{e}{h} e^{i\nu t} \sum_{n_2} \\ &\left\{ \frac{\int (a_o^* b_o^* \vec{r}_1 v_{on_2} + v_{oo}^* \vec{r}_1 a_o b_{n_2}) d\tau_1 d\tau_2 \int b_{n_2}^* A_{2op} b_o d\tau_2}{\nu_{n_2 o} + \nu} \right. \\ &\left. + \frac{\int (a_o b_o \vec{r}_1 v_{on_2}^* + v_{oo} \vec{r}_1 a_o^* b_{n_2}^*) d\tau_1 d\tau_2 \int b_{n_2} A_{2op} b_o^* d\tau_2}{\nu_{n_2 o} - \nu} \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

Beschouwen we nu weer (16), dan moet, opdat $\int a_o^* \vec{r}_1 a_{n_1} d\tau_1 \neq 0$ zij, $n_1 \neq 0$ zijn, aangezien het elektrische moment in de uitgangstoestand verdwijnt. Beschouw nu verder (zie (16)):

$$\int a_{n_1}^* b_o^* A_{2op} v_{oo} d\tau_1 d\tau_2 = \int \underbrace{a_{n_1}^* b_o^* A_{2op}}_{\substack{\uparrow \\ \bar{n}_1 n_2}} \left(\sum_{\bar{n}_1 n_2} c_{oo, \bar{n}_1 n_2} \underbrace{a_{\bar{n}_1} b_{n_2}}_{\substack{\uparrow \\ \bar{n}_1 n_2}} \right) d\tau_1 d\tau_2 =$$

alleen $n_1 = \bar{n}_1$ levert iets in verband met orthogonaliteit

$$= \sum_{n_2} c_{oo, n_1 n_2} \int b_o^* A_{2op} b_{n_2} d\tau_2$$

Evenzoo:

$$\int v_{n_1 o}^* a_o A_{2op} b_o d\tau_1 d\tau_2 = \int \left(\sum_{\bar{n}_1 n_2} c_{n_1 o, \bar{n}_1 n_2}^* \underbrace{a_{\bar{n}_1}^* b_{n_2}^*}_{\substack{\uparrow \\ \bar{n}_1 n_2}} \right) a_o A_{2op} b_o d\tau_1 d\tau_2 =$$

alleen $\bar{n}_1 = 0$ levert iets in verband met orthogonaliteit

$$= \sum_{n_2} c_{n_1 o, 0 n_2}^* \int b_{n_2}^* A_{2op} b_o d\tau_2$$

Aldus ontstaat uit (16):

$$\begin{aligned} \overrightarrow{(P_1 - \overset{\circ}{P_1})}'_a &= 2 \Re \frac{e}{h} e^{i\nu t} \sum_{n_1 n_2} \\ &\left\{ \frac{\int a_o^* \vec{r}_1 a_{n_1} d\tau_1 (c_{oo, n_1 n_2} \int b_o^* A_{2op} b_{n_2} d\tau_2 + c_{n_1 o, 0 n_2}^* \int b_{n_2}^* A_{2op} b_o d\tau_2)}{v_{n_1 o} + \nu} \right. \\ &+ \left. \frac{\int a_o \vec{r}_1 a_{n_1}^* d\tau_1 (c_{oo, n_1 n_2}^* \int b_o A_{2op} b_{n_2}^* d\tau_2 + c_{n_1 o, 0 n_2}^* \int b_{n_2} A_{2op} b_o^* d\tau_2)}{v_{n_1 o} - \nu} \right\} \quad (18) \end{aligned}$$

Geheel overeenkomstig volgt uit (17):

$$\begin{aligned} \overrightarrow{(P_1 - \overset{\circ}{P_1})}'_b &= 2 \Re \frac{e}{h} e^{i\nu t} \sum_{n_1 n_2} \\ &\left\{ \frac{(c_{0 n_2, n_1 o} \int a_o^* \vec{r}_1 a_{n_1} d\tau_1 + c_{oo, n_1 n_2}^* \int a_{n_1}^* \vec{r}_1 a_o d\tau_1) \int b_{n_2}^* A_{2op} b_o d\tau_2}{v_{n_2 o} + \nu} \right. \\ &+ \left. \frac{(c_{0 n_2, n_1 o}^* \int a_o \vec{r}_1 a_{n_1}^* d\tau_1 + c_{oo, n_1 n_2} \int a_{n_1} \vec{r}_1 a_o^* d\tau_1) \int b_{n_2} A_{2op} b_o^* d\tau_2}{v_{n_2 o} - \nu} \right\} \quad (19) \end{aligned}$$

Het geheele door het licht geïnduceerde elektrische moment van het eerste atoom, in wisselwerking met het tweede atoom, wordt dus (voorzoover dit bij de optische activiteit in het spel komt):

$$\overrightarrow{(\vec{P}_1 - \vec{P}_1)'} = \overrightarrow{(\vec{P}_1 - \vec{P}_1)'}_a + \overrightarrow{(\vec{P}_1 - \vec{P}_1)'}_b \quad (20)$$

In de sommatie $\sum_{n_1 n_2}$ van (18) en (19) leveren alleen termen waarvoor $n_1 \neq 0$ en $n_2 \neq 0$ een van nul verschillende bijdrage (mede, daar A_{2op} op een constante factor na correspondeert met de impuls die in grondtoestand verdwijnt).

