No. 2600 — 15 OCTOBER 1955 — 51e JAARGANG — No. 42

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.
Symposiumverslagen.	715
Prof. Dr. R. Kronig, Electronenspectra van moleculen.	
Dr. J. van Dranen en Prof. Dr. H. Gerding, Experimentele resultaten voor enkele moleculen.	
Dr. Ir. E. L. Mackor, Prof. Dr. L. J. Oosterhoff en J. H. Kruizinga, Het berekenen van de energieniveau's van aromatische moleculen met behulp van de „Molecular Orbital" methode.	
Dr. J. H. van Santen, Symmetriebeschouwingen bij electronenspectra.	
Dr. J. van Dranen, Intensiteitsberekeningen van electronenspectra van moleculen.	
Dra. A. Dammers-de Klerk, Fluorescentie en fosforescentie.	
Drs. M. P. Groenewege, Interpretatie van enige experimentele resultaten betreffende electronenspectra van moleculen.	
Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, Slotwoord.	
Boekbesprekingen.	761
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	762
Personalia.	762
Verenigingsnieuws.	762
Mededelingen van het Secretariaat. — Wintervergadering. — Secties. — Chemische Kringen. — Commissies.	
Mededelingen van verwante verenigingen.	763
Mededelingen van verschillende aard.	764
Wij ontvingen.	765
Vraag en Aanbod.	765
Aangeboden betrekkingen	766
Gevraagde betrekkingen.	766
Agenda van vergaderingen.	766

Symposium over Electronenspectra van moleculen

georganiseerd door de Sectie voor Physische Chemie en Kolloidchemie in samenwerking met de Nederlandse Natuurkundige Vereniging gehouden op 20 en 21 Mei 1954 te Leiden.

Electronenspectra van moleculen

door R. Kronig

Laboratorium voor Technische Physica der Technische Hogeschool te Delft

539.153 : 535.338

De verschillende begrippen worden besproken, die verband houden met de electronenspectra van moleculen. Uitgaande van de golfvergelijking worden de invariantie-eigenschappen genoemd en het separeren van de electronenbeweging van de kernvibraties en -rotaties behandeld. Deze invariantie-eigenschappen en de electronenspin bieden de mogelijkheid om tot de classificatie der electronentoestanden te komen d.m.v. de zogenaamde quantumgetallen. De mogelijkheden en de begrenzingen van de variatiemethode worden geschetst De selectieregels voor de electronenovergangen worden geformuleerd en aan de hand hiervan een groepering in intensiteitsklassen aangegeven. Het regelmatige verloop van de brekingsindex in chemisch homologe stoffen wordt verklaard.

§ 1. Inleiding.

Het *experimentele feitenmateriaal* bij de studie der electronenspectra van moleculen, waarvoor van de theoreticus een interpretatie wordt verlangd, is in het algemeen als volgt samengesteld:

a. De *frequenties* van de spectrale lijnen, die in emissie of absorptie worden verkregen, of wel, in het geval van continue emissie- of absorptiebanden, de begrenzing van het spectrale gebied, waarover een dergelijke band zich uitstrekt.

b. De intensiteiten van de spectrale lijnen in discrete emissiespectra en het verloop van de intensiteit met de frequentie in emissiecontinua.

c. Richtingsafhankelijkheid en *polarisatietoestand* van de geëmitteerde straling voor het geval de emitterende moleculen niet isotroop georiënteerd zijn, zoals ten gevolge van uitwendige electrische of magnetische velden.

d. De waarden van de *absorptiecoëfficiënt,* geïntegreerd over de spectrale lijnen in discrete absorp-

tiespectra, of het verloop van deze grootheid met de frequentie in absorptiecontinua.

e. Het verloop van de *brekingsindex* met de frequentie (dispersie) ten gevolge van het optreden van absorptielijnen of -banden.

f. De *afhankelijkheid van de absorptiecoëfficiënt en de brekingsindex van de polarisatietoestand* van het invallende licht voor het geval de absorberende moleculen niet isotroop georiënteerd zijn, hetzij ten gevolge van uitwendige velden (kerreffect, faradayeffect), hetzij ten gevolge van intermoleculaire wisselwerkingen in vloeistoffen, in het bijzonder vloeibare kristallen, of in de vaste toestand (dichroïsme, dubbele breking).

De theoreticus analyseert dit materiaal door zich in de eerste plaats bezig te houden met de *energiewaarden* van de stationnaire toestanden van de moleculen. Alle in het spectrum optredende frequenties, immers, kunnen voorgesteld worden als verschillen van de energiewaarden W′ en W″ van paren van stationnaire toestanden volgens de formule

$$h\nu = W' - W'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waar h de constante van Planck is.

Bij emissie is de totale per tijdseenheid uitgezonden stralingsenergie gegeven door

$$E = N'Ah\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waar N′ het aantal moleculen in de toestand met energie W′ is en A de *overgangswaarschijnlijkheid voor spontane emissie* voor het paar van toestanden in kwestie. Bij absorptie uit een isotroop stralingsveld met over de breedte van een absorptielijn constante dichtheid ϱ volgt de per tijdseenheid geabsorbeerde stralingsenergie uit

$$E = N''Bh\nu\varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waar N″ het aantal moleculen in de toestand met energie W″ is en B de *overgangswaarschijnlijkheid voor absorptie* voor het paar van toestanden. De waarden van N′ en N″ worden door experimentele omstandigheden (temperatuur, bestraling, botsende deeltjes) bepaald, die in het begrip *excitatiefunctie* samengevat kunnen worden. De grootheden A en B daarentegen zijn kenmerkend voor het individuele molecuul en verdienen daarom naast de energiewaarden de bijzondere aandacht van de theoreticus. Op grond van algemene statistisch-thermodynamische beschouwingen leidt men de relatie af

$$B = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\frac{g'}{g''}A, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waar c de lichtsnelheid is, en g′ en g″ de statistische gewichten van de twee toestanden betekenen. Kennis van een der twee grootheden A en B is daarom voldoende.

§ 2. De molecuulbeweging en haar invariantie-eigenschappen.

Uitgangspunt bij de discussie der energieniveaux van moleculen is de quantummechanische golfvergelijking in niet-relativistische vorm, aangezien de bij de uitzending der molecuulspectra betrokken electronen zo kleine snelheden hebben, dat relativistische correcties geen rol spelen. De werkzame krachten zijn in hoofdzaak de coulombkrachten tussen de als puntladingen gedachte atoomkernen en electronen. Bij de discussie van zekere details in de spectra is het noodzakelijk buitendien de veel kleinere magnetische wisselwerkingen in aanmerking te nemen, die het gevolg zijn van de beweging der geladen deeltjes.

Terwijl zodoende de grondslagen voor een theoretische deductie der molecuuleigenschappen, de spectra inbegrepen, volledig aanwezig zijn, loopt de practische uitvoering van dit programma vast op de wiskundige complicaties. Vandaar dat men meestal tot *benaderingsmethodes* of tot vervanging van het werkelijke molecuul door een vereenvoudigd *model* genoodzaakt is, wil men tot bruikbare resultaten komen. In deze paragraaf zullen echter nog enige fundamentele eigenschappen van de stationnaire toestanden van moleculen worden genoemd, die zonder benadering direct uit de golfvergelijking kunnen worden afgeleid.

De golfvergelijking bevat de coördinaten van de deeltjes, waaruit het molecuul is opgebouwd, als onafhankelijke veranderlijken. Wanneer nu bij het invoeren van nieuwe veranderlijken door een coördinatentransformatie de golfvergelijking dezelfde vorm heeft als in de oude veranderlijken (d.w.z. als de golfvergelijking ten opzichte van de transformatie invariant is), dan is tegelijk met de golffunctie U, behorende bij de energiewaarde W, ook de functie $\breve{U}$, die uit U door de transformatie verkregen wordt, een oplossing, behorende bij dezelfde energiewaarde. Is deze energiewaarde niet-ontaard, dan kan $\breve{U}$ zich van U slechts door een constante factor onderscheiden:

$$\breve{U} = bU, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

want bij een niet-ontaarde toestand kunnen volgens definitie niet twee lineair onafhankelijke oplossingen behoren.

Als voorbeelden van coördinatentransformaties, die de golfvergelijking van een vrij molecuul (een molecuul, dat niet aan krachten van buiten is onderworpen) invariant laten, noemen wij hier:

a. De *translaties* van het rechthoekige coördinatenstelsel.

b. De *rotaties* van het rechthoekige coördinatenstelsel om de oorsprong.

c. De *spiegeling aan de oorsprong* van het rechthoekige coördinatenstelsel.

d. De *permutatie van de electronen* onderling.

e. De *permutatie van gelijksoortige atoomkernen* onderling.

De onder *a* en *b* genoemde invariantie volgt direct uit het feit, dat de keuze van de oorsprong en van de oriëntatie van het assenstelsel in de ruimte geheel willekeurig is, die onder *c* uit het feit, dat de natuur geen voorkeur voor rechts- en linksdraaiende stelsels kent. *d* en *e* spreken vanzelf. Alvorens de betekenis van deze gezichtspunten voor de theorie der electronenspectra te behandelen, zullen wij echter eerst in de volgende paragraaf enige beschouwingen over de bewegingstypen in moleculen moeten geven.

§ 3. Afsplitsing van de electronenbeweging en haar invariantie-eigenschappen.

Het grote verschil in massa van de atoomkernen en electronen brengt mede, dat bij de behandeling der energiewaarden van moleculen een methode van successieve benaderingen kan worden toegepast. Men veronderstelt daartoe, dat de kernen zich in eerste instantie als vaste krachtcentra gedragen. Hun coördinaten spelen dan in de golfvergelijking voor de electronenbeweging de rol van parameters. Voor een

gegeven ruimtelijke configuratie van het kernskelet heeft het systeem een reeks energiewaarden, beantwoordende aan de verschillende bewegingsmogelijkheden der electronen, *de electronentoestanden* van het molecuul. Iedere energiewaarde is nog een functie van de kerncoördinaten. Als deze functie voor een bepaalde kernconfiguratie een minimum heeft, leidt zij tot molecuulbinding. Zij fungeert als potentiële energie voor de vibratie en rotatie van het kernskelet, terwijl daarop natuurlijk nog een translatie van het molecuul als geheel kan zijn gesuperponeerd. De golffunctie van het molecuul, als een geheel beschouwd, wordt nu een product van factoren, betrekking hebbend op de electronenbeweging, de trilling, de rotatie en de translatie van het molecuul. Op de energie van het minimum als basis bouwt zich dan een heel systeem van *trillings- en rotatieniveaux* op, behorende bij de electronentoestand in kwestie. Als de reeds genoemde functie geen minimum heeft, is molecuulvorming in de desbetreffende electronentoestand niet mogelijk; het systeem valt in verschillende onderdelen uit elkaar, m.a.w. er treedt *dissociatie* op.

Bij de voor de chemicus interessante problemen is meestal de trillings- en rotatiestructuur van het niveauschema van een molecuul van minder belang en is de aandacht in hoofdzaak gericht op het electronische gedeelte der golffunctie. Evenals wij in de vorige paragraaf de invariantie van de gehele golffunctie van het molecuul hebben besproken, kunnen wij dat ook voor dit electronische gedeelte doen. Daar wij daarbij de kernen als vaste krachtcentra in de ruimte beschouwen, vervallen nu in het algemeen de onder § 2, a, b. c en e genoemde invariantie-eigenschappen. Het kan echter zijn, dat het kernskelet in zijn evenwichtsconfiguratie toch nog in beperktere mate symmetrie-operaties toelaat. Als zodanig noemen wij;

a. Bij *lineaire moleculen* (moleculen, waarbij in de evenwichtstoestand alle kernen op een rechte lijn gelegen zijn) *rotatie* van het coördinatenstelsel *over een willekeurige hoek om de kernverbindingslijn.*

b. Bij vele moleculen, *rotatie* van het coördinatenstelsel *om een as over een geheel veelvoud van een bepaalde eindige hoek.* Voorbeelden zijn: C_2H_4, waar draaiing om de as C=C over een hoek van 180° dit vlakke molecuul tot dekking met zich zelf brengt (2-tallige as); $CHCl_3$, waar dit het geval is voor draaiing om de as C—H over een hoek van 120° of een veelvoud daarvan (3-tallige as); C_6H_6, waar dit het geval is voor draaiing om de middenloodlijn op de zes-ring over een hoek van 60° of een veelvoud daarvan (6-tallige as).

c. Bij vele moleculen, *spiegeling* van het coördinatenstelsel *aan bepaalde vlakken.* Zo hebben wij bij C_2H_4 drie dergelijke vlakken, nl. de twee vlakken door de as C=C, die respectievelijk met het vlak van het molecuul samenvallen en daarop loodrecht staan, en het middenloodvlak op de lijn C=C. Bij $CHCl_3$ zijn er eveneens drie spiegelvlakken, nl. de middelloodvlakken op de drie verbindingslijnen der Cl atomen (HCCl-vlakken). Bij C_6H_6 tenslotte zijn er zeven spiegelvlakken.

d. Bij een aantal moleculen, *spiegeling aan een symmetriecentrum.* Voorbeelden zijn het rechtlijnige molecuul CO_2 evenals de moleculen C_2H_4 en C_6H_6.

e. De *permutatie van de electronen* onderling.

Zulke symmetrie-operaties kunnen gedeeltelijk van elkaar afhankelijk zijn. Zo is bijv. bij C_2H_4 spiegeling aan het symmetriecentrum equivalent met opeenvolgende spiegeling aan de drie onder *b* genoemde spiegelvlakken.

§ 4. Classificatie der electronentoestanden door middel van quantumgetallen.

De in de vorige paragraaf genoemde invariantie-eigenschappen bieden de mogelijkheid tot een classificatie van de electronentoestanden. Wij lichten dit voor de onder § 3, *a–e* behandelde operaties nader toe.

Bij lineaire moleculen heeft de eigenschap *a* ten gevolge, dat de golffunctie van de draaiingshoek φ moet afhangen door een factor van de vorm $e^{i\Lambda\varphi}$, waar Λ een geheel getal is, aangezien bij een draaiing over de hoek 2π de golffunctie tot haar oorspronkelijke waarde terug moet keren. Λ heeft de betekenis van het *impulsmoment* van de electronenbeweging *om de kernverbindingslijn,* gemeten in eenheden $h/2\pi$ (nauwkeuriger gezegd, van het baanimpulsmoment), en kan als *quantumgetal* dienst doen.

De onder *b* besproken eigenschap brengt bij een v-tallige as een onderverdeling in verschillende groepen van electronentoestanden mee, die daardoor onderscheiden zijn, dat de golffunctie bij draaiing over de hoek $2\pi/v$ met een factor $e^{2\pi i\Lambda/v}$, vermenigvuldigd wordt, waar Λ voor deze groepen respectievelijk 0, 1, . . . (v — 1) kan zijn. De factor c in (5) moet immers van dien aard zijn, dat bij v-voudige herhaling van de transformatie, beantwoordende aan een draaiing over de hoek 2π, de golffunctie haar oorspronkelijke waarde terugkrijgt. c^v moet dus 1 zijn, waaruit volgt, dat c een der zojuist genoemde v-de eenheidswortels is.

De onder *c* en *d* besproken eigenschappen bewerkstelligen ieder een onderverdeling van de electronentoestanden in twee klassen. Aangezien nl. twee opeenvolgende spiegelingen aan een vlak of punt de oorspronkelijke toestand herstellen, volgt dat voor deze transformaties c in (5) moet voldoen aan de voorwaarde $b^2 = 1$, dat dus b gelijk aan +1 of —1 moet zijn.

Wanneer de electronen puntladingen waren, zou het *uitsluitingsverbod* van *Pauli* ten gevolge hebben, dat slechts zodanige electronentoestanden in de natuur optreden, waarvoor de golffunctie bij verwisseling van de plaatscoördinaten van twee electronen volgens e van teken verandert, d.w.z. in deze coördinaten antisymmetrisch is. Het feit echter, dat de golffunctie der plaatscoördinaten nog door vermenigvuldiging met een golffunctie der spinvariabelen dient te worden aangevuld, brengt mede, dat wij een classificatie van de electronentoestanden van een molecuul met behulp van de waarde van de *resulterende electronenspin* S mogen verwachten, geheel analoog aan de soortgelijke classificatie bij atomen. Wij kunnen dan, naarmate S de waarden 0, ½, 1, . . . heeft, ook bij moleculen van singulet-, doublet-, triplet- . . . . toestanden spreken. De waarde van 2S + 1, de *multipliciteit* van de molecuultoestand, moet daarbij even of oneven zijn, al naar gelang het aantal electronen in het molecuul oneven of even is.

§ 5. Exacte en benaderde berekening van de energie der electronentoestanden.

Bij eenvoudige moleculen, zoals H_2^+, H_2 of H_2O, kan men trachten de energie der *lagere electronen-*

toestanden, in het bijzonder van de *grondtoestand*, door rechtstreekse oplossing van de golfvergelijking der electronenbeweging te bepalen. Voor *inwendige electronen*, zoals de twee K-electronen van het O-atoom in H_2O, zal men daarbij in het algemeen mogen stellen, dat zij zich in het gebonden atoom niet essentieel anders gedragen dan in het vrije atoom. De meeste kansen bij zulke berekeningen biedt ongetwijfeld de *variatiemethode*, waarbij men de golffunctie door een redelijk gekozen uitdrukking vervangt, die een aantal willekeurige parameters bevat. Deze worden dan door het variatiebeginsel op de gunstigste wijze vastgelegd.

Zelfs bij de variatiemethode is het noodzakelijke rekenwerk meestal zo omvangrijk, dat toepassing daarvan vroeger in vele gevallen als practisch ondoenlijk moest worden beschouwd. Door de ontwikkeling van de moderne *rekenmachines* is echter na de oorlog in deze situatie een belangrijke wijziging gekomen. De taak is thans het probleem in een vorm te programmeren, die de rekenmachine als voedsel kan verwerken. In de laatste jaren is dan ook een opbloei op het gebied van de quantitatieve bepaling van energiewaarden te constateren.

Voor hoge *electronentoestanden* geldt soms, dat men ze kan toeschrijven aan de excitatie van een enkel *valentie-electron*. Dit bevindt zich dan in hoofdzaak op zo grote afstanden van de rest van het molecuul, de molecuulromp, dat de invloed daarvan bij benadering door een centraal krachtveld kan worden vervangen, zoals men ook bij de discussie van atoomspectra ontmoet. Het behoeft daarom geen verbazing te wekken, als de energieën van dergelijke aangeslagen electronentoestanden vaak aan een *rydbergformule* voldoen, d.w.z. in de vorm

$$W = -\frac{hR}{c(n+a^2)}, \quad n = 1, 2, \ldots \qquad (6)$$

kunnen worden uitgedrukt, waar R de rydbergconstante, c de lichtsnelheid en a een van n onafhankelijke grootheid, de rydbergcorrectie is.

Naast zulke min of meer exacte berekeningen hebben sinds de vroegste dagen der quantummechanica beschouwingen van semi-quantitatieve aard in de theorie der moleculen een belangrijke rol gespeeld. Als eerste methode van deze soort noemen wij de *methode van de gescheiden en samenvallende atomen*. Wanneer men de afstanden van de atoomkernen in het molecuul, uitgaande van hun evenwichtswaarden, gelijkmatig vergroot, verkrijgt men tenslotte een aantal gescheiden atomen; reduceert men deze afstanden daarentegen tot nul, wat alleen als gedachte-experiment uitvoerbaar is, dan ontstaat als resultaat een enkel atoom. In de twee grensgevallen gaat de molecuultoestand respectievelijk over in bepaalde toestanden van de gescheiden atomen en in een bepaalde toestand van het verenigde atoom.

Enerzijds kunnen de quantumgetallen dezer atoomtoestanden dienst doen ter nadere *kenmerking van de molecuultoestand*, die daaruit voortkomt. Anderzijds geeft de toevoeging van de molecuultoestand aan de atoomtoestanden, waarvan de energie als uit de atoomspectra bekend mag worden verondersteld, een qualitatieve indicatie voor de *energetische volgorde* van de electronentoestanden van het molecuul. Deze qualitatieve indicatie kan semi-quantitatief worden gemaakt door toepassing van een *storingsrekening* bij nog niet naar het oneindige, maar toch zeer ver van elkaar verwijderde atomen, of bij atomen, waarvan de kernen bijna, maar toch niet geheel samenvallen. Uit de het eerst door *Heitler* en *London* gegeven beschouwingen voor de grondtoestand van het H_2-molecuul zijn deze procedure en haar begrenzingen genoegzaam bekend. Indien, uitgaande van ver verwijderde atomen, bij vermindering van de interatomaire afstanden een daling van de totale energie optreedt, zal dit tot molecuulbinding leiden. Theorie en practijk hebben geleerd dat, althans voor atomen in S-toestanden, molecuulbinding verwacht mag worden, wanneer de spinvectoren der atomen elkander zoveel mogelijk compenseren. Hierin vindt het begrip *verzadiging van valenties* zijn physische interpretatie.

In het voorafgaande werd in de eerste plaats gedacht aan het geval, dat alle atoomkernen ver van elkaar verwijderd worden, het molecuul dus *volledige dissociatie* ondergaat. Bij meeratomige moleculen bestaat echter ook de mogelijkheid, enkele atoomkernen in elkaars buurt te laten en slechts de rest te verwijderen. Dat betekent *partiële dissociatie* in een radicaal en vrije atomen, zoals de splitsing van HCN in CN en H. Op deze wijze komt men tot toevoeging van een electronentoestand van het volledige molecuul aan de toestanden van het radicaal en de vrije atomen. Analoog kan men in plaats van alle, slechts enkele atoomkernen samen laten vallen.

Een andere weg om de electronentoestanden van een molecuul te onderzoeken bestaat hierin, dat men de atoomkernen op de empirisch bekende evenwichtsafstanden veronderstelt en de electronen ieder met behulp van een *moleculaire baanfunctie (molecular orbital)* beschrijft. Men kan deze vergelijken met de individuele golffuncties der electronen bij vrije atomen, wanneer men zich daar van de methode van het zelfconsistente veld bedient. De classificatie van de electronentoestanden van moleculen werd door deze procedure zeer gebaat. In vele gevallen mag men ruwweg doen, alsof de bindende electronen slechts met een paar naburige kernen in het molecuul te maken hebben. Begripsvormingen, zoals in de theorie der tweeatomige moleculen ontwikkeld zijn, worden dan ook voor meeratomige moleculen bruikbaar. Dat geldt in het bijzonder voor het *baanimpulsmoment* van dergelijke electronen om de verbindingslijn van de betrokken kernen. Naarmate dit 0, 1 ,2, . . ., gemeten in eenheden $h/2\pi$ is, spreekt men van σ-, π-, δ-, . . . orbitals.

§ 6. Gerichte en verdeelde valenties. Resonantie.

Voor de scheikundige zijn enkele begrippen uit de theorie der electronentoestanden van dusdanig belang, dat bespreking in een afzonderlijke paragraaf gerechtvaardigd is. Van deze verdient in de eerste plaats het begrip *gerichte valentie* onze aandacht. De quantummechanica spreekt niet alleen van energiewaarden van stationnaire toestanden; zij kent ook aan de golffunctie, of meer precies aan het kwadraat daarvan, een eenvoudige physische betekenis toe. Voor de individuele electronengolffunctie stelt dit kwadraat de waarschijnlijkheid voor om het desbetreffende electron ter plaatse te ontmoeten. Voor sommige der in de vrije atomen aanwezige valentie-electronen, de s-electronen, is deze waarschijnlijkheid en overeenkomstige ladingsverdeling isotroop; voor andere daarentegen, in het bijzonder de p-electronen, vindt men een concentratie van de lading in bepaalde richtingen. Waar het nu voor het bereiken van een sterke valentiebinding

tussen twee atomen volgens de theorie van *Heitler* en *London* noodzakelijk is, dat de ladingswolken van de bij de binding betrokken valentie-electronen op gunstige wijze overlappen, is het, indien p-electronen in het geding zijn, begrijpelijk, dat bij meeratomige moleculen de kernverbindingslijnen van verschillende atoomparen bepaalde hoeken trachten te vormen, waarvoor die overlapping gewaarborgd is.

Een ander begrip, vastknopende aan golfmechanische voorstellingen en van eminente betekenis in de theorie der aromatische verbindingen, is dat van de *verdeelde valenties*. Het prototype hiervoor is C_6H_6. Het met behulp van röntgen- en electronendiffractie geconstateerde feit, dat in de evenwichtstoestand de C-atomen een regelmatige zeshoek vormen, is een directe aanwijzing, dat de weleens geponeerde voorstelling van afwisselend enkele en dubbele bindingen in de ring niet houdbaar is. De quantummechanische opvatting, volgens welke zes valentie-electronen niet gelocaliseerd zijn, maar in het periodieke krachtveld van de C-ring circuleren, brengt hier uitkomst.

Nauw aansluitend bij de beschouwingen van de vorige en deze paragraaf heeft in de quantummechanische behandeling van moleculen het begrip *resonantie* ingang gevonden. De toevoeging van een electronentoestand van het molecuul aan bepaalde toestanden van de gescheiden atomen is in de grens van zeer grote kernafstanden ondubbelzinnig. Zoals reeds eerder werd opgemerkt, kan de invloed van een vermindering van de kernafstand in aanmerking genomen worden door een storingsrekening. Dit heeft in de quantummechanische formulering ten gevolge, dat bij de oorspronkelijke golffunctie iets wordt gemengd van de golffuncties van andere atoomconfiguraties. Energetisch uit zich dit voor de grondtoestand van het molecuul in een *versteviging van de binding door resonantie*, die men in vele gevallen vrij nauwkeurig kan schatten.

§ 7. Overgangswaarschijnlijkheden en selectieregels.

Zoals reeds in § 1 werd opgemerkt, zijn het naast de energiewaarden der stationnaire toestanden vooral de overgangswaarschijnlijkheden ertussen, die men bij de discussie van de experimentele gegevens nodig heeft. Bij atoom- en molecuulspectra in het infrarode, zichtbare en ultraviolette deel van het spectrum kan men zich feitelijk beperken tot die quantummechanische benadering, waarin de overgangswaarschijnlijkheden worden bepaald door het electrische dipoolmoment van het atomaire systeem. In het bijzonder is de overgangswaarschijnlijkheid voor spontane emissie tussen twee stationnaire toestanden gegeven door

$$A = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3\varepsilon_0 hc^3} P^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

waar ν de frequentie van de overgang, P het bedrag van (het matrixelement van) het dipoolmoment, behorende bij de overgang, en ε_0 de diëlectrische constante van het vacuum is. Daarbij is van gerationaliseerde electrische eenheden gebruik gemaakt.

Indien P voor de overgang in kwestie verdwijnt, heet de overgang (in de benadering van de dipoolstraling) *verboden*. Condities, waaronder dit systematisch het geval is, geven aanleiding tot *selectieregels*. Dergelijke regels komen vooral voort uit de in §§ 2 en 3 besproken invariantie-eigenschappen en vinden met de daarop gebaseerde classificatie een gemakkelijke formulering.

In het bijzonder verdienen de volgende selectieregels voor de electronenovergangen van moleculen de aandacht.

a. Bij lineaire moleculen en moleculen met een v-tallige as kan de grootheid Δ slechts met 0 of $\pm$ 1 veranderen.

b. Bij het bestaan van een spiegelsymmetrie kan een +-toestand (golffunctie verandert niet bij spiegeling) slechts combineren met een —-toestand (golffunctie keert van teken om bij spiegeling).

c. Electronentoestanden met verschillende multipliciteit combineren niet; $\Delta S = 0$.

Hierbij dient direct de restrictie te worden gemaakt, dat deze regels niet geheel streng zijn. Bij de regels *a* en *c* gaat men nl. feitelijk van de gedachte uit, dat de baanbeweging der electronen en hun spin niet gedacht aan het geval, dat alle atoomkernen ver van koppeld zijn, terwijl de magnetische krachten wel degelijk voor een, weliswaar zwakke, wisselwerking zorgen.

De regel *b* berust op de voorstelling van kernen, die in hun symmetrische evenwichtsconfiguratie vastgehouden zijn, terwijl de kerntrillingen afwijkingen van deze configuratie veroorzaken. Door de selectieregels worden daarom in het algemeen de desbetreffende electronenovergangen niet strikt verboden, maar wordt een groepering in geheel verschillende *intensiteitsklassen* teweeggebracht; en wel in een klasse van toegelaten overgangen met de grootste intensiteit; een klasse van veel zwakkere overgangen, die met slechts een der regels in strijd zijn (eenmaal verboden overgangen); en klassen van uiterst zwakke overgangen, die met twee of meer der regels in conflict komen (twee-, drie-, ... maal verboden overgangen).

§ 8. Absorptiecoëfficiënt en brekingsindex.

In emissiespectra is naast de overgangswaarschijnlijkheden de excitatiefunctie voor de intensiteitsverhoudingen in het spectrum beslissend. Voor electronenspectra in absorptie mag men in het algemeen veronderstellen, dat alle moleculen in de grondtoestand zijn.

Voor een band, behorende bij een gegeven electronenovergang van het molecuul geldt dat

$$\int a \, d\nu = \frac{Nh\bar{\nu}}{c} B \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

is. a stelt daarbij de absorptiecoëfficiënt, N het aantal moleculen per volume-eenheid van de absorberende stof, $\bar{\nu}$ de gemiddelde frequentie van de band, B de overgangswaarschijnlijkheid voor absorptie van de electronenovergang voor. De integratie links is over de desbetreffende band uit te strekken.

Bij de discussie van de aan bepaalde absorptiebanden te wijten dispersie is het nuttig nog een ander begrip in te voeren, te weten de *oscillatorsterkte* van de band. Deze is gegeven door

$$f = \frac{4\varepsilon_0 cm}{Ne^2} \int a \, d\nu = \frac{4\varepsilon_0 mh\bar{\nu}}{e^2} B, \quad . \quad . \quad (9)$$

waar m de massa en e de lading van het electron is. Bij frequenties, voldoende ver verwijderd van de frequentie ν, reageert het molecuul op invallende straling alsof een elastisch gebonden electron met massa fm en lading fe volgens de klassieke electrodynamica door de invallende straling in trilling werd gebracht en secundaire golven zou uitzenden. In het

bijzonder verkrijgt men voor de brekingsindex n de uitdrukking

$$3\,\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{N}{\varepsilon_0}\sum_j\frac{f_j e^2}{4\pi^2 m(\bar{\nu}_j^2-\nu^2)}\,, \quad . \quad . \quad (10)$$

waarbij de sommatie over alle absorptiebanden dient te worden uitgestrekt.

Het regelmatige verloop van n in chemisch homologe reeksen van stoffen, dat in de practijk een zo grote rol speelt bij de statistische analyse van mengsels, vindt zijn verklaring in de regelmatige wijziging van de frequenties ν_j en de oscillatorsterkten f_j van de desbetreffende electronenovergangen, wanneer men in een dergelijke reeks van een stof naar de volgende overgaat.

Discussie:

Dr. *J. Schuyer* merkt op:

Het regelmatige verloop van de brekingsindex van homologe reeksen, waarvan o.a. bij de statistische analyse gebruik wordt gemaakt, berust op het additieve karakter van de molaire refractie. Bij gecondenseerde aromaten bestaat een dergelijke additiviteit niet.

De opmerking van Prof. *Kronig*, dat de π-electronen in deze soort verbindingen vergelijkbaar zijn met de vrije electronen in een metaal houdt in, dat de polariseerbaarheid en dus de brekingsindex is te berekenen door de moleculen als geleiders te beschouwen.

Dit is voor een groot aantal verbindingen nagegaan [1]) en leidde tot bevredigende resultaten.

[1]) *Schuyer, J., Blom L.* en *Krevelen, D. W. van*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1391 (1953); *Schuyer, J.* en *Krevelen, D. W. van* Fuel **33**, 176 (1954).

Experimentele resultaten voor enkele moleculen

door J. van Dranen en H. Gerding,

Lab. voor Propaedeutisch Anorganische Scheikunde der Gemeente Universiteit van Amsterdam

539.13

De experimentele resultaten, verkregen bij de bestudering van enige moleculen, die in de volgende artikelen van een theoretisch standpunt uit worden besproken, worden medegedeeld. Het betreft hier behalve twee-atomige moleculen, ook moleculen als aetheen, benzeen en onverzadigde koolwaterstoffen met een aantal geconjugeerde dubbele bindingen.

1. Twee-atomige moleculen.

Het eenvoudigste voorbeeld van lichtabsorptie is de overgang van het waterstof*atoom* uit zijn grond-(1 s)-toestand in de eerste aangeslagen (2 p)-toestand. Bij het waterstof*molecuul* gaat het electron uit zijn bindende toestand (veel negatieve lading tussen de positieve kernen) over in een niet-bindende toestand (knoopvlak tusen de kernen). Bij absorptie van licht ontstaat dus een knoopvlak loodrecht op de *electrische* vector E (vergelijk figuur 1).

Het verschil tussen de lichtabsorptie bij een atoom en bij een molecuul ligt hierin, dat de spectraallijn van een atoom bij een molecuul overeenkomt met een geheel bandensysteem. Op de energie van de electronensprong zijn bij het molecule de energieën van de rotaties en vibraties gesuperponeerd. Onderstaand schema geeft de orden van grootte aan.

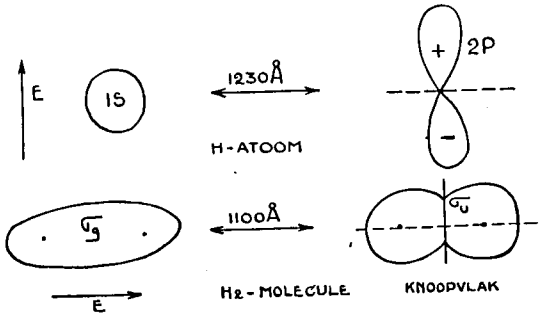


Fig. 1. De absorptie van licht door het waterstofatoom en het waterstofmolecuul.

Schema Bandensysteem.

De ligging van het bandensysteem wordt bepaald door de energie van de electronensprong $\approx 30\,000$ cm^{-1} (3330 Å). De plaats van de afzonderlijke banden (spreiding van het bandensysteem) wordt bepaald door de verschillende vibratie-overgangen ter grootte van 100—3000 cm^{-1} (orde van grootte van de afstanden van de banden 100 Å).

De detailstructuur van de banden wordt door de afzonderlijke rotatieovergangen bepaald.

In gastoestand: te bepalen met apparaten van grote dispersie; afzonderlijke lijnen op kleine afstanden (orde van grootte 1 Å). Rotatiefrequenties $\approx$ 3–30 cm^{-1}.

In vloeistoftoestand: door storing worden de afzonderlijke punten tot een continue lijn (extinctie-curve) aaneengeknoopt.

Zeer belangrijk voor de interpretatie van electronenspectra, vooral die van tweeatomige moleculen, is het *Franck-Condon*-principe [1]). Dit principe zegt dat de electronensprong in een molecuul zo snel plaats vindt, dat tijdens deze overgang de positie en de snelheid van de trillende atomen, waaruit het molecule is opgebouwd zich niet wijzigen.

Reeds voordat dit principe door *Franck* werd geformuleerd, paste *K. F. Niessen* dit toe in zijn dissertatie (Utrecht, 1922).

In figuur 2, stellen A en B de potentiaalkrommen van twee electronentoestanden voor. In de grondtoestand en bij lage temperatuur (het molecuul bezit alleen zijn nulpuntsenergie) is het molecuul in het laagste trillingsniveau van de energiekromme A, dat is in D. Door absorptie van licht gaat het molecuul uit zijn grondtoestand over in de aangeslagen toestand B (volgens het *Franck-Condon*-principe is dus de „verticale" sprong het meest waarschijnlijk) met het resultaat dat hier het derde vibratie-niveau van de hogere electronentoestand (kromme B van Fig. 1) wordt bereikt. In tegenstelling tot de zuivere vibratie (-rotatie) spectra ($\Delta\nu = \pm 1$), bestaat hier dus geen bepaalde selectie-regel voor de vibratie-overgang, maar wordt het quantumgetal van de vibratie in toestand B bepaald door het *Franck-Condon*-principe.

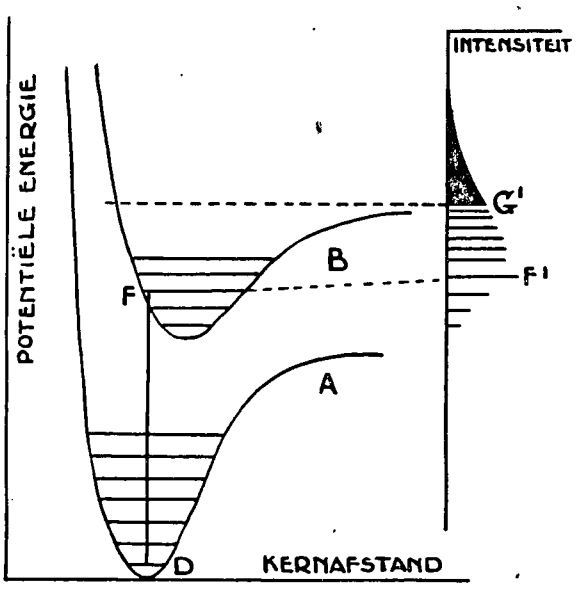


Fig. 2. Het *Franck-Condon*-principe en de structuur van de extinctie-curve.

De extinctiecurve geeft de intensiteitsverdeling van de banden weer behorende bij de overgangen in het bandensysteem A → B. Het maximum ligt dus bij F'. Daar het *Franck-Condon*-principe slechts een benadering is, kunnen ook andere banden, zij het met geringere intensiteit voorkomen. Boven G' is de toestand B, zoals uit fig. 2 volgt, niet meer gequantiseerd, zodat dus het absorptie-spectrum in dit gebied geen afzonderlijke banden meer vertoont. Dit betekent dus, dat indien men door lichtabsorptie van een hoger trillingsniveau van de lagere electronen-toestand, overgaat naar een punt van de hogere potentiaalkromme dat boven de dissociatie asymptoot CC' van kromme B is gelegen, het molecule in delen uiteenvalt (zogenaamde photodissociatie). De taak van de spectroscopist is het natuurlijk om uit de extinctieve-curve de bijbehorende potentiaalkromme af te leiden.

In tegenstelling tot atomen zijn voor de meeste moleculen maar een zeer beperkt aantal aangeslagen electronentoestanden bekend, daar naarmate men naar hogere aangeslagen toestanden gaat, het molecuul steeds instabieler wordt.

In het bijzonder geldt dit voor meer-atomige moleculen, waarvoor door het grotere aantal bindingen meer mogelijkheden voor dissociatie aanwezig zijn.

Van zuurstof zijn vier aangeslagen toestanden nauwkeurig bekend. De electronenovergang van de grondtoestand naar de hoogste van deze toestanden geeft het bekende *Schumann-Runge*-bandensysteem, dat bij ca. 2000 Å begint. Bij 1760 Å begint het continue gebied. Door absorptie van licht met golflengte 1760 Å dissocieert dus het O_2-molecuul, waarbij één O-atoom in de grondtoestand (^3P) en één in een aangeslagen toestand (^1D) ontstaat. Dit laatste verschijnsel, de photodissociatie, is vooral onderzocht bij de halogenen. Bij deze elementen ligt het gebied der continue absorptie in het nabije ultraviolet of zelfs in het zichtbare spectraal gebied. Chloreringen, die op photodissociatie van het Cl_2-molecule als primair photochemisch proces berusten, kunnen dan ook door middel van bestraling met zonlicht plaats vinden.

Prae-dissociatie.

In *sommige* banden van bepaalde bandensystemen verdwijnt (in absorptie) de rotatie-fijnstructuur. *Victor Henri*, die dit verschijnsel het eerste bestudeerde, constateerde, dat dergelijke vaagheden in absorptie-spectra gecombineerd voorkomen met een uiteenvallen van het molecule in bijv. radicalen. Het vaag worden luidde volgens hem, a.h.w. de dissociatie in, vandaar de naam praedissociatie. Deze z.g. praedissociatie, aan welker verklaring de namen van *Bonhoeffer* en *Farkas*, en *Kronig* zijn verbonden [2]), is analoog aan het z.g. *Auger*-effect bij atomen. Dit *Auger*-effect kan optreden, indien de gequantiseerde toestand, waarin een atoom (ion) verkeert dezelfde energie bezit als een continue toestand van hetzelfde atoom. Een continue toestand wil meestal zeggen (vgl. bijv. de ionisatie van het waterstofatoom), dat nog een willekeurige kinetische energie van het deeltje mogelijk is. Aan de hand van fig. 3 lichten wij dit toe.

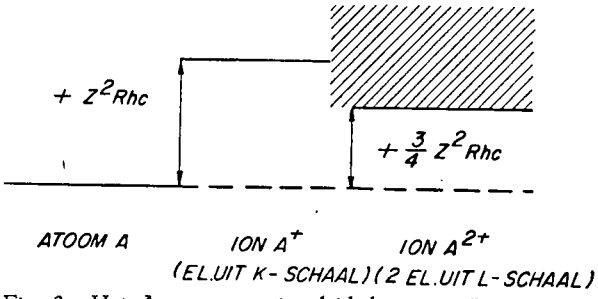


Fig. 3. Het *Auger*-proces ingeleid door een röntgenquant.

Atoom A wordt geïoniseerd door een röntgenquant, dat een electron uit de K-schaal verwijdert. De daarvoor nodige energie is: $+Z^2Rhc$ (Z is de kernlading en R de constante van *Rydberg*). Daarna springt een electron uit de L-schaal in de K-schaal, waarbij ongeveer $\frac{3}{4}$ (nl. $\frac{1}{1} - \frac{1}{2^2}$) van de ionisatie-energie vrij komt.

Deze vrijkomende energie kan nu op twee wijzen gebruikt worden:

1) voor uitzending van een lichtquant, met een frequentie die onmiddellijk volgens de door *Bohr* geformuleerde voorwaarde uit het energieverschil tussen L- en K-niveau af te leiden valt;

2) voor verwijdering van een electron uit de L-schaal, waarbij de dan nog overblijvende energie wordt omgezet in kinetische energie van dit electron. In dit laatste geval treedt dus hernieuwde ionisatie (d.w.z. dissociatie in een electron en A^{2+}) op, doordat energetisch de overgang mogelijk is van de discrete

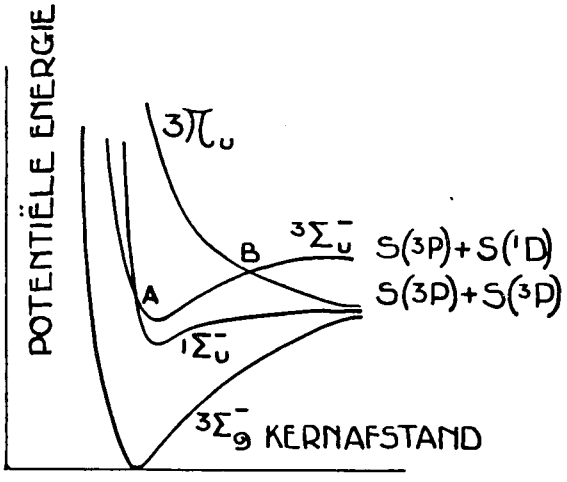


Fig. 4. De praedissociatie van S_2.

A^+-toestand in een constante toestand van A^{2+} + electron.

Bij moleculen zijn nu ook processen analoog aan het beschreven Augerproces mogelijk.

In figuur 4 is de prae-dissociatie van het S_2-molecuul weergegeven, die zeer goed onderzocht is [3]).

