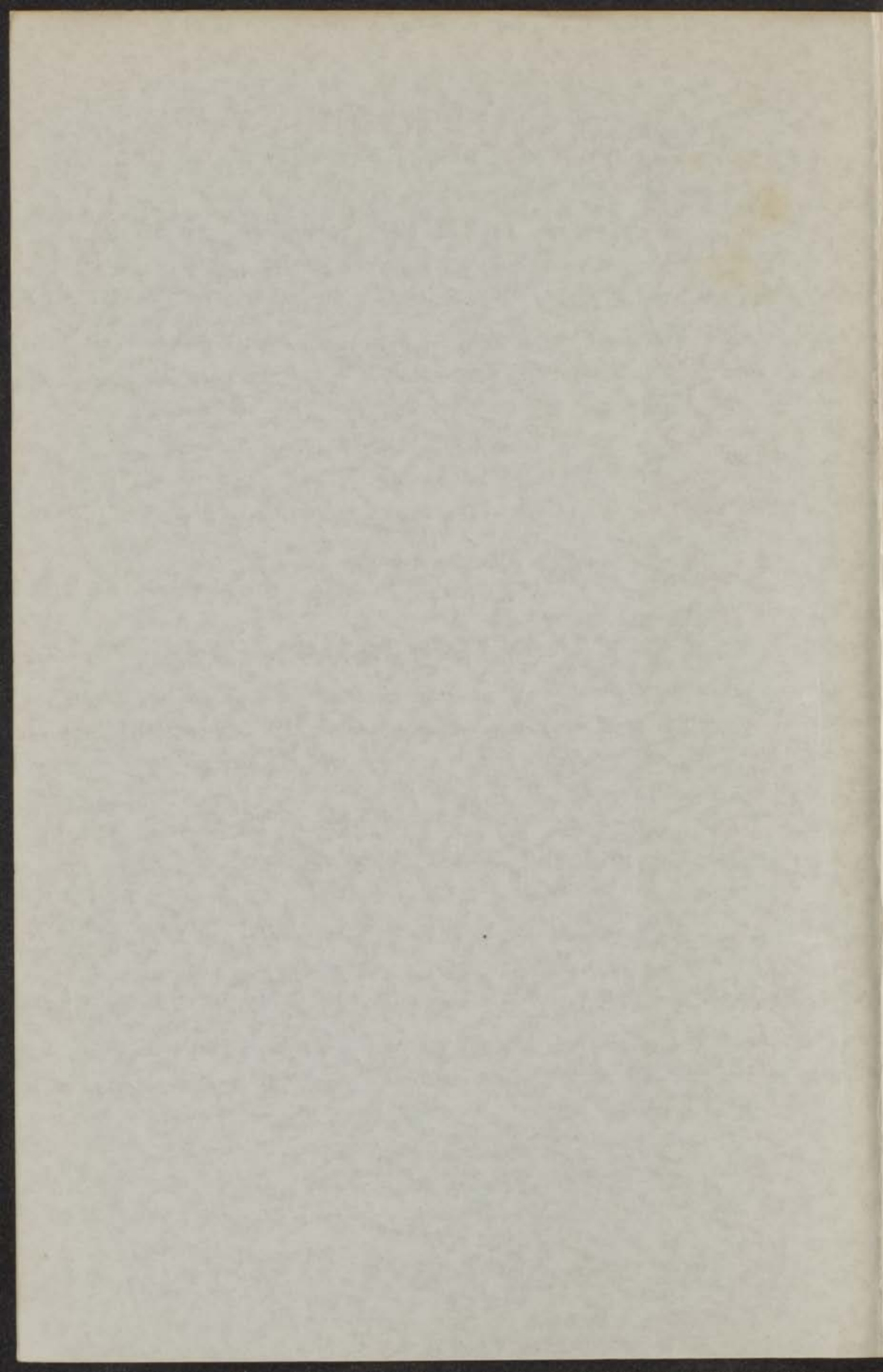


OPTISCHE ROTATIE EN
MOLECUULSTRUCTUUR

H. LOOYENGA

11





OPTISCHE ROTATIE EN MOLECUULSTRUCTUUR

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
DR A. E. VAN ARKEL, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

PUBLIEK TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 5 OCTOBER 1955
TE 15 UUR

DOOR

HANS LOOYENGA

GEBOREN TE WASSENAAR IN 1924



MOLECULAIR-STRUCTUUR
VAN DE ROTATIE-EN

INHOUDSOPGAVE
DE VERBODEN VAN DE ROTATIE-EN
MOLECULAIR-STRUCTUUR
VAN DE ROTATIE-EN
MOLECULAIR-STRUCTUUR

Promotor: Prof. Dr L.J.Oosterhoff



*Aan mijn ouders
Aan mijn vrouw*

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Na mijn eindexamen H.B.S. B in 1942 aan het Rijnlands Lyceum te Wassenaar was ik gedurende de oorlog werkzaam bij de N.V. Philips Gloeilampenfabrieken.

Februari 1946 begon ik met mijn scheikundestudie aan de Rijksuniversiteit Leiden. Het candidaatsexamen letter F legde ik af in Maart 1948.

In Juli 1950 werd ik assistent bij de afdeling Theoretische Organische Chemie van het Organisch Chemisch Laboratorium (hoogleraar: Dr L.J.Oosterhoff). In Juli 1951 legde ik het doctoraal examen af; hoofdrichting fysieke chemie, bijvak theoretische natuurkunde (hoogleraren resp. Dr C.J.F.Böttcher en Dr H.A.Kramers).

Daarna bewerkte ik mijn promotie-onderwerp onder leiding van de hoogleraar Dr L.J.Oosterhoff. Gedurende 9 maanden ontving ik een stipendium van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (Commissie ter bevordering van het wetenschappelijk-chemisch onderzoek door jonge Nederlandse chemici).

In Juni 1953 werd ik hoofdassistent bij de afdeling Theoretische Organische Chemie.

INHOUD

Inleiding en samenvatting	1
Hoofdstuk I. Historisch overzicht	3
Hoofdstuk II. De invloed van de omgeving	6
Hoofdstuk III. De Maxwelltheorie en de optische draaiing	9
Hoofdstuk IV. De klassieke theorie van de optische rotatie	12
Hoofdstuk V. De berekening van de gyratieconstante γ	17
Hoofdstuk VI. De quantummechanische formule voor de optische activiteit	22
Hoofdstuk VII. De benadering van Kirkwood	24
Hoofdstuk VIII. Numerieke berekeningen	31
Summary	40
Literatuur	42

1	Introduction	1
2	Chapter I	1
3	Chapter II	1
4	Chapter III	1
5	Chapter IV	1
6	Chapter V	1
7	Chapter VI	1
8	Chapter VII	1
9	Chapter VIII	1
10	Chapter IX	1
11	Chapter X	1
12	Chapter XI	1
13	Chapter XII	1
14	Chapter XIII	1
15	Chapter XIV	1
16	Chapter XV	1
17	Chapter XVI	1
18	Chapter XVII	1
19	Chapter XVIII	1
20	Chapter XIX	1
21	Chapter XX	1
22	Chapter XXI	1
23	Chapter XXII	1
24	Chapter XXIII	1
25	Chapter XXIV	1
26	Chapter XXV	1
27	Chapter XXVI	1
28	Chapter XXVII	1
29	Chapter XXVIII	1
30	Chapter XXIX	1
31	Chapter XXX	1
32	Chapter XXXI	1
33	Chapter XXXII	1
34	Chapter XXXIII	1
35	Chapter XXXIV	1
36	Chapter XXXV	1
37	Chapter XXXVI	1
38	Chapter XXXVII	1
39	Chapter XXXVIII	1
40	Chapter XXXIX	1
41	Chapter XL	1
42	Chapter XLI	1
43	Chapter XLII	1
44	Chapter XLIII	1
45	Chapter XLIV	1
46	Chapter XLV	1
47	Chapter XLVI	1
48	Chapter XLVII	1
49	Chapter XLVIII	1
50	Chapter XLIX	1
51	Chapter L	1
52	Chapter LI	1
53	Chapter LII	1
54	Chapter LIII	1
55	Chapter LIV	1
56	Chapter LV	1
57	Chapter LVI	1
58	Chapter LVII	1
59	Chapter LVIII	1
60	Chapter LIX	1
61	Chapter LX	1
62	Chapter LXI	1
63	Chapter LXII	1
64	Chapter LXIII	1
65	Chapter LXIV	1
66	Chapter LXV	1
67	Chapter LXVI	1
68	Chapter LXVII	1
69	Chapter LXVIII	1
70	Chapter LXIX	1
71	Chapter LXX	1
72	Chapter LXXI	1
73	Chapter LXXII	1
74	Chapter LXXIII	1
75	Chapter LXXIV	1
76	Chapter LXXV	1
77	Chapter LXXVI	1
78	Chapter LXXVII	1
79	Chapter LXXVIII	1
80	Chapter LXXIX	1
81	Chapter LXXX	1
82	Chapter LXXXI	1
83	Chapter LXXXII	1
84	Chapter LXXXIII	1
85	Chapter LXXXIV	1
86	Chapter LXXXV	1
87	Chapter LXXXVI	1
88	Chapter LXXXVII	1
89	Chapter LXXXVIII	1
90	Chapter LXXXIX	1
91	Chapter LXXXX	1
92	Chapter LXXXXI	1
93	Chapter LXXXXII	1
94	Chapter LXXXXIII	1
95	Chapter LXXXXIV	1
96	Chapter LXXXXV	1
97	Chapter LXXXXVI	1
98	Chapter LXXXXVII	1
99	Chapter LXXXXVIII	1
100	Chapter LXXXXIX	1
101	Chapter LXXXXX	1

INLEIDING EN SAMENVATTING

Het doel van dit proefschrift is, een bijdrage te leveren tot het bruikbaar maken van het draaiingsvermogen als informatiebron voor de molecuulstructuur.

Eerst wordt een korte en kwalitatieve beschouwing over de verschillende milieufactoren gegeven.

Daarna worden in hoofdstuk III in het kader van de Maxwelltheorie de materiaalvergelijkingen van optisch actieve media besproken. In deze media kan zich alleen een rechts- en een links-circulaire lichtgolf voortplanten.

Via de materiaalvergelijkingen komen we op de moleculaire grootheden, die de constanten in deze vergelijkingen bepalen.

In de hoofdstukken IV en V worden voor een bepaald molecuulmodel formules voor de optische activiteit afgeleid. We denken ons het molecuul opgebouwd uit een aantal anisotroop polariseerbare eenheden. Ook hogere orde effecten worden in rekening gebracht. Het blijkt, dat zij meestal te verwaarlozen zijn.

Na een bespreking van de strenge, maar moeilijk te hanteren quantummechanische formule wordt de Kirkwood-benadering van deze formule besproken. Kirkwood verdeelt het molecuul in een aantal gescheiden atoomgroepen en beschouwt alleen dipoolinteracties tussen deze groepen. Het resultaat is de klassieke formule voor de wisselwerking tussen anisotrope polariseerbaarheden uit hoofdstuk V. In dit proefschrift wordt de afleiding van Kirkwood op een meer overzichtelijke wijze herhaald.

Belangrijk is ook het verband tussen het door Kirkwood- en het door Eyring c.s. beschouwde rotatie-effect. Uit de afleiding van Kirkwood blijkt, dat deze twee effecten additief zijn. Eyring beschouwt een door asymmetrische inductie der omgeving optisch actief geworden overgang in een bepaalde groep. Dit effect wordt ten onrechte door Kirkwood verwaarloosd.

In het laatste hoofdstuk worden enkele toepassingen besproken. Alle berekeningen over flexibele moleculen hebben vanwege het invoeren van extra parameters voor de toetsing der theorie nog weinig zin. Daarom worden de vele in de literatuur voorkomende berekeningen over butanol (2) buiten beschouwing gelaten. Er zijn twee berekeningen die wel betekenis hebben voor de theorie. De eerste is van Kirkwood c.s. over trans-buteenoxyde en de tweede van Eyring c.s. over 3-methylcyclopentanon.

Kirkwood c.s. concluderen, dat de Fischerconventie de juiste is. Een nadere beschouwing van hun berekeningen doet echter twijfel rijzen aan de juistheid van hun conclusie, want zij maken zowel omtrent de geometrie van trans-buteenoxyde als omtrent de polariseerbaarheid van de methylgroep veronderstellingen, die hoogstwaarschijnlijk onjuist zijn.

Door het invoeren van beter gefundeerde veronderstellingen en

toepassing van de methode van Kirkwood c.s. op een groter feiten-
materiaal wordt in dit proefschrift aangetoond:

1. Dat de quantitative overeenstemming tussen gemeten en bere-
kende draaiing zo goed is, dat men mag veronderstellen, dat de
door Kirkwood c.s. verwaarloosde - althans voor de hier beschouw-
de moleculen - effecten inderdaad geen merkbare bijdragen leve-
ren.

2. Dat de Fischerconventie juist is.

Bij 3-methylcyclopentanon is door Kauzmann c.s. reeds het
Eyring-effect berekend. Het blijkt, dat het Kirkwood-effect onge-
veer even groot en van hetzelfde teken is.

Hoofdstuk I

HISTORISCH OVERZICHT ²⁶⁾²²⁾

De astronoom Arago ontdekte in 1811, dat kwarts het polarisatievlak van het licht kan draaien. Men had echter toen nog niet voldoende inzicht in de aard van het licht, om dit verschijnsel als zodanig te interpreteren. De huidige opvatting van het licht als een transversale trilling (dus met mogelijkheid van polarisatie) is van Fresnel (1821) afkomstig.

Biot heeft het door Arago ontdekte verschijnsel diepgaander bestudeerd, zowel aan kwarts en enkele andere vaste stoffen als aan vloeistoffen en oplossingen (1812-1852). Hij voerde het vandaag nog gebruikte begrip *specifiek draaiingsvermogen* in:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld} \quad (1)$$

l = lengte van de buis in decimeters, d = dichtheid.

α = de gemeten draaiing van het polarisatievlak in graden. We nemen het teken positief, als de draaiing, gezien tegen de lichtstraal in, met de wijzer van de klok meegaat.

Ook ontdekte Biot de afhankelijkheid van de draaiing van de golflengte van het gebruikte licht:

$$\alpha = \frac{\text{constante}}{\lambda^2} \quad (2)$$

Voor kwarts en een groot aantal vloeistoffen en oplossingen bleek dit op te gaan, alleen wijnsteenzuuroplossingen bleken niet aan deze regel te voldoen. Verder vond hij, dat voor een oplossing van een optisch actieve stof in een inactief oplosmiddel de uitdrukking

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ldc} \quad (3)$$

waarbij c de gewichtsfractie optisch actieve stof is, ongeveer constant is.

De gevonden waarde van $[\alpha]$ bleek over het algemeen nog in geringe mate van de concentratie en het gebruikte oplosmiddel af te hangen. Later werden er optisch actieve stoffen ontdekt, waarbij de constantheid van $[\alpha]$ illusoir wordt. Er zijn zelfs stoffen, die in verschillende oplosmiddelen een verschillend teken voor $[\alpha]$ hebben ¹³⁾.

Van kwarts was reeds bekend, dat er twee soorten bestaan met hetzelfde specifieke draaiingsvermogen, maar van verschillend te-

ken. Pasteur toonde aan, dat dit niet alleen bij kwarts het geval is. Hij slaagde erin, de toen nog onbekende optische antipode van het in de natuur voorkomende d-wijnsteenzuur te maken. Het is nu een vaststaand feit, dat naast iedere optisch actieve verbinding een antipode bestaanbaar is. Ze hebben beide hetzelfde smeltpunt, kookpunt, enz. maar t.o.v. elkaar gedragen zij zich als twee verschillende stoffen. Het smeltpunt van een mengsel is b.v. lager dan van een zuivere component. Ook in hun gedrag t.o.v. andere optisch actieve stoffen zijn ze verschillend. Synthetiseert men een dergelijke verbinding uit optisch inactieve materialen, dan ontstaat precies 50% van elke vorm (*racemaat*). Ze hebben precies dezelfde kans om gevormd te worden. Worden er echter optisch actieve katalysatoren bij de bereiding gebruikt, dan kan er een paar procent extra van een der twee vormen ontstaan. Bij kristallisatie kan onder bijzondere omstandigheden slechts één component van een racemaat uitkristalliseren ¹²⁾.