Nu is algemeen volgens (6.9) en (6.10):

$$c_{rs} = c_{r_1 r_2, s_1 s_2} = \frac{\int a_{s_1}^* b_{s_2}^* W a_{r_1} b_{r_2} d\tau_1 d\tau_2}{h (v_{r_1 s_1} - v_{r_2 s_2})},$$

terwijl

$$\begin{aligned} & \int a_{s_1}^* b_{s_2}^* W a_{r_1} b_{r_2} d\tau_1 d\tau_2 = \\ & = \frac{e^2}{R_{12}^3} \left\{ -3 \int a_{s_1}^* b_{s_2}^* (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}_1) (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}_2) a_{r_1} b_{r_2} d\tau_1 d\tau_2 + \int a_{s_1}^* b_{s_2}^* \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 a_{r_1} b_{r_2} d\tau_1 d\tau_2 \right\} = \\ & = \frac{1}{R_{12}^3} \left\{ -3 (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{P}_{1s_1 r_1}) (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{P}_{2s_2 r_2}) + \vec{P}_{1s_1 r_1} \cdot \vec{P}_{2s_2 r_2} \right\} \end{aligned}$$

Voeren we nu in (18) en (19) voor A_{2op} de uitdrukking (7) in en bedenken we, dat:

$$\frac{h}{i} \int b_{r_2}^* (\vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\nabla}_2) b_{s_2} d\tau_2 = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{p}_{2r_2 s_2}$$

indien $\vec{p}_{2r_2 s_2}$ het matrixelement is van de impuls \vec{p}_2 van het tweede atoom, dan verkrijgen we op grond van het voorgaande, uit (18), (19) en (20):

$$\begin{aligned}
\overrightarrow{(\vec{P}_1 - \vec{P}_1)'} &= 2 \Re \left\{ \frac{-e^2 e^{i \left(\nu t - \frac{n R_{12} s}{c} \right)}}{2 m c R_{12}^3 h^2} \sum_{n_1 n_2} \right. \\
&\left[\frac{\overrightarrow{P}_{1on_1} \left\{ -3 (\vec{\varepsilon} \overrightarrow{P}_{1n_1o}) (\vec{\varepsilon} \overrightarrow{P}_{2n_2o}) + (\overrightarrow{P}_{1n_1o} \overrightarrow{P}_{2n_2o}) \right\} (\vec{\mathbf{A}} \overrightarrow{p}_{2on_2})}{(v_{n_1o} + v) (v_{n_2o} - v)} \right. \\
&+ \frac{\overrightarrow{P}_{1on_1} \left\{ -3 (\vec{\varepsilon} \overrightarrow{P}_{1n_1o}) (\vec{\varepsilon} \overrightarrow{P}_{2on_2}) + (\overrightarrow{P}_{1n_1o} \overrightarrow{P}_{2on_2}) \right\} (\vec{\mathbf{A}} \overrightarrow{p}_{2n_2o})}{(v_{n_1o} + v) (v_{n_2o} + v)} \\
&+ \frac{\overrightarrow{P}_{1n_1o} \left\{ -3 (\vec{\varepsilon} \overrightarrow{P}_{1on_1}) (\vec{\varepsilon} \overrightarrow{P}_{2on_2}) + (\overrightarrow{P}_{1on_1} \overrightarrow{P}_{2on_2}) \right\} (\vec{\mathbf{A}} \overrightarrow{p}_{2n_2o})}{(v_{n_1o} - v) (v_{n_2o} + v)} \\
&\left. + \frac{\overrightarrow{P}_{1n_1o} \left\{ -3 (\vec{\varepsilon} \overrightarrow{P}_{1on_1}) (\vec{\varepsilon} \overrightarrow{P}_{2n_2o}) + (\overrightarrow{P}_{1on_1} \overrightarrow{P}_{2n_2o}) \right\} (\vec{\mathbf{A}} \overrightarrow{p}_{2on_2})}{(v_{n_1o} - v) (v_{n_2o} - v)} \right] \left. \right\} \quad (21)
\end{aligned}$$

Hiermede hebben we dat stuk van het door het licht geïnduceerde elektrische moment gevonden, hetwelk juist die termen bevat, welke bij de optische activiteit een rol spelen.

Bevat ons systeem meerdere atomen, welke Coulombsche wisselwerking in aanmerking moet worden genomen, dan moet bovenstaande uitdrukking over alle atoomparen gesommeerd worden.

Voorts is van belang op te merken, dat formule (21) ook geldig blijft wanneer elk der atomen niet één, maar meerdere electronen bevat. In dat geval corresponderen \vec{P} resp. \vec{p} met het totale electrisch moment, resp. de totale impuls van alle electronen in het atoom. Ook zal de invoering der electronenspin nagenoeg geen verandering in onze formules brengen.

§ 8. Bepaling van de gyrtatietensor.

Teneinde de gyrtatietensor te bepalen, willen we volgens § 1 het door het licht geïnduceerde elektrische moment van één atoom, in wisselwerking met de andere atomen, als lineaire functie van de uitwendige electrische krachten schrijven, werkend op alle atomen van het systeem.

