

Commentationes

Quantenmechanische Theorie der optischen Aktivität der Methanderivate im Transparenzgebiet

Dietrich Haase und Ernst Ruch

Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin

Eingegangen am 22. Juni 1972

Quantum Mechanical Theory of Optical Rotatory Power of Methane Derivatives in the Transparent Region

The optical rotatory power of methane derivatives depending on substituent properties is discussed by means of quantum mechanics following an algebraic theory for this molecular class [17]. With proper definitions of "formally bonded ligands" and a "model Hamiltonian" and by means of a perturbation treatment using the interaction between ligands as perturbation, the Ansatz according to the so called second method is exactly confirmed if the perturbation treatment is performed up to and including the second order. Perturbation corrections of zeroth and first order yield only contributions related to geometrical deviations from the so called T_d -situation. Therefore the only contribution which is present in all methane derivatives with four different ligands and which represents the main contribution to optical rotatory power if such deviations from the T_d -situation are small is described by the second order. The corrections of zeroth and first order are also discussed. With simplifying assumptions about the perturbation operator we arrive at an interpretation of the result by dipole moments and electromagnetic polarisibilities of the ligands and geometrical parameters. Finally further assumptions are discussed in order to obtain simplified formulas.

Die optische Aktivität von Methanderivaten in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Substituenten wird entsprechend einer algebraischen Theorie für diese Molekülklasse [17] quantenmechanisch diskutiert. Mit geeigneten Festsetzungen über die Begriffe „formal gebundener Ligand“ und „Modelloperator für die Energie“ und mit den Mitteln einer Störungsrechnung, bei der die Wechselwirkung zwischen den Liganden als Störung betrachtet wird, läßt sich der Ansatz nach der sogenannten zweiten Methode exakt bestätigen, wenn man die Störungsrechnung mit der zweiten Ordnung abbricht. Da störungstheoretische Korrekturen nullter und erster Ordnung nur Zusatzbeiträge liefern, die auf geometrische Abweichungen von der sogenannten T_d -Situation zurückzuführen sind, wird der einzige Beitrag, der bei allen Methanderivaten mit vier verschiedenen Liganden auftritt und bei kleinen Abweichungen von der T_d -Situation den Hauptbeitrag zum optischen Drehwinkel darstellt, erst in zweiter Ordnung beschrieben. Die Korrekturen nullter und erster Ordnung werden ebenfalls besprochen. Mit vereinfachenden Annahmen über die Form der Störung gelingt die Interpretation des Resultats durch Dipolmomente und elektromagnetische Polarisierbarkeiten der Liganden und geometrische Parameter. Schließlich werden weitere Näherungsannahmen mit dem Ziel einer Vereinfachung der gefundenen Formel diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

I. Vorbemerkung	190
1. Die Rosenfeld-Gleichung	191
2. Struktur der Chiralitätsfunktionen für die Klasse der T_d -Derivate	192
II. Die quantenmechanische Behandlung	194
1. Das Modell	194

2. Struktur der Rosenfeldgleichung im Modell des Energieoperators \mathcal{H}	197
3. Polarisierbarkeitstensoren und ihre Zerlegung nach Teilsystemen des Modells	199
4. Lösung für $[\omega]$ im Modell des ungestörten Operators \mathcal{H}_0	201
5. Gegenüberstellung der störungstheoretischen Approximationsaspekte, Gültigkeitsbereich des Modells \mathcal{H} und der vereinfachte Modelloperator \mathcal{H}	202
6. Störungsrechnung erster Ordnung	205
7. Störungsrechnung zweiter Ordnung	208
III. Diskussion des Resultats	215
1. Allgemeiner Gültigkeitsanspruch und spezielle Form für Methanderivate	215
2. T_d -Derivate	217
a) Der formale Strukturaspekt des Resultats im Model \mathcal{H} und seine praktische Bedeutung	217
b) Der optische Drehwinkel von T_d -Derivaten im Modell \mathcal{H}	219
c) Vereinfachende Annahmen für die T_d -Komponente im Modell \mathcal{H}	222
IV. Schlußbemerkungen	226
V. Anhang	227
A. Störungsrechnung	227
B. Elektromagnetische Tensoren	228
C. Koordinatensysteme	232
D. Die 2-Liganden-Funktionen	233
Literatur	234