Het absorptiespectrum vertoont het volgende beeld: Bij 4100 Å ligt het begin van de absorptie met zeer duidelijke rotatie-fijnstructuur, welke loopt tot 2799 Å (punt A, fig. 4). Hierna vervaagt de rotatie-structuur, maar de vibratie-structuur blijft. Het punt A correspondeert met het negende vibratieniveau van de stabiele aangeslagen toestand $^3\Sigma_u^-$. De potentiaalkromme $^3\Sigma_u^-$ wordt uit A gesneden door een andere kromme nl. $^1\Sigma_u^-$. Het is nu zo, dat de tijdsduur gedurende welke het molecuul in het punt A nog kan bestaan voordat het uit de $^3\Sigma_u^-$ toestand overgaat in de $^1\Sigma_u^-$ toestand, groot is vergeleken met de duur van een vibratie (10^{-13} sec), maar klein t.o.v. de rotatietijd ($\approx 10^{-11}$ sec). De vibratie is dus gequantiseerd, de rotatie niet meer. Bij 2741 Å is het spectrum maximaal diffuus, maar bij diffuus, maar bij 2715 Å verschijnt de rotatie-fijnstructuur weer. Het spectrum is dus slechts diffuus voor golflengten die in absorptie leiden tot het punt A en de naaste omgeving van dit punt. Immers slechts dan bestaat er de mogelijkheid voor het overgaan van het molecule van $^3\Sigma_u^-$ naar $^1\Sigma_u^-$.

Het punt B van potentiaalkromme $^3\Sigma_u^-$ wordt bereikt bij 2615 Å (vibratieniveau 16). De kromme $^3\Sigma_u^-$ wordt in het punt B „gesneden" door de afstotingskromme $^3\Pi_u$ (een kromme zonder minimum die dus niet tot stabiele moleculevorming aanleiding geeft).

Hier treedt weer de mogelijkheid van praedissociatie op waarbij het molecuul door overgang op $^3\Pi_u$ ontleedt in één atoom in de grond- (^3P) en één in de aangeslagen (^1D) toestand. Bij 2549 Å is het spectrum maximaal diffuus; bij kleinere golflengten wordt het spectrum weer scherp.

De overgang van kromme $^3\Sigma_u^-$ of $^1\Sigma_u^-$ (punt A) is verboden voor het geïsoleerde S_2-molecuul, maar door botsingen met andere moleculen kan een zodanige storing van het electronensysteem optreden, dat deze overgang toch mogelijk wordt. De eerste praedissociatie is dus zeer van de druk afhankelijk; de tweede praedissociatie (geoorloofde overgang!) niet.

2. Meeratomige moleculen.

Wij beperken ons tot de meeratomige organische moleculen. Hoewel de meeratomige moleculen meestal slechts enkele aangeslagen electronentoestanden bezitten, is de interpretatie van hun U.V.-spectra toch moeilijk, daar de spectra vaak diffuus of continu zijn. Door de anharmoniciteit van de trillingen (dit is de oorzaak van de wisselwerking) kan een belangrijk gedeelte van de totale trillingsenergie van het molecule in een bepaalde binding worden geconcentreerd, waardoor dissociatie kan optreden. Er zijn daarom meestal verscheidene wegen, welke tot praedissociatie leiden, met als gevolg dus diffuse en continue spectra. Het grotere traagheidsmoment van meeratomige moleculen veroorzaakt verder veel kleinere afstanden tussen de rotatie-lijnen, waardoor ook bij normale omstandigheden het spectrum een meer diffuse indruk maakt (onopgeloste rotatiestructuur).

Wij geven nu van de verschillende typen van electronenspectra van meeratomige moleculen enkele voorbeelden.

Rydberg-overgangen:

In het vacuum-ultraviolet (< 2000 Å) treden soms in een molecuulspectrum een reeks snel convergerende scherpe banden op, geheel analoog aan een reeks convergerende spectraallijnen (een z.g. *Rydberg*-serie) van een atoom. De formule voor een *Rydberg*-serie van een molecuul heeft de volgende vorm:

$$\nu = \nu_1 - \frac{R}{(n+a)^2}$$

Hierin is ν het golfgetal van de overgang, en R de *Rydberg*-constante (109740 cm^{-1}), n is het hoofdquantumgetal en a een getal, kleiner dan 1. Door de storingen van de andere electronen moet men namelijk met een effectief hoofdquantumgetal rekenen, evenals dit bij atomen het geval is, bij kernladingen groter dan 1 en wel in het bijzonder bij de indringende banen van bijv. het s.- of p-type. Dat men toch nog een dergelijke eenvoudige formule voor een molecule vindt is toe te schrijven aan het feit, dat in de aangeslagen toestanden het electron zich op grote afstand van de positief geladen moleculerest ophoudt. Bij benadering, en wel met des te betere benadering naarmate de afstand van het electron tot de kernen groter is, mag men deze rest door een positieve puntlading vervangen denken. In de formule geeft dus ν_I de ionisatie-limiet aan, voor het geval dat n zeer groot is. ν_I is niet altijd de minimum ionisatie-energie van het molecuul, daar voor bepaalde overgangen het ion in een aangeslagen toestand voorkomt.

Price heeft de *Rydberg*-series van de methylhalogeniden onderzocht [4]). De overgangen van CH_3Cl (liggende tussen 1230 en 1100 Å) worden weergegeven door de volgende *Rydberg-formules.*

$$\nu = 90500 - R/(n + 0.50)^2 \qquad n = 2,3,4 \ldots.$$

en

$$\nu = 91180 - R/(n + 0.50)^2$$

Door de wisselwerking van het spinmoment van het ongepaarde electron met het baanmoment (dit verschijnsel veroorzaakt bij atomen de fijnstructuur van de spectraallijnen) is een doublettoestand van het ion CH_3Cl^+ mogelijk, vandaar de twee verschillende ionisatie-energieën, die overeenkomen met resp. 11.17 en 11.25 eV (1 eV = 8106 cm^{-1} = 23.06 kcal). Evenals bij zwaardere atomen, wordt bij zwaardere moleculen deze splitsing groter door de grotere wisselwerking. Voor CH_3Br vond men respectievelijk 10.49 en 10.80 eV; voor CH_3I 9.49 en 10.12 electronvolts.

De verzadigde koolwaterstoffen vertonen een continu spectrum. De electronen die in een aangeslagentoestand kunnen worden gebracht, zijn de valentie electronen. Bij excitatie wordt altijd een binding verbroken. Bestraalt men methaan met licht < 1400 Å dan treedt photodissociatie in CH_3 en H op. Bij aethaan wordt onder deze omstandigheden de CC binding verbroken en ontstaan dus twee methylradicalen.

Moleculen met dubbele bindingen:

Moleculen met dubbele bindingen absorberen reeds in het nabije ultraviolet. Dit wordt veroorzaakt door het feit, dat de z.g. π-electronen van deze onverza-

digde verbindingen(dat zijn die electronen, waarvoor het vlak van de atoomkernen een knoopvlak van de golffunctie is) door veel kleinere energieën kunnen worden aangeslagen. *Hier* is geen sprake van dissociatie, daar bij deze excitatie de σ-σ binding, waarvan de electronen in het vlak van het molecuul liggen, gehandhaafd blijft. Voor deze absorptie moet de electrische vector in het vlak van het molecuul liggen, want alleen dan kan de π-electronen golffunctie een nieuw knoopvlak loodrecht op de vector krijgen. *Scheibe* en medewerkers onderzochten de absorptie van hexamethylbenzeen met gepolariseerd licht [5]).

De absorptie met de electrische vector loodrecht op het vlak van het molecuul was maar één tiende van die met de vector parallel aan het moleculevlak gericht. Hieruit blijkt wel treffend de rol van de π-electronen.

Indien deze in een molecule met verschillende dubbele bindingen geconjugeerd zijn, verschuift het maximum der absorptie naar langere golflengten; bijv. aetheen 1630 Å, butadiëen 2100 Å, hexatriëen 2500 Å. Hetzelfde geldt voor de aaneenschakeling van benzeenringen: benzeen 2600 Å, naphtaleen 2800 Å, anthraceen 3700 Å.

Hoewel deze experimentele feiten zo bekend zijn, dat zij hier wellicht ten overvloede vermeld worden, dient toch opgemerkt te worden, dat onze kennis omtrent de overgangen welke met deze experimenteel gemeten absorpties corresponderen, zeer beperkt is. Slechts voor twee bandensystemen, namelijk het 2600 Å bandensysteem van benzeen en het 2100 Å—2500 Å bandensysteem van aethyn, bestaat een overtuigende theoretische interpretatie. De volgende bijzonderheden over het spectrum van het eenvoudigste molecuul met een dubbele band, aetheen, illustreren de stand onzer kennis [6]).

Het absorptiespectrum vertoont zeer zwakke, diffuse banden in het gebied van 3400 Å tot 2600 Å. Deze banden, zo zwak dat zij alleen door absorptie van vloeibaar aetheen optreden, behoren of tot een overgang uit de grondtoestand naar een triplet-toestand of vormen een uitloper van de 1630 Å overgang. Een zwakke absorptie met diffuse banden van 2100 Å tot 1745 Å behoort volgens *Mulliken* nog tot het 1630 Å bandensysteem, maar door andere onderzoekers (in het bijzonder *Craig*) wordt deze interpretatie bestreden. Intensieve geaccentueerde banden van 1745 Å naar kortere golflengten toe behoren waarschijnlijk tot de eerste *Rydberg*-overgang van dit molecuul. Vervolgens is er een sterke, continue absorptie met een maximum bij ongeveer 1630 Å. Door de meeste onderzoekers wordt deze als behorende bij een overgang beschouwd, waarbij een π-electron uit een bindende in een niet bindende toestand overgaat. Hoewel deze verklaring in overeenstemming is met de grote intensiteit van deze absorptie is de moeilijkheid toch hier, dat de overgang bij kleinere golflengten ligt dan de *Rydberg*-overgang, zodat hier ook 3p-toestanden een rol kunnen spelen.

Bij formaldehyde kunnen wij twee soorten van overgangen onderscheiden, beide voor de C=O-binding. De eerste intensieve bij 1900 Å is analoog aan de 1630 Å-overgang van aetheen. De tweede zwakke absorptie, bij 3000 Å gelegen, wordt veroorzaakt door een sprong van één van het eenzame electronenpaar (lone-pair) electronen van het O-atoom naar de „antibonding" orbital van de C=O-binding (dit is een z.g. $n \rightarrow \pi$ overgang). Evenzo is bij azobenzeen de (zwakke) absorptie bij 4480 Å een $n \rightarrow \pi$ overgang in de —N=N— binding.

Tot nu toe was practisch altijd aangenomen, dat het molecuul in de aangeslagen toestand zoniet dezelfde atoomafstanden, dan toch in ieder geval dezelfde vorm bezit. Het verrassende resultaat van het mooie en uitvoerige onderzoek van *Ingold* en *King* over het bandensysteem van aethyn was, dat aethyn in de aangeslagen toestand een transvorm bezit, waarbij de sp-hybridisatie in sp^2-hybridisatie is overgegaan [7]). Tot slot reproduceren wij in fig. 5 het volledige electronenspectrum van benzeen [8]).

Berekent men met behulp van de eenvoudige

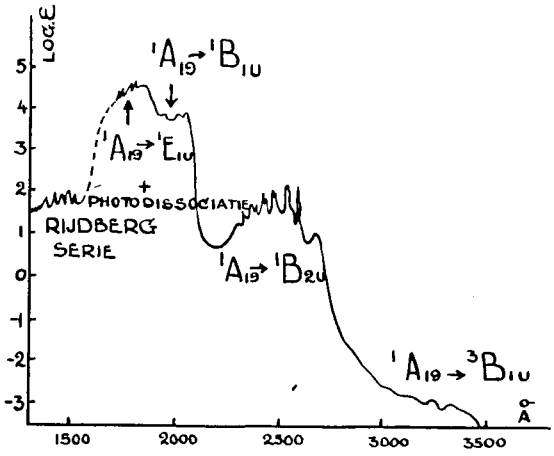


Fig. 5. Het electronenspectrum van benzeen.

L.C.A.O.-M.O.-methode het spectrum, dan vallen de aangeslagen toestanden $^3B_{1u}$, $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$ en $^1E_{1u}$ samen (zie het artikel van Dr. *J. H. van Santen*). Beschouwt men echter de wisselwerking der electronen, dan wordt deze ontaarding opgeheven en kan men de experimentele extinctie-curve op de volgende wijze interpreteren. De overgang $^1A_{1g} \rightarrow {}^3B_{1u}$ is een dubbel verboden overgang, namelijk zowel verboden volgens de symmetrie als ook volgens de multipliciteit. Om deze absorptie waar te nemen moet men een laag van enige cm's vloeibaar benzeen nemen. $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ is de bekende 2600 Å overgang. Door interactie met een bepaalde vibratie wordt deze, qua symmetrie verboden overgang, geoorloofd (zie artikel van Dr. *J. van Dranen*). De overgang $^1A_{1g} \rightarrow {}^3B_{1u}$ (?) is ook verboden, maar krijgt door wisselwerking met de aangrenzende $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ overgang toch een behoorlijke intensiteit. Naast de toegestane overgang naar $^1E_{1u}$ treedt in hetzelfde golflengte gebied photodissociatie op in $C_6H_5 + H$. Bij kleinere golflengten krijgt men twee *Rydberg-series*, die beide bij dezelfde ionisatie energie behoren (vgl. CH_3Cl).

---

1) *Franck, J.*, Trans. Faraday Soc. **21**, 536 (1925); *Condon, R. U.*, Phys. Revs. **32**, 858 (1928).
2) *Bonhoeffer, K. F.* en *Farkas, L.*, Z. physik. Chem. **A 134**, 337 (1927); *Kronig, R.*, Z. Physik **50**, 347 (1928).
3) *Bowen, E. J.*, The chemical aspects of light. Dit boekje geeft een zeer duidelijk overzicht over de verschillende spectroscopische verschijnselen. De figuren 2 en 4 zijn aan dit werkje ontleend.
4) *Price, W. C.*, J. Chem. Phys. **4**, 539 (1936).
5) *Scheibe, G.* e.m., Z. Elektrochem. **49**, 372 (1943).
6) *Walsh, A. D.*, Annual Revs. of Phys. Chem. **5**, 163 (1954).
7) *Ingold, C. K.* en *King, G. W.*, J. Chem. Soc. **1953**, 2702—2745.

[8]) *Pitzer, K. S.*, Quantumchemistry (1953), blz. 261.

Overzichtsartikelen.

1. *Sponer, H.* en *Teller, E.*, Revs. of Mod. Phys. **13**, 76 (1941). Dit uitvoerige overzichtsartikel (94 blz.) geeft naast diepgaande theoretische beschouwingen een uitvoerig overzicht over het experimentele materiaal.
2. Symposium over electronenspectra, Revs. of Mod. Phys., deel 14, 224–347 (1942).
3. Symposium over electronenspectra, Chem. Revs. deel 41 198–420 (1947).
4. *Maccoll, A.*, Colour and Constitution, Quart. Revs. **1**, 16 (1947).
5. Artikelen over spectroscopie in de „Annual Reviews of Physical Chemistry", verschenen sedert 1950.
6. *Herzberg, G.*, Spectra of diatomic molecules. Dit is het standaardwerk voor de electronenspectra van twee-atomige moleculen.

Het berekenen van de energieniveau's van aromatische moleculen met behulp van de „Molecular Orbital" methode.

door E. L. Mackor, L. J. Oosterhoff en J. H. Kruizinga

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam

(N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij)

530.145.6 : 539.153.001.24 : 547.5

In de inleiding wordt ingegaan op de verschillende wijzen waarop physici en chemici golfmechanische problemen behandelen. Voor de berekening van de electronentoestanden van moleculen heeft zich de „molecular orbital" methode het meest geschikt getoond. Men bouwt daartoe in geconjugeerde systemen de „molecular orbitals" (m.o.) op uit een lineaire combinatie van „atomic orbitals".

De belangrijkste toepassingen van deze methode, berekening van resonantie-energieën en absorptie-spectra, worden besproken.

Inleiding [1]).

De wijze, waarop physici enerzijds en chemici anderzijds de problemen op het gebied van electronenspectra zien en aanvatten, loopt vaak zeer uiteen. Daarom is het wellicht nuttig om in een gemeenschappelijk symposium aan de verschillende methodes van werken een korte beschouwing te wijden, opdat men over en weer minder vreemd komt te staan tegenover gedachtengangen, waarmede men niet uit ervaring vertrouwd is.

Een physicus zal bij de bestudering van electronenspectra willen beginnen met eenvoudige moleculen, bij voorkeur aanwezig in de verdunde gastoestand, zodat de onderlinge wisselwerking van de moleculen kan worden verwaarloosd. Wanneer men meent dat de verworven inzichten een goede grondslag vormen voor het onderzoek van meer ingewikkelde systemen, zal men er toe overgaan ook de moleculen, waar de chemicus zich gewoonlijk mee bezig houdt, tot voorwerp van studie te maken.

In de chemie wacht men deze gang van zaken gewoonlijk niet af, maar gaat men physische methodes en begrippen reeds toepassen lang voordat de tijd daar rijp voor lijkt en vaak met groot succes. Dit verschil van instelling willen wij iets nader toelichten om enerzijds aan de physicus duidelijk te maken wat de betekenis en de waarde van de chemische aanpak kan zijn en anderzijds de chemicus er aan te herinneren, dat het ogenschijnlijke succes van zijn methodes hem niet de principiële moeilijkheden mag doen vergeten, die hij maar al te gauw geneigd is uit het oog te verliezen.

De eenvoudige moleculen vertonen spectra, die in de vorige voordrachten reeds ter sprake kwamen. Men ziet een groot aantal lijnen en banden, die een goed verstaander vertellen van de energie-niveau's, waartussen spectrale overgangen kunnen plaats vinden. Men kan deze niveau's karakteriseren door quantumgetallen, die de toestand van het molecule aanduiden, zowel ten aanzien van de rotaties en vibraties als ten aanzien van de beweging van de electronen.

Tracht men van deze electronentoestanden een meer gedetailleerd beeld te verkrijgen, dan stuit men op moeilijkheden van mathematische aard. De oplossingen van de Schrödingervergelijking, die ons in beginsel alle gewenste informatie kunnen geven, kunnen slechts in enkele gevallen voldoende nauwkeurig worden bepaald. Men tracht zich daarom te behelpen met benaderingsmethodes, die de onbevredigende eigenschap bezitten, dat het meestal niet mogelijk is van te voren een oordeel te vormen over de fouten, die men maakt.

De weg, die men kiest om verder te komen, voert midden tussen theorie en experiment door. Men vergelijkt over en weer de experimentele resultaten met uitkomsten van benaderende berekeningen en theoretische beschouwingen en tracht deze beide delen tot een zo goed mogelijk passend geheel samen te voegen. Het resultaat is een semi-empirische theorie.

In de theorie stuit men bij kleine moleculen al gauw op grote moeilijkheden bij de berekening van de golflengten en intensiteiten van electronenovergangen, zelfs indien men zich tevreden stelt met ruwe benaderingen. Er is dus alle reden om zich af te vragen wat van de theoretische berekeningen terecht zal komen, wanneer men daarin de grote bouwwerken gaat betrekken, waar de chemici zich bij voorkeur mee bezig houden.

Ook experimenteel lijkt de situatie bij grote moleculen ongunstig. Op het eerste gezicht krijgt men uit de spectra veel minder informatie, omdat meestal slechts een absorptie-spectrum bekend is, verkregen met een oplossing van de verbinding in een passend milieu in een beperkt golflengtegebied. Veel is er aan dit spectrum niet te zien. Het vertoont een continue absorptie over een gebied, waarbinnen nog enkele maxima en minima te onderscheiden zijn. Dit continue absorptiegebied is het resultaat van enige, soms gescheiden, soms over elkaar vallende absorptiebanden. In gunstige gevallen is nog iets van de vibratie fijnstructuur te zien. Het spectrum is bovendien niet geheel karakteristiek voor het molecuul als zodanig, want het wordt mede bepaald door het milieu.

Er zijn nu echter twee punten, die de chemicus in een veel gunstiger positie brengen dan men op het eerste gezicht zou verwachten.

In de eerste plaats beschikt men over een groot feitenmateriaal door zich niet te beperken tot de studie van slechts één molecuulsoort, doch door de spectra van een grote reeks verschillende, maar analoge moleculen te meten en hun samenhang te bestuderen. Het is één van de grote voordelen van chemische onderzoekingsmethodes dat men de mogelijkheid heeft om, uitgaande van een bepaald molecuulskelet, een bijna onbeperkte verscheidenheid van moleculen te synthetiseren, die alle een iets andere opbouw van het molecuul vertonen, die men met kleine variaties in de spectra kan correleren. Doch niet alleen wijzigingen in het molecuul, ook veranderingen van het milieu kunnen een belangrijke bron van informatie vormen. Men kan bijvoorbeeld de invloed nagaan van verandering van oplosmiddel (diëlectriciteitsconstante) of van een verandering van de zuurgraad. Het zijn dit soort gegevens, die men in de chemie gebruikt bij de interpretatie van spectra.

Het tweede punt is, dat de moleculen, die licht absorberen boven de 2000 Å, — het gebied dat met standaardapparatuur gemakkelijk toegankelijk is — bijna steeds atomen bevatten, die met niet meer dan drie andere atomen een directe chemische binding vormen. In de verzadigde koolwaterstoffen is ieder C-atoom door vier andere atomen omringd; de spectra liggen dan bij korte golflengten in het vacuum ultraviolet. Bij de onverzadigde verbindingen zijn er echter C-atomen, die slechts met drie andere atomen zijn verbonden, of zoals men ook zegt: het coördinatiegetal drie bezitten. Wanneer een koolstofatoom slechts met drie andere atomen rechtstreeks chemische bindingen vormt, liggen de drie verbindingslijnen tussen de atomen gewoonlijk in een plat vlak. Een keten van dergelijke onverzadigde koolstofatomen kan in zijn geheel in een plat vlak liggen. Ook stikstof, zuurstof en nog andere atomen kunnen in dergelijke rechte of vertakte of tot ringen gesloten vlakke keten worden opgenomen. Het is belangrijk, dat bijna steeds die gedeelten van de spectra, die bij golflengten boven 2000 Å liggen, kunnen worden gecorreleerd met moleculen, die geheel vlak zijn of ten dele een vlakke structuur bezitten.

De vlakke structuur heeft voor de theorie een belangrijke consequentie. Men kan namelijk de electronen verdelen in twee groepen, waartussen men de interacties niet in detail, doch slechts globaal hoeft te kennen. Bij de eerste groep bevinden de electronen zich in toestanden, waarvan de golffuncties symmetrisch zijn ten opzichte van het vlak van het molecule; bij de tweede groep zijn de golffuncties antisymmetrisch ten opzichte van het moleculevlak: aan de ene kant van het vlak is het teken van de golffunctie positief, aan de andere kant negatief, in het vlak is de golffunctie nul. De electronen van deze groep — gewoonlijk π-electronen genoemd — vormen dienovereenkomstig een ladingswolk, die zich gelijkelijk boven en onder het vlak van het molecule uitstrekt en in het vlak zelf de dichtheid nul bezit. Ze blijken bij vele problemen als een afzonderlijke groep behandeld te kunnen worden en bepalend te zijn voor allerlei karakteristieke chemische en physische eigenschappen van deze moleculen.

De electronen van de eerste groep, waarvoor de waarschijnlijkheidsdichtheid in het vlak van het molecuul het grootste is, worden, om spectroscopische redenen, σ-electronen genoemd.

Berekening van energieniveau's en golffuncties.[1a])

Het gaat er nu om golffuncties en bijbehorende energieniveau's te vinden, die voor het doel dat men zich stelt met voldoende nauwkeurigheid de werkelijke situatie beschrijven. Een juiste beschrijving zouden we krijgen door van de Schrödingervergelijking

$$H\psi = E\psi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

de oplossingen – golffuncties ψ en de eigenwaarden E – te bepalen. Voor het zoeken van een benadering gaat men bij voorkeur uit van een gelijkwaardig variatieprincipe. Dit luidt: indien een functie ψ de eigenschap heeft dat de uitdrukking

$$\overline{H} = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

stationnair is bij iedere variatie van ψ, dat wil zeggen dat H in eerste benadering niet verandert als ψ een willekeurige kleine verandering ondergaat, dan is ψ een oplossing van (1) en de bijbehorende eigenwaarde

$$E = \overline{H}$$

Bij de benaderingsmethodes, die we in deze voordracht willen bespreken, maken we gebruik van dit variatieprincipe, doch met een groot aantal vereenvoudigingen, waarbij wij hopen, dat in het eindresultaat nog voldoende elementen overblijven, die karakteristiek zijn voor de moleculen, die wij onderzoeken.

1. Allereerst beperkt men zich tot een berekening van het gedrag van de reeds genoemde π-electronen. Omtrent de kernen en σ-electronen wordt verondersteld, dat deze een constant electrisch veld teweeg brengen, waarin de overige electronen zich bewegen. Met constant wordt bedoeld dat de veranderingen die het veld in een bepaald punt ondergaat door de steeds wisselende plaats van de σ-electronen, worden weggelaten. De potentiaal, afkomstig van de kernen en σ-electronen, kan allerlei waarden bezitten, afhankelijk van de plaats van deze deeltjes. Zij wordt echter vervangen door een gemiddelde waarde.

2. Bij de MO-methode (*M*olecular *O*rbital method) wordt ook van de onderlinge wisselwerking tussen de π-electronen een sterk geschematiseerd beeld gebruikt. De invloed, die een bepaald π-electron van de overige π-electronen ondergaat wordt ook weer door een *constant* electrisch veld vervangen. Hierdoor wordt het probleem, het gedrag van n π-electronen te bepalen, teruggebracht tot het bepalen van het gedrag van telkens één π-electron. Aangezien van de π-electronen bovendien wordt verondersteld, dat zij alle aan hetzelfde veld zijn onderworpen, hoeft dus slechts één vergelijking te worden behandeld, nl.

$$H_\pi \psi = E\psi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarbij de Hamilton-operator H_π betrekking heeft op slechts één electron:

$$H_\pi = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V_\pi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

V_π is nu de potentiële energie van een π-electron die in de plaats komt van de werkelijke potentiele energie van dit electron ten opzichte van alle andere electronen en kernen.

3. Tenslotte wordt van de oplossing van 3 een benadering gezocht door middel van het variatieprincipe.

Deze benadering schrijft men als een lineaire combinatie van atomic orbitals:

$$\psi = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b + C_c\varphi_c + \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

C_a, C_b ..... zijn golffuncties die het gedrag van een electron zouden beschrijven, indien het electron zich uitsluitend bij atoom a of atoom b, ... zou bevinden en van de aanwezigheid van andere atomen geen invloed zou ondergaan. De coëfficiënten C_a, C_b, ... worden bepaald met het variatie-principe.

De juiste oplossingen van (3) hebben de eigenschap dat

$$H_\pi = \frac{\int \psi H_\pi \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

stationnair is bij *iedere* variatie van ψ. Men eist nu van de benadering (5) dat de overeenkomstige uitdrukking van H_π niet stationnair is voor *iedere* variatie doch slechts voor een beperkt aantal variaties, namelijk die, welke ontstaan door de coëfficiënten C_a, C_b, ... kleine veranderingen te geven, dus

$$\partial H_\pi / \partial C_i = O \ (i = a, b, \ldots) \quad \ldots \quad (7)$$

De golffuncties, die aan deze voorwaarden voldoen en de bijbehorende waarden H (gewoonlijk met E aangeduid), beschouwt men als de beste benaderingen, die men met golffuncties van het type (5) kan verkrijgen.

Behalve met het bepalen van energiniveau's en golffuncties heeft men ook te maken met de toepassing van het *Pauli*-principe. In het kader van de MO-benadering zegt dit dat ten hoogste twee electronen zich volgens één golffunctie kunnen bewegen.

Er zijn een aantal redenen, die het aantrekkelijk maken om het gedrag van electronen in moleculen te benaderen met een golffunctie (5), die een lineaire combinatie is van atomaire golffuncties.

1. In de eerste plaats is het electron enerzijds volgens deze golffunctie verdeeld over alle in aanmerking komende atomen (C_a^2 bijvoorbeeld is de kans het electron bij atoom a aan te treffen) en anderzijds is er rekening mee gehouden, dat wanneer het zich bij een bepaald atoom bevindt zijn gedrag hoofdzakelijk door dit atoom bepaald zal worden.

2. Met behulp van deze golffuncties kan men eenvoudige vergelijkende berekeningen maken over moleculen met vele atomen.

3. De „molecular orbitals" vormen een goed uitgangspunt voor het construeren van golffuncties die de werkelijkheid beter benaderen.

De bezwaren tegen de MO-methode zullen na het voorgaande duidelijk zijn: in de eerste plaats is de Hamilton-operator, die men gebruikt om de energieniveau's en de golffuncties van de electronen te vinden, niet juist en bovendien bepaalt men van deze operator de energieniveau's en golffuncties slecht bij benadering. Desondanks heeft men door toepassing van deze methode reeds vele nuttige resultaten kunnen bereiken.

Interpretatie van „molecular orbitals" (afg. m.o.'s).

De consequenties van deze m.o.'s kunnen het beste worden verduidelijkt voor een twee-atomig molecuul (atomen a en b) waarvoor deze functie luidt:

$$\psi = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b \quad \ldots \quad (8)$$

De waarschijnlijkheid waarmee het electron over het molecuul is verdeeld wordt bepaald door

$$\psi^2 = C_a^2\varphi_a^2 + C_b^2\varphi_b^2 + 2\,C_aC_b\varphi_a\varphi_b \quad \ldots \quad (9)$$

De geïntegreerde dichtheid moet natuurlijk gelijk 1 zijn

$$\int \psi^2 d\tau = 1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

Gewoonlijk kiest men $\int \varphi_a^2 d\tau = \int \varphi_b^2 d\tau = 1$ en noemt men $\int \varphi_a\varphi_b d\tau = S$, zodat (9) wordt

$$C_a^2 + C_b^2 + 2\,C_aC_bS = 1 \quad \ldots \quad (11)$$

Zijn beide atomen gelijk dan geldt op grond van symmetrie-overwegingen voor het laagste niveau:

$$C_a = C_b = \sqrt{\frac{1}{2+2S}} \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

S is vaak van de orde van grootte 0.3 en C_a^2 is dus wat kleiner dan ½. We kunnen het rechterlid van (10) aldus interpreteren: er is een kans C_a^2 om het electron rondom atoom a aan te treffen in een toestand φ_a, die karakteristiek is voor dat atoom; evenzo is er een kans C_b^2 om het electron bij atoom b te vinden; en tenslotte is er nog een kans om het electron in een ladingsverdeling aan te treffen, die door het product $\varphi_a\varphi_b$ is vastgelegd. Dit correspondeert met een ladingswolk tussen de atomen a en b, zoals door fig. 1 en fig. 2 wordt geïllustreerd.

Aan de hand van deze ladingsconcentratie willen wij de tot standkoming van een chemische binding kort schetsen.

Een chemische binding wordt gewoonlijk door twee electronen gevormd, die zich beide in een toestand bevinden die door een golffunctie van het type (8) wordt beschreven. De coëfficiënten C_a en C_b moeten zulke waarden hebben, dat een ladingsconcentratie tussen de atomen plaats vindt. De potentiele energie van de electronen wordt daardoor belangrijk verlaagd, doordat zij tegelijkertijd de aantrekkende kracht van beide atomen ondervinden. Daar staat tegenover, dat de kinetische energie toeneemt met stijgende electronendichtheid. Ook werkt de afstoting tussen de electronen ongunstig, omdat deze vergroot wordt, indien zij zich tegelijk in het gebied tussen de atomen bevinden. Een nauwkeurige berekening leert echter, dat in totaal de energie van een electronenpaar daalt door de lading, die door de term $2\,C_aC_b\varphi_a\varphi_b$ wordt gegeven. Het blijkt, dat de bindingsenergie in hoofdzaak door deze energiewinst wordt bepaald en bij benadering gelijkgesteld kan worden aan:

$$C_aC_b\beta_{ab}$$

waarbij β_{ab} bepaald wordt door de atomen a en b.

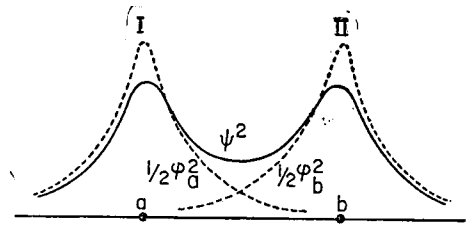


Fig. 1. Schematische voorstelling van de electronendichtheid in een twee-atomig molecuul.

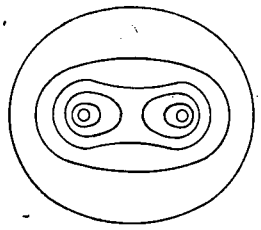
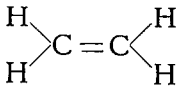


Fig. 2. Electronenverdeling in de grondtoestand van het H_2-molecuul.

Onverzadigde koolwaterstoffen [2])

De belangrijkste toepassingen van het bovenstaande liggen in het gebied van de onverzadigde koolwaterstoffen en wel in het bijzonder van de aromaten. Hoewel zelfs voor het eenvoudigste molecule, het aetheen, eigenlijk rekening moet worden gehouden met 6 atoomkernen, die bijeen worden gehouden door 12 electronen, is hier een belangrijke vereenvoudiging mogelijk op de reeds aangegeven wijze. Men veronderstelt dat aan elk valentiestreepje uit de klassieke structuurformule



een bindend electronenpaar beantwoordt.

Indien wij in gedachten het molecule laten ontstaan door de afzonderlijke atomen naar elkaar toe te brengen, kunnen wij ons van de bijbehorende ladingsverdelingen een beeld maken als in fig. 3 is aangegeven.

De C—H-bindingen en één van de twee C—C-bindingen hebben een cylindersymmetrie t.o.v. de verbindingslijn van de beide kernen. Zij worden σ-bindingen genoemd. Deze bindingen hebben hetzelfde karakter als de overeenkomstige bindingen in de verzadigde koolwaterstoffen. De andere C—C-binding ontstaat door de wisselwerking van de $2p_z$ atomaire golffuncties van de C-atomen. Deze binding kan slechts dan sterk zijn, wanneer de golffuncties elkaar zo veel mogelijk doordringen. Dit heeft tot gevolg, dat de H-atomen in één vlak komen te liggen, zoals blijkt uit de figuur. De vereiste vlakke structuur is karakteristiek voor alle geconjugeerde systemen.

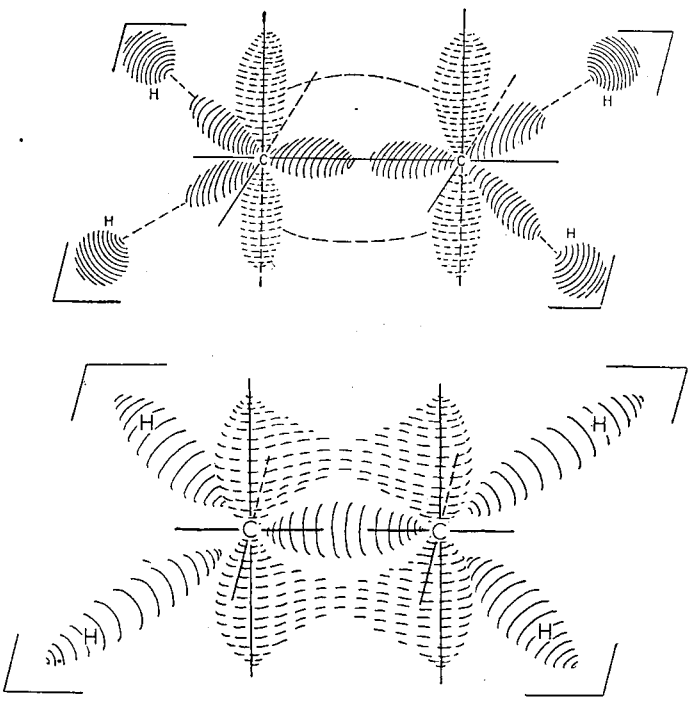


Fig. 3. Het molecuul aetheen ontstaan gedacht uit 4 H-atomen en 2 C-atomen gehybridiseerd volgens (sp)2.

Deze π-binding wordt in fig. 4 nog verder geïllustreerd.

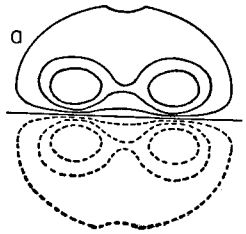
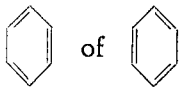


Fig. 4. Electronenverdeling voor π-golffuncties in een twee-atomig molecuul.

Het is nu juist deze binding, die de onverzadigde koolwaterstoffen het onverzadigd karakter geeft. Indien wij van een aetheenmolecuul overgaan tot benzeen, blijft het onderscheid tussen σ-bindingen en π-bindingen van kracht. Er is echter een belangrijk verschil.

De gelijkwaardigheid van de 6 C—C-bindingen in benzeen, die experimenteel blijkt zowel uit het chemisch gedrag als uit de symmetrische bouw (6-tallige draaias), duidt er op, dat de atomaire p_z-golffuncties niet paarsgewijs combineren tot π-functies zoals in aetheen en zoals door de structuurformules van *Kekulé* in beeld wordt gebracht:



De electronen verdelen zich gelijkmatig over de gehele zesring, zoals aangegeven is in fig. 5 en fig. 6 [3]).

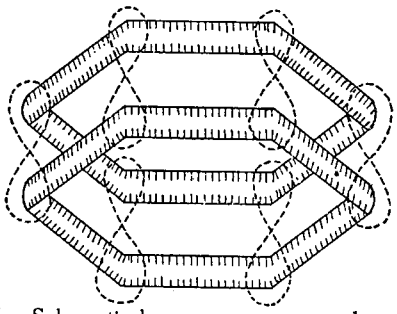


Fig. 5. Schematisch weergegeven overlap van de π-orbitals in benzeen.

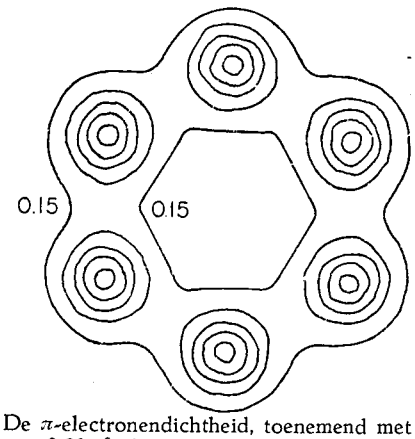


Fig. 6. De π-electronendichtheid, toenemend met 0.20 e/A³, 0.30 Å boven de benzeenring [3]).

De π-electronen zijn gedelocaliseerd en de m.o.-functies zijn lineaire combinaties van alle zes atomaire p-functies. Het variatieprincipe levert zes van deze π-m.o.'s, waarvan de bijbehorende energieniveau's in fig. 7 zijn

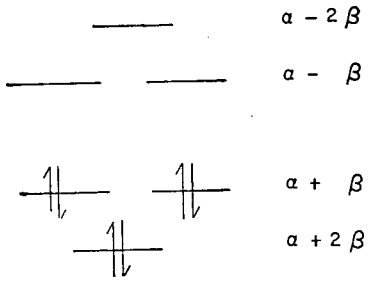


Fig. 7. De energie-toestanden in benzeen.

getekend. De energieën zijn uitgedrukt in de reeds genoemde grootheid β.

In de grondtoestand zijn de zes π-electronen zo verdeeld dat — overeenkomstig het *Pauli*-principe — de drie laagste energieniveau's elk door twee electronen zijn bezet. Het molecuul kan naar een aangeslagen toestand overgaan, doordat een van de electronen uit een bezet naar een onbezet niveau springt. Dit is het proces, dat in het ultraviolet absorptiespectrum tot uiting komt.

Uit fig. 7 kan men aflezen, dat de bijdrage van de zes π-electronen tot de totale energie van de grondtoestand $2 \times 2\beta + 4 \times \beta = 8\beta$ is. Uit het schema voor aetheen ziet men dat de π-electronen 2β bijdragen. Men zou dus voor een denkbeeldig benzeenmolecuul met een structuurformule volgens *Kekulé* een energie $3 \times 2\beta = 6\beta$ willen verwachten. Het verschil met de werkelijke bijdrage van de π-electronen, $8\beta - 6\beta = 2\beta$, noemt men de resonantie-energie. Aangezien β een negatieve waarde heeft, betekent deze resonantie-energie een stabilisering van het werkelijke molecuul vergeleken met een klassieke *Kekulé*-structuurformule.

Om deze berekende grootheid met experimentele waarden te kunnen vergelijken moet een veronderstelling worden gemaakt aangaande de energie van de σ-electronen. Uit een groot feitenmateriaal aangaande vormingsenergieën van verbindingen met uitsluitend σ-bindingen (en soms geïsoleerde π-bindingen) heeft men kunnen afleiden, dat deze vormingsenergieën additieve grootheden zijn: ze kunnen worden berekend als som van bijdragen van elk van de bindingen. Men veronderstelt nu, dat deze eigenschap ook geldt voor de σ-bindingen in onverzadigde en aromatische moleculen. Door de additief berekende energie van de σ-bindingen van de totale vormingsenergie af te trekken houdt men de „experimentele" energie van de π-bindingen over. Aldus komt men tot de volgende tabel, waarin berekende en gemeten resonantie-energieën worden vergeleken (tabel I).

Tabel I.

Berekende en gemeten resonantie-energieën van koolwaterstoffen.

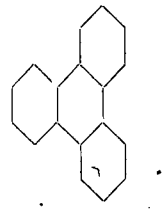
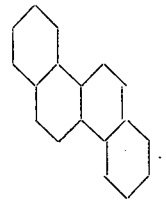
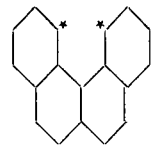
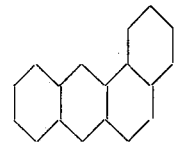
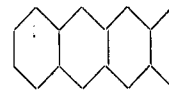
	Berekende R.E.	Experimentele R.E. *) kcal/mol.
benzeen	2.00 β	40
naftaleen	3.58 „	76
anthraceen	5.32 „	105
phenanthreen	5.54 „	110
diphenyl	4.38 „	88
stilbeen	4.88 „	95
fulveen	1.46 „	—
azuleen	3.36 „	54
butadieen	0.47 „	3.5
hexatrieen	0.99 „	—

*) In verband met de niet geheel ondubbelzinnige wijze, waarop de waarden voor de bindingsenergieën bepaald worden, stemmen de waarden voor de experimentele resonantie-energieën bij de verschillende auteurs niet geheel overeen.

Een interessante bijzonderheid komt in tabel II tot uiting.

Tabel II[4]).

Vergelijking van de resonantie-energieën van de isomere vierringsaromaten met de energieën van het π-electronensysteem, beide betrokken op triphenyleen.

		Experiment	Theorie
Triphenyleen		0	0
Chryseen		1.32	1.31
Benzphenanthreen		8.04	1.49
1:2-benzanthraceen		5.37	4.48
Tetraceen		6.16	6.16

Voor een aantal isomere aromaten met vier kernen blijken de berekende en gemeten resonantie-energieën — slechts de verschillen met triphenyleen zijn vermeld — goed overeen te stemmen, behalve bij benzphenanthreen. Voor dit molecuul kan echter de reeds genoemde voorwaarde dat het molecuul geheel vlak moet zijn, wegens de sterke sterische hindering van de beide aangeduide H-atomen, niet worden vervuld.

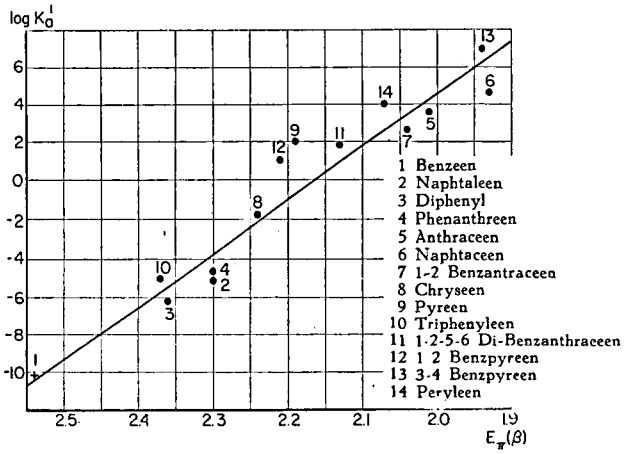


Fig. 8. De logarithme van de basiciteitsconstante uitgezet tegen de localisatie-energie E_π.