Dit toepassende op ons systeem van twee atomen met elk één electron, hebben we in (7.21) de op het tweede electron (van het tweede atoom) aangrijpende uitwendige kracht $e \vec{E}_2$ in te voeren. Nu is:

$$\vec{\mathbf{A}}_2 = \vec{\mathbf{A}} e^{-i\nu \frac{n R_{12} s}{c}} e^{i\nu t}$$

terwijl $\vec{E}_2 = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\mathbf{A}}_2}{\partial t}$, zoodat $\vec{\mathbf{A}} = -\frac{c}{i\nu} e^{+i\nu \frac{n R_{12} s}{c}} e^{-i\nu t} \vec{E}_2$ (1)

Verder is algemeen:

$$\vec{p}_{on_i} = m i \nu_{on_i} \vec{r}_{on_i} \quad (2)$$

waarin p_{on_i} het (vectorische) matrixelement is van impuls en \vec{r}_{on_i} het (vectorische) matrixelement van radiusvector (plaatscoördinaten) van electron is, toegevoegd aan de atoomtoestanden o en n_i , en m de massa van een electron voorstelt.

Indien we ter afkorting de notatie invoeren:

$$V_{\substack{n_1 n_1' \\ n_2 n_2'}} = \frac{-3 (\vec{\varepsilon} \vec{P}_{1n_1 n_1'}) (\vec{\varepsilon} \vec{P}_{2n_2 n_2'}) + (\vec{P}_{1n_1 n_1'} \vec{P}_{2n_2 n_2'})}{h^2 (\nu_{n_1 n_1'} + \nu) (\nu_{n_2 n_2'} - \nu)} \quad (3)$$

volgt door invoering van (1), (2) en (3) in (7.21):

$$A_{xy}^{12} - A_{yx}^{12} = 2 \Re \left[\frac{1}{2 \nu R_{12}^3} \sum_{n_1 n_2} \left\{ V_{\substack{n_1 o \\ n_2 o}} (x_{1on_1} y_{2on_2} - y_{1on_1} x_{2on_2}) \nu_{on_2} + \right. \right. \\ \left. \left. + V_{\substack{on_1 \\ on_2}} (x_{1n_1 o} y_{2n_2 o} - y_{1n_1 o} x_{2n_2 o}) \nu_{n_2 o} - V_{\substack{n_1 o \\ on_2}} (x_{1on_1} y_{2n_2 o} - y_{1on_1} x_{2n_2 o}) \nu_{n_2 o} - \right. \right. \\ \left. \left. - V_{\substack{on_1 \\ n_2 o}} (x_{1n_1 o} y_{2on_2} - y_{1n_1 o} x_{2on_2}) \nu_{n_2 o} \right\} \right] \quad (4)$$

indien:

$$\left. \begin{aligned} A_{xy}^{12} &= \frac{1}{e^2} \times \text{de coëfficiënt van } E_{2y} \text{ in de uit-} \\ &\quad \text{drukking voor } \vec{(P_1 - P_1)'}_x \\ A_{yx}^{12} &= \frac{1}{e^2} \times \text{de coëfficiënt van } E_{2x} \text{ in de uit-} \\ &\quad \text{drukking voor } \vec{(P_1 - P_1)'}_y \end{aligned} \right\} \text{(vergelijk (1.2))}$$

Indien we nu een axiale vector \vec{a}^{12} definiëren door de betrekking:

$$\frac{1}{2} (A_{xy}^{12} - A_{yx}^{12}) = -a_z^{12} \quad (5)$$

verkrijgen we:

$$\begin{aligned} -2a^{12} = 2 \Re \frac{1}{2 \nu R_{12}^3} \sum_{n_1 n_2} \left\{ V_{n_1 o} \begin{pmatrix} \vec{r}_{1 on_1} \times \vec{r}_{2 on_2} \\ n_2 o \end{pmatrix} v_{on_2} + V_{on_1} \begin{pmatrix} \vec{r}_{1 n_1 o} \times \vec{r}_{2 n_2 o} \\ n_2 o \end{pmatrix} v_{n_2 o} \right. \\ \left. - V_{n_1 o} \begin{pmatrix} \vec{r}_{1 on_1} \times \vec{r}_{2 n_2 o} \\ n_2 o \end{pmatrix} v_{n_2 o} - V_{on_1} \begin{pmatrix} \vec{r}_{1 n_1 o} \times \vec{r}_{2 on_2} \\ n_2 o \end{pmatrix} v_{on_2} \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

De gyrationstensor is dan bepaald door de betrekking (vgl. 1.10):

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} e^2 \sum_{kl} a_x^{kl} (Y_k - Y_l) \quad (7)$$

waarin $k=1, 2$, $l=1, 2$ en $\lambda =$ golflengte van het storende licht.

Voor het meer algemeene geval van een systeem van meerdere gekoppelde atomen hebben we in (7) de indices k en l over alle atomen te laten loopen.

Nu is $\frac{c}{n} = \frac{1}{2\pi} \nu \lambda$, zoodat we, door substitutie van (6) in (7)

als algemeene formule voor de gyrationstensor verkrijgen:

$$\begin{aligned} g_{xy} = -2 \Re \frac{n}{4c} \sum_{n_k n_l} \frac{\beta_{kl}}{R_{kl}^2} \left\{ V_{n_k o} \begin{pmatrix} \vec{P}_{kon_k} \times \vec{P}_{lon_l} \\ n_l o \end{pmatrix} v_{on_l} + V_{on_k} \begin{pmatrix} \vec{P}_{kn_k o} \times \vec{P}_{ln_l o} \\ n_l o \end{pmatrix} v_{n_l o} \right. \\ \left. - V_{n_k o} \begin{pmatrix} \vec{P}_{kon_k} \times \vec{P}_{ln_l o} \\ n_l o \end{pmatrix} v_{n_l o} - V_{on_k} \begin{pmatrix} \vec{P}_{kn_k o} \times \vec{P}_{lon_l} \\ n_l o \end{pmatrix} v_{on_l} \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

waarin $\beta_{kl} = \frac{X_k - X_l}{R_{kl}}$

Deze formule geldt ook voor het geval, dat elk der gekoppelde atomen meerdere electronen bezit (vangen).