I. Vorbemerkung

Unter „natürlicher optischer Aktivität“ versteht man die Eigenschaft eines Mediums, die Polarisationssebene eines durchtretenden linear polarisierten Lichtstrahles ohne zusätzliche Einflüsse von außen, insbesondere ohne ein äußeres statisches Magnetfeld, zu drehen. Das Phänomen der Drehung folgt aus unterschiedlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der links- und rechtszirkular polarisierten Komponente einer linear polarisierten Lichtwelle. In Medien mit natürlicher optischer Aktivität sind diese Geschwindigkeiten verschieden. In gasförmigen und flüssigen Stoffen, allgemein in Stoffen ohne bevorzugte Anordnung und Orientierung der Moleküle, kann für die optische Drehung nur die Tatsache verantwortlich gemacht werden, daß die Moleküle von ihren Spiegelbildern verschieden sind.

Der Einfluß auf die rechts- und linkszirkular polarisierte Komponente des Lichtes wird vertauscht, wenn man statt eines Ensembles chiraler Moleküle das Ensemble der Antipoden durchstrahlt. Der Drehwinkel ändert dabei also das Vorzeichen. Die Drehung von linear polarisiertem Licht bei Durchstrahlung einer gegebenen Menge eines statistischen Ensembles chiraler Moleküle einer Sorte ist somit eine pseudoskalare Eigenschaft des Moleküls. Das gilt auch für Lösungen von chiralen Molekülen in einem achiralen Lösungsmittel. Für eine chirale Molekülklasse mit achiralem Gerüst und achiralen Liganden von der Symmetrie der Lagegruppe wird das optische Drehvermögen des entsprechenden statistischen Ensembles also durch eine Funktion der Ligandensorten und ihrer Verteilung auf die Gerüstplätze beschrieben, die wir in [17] Chiralitätsfunktion genannt haben.

Wir werden im folgenden eine approximative Chiralitätsfunktion für den optischen Drehwinkel der Methanderivate aus der Quantenmechanik ableiten und können uns dabei auf zwei Resultate stützen, die Rosenfeldgleichung und die Theorie der Chiralitätsfunktionen.

1. Die Rosenfeld-Gleichung [13]

Der molare Drehwinkel $[\omega]$ für chirale Moleküle in statistischer Verteilung, z. B. für die Lösung einer optisch aktiven chemisch reinen Substanz in einem achiralen Lösungsmittel, wird im Transparenzgebiet durch die Rosenfeldgleichung beschrieben¹:

$$\text{mit} \quad [\omega] = K \text{Sp}^{(j)}\gamma \quad (1)$$

$$K = \frac{48 \pi N}{c} \frac{n^2 + 2}{3} v^2 \quad \text{und} \quad {}^{(j)}\gamma = \frac{2}{h} \text{Im} \sum_s \frac{\langle o | \vec{m} | s \rangle \langle s | \vec{\mu} | o \rangle}{v_{so}^2 - v^2}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß sich alle Moleküle im nichtentarteten Grundzustand $|o\rangle$ befinden und die Frequenz ν des Lichts nicht in der Nähe der Resonanzstellen, den Eigenfrequenzen ν_{so} , liegt. Falls der Grundzustand g -fach entartet ist, haben wir in der Definitionsgleichung für ${}^{(j)}\gamma$ die Summe durch das arithmetische Mittel von g entsprechenden Summen mit linear unabhängigen Grundzuständen zu ersetzen.² $\vec{m} = \sum_t e_t \vec{r}_t$ ist der Operator des elektrischen, $\vec{\mu} = \sum_t e_t / 2 M_t c \cdot (\vec{r}_t \times \vec{p}_t + 2 \vec{s}_t)$ der des magnetischen Dipolmomentes bei Abwesenheit äußerer Felder. e_t , M_t , \vec{p}_t , \vec{s}_t bezeichnen Ladung, Masse, Impuls und Spin des Teilchens t am Ort \vec{r}_t ; c ist die Lichtgeschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum und N die Loschmidtsche Zahl. Durch \circ ist das unbestimmte Produkt von Operatoren bezeichnet, die Spurbildung „Sp“ liefert das skalare Produkt. Das Matrixelement $\langle s | \mathcal{O} | t \rangle$ eines Operators \mathcal{O} wird mit den Eigenfunktionen ψ_s und ψ_t des Hamiltonoperators für das von äußeren Feldern unbeeinflusste Molekül gebildet. Im bezeichnet den Imaginärteil der Summe, die sich über die Molekülzustände $|s\rangle$ mit der Bedingung $\nu_{so} \neq 0$ erstreckt. Der Faktor $(n^2 + 2)/3$ beschreibt die Lorentz-Korrektur für das elektromagnetische Feld im Inneren eines Mediums mit dem Brechungsindex n ; Einflüsse, die nicht von dieser Korrektur erfaßt und hauptsächlich in stark polaren Medien maßgebend werden, sind vernachlässigt.³