Bekend is ook, dat zowel bij de vergelijking van evenwichtsconstanten van reacties van aromaten als bij de vergelijking van kinetische reactieconstanten

zeer fraaie correlaties met volgens L.C.A.O.-M.O.-berekende energiegrootheden worden gevonden *). Wij geven hier twee voorbeelden in de figuren 8 en 9. Fig. 8 geeft de correlatie van de basiciteitsconstante van aromaten [5]) — de reactie $Ar + H^+ \rightarrow ArH^+$ — en fig. 9 de correlatie van de reactieconstanten voor de additie van CCl_3 radicalen [6]) met de polarisatie-energie E_π van de aromaten [7]), d.i. de energie die nodig is om één π-electron op een bepaald C-atoom te localiseren.

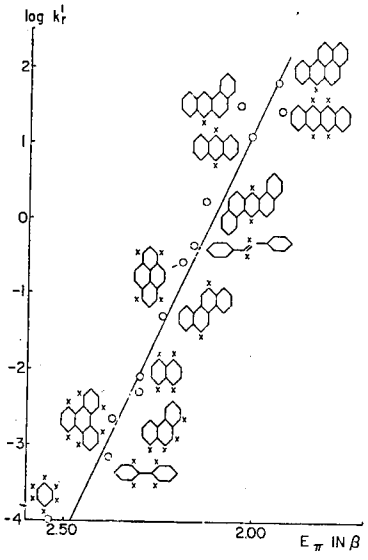


Fig. 9. De logarithme van de snelheidsconstante voor de reactie met CCl_3-radicalen uitgezet tegen de localisatie-energie E .

Deze voorbeelden laten zien, dat men met de geschetste theorie van de chemische binding, ondanks de vergaande vereenvoudigingen, grootheden kan berekenen die zeer goed correleren met hetgeen men uit het experiment kan afleiden. Het is daarom de moeite waard om na te gaan, wat in het gebied van de spectra kan worden bereikt, waar men naast de grondtoestand ook de aangeslagen toestanden van de moleculen in de berekeningen moet betrekken.

Aangeslagen toestanden.

Toepassing van het variatieprincipe op de π-golffuncties van het aetheenmolecule levert als resultaat twee golffuncties

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\varphi_a + \varphi_b)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\varphi_a - \varphi_b)$$

ψ_+ hoort bij het laagste energieniveau. In de grondtoestand van het aetheenmolecule bevinden beide π-electronen zich in dit niveau. De bijbehorende ladingsverdeling werd reeds besproken. De voornaamste bijzonderheid is de ladingsconcentratie tussen de atomen. De ladingsverdeling behorende bij ψ_- is

$$\psi_-^2 = \frac{1}{2-2S} (\varphi_a^2 + \varphi_b^2 - 2\varphi_a\varphi_b)$$

Het min-teken voor de term $2\varphi_a\varphi_b$ betekent, dat een ladingsvermindering tussen de atomen is opgetreden. Een electron in deze toestand gaat het energetisch voordelige gebied tussen de atomen uit de weg.

*) Linear Combination of Atomic Orbitals–Molecular Orbitals.

Het is dienovereenkomstig in een hogere of aangeslagen energietoestand. Men noemt deze toestand in het Engels „anti bonding". Fig. 10 illustreert de overgang van de afzonderlijke „atomic orbitals" naar de „bonding" en „anti-bonding" „molecular orbitals", zowel voor een σ-binding als voor een π-binding.

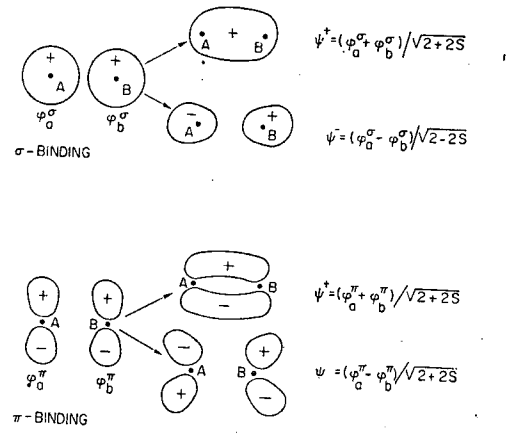


Fig. 10. Het ontstaan van de molecular orbitals uit de atomic orbitals.

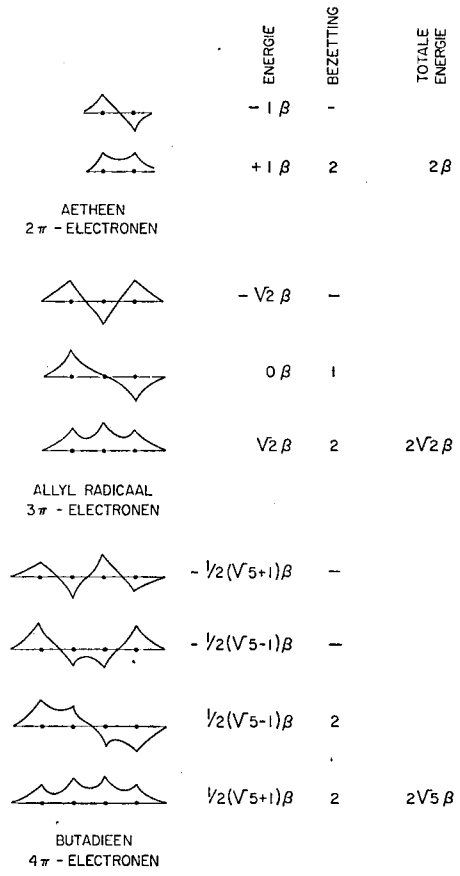


Fig. 11. Overzicht van de vorm en energieën m.o.'s in aetheen, het allyl radicaal en butadieen.

Voor uitgebreidere systemen van π-electronen gelden soortgelijke beschouwingen. In fig. 11 zijn voor een aantal moleculen de energieniveau's van de electronen, berekend volgens de M.O.-methode aangegeven. In fig. 11 is de vorm van de golffuncties voor aetheen voor het allylradicaal en voor butadieen schematisch getekend. Men ziet dat in het laagste niveau van het butadieen de electronen vrijwel gelijkmatig over het molecuul verdeeld zijn. In het volgende

niveau, het hoogst bezette niveau in de grondtoestand, vertoont de verdeling van de electronen gelijkenis met de klassieke streepjesformule.

Het allylradicaal bezit een „non-bonding orbital" met energie $0.\beta$, hetgeen samenhangt met het oneven zijn van het aantal C-atomen.

Spectrale overgangen.

Absorptie van licht met frequentie ν kan plaats vinden bij gelijktijdige overgang van het molecule van de grondtoestand in een aangeslagen toestand, waarbij het energieverschil tussen beide toestanden

$$E_1 - E_0 = h\nu.$$

In het kader van de M.O.-methode worden de aangeslagen toestanden verkregen uit de grondtoestand door overgang van electronen uit de bezette niveau's naar hogere onbezette niveau's. Met het ultraviolette spectrum boven 2000 Å correspondeert gewoonlijk een één electronenovergang. De absorptieband met de langste golflengte komt tot stand door een electronensprong van het hoogst bezette naar het laagst onbezette niveau.

In de regel doet men geen pogingen de integraal β die in de energieformules volgens het M.O.-schema voorkomt te berekenen. Men beschouwt deze grootheid liever als een parameter, waaraan men een waarde kan toekennen, die een zo goed mogelijke correlatie tussen een reeks berekende energiewaarden en experimentele gegevens kan bereiken. Deze experimentele gegevens zijn enerzijds vormingsenergieën en reactiewarmten, anderzijds spectra, meestal absorptiespectra in het zichtbare en nabij ultraviolette gebied. In tabel III zijn de waarden voor een aantal absorptiespectra weergegeven.

Tabel III.

Berekende en gemeten electronen-overgangen ΔE van koolwaterstoffen.

	Berekende ΔE (in β's)	Gemeten ΔE *) kcal/mol.	Golflengte
benzeen	2.00	123	2330 Å
naftaleen	1.27	81	3550 Å
anthraceen	0.84	59	4830 Å
azuleen	0.88	47	6060 Å
butadieen	1.27	103	2780 Å

*) De gemeten ΔE komt overeen met het zwaartepunt van een aantal electronen-overgangen (bandensystemen) daar onze eenvoudige molecular orbital berekening geen rekening houdt met de singulet-triplet splitsing en eventuele ontaardingen, zoals deze bij het benzeenmolecuul optreden.

Uiteraard is ook hier de absolute waarde van de gevonden energie van minder betekenis dan de onderlinge vergelijking met andere koolwaterstoffen.

Een zeer frappant voorbeeld levert de vergelijking van het benzeen met het benzylkation. De meest plausibele toestanden betrokken bij de beschouwde spectrale overgang zijn geschetst in fig. 12.

Beide systemen bevatten 6 π-electronen. De hoogst bezette m.o.'s hebben hier gelijke energieën. Terwijl echter in het benzeen het aangeslagen electron in een „*anti*-bonding orbital" overgaat, beschikt het benzylkation, zijnde een systeem met een oneven aantal atomen, over een „*non*-bonding orbital". Eenvoudige berekening leert, dat

$$\Delta E_{benzeen} = 2\,\Delta E_{benzyl}$$

zodat men een absorptieband verwacht voor benzyl bij een golflengte twee maal zo groot als bij benzeen. Het experiment levert 2600 Å en 4400 Å.

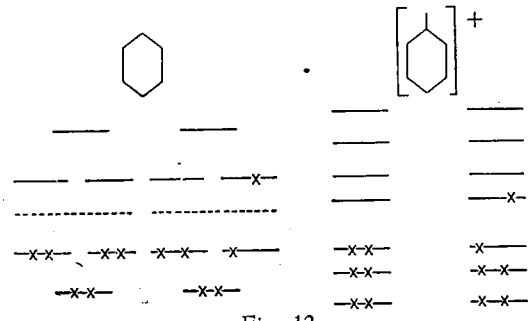


Fig. 12.

Grond en aangeslagen toestand in benzeen — Grond en aangeslagen toestand in het benzylkation

De eenvoudigste principes en toepassingen van de L.C.A.O.-methode zijn nu wel uiteengezet. In de laatste paragraaf zullen echter enige moeilijkheden worden besproken, die de meer exacte analyse en verdere voortgang in de weg staan en die het optimisme, die de lezer mocht hebben gekregen bij het lezen van dit artikel, sterk zal doen verminderen. Een vaststaand feit is echter, dat juist de simpelste theorieën een frappant goede verklaring van vele verschijnselen geven.

Het betoog is tot nog toe beperkt gebleven tot de zuivere koolwaterstoffen. De behandeling van verbindingen met hetero-atomen, zoals N of O, kan volgens hetzelfde schema worden behandeld, echter onder invoering van meer parameters, die half empirisch moeten worden vastgelegd.

Een nieuw punt doet zich daarbij voor. Deze hetero-atomen dragen vrije electronenparen, die vaak slechts losjes gekoppeld zijn met het π-electronensysteem van het koolstofskelet. Toch kunnen zich spectrale overgangen voordoen, doordat een electron van het zgn. lone pair overgaat naar een onbezette m.o. van het π-systeem.

$$(n \rightarrow \pi^* \text{ overgang})$$

De beschouwing van de geconjugeerde systemen is ook juist daardoor zo interessant, omdat de kans op dissociatie bij de toch vaak vrij hoge energieën van de aangeslagen toestanden zeer gering is om twee redenen. Vrijwel nooit zal het brengen van een π-electron in een non-bonding m.o. de energie van het π-electronsysteem brengen boven dat van de niet gebonden C-atomen, terwijl dan nog bovendien het skelet van het molecuul bijeen wordt gehouden door de σ-bindingen van de C–H en C–C bindingen.

Mogelijkheden voor verdere ontwikkeling.

De M.O.-methode, zoals deze kort is geschetst, bezit vele tekortkomingen. In de eerste plaats is met het *Pauli*-principe slechts zeer globaal rekening gehouden. De stricte toepassing hiervan maakt de invoering van spinveranderlijken naast de ruimtelijke coördinaten van de electronen noodzakelijk. Het *Pauli*-principe eist dan dat de golffunctie, die het gehele systeem van n-electronen beschrijft, antisymmetrisch moet zijn, dat wil zeggen van teken omkeert, indien men de rol van twee electronen verwisselt.

Men beschouwt de electronen niet langer als deeltjes, die betrekkelijk onafhankelijk van elkaar bewegen, doch die hun beweging op een zeer bepaalde wijze op elkaar hebben afgesteld. De zeer sterke afstotingskrachten, die tussen de electronen werken, maken het van het grootste belang deze *correlatie-effecten* nauwkeurig te leren kennen.

Hand in hand met het streven de golffuncties met

grotere precisie te leren kennen gaan de pogingen om allerlei integralen — zoals de reeds genoemde grootheid β — door berekening te bepalen.

In verschillende instituten wordt veel werk verricht om enerzijds veel voorkomende integralen te berekenen en in tabelvorm te publiceren en anderzijds de methodes te ontwikkelen om de berekening van correlatie-effecten binnen ons bereik te brengen.

Tot nu toe lijkt de vooruitgang, die men heeft verkregen niet evenredig aan de grote hoeveelheid werk, die moet worden verricht om boven de eenvoudige en reeds zeer nuttige M.O.-methode uit te komen. Wellicht zal de inschakeling van electronische rekenmachines, waarmee men op enkele plaatsen een begin heeft gemaakt, nieuwe mogelijkheden openen; voorlopig mogen wij ons echter gelukkig prijzen, dat met een simpele benaderingsmethode vaak belangrijk inzicht werd gewonnen.

Amsterdam, Juli 1955.

---

1) Nadere beschouwing van de punten die in de inleiding worden behandeld vindt men bijv. in: *J. A. A. Ketelaar*, De chemische binding, Amsterdam 1952 en *C. A. Coulson*, Valence, Oxford, 1952.

1a) De eerste quantummechanische interpretatie van de chemische binding werd gegeven door *Heitler* en *London*, Z. Physik **44**, 455 (1927). De M.O.-methode werd voor het eerst gebruikt door *Bloch*, Z. Physik **52**, 555 (1928), in zijn beschouwingen over metalen. Geïnspireerd door het werk van *Bloch* pasten *Hund*, Z. Elektrochemie **34**, 437 (1928), *Mulliken*, Phys. Rev. **32**, 186, 388, 761 (1928) en *Lennard-Jones*, Trans. Far. Soc. **25**, 668 (1929) de M.O.-benadering toe op moleculen.
De eerste berekeningen over onverzadigde en aromatische moleculen, gebaseerd op de scheiding in π- en σ-electronen, treft men aan bij *Hückel*, Z. Physik. **70**, 204 (1931), **72**, 310 ((1931); **76**, 628 (1932); **83**, 632 (1933).
De huidige stand van de theorie van de chemische binding en electronenspectra en van de bereikte resultaten kan men leren kennen uit bijv. *B.* en *A. Pullman*, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique en *K. S. Pitzer*, Quantumchemistry.
Een critische beschouwing over de mogelijkheden en de beperkingen van de verschillende benaderingsmethodes vindt men in *J. van Dranen*, Contribution to the Theory of Quantummechanical Methods in Chemistry (dissertatie, Amsterdam 1951).
Inleidingen tot de wiskundige en theoretische methodes vindt men in *L. Pauling* en *C. B. Wilson*, Quantum Mechanics, zeer duidelijk ook in het recente boek van *M. A. Jawson*, The Theory of Cohesion, en iets meer geavanceerd in *H. Eyring, J. Walter* en *G. Kimball*, Quantum Chemistry.

2) *Coulson, C. A.* en *Longuet-Higgins, H. C.*, Proc. Roy. Soc. (London) **A 191**, 39 (1947); **A 192**, 16 (1947).

3) *Coulson, C. A., March, N. H.*, and *Altman, S.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. **38**, 372 (1952).

4) *Hartman, H.*, Theorie der chemischen Bindung, Springer Verlag, 1954.

5) *Mackor, E. L.*, Proc. Intern. Conf. Coordination Compounds, Amsterdam, 1955.

6) *Kooyman, E. C.* en *Farenhorst, E.*, Trans Faraday Soc. **49**, 58 (1953).

7) *Coulson, C. A.*, Research (London) **4**, 30 (1951); *Burkitt, F. H., Coulson, C. A.* en *Longuet-Higgins, H. C.*, Trans. Faraday Soc. **47**, 553 (1951).

Symmetriebeschouwingen bij electronenspectra

door J. H. van Santen

Naturkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken

535.33

Hoewel de golfvergelijking slechts voor de meest eenvoudige systemen exact oplosbaar is, is het mogelijk om met behulp van symmetrie-beschouwingen ook voor meer ingewikkelde moleculen belangrijke resultaten te verkrijgen. Behandeld worden de ruimtelijke symmetrie en de ontaarding van energie-waarden. Uitvoeriger wordt ingegaan op de symmetrie van water en benzeen.

§ 1. Inleiding.

De Schrödinger-vergelijking voor de stationnaire toestanden van een systeem kan slechts in enkele gevallen exact worden opgelost, met het gevolg dat men bijna steeds aangewezen is op benaderingsmethodes.

Er zijn echter een aantal resultaten die alleen berusten op symmetriebeschouwingen en daardoor algemene geldigheid bezitten. Eerst zullen we symmetrieeigenschappen van stationnaire toestanden bespreken (§ 2), vervolgens zullen we overgangen tussen stationnaire toestanden beschouwen (§ 3).

§ 2. Stationnaire toestanden.

De golffunctie voor de k-de stationnaire toestand van een verzameling van electronen (indices i, j) in het veld van een systeem van vaste kernen (indices α, β) voldoet aan de Schrödingervergelijking

$$H\psi_k = E\psi_k,$$

waarin H = Hamilton-operator

$$= -\tfrac{1}{2}\Sigma\Delta_i - \sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{\substack{i,j\\(\text{paren})}}\frac{1}{r_{ij}} \text{ (atomaire eenheden),}$$

E = energie.

Magnetische wisselwerkingen zijn hierbij verwaarloosd.

De Hamilton-operator is invariant t.o.v. symmetrieoperaties die het systeem der kernen in zichzelf overvoeren en t.o.v. verwisseling van de electronen.

Algemeen geldt: Bij een bepaalde symmetrie van een systeem kunnen alleen stationnaire toestanden optreden met bepaalde ontaardingsgraden en met bepaalde transformatie-eigenschappen van de golffuncties.

De tak van de wiskunde die o.a. leert welke ontaardingen en welke transformatie-eigenschappen der golffuncties kunnen optreden, is de groepentheorie. Hoewel we deze theorie hier niet behandelen, willen we wel vermelden dat „de eigenfuncties van iedere eigentoestand een basis vormen voor een irreducibele representatie van de groep van operaties die de Hamilton-operator invariant laten".

Onder „symmetrie" hebben we te verstaan:

1) ruimtelijke symmetrie,
2) symmetrie t.o.v. verwisseling van deeltjes.

Voor electronen geldt, dat de golffunctie van teken omslaat bij verwisseling van twee electronen. De golffuncties zijn zg. „antisymmetrisch" (wel te verstaan t.o.v. verwisseling der electronen); de electronen voldoen aan Fermi-Dirac statistiek.

In het vervolg zullen we ons uitsluitend bezighouden met de ruimtelijke symmetrie.

Voorbeeld: Twee-atomig molecuul, bestaande uit twee gelijke atomen.

Een inversie (symbool: I) t.o.v. het midden van de verbindingslijn der beide atomen komt overeen met

de volgende coördinatentransformatie:

$$Ix = -x$$
$$Iy = -y$$
$$Iz = -z$$

Deze operatie laat de Hamilton-operator invariant.

We beschouwen een niet-ontaard niveau met een energie E_k en een golffunctie ψ_k.

De Schrödinger-vergelijking $H\psi_k = E_k\psi_k$
wordt na inversie $IH\psi_k = IE_k\psi_k$.

De operator I laat de operator H invariant. I en H zijn dus verwisselbaar („I en H commuteren"):

$$IH = HI.$$

Natuurlijk geldt:

$$IE_k = E_kI.$$

Dus $HI\psi_k = EI\psi_k$, d.w.z. $I\psi_k$ is ook een oplossing van de Schrödinger-vergelijking.

Aangezien er geen ontaarding is moet dus $I\psi_k$ op een constante factor na gelijk zijn aan ψ_k, dus

$$I\psi_k = c\psi_k.$$

Aangezien tweemaal inverteren weer ψ_k moet opleveren:

$$\psi_k = II\psi_k = Ic\psi_k = cI\psi_k = c^2\psi_k,$$

geldt $c = \pm 1$.

De golffunctie is dus symmetrisch ($c = 1$) of antisymmetrisch ($c = -1$) t.o.v. inversie. Notatie: g (gerade) resp. u (ungerade).

In het algemeen zijn de golffuncties van een niet-ontaarde toestand symmetrisch of antisymmetrisch t.o.v. alle symmetrie-operaties die de Hamilton-operator invariant laten. Dit geldt voor de totale golffunctie maar ook voor de één-electronen „molecular orbitals": er wordt ondersteld dat een bepaald electron zich beweegt in het veld van de kernen en van de uitgesmeerde lading van de overige electronen, dus in een veld dat wederom de symmetrie van het molecuul bezit. In het vervolg zullen we gemakshalve over molecular orbitals (M.O.'s) spreken.

Voorbeeld: Water.

De M.O.'s zijn niet ontaard.

Dit is als volgt in te zien:

Wanneer we de protonen laten versmelten met het zuurstofatoom dan krijgen we als verenigd atoom het neon. In het neonatoom, dat de electronenconfiguratie $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^2(2p_z)^2$ bezit, vormen de drie 2p-functies een ontaard systeem. Wanneer we nu de beide H's samen op de z-as plaatsen dan wordt de ontaarding der 2p-functies ten dele opgeheven: Bij $2p_x$ en $2p_y$ behoort dezelfde energie, terwijl de energie van $2p_z$ daarvan verschilt. Wanneer we nu de beide H-atomen in het xz-vlak in de x-richting uiteen laten gaan (fig. 1) worden ook de functies $2p_x$ en $2p_y$ ongelijkwaardig; hierdoor is dus de laatste ontaarding opgeheven.

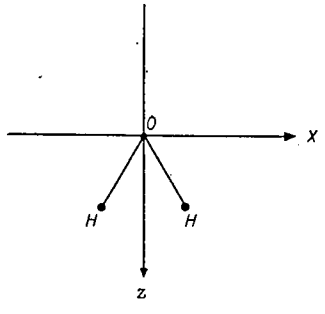


Fig. 1. De C_{2v}-symmetrie van het watermolecuul.

De groepentheorie leert eveneens, dat de M.O.'s niet ontaard zijn. De symmetrie van het watermolecuul is rhombisch, C_{2v}, met de symmetrie-elementen C_2 (tweetallige as, z-as), σ_v (symmetrie-vlak, xz-vlak), σ_v' (symmetrie-vlak, yz-vlak). De in dit geval mogelijke transformatie-eigenschappen der golffuncties zijn weergegeven in tabel I (zie ook fig. 2).

Tabel I.
Transformatie-, tevens karaktertabel voor C_{2v}.

Symbool	Symmetrie-operatie				Voorbeelden
	E in rust laten	C_2 draaiing over π om C_2	σ_v reflectie t.o.v. σ_v	σ_v' reflectie t.o.v. σ_v'	
A_1	1	1	1	1	z-coördinaat
A_2	1	1	−1	−1	
B_1	1	−1	1	−1	x-coördinaat
B_2	1	−1	−1	1	y-coördinaat

$C_2x = -x$ $\sigma_vx = x$ $\sigma_v'x = -x$
$C_2y = -y$ $\sigma_vy = -y$ $\sigma_v'y = y$
$C_2z = z$ $\sigma_vz = z$ $\sigma_v'z = z$

Zie het onderschrift van tabel II voor de betekenis der symbolen A en B.

Waarom zijn er nu bij een symmetrie als C_{2v} alleen niet-ontaarde niveaux? *De oorzaak ligt hierin dat alle symmetrie-operaties die het systeem invariant laten, verwisselbaar zijn.* Wanneer er niet-commutatieve symmetrie-operaties zijn, bestaat de mogelijkheid van ontaarde eigentoestanden.

Denken wij ons twee symmetrieoperatoren T_1 en T_2 die beide de Hamilton-operator invariant laten, dus met H commuteren maar niet onderling verwisselbaar zijn. De quantummechanica leert algemeen, dat wanneer twee operatoren verwisselbaar zijn, er zodanige golffuncties bestaan dat de matrices van beide operatoren diagonaal matrices zijn; dit is niet het geval voor niet-verwisselbare operatoren. Als we nu in ons geval zodanige golffuncties kiezen, dat T_1 en H

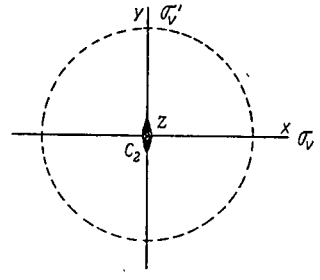


Fig. 2. Stereografische projectie van de symmetrie-elementen van C_{2v}.

diagonaal operatoren zijn, dan is voor deze golffuncties T_2 niet diagonaal, d.w.z. T_2 heeft dan matrixelementen tussen de verschillende, onderling ontaarde toestanden.

Een schema als bij C_{2v} (tabel I) is bij ontaarding niet meer mogelijk: Bij iedere symmetrie-operatie wordt een stelsel van golffuncties die bij een ontaarde stationnaire toestand behoren, getransformeerd in een lineaire combinatie daarvan. In plaats van een getal +1 of −1 krijgen we dus een matrix met evenveel rijen en kolommen als de ontaardingsgraad bedraagt. Aangezien de keuze van het stelsel van golffuncties nog een grote vrijheid toelaat, zijn de matrices be-

trekkelijk willekeurig. In tabellen geeft men daarom een invariante grootheid op, het zg. karakter, d.w.z. de diagonaalsom of het spoor van de matrix.

Wanneer zijn twee symmetrie-operaties niet verwisselbaar? Het antwoord hierop is dat zij slechts bij uitzondering commuteren.

Voorbeeld (a): Twee reflecties commuteren in het algemeen niet, tenzij de symmetrievlakken loodrecht op elkaar staan.

Bewijs:

Beschouw twee symmetrievlakken, die onderling een hoek ϑ maken (fig. 3) en laat deze in verschil-

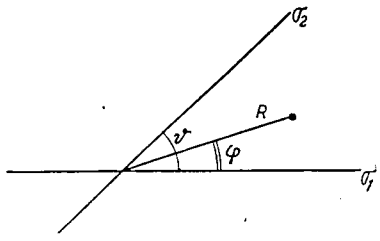


Fig. 3.

lende volgorde opereren op een punt R, φ (cylindercoördinaten; de z-coördinaat (= snijlijn van σ_1 en σ_2) laten we weg):

$$R, \varphi \xrightarrow{\sigma_1} R, -\varphi \xrightarrow{\sigma_2} R, \vartheta + \vartheta + \varphi = R, 2\vartheta + \varphi$$

$$R, \varphi \xrightarrow{\sigma_2} R, \vartheta + \vartheta - \varphi \xrightarrow{\sigma_1} R, -2\vartheta + \varphi$$

$$R, 2\vartheta + \varphi \neq R, -2\vartheta + \varphi \text{ tenzij } \vartheta = n\frac{\pi}{2}, \text{ waarin } n = \text{geheel.}$$

Voorbeeld (b): Twee draaiingen commuteren in het algemeen niet. Een uitzondering hierop is rotatie over π om met twee tweetallige assen die loodrecht op elkaar staan.

Voorbeeld (c): Een draaiing commuteert wel met een symmetrievlak loodrecht op de as (σ_h) maar in het algemeen niet met een symmetrievlak door de as (σ_v).

In het algemeen neemt bij verhoging van de symmetrie van een molecuul de kans op ontaarding toe.

Voorbeeld: Benzeen.

De symmetrie is hier D_{6h}. De symmetrie-operaties zijn: draaiingen om de z-as over $\frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}, \pi$ (C_6, C_3, C_2), draaiingen om tweetallige assen loodrecht op de z-as ($3\,C_2'$, $3\,C_2''$), spiegeling t.o.v. een horizontaal symmetrievlak, t.o.v. symmetrievlakken door de z-as en inversie t.o.v. de oorsprong.

Aangezien er niet-commuterende symmetrie-operaties zijn, die het molecuul in zichzelf overvoeren, zijn ontaarde stationnaire toestanden mogelijk. Beschouwen we eerst de rotaties om de z-as. We kiezen zodanige golffuncties dat bij de operatie C_6 (draaiing om z-as over $\pi/3$) de golffuncties op een factor na in zichzelf worden overgevoerd:

$$C_6\psi = c\psi.$$

Aangezien bij 6 x toepassen van C_6 de golffunctie weer de oorspronkelijke waarde aanneemt, geldt

$$c^6 = 1 \text{ dus } c = \exp\frac{2\pi i m}{6}, \; m = 0, 1, 2, 3, 4, 5.$$

In overeenstemming hiermee zijn de golffuncties van de vorm

$$e^{im\varphi} \times \left\{\text{functie die periodiek is in } \varphi \text{ met de periode } \frac{2\pi}{6}\right\}$$

Een dergelijk resultaat is zeer analoog aan de golffuncties voor periodieke roosters; in plaats van de rotatie over $2\pi/6$ komt daar de translatie over één elementaircel.

Een verdere analyse leert dat bij de functies met $e^{im\varphi}$ en $e^{i(6-m)\varphi}$ dezelfde energie behoort: zij worden immers door geschikte spiegelingen in elkaar overgevoerd.

De karaktertabel voor de symmetrie D_{6h} is in tabel II weergegeven.

De „molecular orbitals" voor de zes π-electronen blijken de symmetrieën A_{2u}, E_{1g}, E_{2u} en B_{2g} te hebben:

——— B_{2g} m = 3
——— E_{2u} m = 2 en 4
——— E_{1g} m = 1 en 5
——— A_{2u}, m = 0.

Eigenlijk zijn dergelijke beschouwingen zeer goed bekend uit de theorie der atomen. Bij een vrij atoom is de Hamilton-operator invariant ten opzichte van driedimensionale rotaties. Laat ons eerst één-electronen orbitals beschouwen onder verwaarlozing van de spin. Iedere toestand is dan gekenmerkt door een bepaalde waarde van het nevenquantumgetal l en $(2l + 1)$-voudig ontaard.

l	symbool	$2l + 1$
0	s	1
1	p	3
2	d	5
...	...	...

De golffuncties zijn, in poolcoördinaten r, ϑ, φ geschreven, van de vorm:

$$f(r) \cdot P_l^m(\cos\vartheta) \cdot e^{im\varphi}, \; m = -l, -l + 1, \ldots, +l.$$

d.w.z. een product van een bolsymmetrische functie f(r) en een bolfunctie $P_l^m(\cos\vartheta)e^{im\varphi}$.

Het is duidelijk, dat dit resultaat volkomen analoog is aan de zojuist besproken „molecular orbitals".

Het nevenquantumgetal l hangt direct samen met de waarde van het baanimpulsmoment van het electron, terwijl m een maat is voor het baanimpulsmoment om de z-as. Evenzo hangt het bij benzeen ingevoerde quantumgetal m samen met het impulsmoment van het electron om de zestallige as, terwijl voor een periodiek translatierooster het corresponderende quantumgetal een maat voor de impuls van het electron is.

Ook voor de totale golffunctie van het atoom en van het molecuul gelden analoge beschouwingen.

We kunnen van onze kennis van het atoom nog meer leren.

Wanneer we in een atoom twee electronen hebben met golffuncties ψ_1 en ψ_2 en nevenquantumgetallen l_1 resp. l_2, dan kunnen de resulterende toestanden van het atoom gevonden worden door l_1 en l_2 „vectorieel samen te stellen" tot een quantumgetal van het totale baanimpulsmoment van het atoom, L, zodanig, dat de resulterende vector steeds één eenheid in lengte verschilt.

Tabel II. Karaktertabel voor D_{6h}.

Symbool	Symmetrie-operatie											
	E in rust laten	C_2 draaiing over π om C_6	(2) C_3 draaiing over $2\pi/3$ om C_6	(2) C_6 draaiing over $\pi/3$ om C_6	(3) C_2' draaiing over π om C_2'	(3) C_2'' draaiing over π om C_2''	I inversie t.o.v. oorsprong	σ_h spiegeling t.o.v. σ_h	(2) S_6 oper. C_3 met I	(2) S_3 oper. C_6 met I	(3) σ_v' spiegeling t.o.v. σ_v'	(3) σ_v'' spiegeling t.o.v. σ_v''
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1
E_{2g}	2	2	−1	−1	0	0	2	2	−1	−1	0	0
E_{2u}	2	2	−1	−1	0	0	−2	−2	1	1	0	0
E_{1g}	2	−2	−1	1	0	0	2	−2	−1	1	0	0
E_{1u}	2	−2	−1	1	0	0	−2	2	1	−1	0	0

Voorbeelden: Voor $C_6 = z$-as, één der C_2' (C_2'')'s = y(x-)as (verg. fig. 4):
z-coörd. bij A_{2u}; x- en y-coörd. bij E_{1u}.
Betekenis der symbolen:
A, B: niet constant; A symmetrisch, B antisymmetrisch t.o.v. draaiing om de z-as.
E: tweevoudig ontaard.
g, u: symmetrisch, resp. antisymmetrisch t.o.v. inversie.
De getallen tussen haakjes voor de operatie-symbolen geven het aantal aequivalente operaties aan, dat tot de desbetreffende klasse van symmetrie-elementen behoort.

Zo leveren twee electronen met $l_1 = l_2 = 1$ (d.w.z. twee p-electronen) toestanden met L = 2, 1 en 0 (d.w.z. een D-, een P- en een S-toestand).

Dit vectorieel samenstellen is een bewerking die ook groepentheoretisch is te formuleren, nl. de vorming van het zg. *directe product*. Ook voor moleculen zijn dergelijke bewerking mogelijk. Bij lineaire moleculen en bij een vrij-electronen model als dat van Platt voor aromatische verbindingen kan men de vectoren van het impulsmoment der electronen om de (hoofd)symmetrie-as samenstellen tot verschillende mogelijke resulterende vectoren en zodoende eenvoudig komen tot de mogelijke toestanden van het molecuul. In ingewikkelde gevallen gebruikt men veelal groepentheoretische methodes.

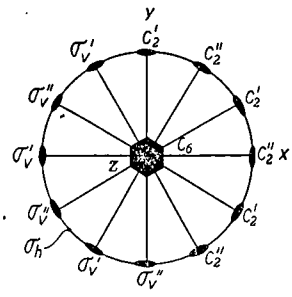


Fig. 4. Stereografische projectie van de symmetrie-elementen van D_{6h}.

Beschouwen wij eens de 6 π-electronen van benzeen. In de grondtoestand is de totale symmetrie A_{1g}. Hierbij is de één-electronentoestand A_{2u} dubbel bezet door electronen met antiparallele spin terwijl de tweevoudig ontaarde toestand E_{1g} door vier electronen met twee aan twee antiparallelle spins is bezet.

In de eerste aangeslagen toestand is een electron van E_{1g} overgegaan in een toestand E_{2u}. Een analyse leert, dat de combinatie van het „electronengat" in de E_{1g}-toestand en het electron in de E_{2u}-toestand drie termen levert voor het molecuul in zijn geheel, nl. B_{1u}, B_{2u} en E_{1u}.

§ 3. Optische overgangen.

Bij electrische dipoolovergangen van een toestand i naar een toestand k is vereist, dat het matrixelement van het electrische moment,

$$e \int \psi_i \, \vec{r} \, \psi_k \, d\tau,$$

van nul verschilt. Hiervoor is nodig, dat de integrand symmetrisch is ten opzichte van *alle* symmetrieoperaties van het systeem.

Zojuist hebben we gezien hoe de groepentheorie ons iets leert over de transformatie-eigenschappen van producten van golffuncties. Het enige verschil is dat we hier een product van twee golffuncties en een eenvoudige functie $\vec{r}$ (d.w.z. x, y of z) hebben. Voor iedere symmetrie kan men nagaan hoe de transformatie-eigenschappen van x, y of z zijn: deze functies onderscheiden zich dus voor ons probleem niet van golffuncties en de in het slot van § 2 genoemde methode van het directe product is dus toepasbaar.

Voorbeeld: vrij atoom. Voor een overgang tussen een toestand met L_1 naar een toestand met L_2 moet gelden:

$$\int \psi_1 \, \vec{r} \, \psi_2 \, d\tau \neq 0.$$

$\vec{r}$ transformeert zich als een vector, d.w.z. als een P-term, d.w.z. een term met L=1. $\vec{r}\Psi_2$ transformeert dus als een combinatie van termen met $L = L_2 - 1$, L_2, $L_2 + 1$. De integrand kan dus alleen van nul verschillend zijn, wanneer

$$L_1 = L_2, L_2 \pm 1, \text{ d.w.z. } \Delta L = 0, \pm 1.$$

Immers alleen dan transformeert de integrand zich ten

dele als een term met L = 0, d.w.z. als een (bolsymmetrische) S-term.

Voorbeeld: benzeen.

x, y transformeren zich als E_{1u}, z als A_{2u}. Een in principe analoge redenering leert, dat $A_{1g} \leftrightarrow E_{1u}$ is toegestaan, terwijl $A_{1g} \leftrightarrow B_{1u}$ of B_{2u} verboden is.

Het zou ons te ver voeren hier in te gaan op de opheffing van verbodsregels door verschillende factoren, zoals verlaging van de symmetrie door substitutie of door de electrische velden van buurmoleculen. We willen er slechts op wijzen, dat bij een lage symmetrie zoals C_{2v} veel meer overgangen tussen de verschillende symmetrietypen toegestaan zijn, dan bij hoge symmetrie (verg. tabel I en II).

Eveneens blijft hier onbesproken de invloed van vibratie: deze zal in de volgende voordrachten herhaaldelijk ter sprake komen.

Eindhoven, Mei 1954.

Intensiteitsberekeningen van Electronenspectra van Moleculen

door J. van Dranen

535.33

Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Universiteit van Amsterdam

Uitgaande van de van de tijd afhankelijke golfvergelijking wordt geschetst hoe men de formules voor de overgangswaarschijnlijkheden kan afleiden. De orden van grootte van de magnetische dipoolstraling en van de electrische quadrupoolstraling worden aangegeven.

De experimentele resultaten voor twee-atomige en geconjugeerde organische moleculen worden vergeleken met de waarden voor de intensiteiten volgende uit de vrije-electronenbenadering en de andere methodes van moleculaire baanfuncties (molecular orbitals). De invloed van de substituenten op het benzeenspectrum wordt besproken. Het begrip configuratie-interactie wordt toegelicht aan de hand van het waterstofmolecuul.

Singulet-triplet overgangen worden behandeld daar zij van belang zijn voor de fosforescentie.

§ 1. Inleiding.

Het correleren van de theoretisch berekende energie-toestanden met de experimenteel gemeten bandensystemen brengt vele moeilijkheden met zich mede, zodat slechts voor enkele bandensystemen enige zekerheid bestaat.

Het is daarom zeer nuttig bij de interpretatie van electronenspectra van moleculen ook de beschikking te hebben over de theoretisch berekende intensiteiten, waardoor men bij het toekennen van een bepaalde, berekende, spectrale overgang nog over een tweede gegeven beschikt.

Op magistrale wijze is het probleem van deze berekening van absolute intensiteiten van electronenspectra behandeld door *R. S. Mulliken* [1]) in een serie artikelen in het „Journal of Chemical Physics" (1939). De door *Mulliken* aangegeven classificatie, vooral de „bonding → anti-bonding" overgang, is de basis geworden voor verder onderzoek op dit gebied.

In dit artikel willen wij meer de nadruk leggen op het physische beeld, dat aan deze berekeningen ten grondslag ligt, dan dat wij diep ingaan op wiskundige bijzonderheden.

§ 2. De formule voor de berekening van intensiteiten.

Met behulp van de van de tijd-onafhankelijke golfvergelijking van *Schrödinger* kunnen wij de energie van de grondtoestand en van de aangeslagen toestand uitrekenen, d.w.z. de golflengte van de spectrale overgang. In deze golfvergelijking komt echter de W, de energie van een bepaalde toestand voor. Wil men dus nu de kans uitrekenen dat onder invloed van een electromagnetische storing (de absorptie van licht) het molecuul uit de grondtoestand in een andere toestand overgaat, dan moet de W als het ware eerst geëlimineerd worden. *Schrödinger* verving daartoe W door de operator $-\frac{h}{2\pi}\frac{\delta}{\delta t}$ en verkreeg zo de van de tijd-afhankelijke golfvergelijking [2]).

Door nu het gedrag van beide vergelijkingen onder invloed van een storing met elkaar te vergelijken hopen wij enigszins de weg te schetsen, waarlangs men tot een formule voor de intensiteiten komt.

Van de *tijd onafhankelijke* golfvergelijking	Van de *tijd afhankelijke* golfvergelijking
$H\varphi = W\varphi$	$H\psi = \frac{-h}{2\pi i}\frac{\delta\psi}{\delta t}$
berekening van golflengten.	berekening van intensiteiten

φ is alleen een functie van de coördinaten, voorgesteld door x; ψ is een functie van de coördinaten en de tijd. Tussen φ en ψ bestaat het volgende verband:

$$\varphi = \varphi(x) \qquad \psi_n = \varphi_n(x)\, e^{\frac{-2\pi i\, W_n}{h}}$$

Nu is echter ψ_n maar een beperkte oplossing van zijn vergelijking. Deze vergelijking beschrijft alle mogelijke toestanden van het molecuul, dat, als wij het vergelijken met een radiotoestel, op allerlei stations (toestanden) afgestemd kan zijn.

$$W_g = \int \varphi_g H \varphi_g \, d\tau \qquad \psi(x_1\, t) = \Sigma\, a_n(t)\, \psi_n(x,t).$$

$\psi(x,t)$ geeft een beschrijving van onze kennis van het systeem; a_n^2 of $a_n a_n$ geeft de kans aan, dat het systeem zich in een toestand n bevindt, dus $\Sigma_n a_n^2 = 1$.

Wij brengen nu een storing aan: $H = H_o + H'$

Stationnaire storing	*Electromagnetisch veld*
Wij voeren bijv. de afstotende coulombwisselwerking in tussen de electronen (1 en 2) in het He-atoom, die wij in de allergrofste benadering verwaarloosd hebben. $H' = e^2/r_{12}$	$H' = -E(t)ex$ Dit is dus een tijd-afhankelijke storing. E is de electrische vector, e is de lading en x de afwijking uit de evenwichtstoestand van het „springende electron".

Wij beschouwen nu de overgang van de grondtoestand in een bepaalde aangeslagen toestand. Wij nemen dus aan dat wij weten, dat het molecuul in de grondtoestand is, of om in ons beeld te blijven, de radio is op een bepaald station afgestemd, maar potentieel is natuurlijk de ontvangst van andere zenders steeds mogelijk.

$\varphi_0 = \varphi_{1s}(1)\,\varphi_{1s}(2) \qquad \psi(x,t) = A_g(t)\psi_g + A_e(t)\psi_e$

φ_o geeft aan, dat beide electronen van het He-atoom zich in de laagste (1s–) toestand bevinden.