Voor het geval van twee gekoppelde atomen volgt uit (8):

$$\begin{aligned}
g_{xy} = & -2 \Re \frac{n \beta_{12}}{4 c R^2_{12}} \sum_{n_1 n_2} \left\{ V_{n_1 o} (\vec{P}_{1 o n_1} \times \vec{P}_{2 o n_2})_x v_{o n_2} + V_{n_1 o}^* (\vec{P}_{1 o n_1}^* \times \vec{P}_{2 o n_2}^*)_x v_{n_1 o} \right. \\
& + V_{o n_1} (\vec{P}_{1 n_1 o} \times P_{2 n_2 o})_x v_{n_2 o} + V_{o n_1}^* (\vec{P}_{1 n_1 o}^* \times \vec{P}_{2 n_2 o}^*)_x v_{o n_1} \\
& - V_{n_1 o} (\vec{P}_{1 o n_1} \times \vec{P}_{2 n_2 o})_x v_{n_2 o} - V_{n_1 o}^* (\vec{P}_{1 o n_1}^* \times \vec{P}_{2 n_2 o}^*)_x v_{n_1 o} \\
& \left. - V_{o n_1} (\vec{P}_{1 n_1 o} \times \vec{P}_{2 o n_2})_x v_{o n_2} - V_{o n_1}^* (\vec{P}_{1 n_1 o}^* \times \vec{P}_{2 o n_2}^*)_x v_{o n_1} \right\} \quad (9)
\end{aligned}$$

Deze formule laat zich vereenvoudigen door te stellen:

$$\left\{ -3 (\vec{\varepsilon} \vec{P}_{1 n_1 o}) (\vec{\varepsilon} \vec{P}_{2 n_2 o}) + (\vec{P}_{1 n_1 o} \vec{P}_{2 n_2 o}) \right\} (\vec{P}_{1 o n_1} \times \vec{P}_{2 o n_2}) = \vec{Q}_{n_1 o} \quad (10)$$

Voert men verder de verkorte schrijfwijze in: $v_{n_1 o} = v_1$, $v_{n_2 o} = v_2$, dan verkrijgt men uit (9) en (10) door een eenvoudige tussenrekening:

$$g_{xy} = 2 \Re \frac{n v}{4 c R^2_{12} h^2} \beta_{12} \sum_{n_1 n_2} \left\{ - \frac{2 (v_1 - v_2)^2}{(v_1^2 - v^2)(v_2^2 - v^2)} Q_{x n_1 o} + \frac{2 (v_1 + v_2)^2}{(v_1^2 - v^2)(v_2^2 - v^2)} Q_{x o n_2} \right\} \quad (11)$$

Indien alle \vec{P}_{rs} reëel zijn, wordt $\vec{Q}_{n_1 o}$ ook reëel, en $\vec{Q}_{n_1 o} = \vec{Q}_{o n_2} = \vec{Q}$,

en wordt:

$$g_{xy} = \frac{2 \pi}{\lambda R^2_{12}} \beta_{12} \sum_{n_1 n_2} \frac{4 v_1 v_2 Q_x}{h^2 (v_1^2 - v^2) (v_2^2 - v^2)} \quad (12)$$

Laat ons nu het geval beschouwen van twee gekoppelde lineaire oscillatoren, die zich elk in een willekeurige aanvangstoestand i_1 resp. i_2 bevinden. Bij elk der beide oscillatoren kan dan een sprong plaats hebben naar de hoogere, resp. lagere opvolgende energietoestand, terwijl andere overgangen van de aanvangstoestand uit niet kunnen optreden. We krijgen in dit geval derhalve bij de sommatie $\sum_{n_1 n_2}$ in (12) vier termen, nl.:

- 1^o) een term waarin beide oscillatoren „opspringen” $\left\{ \begin{array}{l} n_1 = i_1 + 1 \\ n_2 = i_2 + 1 \end{array} \right.$
- 2^o) „ „ „ „ „ „ „neerspringen” $\left\{ \begin{array}{l} n_1 = i_1 - 1 \\ n_2 = i_2 - 1 \end{array} \right.$
- 3^o) „ „ „ eerste „opspringt” en tweede „neerspringt” $\left\{ \begin{array}{l} n_1 = i_1 + 1 \\ n_2 = i_2 - 1 \end{array} \right.$
- 4^o) „ „ „ eerste „neerspringt” en tweede „opspringt” $\left\{ \begin{array}{l} n_1 = i_1 - 1 \\ n_2 = i_2 + 1 \end{array} \right.$