Ein weiterer Schritt der allgemeinen Theorie der natürlichen optischen Aktivität besteht in der Spezialisierung auf Molekülklassen mit einem bestimmten Molekülgerüst und in der entsprechenden Behandlung des Rosenfeldschen Ausdrucks bis zur Form einer Funktion, die die Abhängigkeit von den Eigenschaften der Liganden des Moleküls ausdrückt.

In den uns aus der Literatur bekannten quantenmechanischen Arbeiten mit diesem Ziel, z. B. [6, 9], werden verschiedene Modellvorstellungen im Rahmen einer Störungsrechnung erster Ordnung diskutiert. Die Ordnung der quantenmechanischen Störungsrechnung ist aber gerade im Falle der optischen Aktivität ein äußerst fragwürdiges Kriterium für die physikalische Kompetenz eines Ansatzes (vgl. z. B. [8]). Die Methanderivate sind dafür insofern typisch, als

¹ Der Drehwinkel φ wird in Grad pro dcm durchsetzter Schicht angegeben (oder in Radian pro cm; 1 Grad/dcm = $\pi/1800$ Radian/cm). Die Größe $[\varphi] = \varphi/\varrho_c$ heißt „spezifischer Drehwinkel“, $[\omega] = [\varphi] M_c/100 = \varphi/100 \cdot N/N_c$ heißt „molarer Drehwinkel“. Dabei ist: N_c = Anzahl der chiralen Moleküle pro cm^3 Lösung, M_c = Molgewicht der optisch aktiven Substanz, $\varrho_c = N_c M_c/N$ = Dichte der optisch aktiven Substanz in g pro cm^3 Lösung.

² Die Symmetriegruppe optisch aktiver T_d -Derivate ist C_1 , also gilt bei gerader Elektronenzahl $g=1$, bei ungerader $g=2$.

³ Eine Diskussion dieser Einflüsse findet sich bei Maaskant und Oosterhoff [11].

gerade die einfachste chirale Situation und damit der idealisierte Grenzfall nicht, wie sich zeigen wird, in erster störungstheoretischer Ordnung zu beschreiben ist. Wir wollen diesen Idealfall zunächst präzisieren und nennen entsprechende Moleküle T_d -Derivate des Methans.

Der Kohlenstoff mit vier T_d -symmetrisch orientierten σ -Bindungen sei als Molekülgerüst betrachtet, als das gemeinsame Merkmal einer Klasse von Verbindungen, die sich durch Art und Verteilung von Liganden unterscheiden; wenn dabei die Art und die Fixierung der Liganden der Bedingung genügen, daß die Symmetrieelemente der C_{3v} -Achsen auch Symmetrieelemente der jeweiligen Liganden sind, nennen wir die Verbindungen T_d -Derivate.

Es ist klar, daß T_d -Derivate mit verschiedenartigen Liganden chiral sind. Da sich, wie schon erwähnt, in erster störungstheoretischer Ordnung kein Beitrag zum optischen Drehwinkel ergibt, beschreibt eine Störungsrechnung für Methanderivate, die mit der ersten Ordnung abbricht, wie z. B. die Kirkwoodsche Theorie, Beiträge zum optischen Drehwinkel, die ausschließlich auf der Abweichung von der Situation in T_d -Derivaten beruhen. Die Störungstheorie erster Ordnung behandelt einen Effekt erster Ordnung in den Abweichungen von der T_d -Situation; die zweite störungstheoretische Ordnung dagegen wird den Effekt nullter Ordnung, nämlich die optische Aktivität von T_d -Derivaten ohne Korrekturen ihrer Geometrie, beschreiben. Die Kirkwoodsche oder entsprechende Rechnungen liefern bei kleiner Deformation also Beiträge zum optischen Drehwinkel, die als Korrektur des Resultats einer Störungsrechnung zweiter Ordnung anzusehen sind.

Die hier vorweggenommenen Aussagen über Eigenschaften der Störungsrechnung basieren auf Informationen über die algebraische Struktur von Chiralitätsfunktionen.