Een beter inzicht in de aard van de optische activiteit werd verkregen na de intrede van het tetraëdrische model van het koolstofatoom volgens Le Bel en van 't Hoff. De moleculen van twee optische isomeren bleken elkaars spiegelbeeld te zijn. Werner bouwde op het tetraëdrische model voort en ontdekte, dat ook bij metaalcomplexen ruimtelijke structuren optreden. Ook bij deze verbindingen moest dus optische activiteit verwacht worden. Dit werd ook gevonden en een groot aantal optisch actieve metaalcomplexen is sindsdien bereid. Vaak wordt de zetel van de optische activiteit in een koolstofatoom met vier verschillende substituenten gezocht. Dit is vaak wél, maar niet altijd juist. Een molecuul zonder symmetrie is optisch actief. Bekende voorbeelden zijn mesowijnsteenzuur met twee koolstofatomen, die vier verschillende substituenten dragen, en dat toch inactief is, en anderzijds actieve allyleenderivaten, die niet zo'n koolstofatoom bevatten. Deze beschouwingen laten zien, dat men de optische activiteit niet slechts kan beschouwen als een phaenomenologische eigenschap der materie, maar dikwijls kan verklaren uit de structuur van de afzonderlijke moleculen.

In verband hiermee is het practischer, niet te spreken van een specifiek draaiingsvermogen, maar van een *moleculair draaiingsvermogen* [M], gedefinieerd door:

$$[M] = \frac{M}{100} [\alpha] \quad (4)$$

M = moleculair gewicht.

Deze nieuwe grootheid kunnen we beschouwen als een maat voor het draaiingsvermogen van het molecuul.

Sindsdien heeft het aan pogingen tot berekening van de optische activiteit niet ontbroken. Guye ¹⁰⁾²⁵⁾ (1890) en Crum Brown ⁸⁾²⁵⁾ (1890) trachtten te werken met een empirische formule:

$$[M] \sim \frac{(m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_1 - m_4)(m_2 - m_3)(m_2 - m_4)(m_3 - m_4)}{(m_1 + m_2 + m_3 + m_4)^6}$$

waarbij de m_i het beste de „optische gewichten” van de 4 substituenten aan een C-atoom genoemd kunnen worden. Bij toepassing op een asymmetrisch C-atoom blijkt deze formule kwalitatief op te gaan. Verwisseling van b.v. m_1 en m_2 doet inderdaad het teken omkeren; zijn er twee m 's aan elkaar gelijk, dan is $[M]$ nul. Quantitatieve resultaten kunnen echter met deze formule niet bereikt worden.

Anderen hebben gebruik gemaakt van de electronentheorie. De eerste was Drude ²⁶⁾ met zijn spiraaloscillatoren (1896). Hij nam aan, dat de electronen zich alleen op een spiraal kunnen bewegen en elastisch aan een evenwichtsstand gebonden zijn. 37 jaar later toonde Kuhn aan, dat Drude een ongeoorloofde verwaarlozing had begaan; neemt men deze term toch mee, dan wordt de optische activiteit nul ²⁰⁾. De afleidingen zowel van Drude als van Kuhn zijn echter niet juist. De quantitative berekening der optische activiteit van het Drude-model is uiterst ingewikkeld en door geen van beiden uitgevoerd. Met kwalitatieve beschouwingen kan men inzien, dat het Drude-model wel degelijk optisch actief is. Ook is het zeer moeilijk, deze spiraaloscillatoren in verband te brengen met de molecuuleigenschappen.

Oseen (1915) en Born (1918) werkten met gekoppelde isotrope oscillatoren. Nauw verwant hieraan zijn de beschouwingen van Gray, de Malleman en Boys ²⁶⁾. Zij namen als molecuulmodel vier of meer polariseerbare bollen met electrostatische wisselwerking. Boys heeft hiermee een berekening aan butanol-2 uitgevoerd en vond een redelijke waarde: $[\alpha] \approx 10^0$. Een nauwkeurigere berekening leverde echter $0,1^0$ op ¹⁶⁾. Hun formule is zeer gevoelig op kleine fouten in de afstanden. Kuhn ²¹⁾ werkte met twee lineaire oscillatoren; de koppeling werd echter niet expliciet uitgewerkt. Wel trachtte hij, ook het circulair dichroïsme in de theorie te betrekken.

De latere quantummechanische theorieën vertonen nauwe verwantschap met de hier genoemde beschouwingen, gegrond op de klassieke electronentheorie. De beschouwingen van Drude vindt men terug in de één-electron theorie van Condon-Eyring c.s. Door Kirkwood werd aangetoond, dat de strenge quantummechanische formules in eerste benadering equivalent zijn met de formules, die gelden voor een molecuulmodel, bestaande uit door electrostatische krachten gekoppelde anisotroop polariseerbare eenheden.

H o o f d s t u k I I

D E I N V L O E D V A N D E O M G E V I N G ²⁶⁾¹⁵⁾

Over het algemeen is, zoals we reeds zagen in hoofdstuk I, $[\alpha]$ tamelijk onafhankelijk van concentratie en oplosmiddel. Toch is het goed, ook hier nog wat aandacht aan te geven.

We kunnen vijf soorten milieu-effecten onderscheiden:

A. Er zijn twee effecten, waarbij we de omgeving van het molecuul als een continuum mogen opvatten:

1e. *De invloed van de brekingsindex.*

Evenals bij beschouwingen over de polarisatie mogen we niet aannemen, dat de gewone veldsterkte van het electromagnetische lichtveld in de berekeningen opgenomen moet worden; we moeten hier met het inwendige veld rekenen.

De meeste auteurs gebruiken hier de formule van Lorentz, maar bij geen enkele stof is het tot nu toe gelukt, experimenteel een bepaalde formule als de beste aan te wijzen. Rule en Chambers hebben de optisch actieve koolwaterstof *pinaan* in een groot aantal oplosmiddelen gemeten ³⁵⁾. Deze alicyclische koolwaterstof zonder draaibare groepen heeft het voordeel, dat de kans op andere milieueffecten zeer gering is. Toch werd geen regelmatig verloop van $[\alpha] = f(n)$ gevonden. Zelfs hier bleken specifieke oplosmideleffecten een rol te spelen. Het gemiddelde verloop hield het midden tussen $f(n) \sim (n^2 + 2)$ en $f(n) \sim (n^2 + 2)^2$.

Zien we echter af van de andere effecten, dan kunnen we het resulterend draaiingsvermogen opvatten als een functie van de brekingsindex maal een functie van grootheden, die betrekking hebben op het beschouwde molecuul.

We dienen er echter rekening mee te houden, dat we hier niet met de effectieve veldsterkte zelf dienen te werken, maar met de effectieve variatie van de veldsterkte binnen het molecuul, zoals in hoofdstuk IV zal blijken. In de lijn van de theorie van Lorentz ligt dan nog steeds de factor $\frac{1}{3}(n^2 + 2)$. Maken we echter gebruik van de holteveldtheorie van Onsager-Böttcher ²⁾, dan blijkt, dat we waarschijnlijk een andere brekingsindexfunctie moeten nemen. Het holteveld tot in de eerste macht van $\frac{r}{\lambda}$ (van de orde van grootte 0,002) wordt gegeven door ³⁶⁾:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \left\{ \frac{3n^2}{2n^2+1} \mathbf{i} + i n^2 \frac{2\pi}{\lambda_0} \left(\frac{4n^2+1}{3n^2+2} iz - \frac{n^2-1}{3n^2+2} kx \right) \right\}$$

Indien de primaire golf tot in de eerste macht van $\frac{r}{\lambda}$ is:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \left\{ \mathbf{i} + in^2 \frac{2\pi}{\lambda_0} iz \right\}$$

De primaire golf is dus lineair gepolariseerd in het xz vlak en plant zich evenwijdig aan de z-as voort. De moeilijkheden bij de toepassing van dit holteveld zijn echter zeer groot. De molecuul-delen, die door hun onderlinge wisselwerking de optische activiteit veroorzaken, zitten over het algemeen niet in het centrum, maar aan de buitenkant; dit geeft binnen het kader van de Onsager-Böttcher theorie grote moeilijkheden. Verder moeten we bij de bovengenoemde onderlinge wisselwerking ook de omgeving er bij betrekken. Ook dit maakt de berekening zeer gecompliceerd.

Over het algemeen is bij lichtfrequenties de behoefte aan holteveldbeschouwingen niet groot. De nauwkeurigheid is nauwelijks groter en de theoretische achtergrond van de Lorentzformule is eenvoudiger. Zij is ook exact het gemiddelde inwendige veld in de gehele vloeistof ²⁾ en dus misschien een goede benadering van het effectieve veld ter plaatse van die gedeelten van het molecuul, die voor het optisch draaiingsvermogen bepalend zijn. Uit het feit, dat noch empirisch, noch theoretisch een bevredigende formule voor de afhankelijkheid met de brekingsindex gegeven kan worden, blijkt dat we hier pas een betere beschouwing kunnen geven na een nadere bestudering der andere effecten.

2e. *De invloed van het dipoolmoment van het optisch actieve molecuul.*

Bij moleculen met een dipoolmoment, opgelost in een oplosmiddel met een grote Kerr constante, moeten we ten gevolge van de op kleine afstanden vaak sterke dipoolvelden een anisotropie van het medium rondom het optisch actieve molecuul verwachten, die ook een bijdrage tot de draaiing kan opleveren.

B. Voorts zijn er nog 2 effecten, waarbij we de bouw van de oplosmiddelmoleculen in rekening moeten brengen.

3e. *De vorming van een complex met het oplosmiddel.*

Dat complex zal over het algemeen een totaal andere $[\alpha]$ hebben dan de oorspronkelijke stof. De ervaring leert, dat kleine veranderingen in structuur vaak al een zeer grote variatie in $[\alpha]$ teweeg brengen. We beschouwen een optisch actieve stof A met een $[\alpha]_A = a$, opgelost in een oplosmiddel M; voor het complex MA nemen we b.v. $[\alpha]_{MA} = 3a$. Is er nu 5% van A als MA aanwezig, dan zal de gemeten waarde van $[\alpha]_A$ al 10% te hoog zijn.

4e. *De invloed van de omgeving op de draaibaarheid van verschillende groepen.*

Een molecuul met draaibare groepen heeft voor iedere mogelijke configuratie een bepaalde kans zich daarin te bevinden. We kunnen dus binnen het kader van onze beschouwingen zeggen, dat van iedere configuratie een bepaald percentage aanwezig is. Over het algemeen verschillen die configuraties zeer sterk in draaiingsvermogen. Oefent dus een oplosmiddel invloed uit op die percentages, dan zal dat een relatief grote invloed op de gevonden waarde van $[\alpha]$ hebben. Hebben we b.v. een optisch actief molecuul met

lange paraffineketens, dan zullen die ketens bij oplossing in hexaan veel meer gestrekt zijn dan in water. De anisotropie van zo'n keten is dus in water groter dan in hexaan.

C. Tenslotte is er nog:

5e. *De invloed van de temperatuur.*

Deze hangt vooral met de effecten 3 en 4 samen. Het evenwicht $M + A \rightleftharpoons MA$ zal bij verhoging van de temperatuur naar de linker-kant verschuiven. Bij draaibare groepen zullen de verschillen der percentages van de isomeren kleiner worden.

H o o f d s t u k I I I

D E M A X W E L L T H E O R I E E N D E O P T I S C H E D R A A I N G

De optische eigenschappen van een gewoon medium kunnen worden afgeleid uit de Maxwellvergelijkingen. Zij luiden wegens het ontbreken van ladingen en stromen:

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = \operatorname{div} \mathbf{D} = 0 \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}} \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}} \quad (5a)$$

Hierbij komen dan nog de materiaalvergelijkingen

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (5b)$$

Met behulp van bovenstaande vergelijkingen zijn we nu in staat, een verband te leggen tussen het product $\epsilon\mu$ en de voortplantings-snelheid $\frac{c}{n}$ in het medium.

We beschouwen daartoe een vlakke lichtgolf, voortlopend in de richting van de z-as. Voor \mathbf{H} en \mathbf{E} kunnen we dus schrijven:

$$\mathbf{H} = \operatorname{Re} \mathbf{H}_0 e^{i\omega(t - \frac{n}{c}z)} \quad \mathbf{E} = \operatorname{Re} \mathbf{E}_0 e^{i\omega(t - \frac{n}{c}z)} \quad (6)$$

De constante vectoren \mathbf{H}_0 en \mathbf{E}_0 kunnen complex zijn.

De relaties (5) krijgen nu de volgende vorm:

$$\begin{aligned} + nH_y &= D_x = \epsilon E_x & - nE_y &= B_x = \mu H_x \\ - nH_x &= D_y = \epsilon E_y & + nE_x &= B_y = \mu H_y \end{aligned} \quad (7)$$

Daar $\operatorname{div} \mathbf{E} = \operatorname{div} \mathbf{H} = 0$, moeten alle z-componenten nul zijn; de lichtgolven zijn zuiver transversaal. Na enig omwerken vinden we:

$$n^2 E_x = \epsilon \mu E_x \quad n^2 E_y = \epsilon \mu E_y \quad (8)$$

Hieruit volgt, dat $n^2 = \epsilon\mu$ en bovendien blijkt, dat E_x en E_y onafhankelijk van elkaar zijn. Een belangrijke consequentie hiervan is, dat we in gewone media zowel lineair als circulair als elliptisch gepolariseerde lichtgolven kunnen krijgen.

In optisch actieve media luiden de materiaalvergelijkingen³⁴⁾:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} - g \dot{\mathbf{H}} \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} + g \dot{\mathbf{E}} \quad (9)$$

Dat men met deze materiaalvergelijkingen inderdaad de optische activiteit kan beschrijven, zal uit de volgende afleiding duide-

lijk worden. Bovendien blijkt dan, op welke wijze de factor g de optische activiteit van het medium bepaalt. In de volgende hoofdstukken wordt afgeleid, hoe g evenals ϵ samenhangt met een molecuulconstante en het aantal moleculen per volume-eenheid.

Vele auteurs geven (9) in een andere vorm; hun vergelijkingen bevatten ook de voortplantingsrichting s ; (9) is echter algemener en doet ook beter het onderscheid uitkomen met het Faraday-effect, waar we met andere formules moeten werken. Hier is de gevonden draaiing afhankelijk van de hoek, die s met het magneetveld maakt.

We veronderstellen nu weer een oplossing van het type (6). Substitutie in de Maxwell vergelijkingen levert weer:

$$\begin{aligned} + nH_y &= D_x & - nE_y &= B_x \\ - nH_x &= D_y & + nE_x &= B_y \end{aligned}$$

De materiaalvergelijkingen worden echter

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon E_x - ig\omega H_x & B_x &= \mu H_x + ig\omega E_x \\ D_y &= \epsilon E_y - ig\omega H_y & B_y &= \mu H_y + ig\omega E_y \end{aligned} \quad (10)$$

Na eliminatie houden we twee vergelijkingen in E_x en E_y over:

$$\begin{aligned} (n^2 - \epsilon\mu + g^2\omega^2)E_x - 2 \operatorname{ing}\omega E_y &= 0 \\ 2 \operatorname{ing}\omega E_x + (n^2 - \epsilon\mu + g^2\omega^2)E_y &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

We hebben hier dus 2 homogene vergelijkingen in E_x en E_y , die alleen een zinvolle oplossing hebben als

$$\begin{vmatrix} n^2 - \epsilon\mu + g^2\omega^2 & - 2 \operatorname{ing}\omega \\ 2 \operatorname{ing}\omega & n^2 - \epsilon\mu + g^2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

hieruit volgt:

$$n_{\pm} = \sqrt{\epsilon\mu} \pm g\omega$$

We vinden dus 2 brekingsindices n_+ en n_- . Noemen we $\sqrt{\epsilon\mu} = n$, dan vinden we:

$$n_+ = n + g\omega \quad n_- = n - g\omega \quad (13)$$

Bij n_+ hoort de betrekking

$$E_y = -iE_x \quad (14)$$

en bij n_- hoort

$$E_y = +iE_x$$

We kunnen dus E_x en E_y niet meer onafhankelijk kiezen. Noemen we

we nu de eenheidsvectoren langs de x- en y-as resp. s_1 en s_2 , dan is dus nu E als functie van t bij $z = 0$:

$$\begin{aligned} E_+ &= s_1 E_0 \cos \omega t - s_2 E_0 \sin \omega t && \text{voor } n_+ \\ E_- &= s_1 E_0 \cos \omega t + s_2 E_0 \sin \omega t && \text{voor } n_- \end{aligned} \quad (15)$$

De absolute waarden van E_+ en E_- blijven dus onveranderd. Tegen de voortplantingsrichting der straal in gezien draait de eerste met de wijzers van de klok mee en de tweede er juist tegenin. Deze links- resp. rechtscirculaire lichtgolven zijn dus de enige die in overeenstemming met de Maxwellvergelijkingen en materiaalvergelijkingen zijn. Lineaire en elliptisch gepolariseerde lichtgolven zijn in een optisch actief milieu onbestaanbaar.