Op het tijdstip t = o, als de wisselwerking tussen het electro-magnetische veld en het molecuul begint, is $A_g = 1$ en $A_e = 0$ (e geeft de aangeslagen, excited, toestand aan). Het blijkt nu, dat voor de stationnaire storing W_o overgaat in $W_o + W'$. Het is nu plausibel, indien wij de uitdrukking voor $\psi_n(x,t)$ beschouwen, dat voor $A_g(t)$ de volgende formule geldt:

$$W' = \int \varphi_o H' \varphi_o \, d\tau \qquad A_g(t) = e^{\frac{-2\pi i W' t}{h}}$$

A_e heeft betrekking op de *overgang* van twee toestanden. In de formule voor A_e moet dit tot uitdrukking komen door het feit, dat hierin beide golffuncties voorkomen:

$$A_e(t) = \int \varphi_g H' \varphi_e \, d\tau \quad \cdot \quad \frac{1 - e^{\frac{-2\pi i (W_e - W_g)t}{h}}}{W_e - W_g}$$

Onder invloed van het veld daalt dus A_g en stijgt A_e. De mate, waarin dit geschiedt, bepaalt de intensiteit van de absorptie. Drukken we de intensiteit direct uit in de oscillator-sterkte f, welke grootheid wij zullen gebruiken om de theoretische met de experimentele waarden te vergelijken, dan geldt:

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h} \quad \nu \left\{ \left[\varphi_g \, x \, \varphi_e \, d\tau \right]^2 + \text{volgende termen} \right\}$$

m is de massa van het electron en ν het golfgetal van de spectrale overgang. De formule moet natuurlijk voor het drie-dimensionale geval met termen voor y en z worden aangevuld.

Uit de formules voor W' en f volgt ook, dat de energie één orde van grootte nauwkeuriger is te berekenen dan de overeenkomstige golffunctie, welke eigenschap niet voor f geldt. Vullen wij de waarden voor de natuurconstanten in, dan krijgen we voor de theoretische waarde van f:

$$f = 1.085 \cdot 10^{11} \, \nu \left[\int \varphi_g \, x \, \varphi_e d\tau \right]^2$$

De experimentele waarde voor f vindt men door de extinctie-coëfficiënt over het gehele bandensysteem te integreren:

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \varepsilon d\nu = 4.31 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon d\nu$$

Bij de afleiding is aangenomen, dat de veldsterkte in het gebied van het molecuul constant is, m.a.w. dat de golflengte (1000 Å tot 10000 Å) groot is t.o.v. de afmetingen van het molecuul (1 Å tot 20 Å). Houden wij rekening met het feit, dat E over deze afstand wel een kleine variatie vertoont, dan krijgen wij de volgende termen in de formule voor f, nl. de magnetische dipoolstraling en de electrische quadrupoolstraling.

Magnetische dipoolstraling:

$$\left\{ \frac{e}{2mc} \right\}^2 \cdot \left[\int \varphi_g \, x \cdot p \cdot \varphi_e \, d\tau \right]^2$$

p is de impuls van het electron.

Electrische quadrupoolstraling:

$$\frac{3}{10} \pi^3 \frac{\nu^2}{c^2} \cdot \left[\int \varphi_g \, x^2 \, \varphi_e \, d\tau \right]^2$$

De magnetische dipoolstraling is ongeveer 10^{-5} en de electrische quadrupoolstraling 10^{-7} zwakker dan de electrische dipoolstraling. Dit laatste is zeer eenvoudig in te zien, daar voor de electrische quadrupoolstraling de coëfficient (bij 4000 Å) ongeveer $6 \cdot 10^9$ is en x de orde van grootte van een Å heeft (10^{-8} cm), terwijl x bij deze straling met een vierde i.p.v. met een tweede macht voorkomt.

De integraal $\int \varphi_g \, x \varphi_e \, d\tau$ is de physische basis voor de selectie-regels. Wil een bepaalde spectrale overgang toegestaan zijn, dan moet deze integraal ongelijk aan nul zijn. Is bijv. φ_g symmetrisch t.o.v. de x-coördinaat (φ_g kan dus geschreven worden als een som van even machten van x), dan moet φ_e anti-symmetrisch zijn t.o.v. x (dus som van oneven machten van x). In dit geval wordt het product $\varphi_g \, x \, \varphi_e$ een som van even machten van x, dat geïntegreerd over de x-coördinaat een eindige waarde bezit. Voor φ_g en φ_e beide symmetrisch of anti-symmetrisch wordt deze integraal = 0. Tevens ziet men, dat door het optreden van de factor met x^2 een bepaalde overgang als quadrupoolstraling geoorloofd kan zijn, terwijl de dipoolstraling verboden is.

Als een voorbeeld van magnetische dipoolstraling vermelden wij de bekende zuurstofbanden in het rode gedeelte van het zonnespectrum. Verder bepalen wij ons tot de gewone dipoolstraling, die voor de door ons beschouwde moleculen alleen van belang is.

§ 3. Charge-transfer spectra.

Aangezien de spectraallijn van een atoom bij een molecuul overeenkomt met een geheel bandensysteem, is dus de totale intensiteit van een bandensysteem van dezelfde orde van grootte als de intensiteit van een spectraallijn.

Zoals reeds is opgemerkt moeten wij bij de moleculen onderscheid maken tussen de zgn. Rydberg-overgangen, die volkomen analoog zijn aan de spectrale overgangen van het atoom en die overgangen, welke karakteristiek zijn voor het molecuul.

De belangrijkste van deze „molecuul"-overgangen zijn de N → V overgangen [1]), die in de benadering volgens M.O.-methode beschreven kunnen worden als de overgang van één electron uit een „bonding" in een „anti-bonding" orbital. Als voorbeeld beschouwen wij de $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$ overgang in het H_2^+ (fig. 1, van het artikel over Experimentele Resultaten). Nu is het H_2^+ het enige „chemische" systeem, dat nog exact kan worden opgelost. *Bates* [3]) vond voor de evenwichtstoestand (afstand kernen 1.06 Å) voor de golflengte 1050 Å en f = 0.319. Dit zijn de juiste waarden voor deze overgang. Experimentele gegevens zijn niet bekend, maar mochten deze t.z.t. van de theorie afwijken, dan kan men zeggen, dat het experiment onnauwkeurig is.

Wij vergelijken nu dit resultaat met dat van de L.C.A.O.-M.O.-methode.

Hier is:

$$\sigma_g = a_{1s} + b_{1s} = N_g(e^{-r_a/a_0} + e^{-r_b/a_0})$$

en $$\sigma_u = a_{1s} + b_{1s} = N_u(e^{-r_a/a_0} + e^{-r_b/a_0})$$

(a en b zijn de atoomkernen r_a en r_b de afstand van het electron tot deze kernen, a_0 is de straal van de eerste Bohrbaan, 0.53 Å, en N_g en N_u zijn de normaliseringsfactoren).

Substitutie van deze golffuncties in de formule voor f geeft: f = 0.447. Hoewel verre van een nauwkeurige waarde, is het resultaat van de L.C.A.O.-M.O.-methode toch wel goed bruikbaar, indien men snel althans over enige gegevens wil beschikken.

Voor het H_2-molecuul kan men deze „bonding"- → „anti-bonding"-overgang als volgt beschrijven:

$$\varphi_g = (a+b)_1\,(a+b)_2 \rightarrow \varphi_e = (a+b)_1\,(a-b)_2.$$

(φ_e moet eigenlijk nog ge-antisymmetriseerd worden). Eén electron springt uit de „bonding"-orbital (a + b) in de „anti-bonding"-orbital (a — b), die een knoopvlak tussen de kernen heeft.

Volgens de Valence-Bond-methode zijn de golffuncties van de volgende vorm:

$$\varphi_g = a(1)b(2) + a(2)b(1) \quad \text{en}$$
$$\varphi_e = a(1)a(2) - b(1)b(2).$$

In de taal van de structuurformule wordt dit:

H—H → H^+H^- in resonantie met H^-H^+.

Deze formules geven aan, dat een electron van het ene atoom naar het andere atoom wordt getransporteerd, vandaar de naam „charge-transfer" spectra.

De experimentele gegevens van deze overgang (de zgn. Lyman-banden bij ongeveer 1000 Å) zijn schaars. Uit dispersie-metingen leidde *Mulliken* voor f=0.84 af, welke waarde dus niet nauwkeurig is. De L.C.A.O.-methode geeft f = 0.68 ;de V.B.-methode 0.49. Deze oscillator-sterkten komen overeen met die van intensieve overgangen in atoomspectra.

Een ander voorbeeld van een charge-transfer spectrum is het Schumann-Runge bandensysteem van O_2 (zwaartepunt bij 1450 Å). Hier springt het electron uit een „bonding" π–π-orbital naar de overeenkomstige „anti-bonding" π–π-orbital. Hoewel dit dus ook geen Rydberg-overgang is, mag men hier toch een behoorlijke intensiteit verwachten. De semi-theoretische waarde voor f (voor ν is het experimentele golfgetal gekozen, welke handelwijze bij dit soort berekeningen vaak gevolgd wordt) 0.21 stemt in dit geval wel zeer goed overeen met de experimentele waarde 0.193 [1]).

Volgens de V.B.-methode is dit weer een overgang van de grondtoestand naar een aangeslagen toestand opgebouwd uit de resonantiestructuren O^+—O^- en O^-—O^+.

§ 4. Resultaten voor koolwaterstoffen.

Indien wij een keten van geconjugeerde C-atomen beschouwen, dan treedt natuurlijk alleen absorptie in de lengte-richting van het molecuul op. Alleen in deze richting is het mogelijk, dat de golffunctie van het „springende" electron in de aangeslagen toestand een knoopvlak, loodrecht op de electrische vector, meer heeft dan in de grondtoestand. Met behulp van de „deeltjes in de doos"-methode (de F.E.M.O.-methode) kan men zeer eenvoudig een formule afleiden voor de oscillator-sterkte van de electronen-overgang van een lineaire keten van geconjugeerde C-atomen[4]). Indien A het aantal C-atomen is, dan zijn de golffuncties van grondtoestand en aangeslagen toestand resp.:

$$\varphi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin n \cdot \frac{\pi x}{L} \quad \text{en} \quad \varphi_{n+1} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin (n+1)\frac{\pi x}{L},$$

waarbij L de lengte van het doosje is en n = ½ A.

Na substitutie in de uitdrukking voor f en integratie verkrijgt men: $f = 0{,}134\ (A+1)$.

Voor de golflengte λ geldt de formule:

$$\lambda = \frac{329.7}{A+1} L^2 \text{ Å},$$

L, de lengte van het doosje in Å's, wordt min of meer aan het experimentele resultaat voor λ aangepast.

Het merkwaardige is dat L, de altijd enigszins arbitraire lengte van het doosje, in de formule voor f niet voorkomt, hetgeen dus een meer absolute toetsing van de F.E.M.O.-methode mogelijk maakt. Een bezwaar van deze afleiding is echter, dat in het geval van polyenen de vlakke potentiaal in het doosje vervangen moet worden door een periodieke potentiaal, daar de bindingen tussen de C-atomen niet gelijkwaardig zijn [5]). Deze periodieke potentiaal bezit dan een minimum tussen de korte C—C-afstanden (bijv. de 1, 2 en 3, 4 binding in butadiëen) en een maximum tussen die bindingen, die in de normale valentie-formule enkelvoudig zijn.

De invloed van deze verfijning op de waarde van f is nog niet nagegaan.

Voor aromatische moleculen, dus gesloten cirkelvormige of pseudo-cirkelvormige banen, komt men tot formules, analoog aan die voor de quantum-mechanische rotator. Een eenvoudig overzichtje, hoe men op deze moleculen met ontaarde energietoestanden de F.E.M.O. moet toepassen, wordt gegeven in [4]) blz. 330.

Ook met behulp van de L.C.A.O.-M.O.-methode kan men f eenvoudig berekenen. Als voorbeeld behandelen we aetheen. Het bandensysteem bij 1630 Å wordt veroorzaakt door de overgang van een π-electron uit de

„bonding"-orbital $\varphi_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}\ (\varphi_a + \varphi_b)$ in de

„anti-bonding"-orbital $\varphi_e = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\ (\varphi_a - \varphi_b)$,

φ_a en φ_b zijn de π-golffuncties van de C-atomen.

Voor de integraal $a\int\varphi_g x\varphi_e dx$ vindt men:

$$\frac{e}{2\sqrt{1-S^2}}\int(\varphi_a+\varphi_b)x\,(\varphi_a-\varphi_b)dx=$$

$$=\frac{e}{2\sqrt{1-S^2}}(x_a-x_b)=\frac{e\cdot r}{2\sqrt{1-S^2}}$$

S is de zgn. non-orthogonality integraal $\int\varphi_a\cdot\varphi_b d\tau$, (in dit geval $=0.29$) en r de afstand van de C-atomen.

Tabel I.
De oscillatorsterkten van geconjugeerde koolwaterstoffen.

Verbinding	Golflengte	f exp.	f F.E.M.O.	f L.C.A.O.M.O.	f C.I.
aetheen	1630 Å	0.34	0.40	1.0	
butadiëen	2100	0.53	0.67	1.50	0.60
hexatriëen	2500	0.62	0.94	1.70	
benzeen	1850	0.69	0.60	2.59	0.81
naphtaleen	2740	0.18		0.54	0.22
anthraceen	3750	0.10		0.49	
stilbeen	(tr)3120	0.62		1,58	

Men vindt in deze formule enigszins het klassieke beeld van de lichtuitzending terug, volgens welke energie-emissie of absorptie wordt veroorzaakt door het verspringen van de electrische lading e over een bepaalde afstand, die van de orde van grootte van de lengte van het molecuul is.

Uit tabel I blijkt, dat de intensiteiten volgens de L.C.A.O.-M.O.-methode 2 tot 3 maal de experimentele waarden zijn. Door een volgende benadering toe te passen, d.w.z. door rekening te houden met de zgn. configuratie-interactie heeft men betere overeenstemming met het experiment weten te verkrijgen (tabel I, kolom f C.I.).

§ 5. De configuratie-interactie.

Slechts door zeer grote benaderingen toe te laten, kan men de golfmechanica toepassen op chemische problemen. De belangrijkste benaderingen zijn dat men de golffunctie schrijft als een product van een aantal één-electronenfuncties en, voor aromaten, dat men het π-electronensysteem als een onafhankelijk systeem beschouwt [6]). Voor de één-electronenfunctie, dus de golffunctie van één electron, kiest men meestal de L.C.A.O.-benadering.

Daar de energie, die men berekent, een orde van grootte nauwkeuriger is dan de golffunctie, waarvan men uitgaat, geven deze benaderingen voor de energie van de electronensprong bruikbare waarden. De oscillatorsterkte zelf is echter zeer gevoelig voor de vorm van de golffunctie en daarom moet men, wil men f nauwkeuriger berekenen, een betere benadering voor φ gebruiken. Volgens de golfmechanica moet men bij het opstellen van de golffunctie voor een bepaalde toestand van het molecuul rekening houden met al die electronenfiguraties, die dezelfde symmetrie hebben als de toestand, die men berekenen wil. Tot dusver hebben wij toestand en configuratie geïdentificeerd, d.w.z. voor de golffunctie van een bepaalde toestand de golffunctie genomen van die electronenconfiguratie (afg.e.c.) van dezelfde symmetrie, die de laagste energie bezit. A priori mag men aannemen, dat deze golffunctie de belangrijkste bijdrage geeft.

Beschouwen we als eenvoudig voorbeeld de „bonding-" → „anti-bonding"-overgang in H_2 (§ 3) [7]). Dezelfde symmetrie als de e.c., die wij met de grondtoestand hebben geïdentificeerd: $\varphi_g=(a+b)_1(a+b)_2$ bezit de configuratie $\varphi_{ee}=(a-b)_1(a-b)_2$. Beide zijn symmetrisch t.o.v. verwisseling van a en b. (ee betekent: beide electronen zijn geëxciteerd).

Voor de toestanden met deze symmetrie schrijven wij als golffunctie: $\psi=\varphi_g+\lambda\varphi_{ee}$. Door de energie t.o.v. λ te minimaliseren, verkrijgt men 2 oplossingen: $\psi_g=\varphi_g+\lambda\varphi_{ee}$. Door de energie t.o.v. λ te minimaliseren, verkrijgt men 2 oplossingen:

$$\psi_g=\varphi_g+\tfrac{1}{8}\varphi_{ee} \text{ en } \psi_{ee}=\varphi_{ee}-\tfrac{1}{8}\varphi_g.$$

Hieruit blijkt dus, dat de grondtoestand niet zuiver φ_g is, maar dat bij φ_g voor ongeveer 2 % (λ^2 t.o.v. 1)φ_{ee} is bijgemengd. Deze geringe bijmenging geeft uiteraard slechts een kleine verlaging van de (berekende) energie van de grondtoestand. Kenmerkend voor de golfmechanische benaderingsmethodes is het belangrijke resultaat, dat men nieuwe toestanden verkrijgt, indien men golffuncties op deze wijze mengt, waarbij de energie van de laagste toestand is gedaald en van de hoogste toestand is gestegen, dus $E(\psi_g)<E(\varphi_g)$ en $E(\psi\ )>E(\varphi_{ee})$. In § 6 komen wij op dit verschijnsel terug.

Beschouwen wij nu de configuratie-interactie in benzeen. Hier liggen binnen 21 ev. van de laagste e.c., die wij zonder conf. int. als de grondtoestand beschouwen, zes andere totaal-symmetrische ($^1A_{1g}$) e.c.'s. Schrijven wij nu de golffunctie van de grondtoestand als een lineaire combinatie van deze 7 e.c.'s, en bepalen wij door minimaliseren van de energie de bijdrage van de verschillende configuraties, dan blijkt deze bijdrage voor de oorspronkelijke e.c. tot 67 % te zijn gedaald.

De berekende energie voor de grondtoestand is 4.4 ev. lager. Voor de aangeslagen toestand ($^1E_{1u}$, bandensysteem bij 1850 Å) zijn deze getallen resp.: 62 % en 4.9 ev. Uit tabel I blijkt, dat de waarde voor f zeer goed met het experiment overeenstemt. De waarde voor ΔE is iets minder goed geworden, nl. 6.2 ev. i.p.v. 6.7 ev. (experimenteel 7.1 ev.).

Een moeilijk probleem is echter, dat men ook e.c.'s van dezelfde symmetrie kan opbouwen m.b.v. 3 p(en andere)-golffuncties, die energetisch niet veel ongunstiger liggen. De invloed van deze e.c.'s op ΔE en f is echter nog niet nagegaan.

§ 6. Verbindingen met hetero-atomen.

Wij willen nu in het kort de invloed van die hetero-atomen nagaan, die over π-electronen beschikken (dus bijv. F, Cl, OH en NH_2). Als voorbeeld beschouwen wij aetheen, waarvan één van de H-atomen door hetero-atoom is vervangen. De linkerzijde van fig. 1 geeft de fictieve toestand aan, waarbij de twee π-electronen van de substituent nog niet gekoppeld zijn met de twee π-electronen van het aetheen, zodat wij dus de gewone electronensprong van 2β in aetheen hebben. Het vereenvoudigt de berekeningen, indien wij de energie-toestanden van de (gelocaliseerde) π-electronen in het hetero-atoom voorstellen door $\alpha+d\beta$; d is een empirische of theoretisch te berekenen parameter, die parallel loopt met de electronegativiteit van het atoom [9]). Koppelen we nu de π-electronen, d.w.z. nemen we molecular orbitals aan, die zich over de twee C-atomen en het hetero-atoom uit-

strekken, dan krijgen wij een verschuiving van de energieniveaux.

Bij de overgang van de gelocaliseerde toestand op die toestand, waarbij de vier π-electronen zich over het gehele molecuul kunnen bewegen, daalt het oorspronkelijke $(\alpha + d\beta)$-niveau in energie en stijgt het bezette $(\alpha + \beta)$-niveau iets meer dan het onbezette $(\alpha + \beta)$-niveau. Dit laatste is in overeenstemming met het feit, dat de wisselwerking groter is, naarmate de niveaux minder in energie verschillen. De afstand van de niveaux, waartussen de overgang plaatsvindt, is dus kleiner geworden, hetgeen het experimentele feit verklaart dat in het algemeen bij substitutie (dus bijv. chloorbenzeen vergeleken met benzeen) de absorptie naar langere golflengten verschuift.

Matsen [9]) heeft de invloed van substitutie onderzocht op de bekende 2600 Å-band van benzeen. Uit symmetrie-overwegingen volgt dat, zuiver electronisch beschouwd, deze overgang verboden is [10]). Door wisselwerking van de electronenbeweging met de kernvibratie is het mogelijk, dat deze overgang toch een geringe intensiteit (exp. $f \pm 0.001$). Door substitutie dus verlaging van de symmetrie wordt deze overgang toegestaan. De oscillator-sterkte f en de daling in de energie van de overgang is dan in eerste benadering een functie van de parameter d. Voor f en ΔE vindt men resp.:

$$f = 0.092 \cdot \frac{d^2}{(d^2-1)^2} \text{ en } \Delta E = 2\beta \cdot \frac{d^2 - 1\,1/6}{d^2 - 1}$$

In het limietgeval dat d oneindig is, (geen wisselwerking, toegevoegde π-electronen volkomen gelocaliseerd), krijgt men het geval van benzeen terug met $f = 0$ en $\Delta E = 2\beta$.

De parameter d is zo gekozen, dat de berekende en experimentele golflengten overeenstemmen. De met deze waarden voor d berekende f's zijn gegeven in tabel II.

Tabel II.
De oscillator-sterkten van benzeen-derivaten.

Verbinding	Δ	Golflengte 11)	f ber.	f exper
C_6H_6	~	2625 Å	0	0
C_3H_5F	5	2645 „	0.00002	0.009
C_6H_5Cl	2.5	2700 „	0.0068	0.001
C_6H_5OH	1.8	2750 „	0.01	0.02
$C_6H_5NH_2$	1.6	2940 „	0.04	0.03

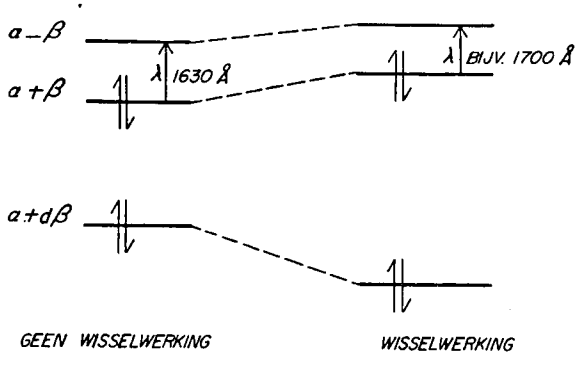


Fig. 1. De π-electronenniveaux in gesubstitueerd aetheen.

Doordat de toegepaste benaderingsmethode zeer ruw is en bovendien de invloed van de vibraties verwaarloosd wordt, mag men geen betere overeenstemming verwachten. Voor meer gedetailleerde beschouwingen, ook voor di- en tri-substituenten, verwijzen wij naar artikelen van *Sklar, Sponer* en *Teller* [12]).

§ 7. Verboden overgangen.

Indien voor een bepaalde electronenovergang het electrische dipoolmoment gelijk aan nul is, noemt men de overgang verboden. Er zijn nu een aantal oorzaken, waardoor toch, zij het met aanzienlijk geringere f, absorptie kan optreden. Daar de electrische quadrupool straling en de magnetische dipool straling reeds besproken zijn, willen wij nu nog enkele opmerkingen maken over twee andere mogelijkheden, nl. over storingen voor vibraties en singulet-triplet overgangen [14]).

In de benadering, die men meestal gebruikt en waarop ook de selectie-regels berusten, worden de wisselwerkingstermen verwaarloosd. Men beschouwt dus de electronenbeweging (d.w.z. de electronengolffunctie) als onafhankelijk van de kernvibratie. In werkelijkheid bestaat er altijd een zekere wisselwerking, zodat de door ons gebruikte golffunctie de eerste term is van de reeks, waarvan de verdere termen functies zijn van de uitwijking van de kernen uit de evenwichtsstand. Berekening leert nu, dat de oscillatorsterkte van een dergelijke overgang van de orde van grootte $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2$ is, waarin ΔR de uitwijking uit de evenwichtsafstand R is. Daar ΔR 1 % tot 10 % van R is, wordt f 10^{-2} tot 10^{-4} (vgl. de 2600 Å van benzeen met $f = 0.0016$).

Een dergelijke overgang, waarvoor dus de integraal $\int \varphi_g \times \varphi_e d\tau = 0$, wordt dus mogelijk doordat bij de absorptie tevens een vibratiequant wordt opgenomen.

Belangrijk voor de interpretatie van spectra is nu, dat deze vibratie aan bepaalde symmetrie-voorwaarden moet voldoen. De vibratie moet dezelfde symmetrie hebben als het product $\varphi_g \times \varphi_e$, want alleen dan wordt de volledige overgangsintegraal, die èn electronenbeweging èn kernvibraties omvat, volledig symmetrisch t.o.v. alle symmetrie-elementen van het molecuul [15]).

Deze laatste eigenschap is een voorwaarde, dat de integraal ongelijk aan nul is (vgl. 10, blz. 486).

Volgens de nieuwere onderzoekingen ontstaat de fosforescentie van een molecuul, doordat dit molecuul onder lichtuitzending uit zijn laagste triplet-toestand (dus een toestand met twee parallelle electronenspins) overgaat in zijn singulet-grondtoestand. Volgens de selectie-regels is deze overgang verboden. Dit is niet moeilijk in te zien, daar in de overgangsintegraal een factor $\int \alpha(j)\beta(j)d\omega$ voorkomt, die gelijk aan nul is (α en β stellen hier de twee tegenovergestelde spinfuncties voor en j geeft het electron aan, waarvan bij lichtuitzending de spin omklapt). Evenals bij de vibraties is hier echter weer een wisselwerking verwaarloosd, nl. die tussen de spin en de baanbeweging van de electronen.

Deze zgn. Russell-Saunders-koppeling is echter een benadering. In werkelijkheid bestaat er tussen spinmoment s en baanmoment l een wisselwerkingsenergie

$H' = \frac{Ze^2}{2m^2c} \cdot \frac{\vec{l}\,\vec{s}}{r^3}$ (Z is de kernlading en r de afstand van electron tot de kern; voor een molecuul moet men sommeren over een aantal kernen). Hoewel deze wisselwerkingsenergie klein is vergeleken met de gewone electronische energieën, wordt hierdoor toch een triplet-toestand een beetje gekoppeld met bepaalde singulet-toestanden. Men beschrijft nu een triplet-singulet overgang door eerst de overgang te beschouwen van de triplet-toestand naar de singulet-toestand, waarmede deze triplet-toestand gemengd is en dan van deze singulet-toestand uit een toegestane overgang naar de singulet-grondtoestand. Uitgaande van dit mechanisme vonden *Mizushima* en *Koïde* na een ingewikkelde berekening voor de levensduur van de triplet-B_{1u}-toestand van benzeen 1 tot 10 sec, terwijl de experimentele waarde 7 sec bedraagt [13]).

Dr. *A. A. Verrijn Stuart* merkt op:

In de practijk is er een veelheid van gevallen waar intensiteitsbeschouwingen bij te pas komen. Een tweetal mag hier kort genoemd worden, aangezien daarbij complicaties optreden, die een zorgvuldige behandeling vereisen. Het betreft de invloed van substituenten op het geïsoleerde molecuul, respectievelijk de wisselwerking tussen molecuul en milieu.

Een specifieke invloed van substitutie wordt waargenomen in het bekende voorbeeld van benzeen door methyl gesubstitueerde benzenen. De absorptie die men daarbij steeds beschouwt is de karakteristieke 2600 Å-band. Deze heeft bijv. in benzeen een maximale extinctiecoëfficiënt 240, in tolueen 260. in o-xyleen 270, in m-xyleen 270 en in p-xyleen 600. Oppervlakkig beschouwd heeft de methylsubstitutie dus alleen in het para-geval het verwachte effect de verboden overgang door symmetrieverbreking toegestaan te maken. In feite ligt de situatie echter geheel anders. De 2600 Å-band in benzeen is reeds enigszins toegestaan door de moleculaire vibraties, waarbij alleen de zogenaamde 0—0-overgang verboden blijft (waarbij immers geen vibratie optreedt). De overgang wordt door enkele symmetrieverbreking niet verder toegestaan (behalve de 0—0-overgang, die bij tolueen en xylenen nu ook wordt waargenomen). Behalve symmetrieverbreking oefent de methylgroep echter tevens een inductieve werking op de ring uit, die voor de aangeslagen toestanden door een tangentiële vector kan worden voorgesteld, die met de golffunctie samenhangt. *Platt* noemt deze het „spectroscopische moment". Daar dit vectorieel geaddeerd moet worden om het overgangsdipoolmoment te vinden, is aan *Platt's* polarisatiediagram te zien dat in de meeste gevallen de invloed gering is (door gedeeltelijke opheffing), behalve juist bij para-substitutie, waar een versterking optreedt, zoals inderdaad waargenomen. Dit voorbeeld leert hoezeer men op zijn hoede moet zijn wanneer men met inductieve effecten te doen krijgt.

De invloed van het milieu is een belangrijk punt van overweging voor de spectra van moleculen in oplossing. Kort genoemd mogen worden:

a. de steeds optredende, maar moeilijk te bestuderen invloed van de brekingsindex van het oplosmiddel op de experimenteel gemeten extinctie

b. de wisselwerking van het oplosmiddel met de opgeloste stof door „cavity" effecten, zoals door *Bayliss* uitvoerig (zij het wellicht niet in alle gevallen correct) in de litteratuur is beschreven

c. de feitelijke vorming van complexen van het „dispersiekrachten" type (*Briegleb*, e.a.) of van het „charge transfer" type (*Mulliken*, e.a.), die een spectrum vertonen dat van de ongestoorde componenten totaal kan afwijken. Het laatste treedt uiteraard ook op bij ionisatie in een extreem zuur, respectievelijk basisch milieu.

---

1) *Mulliken, R. S. J.*, Chem. Phys. **7**, 14, 20, 121 (1939). *Mulliken, R. S.* en *Rieke C. A.*, Rep. on Progress in Physics **8**, 231 (1941).
2) *Eyring, H., Walter, J.* en *Kimball, G. E.*, Quantum-Chem. (hoofdstuk 8). *Pauling, L.* en *Wilson, E. B.*, Introductions to Quantummechanics (hoofdstuk 11).
3) *Bates, D. R.*, J. Chem. Phys. **19**, 1122 (1951).
4) *Bayliss, N. S.*, Quart. Revs. **6**, 319 (1952).
5) *Kuhn, H.*, J. Chem. Phys. **17**, 1198 (1949).
6) *Dranen, J. van*, Chem. Weekblad **49**, 125, 141 (1953).
7) *Coulson, C. A.* en *Fischer, I.*, Phil. mag. **40**, 386 (1949). *Coulson, C. A.* en *Jacobs, J.*, Proc. Roy. Soc. *A.* **206**, 288, 297 (1951).
8) *Bevan, C. W. L.* en *Graig, D. P.*, Trans Faraday Soc. **47**, 564 (1951).
9) *Matsen, F. A.*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5243 (1950).
10) *Dranen, J. van*, Chem. Weekblad **49**, 482 (1953).
11) *Herzfeld, K. F.*, Chem. Revs. **41**, 233 (1947).
12) *Sponer, H.* en *Teller E.*, Rev. Mod Phys. **13**, 75 (1941). *Sponer, H.*, Revs. Mod. Phys. **14**, 224 (1942). *Sklar, A. L.*, J. Chem. Phys. **10**, 135 (1942).
13) *Mizushima M.* en *Koïde S.*, J. Chem. Phys. **20**, 765 (1952). *McClure, D. S.*, J. Chem. Phys. **20**, 682 (1952).
14) Vgl. voor een belangwekkend en recent overzicht betreffende de classificatie van electronenspectra van organische moleculen, *J. R. Platt*, J. Opt. Soc. **43**, 252 (1953).
15) *Sponer, H.* en *Herzfeld, K. F.*, Z. Physik **133**, 41 (1952).

Fluorescentie en Fosforescentie

door A. Dammers - de Klerk

Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Universiteit van Amsterdam

535.371 : 535.373

The photoluminescence of polyatomic molecules is discussed from the viewpoint of the underlying intramolecular processes. The article is mainly concerned with the fluorescence and phosphorescence of carbon compounds posessing a π-electron system. The luminescence of inorganic solids is only surveyed briefly.

A description of the electronic states of the benzene molecule serves to enable a more extensive discussion of a recent theory by *Lewis* and *Kasha*. In this theory the widely varying life times and intensities of the different kinds of luminescence are related to the type of electronic transition from which the emission of light originates.

The concepts of internal conversion (rapid radiationless singulet-singulet transitions) and intersystem crossing (radiationless triplet-singulet transitions), introduced by the abovementioned authors, are explained. The article ends with a few remarks on the various types of luminescence quenching.

§ 1. Inleiding.

Wanneer een lichaam licht absorbeert, dan dient een aan de opgenomen straling aequivalente hoeveelheid energie zich weer op een of andere wijze te manifesteren. Soms gebeurt dit in de vorm van thermische energie, waardoor het lichaam warmer wordt; soms ook treedt een endotherme fotochemische reactie op, waarbij de lichtenergie dus in „chemische energie" is omgezet. De geabsorbeerde straling kan echter ook als luminescentielicht weer door het lichaam worden uitgezonden; ter onderscheiding van op andere wijze opgewekte luminescentie spreekt men in dat geval van fotoluminescentie.

Luminescentielicht wordt in het algemeen, onafhankelijk van de richting van het opvallende licht, naar alle kanten uitgestraald. Het vertoont een spectraalverdeling die karakteristiek is voor het luminescerende lichaam en niet wordt beïnvloed door de samenstelling van het ingestraalde licht. Kenmerkend voor de luminescentie is haar traagheid: de emissie volgt de belichting niet momentaan, doch reageert op veranderingen in de belichtingsintensiteit met een traagheid die dikwijls wel zeer gering is, maar toch principieel steeds groter dan de trillingstijd ($\simeq 10^{-15}$ sec) van het desbetreffende licht. Deze traagheid veroorzaakt ook het bekende nalichten van luminescerende lichamen, dat is het voortduren van de lichtemissie na het beëindigen der bestraling.

Op deze traagheid, die voor verschillende luminescentieprocessen sterk uiteen kan lopen, berust ook een weinig gelukkige onderverdeling van de luminescentie in fluorescentie en fosforescentie. Kan het nalichten nl. visueel of met eenvoudige mechanisch-optische apparaturen waargenomen worden, dan spreekt men van fosforescentie; is de luminescentie van kortere duur dan wordt zij fluorescentie genoemd. *Förster* [1]) stelt voor om dit vage onderscheid, dat ook in de moderne litteratuur nog veelvuldig toepassing vindt, nader te preciseren door de levensduur van de luminescentie als maatstaf te nemen.

Beschouwt men het nalichten als een „monomoleculair" proces, dan wordt de intensiteit I ten tijde t gegeven door

$$I = I_0 e^{-kt}, \quad \ldots\ldots \quad (1$$

waarin I_0 de intensiteit op de tijd $t = 0$ (het moment waarop de lichtbron werd uitgeschakeld) is en k, de „luminescentiesnelheidsconstante", de betekenis van een overgangsfrequentie bezit. Definieert men verder de gemiddelde levensduur τ van de luminescerende toestand door

$$\tau \equiv \frac{\int_0^\infty t \cdot I(t)\,dt}{\int_0^\infty I(t)\,dt} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

dan kan door substitutie van (1) voor een exponentiële intensiteitsvermindering gemakkelijk worden afgeleid dat

$$\tau = \frac{1}{k} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Uit (1) en (3) volgt tevens dat de intensiteit na een tijdsverloop, gelijk aan de gemiddelde levensduur, tot een fractie 1/e van de beginintensiteit is afgenomen. *Förster* rekent nu vrij willekeurig de luminescentie-processen met $\tau > 10^{-4}$ sec tot de fosforescentie en die met $\tau < 10^{-4}$ sec tot de fluorescentie.

Physisch beter gefundeerd lijkt het van *Perrin* [2]) afkomstige onderscheid, dat berust op de verdeling van de luminiscentie in een van de temperatuur afhankelijke en een van de temperatuur onafhankelijke vorm. Bij het eerste type, dat door *Perrin* fosforescentie wordt genoemd, neemt de levensduur van de emitterende toestand af met stijgende temperatuur, terwijl de levensduur van de andere vorm — bij *Perrin* fluorescentie — weinig met de temperatuur verandert. In deze nomenclatuur, die doorgaans wordt gebruikt door onderzoekers op het gebied van de luminescentie van anorganische fosforen, maakt men dus verschil tussen spontane emissie (fluorescentie) en straling die onder toevoer van thermische energie verloopt (fosforescentie). Dit onderscheid is echter, evenmin als *Förster's* critische luminescentielevensduur van 10^{-4} sec, toereikend voor de interpretatie van de luminescentieverschijnselen bij organische moleculen in oplossing.

Dit is wel het geval met de recente opvatting van *Lewis* en *Kasha* [3]) waarin de vormen van luminescentie worden onderscheiden naar het mechanisme van de electronenovergangen die voor de processen verantwoordelijk zijn. Volgens deze auteurs moet men de naam fosforescentie reserveren voor — in principe verboden! — overgangen tussen electronentoestanden van verschillende multipliciteit, d.w.z. voor

overgangen waarbij het spinmoment der electronen verandert. Overgangen tussen toestanden van dezelfde multipliciteit, waarbij de electronenspin dus niet verandert, worden tot de fluorescentie gerekend.

In het algemeen komt deze indeling niet in conflict met het geldende spraakgebruik waaraan door *Förster* wordt vastgehouden, want de (verboden) fosforescentie-overgangen zullen doorgaans een veel geringere overgangsfrequentie en dus ook een veel grotere levensduur bezitten dan de (toegestane) fluorescentieovergangen. Bij sommige eenvoudige anorganische verbindingen kunnen echter afwijkingen optreden; zo is bijv. de ultraviolette Hg-resonantielijn $^3P \rightarrow {}^1S$ (2537 Å), die ondanks de verandering van multipliciteit een zeer korte levensduur bezit, volgens de interpretatie van *Lewis* en *Kasha* toch een fosforescentieovergang.

Alvorens nu in te gaan op de theorie van *Lewis* en *Kasha*, die zeer veel heeft bijgedragen tot een beter begrip van de luminescentie van organische verbindingen in oplossing, zullen we eerst een kort overzicht geven van de luminescentieverschijnselen bij vaste stoffen. De luminescentie in deze toestand wijkt in sommige opzichten zo aanzienlijk af van de luminescentie in oplossing, dat een aparte behandeling van dit onderwerp wel gerechtvaardigd is.

§ 2. De luminescentie van vaste stoffen.

De ontdekking van de luminescentie van vaste stoffen kan worden toegeschreven aan de Italiaanse schoenlapper-alchemist *Vincencio Casciarola* [4]) die omstreeks het jaar 1600 een in de omgeving van Bologna gevonden steen volgens de destijds gebruikelijke methode in zijn smeltoven tot transmutatie trachtte te bewegen. Daarbij ontstond echter niet het verlangde goud of zilver, doch een verbinding die, na aan het zonlicht te zijn blootgesteld, een roodachtig licht uitstraalde. In kronieken uit de zeventiende eeuw werd de geheimzinnige steen van Bologna aangeduid met lucifer of fosfor (lichtdrager), welke naam later ook werd gebruikt voor andere mineralen die een dergelijk gedrag vertoonden. Het verschijnsel zelf werd fosforescentie genoemd, een woord dat zich sindsdien — zij het in gewijzigde betekenis — heeft gehandhaafd.

Wij weten thans dat *Casciarola's* steen in hoofdzaak bestond uit bariumsulfaat, waarschijnlijk verontreinigd met sporen van bismuth- en mangaanzouten. Door de langdurige verhitting in de smeltoven werden deze verbindingen gedeeltelijk gereduceerd, waarbij een gestoord sulfiderooster ontstond. In dergelijke onregelmatige kristalroosters, die doorgaans niet gehoorzamen aan de stoechiometrische wetten, is een deel van de positieve ionen dikwijls vervangen door (veelal „vreemde") atomen of ionen met afwijkende lading, terwijl een corresponderend aantal negatieve plaatsen niet bezet zijn of ingenomen worden door eenwaardige ionen of electronen. Wegens hun invloed op de luminescentie van het grondmateriaal worden de vreemde positieve ionen activators genoemd.

Een belangrijke en goed onderzochte groep van luminescerende vaste stoffen is die der zinksulfide fosforen, waarin een grote verscheidenheid van metalen (extra Zn^+-ionen, Cu^+-ionen en Cu-atomen, Ag^+-ionen, Mn^{2+}-ionen, Bi^{3+}-ionen etc.) als activator kan optreden. Al of niet geactiveerde luminescentie komt verder voor bij vele andere sulfiden, sulfaten, silicaten, boraten, wolframaten, etc. Voor een beschijving van de processen die zich bijv. bij de bestraling van een geactiveerde ZnS-fosfor kunnen voordoen, beschouwen we de onderstaande figuur, waarin schematisch electronenniveaux zijn aangegeven, die gewoonlijk in zo'n kristal voorkomen.

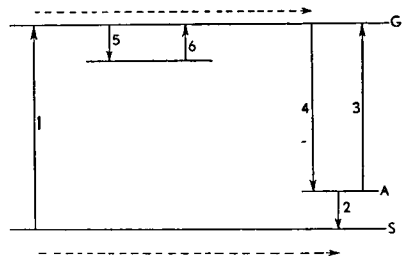


Fig. 1. Energieschema van een ZnS-fosfor.

In dit schema stelt S de volledig bezette S^{2-}-band voor, dat is de reeks van electronenniveaux die ontstaat door combinatie van de electronen der S^{2-}-ionen. G is de niet-bezette, ongeveer 3.5 eV hoger gelegen geleidingsband, samengesteld uit de niveaux der Zn^+-ionen. In gestoorde ZnS-roosters bevinden zich dicht bij deze banden dikwijls nog tussengelegen niveaux, afkomstig van de vreemde ionen. Zo stelt A een bezet electronenniveau van een activatorcentrum voor, terwijl V een leeg niveau is, dat als vangplaats van electronen kan fungeren.

Bestralen we nu de ZnS-fosfor met licht van voldoende energie, dan kan een electron uit de volle band naar de geleidingsband worden gebracht (overgang 1). Zowel het aangeslagen electron in de geleidingsband als de ontstane holte in de S^{2-}-band kunnen zich vrij door het kristal bewegen. Komt de holte in de nabijheid van een bezet activatorcentrum, dan kan het daar aanwezige electron onder afgifte van energie het gat in de S^{2-}-band opvullen (overgang 2). De aldus verkregen situatie met een electron in de geleidingsband en een open plaats in het activatorcentrum ontstaat uiteraard ook, wanneer bij de absorptie van een lichtquant direct een electron uit het activatorcentrum naar de geleidingsband zou zijn overgebracht (overgang 3).

Het luminescentieverschijnsel treedt nu op, indien het electron in de geleidingsband terugvalt naar de lege plaats in het activatorcentrum (overgang 4) en het energieverschil tussen G en A als lichtenergie vrijkomt; in dat geval spreekt men hier van fluorescentie. Het is echter ook mogelijk dat het electron in de geleidingsband, onder afgifte van een geringe hoeveelheid energie, door het onbezette niveau V wordt ingevangen (overgang 5). Het geringe energieverschil tussen V en G (van dezelfde orde als kT), maakt het echter mogelijk dat het electron na enige tijd door de warmtebeweging van het rooster weer naar de geleidingsband overspringt (overgang 6), om van daaruit alsnog onder uitzending van een lichtquant de lege plaats in het activatorcentrum te gaan innemen (overgang 4). Deze vorm van luminescentie is uiteraard van de temperatuur afhankelijk, omdat de waarschijnlijkheid van overgang 6 sterk beïnvloed wordt door de temperatuur; zij wordt door *Kröger* [5]), in navolging van *Perrin*, fosforescentie genoemd.