We hebben nu algemeen bij een lineaire harmonische oscillator als kwadraten der matrixelementen van het elektrische moment, aan de overgangen toegevoegd ¹⁾:

$$P_{i+1,i}^2 = e^2 \frac{\hbar (i+1)}{2 \mu_1 v_1}, \quad P_{i-1,i}^2 = e^2 \frac{\hbar i}{2 \mu_2 v_2} \quad (13)$$

terwijl de factoren v_1 en v_2 in (12) voor elke energiesprong t. o. v. elk der beide oscillatoren dezelfde absolute waarde hebben, en ook

de eenheidsvectoren \vec{g}_1 en \vec{g}_2 , die de richtingen van $\vec{P}_{1n_1 i_1}$ resp. $\vec{P}_{2n_2 i_2}$ aangeven, voor alle sprongen dezelfde blijven. Afgezien van de gemeenschappelijke vermenigvuldigingsfactor krijgen we dus in (12), in verband met (13), als som der vier bovengenoemde termen:

$$(i_1 + 1)(i_2 + 1) + i_1 i_2 - (i_1 + 1) i_2 - (i_2 + 1) i_1 = 1$$

Derhalve wordt (12) voor het geval van twee gekoppelde, lineaire, harmonische oscillatoren, onafhankelijk van de energetische toestand waarin ze zich bevinden:

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{e^4 [\vec{g}_1 \vec{g}_2 - 3 (\varepsilon \vec{g}_1) (\varepsilon \vec{g}_2)]}{R_{12}^2 \mu_1 \mu_2 (v_1^2 - v^2) (v_2^2 - v^2)} (\vec{g}_1 \times \vec{g}_2)_x \varepsilon_y \quad (14)$$

dus *precies hetzelfde als de klassieke formule voor dit geval* (verg. 3.4).

Indien het beschouwde systeem opgevat kan worden als uit meerdere gekoppelde, lineaire harmonische oscillatoren te zijn opgebouwd, heeft men (14) over alle oscillatoren-paren te nemen en te sommeren.

¹⁾ Zie b.v. BORN en JORDAN, „Elementare Quantenmechanik”, bldz. 127.

Voor het geval van een *isotroop* medium, waarvan in elk der moleculen twee gekoppelde atomen of atoomgroepen de optische activiteit veroorzaken, kunnen we schrijven:

$$\vec{\epsilon} \vec{Q}_{n_1 o} = S_{n_1 o} \quad , \quad \vec{\epsilon} \vec{Q}_{o n_2} = S_{n_1 o}$$

en wordt de gyratieconstante:

$$g = \Re \frac{2}{3} \frac{\pi}{\lambda R_{12}^2} \sum_{n_1 n_2} \frac{-S_{n_1 o} (v_1 - v_2)^2 + S_{n_1 o} (v_1 + v_2)^2}{(v_1^2 - v^2) (v_2^2 - v^2)} \quad (15),$$

en wordt de draaiing van het polarisatie-vlak per eenheid van lengte:

$$\alpha = \Re \frac{8 \pi^3 N}{3 \lambda^2 R_{12}^2} \sum_{n_1 n_2} \frac{-S_{n_1 o} (v_1 - v_2)^2 + S_{n_1 o} (v_1 + v_2)^2}{h^2 (v_1^2 - v^2) (v_2^2 - v^2)}$$

waarin

$$S_{n_1 o} = \left\{ -3 \left(\vec{\epsilon} \vec{P}_{1n_1 o} \right) \left(\vec{\epsilon} \vec{P}_{2n_2 o} \right) + \left(\vec{P}_{1n_1 o} \vec{P}_{2n_2 o} \right) \right\} \left\{ \vec{\epsilon} \left(\vec{P}_{1o n_1} \times \vec{P}_{2o n_2} \right) \right\} \quad (16)$$

en analoog $S_{o n_2}$

In (16) is dan:

N = aantal moleculen per volume-eenheid,

R_{12} = afstand der centra van de twee gekoppelde atomen of atoomgroepen,

λ_0 = vacuum-golflengte van het storende licht,

v = cirkelfrequentie van het storende licht,

$\vec{P}_{t n_t o}$ = vectorisch matrix-element van het elektrische

moment van het t^{de} gekoppelde atoom in molecule, behoorend bij overgang $n_t, 0$

(De begintoestand is door 0 aangegeven voor beide gekoppelde atomen)

$v_{t o}$ = cirkelfrequentie behoorend bij overgang $n_t, 0$ van het t^{de} gekoppelde atoom in molecule

$\vec{\epsilon}$ = eenheidsvector in verbindingslijn van centra van twee gekoppelde atomen,

\hbar = $\frac{\text{werkingsquantum}}{2 \pi}$

Voor het speciale geval dat de matrixvectoren van de elektrische momenten van alle in aanmerking komende overgangen reëel zijn, kan (16) vereenvoudigd worden tot:

$$\approx = \frac{8 \pi^3 N}{3 \lambda_0^2 R_{12}^2} \sum_{n_1 n_2} (3 f_{1, n_1}) (3 f_{2, n_2}) \frac{e^4 [\vec{g}_{1, n_1 o} \vec{g}_{2, n_2 o} - 3 (g_{1, n_1 o} g_{2, n_2 o})]}{m^2 (v_1^2 - v^2) (v_2^2 - v^2)} \{ \vec{g}_{1, n_1 o} \times \vec{g}_{2, n_2 o} \} \varepsilon \quad (17)$$

waarin algemeen de uitdrukking:

$$f_{kl} = (\vec{P}_{kl} \vec{P}_{lk}) \frac{2m}{3 h e^2} \nu_{kl} \quad (,,oscillatorsterkte'')$$

is ingevoerd¹⁾. In (17) stelt m de massa van het electron voor.