Veronderstellen we nu, dat langs de z-as een lineair gepolariseerde lichtgolf op een laag optisch actieve stof valt. Bij het punt van intrede ($z = 0$) geldt dus voor E :

$$E = s_1 E_0 \cos \omega t$$

Deze lichtgolf kan zich echter niet voortplanten, daar er alleen een rechts- en een linkscirculaire golf mogelijk is. We kunnen echter de lineair gepolariseerde lichtgolf uit een rechts- en een linkscirculaire golf opgebouwd denken: $E = \frac{1}{2}(E_+ + E_-)$. Deze twee trillingen planten zich nu ieder met hun eigen brekingsindex voort. Na een afstand z afgelegd te hebben geldt nu voor de veldsterkte:

$$\begin{aligned} E_+ &= \operatorname{Re}(s_1 - i s_2) E_0 e^{i\omega(t - \frac{n_+}{c}z)} \\ E_- &= \operatorname{Re}(s_1 + i s_2) E_0 e^{i\omega(t - \frac{n_-}{c}z)} \\ E &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} E_0 e^{i\omega(t - \frac{nZ}{c})} \left\{ 2 s_1 \cos \frac{g\omega^2 z}{c} - 2 s_2 \sin \frac{g\omega^2 z}{c} \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

Over deze afstand z is dus het polarisatievlak een hoek $\frac{1}{c} g\omega^2 z$ met de wijzers van de klok meegedraaid, gezien tegen de lichtstraal in. De draaiing in radialen per cm is dus

$$\varphi = \frac{g\omega^2}{c} \quad (17)$$

In graden per dm wordt dit:

$$\varphi = \frac{3600}{2\pi} \frac{\omega^2}{c} g \quad (18)$$

Het verschil tussen n_+ en n_- is zeer gering. Bij een draaiing van 40° per dm is $n_+ - n_-$ ongeveer $2 \cdot 10^{-6}$. Slechts bij zeer hoge $[\alpha]$ zal dit verschil dus meetbaar zijn. Dit is van belang bij alle theoretische beschouwingen. Alleen eerste orde effecten hoeven in rekening gebracht te worden.

H o o f d s t u k I V

D E K L A S S I E K E T H E O R I E V A N D E O P T I S C H E R O T A T I E

Er zijn twee klassieke theorieën, zoals we reeds in hoofdstuk I zagen. De theorie van Drude is zowel wat berekeningen als wat aanpassing aan reële moleculen betreft zeer moeilijk en zal hier ook niet nader besproken worden. De theorie van de gekoppelde oscillatoren (die we als polariseerbaarheden kunnen opvatten) wordt in dit hoofdstuk besproken.

We gaan nu de factor g uitrekenen en nemen als molecuulmodel een aantal anisotroop polariseerbare eenheden. De hier gegeven afleiding lijkt veel op die van Born ³¹⁾ en Kooy ¹⁹⁾, maar wijkt er op sommige punten van af.

Uit het feit, dat evenals ϵ en μ ook g met de polarisatie \mathbf{P} en de magnetisatie \mathbf{M} van de materie samenhangt volgens de formules:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E} - g\dot{\mathbf{H}} \quad \text{en} \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} = \mu\mathbf{H} + g\dot{\mathbf{E}}$$

volgt, dat we ons eerst met de polarisatie en de magnetisatie van de moleculen moeten bezighouden.

De polarisatie, die in de k^e eenheid wordt veroorzaakt door het veld bij de l^e eenheid, is een lineaire functie van de veldsterkte in de l^e eenheid, symbolisch voorgesteld:

$$\mathbf{P}_k(l) = [A_{kl}] \mathbf{E}_l \tag{19}$$

\mathbf{E}_l is het primaire veld ter plaatse van de l^e eenheid. Dit houdt in, dat we de eenheden zo klein (eigenlijk puntvormig) beschouwen, dat het veld aldaar als constant mag worden genomen.

$[A_{kl}]$ is een tensor. Een tensor legt een verband tussen twee vectoren. Zo kunnen we b.v. $\mathbf{w} = (\mathbf{b}_1\mathbf{v})\mathbf{b}_2$ symbolisch schrijven als $\mathbf{w} = \mathbf{T}\mathbf{v}$, waarbij $\mathbf{T} \equiv (\mathbf{b}_1\dots)\mathbf{b}_2$. We kunnen een tensor altijd als een som van een symmetrische- en een anti-symmetrische tensor schrijven:

$$[A_{kl}] = [s_{kl}] + [a_{kl}] \tag{20}$$

Voor deze twee tensoren geldt:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} [s_{kl}] \mathbf{b}) &= + (\mathbf{b} [s_{kl}] \mathbf{a}) \\ (\mathbf{a} [a_{kl}] \mathbf{b}) &= - (\mathbf{b} [a_{kl}] \mathbf{a}) \end{aligned} \tag{21}$$

voor willekeurige vectoren \mathbf{a} en \mathbf{b} ³⁰). We kunnen aan $[A_{k1}]$ nog een getransponeerde tensor $[\tilde{A}_{k1}]$ toevoegen, waarvoor geldt:

$$[\tilde{A}_{k1}] = [s_{k1}] - [a_{k1}] \quad (22)$$

In de voor ons belangrijke gevallen geldt nu:

$$[\tilde{A}_{1k}] = [A_{k1}] \quad (23)$$

We kunnen later aan expliciete formules ons ervan overtuigen, dat deze betrekking inderdaad geldt. In een driedimensionale ruimte kunnen we het product van een antisymmetrische tensor met een vector schrijven als een vectorproduct:

$$[a_{k1}]\mathbf{v} = [a_{k1}\mathbf{v}] \quad (24)$$

We beschouwen nu het molecuul in een lichtveld; voor de primaire elektrische veldsterkte ter plaatse van eenheid k geldt:

$$\mathbf{E}_k = \text{Re } \overset{\circ}{\mathbf{E}} e^{i\omega t} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{r}_k \mathbf{s})} = \text{Re } \mathbf{E}_o e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{r}_k \mathbf{s})} \quad (25)$$

Hier is \mathbf{s} de voortplantingsrichting van de lichtgolf; $(\mathbf{s})^2 = 1$.

We nemen nu niet, zoals gebruikelijk bij berekeningen over de wisselwerking tussen licht en materie, de elektrische veldsterkte binnen het molecuul constant aan. In het algemeen is dit toelaatbaar, daar de golflengte van zichtbaar licht ongeveer 5000 Å is en de afmetingen van moleculen in de orde van grootte van 10 Å liggen. Het niet verwaarlozen van deze variatie is echter, zoals in het vervolg zal blijken, essentieel voor de berekening der optische activiteit. Wel mogen we (25) in een reeks ontwikkelen en na de tweede term afbreken. We nemen aan, dat we \mathbf{r}_k meten van een punt binnen het molecuul. We vinden dan:

$$\mathbf{E}_k = \text{Re } \mathbf{E}_o \left\{ 1 - \frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{r}_k \mathbf{s}) \right\} \quad (26)$$

Voor het totale geïnduceerde dipoolmoment kunnen we nu schrijven:

$$\mathbf{p} = \text{Re } \sum_{k1} [A_{k1}] \mathbf{E}_o \left\{ 1 - \frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}) \right\} \equiv \text{Re } \sum_{1k} [A_{1k}] \mathbf{E}_o \left\{ 1 - \frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{r}_k \mathbf{s}) \right\} \quad (27)$$

Met behulp van (20), (22), (23) en optellen kunnen we dit herleiden tot:

$$2\mathbf{p} = \sum_{k1} ([s_{k1}] \mathbf{E}_o \left\{ 2 - \frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{r}_k + \mathbf{r}_1, \mathbf{s}) \right\} + [a_{k1}] \mathbf{E}_o \frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_1, \mathbf{s})) \quad (28)$$

Met (24) en door invoering van een paar afkortingen kunnen we deze formule vereenvoudigen tot:

$$p = [\alpha] E_0 + i[\delta E_0] \quad (29)$$

$$\text{waarbij: } \delta = [\gamma] s = + \frac{\pi}{\lambda} \sum_{k1} a_{k1} (r_k - r_1, s) \quad (30)$$

Wanneer we nu middelen over alle oriëntaties van het molecuul in de ruimte, gaan de tensoren $[\alpha]$ en $[\gamma]$ in scalaire vermenigvuldigingsoperatoren α en γ over. Voor γ geldt dan:

$$\gamma = \frac{\pi}{3\lambda} \sum_{k1} (a_{k1}, r_k - r_1) \quad (31)$$

We kunnen dit aldus bewijzen: a_{k1} en $r_k - r_1$ zijn vectoren, die in het molecuul een vaste stand t.o.v. elkaar hebben. We moeten nu middelen over alle moleculoriëntaties. Algemeen moeten we dus bewijzen:

$$\overline{b (as)} = \frac{1}{3} (ab) s \quad (32)$$

waarbij a en b weer een vaste stand t.o.v. elkaar hebben en s een vaste eenheidsvector in de ruimte is. We bewijzen deze stelling eerst voor $a = b$. Daar s de enige vaste richting in de ruimte is, interesseert ons alleen de component van de vector $a (as) // s$. Deze heeft de grootte $(a)^2 \cos^2 \theta$ (waarbij θ de hoek tussen a en s is). Nu is $\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}$, dus:

$$\overline{a (as)} = \frac{1}{3} (a)^2 s \quad (33)$$

evenzo geldt

$$\overline{b (bs)} = \frac{1}{3} (b)^2 s$$

$$\overline{(a+b) (a+b)s} = \frac{1}{3} (a+b)^2 s$$

$$\text{Verder is } \overline{b (as)} - \overline{a (bs)} = \overline{[[ab]s]} = 0 \quad (34)$$

omdat de component van $[[ab]s] // s$ nul is. Met behulp van deze gegevens vinden wij:

$$\overline{a (as)} + \overline{b (bs)} + 2\overline{b (as)} = \frac{1}{3} (a)^2 s + \frac{1}{3} (b)^2 s + \frac{2}{3} (ab) s$$

$$\text{dus: } \overline{b (as)} = \frac{1}{3} (ab) s \quad (32)$$

Na het middelen vinden we nu voor p :

$$p = E_0 + i\gamma[sE_0] \quad (35)$$

We gaan nu over tot een beschouwing van de magnetisatie. In het algemeen is de bijdrage van het magnetisch moment tot de brekingsindex van de orde $\frac{r}{\lambda}$ kleiner dan die van het elektrisch moment. We mogen daarom altijd $\mu = 1$ stellen.

In het geval van optische activiteit blijkt echter, dat we ook het magnetisch moment moeten beschouwen. De oorzaak van dit moment is de verandering van het elektrisch dipoolmoment:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2c} \sum_k [\mathbf{r}_k \dot{\mathbf{p}}_k] \quad (36)$$

Daar we door differentiatie van \mathbf{p}_k naar de tijd al een factor $\frac{1}{\lambda}$ er in krijgen, hoeven we nu de variatie van het elektrische veld in het molecuul niet te beschouwen, dus nu wordt (19):

$$\mathbf{p}_k = \sum_l [A_{kl}] \mathbf{E}_o \quad \dot{\mathbf{p}}_k = i\omega \mathbf{p}_k \quad (37)$$

$$\mathbf{m} = \frac{i\omega}{2c} \sum_{kl} [\mathbf{r}_k [A_{kl}] \mathbf{E}_o] \quad (38)$$

We kunnen nu weer $[A_{kl}]$ splitsen volgens (20). Het symmetrische stuk levert weer geen bijdrage tot de optische activiteit. Het antisymmetrische stuk kunnen we omwerken:

$$\mathbf{m}^a = \frac{i\omega}{2c} \sum_{kl} [\mathbf{r}_k [a_{kl} \mathbf{E}_o]] \quad (39)$$

$$\mathbf{m}^a = \frac{i\omega}{2c} \sum_{kl} \{a_{kl} (\mathbf{r}_k \mathbf{E}_o) - (a_{kl} \mathbf{r}_k) \mathbf{E}_o\} \quad (40)$$

$$= \frac{i\omega}{2c} \sum_{lk} \{a_{lk} (\mathbf{r}_l \mathbf{E}_o) - (a_{lk} \mathbf{r}_l) \mathbf{E}_o\}$$

$$= \frac{i\omega}{4c} \sum_{kl} \{a_{kl} (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l, \mathbf{E}_o) - (a_{kl}, \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \mathbf{E}_o\} \quad (41)$$

$$= \frac{i}{2n} \{[\gamma] \mathbf{E}_o - 3 \gamma \mathbf{E}_o\} \quad (42)$$

en na middelen over alle oriëntaties blijft er over:

$$\mathbf{m}^a = -\frac{i}{n} \gamma \mathbf{E}_o \quad (43)$$

De veldsterkte, waarmee we tot nu toe gewerkt hebben, is niet de veldsterkte, die in de Maxwellvergelijkingen voorkomt, maar de inwendige veldsterkte \mathbf{E}_i , waarvoor volgens Lorentz kan worden geschreven:

$$\mathbf{E}_i = \frac{\epsilon+2}{3} \mathbf{E} \quad (44)$$

We kunnen nu met behulp van de bekende vergelijkingen $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{Np}$ en $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{Nm}$ (waarbij N het aantal moleculen per volume-eenheid is) en (44) vinden, dat:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} - 4\pi N \frac{i\gamma}{n} \mathbf{E} \frac{\epsilon+2}{3} \quad (45)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + 4\pi N \frac{\epsilon+2}{3} i\gamma [\mathbf{sE}]$$

Uit (6) volgt, dat

$$\dot{\mathbf{E}} = i\omega \mathbf{E} \quad \dot{\mathbf{H}} = i\omega n [\mathbf{s}] \mathbf{E} \quad (46)$$

dus

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} - 4\pi N \frac{\gamma}{n\omega} \frac{\epsilon+2}{3} \dot{\mathbf{E}}$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{N} \frac{\gamma}{\omega n} \frac{\epsilon + 2}{3} \dot{\mathbf{H}} \quad (47)$$

Dus in verband met (9):

$$g = - \frac{4\pi N \gamma}{n \omega} \frac{\epsilon + 2}{3} \quad (48)$$

In de hier afgeleide formules is de *retardatie* verwaarloosd. We hadden daartoe eigenlijk in (27) onder het $\Sigma\Sigma$ teken een vermenigvuldigingsfactor

$$e^{-i\omega \frac{r_{1k}}{c}} \approx (1 - i\omega \frac{r_{1k}}{c}) \quad (49)$$

moeten toevoegen ¹⁴⁾. Daar echter $r_{1k} = r_{k1}$ blijft deze extra term in de gehele afleiding verder onveranderd gehandhaafd. Daar deze correctie zelf van de orde $\frac{r}{\lambda}$ is, kunnen we dus de retardatie verwaarlozen.