Het hierboven gegeven beeld van de luminescentie bij anorganische fosforen is slechts zeer schematisch; in vele gevallen is het mechanisme dat aan het lichtverschijnsel ten grondslag ligt aanzienlijk gecompliceerder. Daar wij ons echter in hoofdzaak willen bepalen tot de luminescentie van organische verbindingen (in het bijzonder de verbindingen met een π-electronensysteem), zullen we op deze details niet verder ingaan. Slechts zij nog vermeld dat er, naast de bovengenoemde fosforen, ook vaste stoffen bekend zijn die ook in volkomen zuivere toestand luminescentie kunnen vertonen. Hiertoe behoren o.a. uranylzouten, cyanoplatinaten, zeldzame aarden en een aantal vaste organische verbindingen. Bestraling met licht van de juiste golflengte veroorzaakt hier òf een electronenovergang in een meer naar binnen gelegen, niet volledig bezette electronenschil (zeldzame aarden), òf een aanslag van π-electronen die geen belangrijke rol spelen in de bindingskrachten van het molecuul (anthraceen). Vooral het laatste proces sluit nauw aan bij de luminescentieverschijnselen, waarop de theorie van *Lewis* en *Kasha* van toepassing is.

Voor we deze theorie wat uitvoeriger zullen toelichten, is het echter noodzakelijk eerst enige aandacht te besteden aan de electronentoestanden van organische verbindingen. Als voorbeeld kiezen we daartoe het eenvoudigste aromatische molecuul, het benzeen, waaraan zowel op theoretisch als op experimenteel gebied veel werk is verricht.

§ 3. De electronentoestanden van benzeen [6]).

a) *Theorie.*

Een grove, maar voor ons doel toereikende benadering van de electronentoestanden van benzeen ontstaat door toepassing van de „molecular orbital" methode (1e orde). Met behulp van symmetriebeschouwingen (symmetriegroep D_{6h}) kunnen door lineaire combinatie van de zes 2p π „atomic orbitals" de onderstaande zes onafhankelijke molecular orbitals worden

Tabel I.
Resultaat van de LCAO—MO methode voor benzeen.

Golffunctie	Niveau	Ontaarding	Energie	Symmetrie
φ_1	E_1	enkelvoudig	$Q+2\beta$	A_{1g}
$\varphi_{2,3}$	$E_{2,3}$	tweevoudig	$Q+\beta$	E_{1u}
$\varphi_{4,5}$	$E_{4,5}$	tweevoudig	$Q-\beta$	E_{2g}
φ_6	E_6	enkelvoudig	$Q-2\beta$	B_{1u}

verkregen In de grondtoestand zijn de laagste drie niveaux (E_1 en de samenvallende niveaux E_2 en E_3) elk bezet door twee electronen met tegengestelde spins. Het totale spinquantumgetal S is derhalve 0 en de multipliciteit $2S+1=1$, zodat deze toestand dus een singulettoestand is.

De electronen-baanfunctie in de grondtoestand kan worden weergegeven door de golffunctie.

$$^1\Phi_0 = \varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3)\varphi_2(4)\varphi_3(5)\varphi_3(6) \quad . \quad (4)$$

en de bijbehorende electronen-spinfunctie door

$$^1X_0 = \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\alpha(5)\beta(6) \quad . \quad . \quad (5)$$

waarin α en β de twee mogelijke spinfuncties der individuele electronen voorstellen.

De totale antisymmetrische golffunctie voor de grondtoestand wordt nu verkregen door de baanfunctie (4) met de spinfunctie (5) te vermenigvuldigen en te sommeren over de 6! permutaties P van de electronen:

$$^1\Psi_0 = (6!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P \, P \, ^1\Psi_0 \, ^1X_0 \quad . \quad . \quad (6)$$

De eerste aangeslagen singulettoestand ontstaat, wanneer een der electronen uit het tweevoudige $E_{2,3}$ niveau met behoud van zijn spintoestand overspringt naar het eveneens tweevoudige $E_{4,5}$ niveau. Deze overgang kan op vier verschillende manieren plaats vinden, nl.

$$E_2 \rightarrow E_4, \quad E_2 \rightarrow E_5, \quad E_3 \rightarrow E_4, \quad E_3 \rightarrow E_5 \quad . \quad . \quad (7)$$

waardoor deze toestand beschouwd moet worden als een viervoudig niveau, corresponderend met de golffuncties

$$\begin{aligned} ^1\Phi_{1,1} &= \varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3)\varphi_3(4)\varphi_3(5)\varphi_4(6) \\ ^1\Phi_{1,2} &= \varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3)\varphi_3(4)\varphi_3(5)\varphi_5(6) \\ ^1\Phi_{1,3} &= \varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3)\varphi_2(4)\varphi_3(5)\varphi_4(6) \\ ^1\Phi_{1,4} &= \varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3)\varphi_2(4)\varphi_3(5)\varphi_5(6) \end{aligned} \quad (8)$$

Een analyse van de electronenovergang $E_{2,3} \rightarrow E_{4,5}$ leert dat de eerste aangeslagen singulettoestand is opgebouwd uit twee enkelvoudige niveaux met de symmetrie B_{1u} en B_{2u} en een tweevoudig ontaard niveau met de symmetrie E_{1u}. De corresponderende lineaire combinaties van de baanfuncties (8) zijn

$$^1\Psi_{1,1} = 2^{-1/2}\,(^1\Phi_{1,1} + {}^1\Phi_{1,2}); \quad \text{enkelvoudig, symmetrie } B_{1u}$$

$$^1\Psi_{1,2} = 2^{-1/2}\,(^1\Phi_{1,1} - {}^1\Phi_{1,2}); \quad \text{enkelvoudig, symmetrie } B_{2u} \quad (9)$$

$$\left.\begin{aligned} ^1\Psi_{1,3} &= {}^1\Phi_{1,3} \\ ^1\Psi_{1,4} &= {}^1\Phi_{1,4} \end{aligned}\right\} \quad ; \text{ tweevoudig, symmetrie } E_{1u}$$

De hierbij behorende spinfunctie is

$$^1X_1 = 2^{-1/2}\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) \, [\alpha(5)\beta(6) - \beta(5)\alpha(6)] \quad (10)$$

Uiteraard wordt ook nu de totale electronengolffunctie weer verkregen door de baanfuncties (9) te vermenigvuldigen met de spinfunctie (10) en de producten antisymmetrisch te maken.

Blijft bij de overgang $E_{2,3} \rightarrow E_{4,5}$ de oorspronkelijke spintoestand van het overspringende electron niet behouden, dan ontstaat een aangeslagen toestand met twee parallelle spins. In deze toestand is het totale spin-quantumgetal $S = 1$, zodat we nu wegens $2S + 1 = 3$ te maken hebben met een triplettoestand. De baanfuncties van deze triplettoestand worden weer door (9) gegeven, maar de symmetrie is respectievelijk $^3B_{1u}$, $^3B_{2u}$ en $^3E_{1u}$. De spinfuntie valt, wegens de drie mogelijke oriëntaties van het resulterend spinmoment, uiteen in

$$\begin{aligned} ^3X_{1,1} &= \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\alpha(5)\alpha(6) \\ ^3X_{1,2} &= \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\beta(5)\beta(6) \\ ^3X_{1,3} &= 2^{-1/2}\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) \, [\alpha(5)\beta(6) + \beta(5)\alpha(6)] \end{aligned} \quad (11)$$

In de hierboven vermelde benadering van de 1e orde hebben de drie niveaux van de eerste aangeslagen singulettoestand dezelfde energie en valt deze toestand ook samen met de triplet-toestand. In werkelijkheid echter zijn deze toestanden in verschillende mate opgesplitst. Wij zullen in het volgende laten zien tot welke conclusies men, aan de hand van experimentele en theoretische gegevens voor het energieschema van benzeen is gekomen.

b) *Experimentele gegevens.*

Over de enorme hoeveelheid werk, ook voor 1940 aan het ultravioletspectrum van benzeen besteed, vindt men uitgebreide litteratuurverwijzingen bij *Sponer* e.a. [7]) en een kort overzicht bij *Roothaan* en

Parr [8]). In tabel II en figuur 2 zijn enkele gegevens over de vier *absorptiebanden*, corresponderende met overgangen tussen de grondtoestand en de eerste aangeslagen toestanden, verzameld. Opgemerkt dient te worden dat de vermelde waarden voor de golflengte en energie wegens de gelijktijdig optredende vibratieovergangen, niet exact zijn.

Tabel II

De ultraviolet-absorptiebanden van benzeen.

Å	cm^{-1}	eV	Intensifeit	Overgang
1800	56000	7.9	sterk	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_{1u}$
2000	50000	6.2	zwak	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$
2600	39000	4.9	zwak	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$
3400	30000	3.8	zeer zwak	$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3B_{2u}$

In feite is alleen de overgang $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ volledig toegestaan en de sterke absorptieband bij 1800 Å moet dan ook aan deze overgang worden toegeschreven [9]). De beide andere singulet-singulet overgangen zijn in principe verboden door verschil in symmetrie van de combinerende electronen-baanfuncties. Dit verbod kan echter doorbroken worden, wanneer in de toestanden waartussen de overgang plaats vindt vibraties van de symmetrie e_{1g} of b_{2g} zijn aangeslagen [10]). Door deze zgn. vibratiekoppeling kunnen au fond verboden overgangen toch een zekere waarschijnlijkheid krijgen.

De zeer zwakke absorptieband bij 3400 Å correspondeert met een overgang tussen de singulet-grondtoestand en het laagste tripletniveau. Recente theoretische beschouwingen (*Shull* [11]) en *MacClure* [12])) hebben waarschijnlijk gemaakt dat dit het $^3B_{2u}$-niveau is, zodat deze overgang zowel door verschil in baanfunctie als door verschil in spintoestand verboden is. In overeenstemming hiermee is deze singulet-tripletovergang dan ook zeer zwak.

Een overzicht van deze resultaten geeft fig. 2, waarin singulettoestanden links en de triplettoestanden rechts staan. De hoogste tripletniveaux zijn gestippeld, omdat hun afstand tot de grondtoestand, noch hun symmetrie-aanduiding met zekerheid bekend is. De hier gegeven cijfers zijn ontleend aan het eerder genoemde overzicht van *Roothaan* en *Parr* [9]).

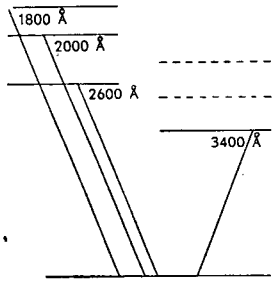


Fig. 2. Termschema van benzeen.

In het *emissiespectrum* van benzeen blijken twee ongeveer even intensieve banden op te treden bij 2600 Å en 3400 Å; die bij 2600 Å is de „normale" band, terwijl de band bij 3400 Å alleen onder bijzondere omstandigheden (bijv. bij zeer lage temperatuur in vaste oplossingen) optreedt. Bij vergelijking met het absorptiespectrum zien we dat de sterke singulet-singulet overgang bij 1800 Å en de zwakke bij 2000 Å verdwenen zijn. De in absorptie uiterst zwakke singulet-triplet overgang bij 3400 Å heeft zich in emissie echter niet alleen gehandhaafd, maar is zelfs van dezelfde intensiteit geworden als de singulet-singulet overgang. Op de oorzaken hiervan zal aanstonds uitvoerig worden ingegaan.

Bij absorptie wordt een electron doorgaans uit het onderste vibratieniveau van de lagere electronentoestand overgebracht naar een van de hogere vibratieniveaux van de aangeslagen electronentoestand. Bij emissie valt een electron uit het onderste vibratieniveau van de aangeslagen toestand terug naar een van de hogere vibratieniveaux van de lagere electronentoestand. Hieruit volgt dat de absorptieband aan de kortgolvige zijde en de emissieband aan de langgolvige zijde van de 0—0-overgang ligt. De banden zijn, althans bij benadering, elkaars spiegelbeeld, waarbij de 0—0-overgang, die overigens bij benzeen niet voorkomt, als spiegellijn optreedt.

Het spiegelbeeld-karakter van corresponderende absorptie en emissieovergangen blijkt duidelijk uit fig. 3, waar een electronenovergang met vibratiestructuur in anthraceen (3750 Å-band) is weergegeven. In tegenstelling tot benzeen is de 0—0-overgang hier niet verboden.

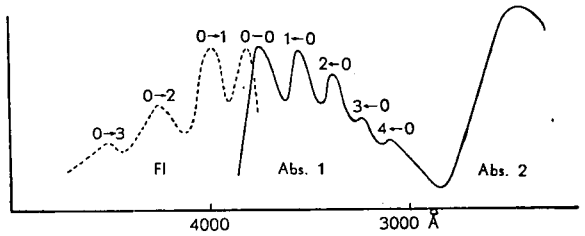


Fig. 3. 3750 Å absorptie- en emmissieband bij anthraceen (naar *Bowen*, Fluorescence of solutions, blz. 9).

§ 4. De emissiespectra van meeratomige moleculen (in oplossing).

De ontdekking van de luminescentie in de vloeibare toestand is wellicht van nog oudere datum dan *Casciarola's* alchemisten-experiment dat tot de wondersteen van Bologna leidde. Zij is afkomstig van de Italiaanse arts *Nicolo Monardes* [4]) die omsreeks 1570 melding maakte van een merkwaardig lichtverschijnsel in waterige extracten van blauw sandelhout (lignum nephriticum). Niet alleen *Monardes* zelf, maar ook latere onderzoekers *(Boyle, Newton, Hook, Herschel, Brewster* [4])) schreven het effect toe aan diffusie of dispersie van het invallende licht. Het was *Stokes*, die in 1852 aantoonde dat de oplossing het licht werkelijk absorbeert en daarna zelf straling uitzendt van een andere (en wel grotere) golflengte. *Stokes* noemde het verschijnsel fluorescentie, omdat enkele met vloeispaat (calciumfluoride) samenhangende verbindingen het effect in sterke mate vertonen.

We noemden reeds een tweetal criteria, waarbij de vormen van luminescentie werden onderscheiden naar de tijds- of temperatuurafhankelijkheid der emissie-intensiteit. Voor de toelichting van de recente theorie van *Lewis* en *Kasha* moeten we echter uitgaan van het termschema voor de electronentoestanden van het molecuul. We beginnen daartoe met een vereenvoudigd diagram, waarin de singulet- en tripplettoestanden zijn aangegeven door S_0, S_1, S_2, ... , S_n, resp. T_0, T_1, T_2, ... , T_n.

Hierbij bedenken we dat het laagste tripletniveau T_0 wel is waar de grondtoestand van het tripletsysteem vormt, maar t.o.v. de singulet-grondtoestand S_0 als een aangeslagen toestand moet worden beschouwd.

§ 5. Fluorescentie.

Stel nu dat in een molecuul door voortdurende bestraling met licht van de juiste golflengte een electronenovergang optreedt van de singulet-grondtoestand S_0 naar het n-de aangeslagen singuletniveau S_n, dan kan het molecuul in principe op verschillende manieren weer in de grondtoestand terugkeren. Spontane emissie van de geabsorbeerde energie door een directe $S_n \rightarrow S_0$ overgang is zeer onwaarschijnlijk en tot dusver ook niet experimenteel vastgesteld.

Daarentegen wordt onafhankelijk van de frequentie van het ingestraalde licht (die natuurlijk wel groter dan $(E_{s1} - E_{s2})/h$ moet zijn) wel steeds een emissieband waargenomen, afkomstig van de overgang $S_1 \rightarrow S_0$. *Kasha* [13]) neemt daarom aan dat een in de n-de singulettoestand aangeslagen molecuul door snelle, stralingsloze overgangen $S_n \rightarrow S_{n-1} \rightarrow S_{n-2} \rightarrow \ldots\ldots \rightarrow S_1$ terugvalt naar de eerste aangeslagen singulettoestand S_1 en vanuit dit niveau, door emissie van een lichtquant (fluorescentie!) terecht komt in de singulet-grondtoestand S_0. Hij definieert in verband hiermede het volgende spectroscopische criterium: de emitterende electronentoestand van een bepaalde multipliciteit is steeds het laagst-aangeslagen niveau van die multipliciteit.

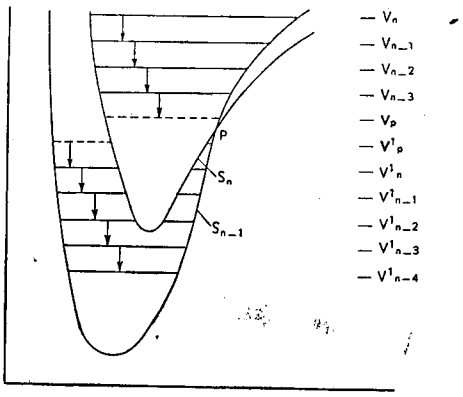


Fig. 4. · Schematische voorstelling van de internal conversion.

Deze stralingsloze overgangen, die we met *Kasha „internal conversion"* zullen noemen, zullen we verduidelijken aan de hand van fig. 4, die een tweedimensionale doorsnede van de potentiaalvlakken voor twee opeenvolgende electronentoestanden S_n en S_{n-1} voorstelt. In beide potentiaalkrommen, die het verloop van de potentiële energie van het molecuul met de afstand tussen de trillende atomen aangeven, zijn een aantal hogere vibratieniveaux (V_n, V_{n-1}, V_{n-2}, ... , resp. V'_n, V'_{n-1}, V'_{n-2}, ...) getekend. Het hier geschetste geval heeft betrekking op twee elkaar snijdende potentiaalkrommen, een situatie die vooral bij hogere electronentoestanden van meeratomige moleculen veelvuldig voorkomt.

Bevindt het molecuul zich nu in een hoog vibratieniveau (V_n) van de electronentoestand S_n, dan kan het via de zeer dicht bij elkaar liggende vibratieniveaux V_{n-1}, V_{n-2}, etc. onder afgifte van thermische energie snel terugvallen naar het vibratieniveau V_p, dat dicht bij het snijpunt P van de beide krommen ligt. Hier aangeland, kan het molecuul vrijwel zonder energieverlies, of door overdracht van kinetische energie aan naburige moleculen, terecht komen in een hoog vibratieniveau V_p' van de daaronder gelegen electronentoestand S_{n-1}. Nu begint opnieuw een cascade van vibratieovergangen $V'_n \rightarrow V'_{n-1} \rightarrow V'_{n-2} \rightarrow$ etc., tot het molecuul in de buurt van een volgend snijpunt weer over kan stappen op de lagere electronentoestand S_{n-2}. Op deze wijze is een bijna continu afglijden van het molecuul naar de eerste aangeslagen electronentoestand S_1 mogelijk.

Het verschijnsel van de ‚internal conversion' vertoont enige gelijkenis met de uit de fotochemie bekende predissociatie. Ook hier kan via snijdende potentiaalkrommen een stralingsloze overgang tussen twee naburige electronentoestanden optreden. In de nieuwe toestand is de dissociatie-energie echter kleiner dan het bedrag dat het molecuul aan vibratie-energie bezit. De stralingsloze overgang wordt nu dus gevolgd door dissociatie van het molecuul, hetgeen bij *Kasha's* ‚internal conversion' uiteraard niet het geval is.

De snelheid waarmee de ‚internal conversion' plaats vindt kan niet door directe metingen bepaald worden; een benaderde waarde zou echter afgeleid kunnen worden uit de quantenopbrengst van de fluorescentie. Bij een luminescerende verbinding moeten de geabsorbeerde lichtquanten bij uitschakeling van andere mogelijkheden tot energie-overdracht (zoals bijv. verboden $S_1 \rightarrow T_0 \rightarrow S_0$-overgangen, waarop nog uitvoerig zal worden teruggekomen, en uitdoving van de luminescentie door wisselwerking met naburige moleculen), in principe weer teruggevonden worden als fluorescentiequanten $S_1 \rightarrow S_0$ en als spontane emissie $S_n \rightarrow S_0$. Daar dit laatste proces een onmeetbaar geringe intensiteit bezit, vindt men het aantal quanten dat via spontane $S_n \rightarrow S_0$ emissie verdwijnt alleen als verschil tussen het aantal geabsorbeerde quanten en het aantal als $S_1 \rightarrow S_0$ luminescentie geëmitteerde quanten.

Uit een groot aantal metingen aan verschillende verbindingen geeft *Kasha* nu voor de verhouding van de intensiteit $I_{sn1} \rightarrow s_0$ van de spontane emissie tot de intensiteit $I_{s1} \rightarrow s_0$ van de fluorescentie

$$\frac{I_{s_n \rightarrow s_0}}{I_{s1} \rightarrow s_0} \leqslant 10^{-4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Nu is de intensiteit van een emissie evenredig met de in vgl. (1) gedefinieerde luminescentiesnelheidsconstante k, zodat we het quotient van de I-waarden mogen vervangen door het quotient van de corresponderende k-waarden. De snelheidsconstante voor de spontane luminescentie noemen we de k_l; bij de fluorescentie bedenken we echter dat alle $S_1 \rightarrow S_0$ overgangen in feite hun oorsprong vinden in de voorafgaande internal conversion $S_n \rightarrow S_1$, waardoor we voor k van de fluorescentie in dit geval dus de snelheidsconstante k_{ic} van de ‚internal conversion' moeten substitueren. Derhalve vinden we

$$k_l/k_{ic} \leqslant 10^{-4}$$

of in verband met de relatie (3)

$$\tau_l/\tau_{ic} \leqslant 10^{+4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

De gemiddelde levensduur τ_l van de spontane emissie $S_n \rightarrow S_0$ kan berekend worden uit de geïntegreerde absorptieband van de corresponderende absorptie $S_0 \rightarrow S_n$: [14]) [15])

$$\int \varepsilon \, d\nu = \frac{1}{8 \pi c \nu^2 n^2} \frac{g_n}{g_0} \frac{1}{l \cdot \tau} \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

waarin ε = de molaire extintiecoëfficient,
ν = de frequentie van de absorptieband,
c = de lichtsnelheid,
n = de brekingsindex,
g_n en g_o = de statistische gewichten van de combinerende niveaux.

Voor een normale ultraviolet absorptie is τ van de orde van 10^{-9} sec, zodat we voor de levensduur van de internal conversion vinden $\tau_{ic} \leqslant 10^{-13}$ sec. Dit betekent dat de internal conversion zo snel is, dat het gehele proces zich af kan spelen in de tijd nodig voor het uitvoeren van een gewone vibratie (molecuultrilling). Het gevolg hiervan is, dat bij de aanslag van electronentoestanden, die internal conversion kunnen vertonen, enigszins wazige banden zonder scherpe vibratiestructuur ontstaan: het aangeslagen niveau heeft een dermate korte levensduur, dat het molecuul deze electronentoestand alweer verlaten heeft voor het tot een redelijk aantal vibraties kan komen. Dit in tegenstelling tot absorptie- of emissieovergangen bij normaal fluorescerende niveaux met een gemiddelde levensduur van 10^{-7} tot 10^{-9} sec. Hier kunnen we een band met een scherpe vibratiestructuur verwachten, omdat het molecuul nu voldoende gelegenheid heeft om een groot aantal vibraties uit te voeren.

Het verband tussen de „natuurlijke" breedte $\Delta\tilde{\nu}$ (uitgedrukt in cm^{-1}) van een absorptie- of emissielijn en de gemiddelde levensduur τ van de hierbij betrokken electronentoestand volgt trouwens ook direct uit de onzekerheidrelatie van *Heisenberg:*

$$\Delta p \,.\, \Delta q \approx h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Bij toepassing op spectroscopische problemen vormen we (15) om tot

$$\Delta E \,.\, \Delta t \approx h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

waarin ΔE de natuurlijke breedte (uitgedrukt in energie-eenheden) en $\Delta t = \tau$ de gemiddelde levensduur van het beschouwde niveau is. Door substitutie van $E = h\nu$ en $\tilde{\nu} = \nu/c$, waarin c de lichtsnelheid ($3 \cdot 10^{10}$ cm/sec) is, gaat (16) over in

$$\Delta\tilde{\nu} \approx \frac{1}{c\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Voor een absorptie naar een niveau met een normale levensduur van 10^{-9} sec wordt de natuurlijke breedte van de absorptielijn dus $\Delta\tilde{\nu} \simeq 0.03$ cm^{-1}. Een electronentoestand met internal conversion (dus $\tau \leqslant 10^{-13}$ sec) bezit echter een absorptielijn met een natuurlijke breedte $\Delta\tilde{\nu} \simeq 300$ cm^{-1}. Sluiten we andere oorzaken voor lijnverbreding uit, dan moeten de normale niveaux dus zeer scherpe lijnen geven; bij internal conversion toestanden zullen echter sterk uitgesmeerde lijnen optreden, waarin vibratieovergangen (eveneens van de orde van grootte van 1000 cm^{-1}) niet duidelijk onderscheidbaar zijn.

§ 6. Fosforescentie.

We hebben ons tot dusver beziggehouden met electronenovergangen tussen toestanden van dezelfde multipliciteit, waarbij de fluorescentie gedefinieerd werd als de $S_1 \rightarrow S_0$-overgang. We zullen nu aandacht gaan besteden aan de luminescentievorm die in het algemeen een langere levensduur vertoont: de fosforescentie.

Voor deze lange levensduur zijn verschillende verklaringen voorgesteld; de belangrijkste hiervan in verband met de theorie van *Lewis* en *Kasha* is de opvatting van *Jablonski* [16]) die aan de hand van een termschema (fig. 5) nader uiteen zal worden gezet. In deze figuur stelt A de electronen-grondtoestand en A* de normale (kortlevende) aangeslagen toestand van het molecuul voor, beide voorzien van een aantal vibratieniveaux. De overgangen $A \rightarrow A^*$ en $A^* \rightarrow A$ komen dus overeen met de gewone absorptie, resp. fluorescentie. Naast deze twee toestanden neemt *Jablonski* nu nog een derde, metastabiele tussentoestand A** aan, die een kleinere aanslagenergie bezit dan A*. De overgangen $A \leftrightarrows A^{**}$ worden verondersteld verboden te zijn, zodat ze in directe absorptie of emissie niet of slechts zeer zwak op mogen treden.

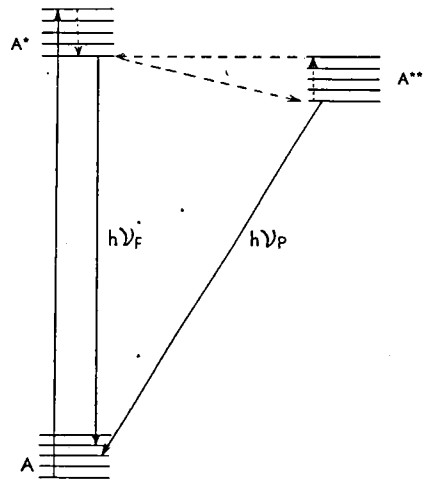


Fig. 5. Termschema volgens *Jablonski.*

Wanneer nu een aantal moleculen door lichtabsorptie op normale wijze in toestand A* is gekomen, dan kan een gedeelte door emissie van een fluorescentiequant weer onmiddellijk naar A terugvallen. Een ander gedeelte zal echter stralingsloos in de toestand A** overgaan. Na het bereiken van een thermisch evenwicht tussen A* en A** (Boltzmann-verdeling) bevinden deze moleculen zich in de laagste vibratietoestand van niveau A**, van waaruit zij door het uitzenden van een fosforescentiequant in de grondtoestand kunnen terugkeren. Bij lage temperaturen zal de Boltzmann-verdeling tussen A* en A** meer ten gunste van het lager gelegen niveau A** uitvallen, waardoor de fosforescentie frequenter wordt. Bij hogere temperaturen verschuift het evenwicht naar de kant van A* en gaat een gedeelte van de fosforescentie dus in fluorescentie over. Deze fluorescentie heeft dan echter een grotere levensduur dan de normale fluorescentie, omdat zij via een langdurig verblijf in niveau A** tot stand kwam.

We zien hieruit dat er twee vormen van fluorescentie mogelijk zijn: de directe, waarbij het molecuul via internal conversion in A* en van daaruit onder lichtemissie in de grondtoestand komt, en de indirecte, waarbij het molecuul uit A** vertrekt en eerst via een $A^{**} \rightarrow A^*$-overgang kan emitteren. Deze laatste vorm, die zich door zijn afhankelijkheid van de temperatuur en zijn doorgaans langere levensduur van de normale fluorescentie onderscheidt, werd in de inleiding van dit artikel al terloops gesignaleerd als de luminescentievorm, die door *Perrin* hoge-temperatuurfosforescentie werd genoemd.

Lewis en *Kasha* [3]) veronderstellen nu dat

Jablonski's niet nader gedefineerde tussenniveau in feite de laagste triplettoestand zou zijn. Hiertoe bekijken we eerst weer het benzeenmolecuul (zie fig. 2), waarvan in absorptie het $^1E_{1u}$ niveau (1800 Å) sterk, de niveaux $^1B_{1u}$ (2000 Å) en $^1B_{2u}$ (2600 Å) zwak en het $^3B_{2u}$ (3400 Å) uiterst zwak is aangeslagen. Bij het emissieproces vallen de moleculen in $^1E_{1u}$ en $^1B_{1u}$ stralingsloos terug op het laagste aangeslagen singuletniveau $^1B_{2u}$, waarna of wel directe fluorescentie naar de A_{1g} singulet-grondtoestand, of wel een stralingsloze overgang naar een der tripletniveaux ($^3E_{1u}$, $^3B_{1u}$, $^3B_{2u}$) plaats vindt. Dit laatste proces, waarbij het molecuul van een toestand met antiparallelle spins overgaat in een toestand met parallelle spins wordt door *Kasha „intersystem crossing"* genoemd.

De electronen in het molecuul zijn onderhevig aan twee bewegingen: een verplaatsing onder invloed van het krachtenveld der gezamenlijke atoomkernen en electronen (de baanbeweging) en een rotatie om de eigen as (de spinbeweging). Worden beide bewegingen volkomen onafhankelijk van elkaar uitgevoerd, dan kan de electronen-golffunctie van het molecuul voor een bepaalde electronentoestand Ψ_{el} weergegeven worden door het product van de bij deze toestand behorende baanfunctie Ψ_{baan} en spinfunctie Ψ_{spin}:

$$\Psi_{el} = \Psi_{baan} \times \Psi_{spin} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Voor een overgang tussen twee electronentoestanden Ψ_m en Ψ_n wordt de overgangswaarschijnlijkheid P_{mn} gegeven door

$$P_{mn} = \int \Psi_m \, \mu \, \Psi_n \, d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

waarin μ het electrische moment van het molecuul is. Zijn baan- en spinfunctie in beide toestanden inderdaad onafhankelijk, dan kan bij de uitwerking van (19) het rechterlid gesplitst worden in een product van integralen, waaronder ook de spinintegraal

$$\int (\Psi_{spin})_m \, (\Psi_{spin})_n \, d\tau \qquad (20)$$

voorkomt. Deze laatste integraal heeft, wegens de orthogonaliteit van spinfuncties, alleen dan een van nul verschillende waarde, wanneer de spinfuncties $(\Psi_{spin})_m$ en $(\Psi_{spin})_n$ betrekking hebben op electronentoestanden van dezelfde multipliciteit. Hieruit volgt dat voor *Kasha's* intersystem crossing, waarbij Ψ_m en Ψ_n corresponderen met een singulet- resp. triplettoestand, de overgangswaarschijnlijkheid $P_{mn} = 0$ zou moeten zijn: het is een in principe verboden overovergang.

In feite komen dergelijke overgangen echter wel degelijk voor, omdat er, zeker bij meeratomige moleculen, vrijwel steeds een zekere wisselwerking tussen de baan- en spinbeweging optreedt. Hierdoor stelt (18) niet langer de electronen-golffunctie voor; deze formule moet gecorrigeerd worden door invoering van een koppelingsterm, waarin de wisselwerking tussen spin- en baanfunctie tot uitdrukking komt [12]. Tengevolge van deze zgn. spin-baan koppeling kan de spinintegraal (20) nu niet meer als onafhankelijke factor van (19) afgesplitst worden, zodat de bovengenoemde verbodsregel voor overgangen tussen toestanden met verschillende multipliciteit doorbroken kan worden.

Het is duidelijk, dat de waarschijnlijkheid van intersystem crossing zal toenemen naarmate de spin-baan koppeling groter wordt. De wisselwerking tussen de baan- en de spinbeweging wordt bevorderd door de aanwezigheid van zware atomen [17] [18], door paramagnetische verbindingen [19] [20] en door het aanleggen van sterke uitwendige electrische en magnetische velden; onder deze omstandigheden zal dus ook de neiging tot intersystem crossing toenemen. Een duidelijk voorbeeld van de invloed van de kernlading vinden we in de intensiteit van de singulet-triplet overgang $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ bij de elementen He ($Z = 2$), Ca ($Z = 20$) en Hg ($Z = 80$): bij He ontbreekt deze overgang geheel, bij Ca komt hij zwak voor (6573 Å) en bij Hg behoort hij tot de meest intensieve lijnen van het spectrum (2537 Å).

Kasha's veronderstelling dat het tussenniveau van *Jablonski* de laagste triplettoestand zou zijn, impliceert dat het molecuul in de fosforescerende toestand een resulterend spinmoment ($S = 1$) bezit en dus paramagnetisch moet zijn. Dit is inderdaad door *Lewis* en medewerkers [21] [22] experimenteel aangetoond. Hiertoe werd een oplossing van fluoresceïne in E.P.A. (een mengsel van aethanol, isopentaan en aether in de volumeverhouding 2 : 5 : 5), die door afkoeling in vloeibare stikstof (77°K) in een vaste glasachtige massa overgaat, zo lang bestraald tot verzadiging van de fosforescerende toestand intrad. De onder deze omstandigheden gemeten paramagnetische susceptibiliteit van fluoresceïne bleek, afgezien van een correctie voor de thermische ontruiming van de triplettoestand (Boltzmann-verdeling tussen S_1 en T_0) redelijk overeen te stemmen met wat theoretisch voor een tripletniveau verwacht wordt. Deze experimenten kunnen als het meest directe bewijs voor de opvattingen van *Lewis* en *Kasha* beschouwd worden.

Zoals we hierboven zagen, kunnen de in principe verboden singulet-triplet overgangen verklaard worden door het aannemen van spin-baan koppeling. Deze wisselwerking speelt ten opzichte van de verbodsfactor echter een zeer ondergeschikte rol, waardoor de intensiteit van een eventueel optredende singulet-triplet overgang a priori veel geringer moet zijn dan die van een toegestane singulet-singulet overgang. Dit blijkt o.a. ook weer uit het absorptiespectrum van benzeen, waarin de aanslag van het tripletniveau $^3B_{2u}$ (3400 Å) uiterst zwak is in vergelijking met de overgangen naar de singuletniveaux. In tegenstelling hiermee vinden we echter in het emissiespectrum van benzeen een phosphorescentieband ($^3B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$, 3400 Å) met een intensiteit die van dezelfde orde van grootte is als de fluorescentieband ($^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$, 2600 Å). Dat de laagste triplettoestand, ondanks de moeilijke aanslag in directe absorptie, onder gunstige omstandigheden toch gemakkelijk in emitterende toestand komt, is, zoals we hieronder zullen zien, een gevolg van de grote snelheid der internal conversion tussen de aangeslagen singulet-toestanden.

Een schatting voor de grootte van de verbodsfactor voor singulet-triplet overgangen kan verkregen worden door in het absorptiespectrum de intensiteiten te vergelijken van $S_0 \rightarrow S_1$ en $S_0 \rightarrow T_0$ overgangen. Bij benzeen vergelijkt men dus bijv. de $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ overgang bij 2600 Å met de $^1A_{1g} \rightarrow {}^3B_{2u}$ overgang bij 3400 Å. Voor de verhouding van de hiermee corresponderende geïntegreerde absorpties geeft *Kasha* [9]

$$\frac{I_{s_0 \rightarrow s_1}}{I_{s_0 \rightarrow T_0}} = \frac{k_{s_0 \rightarrow s_1}}{k_{s_0 \rightarrow T_0}} \simeq 10^6 \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Daar de beide aangeslagen niveaux ($^1B_{2u}$ en $^3B_{2u}$) alleen in spintoestand verschillen, geeft dit quotient dus inderdaad de verbodsfactor aan. Veronderstellen

we nu dat deze voor lichtabsorptie afgeleide factor ook geldt voor stralingsloze overgangen, dan kunnen we dezelfde factor toepassen op de verhouding van de internal conversion k_{ic} (stralingsloze singulet-singulet overgang) en de intersystem crossing k_{is} (stralingsloze singulet-triplet overgang):

$$\frac{k_{ic}}{k_{is}} \simeq 10^6 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

De orde van grootte van k_{ic} werd eerder in dit artikel bepaald op ongeveer 10^{13} sec^{-1}, zodat we voor de snelheidsconstante van de intersystem crossing een waarde van ongeveer 10^7 sec^{-1} vinden.

Nu zal een molecuul dat via intersystem crossing in T_0 is aangekomen, of wel door opneming van thermische energie weer naar S_1 teruggaan, of wel onder uitzending van een fosforescentiequant in de S_0 grondtoestand terecht komen. Laten we het eerste proces buiten beschouwing, dan mogen we zeggen dat intersystem crossing steeds gevolgd wordt door fosforescentie.

We definiëren nu de intersystem crossing verhouding χ als de verhouding der quantenopbrengsten φ_{fos} van de fosforescentie en φ_{flu} van de fluorescentie:

$$\chi \equiv \varphi_{fos}/\varphi_{flu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Vervangen we hierin de verhouding van de quantenopbrengsten door de verhouding der snelheidsconstanten, dan vinden we voor χ een getal van de orde van grootte 1. Experimenteel blijkt dat χ voor moleculen met π-electronen ten naaste bij 1 is, zodat de gebruikte benaderingen wel ongeveer juist zullen zijn [17]).

Een afwijkend gedrag vertonen de organische verbindingen met hetero-atomen (aldehyden, ketonen, nitroverbindingen, N-heterocyclische verbindingen). Bij deze moleculen kunnen ook de non-bonding electronen der hetero-atomen van belang zijn voor de luminescentie.

Zo vindt men bij pyridine voor de verhouding tussen de quantenopbrengsten van fosforescentie en fluorescentie ongeveer 10^3. Deze sterke toeneming van de waarschijnlijkheid der singulet-triplet overgangen, blijkbaar veroorzaakt door de aanzienlijk grotere spin-baan koppeling der non-bonding electronen, kan niet alleen een gevolg zijn van het grotere atoomgewicht der hetero-atomen. *Kasha* [19]) [23]) schrijft de hier optredende luminescentie toe aan n-π^* overgangen en verklaart de sterkere spin-baan koppeling uit de sp^2 hybridisatie der non-bonding electronen. Of we hier inderdaad met een n-π^*-overgang te maken hebben is echter nog een punt van discussie. In recente publicaites van *Sponer*[24]) en *Reid* [25]) worden argumenten naar voren gebracht die voor een π-π^*-overgang pleiten. Het laatste woord hierover is zeker nog niet gevallen.

§ 7. Uitdoving van de luminescentie.

Niet ieder molecuul dat in het nabije ultraviolet absorbeert, behoeft luminescentie te vertonen. Integendeel: bij zeer vele verbindingen is de fluorescentie slechts uiterst zwak of zelfs geheel afwezig, terwijl de fosforescerentie alleen onder bijzondere omstandigheden optreedt. Aan de oorzaken van deze luminescentiedoving (quenching), die zowel van intra- als intermoleculaire aard kunnen zijn, zullen we hier tot slot nog enige aandacht besteden.

Intramoleculaire uitdoving. Vele verbindingen, die wel in het nabije ultraviolet absorberen, blijken niet of nauwelijks te fluoresceren, maar onder gunstige omstandigheden (lage temperatuur, visceuze oplosmiddelen) wel intensieve fosforescentie te vertonen. Men kan nu met *Bowen* [26]) veronderstellen, dat er in dergelijke moleculen atomen of atoomgroepen aanwezig zijn, die de spin-baan koppeling vergroten [18]). De electronen die zich door lichtabsorptie in het eerste aangeslagen singuletniveau bevinden, hebben een verhoogde kans om naar een naburig tripletniveau over te springen en zijn daarom niet of in geringe mate beschikbaar voor de fluorescentie-overgang $S_1 \rightarrow S_0$.

De levensduur van de triplettoestand is echter doorgaans zo lang, dat de electronenenergie onder normale omstandigheden dikwijls eerder op andere wijze (bijv. door intermoleculaire wisselwerking) dan via een lichtgevende $T_0 \rightarrow S_0$ fosforescerentieovergang wordt afgevoerd. Dit verschijnsel kwam reeds ter sprake bij de behandeling van het pyridine-molecuul; het treedt waarschijnlijk ook op bij andere N-heterocyclische verbindingen en verder bij moleculen met broom- en jodiumatomen, carbonyl- en carboxylgroepen.

In deze gevallen wordt in oplossing dus zowel de fluorescentie als de fosforescentie uitgedoofd. Onder de bovengenoemde speciale omstandigheden, waarbij men de afvoer van de electronenenergie bemoeilijkt, kan de fosforescentiestraling echter weer te voorschijn komen. In de kristallijne toestand lukt dit soms ook reeds bij normale temperatuur (hexabroombenzeen, watervrij oxaalzuur).

Een ander intramoleculair proces, dat eveneens tot fluorescentiedoving leidt, is het optreden van stralingsloze overgangen $S_1 \rightarrow S_0$. Deze zijn echter weinig waarschijnlijk, omdat daartoe alle electronenenergie in vibratie-energie moet worden omgezet [27]). *Franck* en *Levi* [28]) nemen aan dat in dergelijke gevallen predissociatie waarschijnlijker is. Dit betekent dat de lichtenergie in chemische energie (dissociatie) is omgezet.

Intermoleculaire uitdoving. Hier kan men, volgens *Bowen*, drie vormen onderscheiden, nl. vergroting van de spin-baan koppeling door intermoleculaire wisselwerking, reacties waarbij electronen worden overgedragen en reacties waarbij energie wordt overgedragen.

Het eerste type is volkomen analoog aan de bovengenoemde intramoleculaire uitdoving. Het atoom of de groep, die door zijn sterk electrische veld of door middel van sterke dipool- of van der Waals-wisselwerking, de spin-baan koppeling (en daardoor de fluorescentiedoving) bevordert, maakt nu echter geen deel uit van het lichtabsorberende molecuul, doch behoort tot een ander molecuul dat ook in de oplossing aanwezig is [29]).

Uitdoving door middel van electronenoverdracht kan voorkomen bij paren van moleculen die als electronen-acceptor resp. -donor kunnen fungeren. Een voorbeeld hiervan is een oplossing van methyleenblauw, waarin zich ferro-ionen bevinden [30]). Wordt door lichtabsorptie een electron in het methyleenblauw aangeslagen, dan kan de lege plaats in het grondniveau bezet worden door overdracht van een electron

uit een ferro-ion, dat daardoor in ferri overgaat:

$$Me + h\nu \rightarrow Me^*$$
$$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + e$$
$$Me^* + e \rightarrow (Me^*)^-$$

Het instabiele, negatieve methyleenblauw-radicaal, dat nu niet meer kan fluoresceren, ondergaat vervolgens enkele oxydatie-reductie reacties, waarbij tenslotte methyleenblauw en de leuko-kleurstof MeH_2 ontstaan. Tot deze groep behoort wellicht ook de uitdoving van de fluorescentie bij uranine (natriumzout van fluoresceïne) door aniline [31]).

Uitdoving door energie-overdracht vinden we bijvoorbeeld bij kristallijn anthraceen, dat verontreinigd is met sporen phenazine of naftaceen [32]). Wordt hier een electron in het anthraceen aangeslagen, dan beweegt de aanslagenergie zich door het rooster. Bij een phenazine- of naftaceen-molecuul aangekomen, kan nu met energiewinst een electron in deze moleculen worden aangeslagen, omdat de afstand $S_1 \rightarrow S_0$ in phenanzine en naftaceen kleiner is dan in anthraceen. Naftaceen kan de op deze wijze verkregen energie weer emitteren (groene fluorescentie); bij phenazine valt het electron stralingsloos terug. Men noemt bovenstaand proces ook wel gesensibiliseerde fluorescentie [33]). In de vloeistof toestand is een dergelijk mechanisme uiteraard veel onwaarschijnlijker; het is echter waargenomen bij grote kleurstofmoleculen door *Perrin* [34]) en *Förster* [35]).