Indien in het molecule van de isotrope stof meerdere gekoppelde atomen of atoomgroepen beschouwd moeten worden, hebben we in (16) en (17) de indici 1 en 2 door k en l te vervangen en nog een sommatie over k en l uit te voeren en door twee te deelen.

Voorts is op grond van de in § 1 gemaakte beschouwingen te verwachten, dat voor het geval de brekingsindex van het medium sterk van de eenheid afwijkt, de juiste waarde voor de draaiing verkregen wordt door het resultaat uit bovenstaande formules nog met de factor $\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2$ te vermenigvuldigen.

Voor toepassing op kristallen moet op de algemeene formule (11) teruggegrepen worden.

Beschouwt men het geval van twee gekoppelde drie-dimensionale isotrope, harmonische oscillatoren, die zich in de grondtoestand bevinden, dan wordt de gyrationstensor van het systeem gelijk nul. Dit kan direct als volgt worden ingezien. Voor beide oscillatoren zijn er t. o. v. de $g_{1, n_1 o}$ slechts drie mogelijkheden:

$$\vec{g}_{1, n_1 o} = \begin{cases} \vec{i} \\ \vec{j} \\ \vec{k} \end{cases} \quad \vec{g}_{2, n_2 o} = \begin{cases} \vec{i} \\ \vec{j} \\ \vec{k} \end{cases}$$

¹⁾ Vergelijk BORN en JORDAN, „Elementare Quantenmechanik“, bldz. 247, form. 21.

waarbij de ontbinding van elk der isotrope oscillatoren in 3 onderling loodrechte lineaire oscillatoren is uitgevoerd langs x , y en z richting, terwijl de verbindingslijn der evenwichtspunten als z -as gekozen is (\vec{i} , \vec{j} en \vec{k} zijn eenheidsvectoren in x , y en z richting).

In de sommatie $\sum_{n_1 n_2}$ in uitdrukking van gyrtiënsor, resp. \mathcal{X} , geven alle combinaties waarvoor $\vec{g}_{1on_1} = \vec{g}_{2on_2}$, geen bijdrage, aangezien dan het vectorproduct

$$(\vec{g}_{1on_1} \times \vec{g}_{2on_2}) = 0$$

wordt. In alle overige combinaties, waarbij $\vec{g}_{1n_1o} \neq \vec{g}_{2n_2o}$, is steeds $\vec{g}_{1n_1o} \perp \vec{g}_{2n_2o}$, en dus stellig ook één van beide loodrecht op ε , zoodat dan steeds:

$$\left\{ -3 (\varepsilon \vec{g}_{1n_1o}) (\varepsilon \vec{g}_{2n_2o}) + (\vec{g}_{1n_1o} \vec{g}_{2n_2o}) \right\} = 0 \text{ wordt,}$$

zoodat ook deze niets bijdragen. Dus kan in dit geval geen draaiing optreden, overeenkomstig als in de klassieke theorie.

Indien, meer algemeen, bij een systeem van twee gekoppelde atomen de krachtvelden van beide atomen bolsymmetrisch zijn, en de begintoestand in beide evenzoo bolsymmetrisch is (S -toestand), zal ook bij de sommaties in bovenstaande formules afwezigheid van optische activiteit gevonden moeten worden. Hiertoe schrijve men (16) even in den vorm:

$$\mathcal{X} = \mathbf{R} \frac{8 \pi^3 N}{3 \lambda_0^2 R_{12}^2} \sum_{n_1 n_2} \frac{-S'_{n_1o} (v_1 - v_2)^2 + S'_{n_2o} (v_1 + v_2)^2}{h^2 (v_1^2 - v_2^2) (v_2^2 - v_1^2)} \left| \vec{P}_{1n_1o} \right|^2 \left| \vec{P}_{2n_2o} \right|^2$$

waarin:

$$S'_{n_1o} = \left\{ -3 (\varepsilon \vec{g}_{1n_1o}) (\varepsilon \vec{g}_{2n_2o}) + \vec{g}_{1n_1o} \vec{g}_{2n_2o} \right\} \varepsilon (\vec{g}_{1on_1} \times \vec{g}_{2on_2})$$

We hebben nu algemeen t. o. v. het magnetische quantum-getal de mogelijke overgangen:

$$+1 \leftarrow m=0 \rightarrow -1$$

$$\downarrow$$

$$0$$

We kunnen nu bij de sommatie $\sum_{n_1 n_2}$ in uitdrukking van \varkappa (resp. gyrationstensor) alle termen t. o. v. m groepeeren volgens de klassen:

$$\begin{array}{l} n_1 \rightarrow 0, 0 \\ n_2 \rightarrow 0, 0 \end{array} \left\{ (A) \begin{array}{l} n_1 \rightarrow 0, +1 \\ n_2 \rightarrow 0, +1 \end{array} \right\} \left\{ (B) \begin{array}{l} n_1 \rightarrow 0, -1 \\ n_2 \rightarrow 0, -1 \end{array} \right\} \left\{ (C) \begin{array}{l} n_1 \rightarrow 0, \pm 1 \\ n_2 \rightarrow 0, 0 \end{array} \right\} \left\{ (D) \right. \\ \left. \begin{array}{l} n_1 \rightarrow 0, 0 \\ n_2 \rightarrow 0, \pm 1 \end{array} \right\} \left\{ (E) \begin{array}{l} n_1 \rightarrow 0, +1 \\ n_2 \rightarrow 0, -1 \end{array} \right\} \left\{ (F) \begin{array}{l} n_1 \rightarrow 0, -1 \\ n_2 \rightarrow 0, +1 \end{array} \right\} \left\{ (G) \right.$$