H o o f d s t u k V

D E B E R E K E N I N G V A N D E G Y R A T I E C O N S T A N T E γ

In het vorige hoofdstuk hebben we gezien, dat de berekening van de optische activiteit volgens de klassieke theorie neerkomt op de berekening van de gyratieconstante γ :

$$g = - \frac{4\pi N\gamma}{n\omega} \frac{\epsilon+2}{3} \quad (48)$$

waarin voor γ geldt:
$$\gamma = \frac{\pi}{3\lambda} \sum_{k1} (a_{k1} \cdot r_k - r_1) \quad (31)$$

De moeilijke factoren in deze uitdrukking zijn de vectoren a_{k1} . We denken ons voorlopig het molecuul opgebouwd uit 2 lineaire polariseerbaarheden. De oplossing van dit probleem stelt ons dan in staat, het probleem van n anisotrope polariseerbaarheden aan te pakken. Voor die twee lineaire polariseerbaarheden geldt:

$$p_i = \beta_i (E_i b_i) b_i \quad (i = 1 \text{ of } 2) \quad (50)$$

De eenheidsvector b_i geeft de richting en β_i de polariseerbaarheid van de i^e eenheid. E_i is de veldsterkte ter plaatse van de i^e eenheid. We kunnen nu bij de berekening van a_{12} twee wegen bewandelen. Eerst de eenvoudigste, waarbij we hogere orde effecten verwaarlozen:

Een veld E_1 bij 1 induceert in de eerste eenheid een dipoolmoment $p_1 = \beta_1 (E_1 b_1) b_1$. Deze dipool veroorzaakt bij de tweede eenheid een veld

$$E_2 = \frac{1}{r^5} \{3(p_1 r) r - r^2 p_1\}$$

en hierdoor wordt in 2 een dipool

$$p_2 = \beta_2 (E_2 b_2) b_2 = \frac{1}{r^5} \beta_2 \{3(p_1 r) (r b_2) - r^2 (p_1 b_2)\} b_2 \quad (51)$$

geïnduceerd. We zijn nu in staat, de tensor $[A_{21}]$ expliciet uit te schrijven:

$$p_2 = [A_{21}] E_1$$

$$p_2 = \frac{\beta_1 \beta_2}{r^5} \{3(b_1 r) (b_2 r) - r^2 (b_1 b_2)\} (E_1 b_1) b_2 = \beta_1 \beta_2 S_{12} (E_1 b_1) b_2 \quad (52)$$

$$S_{12} = S_{21} = \frac{1}{r^5} \{3(b_1 r) (b_2 r) - r^2 (b_1 b_2)\} \quad (53)$$

We kunnen nu weer de tensor $[A_{21}]$ in een symmetrisch en een anti-

symmetrisch stuk splitsen; we laten hem voor het gemak op een willekeurige vector \mathbf{v} werken:

$$\begin{aligned} [A_{21}]_s \mathbf{v} &= \frac{1}{2} \beta_1 \beta_2 S_{12} \{ (\mathbf{b}_1 \mathbf{v}) \mathbf{b}_2 + (\mathbf{b}_2 \mathbf{v}) \mathbf{b}_1 \} \\ [A_{21}]_a \mathbf{v} &= \frac{1}{2} \beta_1 \beta_2 S_{12} \{ (\mathbf{b}_1 \mathbf{v}) \mathbf{b}_2 - (\mathbf{b}_2 \mathbf{v}) \mathbf{b}_1 \} \\ &= \frac{1}{2} \beta_1 \beta_2 S_{12} [[\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_2] \mathbf{v}] \end{aligned} \quad (54)$$

We zien hier, dat inderdaad geldt:

$$[A_{21}] = [\tilde{A}_{12}] \quad (23)$$

Uit (26) volgt nu, dat

$$\mathbf{a}_{21} = \frac{1}{2} \beta_1 \beta_2 S_{12} [\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_2] \quad (55)$$

En daar $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{12}$ wordt dus de bij deze wisselwerking horende term in γ :

$$\gamma_{21} = \frac{\pi}{3\lambda} (\mathbf{a}_{21}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = \frac{\pi}{6\lambda} \beta_1 \beta_2 S_{12} ([\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_2] \mathbf{r}_{12}) \quad (56)$$

Ter verkrijging van de totale wisselwerking moeten we nog de in 1 geïnduceerde dipool ten gevolge van een veld bij 2 in rekening brengen. We vinden dan, dat $\gamma_{12} = \gamma_{21}$, want

$$S_{12} = S_{21}$$

en
$$D_{12} = ([\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_2] \mathbf{r}_{12}) = ([\mathbf{b}_2 \mathbf{b}_1] \mathbf{r}_{21}) = D_{21}$$

Met (18) en (49) verkrijgen we dus voor de draaiing:

$$\varphi = - \frac{4800 \pi^2 N}{\lambda_0^2} \frac{\epsilon+2}{3} \beta_1 \beta_2 S_{12} D_{12} \quad (57)$$

Nu is $N = \frac{dN_A}{M}$; ter verkrijging van $[\alpha]$ moeten we nog door d delen, dus

$$[\alpha] = - 4800 \frac{\pi^2 N_A}{\lambda_0^2 M} \frac{\epsilon+2}{3} S_{12} \beta_1 \beta_2 D_{12} \quad (58)$$

Deze draaiing is al per dm. In alle andere grootheden in de formule (58) moeten we nog met cm werken. Meestal wordt de draaiing bij de natrium D lijn gemeten. Verder kunnen we als lengte eenheid in het molecuul beter de Å nemen. Formule (58) wordt dan:

$$[\alpha]_D = - 8,219 \cdot 10^4 \frac{n^2+2}{3M} \beta_1 \beta_2 S_{12} D_{12} \quad (59)$$

$$[M]_D = - 821,9 \frac{n^2+2}{3} \beta_1 \beta_2 S_{12} D_{12} \quad (60)$$

In het algemeen:

$$[\alpha]_{\lambda} = -2,854 \cdot 10^{12} \frac{1}{\lambda^2} \frac{n^2+2}{3M} \beta_1 \beta_2 S_{12} D_{12} \quad (61)$$

waarbij we de golflengte (in vacuum) in Å eenheden moeten uitdrukken.

De termen β_1 en β_2 zijn echter evenals n afhankelijk van de gebruikte golflengte. Meestal kunnen we, als de polariseerbaarheid in hoofdzaak door één belangrijke absorptieband bepaald wordt, voor β_1 schrijven:

$$\beta_1 = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{f}{v_1^2 - v^2} = \frac{\text{const.} \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \quad (62)$$

waarbij λ_1 de golflengte van de absorptieband is. Nemen we aan, dat de bij β_2 behorende λ_2 in het verre ultraviolet ligt en tegen λ verwaarloosd kan worden, dan vinden we

$$[\alpha] = \text{const.} \frac{1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \quad (63)$$

Is deze λ_1 ook zeer klein, dan vinden we de reeds door Biot gevonden dispersieformule (2). Vullen we echter voor β_1 en β_2 de dispersieformule (62) in (61) in, dan krijgen we de formule van Kuhn³¹); alleen specificeert hij de aard van de wisselwerking tussen de twee oscillatoren niet.

De tevoren gegeven afleiding van a_{21} is echter niet volledig. Immers het dipoolmoment in 2 induceert weer een extra dipool in 1 en deze weer een dipool in 2 enz. We kunnen nu deze volledige wisselwerking als volgt berekenen: We noemen E het oorspronkelijke veld bij 1; dan is

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_1 &= \mathbf{E} + \frac{1}{r^5} \{3(\mathbf{p}_2 \mathbf{r}) \mathbf{r} - r^2 \mathbf{p}_2\} \\ \mathbf{E}_2 &= \frac{1}{r^5} \{3(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}) \mathbf{r} - r^2 \mathbf{p}_1\} \end{aligned} \quad (64)$$

Verder geldt weer:

$$\mathbf{p}_1 = \beta_1 (\mathbf{E}_1 \mathbf{b}_1) \mathbf{b}_1 \quad \text{en} \quad \mathbf{p}_2 = \beta_2 (\mathbf{E}_2 \mathbf{b}_2) \mathbf{b}_2 \quad (65)$$

Uit deze 4 vergelijkingen elimineren we nu \mathbf{p}_1 , \mathbf{E}_1 en \mathbf{E}_2 en we houden over:

$$\mathbf{p}_2 = \frac{\beta_1 \beta_2 S_{12}}{1 - \beta_1 \beta_2 S_{12}^2} (\mathbf{E} \mathbf{b}_1) \mathbf{b}_2 \quad (66)$$

De uitkomst verschilt van (52) alleen in de factor $(1 - \beta_1 \beta_2 S_{12}^2)$ in de noemer. In de formules (57) tot (60) kunnen we dus zonder meer deze noemer toevoegen. Over het algemeen blijkt echter $\beta_1 \beta_2 S_{12}^2 \ll 1$, zodat we deze correctiefactor wel kunnen verwaarlozen. Voegen we er nog een derde polariseerbaarheid aan toe, dan vinden we

$$D_2 = \frac{\beta_1 \beta_2 (S_{12} + \beta_3 S_{13} S_{23}) (E b_1) b_2}{1 - \beta_1 \beta_2 S_{12}^2 - \beta_2 \beta_3 S_{23}^2 - \beta_3 \beta_1 S_{31}^2 - 2\beta_1 \beta_2 \beta_3 S_{12} S_{23} S_{31}} \quad (67)$$

Ook hier mag de noemer meestal 1 gesteld worden. De tweede term in de teller is afkomstig van de polarisatie, die 2 ondergaat via 1 en 3.

We kunnen nu op dezelfde wijze het probleem van n lineaire polariseerbaarheden aanpakken. We nemen weer bij 1 een primair veld E . We hebben de betrekkingen:

$$E_j = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{r_{ij}^5} \{3(p_i r_{ij}) r_{ij} - p_i r_{ij}^2\} + \delta_{1j} E \quad (68)$$

$$p_i = \beta_i (E_i b_i) b_i \quad (69)$$

We stellen nu $p_i = a_i b_i$ en moeten nu n scalaire onbekenden $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ oplossen uit de n vergelijkingen:

$$a_j = \beta_j \sum_i S_{ij} a_i + \beta_j \delta_{1j} (E b_j) \quad (70)$$

We definiëren nu de determinanten Δ en Δ_k als volgt:

$$\Delta = \begin{vmatrix} -1 & \beta_1 S_{12} & \beta_1 S_{13} & \dots & \beta_1 S_{1n} \\ \beta_2 S_{21} & -1 & \beta_2 S_{23} & & \vdots \\ \beta_3 S_{31} & \beta_3 S_{32} & -1 & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_n S_{n1} & \dots & \dots & \dots & -1 \end{vmatrix} \quad (71)$$

$$\Delta_k = \begin{vmatrix} -1 & \beta_1 S_{12} & \beta_1 S_{13} & \dots & \beta_1 S_{1, k-1} & -1 & \beta_1 S_{1, k+1} & \dots & \beta_1 S_{1n} \\ \beta_2 S_{21} & -1 & \beta_2 S_{23} & \dots & \beta_2 S_{2, k-1} & 0 & \beta_2 S_{2, k+1} & \dots & \beta_2 S_{2n} \\ \beta_3 S_{31} & \beta_3 S_{32} & -1 & & \beta_3 S_{3, k-1} & 0 & \beta_3 S_{3, k+1} & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_n S_{n1} & \beta_n S_{n2} & \dots & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots & -1 \end{vmatrix} \quad (72)$$

Δ_k is dus gelijk aan Δ , met uitzondering van de k^e kolom. We vinden dan

$$a_k = \frac{\Delta_k}{\Delta} \beta_1 (E b_1) \quad (73)$$

$$p_k = \frac{\Delta_k}{\Delta} \beta_1 (E b_1) b_k \quad (73)$$

We kunnen dus γ opgebouwd denken uit wisselwerkingen tussen paren polariseerbaarheden. Het in rekening brengen van de totale wisselwerking gebeurt door toevoeging van de termen $\frac{\Delta_k}{\Delta}$ aan (56), die over het algemeen verwaarloosd kunnen worden. (56) wordt nu:

$$\gamma_{k1} = \frac{\pi}{6\lambda} \beta_1 \frac{\Delta_k}{\Delta} (r_{1k}[\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_k]) \quad (56a)$$

We kunnen nu ook het meest algemene geval van een wisselwerking tussen twee anisotrope polariseerbaarheden beschouwen:

$$\mathbf{D}_i = \beta_{x_i}(\mathbf{E}_i \mathbf{b}_{x_i}) \mathbf{b}_{x_i} + \beta_{y_i}(\mathbf{E}_i \mathbf{b}_{y_i}) \mathbf{b}_{y_i} + \beta_{z_i}(\mathbf{E}_i \mathbf{b}_{z_i}) \mathbf{b}_{z_i}$$

waarbij \mathbf{b}_{x_i} , \mathbf{b}_{y_i} en \mathbf{b}_{z_i} drie onderling loodrechte eenheidsvectoren zijn. We krijgen nu 9 termen in de bijdrage tot de optische activiteit. De wisselwerkingen binnen een bepaalde eenheid zijn nul: $S_{x_i, y_i} = D_{x_i, y_i} = 0$. Verder is het een normaal probleem van 6 lineaire polariseerbaarheden. Is in een der twee eenheden $\beta_x = \beta_y = \beta_z$, dan is deze eenheid isotroop en de optische activiteit is nul.

Vaak kunnen we ook werken met cilindrisymmetrische polariseerbaarheden:

$$\mathbf{D}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i + \beta_i (\mathbf{E}_i \mathbf{b}_i) \mathbf{b}_i$$

Ook hier kunnen we de term met α_i verwaarlozen en deze eenheid zonder bezwaar als een lineaire polariseerbaarheid beschouwen. Het is echter duidelijk, dat b.v. een benzeenring een negatieve β heeft. Wanneer we 3 of meer eenheden beschouwen, moeten we in principe ook de term met α_i in onze berekeningen opnemen. Bij 4 of meer eenheden krijgen we ook termen in onze formule voor de optische activiteit, die geen β 's meer bevatten. Deze termen komen neer op een wisselwerking tussen 4 of meer isotroop polariseerbare bollen, waarover we reeds in hoofdstuk I gesproken hebben. De bijdragen van al deze hogere orde termen zijn echter over het algemeen zeer gering.

H o o f d s t u k VI

D E Q U A N T U M M E C H A N I S C H E F O R M U L E V O O R D E O P T I S C H E A C T I V I T E I T

De behandeling van de wisselwerking tussen licht en materie in de quantummechanica wordt met storingsrekening gedaan. In het algemeen kan men volstaan met een electricch veld binnen het molecuul, dat alleen van de tijd afhangt. Bij de berekening van de optische activiteit moet men echter evenals in de klassieke theorie de variatie van het electricch veld met de ruimtectoördinaten in rekening brengen. Men kan dan afleiden, dat nu voor g geldt ⁹⁾³⁴⁾:

$$g = \frac{n^2+2}{3} \frac{4N}{3h} \sum_i \frac{\text{Im}(\mathbf{R}_{oi}\mathbf{M}_{io})}{v_{io}^2 - v^2} \quad (74)$$

waarbij:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{oi} &= \int \psi_o^* \left(\sum_j e_j \mathbf{r}_j \right) \psi_i \, d\tau \\ \mathbf{M}_{io} &= \int \psi_o^* \left\{ \sum_j \frac{e}{2mc} [\mathbf{r}_j \mathbf{p}_j] \right\} \psi_i \, d\tau \\ \mathbf{p}_{jx} &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_j} \text{cycl.} \end{aligned} \quad (75)$$

In de formule voor \mathbf{M}_{io} zijn e en m resp. de lading en massa van een electron; we veronderstellen, dat de kernbeweging geen noemenswaardige bijdrage tot de optische activiteit levert. Met ψ_o wordt de toestand aangeduid, waarin de moleculen zich normaal bevinden; de ψ_i slaan op de aangeslagen toestanden.