Een belangrijke vorm van uitdoving is tenslotte nog de concentratiedoving, dat is de afneming van de fluorescentie-intensiteit door verhoging van de concentratie van de opgeloste fluorescerende verbinding. In sommige gevallen (anthraceen) kan dit toegeschreven worden aan de vorming van dimeren (inner filter); meestal echter heeft men hier te maken met minder extreme vormen van wisselwerking (waterstofbruggen, van der Waals-London krachten) [36]).

Discussie.

Drs. *W. Hoogenstraaten,* Eindhoven merkt op:

1. Het gebruiken van de term *phosphorescentie* voor door selectieregels in principe verboden emissie-overgangen, zoals door *Lewis* en *Kasha* is voorgesteld, heeft tot bezwaar, dat dit met zich mee zou brengen, dat bij het merendeel der anorganische luminophoren van phosphorescentie i.p.v. fluorescentie gesproken zou moeten worden. De met de normale emissie samenhangende electronenovergangen zijn bij vele anorganische activatoren nl. van het verboden type, hetgeen in de eerste plaats blijkt uit de relatief lange afvaltijd van de luminiscentie. Voorbeelden van activatoren met „verboden" emissies zijn:
Mn^{+2}: overgang waarschijnlijk binnen $3d^5$-schil, $\tau = 10^{-1}$ à 10^{-2} sec.
Mn^{2+}: overgang waarschijnlijk binnen rd^5-schil, $\tau = 10^{-1}$ à 10^{-2} à 10^{-4} sec.
Tl^+: overgang o.a. $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ $\tau = 5.10^{-7}$ sec.
en verder nog Sm^{2+}, $(UO_2)^{2+}$, Sb^{3+} en Ti^{4+}; allen met afvaltijden aanzienlijk langer dan 10^{-8} sec. In al deze gevallen zou volgens *Lewis* en *Kasha* dus van phosphorescentie i.p.v. fluorescentie gesproken moeten worden, in strijd met het gevestigde gebruik van deze termen. De term phosphorescentie kan daarom beter gereserveerd blijven voor luminescentieverschijnselen die met thermische activering van een metastabiele toestand uit gepaard gaan en die dus bij voldoende lage temperatuur ophouden. Voor de lang levende fluorescentie van triplettoestanden uit bij organische moleculen zou dan de o.a. door *Pringsheim* gebruikte term „trage fluorescentie" geschikt zijn.

2. Voor het vergelijken van de fluorescentie-eigenschappen van organische moleculen en de reeds door Mevrouw *Dammers* vermelde ZnS-fosforen is het nuttig om voor laatstgenoemde stoffen het bandenschema om te vormen in een termschema voor het kristal in zijn geheel (fig. 6). De grondtoestand is daarbij gesymboliseerd door ZnS.A.V., terwijl bijv. Zn—S.A+.V. de toestand aangeeft waarbij een activator geïoniseerd is en een vrij electron in de geleidingsband aanwezig is. Directe overgangen tussen niveaux, waarbij de centra A en V gelijktijdig van lading veranderen zijn verboden; dit zijn de overgangen A ↔ B, B ↔ E en C ↔ D. Na fundamentele aanslag (1) van A naar E kan het systeem via de „internal conversions" (4) of (5) in de emissietoestanden C of D belanden, vanwaar uit onder emissies (3) of (2) terugval naar de grondtoestand mogelijk is. Van D of C uit kan echter ook een soort

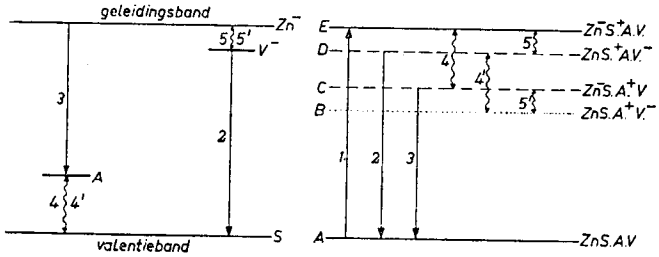


Fig. 6. Energie-bandenschema en termschema voor het gehele kristal van een ZnS-phosphor.

„intersystem crossing" via (4') of (5') naar het metastabiele niveau B plaats vinden. Vandaar uit is de grondtoestand slechts te bereiken na thermische of optische (I.R.) aanslag via C of D. De verschillende overgangsverboden zijn hier niet het gevolg van uit symmetrie-overwegingen af te leiden selectieregels, maar van het ruimtelijk gescheiden zijn van in de vangplaatsen gebonden electronen en in de activatoren achtergelaten gaten. Een tweede onderscheid met organische moleculen is het essentieel bimoleculaire mechanisme bij ZnS- en analoge phosphoren, voortspruitend uit het feit, dat bij aanslag een groot aantal electronen gelijktijdig in het kristal geëxciteerd is.

3. Een nauwere overeenstemming met het voor organische moleculen gegeven beeld vertonen sommige met thallium geactiveerde alkali-halogeniden zoals het door *Williams* [1]) e.a. onderzochte KCl—Tl. Het Tl^+ ion, waarvan de laagste electronentoestanden $^1S_0$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ en $^1P_1$ zijn, bezet hierin roosterplaatsen van het K^+-ion en is dus door 6 Cl^--ionen omringd.

Door als configuratie-coördinant de symmetrische radiële verplaatsing van deze chloorionen aan te nemen heeft *Williams* de potentiaalcurven voor de verschillende electronentoestanden van Tl^+ in KCl kunnen berekenen (fig. 7). De overgangen

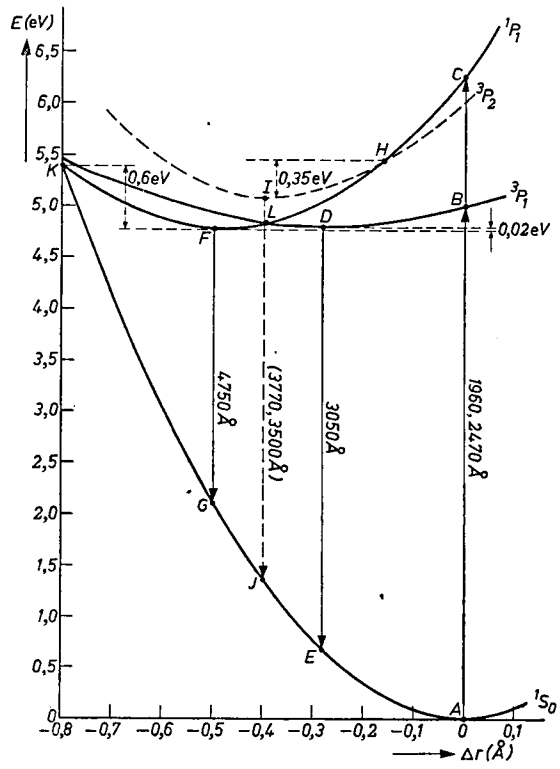


Fig. 7. Potentiaalcurven voor de verschillende electronentoestanden van Tl^+ in KCl.

[1]) *P. D. Johnson* en *F. E. Williams,* J. Chem. Phys. **21**, 125 (1953).

$^1S_0 \leftrightarrow {}^1P_1$ en $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$ zijn mogelijk (de laatste ondanks het principiële verbod van multipliciteitsverandering) en geven aanleiding tot de absorpties AB en AC en de emissies DE en FG. Daar de potentiaalminima F en D slechts 0.02 eV verschillen en zich via het snijpunt L een internal conversion met een overgangswaarschijnlijkheid van 10^8 sec^{-1} kan afspelen, stelt zich gedurende de levensduur van de $^1P_1$- en $^3P_1$-toestanden ($5 . 10^{-7}$ sec) een Boltzmann-evenwicht tussen deze niveaux in. Absorptie in elk der banden leidt dus steeds tot beide emissies, waarbij door temperatuurverhoging de 3050 Å-emissie relatief toeneemt. Door een intersystem crossing bij punt H kan het systeem in het metastabiele $^3P_2$-niveau komen, waarbij $k_{is} \sim 10^8$ sec^{-1} is. Fluorescentie van deze toestand uit komt bij lage Tl-conc. niet voor, doch treedt bij hoge Tl-conc. op wegens storing door naburige Tl^+-ionen (band bij 3770 Å). Ook ingebouwde Cd^{2+}-ionen kunnen door storing het overgangsverbod doorbreken (band bij 3500 Å). In de ongestoorde toestand fungeert het metastabiele $^3P_2$-niveau als phosphorescentietoestand, vanwaar uit het Tl^+-ion na opneming van 0.35 eV thermische energie via H weer in F of D kan komen en onder emissie de grondtoestand kan bereiken. De met 0.6 eV activeringsenergie plaats hebbende temperatuurdoving der fluorescentie wordt verklaard door een internal conversion vanuit F of D via K naar de grondtoestand.

Litteratuur-verwijzingen.

Boeken:

Förster, Th., Fluoreszenz organischer Verbindungen (Göttingen 1951).

Pringsheim, P., Fluorescence and phopsorescence (Chicago 1949).

Pringsheim, P. und *Vogel, M.*, Lumineszenz von Flüssigkeiten (Weinheim 1951).

Kröger, F. A., Some aspects of the luminescence of solids (Amsterdam 1948).

Bowen, E. J., Fluorescence of solutions (London 1953).

Eyring, H., Walter, J. and *Kimball, G. E.*, Quantum chemistry (New York 1948).

Tijdschrift-artikelen:

1) *Förster, Th.*, loc. cit. pag. 16.
2) *Perrin, F.*, Compt. rend. **182**, 219, 929 (1926).
3) *Lewis, G. N.* and *Kasha, M.*, J. Am. Chem. Soc. **66**, 2100 (1944); **67**, 994 (1945); *Lewis, G. N., Lipkin, D.* and *Magel, T. T.*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3005 (1941).
4) *Pringsheim, P.* und *Vogel, M.*, loc. cit. Hoofdstuk I.
5) *Kröger, F. A.*, loc. cit. pag. 35 e.v.
6) *Goeppert-Mayer, M.* en *Sklar, A. L.*, J. Chem. Phys. **6**, 645 (1938).
7) *Sponer, H., Nordheim, C., Sklar, A. L.* en *Teller, E.*, J. Chem. Phys. **7**, 207 (1939).
8) *Roothaan, C. C. J.* en *Parr, R. G.*, J. Chem. Phys. **17**, 1001 (1949).
9) *Nordheim, C., Sponer, H.* en *Teller, E.*, J. Chem. Phys. **8**, 455 (1940).
10) *Sklar, A. L.*, J. Chem. Phys. **5**, 669 (1937).
11) *Shull, H.*, J. Chem. Phys. **17**, 295 (1949).
12) *McClure, D. S.*, J. Chem. Phys. **17**, 665 (1949).
13) *Kasha, M.*, Chem. Revs. **41**, 406 (1947).
14) *Perrin, F.*, Ann. phys. **12** (10), 169 (1929).
15) *Maccoll, A.*, Colour and constitution, Quarterly Review Chem. Soc. **1** (1947).
16) *Jablonski, A.*, Nature **131**, 839 (1933); Z. Physik **94**, 38 (1935).
17) *McClure, D. S.*, J. Chem. Phys. **17**, 905 (1949).
18) *McClure, D. S., Blake, N. W.* en *Hanst, P. L.*, J. Chem. Phys. **22**, 255 (1954).
19) *Kasha, M.*, Trans. Faraday Soc. **9**, 14 (1950).
20) *Yuster, P.* en *Weissman, S. J.*, J. Chem. Phys. **17**, 1182 (1949).
21) *Lewis, G. N.* en *Calvin, M.*, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1232 (1945).
22) *Lewis, G. N., Calvin, M.* en *Kasha, M.*, J. Chem. Phys. **17**, 804 (1949).
23) *Reid, C.*, J. Chem. Phys. **18**, 1673 (1950).
24) *Rush, J. H.* en *Sponer, H.*, J. Chem. Phys. **20**, 1847 (1952).
25) *Reid, C.*, J. Chem. Phys. **21**, 1906 (1953).
26) *Bowen, E. J.*, loc. cit., pag. 26 e.v.
27) *Förster, Th.*, loc. cit. pag. 116.
28) *Franck, J.* en *Levi, H.*, Z. physik. Chem. **B 27**, 409 (1935).
29) *Kasha, M.*, J. Chem. Phys. **20**, 71 (1952).
30) *Weiss, J.*, Trans. Faraday Soc. **35**, 48 (1939); ibid. **42**, 133 (1946).
31) *Rowell, J. C.* en *LaMer, V. K.*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1630 (1951).
32) *Bowen, E. J., Mikiewicz, E.* en *Smith, F. W.*, Proc. Phys. Soc. London **A 62**, 26 (1949).
33) *Förster, Th.*, loc. cit. pag. 183.
34) *Perrin, J.* en Mlle *Choucroun*, Compt. rend. **189**, 1213 (1929).
35) *Förster, Th.*, Angew. Chem. **59**, 181 (1947); ibid. **60**, 163 (1948).
36) *London, F.*, Trans. Faraday Soc. **33**, 8 (1937).

Interpretatie van enkele experimentele resultaten betreffende Electronenspectra van Moleculen

door M. P. Groenewege

Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium Geleen

535.33

De ligging van UV-absorptiebanden, in afhankelijkheid van het π-electronensysteem, wordt gedemonstreerd aan de spectra van polyenen en aromatische koolwaterstoffen, waarbij de invloed van lineaire en angulaire conjugatie op de verschuiving van bepaalde absorptiebanden behandeld wordt. Enkele voorbeelden van optische isolatie en sterische belemmering worden genoemd. De kleine verschuivingen tengevolge van verzadigde zijketens worden nagegaan aan het voorbeeld van de alkylbenzenen; de invloed van de symmetrie van het molecuul op de vibratie-fijn structuur aan de methyl-benzenen; de invloed van hetero-atomen (n—π-overgangen) aan pyridine, de diazines, aniline, phenol.

There was an old lady in violet in a forbidden transluxure;
She swallowed a quantum, and shook her vibrational structure,
And reversing her spin,
She boldly stepped in,
Where the probability wave did conduct her.

§ 1. Inleiding.

Ter illustratie van de in de voorafgaande voordrachten ontwikkelde theoretische beschouwingen worden hieronder enkele experimentele resultaten samengevat. Uit het zeer uitgebreide feitenmateriaal moest uit de aard der zaak een greep gedaan worden. Er is naar gestreefd, om, voor zover mogelijk, de uitkomsten en voorspellingen van de theorie te demonstreren aan de spectra van ongecompliceerde verbindingen, teneinde de voordracht niet te zeer te belasten met ingewikkelde chemische namen en formules. De voorbeelden zijn gekozen uit de absorptie-spectra van organische moleculen.

Deze absorptiespectra worden als volgt verkregen: Men zendt straling van verschillende frequenties achtereenvolgens door een cuvette met de te onderzoeken stof, en meet voor iedere frequentie in welke mate de intensiteit van de straling verzwakt wordt. Deze verzwakking kan worden uitgedrukt door de *optische dichtheid* (extinctie) D:

$$D = \log_{10} I_0/I$$

waarin I_0 en I de intensiteiten van resp. invallende en doorgelaten bundel zijn. De optische dichtheid is nog afhankelijk van de celdikte en van de concentratie van de absorberende stof. Een karakteristieke grootheid voor het molecuul is de moleculaire *extintiecoëfficent* ε, dat is de optische dichtheid van een oplossing die 1 mol/*l* bevat, gemeten in een laagdikte van 1 cm. Deze moleculaire extinctiecoëfficient, die kan variëren van 0 tot ca. 100 000, houdt verband met de overgangswaarschijnlijkheid, en zodoende met het overgangsmoment (matrixelement van het dipoolmoment) R_{mn}. Het verband is:

$$\int \varepsilon d\nu = 1.09 \cdot 10^{38} \nu \, | R_{mn} |^2$$

waarin ν het golfgetal is, terwijl de integratie zich uitstrekt over de gehele bandbreedte.

Men kan de intensiteit van een absorptie ook uitdrukken in de oscillatorsterkte f.

$$f = 4.31 \cdot 10^{-9} 2 \int \varepsilon d\nu.$$

De oscillatorsterkte is dus evenredig met het oppervlak van de absorptieband, niet direct met de maximale ε. Voor absorptiebanden van normale vorm kan men echter rekenen, dat voor $\varepsilon_{max} = 100\,000$ de oscillatorsterkte $f \approx 1$ is; voor $\varepsilon_{max} = 10\,000$ is $f \approx 0.1$; en zo vervolgens.

De frequentie van de straling wordt in de spectroscopie meestal uitgedrukt in het *golfgetal* (het aantal golven per cm). Daar echter de meeste apparaten voorzien zijn van afleesinrichtingen in *golflengte*-eenheden (Å) worden de experimentele resultaten vaak gepresenteerd in de vorm van een verband tussen ε en de golflengte, wat van theoretisch standpunt bezien, alleen nadelen biedt.

Wij willen nu speciaal onze aandacht wijden aan die absorpties, die te danken zijn aan de bewegingen van de *electronen* in het molecuul. Deze electronen, die zo weinig aan de klassieke wetten gehoorzamen, dat een zeer ingewikkelde theorie moest worden opgezet, om hun bewegingen enigermate te kunnen beschrijven; die zo extreem licht zijn, zo aetherisch, dat welhaast de woorden van *Shelley* van toepassing zijn, uit zijn „Epipsychidion":

One unentangled intermixture, made
Of light and motion, one intense
Diffusion, one serene Omnipresence,
Whose flowing outlines mingle in their flowing . . .
An antelope
In the suspended impulse of its lightness
Were less ethereally light . . .

Het spectraalgebied, waar de electronenovergangen absorptie veroorzaken, omvat in hoofdzaak het zichtbare spectrum (van ca. 8000 tot 4000 Å), het nabije UV (van 4000 tot 2000 Å) en het vacuum UV (het gebied met golflengten kleiner dan 2000 Å). In het laatste gebied begint de luchtzuurstof te absorberen. De metingen dienen hier in vacuo te geschieden. De experimentele gegevens over dit gebied zijn nog niet talrijk en in het volgende zullen hoofdzakelijk de met de normale apparatuur bereikbare resultaten worden besproken.

Het zal duidelijk zijn, dat de *verzadigde* verbindingen met hun sterk gebonden σ-electronen vrijwel alleen absorptie in het vacuum-UV vertonen. Zij zullen dan ook nauwelijks ter sprake komen. Men neemt van deze absorpties in het nabije UV alleen de uiterste uitlopers waar, die de ε in de buurt van 2000 Å bij vele verbindingen doen stijgen. Slechts enkele verzadigde moleculen, die zware atomen bevatten (S, Br, I), vertonen een maximum voor $\lambda > 2000$ Å.

De losser gebonden π-electronen in *onverzadigde* verbindingen geven absorpties in het nabije UV [1] [2], die zich voor uitgebreide geconjugeerde systemen tot

in het zichtbare spectrum uitstrekken (gekleurde stoffen). Men kan hier onderscheid maken tussen de *polyenen*, waarin de geconjugeerde dubbele bindingen rechte of vertakte ketens vormen, en de *aromaten* (en heterocyclische verbindingen) waarin deze bindingen tot ringen zijn gesloten. Deze systemen van een of meer dubbele of drievoudige bindingen vormen de z.g. „chromophoren" uit de theorie van de kleurstoffen.

De enkele of *geïsoleerde dubbele* en *drievoudige* bindingen hebben hun absorptiemaximum in de buurt van 2000 Å. Men neemt in het nabije UV alleen de langgolvige zijde van de absorptieband waar. Sommige dubbele bindingen bezitten echter nog een tweede zwakke absorptieband in het nabije UV (C = O bij 2800 Å, N = O bij 6650 Å), die aan een singulet-triplet-overgang wordt toegeschreven.

Wij zullen eerst aan het voorbeeld van de polyenen en de aromaten demonstreren, hoe de ligging van de electronenovergangen en daarmee de aanblik van het gehele spectrum van het π-electronensysteem van het molecuul afhankelijk is. Daarna zullen besproken worden de kleine storingen, die door verzadigde zijketens veroorzaakt worden, het ontstaan van de vibratie-fijnstructuur van de banden en de invloed van de symmetrie van het molecuul hierop, en hierna de invloed van hetero-atomen (O,N,S) die verschuivingen en bijkomstige absorptiebanden veroorzaken. Tot slot zullen enkele voorbeelden van metingen met gepolariseerde straling worden aangehaald, waardoor men in staat is de richting van het overgangsmoment te bepalen.

§ 2. De Polyenen.

De polyenen zijn verbindingen met een lineair systeem van geconjugeerde dubbele bindingen. Hiertoe behoren o.a. de carotinoïden, de belangrijke klasse van rode en gele kleurstoffen uit het planten- en dierenrijk, waarvan het lycopeen (rode kleurstof van de tomaat) en het caroteen (gele kleurstof van de worteltjes) de bekendste vertegenwoordigers zijn, benevens het vitamine-A.

De polyenen vertonen een betrekkelijk eenvoudig spectrum, dat met behulp van het „vrij electron-model" (FE-model) bevredigend verklaard kan worden. (*Kuhn* [3]), *Bayliss* [4]) [5])). Het spectrum bestaat uit een sterke absorptieband, die bij verlenging van de geconjugeerde keten op regelmatige wijze naar het rood verschuift, en in intensiteit toeneemt. De grote moleculen vertonen nog enkele zwakke absorpties bij kortere golflengte.

De π-electronen kunnen beschreven worden als een ééndimensionaal electronengas, dat zich over de gehele lengte van het molecuul uitstrekt. Zij kunnen dus de bekende energieniveaux van het „electron in de doos" bezetten, waarbij op één niveau twee electronen met antiparallele spins geplaatst kunnen worden. De intense absorptie bij lange golflengte correspondeert met de overgang van één electron van het hoogste bezette niveau naar het eerstvolgende (onbezette) niveau; de absorpties bij kortere golflengte met overgangen van datzelfde uitgangsniveau naar hoger gelegen onbezette, volgens de geldende selectieregel: Δn = oneven. De uit dit model berekende overgangswaarschijnlijkheden kloppen tamelijk goed met de waargenomen intensiteiten. Volgens de theorie geldt voor de langgolvige absorptie:

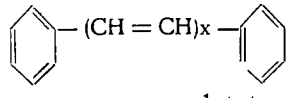
$$\lambda_{max} = 329.7\ L^2/(2\,N + 1)$$

$$f = 0.134\ (2\,N + 1)$$

waarin L de lengte van het molecuul en N het aantal dubbele bindingen voorstelt. Daar L ongeveer evenredig met N is, geldt ook bij benadering $\lambda_{max} \sim N$. Dit klopt niet geheel met het experiment. Men ziet in de reeks van de *polyenen* de verschuiving naar het rood steeds kleiner worden bij iedere volgende verlenging van de keten (convergente reeks). De banden voldoen ongeveer aan de empirische formules $\lambda_{max} = a\sqrt{N}$ en $f = bN$ waarin a en b constanten zijn. Sommige polyeenderivaten, die als ionen voorkomen en waarin de beide grensstructuren volkomen gelijkwaardig zijn, zoals bijvoorbeeld de *polymethines:*

$$(CH_3)_2N{-}(CH{=}CH)_x{-}CH{=}N^{(+)}(CH_3)_2$$

vertonen niet-convergente reeksen, die beter bij de theorie aansluiten. Door *Bayliss* en *Kuhn* zijn nog enkele verfijningen in het FE-model aangebracht, waardoor het al of niet convergeren beter verklaard wordt. De *diphenylpolyenen* werden door *Kuhn* en *Winterstein* gesynthetiseerd bij een onderzoek naar de kleur van onverzadigde verbindingen:



De kleuren zijn resp. voor x = 1 tot en met 8: kleurloos, lichtgeel, lichtgroengeel, groenachtig chroomgeel, oranje, bruinoranje, koperbrons-kleur en blauwachtig koperrood. Zij vertonen een convergente reeks van absorpties.

§ 3. De Aromaten.

Bij de aromatische verbindingen zijn de geconjugeerde dubbele bindingen in gesloten kringen gerangschikt en dit geeft aan de spectra in het nabije UV een geheel andere aanblik. In plaats van één band, zoals bij de polyenen, verschijnen er nu drie tot zes.

In de allergrofste benadering kan men, de FE-methode toepassende, de omtrek van de aromatische moleculen tot cirkels vervormen en in deze cirkels π-electronen-golffuncties plaatsen met 0,2,4,6 .... knopen. De energie-niveaux, met uitzondering van het laagste, zijn nu echter tweevoudig ontaard, en op ieder niveau kunnen dus vier electronen geplaatst worden. Telkens wanneer een niveau „vol" is, is volgens *Hückel* een aromatische configuratie bereikt. Daar de omtrekken van de aromatische moleculen geen cirkels zijn en daar er nog „tussenverbindingen" zijn (bijv. één in naphtaline, twee in anthraceen, enz.), wordt de ontaarding meestal opgeheven. Het hoogste bezette, zowel als het laagste onbezette niveau zijn gesplitst, zodat vier overgangen van verschillende frequentie mogelijk zijn (afgezien van singulet-triplet-overgangen).

Door *Platt* [6]) is een classificatie van deze overgangen ingevoerd. Men noemt de vier overgangen B_a, B_b, L_a en L_b. Zij onderscheiden zich door hun intensiteit, hun vibratie-fijnstructuur en door de snelheid waarmee zij naar het rood verschuiven, bij uitbreiding van de omtrek van het aromatische molecuul. Voor een verklaring van de symbolen zij verwezen naar de oorspronkelijke litteratuur.

Het duidelijkst treedt het eigen karakter van deze overgangen naar voren in de spectra van *kata-geconjugeerde* aromaten .Dit zijn stelsels van benzeenringen waarin ieder C-atoom deel uitmaakt van ten hoogste 2 ringen, in tegenstelling tot de *peri* gecondenseerde systemen, waar een C-atoom bij 3 ringen kan behoren.

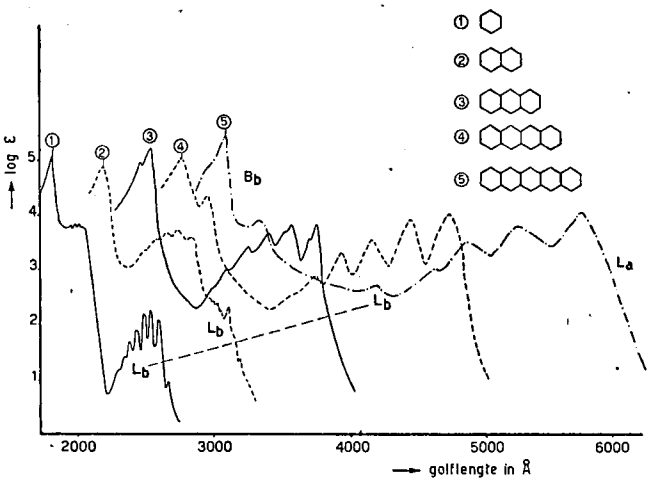


Fig. 1. U.V. spectra van lineaire kata-geconjugeerde aromaten [24]. Vacuum U.V. gegevens ontleend aan *Pickett* [22].

In figuur 1 ziet men de spectra van een aantal *lineaire* kata-geconjugeerde aromaten, waarin de B_b-, L_a- en L_b- banden te zien zijn. Men ziet de langzame verschuiving van de sterke B_b-band bij uitbreiding van het aromatische systeem, de snelle verschuiving van de middelsterke L_a-band, met zijn uitgebreide vibratie-structuur en de langzame verschuiving van de zwakke L_b-band, die bij anthraceen en tetraceen geheel onder de L_a-band is verdwenen, doch bij pentaceen weer even te voorschijn komt aan de andere kant.

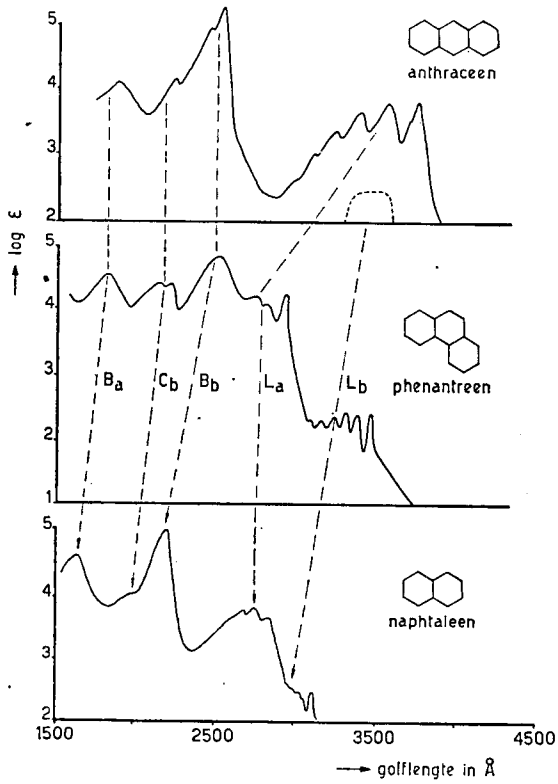


Fig. 2. Verschuiven van de L_a-band bij angulaire conjugatie [24]. Vacuum U.V.-gegevens ontleend aan *Platt* [6].

Deze verschuiving van de L_a-band is veel minder snel bij *angulaire* condensatie, zoals figuur 2 vertoont voor phenanthreen, waarbij de L_a-band nog op dezelfde plaats ligt als bij naphtaline; de L_b-band is nu duidelijk zichtbaar. Men ziet op deze figuur ook de B_a-band in het vacuum UV en nog een vijfde absorptie, gemerkt C_b, die aan een overgang van het hoogste bezette, naar het tweede onbezette niveau wordt toegeschreven. Deze overgang is verboden voor centraalsymmetrisch moleculen, zoals naphtaline en anthraceen, doch geoorloofd in phenanthreen, zoals uit de intensiteiten ook blijkt.

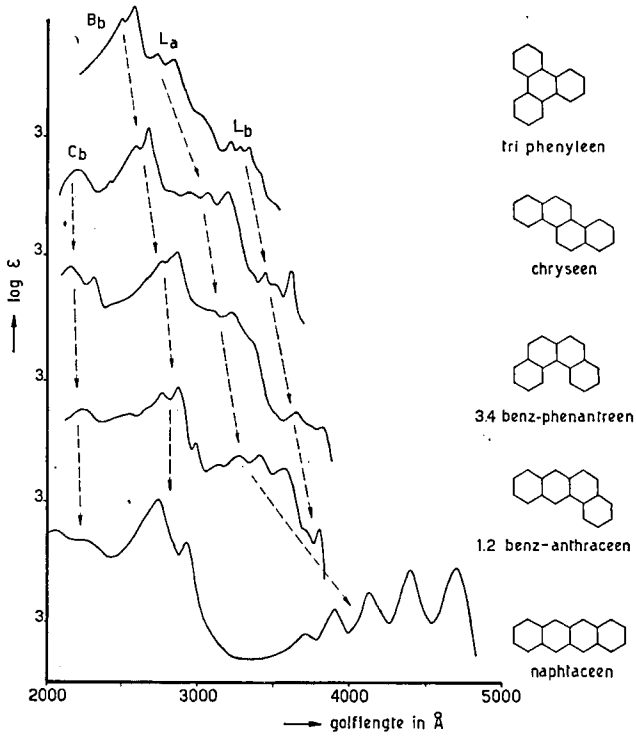


Fig. 3. Angulaire conjugatie bij aromaten met vier ringen [24].

Figuur 3 geeft de gevolgen van angulaire conjugatie weer bij systemen met vier ringen. Men kan de verschillende banden in hun verloop volgen en ziet dat de L_a-band het sterkst naar het rood verschuift, als het molecuul meer gestrekt wordt. In het algemeen geldt de regel, dat het spectrum meer ineenkrimpt naar de kant van de korte golflengten als het molecuul meer afgerond wordt. Men kan zich voorstellen, dat in de „ronde" moleculen de ontaarding nog niet zo volledig is opgeheven, zodat de vier frequenties dicht bij elkaar liggen.

De FE-methode voorspelt slechts het bestaan van deze vier frequenties, de afzonderlijke waarden ervan kunnen met behulp van de LCAO-methode (lineaire combinaties van atomaire golffuncties) benaderd worden. Men kan de bovenbedoelde FE-golffuncties namelijk ook uit lineaire combinaties van $2p_z$-banen van de C-atomen ontstaan denken.

De *peri-geconjugeerde* systemen [7]) leveren niet zulke duidelijke resultaten. Het netwerk van bindingen binnen de „cirkelomtrek" mag hier natuurlijk niet geheel buiten beschouwing blijven. Door *Scherr* [8]) is een model ontworpen waarbij de π-electronen zich in nauwe buizen langs de C–C-bindingen kunnen bewegen, waardoor bepaalde voorwaarden op „driesprongen" kunnen worden afgeleid. Zekere globale uitkomsten zijn hierdoor verkregen; van een gedetailleerde verklaring van spectra van deze verbindingen is echter nog geen sprake.

Een aparte klasse van aromaten vormen de *polyphenylen*, waarvan de eerste term het diphenyl, C_6H_5–C_6H_5 is.

Het diphenyl-spectrum is zeer eenvoudig. Het be-

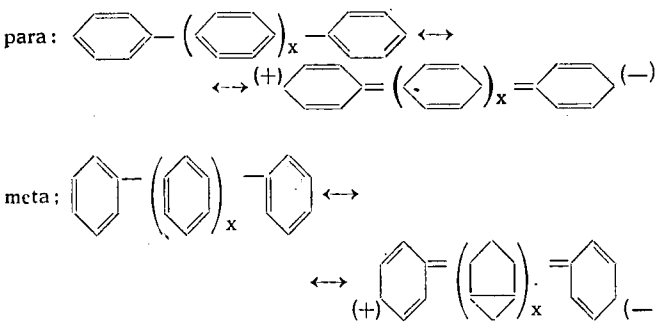
staat in hoofdzaak uit een band bij 2500 Å, met een ε van ongeveer 20 000, zonder enige fijnstructuur. Men beschouwt deze als een superpositie van de L_a- en de L_b-band [9]). Men kan o.a. aantonen, dat substituenten, die bij benzeen de L_b-band naar het rood doen verschuiven, in diphenyl een tweede band van lagere intensiteit aan de langgolvige zijde van de eerste zichtbaar maken, die dezelfde karakteristieke verschuivingen vertoont. De L_a-band van de benzeenkern is door de conjugatie van 2000 naar 2500 Å verschoven en bedekt de L_b-band.

De *para-polyphenylen* vertonen in overeenstemming hiermee een steeds verdergaande verschuiving van de absorptie naar het rood, onder toeneming van

Tabel I.
Absorptiespectra van polyphenylverbindingen volgens *A. Gillam* e.a. [10]).

Verbinding	λ_{max} in Å	ε_{max}	ε_{max} per benzeenring
Benzeen	2000	6 900	
diphenyl	2515	18 300	
para-terphenyl	2800	25 000	
quaterphenyl	3000	39 000	
quinquiphenyl	3100	62 800	
sexiphenyl	3175	>56 000	
Meta-terphenyl	2515	44 000	14 700
noviphenyl	2530	184 000	20 500
deciphenyl	2530	213 000	21 300
undeciphenyl	2530	215 000	19 500
duodeciphenyl	2530	233 000	19 400
quindeciphenyl	2540	309 000	20 600
sedeciphenyl	2550	320 000	20 000

de intensiteit (tabel I). De *metapolyphenylen* daarentegen, vertonen geen noemenswaardige verschuiving; slechts een regelmatig toenemende intensiteit. Het is alsof een aantal diphenyl-absorpties hier alleen maar gesommeerd wordt. Men kan dit vergelijken met de geringe verschuiving van de L_a-band bij angulaire conjugatie in kata-systemen. Een beschouwing van de mogelijke „grensstructuren" van de beide klassen van verbindingen maakt dit gedrag eveneens plausibel:



In het tweede geval zouden in alle tussenliggende benzeenkernen bindingen tussen twee niet-aangrenzende C-atomen moeten ontstaan, terwijl in het eerste geval de mesomerie zich zonder bezwaar door de hele keten kan voortplanten.

§ 4. Optische isolatie en sterische belemmering.

Wanneer twee dubbele bindingen door twee of meer enkelvoudige bindingen gescheiden zijn, bestaat er geen noemenswaardige wisselwerking tussen de π-electronen-systemen ter weerszijde van dit aliphatische verbindingsstuk. Het spectrum vertoont dan een sommatie van de absorpties van de beide geïsoleerde π-electronen-systemen (optische isolatie). Een voorbeeld hiervan leveren de spectra van de α-ω-diphenylalkanen, $C_6H_5\ (CH_2)_x\ C_6H_5$, waarvan de spectra bijna identiek zijn met dat van tolueen, behalve voor de waarde x = 0, wanneer de verbinding overgaat in diphenyl met een totaal ander spectrum.

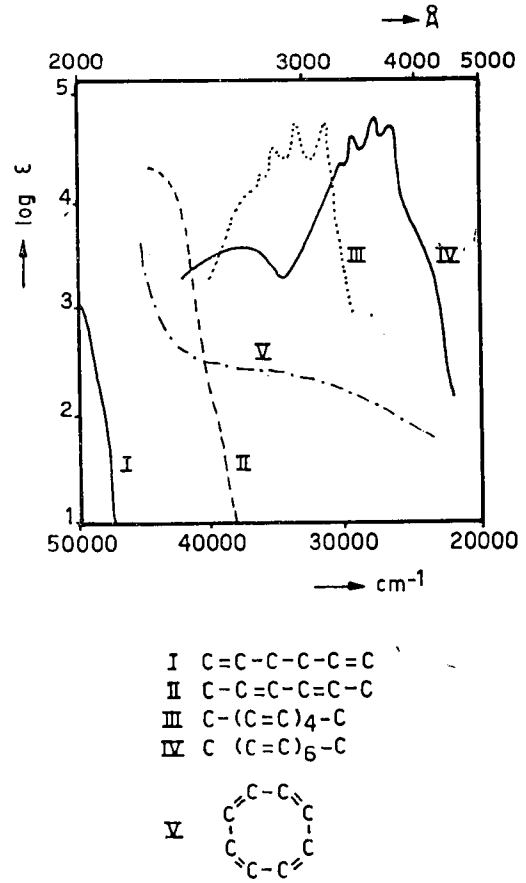


Fig. 4. U.V.-spectra van enkele lineaire polyenen [25]) en van cyclo-octa-tetraëen [26]).

In figuur 4 ziet men het verschil tussen 1,5 en 2,4-hexa-diëen met resp. twee geïsoleerde en twee geconjugeerde dubbele banden. Tevens zijn hier vergeleken de spectra van cyclo-octatetraeen en 2,4,6,8-decatetraeen, beide met vier geconjugeerde dubbele banden. Men ziet, dat van de absorptie bij lange golflengte van de laatste verbinding, λ_{max} = 3000 Å, ε = 60 000 slechts een zeer vlak plateau overblijft met een ε = 250 in het spectrum van de cyclische verbinding. Het cyclo-octatetraeen-molecuul is namelijk niet vlak, de dubbele banden zijn daardoor ten dele geïsoleerd.

Een dergelijke onvolledige interactie van π-electronen van verschillende dubbele banden kan ook optreden tengevolge van sterische belemmering. Een voorbeeld hiervan wordt geleverd door de substitutie-producten van diphenyl (zie figuur 12). Substitutie van methyl-groepen op de meta- en para-plaatsen geeft in het spectrum geen noemenswaardige afwijkingen van het ongesubstitueerde product. De aanwezigheid van een, twee of vier methylgroepen op de ortho-plaatsen daarentegen, geeft een geleidelijke overgang te zien naar het spectrum van een methylbenzeen. De ortho-methylgroepen dringen de beide benzeenkernen steeds sterker uit hun coplanaire stand. De intense diphenyl-absorptie bij 2500 Å wordt steeds verder teruggedron-

gen naar kortere golflengte, waardoor de „verborgen absorptie" te voorschijn komt, zodat het spectrum op dat van de benzeenderivaten begint te gelijken.

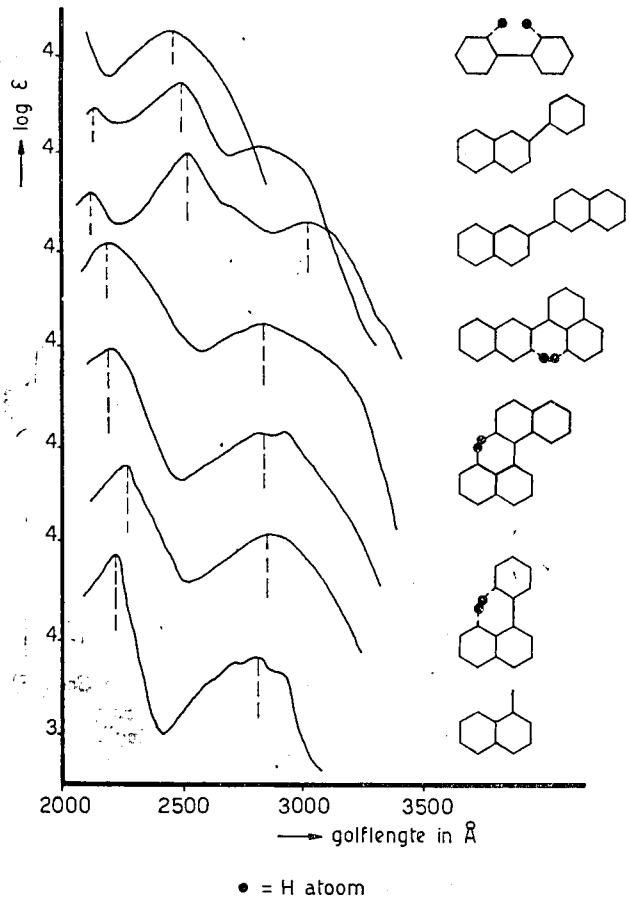


Fig. 5. Sterische belemmering door H-atomen bij naphtaleenderivaten [24]). (De elkaar storende H-atomen zijn door zwarte stippen aangegeven).

Sterische belemmering door H-atomen vertonen de naphtalinederivaten in figuur 5. De storende H-atomen zijn door zwarte stippen aangegeven. In de onderste vier verbindingen zouden in de coplanaire stand deze atomen elkaar voor een aanzienlijk deel moeten doordringen. De beide aromatische helften wijken blijkbaar zover af van deze stand, dat het spectrum zeer veel blijft gelijken op dat van bijv. methylnaphtaline. Bij de bovenste drie verbindingen (waaronder ter vergelijking diphenyl) is de afstand van de bedoelde H-atomen ongeveer gelijk aan de lengte van een C—C-binding. De van der Waalsstralen doordringen elkaar dan nog voor een deel. Men ziet in deze verbindingen de typische diphenylabsorptie bij 2500 Å gesuperponeerd op het naphtalinespectrum. Hier treedt dus blijkbaar wel interactie op tussen de beide delen. De ongestoorde diphenylmoleculen in de damp zijn tengevolge van bovengenoemde kleine storing niet volmaakt vlak [11]). Dit zou de reden zijn, dat het diphenylspectrum practisch geen fijnstructuur vertoont.

§ 5. Verzadigde zijketens.

Door verzadigde zijketens worden slechts kleine storingen in het π-electronensysteem veroorzaakt. De spectra van de mono-n-alkylbenzenen, C_6H_5, C_nH_{2n+1}, voor n = 1, 2, 3, 4, 6, 12, 14, 16. 18, zijn voor wat de L_b-band betreft bijna identiek. Bij vertakte ketens, waarbij dus meer CH_3-groepen dicht bij de benzeenkern staan treedt een kleine verschuiving naar de korte golflengte op t.a.v. de normale ketens; (vermindering van hyperconjugatie). Het sterkst is deze bij het tertiaire butylderivaat.

De intensiteit van de L_b-band, die in benzeen verboden was, doch nu geoorloofd is, is slechts weinig hoger dan bij benzeen. Hieruit kan geconcludeerd worden, dat de zijketen slechts een geringe storing in de 6-tallige symmetrie van het π-electronen-systeem teweeg brengt.