2. Struktur der Chiralitätsfunktionen für die Klasse der T_d -Derivate [16, 17]

Die Theorie der Chiralitätsfunktionen betrifft pseudoskalare Eigenschaften von den Molekülen einer chiralen Molekülklasse mit einem jeweils festgelegten achiralen Gerüst. Die Chiralitätsfunktionen für die Klasse der T_d -Derivate zeichnen sich durch folgende Besonderheiten aus:

α) Das Transformationsverhalten gegenüber allen möglichen Ligandenpermutationen ist durch das Transformationsverhalten gegenüber den Symmetrieeoperationen des Gerüsts völlig festgelegt.

β) Es gibt keine chiralen Moleküle mit zwei gleichartigen Liganden (Chiralitätsordnung $o = 1$). Aus diesem Grund können nur Funktionen von mindestens drei Liganden ($n - o = 3$, $n = \text{Zahl der Gerüststellen}$) von Null verschiedene additive Beiträge zur Chiralitätsbeobachtung liefern (vgl. [17]). Dementsprechend lautet die Chiralitätsfunktion nach dem zweiten Näherungsverfahren (vgl. [16])

$$\tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) = \varphi(l_2, l_3, l_4) - \varphi(l_3, l_4, l_1) + \varphi(l_4, l_1, l_2) - \varphi(l_1, l_2, l_3) \quad (2)$$

mit Funktionen φ der Eigenschaft

$$\mathcal{P}(ijk) \varphi(l_i, l_j, l_k) = \varphi(l_i, l_j, l_k),$$

wobei $\mathcal{P}(ijk)$ ein Projektionsoperator ist, der sich gemäß der Definition

$$\mathcal{P}(ijk) = \frac{1}{6} \{ \mathcal{O}((1)) + \mathcal{O}((ijk)) + \mathcal{O}((ikj)) - \mathcal{O}((ij)) - \mathcal{O}((jk)) - \mathcal{O}((ki)) \}$$

aus Permutationsoperatoren $\mathcal{O}(s)$ zusammensetzt, in denen die spezielle Permutation s jeweils in der Zykelschreibweise bezeichnet ist. Man überzeugt sich damit ohne Mühe, daß keine additiven Beiträge von der Form

$$f(l_i), f(l_i l_j) \quad \text{oder} \quad f(l_i, l_j) f(l_k, l_i)$$

auftreten können.

γ) Eine qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion für unsere Klasse besteht aus einer einzigen Komponente. Damit ist jede Chiralitätsfunktion, also auch Ansatz (2) und alle daraus durch Spezialisierung entstehenden Ansätze, qualitativ vollständig. Mit dieser Eigenschaft ist bei der vorliegenden Klasse eine Reihe von kritischen Schwächen in der Beschreibung des optischen Drehwinkels, die in fast allen übrigen Klassen auftreten können (vgl. [17]), *a priori* ausgeschlossen.

Die Darstellung der Chiralitätsfunktion (2) als Funktion einer einparametrischen Eigenschaft $\lambda(l)$ der Liganden führt zum Chiralitätsprodukt

$$\chi(\lambda(l_1), \lambda(l_2), \lambda(l_3), \lambda(l_4)) = \varepsilon \prod_{i < j}^{1,4} (\lambda(l_i) - \lambda(l_j)), \quad (2a)$$

wenn wir uns entsprechend den Grundsätzen des ersten Näherungsverfahrens auf das Polynom niedrigsten Grades in $\lambda(l)$ beschränken und mit ε einen molekülunabhängigen Proportionalitätsfaktor bezeichnen. Im Sinne der Darstellung (2) ist damit folgende Spezialisierung vorgenommen:

$$\varphi(l_i, l_j, l_k) = 6\varepsilon \mathcal{P}(ijk) \lambda(l_i) \lambda^2(l_j) \lambda^3(l_k) = \varepsilon \begin{vmatrix} \lambda(l_i) & \lambda(l_j) & \lambda(l_k) \\ \lambda^2(l_i) & \lambda^2(l_j) & \lambda^2(l_k) \\ \lambda^3(l_i) & \lambda^3(l_j) & \lambda^3(l_k) \end{vmatrix}.$$