Formule (74) is onafhankelijk van het nulpunt van het coördinatenstelsel. We kunnen dit bewijzen: de \mathbf{R}_{oi} zijn natuurlijk onafhankelijk van het nulpunt; voor de \mathbf{M}_{oi} is het niet zo vanzelfsprekend. In de eerste plaats geldt:

$$\mathbf{p}_{jx} = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} = \mathbf{p}_{j, x+x_o} = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial (x_j+x_o)}$$

tellen we nu bij de oude vector \mathbf{r} een stuk \mathbf{r}_o op, dan vinden we:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{r}_o$$

$$\mathbf{M}'_{io} = \mathbf{M}_{io} + [\mathbf{r}_o \int \psi_o^* \left\{ \sum_j \frac{e}{2mc} \mathbf{p}_j \right\} \psi_i \, d\tau]$$

$$= \mathbf{M}_{io} + \frac{e}{2mc} \cdot \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{m \cdot 4\pi^2}{h^2} (E_i - E_o) [\mathbf{r}_o \mathbf{R}_{oi}]$$

$$\text{dus: } (\mathbf{R}'_{oi} \mathbf{M}'_{io}) = (\mathbf{R}_{oi} \mathbf{M}_{io}) + \frac{i\pi e}{ch} (E_o - E_i) (\mathbf{R}_{oi} [\mathbf{r}_o \mathbf{R}_{oi}]) = (\mathbf{R}_{oi} \mathbf{M}_{io})$$

Met behulp van (18) vinden we dus voor φ :

$$\varphi = \frac{9600\pi}{ch} N \cdot \frac{n^2+2}{3} \sum_i \frac{\text{Im}v^2(\mathbf{R}_{oi}\mathbf{M}_{io})}{v_{oi}^2-v^2} \quad (76)$$

en hieruit krijgen we op dezelfde manier als we (58) uit (57) afleidden:

$$[\alpha] = \frac{9600 N_A v^2}{hM} \frac{n^2+2}{3} \sum_i \frac{\text{Im}(\mathbf{R}_{oi}\mathbf{M}_{io})}{v_{oi}^2-v^2} \quad (77)$$

In deze formule zitten twee benaderingen. De eerste is, dat we het electromagnetische veld van de lichtgolf als een zeer zwakke storing mogen opvatten. Dit is inderdaad het geval. In helder zonlicht is de elektrische veldsterkte van de orde van grootte van 10 Volt per cm. ²⁾, terwijl het veld op 1 Bohrstraal afstand van een proton ongeveer $5 \cdot 10^9$ Volt per cm is. In de tweede plaats is de variatie van het lichtveld binnen het molecuul slechts tot in de eerste macht van r/λ in rekening gebracht. Evenals in de klassieke theorie mogen we verwachten, dat ook deze benadering geen merkbare fout in de resultaten zal veroorzaken. We kunnen dus (77) exact noemen, maar helaas is het onmogelijk de integralen \mathbf{R}_{oi} en \mathbf{M}_{io} zelfs maar in een grove benadering te berekenen. Onze kennis van aangeslagen toestanden is zelfs al bij eenvoudige moleculen als b.v. benzeen zeer gering. En bij de ingewikkelde en symmetrieloze optisch actieve moleculen is de situatie nog ongunstiger. Slechts in enkele gevallen is het gelukt, een overgangswaarschijnlijkheid in een redelijke, maar nog altijd slechte benadering te bepalen. Over het algemeen gaat het met energieberekeningen beter, maar dat komt omdat

$$E = \frac{\int \psi H_{op} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

bij een variatie van ψ in eerste benadering constant blijft. Dit geldt speciaal voor de energie; overgangswaarschijnelijkheden e.d. zullen over het algemeen in eerste benadering niet constant zijn.

Van belang is nog, op te merken, dat bewezen kan worden dat $\sum_i (\mathbf{R}_{oi}\mathbf{M}_{io}) = 0$ is ⁷⁾. Dat er toch nog optische activiteit is, danken we aan de factoren $1/(\lambda^2 - \lambda_{oi}^2)$ in (77). Er zijn dus altijd minstens twee optisch actieve overgangen. Zijn er ook niet meer dan twee belangrijke frequenties, dan zal de overgang, die het dichtst bij het zichtbare gebied ligt, het zwaarste meetellen, maar ten dele te niet gedaan worden door de andere, verder in het ultraviolet gelegen overgangen.

Bij het maken van een schatting van de bijdragen, die de ver in het ultraviolet gelegen overgangen kunnen geven, doet men goed, niet alleen te letten op de noemer $\lambda^2 - \lambda_{oi}^2$, aangezien ook de factoren in de teller groot kunnen worden. Golf functies van hoog aangeslagen toestanden zijn in het algemeen sterk „opgeblazen”. Daardoor zal hier de gevoeligheid voor de asymmetrie van het molecuul groter zijn dan bij de lagere energieniveaus waar de electronen veel meer in een band of een atoom gelocaliseerd zijn.

H o o f d s t u k VII

D E B E N A D E R I N G V A N K I R K W O O D ¹⁶⁾

Kirkwood heeft laten zien, dat men de quantummechanische formule voor de optische activiteit zodanig kan herleiden en splitsen in een aantal stukken, dat één van die stukken identiek wordt met de klassieke formule (58) uit hoofdstuk V. Eén van de andere stukken wordt het quantummechanische analogon van het Drudemodel. De afleiding van Kirkwood heeft alleen zin, wanneer men het molecuul opgebouwd mag denken uit een aantal (N) nagenoeg onafhankelijke eenheden. We kunnen dan een benaderde berekening van de som

$$S = \sum_i \frac{\text{Im}(R_{oi} M_{io})}{v_{oi}^2 - v^2} \quad (78)$$

uitvoeren.

De overgangsdipool R_{oi} kunnen we splitsen in de overgangsdipoolmomenten voor elke groep afzonderlijk:

$$R_{oi} = \sum_{k=1}^N R_{oi}^{(k)} \quad (79)$$

We mogen echter voor het magnetische overgangsmoment niet zonder meer

$$M_{io} = \sum_{k=1}^N M_{io}^{(k)}$$

schrijven. De M_{op} heeft immers de vorm

$$M_{op} = \frac{e}{2mc} [\mathbf{r} \mathbf{p}], \quad \text{waarbij} \quad p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \text{cycl.} \quad (80)$$

We kunnen nu de vector \mathbf{r} , die gerekend wordt van het zwaartepunt van het molecuul, voor de k^e groep splitsen in een vector \mathbf{r}_k tot aan het zwaartepunt van die groep en een restvector \mathbf{r}_k^1 . Deze tweede vector levert nu $M_{io}^{(k)}$ op. Het stuk met \mathbf{r}_k wordt echter:

$$\frac{e}{2mc} [\mathbf{r}_k \mathbf{p}_{io}^{(k)}]$$

Nu is
$$\mathbf{p}_{io}^{(k)} = + \frac{mi}{e\hbar} (E_n - E_o) \mathbf{R}_{io}^{(k)} = \frac{2\pi im}{e} v_{io} \mathbf{R}_{io}^{(k)} \quad (81)$$

De eerste term wordt dus:

$$\frac{\pi i}{c} \sum_{k=1}^N [\mathbf{r}_k \mathbf{R}_{io}^{(k)}] v_{io}$$

In het totaal vinden we voor M_{io} :

$$M_{io} = \sum_{m=1}^N \left\{ v_{io} \frac{\pi i}{c} [\mathbf{r}_m \mathbf{R}_{io}^{(m)}] + M_{io}^{(m)} \right\} \quad (82)$$

We kunnen nu S uit (78) schrijven als

$$S = S^{(0)} + S^{(1)} + \sum_{j=1}^N S^{(j)} \quad (83)$$

$$\text{waarbij } S^{(0)} = \text{Im} \frac{\pi i}{c} \sum_{m=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ m \neq k}}^N \sum_i \frac{([\mathbf{r}_m \mathbf{R}_{i_0}^{(m)}] \mathbf{R}_{i_0}^{(k)}) v_{i_0}}{v_{oi}^2 - v^2} \quad (84)$$

$$S^{(1)} = \text{Im} \sum_{m=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ m \neq k}}^N \sum_i \frac{(\mathbf{R}_{oi}^{(k)} \mathbf{M}_{i_0}^{(m)})}{v_{oi}^2 - v^2} \quad (85)$$

$$S^{(j)} = \text{Im} \sum_i \frac{\mathbf{R}_{oi}^{(j)} \mathbf{M}_{i_0}^{(j)}}{v_{oi}^2 - v^2} \quad (86)$$

Al deze termen zijn stuk voor stuk onafhankelijk van het nulpunt van het coördinatenstelsel.

We beschouwen nu eerst de term $S^{(0)}$. Nemen we aan, dat de groepen geen wisselwerking hebben, dan vindt een overgang geheel in één bepaalde groep plaats. We beschouwen voor de overzichtelijkheid slechts twee groepen met in elke groep slechts één aangeslagen toestand. De vier golf functies van het molecuul geven we als volgt aan:

De grondtoestand : $\psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)}$; energie: E_{00}

Alleen groep 1 aangeslagen: $\psi_1^{(1)} \psi_0^{(2)}$; energie: E_{10}

Alleen groep 2 aangeslagen: $\psi_0^{(1)} \psi_1^{(2)}$; energie: E_{01}

Beide groepen aangeslagen : $\psi_1^{(1)} \psi_1^{(2)}$; energie: E_{11}

Is dus $\mathbf{R}_{00,10}^{(1)} \neq 0$, dan is $\mathbf{R}_{00,10}^{(2)}$ zeker nul. In het geval van een kleine wisselwerking tussen de groepen zullen de nieuwe golf functies als lineaire combinaties van de vier bovengenoemde golf functies geschreven kunnen worden.

We nemen nu als onderlinge storing tussen de groepen een dipool-dipool wisselwerking aan. De storingsoperator is reeds bekend uit de theorie der van der Waals krachten⁹⁾. We stellen deze operator symbolisch voor door T_{op} :

$$\begin{aligned} T_{ab,cd} &= \int \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} T_{op} \psi_c^{(1)} \psi_d^{(2)} d\tau = \\ &= \frac{1}{r^5} \{ r^2 (\mathbf{R}_{ac}^{(1)} \mathbf{R}_{bd}^{(2)}) - 3 (\mathbf{r} \mathbf{R}_{ac}^{(1)}) (\mathbf{r} \mathbf{R}_{bd}^{(2)}) \} \quad (87) \end{aligned}$$

waarbij $\mathbf{R}_{ac}^{(1)}$ een z.g. overgangsmoment binnen de eerste groep voorstelt en \mathbf{r} de verbindingsvector der groepen is. We zien, dat $T_{00,11} = T_{10,01} = T_{01,10} = T \neq 0$; de andere matrixelementen zijn nul.

Door invoering van deze storingsoperator krijgen we 4 nieuwe golf functies:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{00} &= \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)} + \frac{T}{E_{00}-E_{11}} \psi_1^{(1)}\psi_1^{(2)} \\
 \Psi_{10} &= \psi_1^{(1)}\psi_0^{(2)} + \frac{T}{E_{10}-E_{01}} \psi_0^{(1)}\psi_1^{(2)} \\
 \Psi_{01} &= \psi_0^{(1)}\psi_1^{(2)} + \frac{T}{E_{01}-E_{10}} \psi_1^{(1)}\psi_0^{(2)} \\
 \Psi_{11} &= \psi_1^{(1)}\psi_1^{(2)} + \frac{T}{E_{11}-E_{00}} \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}
 \end{aligned} \tag{88}$$

We kunnen nu (84) als volgt schrijven:

$$S^{(0)} = \frac{\pi h}{c} \left\{ \frac{(r_{12} [R_{00,10}^{(1)} R_{00,10}^{(2)}]) E_{10}}{E_{10}^2 - E^2} + \frac{(r_{12} [R_{00,01}^{(1)} R_{00,01}^{(2)}]) E_{01}}{E_{01}^2 - E^2} \right\} \tag{89}$$

We hebben $E_{00} = 0$ gesteld, dus dan is $E_{11} = E_{10} + E_{01}$; verder zien we, dat de term met $R_{00,11}$ nul is; tenslotte hangt E samen met de frequentie van het gebruikte licht volgens de bekende betrekking $E = h\nu$. We kunnen nu de vier overgangsmomenten in (89) berekenen:

$$R_{00,10}^{(1)} = R_{10}^{(1)} \quad R_{00,10}^{(2)} = \left\{ \frac{T}{E_{10}-E_{01}} + \frac{T}{E_{00}-E_{11}} \right\} R_{10}^{(2)} \tag{90}$$

$$R_{00,01}^{(1)} = \left\{ \frac{T}{E_{01}-E_{10}} + \frac{T}{E_{00}-E_{11}} \right\} R_{10}^{(1)} \quad R_{00,01}^{(2)} = R_{10}^{(2)}$$

De tweede en derde formule kunnen we nog wat omwerken:

$$R_{00,10}^{(2)} = -\frac{2TE_{01}}{E_{10}^2 - E_{01}^2} R_{10}^{(2)} \quad R_{00,01}^{(1)} = -\frac{2TE_{10}}{E_{01}^2 - E_{10}^2} R_{10}^{(1)} \tag{91}$$

Ingevuld in de formule voor $S^{(0)}$ levert dit:

$$\begin{aligned}
 S^{(0)} &= -\frac{2\pi h}{c} T \cdot \frac{E_{10}}{E_{10}^2 - E^2} \cdot \frac{E_{01}}{E_{01}^2 - E^2} \cdot (r_{12} [R_{10}^{(1)} R_{10}^{(2)}]) \\
 &= \frac{-2\pi h}{c} \left\{ \frac{(R_{10}^{(1)} R_{10}^{(2)})}{r_{12}^3} - \frac{3(r_{12} R_{10}^{(1)})(r_{12} R_{10}^{(2)})}{r_{12}^5} \right\} \frac{E_{10}}{E_{10}^2 - E^2} \times \\
 &\quad \times \frac{E_{01}}{E_{01}^2 - E^2} (r_{12} [R_{10}^{(1)} R_{10}^{(2)}]) \tag{92}
 \end{aligned}$$

Voor het geval van twee gelijke groepen is $E_{10} = E_{01} = E_1$, en dan gaat bovenstaande afleiding niet op. We moeten nu gebruik maken van de formules voor storing in een ontaard niveau. De vier nieuwe golf functies worden nu:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{00} &= \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)} + \frac{T}{E_{00}-E_{11}} \psi_1^{(1)}\psi_1^{(2)} \\
 \Psi_{11} &= \psi_1^{(1)}\psi_1^{(2)} + \frac{T}{E_{11}-E_{00}} \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}
 \end{aligned}$$

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{2} \sqrt{2} (\psi_0^{(1)}\psi_1^{(2)} + \psi_1^{(1)}\psi_0^{(2)}) \text{ met de energie } E_{\pm} = E_1 + T \tag{94a}$$

$$\Psi_- = \frac{1}{2} \sqrt{2} (\psi_0^{(1)} \psi_1^{(2)} - \psi_1^{(1)} \psi_0^{(2)}) \text{ met de energie } E_- = E_1 - T \quad (94b)$$

In plaats van (90) vinden we nu voor de 4 overgangsmomenten uit (89)

$$R_{00,+}^{(1)} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \left\{ 1 + \frac{T}{E_{00}-E_{11}} \right\} R_{10}^{(1)} \quad R_{00,+} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \left\{ 1 + \frac{T}{E_{00}-E_{11}} \right\} R_{10}^{(1)} \quad (95)$$

$$R_{00,-}^{(1)} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \left\{ -1 + \frac{T}{E_{00}-E_{11}} \right\} R_{10}^{(1)} \quad R_{00,-} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \left\{ 1 - \frac{T}{E_{00}-E_{11}} \right\} R_{10}^{(1)}$$

We vullen nu ook deze formules in de uitdrukking voor $S^{(0)}$ in:

$$[R_{00,+}^{(1)} R_{00,+}^{(2)}] = \left\{ \frac{1}{2} - \frac{T}{E_+ + E_-} \right\} [R_{01}^{(1)} R_{01}^{(2)}] \quad (96)$$

$$[R_{00,-}^{(1)} R_{00,-}^{(2)}] = \left\{ -\frac{1}{2} - \frac{T}{E_+ + E_-} \right\} [R_{01}^{(1)} R_{01}^{(2)}] \quad (97)$$

En vinden dan voor $S^{(0)}$:

$$S^{(0)} = -\frac{\pi \hbar}{c} (\Gamma_{12} [R_{01}^{(1)} R_{01}^{(2)}]) \left\{ \frac{(\frac{1}{2} - \frac{T}{E_+ + E_-}) E_+}{E_+^2 - E^2} - \frac{(\frac{1}{2} + \frac{T}{E_+ + E_-}) E_-}{E_-^2 - E^2} \right\} \quad (98)$$

We kunnen nu deze formule omwerken met behulp van:

$$E_+ + E_- = 2 E_1 \quad E_+ - E_- = 2 T$$

$$\frac{E_+}{E_+^2 - E^2} - \frac{E_-}{E_-^2 - E^2} = -\frac{2(E_1^2 + E^2) T}{(E_1^2 - E^2)^2} \quad (99)$$

$$\frac{E_+}{E_+^2 - E^2} + \frac{E_-}{E_-^2 - E^2} = \frac{2E_1(E_1^2 - E^2)}{(E_1^2 - E^2)^2} \quad (100)$$

en vinden dan:

$$S^{(0)} = -\frac{\pi \hbar}{c} (\Gamma_{12} [R_{01}^{(1)} R_{01}^{(2)}]) T \left\{ \frac{E_1^2 + E^2}{(E_1^2 - E^2)^2} + \frac{(E_1^2 - E^2)}{(E_1^2 - E^2)^2} \right\} \quad (101)$$

$$= -\frac{2\pi \hbar}{c} (\Gamma_{12} [R_{10}^{(1)} R_{10}^{(2)}]) T \cdot \frac{E_1^2}{(E_1^2 - E^2)^2} \quad (102)$$

Deze formule is identiek met (92) voor $E_{10} = E_{01} = E_1$. In beide gevallen krijgen we dus dezelfde eindformule (93) voor $S^{(0)}$.