Bij substitutie van 2 of 3 methylgroepen in benzeen treedt een verschuiving van de L_b-band naar het rood op in overeenstemming met de theorie. De intensiteit neemt weinig toe, behalve voor p-xyleen, waar de ε verdubbeld is. De pijlen in figuur 6 geven de plaats van de zuivere electronenovergang (0—0 band). Dit zal in de volgende paragraaf gerechtvaardigd worden.

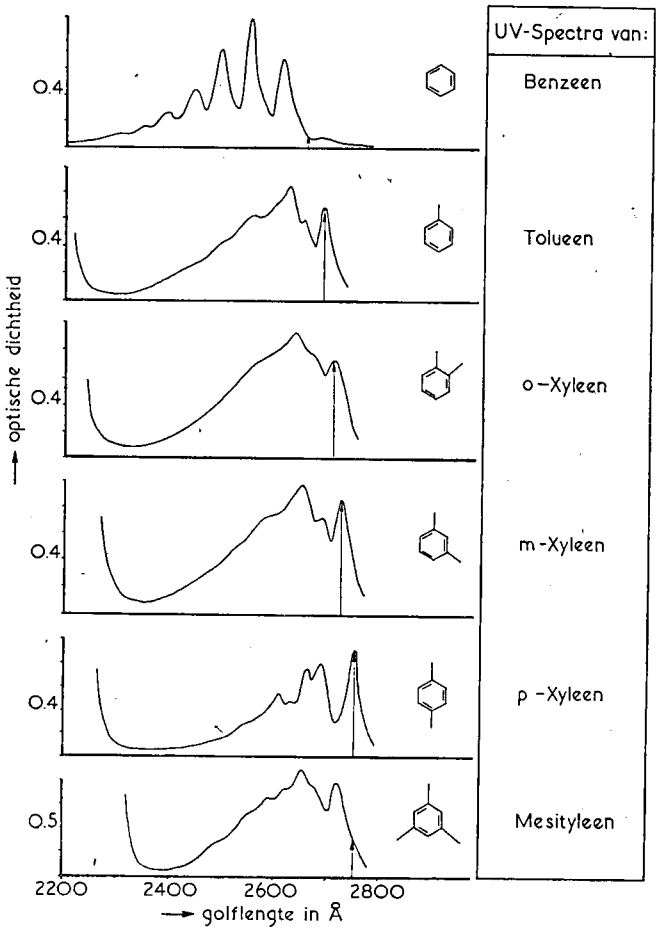


Fig. 6. U.V.-spectra van enkele methylderivaten van benzeen [26]). (De pijlen geven de plaats van de 0—0-band aan). Concentraties: p-xyleen 0.17 g/l de overige verbindingen ca. 0.4 g/l.

§ 6. Vibratie-structuur van de electronenbanden.

De meeste absorptiebanden in het UV vertonen een reeks van maxima en minima, die aan molecuul*vibraties* kunnen worden toegeschreven, welke bij de electronenovergang worden aangeslagen. Bij deze overgang wordt de afstand tussen de C-atomen meestal groter (omdat één der π-electronen „anti-bonding" wordt). Het is dus begrijpelijk, dat speciaal skelettrillingen worden aangeslagen. Bij benzeen is tengevolge van de hoge symmetrie de vibratiestructuur zeer eenvoudig en doorzichtig. Bij moleculen van lagere

symmetrie treden veel meer vibraties in de aangeslagen toestand op, benevens allerlei veelvouden en combinaties daarvan en er ontstaat een ingewikkeld patroon. Een analyse van deze vibratiestructuur is slechts mogelijk in het dampspectrum. In het vloeistof-spectrum zijn de lijnen door de sterke intermoleculaire wisselwerkingen te veel vervaagd.

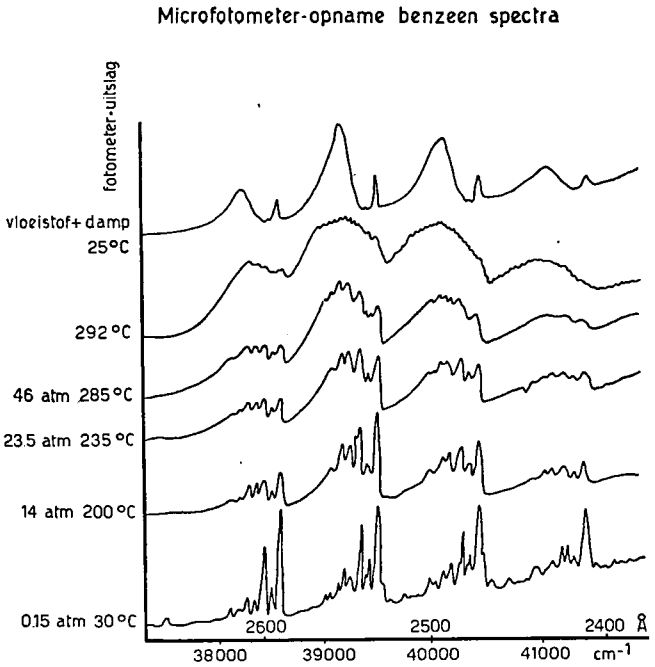


Fig. 7. Vergelijking tussen damp- en vloeistofspectrum van benzeen volgens *Sambursky* e.a. [12]).

Figuur 7 geeft naast elkaar de spectra van vloeibaar benzeen en benzeendamp bij verschillende temperaturen en drukken [12]), tot boven het kritische punt. Men ziet, dat bij verhoging van temperatuur en druk, het dampspectrum, onder verlies van details en verschuiving naar het rood, naar het vloeistofspectrum toe groeit. In algemene lijn is dit zeer begrijpelijk, in details echter nog niet geheel verklaarbaar [12]).

De dampspectra van tolueen [13]), ortho, meta- en paraxyleen [14]) [15]) en mesityleen [16]) hebben een analyse van de vibratie-structuur van de L_b-band mogelijk gemaakt. De *symmetrie* van het molecuul is in deze van groot belang. Bij de *geoorloofde* electronenovergangen mogen namelijk alleen totaal-symmetrische trillingen aangeslagen worden (die dus het totale symmetriekarakter van de bovenste toestand niet meer wijzigen). Naarmate de symmetrie van het molecuul lager is, zijn er meer totaal symmetrische trillingen en wordt de vibratiestructuur gecompliceerder. Tabel II geeft hierin een inzicht. In asymmetrische moleculen mogen tenslotte alle vibraties aangeslagen worden.

Wanneer de electronenovergang *verboden* is, zoals bij benzeen en mesityleen (met resp. 6- en 3-tallige symmetrie) het geval is, dan is er één vibratiequant van een zeer bepaald symmetrie-karakter nodig, om het verbod op te heffen (0-1 overgang). Daarop mogen dan weer reeksen totaal-symmetrische trillingen gesuperponeerd worden.

In de vloeistofspectra van figuur 6 zijn de voornaamste eigenaardigheden van de dampspectra nog wel te herkennen. Men ziet de hoge piek aan de rode zijde van de band, die bij de geoorloofde overgangen de 0—0-overgang, bij de verboden overgangen 0—1 voorstelt. De hoogste piek ontstaat, door op deze 0—0- of 0—1-overgang nog één quant van de pulsatie-trilling van de ring („breathing") te superponeren. De tweede piek van deze reeks is meestal nog juist te herkennen. (Dit is de vibratie die in het benzeenspectrum alléén optreedt). Deze trilling is blijkbaar het sterkst gekoppeld met de electronen-beweging. De frequenties ervan vindt men in kolom 8 van tabel II.

Tabel II.

Vibratie-fijnstructuur in de L_b-band van benzeen en enkele methyl-derivaten [13]) [14]) [15]) [16]).

Verbinding	Symmetrie-klasse	Totaal aantal vibraties	Aantal totaal-symmetrische vibraties	Aantal vibraties, die in het spectrum zijn waargenomen	Vibraties die in het spectrum optreden volgens de nummering van *Wilson*	Vibratie in 0-1 band bij verboden overgangen	Frequentie v.d. „breathing" frequentie in aangeslagen toestand in cm⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8
Benzeen	D_{6h}	30	2	2	1,2,	6	923
Tolueen	C_{2v}	39	13	6	1, 6a,12,18a,9a,7a	—	932
o-Xyleen	C_{2v}	48	16	4	1, 6a, 9a,7a	—	939
m-Xyleen	C_{2v}	48	16	4	1, 6a,12 20a	—	965
p-Xyleen	D_{2h}	48	8	3	1, 6a, 7a	—	775
Mesityleen	D_{3h}	57	6	3	1, 12 13	6	968

Omschrijving van de vibraties volgens *Pitzer* en *Scott* [27]).

Vibratie no. 1 = „breathing" van de ring.
2 = symm. CH „stretching".
6a, 12 = ringvibraties.
18a, 9a = CH „bending".
7a, 20a, 13 = C—CH_3 „stretching".

Men ziet ook, dat het spectrum van de weinig symmetrische moleculen zoals tolueen en ortho-xyleen minder details vertoont, dan dat van sterk symmetrische, zoals benzeen en para-xyleen. De pijlen geven de plaats van de 0—0-overgangen aan. De frequentie van het *maximum* van de band is dus vrijwel nooit de frequentie van de zuivere electronenovergang. Deze ligt steeds aan de rode zijde. Nog verder naar het rood komen nog 1—0-overgangen voor, die in vibrerende onderste toestanden hun oorsprong vinden. In het geval van geoorloofde electronen-overgangen kunnen deze echter geen maxima meer vormen bij kamertemperatuur.

De *intensiteits*verdeling over de vibratie-toestanden in de bovenste toestand (0—v-overgangen) hangt af van de veranderingen in de kernafstanden tijdens de electronensprong (Franck-Condon-principe); de intensiteitsverdeling over de vibraties in de onderste toestand (v—0-overgangen) wordt door de temperatuur bepaald (wet van *Boltzmann*). Bij lagere temperatuur ziet men de v—0-overgangen wegvallen. De vibratiestructuur wordt dan tevens veel scherper [11]), o.a. door vermindering van de deformaties door thermische botsingen.

§ 7. Hetero-atomen.

De aanwezigheid van hetero-atomen (O, N, S) in aromatische ringen geeft in het algemeen een verhoging van de ε te zien en een kleine verschuiving van het maximum; daarnaast treden aan de zijde van de lange golflengten meestal nieuwe zwakkere absorpties op, die worden toegeschreven aan overgangen van één der electronen van het vrije electronenpaar uit een z.g. n-baan („non-bonding") naar een π-baan

(n—π-overgangen). Hierdoor verschuift het begin van de absorptie naar het rood (De *auxochromen* in de kleurstof-theorie).

Wanneer het vrije electronenpaar door polaire oplosmiddelen gebonden wordt, vermindert de n—π-overgang snel in intensiteit.

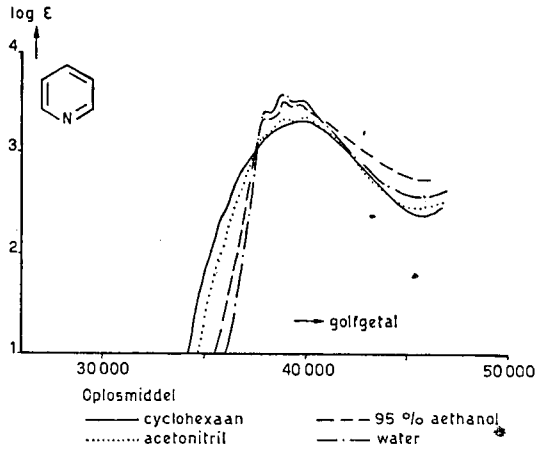


Fig. 8. Invloed van polaire oplosmiddelen op het pyridinespectrum volgens *Halverson* [17]).

Figuur 8 vertoont dit voor pyridine in verschillende oplosmiddelen [17]).

Bij verbindingen die geen vrij electronenpaar bezitten, laat de invloed van het oplosmiddel op de absorptie zich voor een belangrijk deel verklaren door de brekingsindex [28]) [29]).

Vormt bij pyridine de n—π-absorptie slechts een onbeduidende uitstulping, bij de diazines [17]), zesringen met twee N-atomen, vormen deze n—π-overgangen duidelijke sterke banden. De veranderingen door fixatie van het vrije electronenpaar zijn hier dan ook aanzienlijk. Figuur 9 toont dit voor p-diazine (pyrazine) bij verschillende concentraties van H_2SO_4. De veranderingen zijn enigszins onoverzichtelijk. Men

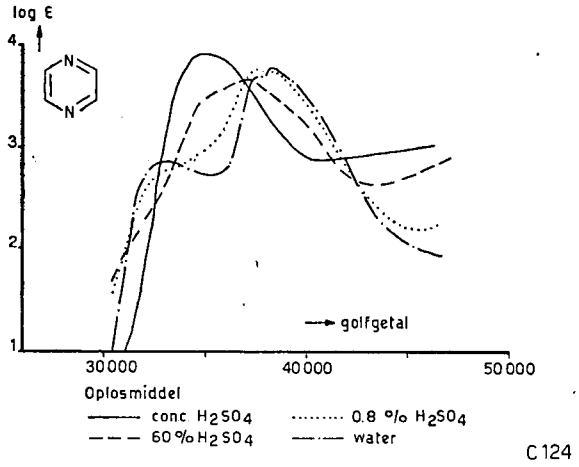


Fig. 9. Invloed van de pH op het spectrum van 1,4-diazine volgens *Halverson* [17]).

moet aannemen, dat de n—π-band bij 33 000 cm^{-1} met toenemende zuurconcentratie verdwijnt, terwijl de π—π-band (L_b) bij 38 000 cm^{-1} naar het rood verschuift, door de formele lading op de N-atomen.

De banden bij lange golflengte vertonen in de dampspectra van de diazines nog verschillende eigenaardigheden, die voor hun n—π-karakter pleiten. Een intense 0—0-band wijst op een geoorloofde overgang; korte reeksen vibratiebanden wijzen op kleine veranderingen in de kernafstanden (alleen de „non-bonding"-electronen zijn bij de overgang betrokken); de scherpte van de banden pleit voor een overgangsmoment loodrecht op het vlak van de zesring (//-type rotatiebanden).

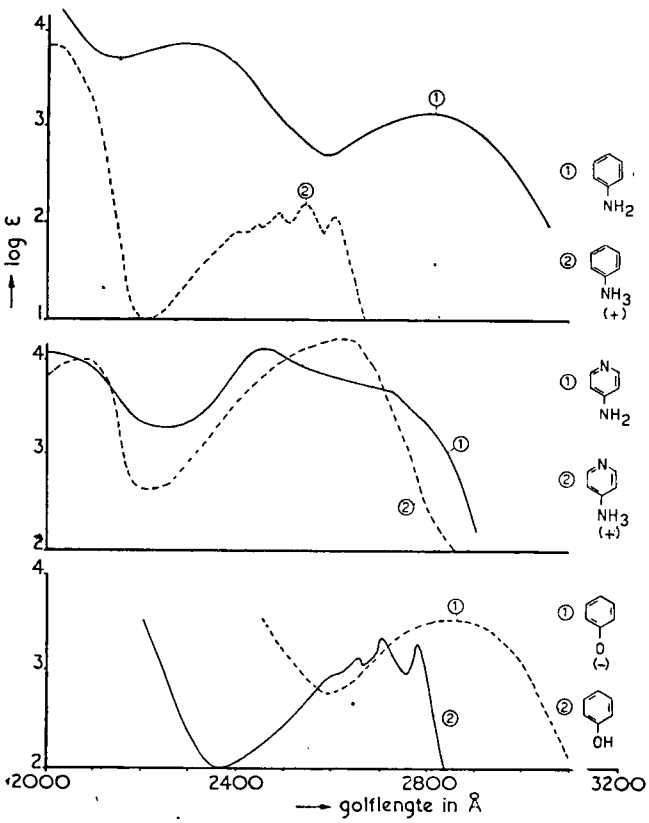


Fig. 10. U.V.-spectra van aniline en 4-amino-pyridine in neutraal en zuur milieu (0.1 N HCl) en van phenol in neutraal en basisch milieu (0.1 N NaOH).

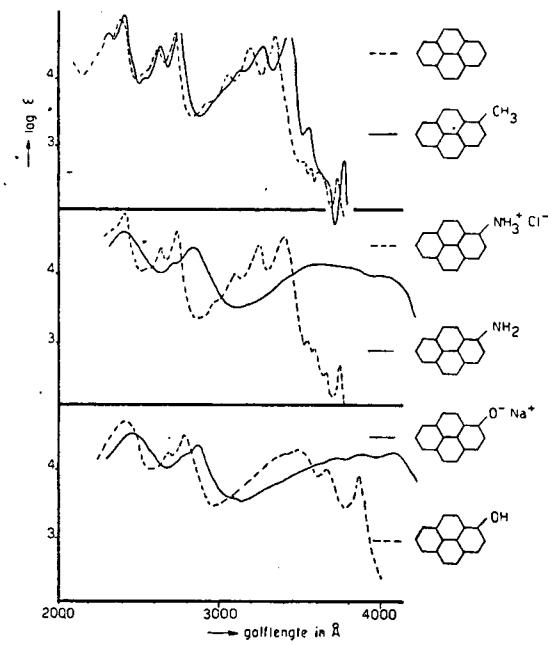
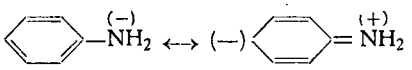


Fig. 11. U.V.-spectra van 3-amino- en 3-hydroxy-pyreen in neutraal en resp. zuur (2 N HCl) en basisch milieu (0.5 N NaOH). Ter vergelijking zijn de spectra van pyreen en 3-methylpyreen bijgevoegd [24]).

Wanneer de hetero-atomen in de *zijketen* voorkomen, zoals bij aniline het geval is, geeft de interactie van het vrije electronenpaar met de π-electronen in de ring nog ingrijpender wijzigingen in het spectrum te zien (figuur 10). Men kan die interactie het gemakkelijkst symboliseren door de grensstructuren:



Bij de zoutvorming wordt het vrije electronenpaar door het proton gebonden en het spectrum valt terug op dat van tolueen. Bij phenol wordt juist bij de zoutvorming een electronenpaar (aan de zuurstof) vrijgemaakt. Vandaar dat de spectra van phenol en van het aniliniumion op dat van tolueen gelijken, terwijl dat van het phenolaation op het anilinespectrum gelijkt. Bij 4-amino-pyridine doen zich soortgelijke veranderingen voor, evenals bij analoge verbindingen van hogere aromaten, zoals figuur 11 voor pyreenderivaten toont.

§ 8. Metingen met gepolariseerde straling.

De intensiteit van een absorptie is afhankelijk van de matrixelementen van het dipoolmoment (overgangsmomenten):

$$\int \psi_m^* \, M_x \, \psi_n \, d\tau$$
$$\int \psi_m^* \, M_y \, \psi_n \, d\tau$$
$$\int \psi_m^* \, M_z \, \psi_n \, d\tau$$

waarin M_x, M_y en M_z de drie componenten van het dipoolmoment zijn. Voor het geval van ongeoriënteerde moleculen (gas, vloeistof) treedt absorptie op, wanneer tenminste één van deze grootheden niet nul is.

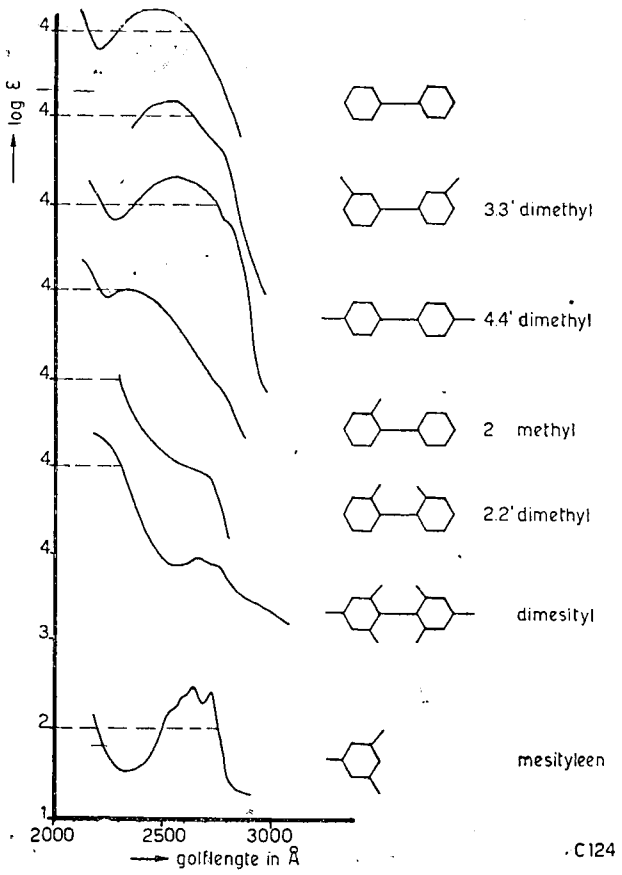


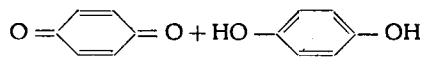
Fig. 12. Sterische belemmering bij diphenyl-derivaten [24] [25].

Om het al of niet nul zijn van elk afzonderlijk te kunnen nagaan, moeten de richting van de electrische vector van de straling en de oriëntatie van de moleculen vastgelegd zijn. Het eerste bereikt men, door de straling te polariseren. Het tweede kan slechts bereikt worden, als men kristallen ter beschikking heeft, waarin *alle* moleculen ten naaste bij evenwijdige aan een bepaalde richting, of aan een bepaald vlak zijn gericht.

Zo bleek, dat de N=O-absorptie bij 7600 Å van 1,2-nitroso-nitrobenzeen [18], die aan een n–π-overgang van de nitrosogroep wordt toegeschreven, het sterkst is, als de electrische vector loodrecht op het vlak van de zesring staat, terwijl de π–π-absorptie (L_b band) bij 3500 Å dan juist het zwakst is. In het eerste geval ontstaat namelijk een knoopvlak in het vlak van de zesring, in het tweede geval knoopvlakken loodrecht op dat vlak.

Metingen aan de L_b-band van naphtaline [19] (de absorptie nabij 3000 Å) gaven te zien, dat voor invallend licht loodrecht op het molecuulvlak, de absorptie het zwakst is bij polarisatie in de lengterichting van het molecuul. Hieruit kan geconcludeerd worden, mede in verband met waarnemingen aan het dampspectrum, dat deze overgang verboden is ($'A_g$—$'A_g$) en mogelijk gemaakt wordt door een infra-rood-actieve vibratie van 476 cm^{-1}. Er bestaat hierover echter nog verschil van mening [20] [23] [30]

Metingen aan „chinhydron" [21]



toonden aan, dat het overgangsmoment van de absorptie bij 4900–5500 Å, die de intense kleur van de molecuulverbinding veroorzaakt, loodrecht op het vlak van de zesringen staat („charge-transfer").

§ 9. Samenvatting.

Men kan de nabije UV-spectra van de hierboven behandelde verbindingen, ingewikkelde systemen dus, met vele tientallen electronen, toch nog volgens betrekkelijk eenvoudige principes verklaren. De π-electronen bevinden zich in moleculaire „banen" (orbitals), die het gehele onverzadigde gedeelte van het molecuul omvatten, (rekening houdende met optische isolatie en sterische belemmering). Absorpties komen tot stand doordat één π-electron uit het bovenste bezette naar het laagste onbezette niveau overgaat (of, in mindere mate, naar een der hogere onbezette niveaux). Bij de polyenen, waarbij de beide niveaux enkelvoudig zijn, geeft dit aanleiding tot één absorptieband, bij de aromaten, waarbij in het algemeen beide niveaux gesplitst zijn, tot vier absorptiebanden. (Singulet-triplet-overgangen buiten beschouwing gelaten). Met behulp van de FE- of de LCAO-benadering kan de ligging en de intensiteit van deze banden enigermate voorspeld worden.

Verzadigde zijketens brengen slechts kleine verschuivingen in het spectrum teweeg. De vibraties van het molecuul geven aan iedere band een zekere fijnstructuur, waarvan de vorm door symmetrie, temperatuur en verandering in kernafstanden bepaald wordt. De zuivere electronenovergang (0–0-band) ligt bijna altijd aan de rode zijde van het maximum.

De aanwezigheid van hetero-atomen geeft, behalve een zekere verschuiving en intensiteitsverhoging van de banden van de overeenkomstige koolwaterstof, nog bepaalde bijkomstige absorpties, tengevolge van n-π-

overgangen van de niet-gebonden electronen, welke absorpties gemakkelijk door uitwendige invloeden (oplosmiddel, pH) beïnvloed worden.

Discussies:

Dr. *B. M. Wepster* merkt op:

Zoals reeds door Drs. *Groenewege* opgemerkt werd, levert het ultra-violette absorptiespectrum een in vele gevallen geschikt middel om bij geconjugeerde systemen afwijkingen van planaire bouw te constateren. Dit geldt bijvoorbeeld ook voor derivaten van nitrobenzeen en dimethylaniline; bij aanwezigheid van een of meer substituenten van voldoende omvang in ortho-positie vermindert de intensiteit van bepaalde absorptiebanden, en zulks te meer naarmate de afwijking van coplanariteit groter is. Teneinde na te gaan op welke wijze dit spectrale effect gecorreleerd is met veranderingen in andere eigenschappen, zijn enkele reeksen van bovenbedoelde verbindingen met sterk variërende omvang van de „storende" substituent onderzocht wat betreft ultra-violet spectrum, moleculaire refractie, basiciteit en reactiesnelheid. Het is niet mogelijk de gegevens en de conclusies op deze plaats enigermate volledig weer te geven, hiervoor kan naar komende publicaties in het Recueil verwezen worden. Volstaan zij met te vermelden, dat de resultaten verkregen met de verschillende criteria verrassend fraai parallel lopen; bij passende combinatie zijn zelfs lineaire relaties aan te wijzen. Afwijking van een lineaire relatie doet zich bijvoorbeeld voor bij vergelijking van de spectra van 2(6)-gesubstitueerde nitrobenzenen met die van de overeenkomstig gesubstitueerde *para*-nitroanilinen; hier wordt een kromme gevonden met een verloop, dat op theoretische gronden begrijpelijk is.

In aansluiting op hetgeen over het spectrum van hydrindeen gezegd is, valt te vermelden dat het *s*-hydrindaceen bij 287 mμ zelfs een moleculaire extinctiecoëfficient 4200 bereikt.

Dr. *W. Brackmann* merkt op:

Bij de discussie van de invloed van het oplosmiddel op het absorptiespectrum van de opgeloste stof dient men rekening te houden met de mogelijkheid van zgn. charge-transfer-wisselwerking. Hierbij verhouden zich twee moleculen ten opzichte van elkaar als electronen-acceptor (A) en -donor (D), zonder dat het echter komt tot de overdracht van een gehele elementaire lading tussen beide groepen (een reductie-oxydatie reactie dus). De toestand van twee moleculen in een dergelijk charge-transfer-complex kan golfmechanisch worden beschreven als

$$(A)\ (D) \leftrightarrow A^- - D^+$$

De beide configuraties worden aangeduid als „no-bond"- resp. „bond"-configuratie. In de grondtoestand is de bijdrage van de bond-configuratie gering (enige percenten), maar in de aangeslagen toestand is deze configuratie van overwegend belang.

Deze charge-transfer-interactie geeft aanleiding tot absorptiebanden, welke in het spectrum van de zuivere componenten niet voorkomen. Als gevolg van het grote verschil in dipoolmoment tussen grond- en aangeslagen toestand hebben deze banden gewoonlijk een grote intensiteit. De zuivere charge-transfer bijdrage tot de bindingsenergie is (in de grondtoestand) gewoonlijk zeer gering, zodat de gevormde complexen van A en D zeer instabiel zijn, indien geen van der Waals- of dipoolkrachten de binding verstevigen.

Dr. *G. J. Hoijtink* merkt op:

Ik zou een suggestie willen doen naar aanleiding van het door Dr. *Wepster* gevonden lineaire verband tussen de moleculaire refractie en de extinctie van het eerste absorptie-maximum van p-amino-nitrobenzeen. Daar $\int \varepsilon d\nu$ evenredig is met $|P|^2$ en de mol. refr. M.R. recht evenredig is met de polariseerbaarheid α, waarbij, wanneer we in eerste benadering afzien van de bijdrage van hoger aangeslagen toestanden tot de polariseerbaarheid, we voor M.R. eveneens mogen stellen: M.R. evenredig $|P|^2$. Bij benadering kan men dus een lineair verband verwachten.

De verwaarlozing van hoger aangeslagen toestanden zal natuurlijk een steeds grotere fout geven, waardoor de oscillatorensterkte van de eerste absorptieband tengevolge van het invoeren van hinderende groepen kleiner wordt, daar in het algemeen de andere absorptiebanden weinig of geen invloed van deze substitutie ondervinden. Bovendien heeft, naar ik meen, Dr. *Wepster* niet de f in de vorm van $\int \varepsilon d\nu$ uitgezet tegen M.R. doch de extinctie van het maximum. Is dit laatste waar, dan is feitelijk vergelijken niet meer geoorloofd. Wanneer nl. door het invoeren van substituenten het systeem gaat afwijken van de planaire structuur ziet men in het algemeen een verlaging van de maximale extinctie van de „conjugatieve" band gepaard gaan met een toeneming van de breedte. De $\int \varepsilon d\nu$ zal daardoor veel minder sterk afnemen dan de extinctiewaarde in het maximum van de band.

Dr. *H. Kloosterziel* merkt op:

Dr. *Wepster* heeft de vraag gesteld: Wat zijn de kwantitatieve gevolgen als men in een mesomeer systeem de coplanariteit in toenemende mate gaat belemmeren?

Men kan echter ook een andere vraag stellen, nl. wat gebeurt er bij gelijkgehouden sterische belemmering der coplanariteit als men de mesomerie gaat veranderen? In dit laatste geval nemen de U.V.-spectra een aparte positie in (ongepubliceerd werk), in zoverre dat de regel geldt: hoe sterker de mesomerie, hoe minder de constante belemmering der coplanariteit in het spectrum (zowel wat ε als λ max. betreft) tot uiting komt. Dit resultaat is zowel met de V.B.-als met de M.O.-methode in te zien.

1) *Braude, E. A.*, Anal. Rep. **42**, 105 (1945).
2) *Korte, F.*, Angew. Chem. **63**, 370 (1951).
3) *Kuhn, H.*, Helv. Chim. Acta **31**, 1441 (1948); **32**, 2247 (1949); **34**, 1308, 2371 (1951); Chimia **4**, 203 (1950); Z. Elektrochemie **53**, 165 (1949); **55**, 220 (1951); J. Chem. Phys. **16**, 840 (1948).
4) *Bayliss, N. S.*, J. Chem. Phys. **16**, 287 (1948); Quart. Revs. **6**, 319 (1952).
5) Zie ook *Jaffé, H. H.*, J. Chem. Phys. **21**, 1287 (1953).
6) *Platt, J. R.*, J. Chem. Phys. **17**, 484 (1949) (zie ook ib. 470 en 481); J. Opt. Soc. Am. **43**, 252 (1953).
7) *Platt, J. R.*, J. Chem. Phys. **18**, 1168 (1950).
8) *Scherr, C. W.*, J. Chem. Phys., **21**, 1565 (1953) (zie ook ib. 1582, 1597).
9) *Wenzel, A.*, J. Chem. Phys. **21**, 403 (1953).
10) *Gillam, A., Stern, E. S., Jones, E. R. H.*, An introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry. *E. Arnold*, London (1954), pag. 211.
11) *Clar, E.*, Spectrochim. Acta **4**, 116 (1950).
12) *Sambursky, S., Halperin, A., Henig, H.*, J. Chem. Phys. **21**, 2041 (1953).
13) *Ginsburg, H., Robertson, W. W.*, J. Chem. Phys. **14**, 511 (1946).
14) *Cooper, C. D., Sastri, M. L. N.*, J. Chem. Phys. **20**, 607 (1952).
15) *Cooper, C. D., Sponer, H.*, J. Chem. Phys. **20**, 1248 (1952).
16) *Sponer, H., Stallcup, M. J.*, Volume Commémoratif de Victor Henri (Liège 1948), pag. 222.
17) *Halverson, F., Hirt, R. C.*, J. Chem. Phys. **19**, 711 (1951).
18) *Nakamoto, K., Suzuki, K.*, J. Chem. Phys. **20**, 1971 (1952).
19) *Craig, D. P., Lyons, L. E.*, J. Chem. Phys. **20**, 1499 (1952).
20) Zie o.a. *Schnepp, O., Mc. Clure, H.* J. Chem. Phys. **20**, 1375 (1952); ib. **21**, 376, 1296 (1953).
21) *Nakamoto, K.*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1739 (1952).
22) *Pickett, L., Muntz, M., Mc. Pherson, E. M.*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4862 (1951).
23) *Coulson, C. A.*, Proc. Phys. Soc. **60**, 257 (1948).
24) *Friedel, R. A., Orchin, M.*, U.V. Spectra of Aromatic Compounds, Wiley, New York 1951.
25) *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, I, 3.
26) *American Petroleum Institute*, Research Project 44, Catalog of U.V. Spectral Data.
27) *Pitzer, K. S., Scott, D. W.*, J. Am. Chem. Soc. **65**, 814 (1943).
28) *Schuyer, J.*, Rec. trav. chim. **72**, 933 (1953). Diss. Leiden (1952).
29) *Bayliss, N. S.*, Australian J. Chem. **6**, 257 (1953).
30) Zie vooral ook: *Mc. Clure, D. S.*, J. Chem. Phys. **22**, 1668 (1954).

Slotwoord

door J. A. A. Ketelaar

Laboratorium voor Algemene en Anorganische Chemie der Universiteit van Amsterdam.

Slechts bij de eenvoudigste moleculen blijkt het mogelijk het spectrum werkelijk te berekenen, waarbij echter het spectrum van het molecule H_2^+, waarover exacte berekeningen mogelijk zijn, grotendeels onbekend is.

De principes, waarop het absorptiespectrum berust, zijn echter goed bekend, maar de interpretatie van het waargenomen spectrum blijft moeilijk en vaak onzeker. De moeilijkheden bij de verklaring van de spectra vertonen een zekere overeenkomst met de bezwaren, die zich voordoen bij de uitleg van het verloop van de chemische reacties. In beide gevallen speelt een zeldzaam voorkomende, voor het rechtstreekse experimentele onderzoek nog nauwelijks toegankelijke, toestand van hoge energie, de boventoestand bij de lichtabsorptie; resp. de geactiveerde toestand bij de chemische reactie, een belangrijke rol.

De interpretatie van de spectra is daarbij eenvoudiger, omdat de boventoestand een toestand is van hetzelfde systeem van kernen en electronen, die wordt bereikt onder de invloed van een „eenvoudig" agens als de electrische polarisatie door het invallende licht. Bij de chemische reactie echter wordt de geactiveerde toestand bereikt door de botsing van gelijksoortige of ongelijksoortige moleculen en vaak omvat de geactiveerde toestand twee deeltjes.

Het verband tussen beide groepen van verschijnselen vormt het terrein van de photochemie, waartoe ook de hier besproken doving van fluorescentie (*A. Dammers-de Klerk*) behoort, met het practische verschil, dat bij het eerstgenoemde terrein meer de aandacht valt op de materiële omzettingen, die plaats vinden, en bij de uitdoving daarentegen vooral de lichtopbrengst wordt beschouwd.

Op de beide genoemde terreinen is het moeilijk uit de goed bekende grondtoestand de constitutie van de aangeslagen toestand af te leiden.

Wat de ruimtelijke structuur betreft, geeft het *Franck-Condon*-principe op dit punt niet meer dan een eerste aanwijzing. Uit het onderzoek van het spectrum van aethyn (*J. van Dranen* en *H. Gerding*) blijkt wel hoe zeer deze structuur in grond- en boventoestand kan verschillen.

In dit verband is het van belang te wijzen op de interessante onderzoekingen van *Porter* [1]). Door toepassing van de flits-photolyse is het mogelijk weliswaar gedurende zeer korte tijd een aanzienlijke fractie van de moleculen in de aangeslagen toestand te brengen, zodat het mogelijk is door een tweede flitslicht een absorptiespectrum te verkrijgen, nu uitgaande van de aangeslagen toestand van het normale absorptiespectrum.

Van recente datum zijn overeenkomstige proeven, waarbij door normale belichting van de oplossing van een absorberende stof, die bij lage temperatuur in glasachtige toestand is gebracht, ook een aanmerkelijke fractie in de aangeslagen toestand wordt gebracht [2]).

Zelfs is het gelukt hetzelfde te bereiken bij kamertemperatuur door bestraling van oplossingen van N,N'-tetramethylphenyleendiamine en van phenyleendiamine in perspex (methylmethacrylaat) films [3]).

De invloed van het oplosmiddel, zowel voor wat betreft de gebruikelijke geringe verschuivingen naar rood of naar violet als de veel ingrijpender wijzigingen, die optreden bij de vorming van complexen, bijv. van het donor-acceptor type (complexresonantie, *Brackman*), is ook weer mede in overwegende mate een vraag naar de wisselwerking in de aangeslagen toestand.

Ligt in bovenstaande overwegingen over de aangeslagen toestand reeds voldoende rechtvaardiging opgesloten voor het belang van de interpretatie van de electronenspectra voor de scheikunde, het verband tussen spectrum en constitutie van het molecule in de grondtoestand is evenzeer voor de scheikunde van belang. Dit laatste wordt treffend geïllustreerd door de voorbeelden over het verband tussen spectrum en structuur, besproken in het artikel van *M. P. Groenewege*.

Bij alle beschouwingen in de quantumtheorie zijn de resultaten met betrekking tot de energie (verschillen) in een hogere benadering juist dan de gegevens verkregen over de ladingsverdeling. Zo is het ook bij de electronenspectra gemakkelijker een interpretatie te geven van de frequenties van de waargenomen banden dan van de intensiteit, daar de laatste samenhangt met de wijziging in de ladingsverdeling bij de overgang, de eerste met de energiesprong.

Dit geldt niet alleen voor de theoretische interpretatie, maar ook voor de experimentele gegevens. Door de overlapping van de banden is het zeer bezwaarlijk betrouwbare gegevens te verkrijgen, niet slechts over de maximale extinctiecoëfficiënt $\varepsilon_{max.}$ van de band, maar ook over de werkelijke maat voor de intensiteit $\int \varepsilon(\nu) d\nu$, zoals deze door integratie over de breedte van de gehele band moet worden verkregen.

Bij een nabeschouwing valt het op hoezeer bij welhaast alle besproken voorbeelden de organische verbindingen sterk overheersen boven de anorganische verbindingen. Hoezeer dit ook valt te begrijpen, toch is dit misschien ook wel te betreuren. Zo zouden de electronenspectra van de zouten van de zeldzame aarden een nadere discussie ten zeerste waard zijn geweest, bijv. wanneer het gaat om de invloed van de omgeving.

Tenslotte hoezeer er een innige wisselwerking bestaat tussen het wetenschappelijke onderzoek en de stand van de instrumentatie blijkt wel uit de snelle groei van het spectroscopische onderzoek als gevolg van het op de markt verschijnen van photo-electrische spectrofotometers. Tevens blijkt daarbij echter ook de beperking, die de instrumentatie aan het onderzoek oplegt uit de schaarse spectrale gegevens uit het golflengte-gebied beneden 2000 Å.

---

1) *Porter, G.*, Gen. Disc. Faraday Soc., Nr. 9, Spectroscopy and molecular structure 1950, blz. 60; *Norrish, R. G. W.*, Ibid. Nr. 14, The reactivity of free radicals, 16; *Porter, G.* en *Wright, F. J.*, Ibid. Nr. 14, 23.

2) *Lewis, G. N.* en *Lipkin, D.*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2801 (1942); **65**, 2419, 2424 (1943); *Norman, I.* en *Porter, G.*, Nature **174**, 508 (1954); *Whittle, E., Dows, D. A.* en *Pimentel, G. C.*, J. Chem. Phys. **22**, 1943 (1954).

3) *Bijl, D.* en *Rose-Innes, A. C.*, Nature **175**, 82 (1955).

Boekbesprekingen

641(73)

Voeding en voedselvoorziening in de Verenigde Staten. Rapport Studiegroep Voeding met een Engelse samenvatting. Contactgroep Opvoering Productiviteit, Raamweg 43—44, 's-Gravenhage. 18 × 25 cm, 103 blz., gecartonneerd *f* 3.60.

In 1953 werd voor het eerst gelegenheid gegeven een studiereis te maken voor niet-Amerikaanse landen op het gebied van voeding en voedselvoorziening in het kader van Technical Assistance van het Amerikaanse Mutual Security Agency (sinds 1953: Foreign Operations Administrations). Voor Nederland werden hiertoe voorgedragen mej. A. W. S. van Berge, Hoofd van de Afdeling Groepsvoeding van het Voorlichtingsbureau van de Voedingsraad te Den Haag. Mej. A. K. van den Bout, lerares aan de Rijkslandbouwhuishoudschool „Nieuw Rollecate" te Deventer en T. Mulder, Hoofdambtenaar bij de Directie van de Voedselvoorziening van het M.L.V.V. te 's-Gravenhage.

Van het in dit verslag gebodene geeft de indeling enigszins een begrip. Tal van foto's verluchten de tekst en vele tabellen en schema's zijn ingelast. De inhoud luidt als volgt:

I. Landbouw en Voeding.
  A. Voeding en voedselvoorziening op het U.S.D.A.
  B. Het Instituut van Voedingsraad.
  C. Voedingsonderzoek
    1. Gezins-voedingsonderzoek.
    2. Voedingsindex.
    3. Contract-Research.
  D. Tien jaar voedingsonderzoek in de Ver. Staten
    1. Verbetering van het inkomen.
    2. Toevoeging van nutriënten (Enrichment).
    3. Schoolmaaltijden.
    4. Voorlichting.
  E. De Amerikaanse voeding in vergelijking met de Nederlandse.

II. Voedingsvoorlichting.
  Algemeen.
  Grant College.
  A. Voedingsvoorlichting op kleuterscholen, lagere scholen en middelbare scholen.
  B. Voedingsvoorlichting als onderdeel van de programma's van jeugdorganisaties.
  C. Schoolmaaltijden.
  D. De opleiding van voedingsdeskundigen.
  E. De Local Leader.
  F. De wenselijkheid van het geven van practisch onderricht in de voedings- en dieetleer aan medische studenten.
  G. Voorlichting aan de verbruiker over het doelmatig inkopen van levensmiddelen.
  H. Voorlichting aan inrichtingen.

III. Huishoudelijk onderwijs en voeding.
  A. Scholen voor opleiding in huishoudkunde.
    1. Voeding en huishoudkunde op P.S.C.
    2. Het Home Economics Spring weekend.
    3. De Mastersdegree.
    4. Onderzoek.
  B. Huishoudkunde op de Amerikaanse Middelbare School.

IV. Waarnemingen buiten rechtstreeks verband met landbouw, voorlichting of onderwijs gedaan.
  A. Inter-Europees contact.
  B. Voeding en Volksgezondheid.
  C. Melk.
  D. Diepvrieslevensmiddelen.
  E. Zelfbedieningswinkels.

Samenvatting en Conclusies.
Slotopmerkingen.
Summary and conclusions.

Het geheel bevat vele belangwekkende gegevens en dikwijls is een parallel getrokken met Nederlandse toestanden en verhoudingen. Men kan met de samenstellers op verschillende punten van opinie verschillen, o.a. of voor schoolvoeding melk de aangegeven voeding is, toevoeging van gevitamineerde gemakkelijk te consumeren producten is zeker ook van groot belang.

Men krijgt een aardig beeld van wat er over voeding en voedselvoorziening in de Verenigde Staten onderwezen en gedaan wordt.

Th. M. Meijer.

* * *

66.021 : 66.012(075)

Chemical process principles, part 1, material and energy balances, *O. A. Hougen*, professor of chemical engineering, university of Wisconsin, *K. M. Watson*, vice president and director of research, The pure oil company, *R. A. Ragatz*, professor of chemical engineering, university of Wisconsin, second edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Ltd., London, 1954, XXXV + 504 pp., 129 fig., 39 tab., 15 × 23 cm, geb. $ 8.50.