D.w.z. met $n_1 \rightarrow 0, 0$ is bedoeld, dat bij overgang $0 \rightarrow n_1$, m_1 niet verandert (dus $= 0$ blijft) etc. We kunnen verder $\vec{\varepsilon}$ als z richting (\vec{k}) kiezen. De termen van klasse A geven geen bijdrage, aangezien bij deze, beide vectoren $\vec{g}_{1on_1}, \vec{g}_{2n_2} = \vec{k}$ worden. Evenzoo geven de termen van klasse B en C geen bijdrage, daar voor deze genoemde vectoren ook gelijk worden, nl. $\vec{g}_{1on_1} = \vec{g}_{2on_2} = \vec{i} \pm \vec{j}$. Bij D resp. E valt \vec{g}_{2on_2} resp. \vec{g}_{1on_1} in z richting, en zijn \vec{g}_{1on_1} resp. \vec{g}_{2on_2} loodrecht op de z richting, zoodat voor deze termgroepen

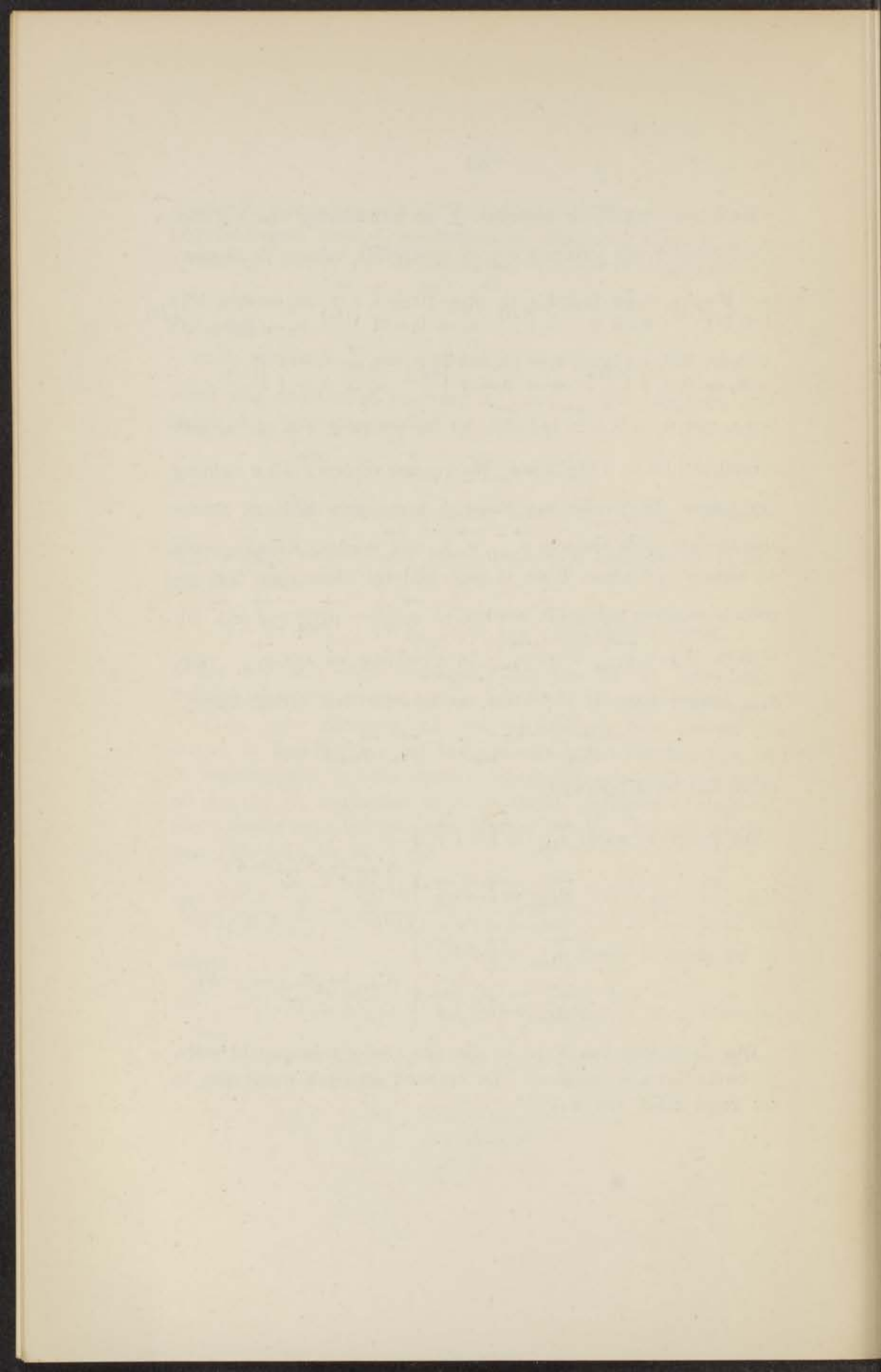
$$\left\{ -3 (\vec{\varepsilon} \vec{g}_{1n_1o}) (\vec{\varepsilon} \vec{g}_{2n_2o}) + (\vec{g}_{1n_1o} \vec{g}_{2n_2o}) \right\} = 0$$

en ze dus niets bijdragen.