Voor de polariseerbaarheid in bijvoorbeeld de eerste groep kunnen we schrijven ⁹⁾:

$$\beta_1 \mathbf{b}_1 (\mathbf{b}_1 \dots) = \frac{2E_{10}}{E_{10}^2 - E^2} R_{10}^{(1)} (R_{10}^{(1)} \dots) \quad (103)$$

zodat (93) overgaat in:

$$S^{(0)} = -\frac{\pi \hbar}{2c} \beta_1 \beta_2 S_{12} ([\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_2] \mathbf{r}_{12}) \quad (104)$$

Met behulp van (76) en (77) vinden we nu voor het specifiek draaiingsvermogen:

$$[\alpha] = - \frac{4800 \pi^2 N_A}{\lambda_0^2 M} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \beta_1 \beta_2 S_{12}(\mathbf{r}_{12}[\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2]) \quad (58)$$

We hebben dus zo de klassieke formule weer teruggevonden. In de oorspronkelijke berekening van Kirkwood ontbrak het minteken. In een later artikel werd dit gecorrigeerd³⁹⁾; alle numerieke resultaten van Kirkwood tot 1952 moeten dus het tegengestelde teken hebben. Zijn afleiding van $S^{(0)}$ is zeer onduidelijk, maar komt in wezen overeen met de hier gegeven afleiding.

In het algemeen hebben we in een atoomgroep niet met één overgang te maken. Ter verkrijging van het geïnduceerde dipoolmoment moeten we dan ook sommeren over alle aangeslagen toestanden:

$$\mathbf{p} = \frac{2}{h} \sum_i \frac{v_{i0}}{v_{i0}^2 - \nu^2} \mathbf{R}_{i0}(\mathbf{R}_{i0} \mathbf{E}) \quad (105)$$

We kunnen nu iedere overgang in een groep samen nemen met elke overgang in een andere groep. De bijdragen tot de optische activiteit zijn net als in de klassieke theorie additief. De boven gegeven afleiding kunnen we dan ook zonder bezwaar in algemene vorm herhalen. Hierdoor komen er echter geen nieuwe gezichtspunten naar voren en de afleiding verliest sterk aan overzichtelijkheid. We kunnen (105) ook weer schrijven als

$$\mathbf{p} = \beta_x(\mathbf{E}b_x)\mathbf{b}_x + \beta_y(\mathbf{E}b_y)\mathbf{b}_y + \beta_z(\mathbf{E}b_z)\mathbf{b}_z \quad (106)$$

En ook in dit geval blijkt de klassieke formule met de quantummechanische formule in overeenstemming te zijn.

De term $S^{(1)}$ heeft ook een klassieke interpretatie. Dit is n.l. de bijdrage tot de optische activiteit ten gevolge van de wisselwerking tussen een anisotrope magnetische- en elektrische polariseerbaarheid. We krijgen dan een formule, die veel lijkt op (58). Een der β 's stelt nu echter de anisotropie van magnetische polariseerbaarheid van een groep voor. Daar de bijdrage van deze magnetische polariseerbaarheid van een molecuul slechts een zeer geringe rol speelt bij de bepaling van de brekingsindex, kunnen we de term $S^{(1)}$ t.o.v. $S^{(0)}$ verwaarlozen.

De termen $S^{(j)}$ zijn de bijdragen van de groepen afzonderlijk. Kirkwood verwaarloost deze termen en werkt verder met $S^{(0)}$. In het kader van zijn benadering is dat juist. De kleine ondergroepen van het molecuul zullen symmetrie vertonen, en dus zal, evenals bij symmetrische moleculen, voor hun overgangen gelden, dat $(\mathbf{R}_{0i} \cdot \mathbf{M}_{i0})$ altijd nul is. Eyring c.s. schenken weinig aandacht aan $S^{(0)}$ en baseren hun berekeningen van de optische activiteit op de termen $S^{(j)}$. Inderdaad kunnen deze termen ook van belang zijn. Kirkwood laat namelijk verschillende wisselwerkingen tussen de groepen buiten beschouwing, o.a. electrostatische interacties tussen

de groepen tengevolge van ladingen en dipolen, niet volledige afscherming der kernen en Bornse afstoting. Alleen de wisselwerking tussen door het lichtveld geïnduceerde dipolen worden door Kirkwood in aanmerking genomen. Door de genoemde effecten worden vooral de aangeslagen niveau's in een bepaalde groep asymmetrisch gestoord, waardoor voor bepaalde overgangen ($R_{oi}M_{io}$) $\neq 0$ wordt. Vaak is het heel moeilijk, zo'n berekening uit te voeren, daar ook bij eenvoudige atoomgroepen de kennis van aangeslagen toestanden zeer gering is.

Een bekend voorbeeld van een theoretisch te voorspellen magnetische overgang is in de ketongroep de sprong van een niet bindend p-electron van zuurstof naar een antibindende π -baanfunctie tussen koolstof en zuurstof.

Het klassieke analogon van het $S^{(j)}$ effect vinden we in principe al in het model van Drude. Zoals reeds is vermeld, is een quantitative berekening met dit klassieke model zeer moeilijk. Bij een anisotrope harmonische oscillator met een asymmetrisch potentiaalveld van het type $V = ax^2 + by^2 + cz^2 + dxyz$ is de berekening van de optische activiteit zowel quantummechanisch als klassiek uitvoerbaar ⁷⁾.

Een belangrijk bezwaar tegen de benaderingen, die tot de klassieke formule (58) leiden, is, dat we de groepen als nagenoeg onafhankelijk beschouwen. Voor zover de anisotropie van polariseerbaarheid afkomstig is van de absorptiebanden uit het nabije ultraviolet, kan de veronderstelling van Kirkwood juist zijn, daar de electronen dan nog vrij goed in hun groepen gelocaliseerd zijn. Wanneer we echter in het verre ultraviolet komen bij de overgangen, die aanleiding geven tot de Rydberglijnen, is dit geenszins het geval. We kunnen het molecuul in zo'n toestand het beste vergelijken met een waterstofatoom. In plaats van een proton krijgen we een éénwaardig positief geladen molecuul. Verder moet men de molecuulstukken als puntvormige polariseerbaarheden beschouwen, zodat met een in de ruimte constant polariserend veld, afkomstig van een dipool in een ander stuk, mag worden gewerkt. Gezien de geringe afstand, die de molecuulstukken t.o.v. hun eigen afmetingen hebben, is dit ook een vrij dubieuze veronderstelling. Deze fout zal tot uitdrukking komen in de S_{ij} termen. Maar we moeten nu eenmaal benaderingen toepassen. De exacte quantummechanische formule is volkomen onhanteerbaar. De verdienste van de afleiding van Kirkwood is:

1. Dat we nu zien, welke benaderingen er in de klassieke formule schuilen.
2. Dat het geen zin heeft, een aanhanger van Kirkwood of van Eyring te zijn. De resultaten van hun berekeningen voor een bepaald molecuul dienen bij elkaar opgeteld te worden.

Het is merkwaardig dat Kauzmann e.a. ¹⁵⁾ in het voetspoor van Lowry en Allsop menen, dat de polariseerbaarheidstheorie verworpen moet worden op grond van het feit, dat soms zeer zwakke ab-

sorptiebanden verantwoordelijk zijn voor een groot stuk der optische activiteit. Anderzijds beschouwt Kirkwood de theorie van Eyring c.s. als een andere methode om de zaak aan te pakken ¹⁷⁾. In een vroeger artikel merkt hij op, dat de laatstgenoemden met de termen $S^{(j)}$ uit (83) werken, maar hij meent, dat deze termen onbelangrijk zijn vergeleken met $S^{(0)}$.

H o o f d s t u k V I I I

N U M E R I E K E B E R E K E N I N G E N

Sedert de eerste publicaties van Biot (1812) is er een ware stortvloed van experimentele gegevens losgekomen. Duizenden optisch actieve verbindingen zijn gesynthetiseerd. Hun draaiingsvermogen werd meestal bij slechts één golflengte gemeten. De afhankelijkheid van milieu en temperatuur is uitvoerig aan een groot aantal verbindingen bestudeerd. Helaas is slechts een zeer gering deel van het feitenmateriaal voor theoretische interpretatie toegankelijk.

We zagen reeds in hoofdstuk VII, dat er twee belangrijke bijdragen tot de optische activiteit zijn, n.l. de termen $S^{(0)}$ en $S^{(j)}$ uit (83). Hier zal alleen de term $S^{(0)}$ berekend worden. De $S^{(j)}$ termen zijn, afgezien van enkele bijzondere gevallen (b.v. in een ketongroep) moeilijk te berekenen.

Formule (58) kan het beste in de vorm

$$[\alpha] = + \frac{48 \pi^2 N_A}{\lambda_0^2 M} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \cdot 100 \text{ g} \quad (107)$$

geschreven worden met

$$100 \text{ g} = - \sum_{i \neq j} \beta_i \beta_j S_{ij} D_{ij} \quad (108)$$

Het gemakkelijkste is het, de b_i , R_{ij} en r_{ij} (de bij R_{ij} behorende eenheidsvector) bij numerieke berekeningen in Cartesische coördinaten uit te schrijven. De formules voor S_{ij} en D_{ij} worden nu:

$$S_{ij} = \frac{1}{R_{ij}^5} \{ 3(b_{ix}r_{ijx} + b_{iy}r_{ijy} + b_{iz}r_{ijz})(b_{jx}r_{ijx} + b_{jy}r_{ijy} + b_{jz}r_{ijz}) - R_{ij}^2(b_{ix}b_{jx} + b_{iy}b_{jy} + b_{iz}b_{jz}) \} \quad (109)$$

$$D_{ij} = R_{ij} \begin{vmatrix} r_{ijx} & r_{ijy} & r_{ijz} \\ b_{ix} & b_{iy} & b_{iz} \\ b_{jx} & b_{jy} & b_{jz} \end{vmatrix} \quad (110)$$

Tot voor enkele jaren werden de meeste berekeningen aan butanol(2) uitgevoerd. Dit is echter een minder goed object, daar er verschillende draaibare groepen in dit molecuul aanwezig zijn. Wanneer deze groepen volledig vrij draaibaar waren, zouden we kunnen middelen over alle oriëntaties. Maar er zijn voorkeurstanden hoever die voorkeur zich in vloeistofphase uitstrekt, is niet bekend. Het is daarom beter, de theorie te toetsen aan starre

moleculen, b.v. gesubstitueerde vijftringen en drieringen. Wanneer de substituenten eenvoudig zijn (b.v. CH_3 of Cl) hebben we de bovengenoemde moeilijkheid omzeild. Dan blijft bij de berekening van $S^{(0)}$ alleen nog de moeilijkheid van de bepaling van de grootte der β 's en van de zetel der anisotropie over. Bij de berekening van de $S^{(j)}$ termen moeten de overgangen in een bepaalde groep bestudeerd worden. Van bijzonder belang is de wijze, waarop zij door hun asymmetrische omgeving beïnvloed worden. Slechts in twee gevallen zijn berekeningen uitgevoerd aan starre moleculen. Eyring c.s.¹⁵⁾ kozen 3-methylcyclopentanon (1940). Kirkwood c.s.³⁹⁾ kozen trans-buteenoxyde (1952).

Voor de toetsing van de theorie heeft Kirkwood gebruik gemaakt van een bijzonder vernuftige combinatie van gegevens. De gevonden rotatie van trans-buteenoxyde beschouwt hij als te zijn opgebouwd uit de wisselwerking van de aetheenoxydering met elk der methylgroepen plus de wisselwerking tussen de methylgroepen onderling. Het resultaat van de wisselwerking tussen één CH_3 groep en de aetheenoxydering is bekend uit de gemeten draaiing van propeenoxyde. Met deze gegevens kan uit het experiment de wisselwerking tussen de methylgroepen worden bepaald. Anderzijds kan deze wisselwerking volgens de theorie berekend worden.

Kirkwood gaat als volgt te werk: Allereerst berekent hij β_{CH_3} door de gemeten gemiddelde polariseerbaarheid $\bar{\alpha}$ van aethaan door twee te delen en de anisotropiefactor $(\alpha_{\parallel} - \bar{\alpha})/\bar{\alpha}$ van de methylgroep gelijk te stellen aan de gemeten anisotropiefactor voor aethaan*. Met behulp van deze β_{CH_3} en de onderlinge ligging van de twee methylgroepen in trans-buteenoxyde berekent hij de bijdrage van de $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ wisselwerking tot het draaiingsvermogen. Het resultaat van deze berekening wordt met het experiment vergeleken. Kirkwood komt tot de conclusie, dat met het klassieke model op deze wijze de goede grootte-orde van de draaiing kan worden berekend, indien de Fischerconventie als juist wordt verondersteld.

In beginsel is de redenering van Kirkwood juist; tegen de uitwerking zijn echter allerlei bezwaren aan te voeren, die maken, dat een nader onderzoek naar zijn conclusies noodzakelijk is. De twee belangrijkste bezwaren zijn:

1) De berekening van β_{CH_3} is o.i. niet juist. Wanneer we n.l. aethaan opgebouwd denken uit twee anisotroop polariseerbare eenheden, met hun centrum $0,15 \text{ \AA}$ voorbij de koolstofkernen op de C-C verbindingsas, dan vinden we - als we voor aethaan nemen: $\alpha_{\parallel} = 5,48 \text{ \AA}^3$ en $\alpha_{\perp} = 3,97 \text{ \AA}^3$ ³⁸⁾ - voor iedere methylgroep: $\alpha_{\parallel} = 1,50 \text{ \AA}^3$ en $\alpha_{\perp} = 2,83 \text{ \AA}^3$ en dus $\beta_{\text{CH}_3} = -1,33 \text{ \AA}^3$. We moeten namelijk - in analogie met de berekening van $S^{(0)}$ - de electrosta-

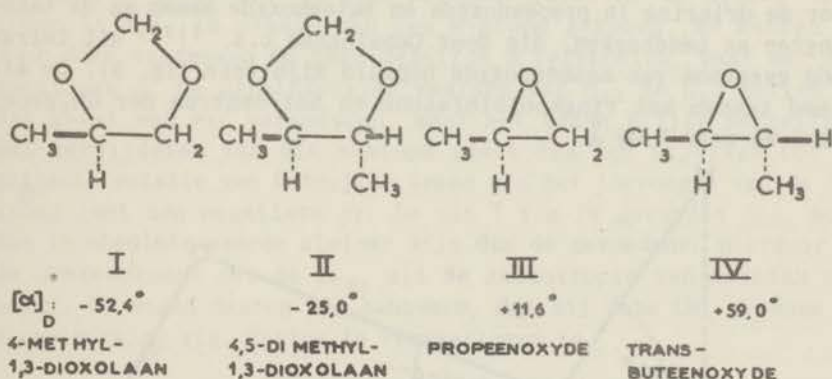
* Kirkwood noemt de dimensieloze anisotropiefactor altijd β . Vermenigvuldiging met de gemiddelde polariseerbaarheid $\bar{\alpha}$ levert de in dit proefschrift gebruikte β . De resultaten van Kirkwood hebben we in de nomenclatuur van dit proefschrift „vertaald”.

tische interactie tussen de twee eenheden in rekening brengen. Vanwege de geringe afstand moeten we in deze berekening ook hogere orde interacties in rekening brengen. Deze berekening is vrij kwalitatief, omdat we niet weten, of die $0,15 \text{ \AA}$ wel goed is. Wanneer we de twee centra dichter bij elkaar nemen, wordt $-\beta_{\text{CH}_3}$ groter. Kirkwood vindt echter voor β_{CH_3} : $0,35.2,25 = +0,79 \text{ \AA}^3$.