De eerste druk van dit practische leerboek verscheen in 1943 onder de titel „Industrial chemical calculations". Het bestaat uit 3 delen, waarin men de beginselen van de natuurkunde en de scheikunde nauwkeurig leert toepassen bij het oplossen van problemen bij chemische processen in de industrie. Het eerste deel behandelt, na een hoofdstuk over het gebruik van wiskunde, toepassingen van de meest elementaire en algemene physische chemie tot en met die van de eerste hoofdwet van de thermodynamica. Deel 2 zal zich speciaal bezig houden met de overige toepassingen van de thermodynamica en deel 3 met die van de kinetica en de katalyse.

Het boek bevat vele leerzame vraagstukken, ontleend aan de practijk met de antwoorden in de tekst. Het ademt een practische geest, waardoor het zeer kan worden aanbevolen bijv. na de H.B.S. de gewenste aanvulling in practische zin te geven bij opleidingen voor chemische techniek, en bij zelfstudie. Het vormt een goede basis voor bestudering van het bekende boek „Unit operations" van *G. G. Brown* c.s. (1950) en de verdere studie van alles wat samenhangt met proces-ontwikkeling in de chemische industrie.

Opgenomen zijn een lijst van gebruikte symbolen (waar een zelfde letter wel eens gebruikt wordt voor verschillende begrippen), verschillende conversie-tabellen en lijsten van namen en onderwerpen.

J. J. A. Blekkingh.

* * *

614.898.1

Protection against Betatron-Synchrotron Radiations up to 100 Million Electron Volts. National Bureau of Standards Handbook 55. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, February 26, 1954, 19 × 13 cm, 52 pag., $ 0.25.

Na definities van een aantal begrippen worden de meetmethodes besproken, waarop algemene constructievoorschriften volgen. Dan komt een overzicht van de verschillende eenheden, wat vooral bij energieën boven 2 MeV allesbehalve eenvoudig is.

Het geheel bevat een schat van nuttige gegevens, maar omdat in ons land nu eenmaal maar heel weinig apparaten van dit type gebouwd worden, zal men er hier alleen in zeer zeldzame gevallen behoefte aan hebben.

A. H. W. Aten junior.

Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied

Middelbaar Onderwijs en Statistiek.

De Vereniging voor Statistiek heeft onlangs in een brief aan de Staatssecretaris van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen haar volledige instemming betuigd met de recente voorstellen tot wijziging van het wiskunde-programma voor de B-afdelingen van H.B.S. en Gymnasia. Deze voorstellen omvatten namelijk o.a. het invoeren van het vak statistiek in plaats van uitgebreide gedeelten van het huidige wiskunde-programma.

In het bijzonder constateerde de Vereniging met voldoening dat invoering van dit vak tegemoet komt aan de snel groeiende behoefte aan inzicht in en begrip van de moderne statistische methodes en technieken — men denke bijvoorbeeld aan indexcijfers, gemiddelden, frequentieverdelingen, opinie-onderzoek, grafieken, steekproeven, marktanalyse e.d. — welke vooral ook in het staatkundige en maatschappelijke leven een steeds belangrijkere rol gaan spelen. Van zo mogelijk nog grotere betekenis acht zij de elementaire kennis van het vak statistiek bij de voortzetting van de studie, ook buiten de universiteit. De statistische beschouwingswijze is immers snel en diep gepenetreerd in tal van gebieden van zuivere en toegepaste wetenschap, zoals bijvoorbeeld de kernphysica, de proefveldtechniek, de kwaliteitsbeheersing e.d.

De Vereniging voor Statistiek heeft daarom aangedrongen op een spoedige invoering van de door de vereniging van leraren voorgestelde programmavernieuwing.

* * *

Voorjaarbeurs 1956 — Jubileumbeurs.

In 1956 bestaat de Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs in Utrecht 40 jaar. Voor de viering van dit jubileum tijdens de komende Voorjaarsbeurs, die van 13 t/m 22 Maart zal worden gehouden, is thans een programma in voorbereiding.

Nu de inschrijvingstermijn voor deelneming aan de Voorjaarsbeurs 1956 zo goed als gesloten is, laat het zich aanzien dat deze Jubileumbeurs de grootste zakelijke beurs zal zijn die ooit in ons land is gehouden. Naar schatting zal haar omvang 63 000 m² bedragen d.i. 11 000 m² meer dan bij de laatste Utrechtse Voorjaarsmanifestaties het geval was.

De uitbreiding ligt vooral op het terrein aan de Croeselaan, waar o.a. naast de afdeling Bouwmachines en -materialen een grote groep exposanten van intern transportmateriaal zal verschijnen.

In de nieuwe hal die aan de Graadt van Roggenweg wordt opgericht en bij de Jubileumbeurs in gebruik zal worden genomen zullen o.m. de collectieve inzendingen uit het buitenland worden ondergebracht. Welke andere groepen een plaats zullen krijgen in dit uiterst moderne expositiegebouw, dat een standoppervlakte van 3500 m² biedt, zal eerst na definitieve sluiting van de inschrijvingstermijn kunnen worden bepaald.

* * *

Eerste synthetische glycerol installatie in Europa.

De plannen voor de bouw van de eerste synthesische glycerol installatie in Europa, de enige buiten de Verenigde Staten, zijn voltooid.

De kosten van dit project bedragen ruim 25 millioen gulden. De installatie zal door de N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij in haar raffinaderij Shell Installaties en Fabrieken „Pernis" bij Rotterdam worden gebouwd. Verwacht wordt dat de installatie omstreeks 1957 in gebruik kan worden genomen.

Glycerol vindt een groot aantal verschillende toepassingen, zoals bij de bereiding van explosieve stoffen, alkydharsen voor cosmetica en cellophaan.

Oorspronkelijk verkreeg men glycerol alleen als bijproduct in de zeepindustrie. Het werk van de Shell Development Company in Californië leidde echter tot de ontwikkeling van een werkwijze voor de synthetische bereiding van glycerol, die uitgaat van propyleen, een bestanddeel van gassen, die vrijkomen bij de verwerking van aardolie in een raffinaderij.

Deze werkwijze, waardoor men bijzondere zuivere glycerol verkrijgt, wordt door de Shell Chemical Corporation reeds een aantal jaren op grote schaal toegepast in de Verenigde Staten. Het product is zo zuiver, dat het kan worden gebruikt in levensmiddelen en pharmaceutische producten.

Aan de oprichting van een tweede synthetische glycerol fabriek in Amerika wordt reeds gewerkt door de Shell Chemical Corporation aldaar.

* * *

Nieuwe fabriek van de Glasindustrie Pieterman N.V.

Nadat bij het bombardement van Rotterdam het bedrijf van de Glasindustrie Pieterman N.V. was vernietigd werd dit in een oud wijnpakhuis te Schiedam aan de Westwest 17 voorlopig voortgezet. Door de uitbreiding der activiteiten is dit complex reeds geruime tijd te klein, terwijl een efficiente bedrijfsvoering werd belemmerd door de onmogelijkheid het Haagse zusterbedrijf (Pieterman N.V. — Thermometers — Instrumenten) in hetzelfde complex onder te brengen. Daarom is besloten een geheel nieuwe fabriek te bouwen, die zal verrijzen op de industrieterreinen aan de Jan van Riebeekweg te Schiedam, waar eind October de eerste paal zal worden geslagen. De gevel zal 70 m lang worden, de diepte van het complex zal voorlopig 56 m bedragen. Voor toekomstige uitbreidingen zijn nog terreinen beschikbaar.

Schiedam krijgt derhalve niet alleen een moderne herbouw van een reeds elders ter plaatse werkzame industrie, doch het Schiedamse bedrijf wordt nog uitgebreid met de Haagse glasblazerij. Ook het Haagse magazijn en de Handelsafdeling zullen in de loop van het volgende jaar in het nieuwe fabrieks-pand te Schiedam worden gehuisvest.

* * *

Vereniging van Raadgevende Scheikundigen.

De Vereniging van Raadgevende Scheikundigen heeft op 5 October te 's-Gravenhage een Algemene Ledenvergadering gehouden, waarin Dr. Ir. *S. H. Bertram* sprak over *„Het nuttige gebruik van moderne spectrofotometrie op het laboratorium"*.

Personalia

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en naturkunde, op proefschrift getiteld „Passiviteit van ijzer en ijzerchroom legeringen", de heer R. Olivier, geboren te Rotterdam.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer H. L. Boter; idem, zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f', de heren J. H. Blekkingh en M. E. Kronenberg; idem, letter l, mejuffrouw H. Halbertsma en de heren W. M. Haasbroek en A. v. d. Meer.

* * *

Aan de Technisch Hogeschool te Delft zijn geslaagd voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur, Mejuffrouw G. J. J. Tonino en de heren G. J. J. Altena, A. Bolk, H. Cats, A. L. M. van Eijnatten, J. J. T. M. Geeraards, S. Y. Gerlsma, J. W. Keasberry, E. J. Klein Nibbelink, S. Mostert, R. A. T. O. Nijsing, R. J. Piepers, J. A. van der Ploeg, A. C. Poppe, R. R. Roeterink, P. Schenk, A. Sjollema, P. J. S. T. Stehouwer, T. Sterringa, W. J. de Vos en N. de Waal.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer H. van Oene.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer P. Polak.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 13 Augustus 1955 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1954.

Blz. 33: Beijer (Drs. K.), Wolfheze, Lawijckerhof 8.
„ 38: Boonstra (H. J.), chem. cand., Groningen, Westinghousestraat 40 a.
„ 41: Brink (Mej. Dr. C.), Oegstgeest, Pr. Bernhardlaan 36.
„ 42: Bruijn (Ir. H. de), Heelsum, Utrechtseweg 21.
„ 43: Burgers (Ir. J.), Arnhem, St. Nicolailaan 14.
„ 63: Groen (Drs. A. J.), Delft, Thorbeckestraat 31.
„ 66: Hartman (Ir. A.), Amsterdam, W. Molengraaffstr. 3 II.
„ 69: Herschberg (I. S.), chem. cand., Amsterdam-Z., Botticellistraat 9.

Blz. 75: Isphording (Ir. J. J.), 's-Gravenhage, Stalpertstr. 160.
„ „: Iterson Jr. (Prof. Dr. Ir.), Wassenaar, Julianaweg 14.
„ 78: Jonge (Ir. H. B. de), Roermond, A. Tackoenstraat 12.
„ 80: Kats (Ir. A.), Geldrop, Groesstraat 9.
„ 81: Keulen (E.), chem. cand., Groningen, Prinsesseweg 20.
„ 91: Léger (G. P. M.), chem. stud., Leiden, Witte Rozenstraat 16 A.
„ 100: Molen (Tj. J. van der), chem. cand., Groningen, Rabenhauptstraat 12 A.
„ 103: Notenboom (Ir. H. J. J.), 's-Gravenhage, Laan v. N. O. Indië 76 c.
„ 104: Oele (Dr. Ir. A. P.), Geleen, Bilderdijklaan 3.
„ 121: Schuytvlot (Ir. W. N.), Bussum, Oranjepark 44.
„ 123: Smit (Dr. J.), Arnhem, van Oldenbarneveldtstraat 5.
„ 129: Sijp (Ir. C.), Vlaardingen, Kethelstraat 166.
„ 134: Vegt (Drs. H. P.), Dokkum, Woudweg E 106.
„ 135: Verberg (Dr. G.), Amsterdam-Z., Wouwermanstraat 28 boven.
„ 137: Vieregge (Drs. H.), Zuidlaren, A. v. Nassaukazerne, E-cie. 422 B.I., legerno. 280403060.
„ 138: Visser (Ir. S. A.), Kampala, Uganda, Oost Afrika, p.o. Box 262, Makarere College.
„ 140: Vries (J. P. C. de), chem. stud., Utrecht, Ramstraat 45.
„ 149: Zeegers (Ir. R. N. G.), Pladjoe, Sumatra, p.a. N.V. De B.P.M.

Wintervergadering 1955.

(Voorlopige mededeling).

De wintervergadering der Vereniging zal op Donderdag 22 December a.s. te Amsterdam worden gehouden. Zoals gewoonlijk zal de morgen gewijd zijn aan de Huishoudelijke Algemene Vergadering gevolgd door een voordracht. Prof. Dr. J. F. Arens zal spreken over „Enige gedachten over de organische synthese". De middag is gereserveerd voor Sectievergaderingen.

Secties

Sectie voor Organische Chemie.

Symposium over „Moderne ontwikkelingen in de praeparatieve organische chemie".

23 en 24 Februari 1956, Eindhoven.

De Sectie voor Organische Chemie organiseert op 23 en 24 Februari 1956 een Symposium over „Moderne Ontwikkelingen in de Praeparatieve Organische Chemie". Op dit symposium, dat te Eindhoven gehouden zal worden — de Eindhovense Chemische Kring zal als gastheer optreden — zullen de volgende onderwerpen behandeld worden:

1. De substitutie van waterstof door halogeen, door Dr. A. F. Bickel.
2. Synthesen met behulp van acetylenen, door Prof. Dr. J. F. Arens.
3. Enkele nieuwe additiereacties van de dubbele C=C binding, door Dr. E. C. Kooyman.
4. Synthesen op het gebied van de pyridinechemie, door Prof. Dr. H. J. den Hartog.
5. De chemie der steroïden, door Dr. D. A. van Dorp.
6. De bereiding van gemerkte verbindingen, door Dr. J. Halberstadt.

Nadere mededelingen betreffende kosten van deelneming aan, en mogelijkheden tot inschrijving voor, dit symposium zullen t.g.t. in het Chemisch Weekblad verschijnen.

Chemische Kringen

Apeldoornse Chemische Kring. Vergadering op Maandag 24 October 1955 in Hotel Huize Haytink, Loolaan 25 te Apeldoorn. Aanvang 20.15 uur.

Ir. *C. F. J. Geelen* zal een lezing houden over *„Keramiek"*. Voorafgaande aan deze lezing zal om 19.45 de jaarvergadering te zelfder plaatse worden gehouden.

* * *

Arnhemse Chemische Kring. Op Vrijdag 21 October 1955 zal in Café-Rest. „Royal", Willemsplein te Arnhem, spreken Drs. *M. P. Groenewege* over: *Het verband tussen structuur en ultra-violet spectrum.* Aanvang 20.00 uur, introductie toegestaan.

* * *

Chemische Kring Breda. Vrijdag 21 October 1955 zal in Hotel „Het Wapen van Nassau", Prinsenkade 7, om 20.00 uur spreken: Dr. *J. T. L. B. Rameau* (Oosterbeek) over *„Sporenelementen"*.

Commissies

Commissie voor Vacantiecursussen.

Verslag Vacantiecursus Chemische Microscopie.

Van 12 tot en met 16 September j.l. werd te Delft in het Laboratorium voor Microanalyse van de Technische Hogeschool een vacantiecursus gehouden over chemische microscopie.

De bedoeling van deze cursus is geweest, de chemicus er op te attenderen, dat het microscoop en in het bijzonder het polarisatie-microscoop hem belangrijk meer mogelijkheden biedt dan uitsluitend het ontwerpen van vergrote beelden, waarvoor het instrument doorgaans in het analytische laboratorium gebruikt wordt. Deze mogelijkheden omvatten: het verrichten van lengte-, dikte- en hoekmetingen, het bepalen van brekingsindices van kristallen en kristalsplinters, het kristalonderzoek op pleochroïsme, het kristalonderzoek tussen gekruiste nicols in evenwijdig invallend licht (orthoscopisch onderzoek) en in sterk convergent licht (conoscopisch onderzoek) ter vaststelling van het teken en van het kristalstelsel.

Het is zeker niet juist dit gebruik van het polarisatiemicroscoop uitsluitend over te laten aan de mineraloog-kristallograaf. Het stelt immers de analyticus in staat meer zekerheid te geven aan zijn microscopische identificaties en daarom is dit onderzoek als een niet te verwaarlozen onderdeel van de kwalitatieve chemische analyse te achten. De analyticus zal zich hebben te bekwamen in de toepassing er van op kristalpraecipitaties, die zich uiteraard niet tot slijpplaatjes laten verwerken, doch ten hoogste een omkristallisatie toelaten. Hierop was het practicum gericht, dat dagelijks des namiddags gehouden werd, aansluitend op het college in de ochtenduren, waarin de theoretische grondslagen van het onderzoek door Prof. *van Nieuwenburg* behandeld werden.

De laatste dag van de cursus, waaraan door 11 personen werd deelgenomen, werd besteed aan het gebruik van het microscoop bij verhoogde temperatuur (bepaling van smeltpunten, overgangspunten, ontspanningstemperatuur van glas, vloeibare kristallen), demonstraties met afwijkende belichtingsmethodes (oppervlakte-, donkerveld-, Uviol- en polychromatische belichting) en aan demonstraties van microfotografie.

J. W. L. van Ligten.

Mededelingen van verwante verenigingen

Bond voor Materialenkennis.

(Bureau 's-Gravenhage, Koninginnegracht 41, Telefoon 115817 (K 1700)).

De Kring Vezels en Cellulose, Afd. Papier, van de Bond voor Materialenkennis houdt op Vrijdag, 21 October a.s. in Café Restaurant „Rotonde", Musis Sacrum te Arnhem een vergadering.

Programma:

10.30 h: Ontvangst en opening door de Voorzitter, Ir. J. R. H. van Nouhuijs. Mededelingen van het bestuur: De splitsing van de Kring Vezels en Cellulose in drie of vier afd. (Textiel, Papier, Stro en eventueel Hout).
11.15 h: Armin Renker te Zerkall über Düren: Die Geschichte der Papierfaserstoffe im 18. und 19. Jahrhundert. (met lichtbeelden).
12.45 h: Gemeenschappelijke koffiemaaltijd in Restaurant „Rotonde" (kosten *f* 3.50 incl. bed., ter plaatse te voldoen).
14.00 h: Ir. G. van Nederveen, Internationale samenwerking.
14.30 h.: Dr. P. M. Smolders, De toenemende betekenis van het monosulfietproces voor de fabricage van karton en celstof (met lichtbeelden).

* * *

De Kring „Metalen" van de Bond voor Materialenkennis zal op 18 November a.s. in Esplanade te Utrecht een Kringvergadering houden.

Het voorlopige programma luidt als volgt: Des morgens:

Lezing van de heer Walter Hess-Bircher (Chemiker, Gen. Dir. P.T.T. te Bern) over: *Eine neue Korrosionsprüfmethode mit Hilfe von Aerosolen".* Die im chemischen Laboratorium der Generaldirektion P.T.T. entwickelte verbesserte Korrosionsprüfkammer wird beschrieben, wobei auf die Problematiek der bis heute üblichen Schnellprüfung und die dabei möglichen Fehler hingewiesen wird. Anschliessend werden die physikalischen Grundlagen sowie die apparatieven Besonderheiten der neuen Prüfeinrichtung erläutert. Schliesslich wird anhand von praktischen Beispielen auf die Zweckmässigkeit des neuen Verfahrens und die gute Reproduzierbarkeit der Resultate hinge-

wiesen. Demonstratie van het door de heer Hess ontwikkelde corrosiebeproevingsapparaat.

Lezing van Dr. Ir. M. van den Brandhof ('s Rijks Munt te Utrecht) over: *De viscositeit van gesmolten metalen.*

De viscositeit of inwendige wrijving van gesmolten metalen speelt een belangrijke rol in het proces van de vloeibare vormgeving (gieten van metalen).

Meetmethodes bij vloeibare metalen. Beschrijving van de boloscillatieviscosimeter. Meetresultaten aan een binaire legering in opeenvolgende concentraties aan legeringselementen, Verband tussen viscositeit en temperatuur. Smeltpuntviscositeit. Omslagviscositeit bij legeringen met een eutectisch interval. Conclusies.

Zo mogelijk zal nog een derde spreker worden uitgenodigd.

Nederlandse Vereniging voor voedingsleer.

Ledenvergadering, 5 November 1955, Amsterdam.

De Nederlandse Vereniging voor Voedingsleer zal op Zaterdag 5 November 1955, om 13.30 h in Hotel Krasnapolsky, Warmoesstraat 173–199 te Amsterdam een ledenvergadering houden.

Agenda:

1. Bedanken Mevr. Prof. Dr. C. G. van Arkel.
2. Vertrek Dr. M. van Eekelen.
3. Benoeming nieuw bestuurslid (Prof. Dr. Ir. A. H. Leniger, Wageningen).
4. Kort verslag Voedingscongres 1954.
5. Gezamenlijke vergadering met de Gerontologische Vereniging.
6. Voordrachten over „Melk":
   a. *Dr. J. Groen, Amsterdam:* De betekenis van melk als bron voor calcium in de voeding, in verband met de aetiologie der osteoporosis, paradentosis en (prae)senilis;
   b. *Prof. Dr. C. den Hartog,* 's-Gravenhage: De betekenis van het melkverbruik voor de Nederlandse bevolking;
   c. *Prof. Dr. E. Brouwer,* Wageningen: Variaties in de voedende bestanddelen van melk;
   d. *Prof. Dr. H. Mulder,* Wageningen: De smaak van melk.

Mededelingen van verschillende aard

Praeadvies „The use of electricity in the chemical industry".

De afdeling Documentatie, Litteratuuronderzoek en Informatie van de Rijksnijverheidsdienst, Gebouw Octrooiraad, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage (tel. 774520) verzocht ons bekend te maken dat het door Gordon Nonhebel, B.A., B.Sc., F.R.I.C., F.Inst.F. (Imperial Chemical Industries Ltd) op de van 27 Juni tot 1 Juli 1955 gehouden British Electrical Power Convention uitgebrachte prae-advies over „The use of electricity in the chemical industry" met de discussie in haar bibliotheek aanwezig is, en aan belangstellenden gaarne zal worden uitgeleend.

British Council Scholarships.

Applications are invited for British Council Scholarships tenable at Universities and other educational institutions in the United Kingdom for the academic year beginning in October 1956. Applicants should normally have a minimum academic status of Candidaat or equivalent professional qualifications. Preference is given to applicants who are between 25 and 35 years of age.

Application forms and full information may be obtained from the British Council, Heerengracht 268, Amsterdam. Forms will not be issued after November 19th. The closing date for applications is November 30th.

Hoofdcommissie voor de Normalisatie in Nederland.

Normalisatie van onderzoekingsmethodes van plantaardige oliën en vetten.

De Hoofdcommissie voor de Normalisatie in Nederland (HCNN) heeft ter critiek gepubliceerd de ontwerpnorm:

V 1213 Rauwe en geraffineerde sojaolie.

Toelichting:

De ontwerpnorm is samengesteld door *normcommissie T 9, Verfwaren* en aanvaard door *groepscommissie T A Bouwmaterialen.*

Nadat in Amerika sojaolie reeds lang in de lak- en verfindustrie is toegepast, neemt thans in Europa het gebruik daarvan ook meer en meer toe. In verband daarmede is het gewenst aan de normen voor lijnolie, houtolie en standolie, een voor sojaolie als drogende olie toe te voegen.

De ontwerpnorm geeft aan de keuringseisen, de monsterneming en de keuringsproeven.

Door de publicatie ter critiek worden belangstellenden in de gelegenheid gesteld eventuele opmerkingen ter kennis van de commissie te brengen, opdat daarmede rekening gehouden kan worden bij het vaststellen van de definitieve norm. Deze critiek wordt gaarne ingewacht bij het Centraal Normalisatiebureau, Groenhovenstraat 13, Postbus 70 te 's-Gravenhage, voor 1 April 1956.

De ontwerpnorm kan worden besteld bij de boekhandel of rechtstreeks bij Uitgeverij Waltman, Hippolytusbuurt 4 te Delft, tegen de prijs van *f* 0.50 voor leden van de Stichting voor de Normalisatie in Nederland en *f* 0.75 voor niet-leden.

Normalisatie van oliën en vetten.

De Hoofdcommissie voor de Normalisatie in Nederland (HCNN) heeft gepubliceerd de definitieve norm:

N 3023 Consistente vetten. Bepaling van het indringingsgetal

(6 pag. formaat A 4).

Toelichting:

Deze norm, samengesteld door *normcommissie 32, Nomenclatuur en methodes ter beproeving van minerale oliën,* werd in Februari 1953 als ontwerpnorm ter critiek gepubliceerd.

In de definitieve uitgave zijn enige verbeteringen in de figuren aangebracht. Voorts is de tekst in overeenstemming gebracht met de nieuwste uitgave van ASTM D 127—52 T. Cone Penetration of Lublicating Grease, waarop deze norm is gebaseerd.

De in deze norm beschreven methode geeft een maatstaf voor de beoordeling van consistente vetten door het meten van de indringing van een standaardkonus. De norm is bruikbaar voor een grote verscheidenheid van consistente vetten, aangezien zij werkwijzen beschrijft voor de bepaling van het indringingsgetal voor en na het kneden en van het indringingsgetal van vetten aan het blok. Indringingsgetallen kunnen volgens deze methodes worden bepaald tot ten hoogste 400, de praktische grens die de konus toelaat.

Het indringingsgetal voor het kneden wordt beïnvloed door een groot aantal factoren die moeilijk in de hand kunnen worden gehouden. De uitkomst van deze bepaling geeft in het algemeen niet zo nauwkeurig de consistentie van het vet aan als dit het geval is bij de bepaling van de consistentie na kneden. Dit laatste tijdstip is dus, indien praktisch uitvoerbaar, te verkiezen voor de beoordeling van de consistentie volgens de beschreven methode.

De bepaling van het indringingsgetal na het kneden geeft een waarde die het beste met de praktijk overeenkomt.

De bepaling van het indringingsgetal van het consistente vet aan het blok kan worden verricht indien het vet hard genoeg is om tijdens de proef zijn vorm te behouden. In het algemeen zal dit het geval zijn bij een indringingsgetal, kleiner dan 85.

Prijs *f* 1.75 voor leden, *f* 2.25 voor niet-leden van de Stichting voor Normalisatie in Nederland.

Battelle Memorial Institute.

Publicaties.

Van ondergenoemde publicaties van leden van de staf van het Battelle Memorial Institute worden door deze instelling gratis overdrukken of uittreksels beschikbaar gesteld door Vas Dias Agency International, Singel 91, Postbus 491, Amsterdam.

Ceramics for Rockets – W. H. Duckorth and J. J. Krochmal. Ordnance, May–June, 1955, pp. 999–1001.

Lining the motors of jet-propulsion power plants with ceramics can solve the troublesome problems of heat transfer and erosion of the nozzle throat due to chemical or mechanical causes.

The Effects of Alloying Elements on Welds in Titanium, II – G. E. Faulkner, Welding Journal, June, 1955, pp. 295S–312S.

Reports on test welds on experimental titanium alloys which were made to show how the alloying elements affected the properties of the welded joints. The various alloys studied contained aluminium, chromium, iron, manganese, molybdenum, and vanadium, singly and in combinations.

The Static and Fatigue Behaviour of Spot-Welded Joints in Titanium – W. H. Kearns, W. S. Hyler, and D. C. Martin, Welding Journal, May, 1955, pp. 241S–250S.

Describes the results of static and fatigue tests on spot-welded joints in titanium and stainless steel sheet. A comparison is made of the fatigue behavior of six-spot joints in titanium, stainless steel, and aluminium sheet.

Reaction of Nitrogen with Uranium – M. W. Mallett and A. F. Gerds, Electrochemical Society Journal, June 1955, pp. 292–296.

Rates of reaction of nitrogen with uranium were found to obey a parabolic law in the temperature range of 550 to 900° C at one atmosphere pressure.

A Metallurgical Evaluation of Iodide Chromium – D. J. Maykuth, W. D. Klopp, R. I. Jaffee, and H. B. Goodwin. Electrochemical Society Journal, June 1955, pp. 316–331.

Reports results of an investigation on the fabricability and bend ductility of arc-melted, high-purity chromium. Both the purity and the physical condition were shown to be important factors in determining the degree of ductility which chromium will show at room temperature.

Evaluation of Effects of Surfactants in Fertilizer Manufacture. F. A. Retzke, G. F. Sachsel, and R. B. Filbert, Jr., Journal of Agricultural and Food Chemistry, June 1955, pp. 496–499.

Surfactants were found to have very limited usefulness as anticaking agents in mixed fertilizers when their effect was compared with that obtained by granulating fertilizers. A search for simple laboratory tests of surfactants to screen them for use with fertilizers was unsuccessful.

Rhenium Metal – Chester T. Sims, Materials & Methods, March 1955.

Electron tubes, electrical contacts, pens, and corrosion applications make use of rhenium metal. With development of suitable fabricating techniques, the interesting physical, mechanical, chemical and electronic properties of this new metal are now being exploited.

How Stresses are Affected by Branch connections – E. D. Abraham, G. M. McClure, Pipe Liner Industry, September 1954.

For more than a year Battelle has conducted research on design of unreinforced pipe line branch connections. Here is the result.

Nederlandse Vereniging voor Kleurenstudie.

Zesde Nederlandse Kleurendag

20 October 1955, 's-Gravenhage.

Op Donderdag 20 October 1955 zal in „Pulchri Studio", Lange Voorhout 15 te 's-Gravenhage de zesde Nederlandse Kleurendag worden gehouden.

Programma.

10.00 h: Opening.
10.05 h: A. P. van Boxsel, De kleur in de reclame.
11.00 h: Drs. D. G. Ruarus, Het kleurprobleem in de verschillende takken van industrie.
14.00 h: Dr. Jac. van Essen, Lelijke kleuren.
15.00 h: Samenspraak.
16.00 h: Sluiting.

Voor deelneming aan de kleurendag kunnen geïnteresseerden zich opgeven aan het secretariaat van de Vereniging voor Kleurenstudie, Piet Heinstraat 111, Den Haag. De deelnemingskosten bedragen voor niet-leden *f* 2.50 per persoon, te voldoen hetzij bij vooruitbetaling door storting op girorekening 193082 der Vereniging, hetzij aan de zaal. Na ontvangst van de storting wordt een deelnemerskaart benevens een programma met de samenvattingen van de te houden referaten uitgereikt. Bij betaling aan de zaal wordt alleen de deelnemerskaart uitgereikt.

Wij ontvingen:

(147) Het verslag over het Bedrijfsjaar 1 Mei 1954—30 April 1955 van de Eerste Nederlandse Coöperatieve Kunstmestfabriek te Vlaardingen.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, *waarvoor men porto insluite.*

Ter overneming gevraagd:

1e plaatsing.

* Schoorl, Org. Analyse, I, II en III.
* Het Gas, 67 en 68 ev. alleen no. 11 en 12).
* Schultz, Farbstofftabellen 7e druk.
M. Rowe, Colour index.

2e plaatsing.

* Water 39, no. 6 (1955).

Ter overneming aangeboden:

1e plaatsing.

* 10 Bunsenbranders.
2 kleine ap. balansjes zonder gewichten.
* Ned. Tijdschr. Natuurkunde 1949, 1950.
Warmteoverdracht i. d. techniek, symp. N.N.N. 1951.
Recueil 1942 t/m 1951 ('42 en '46 + band).
Chem. Weekblad 1942 t/m 1952 ('42 en '46 + band).
A. Findlay, The phase rule and its applications, 5th. ed.
F. P. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. II. Band, 11. Aufl.
L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to quant. mech. 1st ed., 5th imp.
* Lueger Lexicon der gesammten Technik, 10 dln.
Herders Konversations Lexicon, 11 dln.
H. Ost, Lehrbuch der Chem. Technologie 1919.
L. A. van Rooyen en I. P. de Vooijs, Mechanische Technologie, dl. I, 1: Metalen; dl. I, 2: Hout (1917; dl. II, 1: Aardewerk, Glas, Malerijen (1919); dl. II, 2: Textielnijverheid (1925).
Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse 1915, dl. 1 en 2.
W. Behrens, Tabellen zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten 1908.
H. I. Waterman en P. M. Heertjes, Technische Analysen IV, Droge Verfstoffen.
J. Donau, Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie 1913.
H. Franzen, Margarine 1925.
Parnicke, Maschinelle Hilfsmittel der Chemischen Technik 1894.
H. N. Blommendaal, De Oliepalmkultuur in Ned. Indië 1937.
J. H. Westcott, Oil, Its Conservation and Waste 1930.
C. Emmermann, Photographieren mit der Leica.
L. Adriaens, Les Oléagineux du Congo Belge 1944.
R. Ehrsam, Fabrication des Savons Industriels 1942.
H. Hadert, Rezepttaschenbuch f.d. Lackindustrie 1933.
P. M. S. Blackett, Atoomenergie en zijn Gevolgen 1950.
A. Eibner, Ueber fette Oele, 1922.
G. Wolker, Die Katalyse, 1915.
E. Stern, Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe 1931.
Dissertaties: J. C. de Quant, A. F. A. Reijnhart, F. E. Riep, H. Roelfsema, J. D. van Roon, E. de Roy van Zuydewijn, J. Ruttink, G. Slooff, R. E. Strübe, A. J. Tulleners, M. L. Wackers, A. Th. Küchlin, P. N. Degens, M. Th. J. Custers, H. C. J. de Decker, J. H. de Boer, A. Bloemen, W. M. Bendien, H. P. Teunissen, A. Kleinhoonte, P. J. van der Laan, S. L. Langedijk, H. Limburg, G. Dulfer, J. Leendertse, M. J. van Gelderen, C. P. van Dijk, A. Emmerie, H. G. Th. Frencken, J. M. Furnée, C. W. van Hoogstraten, J. van den Berge, H. Ebbinge, F. J. W. Engelhard, H. J. A. de Goeij, J. van Loon, A. C. W. Roodvoets, M. L. van der Schaaff, P. H. Hermans, A. Slooff, J. Stuurman, F. Ph. A. Tellegen, M. J. van Tussenbroek, A. R. Veldman, S. E. Vles, J. Weeldenburg, H. ter Meulen, A. H. Belinfante, H. Gelissen, J. P. M. van Gilse, W. Coltof, P. M. Heertjes, J. Heslinga, R. Houwink, M. C. Lebret, C. J. Maan, P. G. Meermann, A. J. W. Mayer, C. van Meeuwen, W. J. Hoppenbrouwers, W. B. van Horssen, M. C. ter Horst, M. P. J. M. Jansen, C. P. van Kerkwijk, W. L. Ghijsen, A. J. M. Keulemans, H. J. van Opstall, E. A. Pauw, J. W. Pette, R. Priester, H. de Graaf, J. H. E. Hessels, F. Hoeke, P. R. A. Maltha, Th. M. Meyer, E. L. Molt, C. P. Mom, J. Smittenberg, J. J. van der Spek, J. P. K. van der Steur, A. P. Struyk, D. van der Want, M. H. Werther, A. A. M. Witte, H. J. de Wijs.
Recueil 1921 tot 1950.
* 100 flessen, bruin glas; ingeperst opschrift „Poison", ged. ingesl. glazen stop, ged. opgeschroefde plastic dop.
* Holleman-Wibaut, Leerb. d. org. chemie, 16e druk, 1952.
Kronig e.a., Leerb. d. natuurk., 3e druk, 1951.
* W. Theilheimer, Synth. Methoden d. org. Chemie I t/m V.
* Microscoop met Zeiss apochromaat optiek, toebehoren en ev. uitgebreide preparatenverzameling.

2e plaatsing.

* Dr. Holleman, Leerboek der anorg. Chemie 1920; Leerb. der org. Chemie 1922; Praktische Oefeningen in de org. Chemie, 1918.
J. H. van 't Hoff, Theor. u. physik. Chemie 1903.
Dr. Jul. v. Braun, Lehrb. der org. Chem. 1925.
Dr. John Eggert, Lehrb. der physik. Chem. 1937; Lehrb. der physik. Chem. 1929.
Paul Karrer, Lehrb. der organ. Chem. 1937.
W. Hückel, Theor. Grundlagen der org. Chem. I 1934; II 1935.

Dr. H. R. Kruyt, Inl. tot de Phys. Chem. (Kolloid Chem.) 5e dr. 1924 idem 6e dr. 1925: Colloids Textbook 1927.
Dr. Walter König, Experimental Physik 1923.
F. Kohlrausch, Praktische Physik 1935.
Dr. W. Moll en Dr. H. Burger, Leerboek der Natuurkunde II 1934 III 1936.
Walker, Lewis, McAdams, Gilliland, Principles of Chemical Engineering 1937.
Badger & Baker, Inorg. Chem. Technol. 1941.
C. L. Mantell, Adsorbtion 1951 en 1945.
Dr. Ernst Cohen, Physik. Chemie für Ärzte 1907; Physik Chemie Metamorphose 1927.
H. Bennett, Chemical and Technical Dictionary 1947.
van Dijck, Isotopen in Wetenschap en Tech. 1950.
Erw. Madelung, Mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 3e druk 1943.
Dr. Zechmeister, Dr. L. v. Cholusky, Die Chromatographische Adsorptionsmeth. 1938.
Alb. Einstein & Leop. Infeld, Drie eeuwen Physica 1938.
Dr. v. Arkel, Dr. de Boer, Chemische binding als Electrostatisch verschijnsel 1930.
Joseph Knox, Physico-Chemical Calculations 1911.
Dr. Max Planck, Thermodynamik 1917.
H. A. Kramers, Helge Holst, De Bouw der Atomen 1930.
Dr. Büchner, Dr. Rutgers, Molekulen, Atomen en Atoomkernen 1947.
Nederl. Pharmacopee, 5e uitg., 2e dr. 1940.
Dr. Wagenaar, Encyclopaedie voor Voedings- en Genotmiddelen 1938.
Albert Schmidt, Die Industrielle Chemie in Ihrer Bedeutung im Weltbild 1934.
Lorentz, Joos, Kaluza, Höhere Mathematik für den Praktiker 1938.
Ir. S. van Hoogstraten, Techniek, Uitvinding en Octrooi 1922.
Dr. J. J. Hoff en C. J. Hoff-Vermeer, De Vitamines 1941.
H. D. Smyth, Atomic Energy 1945.
Endevaour, Vol. **10**, Nr. 37, Jan. 1951.
J. Wertheim, Ir. F. H. C. Barkhuysen, Apparaten voor de Chem. industrie 1950.
Jean Becquerel, Exposé élémentaire de la Théorie d'Einstein 1922.
Dr. Eberh. Buchwald, Einführung in die Kristalloptiek 1920.
Dr. Karl K. Darrow und Dr. E. Rabinowitsch, Elementare Einführung in die Wellenmechanik 1932.
H. J. Bungenberg de Jong, La Coacervation, les Coacervats et leur importance en biologie 1936; tome II.
Dr. J. Zernicke, Thermodynamica en Statistiek in de Chemie 1942.
Prof. Dr. L. S. Ornstein, Collegedictaat Thermodynamica.
Ir. G. Goettsch, Koolteerproducten.
Dr. H. Brinkman, Wetensch. grondslagen en technische aspecten v. d. Productie v. Energie door splijting v. zware atoomkernen.
Dr. J. Boeseken en Ir. v. Manen, Beknopt Leerboek der Scheikunde voor Gymnasia, Lycea en H.B.S. 2e deel.
A. Gorter, Inventaris van Periodieken op Chemisch en verwant gebied aanwezig in Ned. bibliotheken.
Directory of U.S. Companies, Compiled pursuant to section 112(i) of Foreign Assistance Act of 1948.

De enige van een inzender afkomstige opgave of de eerste van een serie van eenzelfde inzender afkomstige opgaven is met een ster gemerkt.

Reflectanten kunnen daardoor volstaan met insluiting van eenmaal porto voor doorzending van brieven welke betrekking hebben op van eenzelfde inzender afkomstige opgaven.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 41.

Aan het Physiologisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Leiden kan, voorlopig als assistent, worden geplaatst een doctorandus in de chemie (organicus of biochemicus) dan wel een doctorandus in de pharmacie.

Heineken's Bierbrouwerij Maatschappij N.V. heeft plaats voor enige bedrijfsleiders en assistent-bedrijfsleiders voor het buitenland, bij voorkeur met universitaire of hogeschoolopleiding.

Vacatures V.H.M.O.

Middelb. Handelsdag- en avondschool, Amersfoort; vacature natuurkunde per 1-2-'56 (6 uren). Sollicitaties aan Burgemeester en wethouders aldaar, afd. Onderwijs en Volksgezondheid.

Chr. Lyceum, Bandung (Indonesië); vacature natuurkunde. Sollicitaties aan en inlichtingen bij Dr. J. F. Hufferman, voorzitter Commissie van bijstand, Wilhelminalaan 19, Zeist.

Lyceum & H.B.S.-en, Indonesië, van Bond van Neutrale Schoolverenigingen, aangesloten bij de Stichting voor Nederlands Onderwijs aldaar; vacatures scheikunde, natuurkunde en wiskunde. Sollicitaties aan en inlichtingen bij de Commissie B.N.S., Dr. P. J. van Loo, Pomonaplein 68, 's-Gravenhage.

Gevraagde betrekkingen

890. Scheik. ingenieur, diploma Delft, 1948, met ervaring op het gebied van bedrijfsleiding en tech. acquisitie in binnen- en buitenland, zoekt verbetering van positie.

891. Dr. chemie, in het Westen van het land, sinds vele jaren leider van laboratoria voor voedingsmiddelonderzoek en zuivel, binnenkort gepensionneerd wordend, zoekt passende werkzaamheden.

Agenda van vergaderingen

15 Oct.: Genootschap „Onze Taal" (Amsterdam). Congres voor goed taalgebruik. Zie Chem. Weekblad pg. 701.

17 Oct.: NIVEE. Zevende congresdag voor Electrowarmte en Electrochemie (Eindhoven). Zie Chem. Weekblad pg. 685.

17 Oct.: The Iron and Steel Institute (Sheffield). 8th. Hatfield memorial lecture. Zie Chem. Weekblad pg. 700.

19 Oct.: Haarlemse Chemische Kring (Overveen): Ir. H. Moret, Instrumenten voor de chemische analyse. Zie Chem. Weekblad pg. 712.

20 Oct.: Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie met Röntgen- en Electronenstralen (FOMRE) Chem. Weekblad pg. 712.

19—21 Oct.: Symposium over toepassing van radioactiviteit in de industrieën van levensmiddelen en van verduurzaamde levensmiddelen (Boston). Zie Chem. Weekblad pg. 701.

21 Oct.: Amst. Chem. Kring (Amsterdam), Prof. Dr. A. H. W. Aten Jr., De conferentie te Genève over het vreedzaam gebruik van atoomenergie. Zie Chem. Weekblad pg. 667.

21 Oct.: Bond voor Materialenkennis (Kring Vezels en Cellulose, Afd. Papier) (Arnhem). Zie het volledige programma van de vergadering in Chem. Weekblad pg. 763.

21 Oct.: Arnhemse Chemische Kring. Drs. M. P. Groenewege over het verband tussen structuur en ultraviolet licht. Zie Chem. Weekblad pg. 763.

21 Oct.: Chemische Kring Breda. Dr. J. T. L. B. Rameau over Sporenelementen. Zie Chem. Weekblad pg. 763.

22 Oct.: 6e Lustrum van de Nijmeegse Chemische Kring. Men zie Chem. Weekblad pg. 712.

22 en 23 Oct.: Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen (Gorinchem). Najaarsvergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 712.

24 Oct.: Apeldoornse Chemische Kring (Apeldoorn): Ir. C. F. J. Geelen, Keramiek. Zie Chemisch Weekblad pg. 763.

26 Oct.: Haagse Chemische Kring ('s-Gravenhage). Prof. Dr. D. H. Wester, Toekomstproblemen. Viering 35-jarige bestaan. Zie Chem. Weekblad pg. 712.

28 Oct.: Bond voor Materialenkennis, 92ste Bondsdag (Utrecht). Zie Chem. Weekblad pg. 684.

1 Nov.: Nederlandse Natuurkundige Vereniging (Amsterdam): Symposium over recente vorderingen van de kernphysica. Zie Chem. Weekblad pg. 699.

Voor de agenda van later in 1955 vallende, in het Chemisch Weekblad aangekondigde, bijeenkomsten, zie pag. 592.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten zie blz. 94—96, 277—278 en 592—594.