$$\text{Bij groep F wordt } \left. \begin{array}{l} \vec{g}_{1on_1} = \vec{i} + i \vec{j} \\ \vec{g}_{2on_2} = \vec{i} - i \vec{j} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} S'_{n_1o} = S'_{n_2o} = 4i \end{array} \right.$$

$$\text{en bij groep G wordt } \left. \begin{array}{l} \vec{g}_{1on_1} = \vec{i} - i \vec{j} \\ \vec{g}_{2on_2} = \vec{i} + i \vec{j} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} S'_{n_1o} = S'_{n_2o} = -4i \end{array} \right.$$

Dus de termen van F en G zijn aan elkaar tegengesteld gelijk en bovendien alle imaginair. De optische activiteit wordt dus in dit geval gelijk aan nul.



STELLINGEN.

ST. KATHARINE

STELLINGEN.

I.

De beschouwingen van MARCH in § 19 van zijn „Grundlagen der Quantenmechanik“, ter verduidelijking van het begrip „onbepaalde energietoestand“, zijn niet juist.

II.

De extreem-positivistische houding, waarvan sommige auteurs op het gebied der quantum-mechanica getuigen (zie bijv. MARCH's uitspraak wat betreft de realiteit van een deeltje tusschen twee waarnemingen in, bldz. 55 van boven geciteerd werk), kan niet consequent doorgevoerd worden, daar zonder een zekere mate van metaphysische onderstelling geen wetenschap mogelijk is.

III.

De gevolgtrekking die KUHN maakt in zijn verhandeling „Quantitative Verhältnisse und Beziehungen der natürlichen optischen Aktivität“ (zie Zeitschrift für physikalische Chemie, Abt. B, Bd. 4, Seite 20), op grond van form. 12', dat de storing tusschen twee gekoppelde lineaire oscillatoren grooter wordt naarmate de eigenfrequenties der oscillatoren dichter bij elkaar liggen, is onjuist, daar indien $\omega_1^{02} - \omega_2^{02}$, d.i. $k'_{11} - k'_{22}$ klein is, de benadering 12' geen zin meer heeft.

IV.

De mogelijkheid dat het menselijke bewustzijn in bepaalde passieve toestanden iets van niet natuurwetenschappelijk afleidbare toekomstige gebeurtenissen zou kunnen aanvoelen of in seherpere vorm gewaar zou kunnen worden, is niet uitgesloten en zelfs op grond van het thans bekende feitenmateriaal waarschijnlijk; een streng wetenschappelijk onderzoek, teneinde praktische zekerheid in deze kwestie te verkrijgen, is zeer wel uitvoerbaar.

V.

De uiteenzettingen van HEISENBERG, volgens welke de invoering van de onbepaaldheidsrelaties slechts gezien moet worden als een gevolg van onze eisch de verschijnselen in tijd en ruimte te beschrijven, en het causaliteitsprincipe door dezelve niet wordt aangetast, werpen een duidelijk licht op de technisch-bepaalde betekenis van deze relaties, en verdienen meer algemeene aandacht teneinde een ongeoorloofde uitbreiding hunner betekenis tegen te gaan.

VI.

Bij een meerfasen-inductiemotor doet zich het bezwaar voor, dat een gunstig rendement nauw aan de synchrone snelheid gebonden is. Men kan hieraan tegemoet komen door stator en rotor draaiend uit te voeren en elk dezer deelen mechanisch met de rotor van een gelijkstroombus te koppelen; door nu beide gelijkstroombus machines electrisch te verbinden en de eene als generator en de andere als motor te laten functionneeren, kan een tot één machine vereenigd aggregaat verkregen worden, waarbij een economische toerenregeling, zoowel bij positieve als negatieve belasting, mogelijk is.

VII.

Bij door turbines aangedreven schepen heeft men het nadeel, dat bij kleine vaartsnelheid het rendement van de turbine ongunstig wordt. Om dit bezwaar te ondervangen heeft men in verschillende gevallen turbo-electrische aandrijving toegepast, waarbij de schroefas door een electromotor gedreven wordt. Hierbij wordt echter het totale vermogen van de turbine eerst in electrisch vermogen omgezet en daarna weer in de motor omgevormd tot mechanisch vermogen alvorens als nuttige arbeid aan de schroefas afgegeven te worden, terwijl dit bij gewone turbo-aandrijving direct geschiedt. Men kan de voordeelen van beide systemen vereenigen door loopschoepen en leidschoepen-systeem van de turbine draaiend uit te voeren, en elk dezer systemen mechanisch met een electrische machine te

koppelen, welke laatste weder electrisch verbonden zijn. Hetzelfde doel bereikt men, door bij een der electrische machines stator en rotor roteerend uit te voeren, waarbij dan beide electrische machines mechanisch gekoppeld worden en de eerste door de turbine (die nu normaal kan worden uitgevoerd) wordt aangedreven.

VIII.

Van een natuurwetenschappelijke theorie kan men slechts doelmatigheid verlangen; de vraag naar haar waarheid overschrijdt in zekere zin de grenzen der natuurwetenschap.