Hij verkrijgt ondanks het verkeerde teken van β_{CH_3} toch een goede uitkomst, want de formule voor de optische rotatie bevat $\beta_{\text{CH}_3}^2$. Dat hij ondanks een twee maal te kleine absolute waarde van β_{CH_3} toch een redelijk resultaat bereikt, wordt veroorzaakt door het gebruik van verouderde gegevens omtrent de structuur van transbuteenoxyde. Hierdoor vindt hij een g uit (108), die ongeveer vier maal te groot is.

2) Kirkwood heeft niet nagegaan of voor de wisselwerking tussen methylgroepen de $S^{(j)}$ termen verwaarloosd kunnen worden. Ofschoon hiervoor wel apriori argumenten aan te voeren zijn, mag men dit niet als zeker veronderstellen op grond van de goede uitkomst in een enkel geval. Dit zou - gezien de onzekerheden in de berekening - heel goed een toevallige coincidentie kunnen zijn. Wij hebben dus een groter aantal moleculen bij de berekening betrokken.

Aan de hand van de vier verbindingen van figuur 1 kunnen we de methyl-methylinteractie nagaan ²⁸⁾²⁹⁾²⁴⁾²⁷⁾:



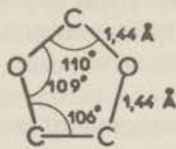
Figuur 1

Na het in rekening brengen van brekingsindex en moleculair gewicht vinden we voor 100 g resp.:

$$-4,27 \quad -2,36 \quad +0,60 \quad +4,01$$

Deze stoffen zijn alle bereid uit d(-) propaandiol (1,2) en d(-) butaandiol (2,3). De formules zijn volgens de Fischer conventie getekend. Op deze conventie is onze berekening gebaseerd. We nemen nu aan, dat we in I en III de optische rotatie kunnen beschrijven als de wisselwerking tussen de CH_3 groep en de ring. Dan kunnen we de draaiing van II en IV opvatten als $2x$ die wis-

selwerking + de $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ wisselwerking. We verwaarlozen voorlopig het verdwenen H-atoom. Dat is niet zo erg; een CH binding zal een positieve β hebben. Het wegnemen ervan komt dus neer op een negatieve β , die we gewoon in de β van de CH_3 groep kunnen opnemen. We vinden nu voor $(100 \text{ g})\text{CH}_3\text{CH}_3$ in II en IV resp. +6,18 en +2,81. We willen nu S_{12} en D_{12} in beide gevallen berekenen. De vijftring in I en II beschouwen we als vlak; voor de dimensies van de vijftring zie fig. 2. De andere hoeken aan de C atomen nemen we gewoon $109\frac{1}{2}^\circ$. De afstand C- CH_3 nemen we 1,90 Å.

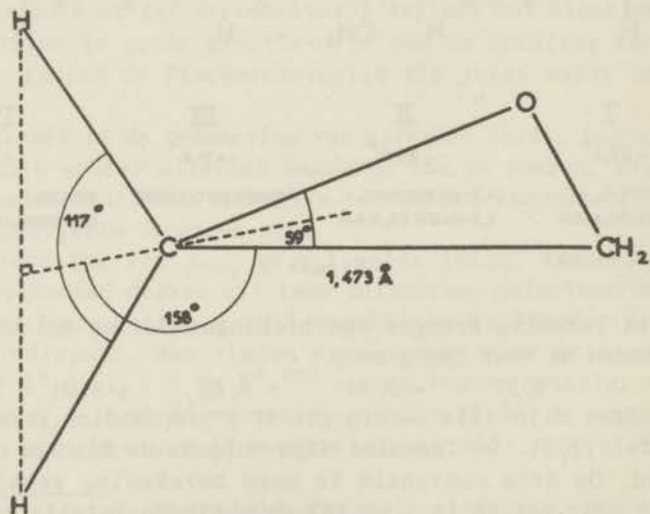


Figuur 2

We vinden dan:

$$\begin{array}{lll}
 b_{1x} = + 0,3460 & b_{1y} = - 0,4623 & b_{1z} = - 0,8165 \\
 b_{2x} = - 0,3460 & b_{2y} = - 0,4623 & b_{2z} = + 0,8165 \\
 R_x = - 2,8550 & R_y = 0 & R_z = + 3,1028 \\
 & R = 4,216 \text{ \AA} & \\
 S_{12} = - 0,0203 & D_{12} = + 1,665 & \\
 & 100 \text{ g} = + 2,365 \beta_{\text{CH}_3}^2 &
 \end{array}$$

Voor de driering in propeenoxjde en buteenoxjde nemen we de bandlengten en bandhoeken, die door Cunningham c.s. ¹⁾²³⁾ uit infrarood gegevens van aethenoxjde bepaald zijn (zie fig. 3). De afstand tussen het ringkoolstofatoom en het centrum der CH_3 groep nemen we weer 1,90 Å.



AETHENOXYDE

Figuur 3

We vinden dan:

$$\begin{array}{lll}
 b_{1x} = -0,4858 & b_{1y} = -0,1955 & b_{1z} = +0,8519 \\
 b_{2x} = +0,4858 & b_{2y} = -0,1955 & b_{2z} = -0,8519 \\
 R_x = +3,319 & R_y = 0 & R_z = -3,237 \\
 & R = 4,636 \text{ \AA} & \\
 S_{12} = -0,0175 & & D_{12} = +0,491 \\
 & 100 g = +0,86 \beta_{\text{CH}_3}^2 &
 \end{array}$$

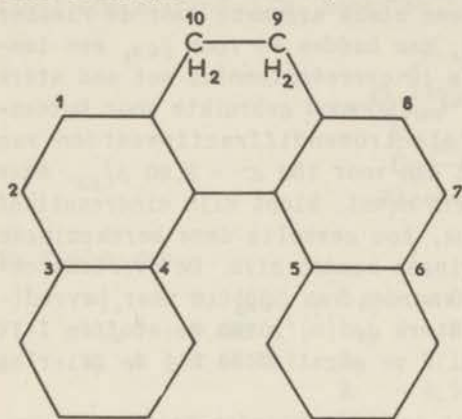
Uit I en II vinden we nu voor $\beta_{\text{CH}_3} - 1,62 \text{ \AA}^3$ en uit III en IV $-1,80 \text{ \AA}^3$. We hebben hier dus een sterk argument voor de Fischer conventie. Was deze niet juist, dan hadden we voor β_{CH_3} een imaginaire waarde gevonden. Dit is in overeenstemming met een sterk Röntgendiffractie argument ^{3,5,6}). Kirkwood gebruikte voor buteen-oxyde de minder betrouwbare electronendiffractiewaarden van Brockway en Cross ³). Hij vindt dan voor 100 g: $+3,60 \beta_{\text{CH}_3}^2$, maar aangezien hij de β_{CH_3} 2x te klein neemt, klopt zijn eindresultaat nog vrij goed. We zien hier ook, hoe gevoelig deze berekeningen voor geringe structuurveranderingen kunnen zijn. De overeenstemming tussen de beide gevonden waarden van β_{CH_3} is zeer bevredigend, vooral als we zien, hoe sterk de $[\alpha]$'s van de stoffen I-IV verschillen. Bij de vijfing zijn ze negatief en bij de driering positief.

De overeenstemming met de uit aethaan gevonden waarde van β_{CH_3} wordt nog beter, als we bedenken, dat de hiervoor geschetste overgang I-II en III-IV niet helemaal juist is. De nieuwe CH_3 -groep is n.l. in plaats van een H-atoom gekomen. We kunnen nu voor deze verdwenen CH band dezelfde b verwachten, maar met een positieve β . De uiteindelijke waarden van S_{12} en D_{12} zullen in dit geval wel wat veranderen, maar het teken blijft hetzelfde. Het verwijderen van dit H-atoom geeft dus een bijdrage tot de optische rotatie van hetzelfde teken als het toevoegen van de CH_3 groep (met een negatieve β). De uit I t/m IV gevonden β_{CH_3} moet dus in absolute waarde kleiner zijn dan de gevondene. Hierdoor is de overeenkomst met de β_{CH_3} uit de anisotropie van aethaan nog beter. We mogen daarom wel aannemen, dat bij deze CH_3 groepen de wisselwerking vlg. Eyring te verwaarlozen is.

Een ander voorbeeld, waarbij vermoedelijk het klassieke model van toepassing is, vinden we in *9,10 dihydro-3,4:5,6 dibenzophenanthreen*. Deze stof is sterk optisch actief, in CCl_4 is $[\alpha]_D = 1090^\circ$ ¹¹). We kunnen dit met behulp van een Stuartmodel inzien. De twee naphhtaleen kernen kunnen niet in een vlak liggen. Ze maken een hoek 2α met elkaar. Als afstand tussen de twee polariseerbaarheden nemen we $4 \text{ \AA} = 3 \times 1,39 \text{ \AA}$. Verder nemen we $r = i$ (de x-as gaat door C_2 en C_7 , de y-as gaat midden tussen C_9 en C_{10} door). Eigenlijk heeft r ook een kleine component langs de z-as, maar dit heeft weinig invloed op het resultaat. We vinden dan:

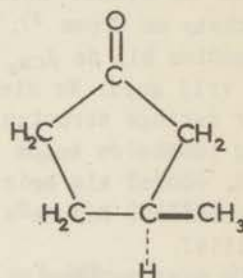
$$\begin{aligned}
 r_x &= 1 & r_y &= r_z = 0 \\
 b_{1x} &= 0 & b_{1y} &= -\sin\alpha & b_{1z} &= +\cos\alpha & R &= 4 \text{ \AA} \\
 b_{2z} &= 0 & b_{2y} &= +\sin\alpha & b_{2z} &= +\cos\alpha \\
 D_{12}S_{12} &= \frac{1}{32} \sin 4\alpha
 \end{aligned}$$

Nemen we nu voor n de brekingsindex van $\text{CCl}_4 = 1,463$ en $\alpha = 20^\circ$ dan is $[\alpha]_D = 12,18 \beta^2$. Om in overeenstemming met de experimentele draaiing te komen, moeten we $\beta = -9,46 \text{ \AA}^3$ stellen, wat een zeer redelijke waarde is, want voor benzeen is -6 \AA^3 gevonden³⁸⁾.



9,10-DI-HYDRO-3,4;5,6-DIBENZOPHENANTHREEN

Figuur 4



3-METHYL-CYCLOPENTANON

Figuur 5

Wij vermeldden reeds, dat Eyring c.s. hun theorie hebben toegepast op *3-methylcyclopentanon*. Hier is de bijdrage van de in hoofdstuk VII genoemde magnetische overgang in de ketongroep vlg. berekeningen van Kauzmann c.s.¹⁵⁾ 60° . De berekening van deze 60° is niet bijzonder nauwkeurig. De potentialen van de C- en H atomen als functie van de afstand zijn slechts bij benadering bekend; hetzelfde geldt voor de golf functies van grondtoestand en aangeslagen toestand.

Bij deze en soortgelijke ketonen mogen we verwachten, dat ook het klassieke effect een merkbare bijdrage zal geven, n.l. door de wisselwerking tussen de C=O en de CH_3 groep. We nemen het centrum van anisotropie der CH_3 groep op $1,70 \text{ \AA}$ van de ring langs de C-C as en bij de C=O groep halverwege tussen C en O langs de verbindinglijn. Verder nemen we aan, dat de ring vlak is. De z-as nemen we \perp het ringvlak en de y-as langs de C-O verbindinglijn. We vinden dan:

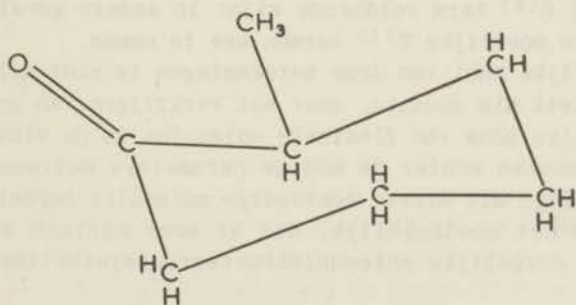
$$\begin{aligned}
 r_x &= -0,3345 & r_y &= +0,8782 & r_z &= -0,3419 \\
 b_{1x} &= +0,3460 & b_{1y} &= -0,4623 & b_{1z} &= +0,8165 \\
 b_{2x} &= 0 & b_{2y} &= 1 & b_{2z} &= 0 \\
 R &= 4,065 \text{ \AA} & S_{12} &= -0,0244 & D_{12} &= +0,629
 \end{aligned}$$

Nemen we nu $n = 1,434$ en $\beta_{\text{CH}_3} = -1,71 \text{ \AA}^3$, dan vinden we voor de bijdrage tot $[\alpha]_D$: $[\alpha]_D^{(0)} = -29,8 \beta_{\text{CO}}$. Op het eerste gezicht zou-

den we verwachten, dat β_{CO} positief zou moeten zijn ten gevolge van de CO overgang bij 2800 Å. Dit is een overgang van een bindend π -electron naar de bijbehorende antibindende baanfunctie. Deze overgang is zeer bekend, omdat hij in het gemakkelijk meetbare nabije ultraviolet ligt. De $\log \epsilon_{max}$ is echter slechts 1,2. Bij 1800 Å ligt echter een veel sterkere band met $\log \epsilon_{max} = 3^{23}$. De bijdrage van de 2800 Å band tot de polariseerbaarheid zal daarom maar gering zijn. Dit blijkt ook uit de anisotropie van de

polariseerbaarheid van het acetonmolecuul, dat in het $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ C \end{matrix}$ vlak practisch isotroop is ³⁸). Hieruit blijkt, dat het zuurstofatoom zich in dit opzicht practisch gedraagt als een CH_3 groep. We moeten dus voor β_{CO} ook - 1,7 nemen, wat een bijdrage tot $[\alpha]_D$ van + 42° oplevert. Samen met de + 60° van Kauzmann c.s. is dit een bevredigend resultaat. Die 42° moet nog iets minder zijn, omdat we de zetel der anisotropie der C=O groep nu niet tussen C en O maar midden in het zuurstofatoom moeten nemen. Dat de bijdrage vlg. Eyring c.s. niet de enige is, blijkt uit het feit, dat 3-isopropylcyclopentanon een $[\alpha]_D$ van 191° heeft ⁵) ($[M]_D = 241^\circ$). Uit de berekeningen van Kauzmann e.a. zien we, dat de C-atomen een relatief grotere bijdrage leveren dan de H-atomen. We zouden dan op grond van het resultaat voor 3-methylcyclopentanon een veel grotere draaiing dan 191° moeten verwachten.

Opmerkelijk is het geringe draaiingsvermogen van 2-methylcyclohexanon ($[\alpha]_D = 6,5$) ³²); niettegenstaande de methylgroep, in tegenstelling met het eerder behandelde optisch zeer actieve 3-methylcyclopentanon, op de 2-plaats staat. We kunnen dit verklaren door een sterke voorkeur van de CH_3 groep, als aangegeven in figuur 6, aan te nemen.

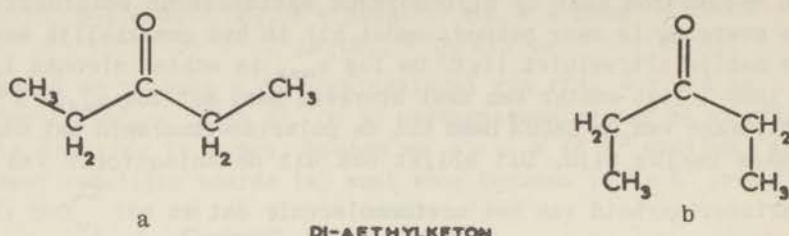


2-METHYL-CYCLOHEXANON

Figuur 6

De assen van de CO groep en de CH_3 groep liggen dan in een plat vlak, waardoor zowel de $S^{(C=O)}$ term als de $S_{CH_3-CO}^{(O)}$ termen nul worden. Deze structuur is ruimtelijk mogelijk. Dat deze structuur echter voorkeur bezit, blijkt uit de anisotropie van polariseer-

baarheid van pentanon-3 en de interpretatie, die Stuart en Volkman³⁷⁾³⁸⁾ aan deze waarde geven.



DI-AETHYLKETON

Figuur 7

Het molecuul blijkt een sterke voorkeur voor structuur a te hebben (zie fig. 7). De CH_3 groepen zoeken dus de nabijheid van de ketongroep. Dit verklaart de voorkeur van 2-methylcyclohexanon voor de structuur volgens figuur 6.

Bovengenoemde structuur voor diaethylketon werd bevestigd door C. Romers en J. Creutzberg d.m.v. electronendiffractie (wordt nog gepubliceerd).

Zowel het $S^{(0)}$ als het $S^{(j)}$ effect nemen snel af bij groter wordende afstanden tussen de groepen. We moeten dan ook verwachten, dat de bijdragen tot de optische activiteit van ver van elkaar verwijderde optisch actieve centra in een groot molecuul additief zullen zijn. Bij triterpenoïden en steroïden werd dit door Klyne bevestigd¹⁸⁾.

Conclusie

We hebben de indruk, dat in beginsel door combinatie van $S^{(0)}$ en $S^{(j)}$ effecten het draaiingsvermogen berekend moet kunnen worden. Soms zal de $S^{(0)}$ term voldoende zijn; in andere gevallen is men gedwongen, de moeilijke $S^{(j)}$ termen mee te nemen.

Het uiteindelijke doel van deze berekeningen is niet alleen de optische activiteit als zodanig, maar het verkrijgen van gegevens over de ruimtelijke bouw van flexibele moleculen in de vloeistof-phase. Daartoe moeten echter de nodige parameters met een redelijke nauwkeurigheid uit starre eenvoudige moleculen bepaald worden. Daartoe is het noodzakelijk, dat er meer optisch actieve stoffen met een dergelijke molecuulstructuur gesynthetiseerd en gemeten worden.

De berekening van de $S^{(j)}$ termen zal bovendien een grote steun vinden in betere benaderingen van de exacte golffuncties der moleculen. Kauzmann en Eyring¹⁵⁾ maakten bij hun berekening van het $S^{(C=O)}$ effect bij 3-methylcyclopentanon gebruik van Slaterfuncties⁹⁾. Een kleine variatie in de parameters brengt een grote verandering in het resulterend draaiingsvermogen teweeg. Het vervangen van de vrij ruwe Slaterfuncties door een betere benadering van de exacte golffuncties zal daarom een aanzienlijke verbetering in de berekening der $S^{(j)}$ termen betekenen.

In dit hoofdstuk wordt uitsluitend $[\alpha]_D$ beschouwd, daar er weinig gegevens over het draaiingsvermogen bij andere golflengten beschikbaar zijn. Het meten van $[\alpha]$ in een golflengtegebied van 6000 Å tot 2300 Å geeft echter veel meer informatie. We zien dan het „rotatiespectrum” van het optisch actieve molecuul. Wanneer bij de synthese van een bepaald optisch actieve verbinding niet kan worden uitgegaan van een in de natuur voorkomende zuiver optisch actieve verbinding, is de volledige splitsing van het preparatief verkregen racemaat zeer tijdrovend. Na een partiële splitsing - die veel minder tijd vergt - kan men het „rotatiespectrum” op een onbekende constante factor na reeds bepalen. Op deze wijze is het eventueel mogelijk, de hoeveelheid experimentele informatie per tijdseenheid te verhogen. Ook kan men uit het „rotatiespectrum” conclusies trekken over de bijdragen der verschillende in hoofdstuk II genoemde oplosmiddeleffecten.

S U M M A R Y

It is the purpose of this thesis to study the possibilities of correlating optical activity (or natural gyration) and molecular structure.

First a short historical introduction is given followed by a qualitative discussion of the influence of the medium. In the next chapter it is explained how the phenomenon of optical activity can be fitted into the Maxwell equations. The material constants responsible for the phenomenon of optical activity can be calculated for a molecular model assuming the legitimacy of describing the influence of the medium with a Lorentz internal field, for example.

The two principal models are the one-electron model and a model composed of a number of anisotropic polarisable units with dipole-dipole interactions.

The one-electron model, first introduced by Drude, and later treated quantum mechanically by Condon, Eyring *et al.* is only briefly discussed. The other model, classically treated by Born, Oseen and others and quantum mechanically by Kirkwood, is discussed more thoroughly.

The classical derivation of the rotation formulae by Born and the quantum mechanical derivation of the same formula by Kirkwood are repeated in a simpler and more convenient way so that the main features are brought out more clearly.

The derivation of Kirkwood is of great interest since starting from the precise quantum mechanical formula the Born formula is arrived at, together with the effect discussed by Eyring *et al.* This latter effect, which essentially is due to a one-electron transition in a particular group made optically active by asymmetric induction of neighbouring groups, has therefore to be added to the Born effect. It is our impression that Kirkwood's numerical calculations imply the neglect of the Eyring effect, which procedure requires a better foundation and even appears in some cases not to be correct.

For an experimental check of the theoretical results little material is available. We do not discuss the numerous calculations on flexible molecules like 1-amyl-alcohol, since these require extra assumptions with regard to the shape of the molecule which may obscure the essential characteristics of the theory. Two calculations important for the theory have been published: the calculation by Eyring *et al.* on 3-methylcyclopentanone and the calculation by Kirkwood *et al.* on *trans* butene oxide.

Kirkwood *et al.* conclude that the Fischer convention is correct. A closer consideration of their calculations raises doubt as to their conclusion, since their assumptions as to the geometry of the *trans* butene oxide molecule and the polarizability of the methyl group are highly questionable.

Applying the method of Kirkwood to *trans* butene oxide with an improved geometrical model and to *trans* 4,5-dimethyl-1,3 dioxalane we reach the conclusions:

1. The agreement between measured and calculated rotations warrant for these molecules the neglect of the one-electron contributions.
2. The anisotropy of the methyl group ($\beta = -1,7 \text{ \AA}^3$) as derived from the experimental rotations is consistent with the value derived from the anisotropy of ethane if the mutual induction of the methyl groups is taken into account in the same way as in the calculation of rotatory power.
3. The Fischer convention is indeed correct.

Calculation of the rotatory power of 9,10-dihydro-3,4;5,6 dibenzophenanthrene according to the classical model of polarizable groups yields a value of 990° in good agreement with experiment (1090°) although the underlying assumptions are rather dubious.

Calculations by Kauzmann *et al.* of the one-electron effect in 3-methylcyclopentanone have been supplemented by calculations of the Born-Kirkwood effect. Both contributions are of the same magnitude and sign. The sum is in agreement with the experimental value.

L I T E R A T U U R

De cursief gedrukte cijfers verwijzen naar de bladzijden van dit proefschrift.

- 1) P.W.Allen en L.E.Sutton, Act. Cryst. **3**, 46 (1950) 34
- 2) C.J.F.Böttcher, Theory of electric polarisation, Amsterdam (1952) 6, 7, 23
- 3) L.O.Brockway en P.C.Cross, J.A.C.S. **58**, 2407 (1936) 35
J.A.C.S. **59**, 1147 (1937)
- 4) E.M.Bruins, Inleiding in de mathesis, Amsterdam (1951) 20
- 5) G.Burger en A.K.Macbeth, J.Chem.Soc. **1946**, 145 37
- 6) J.M.Bijvoet, Endeavour **14**, 71 (1955) 35
- 7) E.U.Condon, Rev. Mod. Physics **9**, 432 (1937) 23, 29
- 8) Crum Brown, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **17**, 181 (1890) 4
- 9) H.Eyring, J.Walter en G.E.Kimball, Quantum Chemistry, New York (1944) 21, 38
- 10) Ph.A.Guye, C.R. **110**, 714 (1890) 4
- 11) M.K.Hargreaves, J. Chem. Soc. **1954**, 1781 35
- 12) E.Havinga, Biochim. et Biophys. Act. **13**, 171 (1954) 4
- 13) W.N.Haworth, E.L.Hirst en J.A.B.Smith, J. Chem. Soc. **1930**, 2661 fig. 2, 3
- 14) G.Joos, Theoretische Physik, blz. 302 Leipzig (1950) 16
- 15) W.Kauzmann, J.Walter en H.Eyring, Chem. Rev. **26**, 339 (1940) 6, 29, 32, 36, 38
- 16) J.G.Kirkwood, J. Chem. Phys. **5**, 479 (1937) 5, 24-27
- 17) J.G.Kirkwood, J. Chem. Phys. **7**, 139 (L) (1939) 30
- 18) W.Klyne, J. Chem. Soc. **1952**, 2916; **1953**, 3072 38
- 19) J.M.J.Kooy, Acad. proefschrift, Leiden 1936 12
- 20) W.Kuhn, Z. phys. Chem. B **20**, 325 (1933) 5
- 21) W.Kuhn en K.Freudenberg, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, band 8 (1932) 5
- 22) H.Landolt, Das optische Drehungsvermögen, Brunswijk (1898) 3
- 23) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen **3**, II, Berlijn (1951) 37
- 24) P.A.Levane en A.Walti, J. Biol. Chem. **68**, 415 (1926) 33.
- 25) H.Ley, Handbuch der Physik, band XX, 922 (1928) 4
- 26) T.M.Lowry, Optical rotatory power, Londen (1935) 3, 5, 5, 6
- 27) H.J.Lucas en H.K.Garner, J.A.C.S. **70**, 2145 (1950) 33
- 28) **72**, 5496 (1952) 33
- 29) **72**, 5497 (1952) 33
- 30) E.Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, blz. 204 Berlijn (1950, 4e druk) 13
- 31) J.P.Mathieu, Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel, Parijs (1946) 12, 19

- 32) M.Mousseron c.s., Bull. Soc. Chim. 598 (1947) 37
- 33) A.F.Peerdeman, A.J.van Bommel en J.M.Bijvoet, Proc. Kon. Ned. Acad. **54B**, 16 (1951) 35
- 34) L.Rosenfeld, Z. Physik **52**, 151 (1929) 9, 22
- 35) G.Rule en A.R.Chambers, J. Chem. Soc. **1937**, 145 6
- 36) J.A.Stratton, Electromagnetic theory, New York (1941) 6
- 37) H.A.Stuart en H.Volkman, Ann. Phys. **18**, 121 (1933) 38
- 38) H.A.Stuart, Die Struktur des freien Moleküls, Berlijn (1952) 32, 36, 38
- 39) W.Wood, W.Fickett en J.G.Kirkwood, J.Chem. Phys. **20**, 561 (1952) 32

101 J. H. ...
 102 J. H. ...
 103 J. H. ...
 104 J. H. ...
 105 J. H. ...
 106 J. H. ...
 107 J. H. ...
 108 J. H. ...
 109 J. H. ...
 110 J. H. ...
 111 J. H. ...
 112 J. H. ...
 113 J. H. ...
 114 J. H. ...
 115 J. H. ...
 116 J. H. ...
 117 J. H. ...
 118 J. H. ...
 119 J. H. ...
 120 J. H. ...
 121 J. H. ...
 122 J. H. ...
 123 J. H. ...
 124 J. H. ...
 125 J. H. ...
 126 J. H. ...
 127 J. H. ...
 128 J. H. ...
 129 J. H. ...
 130 J. H. ...
 131 J. H. ...
 132 J. H. ...
 133 J. H. ...
 134 J. H. ...
 135 J. H. ...
 136 J. H. ...
 137 J. H. ...
 138 J. H. ...
 139 J. H. ...
 140 J. H. ...
 141 J. H. ...
 142 J. H. ...
 143 J. H. ...
 144 J. H. ...
 145 J. H. ...
 146 J. H. ...
 147 J. H. ...
 148 J. H. ...
 149 J. H. ...
 150 J. H. ...

STELLINGEN

1

De berekening van de bindingsenergie van het waterstofmolecuul-ion met behulp van elliptische coördinaten door variatie van twee parameters vraagt niet veel meer werk dan de gebruikelijke LCAO berekening en levert aanzienlijk betere resultaten.

H.M. James, J. Chem. Phys. 3, 7 (1935)

2

In het kader van de M.O. theorie moet men er bij de berekening van de resonantie-energie van benzeen rekening mee houden, dat de Coulomb-integraal q bij benzeen groter is dan bij het hypothetische cyclohexatriën.

3

Bij theoretische beschouwingen in het kader der V.B. methode over de C=O groep in organische moleculen verdient het aanbeveling, de koolmonoxyde structuur in rekening te brengen.

4

De golffuncties van methaan, ammoniak, water en fluorwaterstof moeten voor een groot gedeelte opgevat worden als gestoorde neongolffuncties.

L.J. Oosterhoff, Acad. proefschrift 1949, blz. 35

A.E. van Arkel, Moleculen en Kristallen, Den Haag 1946

H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimball, Quantumchemistry, New York 1944
blz. 225

5

Het veld van een in een atoom of molecuul geïnduceerde dipool is kleiner dan het met behulp van het model van een klassieke puntvormige polariseerbaarheid berekende veld.

N.F. Mott en I.N. Sneddon, Wave mechanics and its applications,
Londen 1948 blz. 167

6

Bij berekening van het reactieveld volgens Onsager-Böttcher dient men er rekening mee te houden, dat de omgeving van de holte een iets hogere diëlectrische constante dan de vloeistof zal hebben en ook een zekere mate van anisotropie zal vertonen.

7

Het niet volledig afgeschermd zijn van de kernen der oplosmiddel-moleculen is een van de factoren, die de verschuiving van de absorptieband in oplossing beïnvloeden.

8

Het z.g. Q-e schema van Alfrey en Price in de theorie der copolymerisatie hoeft niet in strijd te zijn met het feit, dat er geen afhankelijkheid van de diëlectrische constante van het oplosmiddel bij copolymerisaties gevonden is.

F.R.Mayo en C.Walling, Chem.Rev. **46**, 243 (1950)

9

De in vele leerboeken gebruikelijke berekening van het diamagnetisme is vanuit theoretisch standpunt onbevredigend en bij moleculen onbruikbaar.

H.Eyring, J.Walter en G.E.Kimball, Quantumchemistry, blz. 347
 B.Pullman en A.Pullman, Les théories électroniques de la chimie organique, Parijs 1952, blz.534
 J.H.Van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932, blz. 276

10

Wanneer een optisch actief complex een zwak temperatuurafhankelijk paramagnetisme vertoont, kunnen we een hoog draaiingsvermogen verwachten.

J.H.Van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, blz. 275

11

In het algemeen is bij quantummechanische beschouwingen over moleculen het vrije electron model inferieur t.o.v. de M.O. of V.B. methode.

12

Het gebruik van de term „sovereiniteit in eigen kring” door Bouman is in strijd met de historisch gegroeide interpretatie.

P.J.Bouman, Algemene maatschappijleer, Amsterdam 1949, blz. 45