Weniger speziell ist folgende Struktur

$$\varphi(l_i, l_j, l_k) = 6 \mathcal{P}(ijk) \sum_r \lambda_r(l_i) \mu_r(l_j) \nu_r(l_k) = \sum_r \begin{vmatrix} \lambda_r(l_i) & \lambda_r(l_j) & \lambda_r(l_k) \\ \mu_r(l_i) & \mu_r(l_j) & \mu_r(l_k) \\ \nu_r(l_i) & \nu_r(l_j) & \nu_r(l_k) \end{vmatrix}$$

mit mehreren ligandenspezifischen Parametern λ_r, μ_r, ν_r ; damit erhalten wir Ansatz (2) in der Form

$$\tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) = \sum_r \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \lambda_r(l_1) & \lambda_r(l_2) & \lambda_r(l_3) & \lambda_r(l_4) \\ \mu_r(l_1) & \mu_r(l_2) & \mu_r(l_3) & \mu_r(l_4) \\ \nu_r(l_1) & \nu_r(l_2) & \nu_r(l_3) & \nu_r(l_4) \end{vmatrix}. \quad (2b)$$

δ) Die Klasse gehört zur Kategorie „a“, d. h., es gibt Chiralitätsfunktionen ohne „chirale Nullstellen“, z. B. das Chiralitätsprodukt (2a), und jede stetige Chiralitätsfunktion in $\lambda(l)$ kann als Produkt von (2a) mit einem stetigen und in den Permutationen der l_i totalsymmetrischen Faktor geschrieben werden (vgl. [14]). Hat der totalsymmetrische Faktor für einen bestimmten Variablenbereich keine Nullstellen, dann können wir aus der Sequenz der λ -Parameter das Vorzeichen des Drehwinkels entnehmen. In Formel (2a) steckt die Annahme, daß bei geeigneter Wahl von $\lambda(l)$ und entsprechender Beschränkung des Variabilitätsbereiches

der Liganden der totalsymmetrische Faktor durch eine Konstante approximiert werden kann.

Zusammenfassend können wir feststellen:

Für Methanderivate mit T_d -Bedingung gibt es Struktureigenheiten in der Beschreibung des optischen Drehwinkels, für Methanderivate ohne T_d -Bedingung darf angenommen werden, daß diese Strukturen zumindest noch für einen Teil des Phänomens maßgebend sind. Aus β) entnehmen wir, daß in einer quantenmechanischen Rechnung Wechselwirkungen zwischen je drei Liganden berücksichtigt werden müssen, um von Null verschiedene Ausdrücke für den Drehwinkel von T_d -Derivaten zu erhalten. Wir erwarten daher wertvolle Gesichtspunkte für die praktische Durchführung der Störungsrechnung mit der Aussicht auf eine interessante physikalische Interpretation von Teilausdrücken. Die Formen (2a) und (2b) aus γ) geben uns eine Vorstellung von der möglichen Struktur einer quantenmechanischen Theorie für T_d -Derivate und einen Hinweis auf sinnvolle Vereinfachungen. Wegen δ) kann nach einer Beziehung zwischen der Sequenz einer geeigneten ligandenspezifischen Größe für die verschiedenen Liganden in einem Derivat und dem Vorzeichen des optischen Drehwinkels gesucht werden. Außerdem dürfen wir auf eine physikalische Bewertung der Güte von den verschiedenen Ansätzen für Chiralitätsfunktionen im speziellen Fall „optischer Aktivität von Methanderivaten“ hoffen.

II. Die quantenmechanische Behandlung

1. Das Modell

Um den optischen Drehwinkel im Falle der T_d -Derivate auf Eigenschaften der Liganden und die Geometrie ihrer Anordnung zurückzuführen, ist es nötig, Besonderheiten der Eigenfunktionen eines entsprechend spezialisierten Hamiltonoperators in der Born-Oppenheimer-Näherung formal für die Diskussion der Matrixelemente in (1) auszunutzen. Wir betrachten die Atomkerne als klassische Teilchen mit einer fixierten relativen Lage.

Wir können annehmen, daß für alle Methanderivate die kinetische Energie der beiden 1s-Elektronen des zentralen Kohlenstoffatoms in guter Näherung dieselbe ist, und dürfen daher den entsprechenden Term im Hamiltonoperator für unsere Zwecke streichen. Den Beitrag der beiden 1s-Elektronen zusammen mit dem Beitrag des nackten Kohlenstoffkerns zur potentiellen Energie der übrigen Teilchen wollen wir durch das Feld einer vierfach positiven um den Kern konzentrierten und geeignet gewählten Ladungsverteilung beschreiben. Unser Hamiltonoperator enthält also zwei Elektronen weniger als tatsächlich vorhanden und einen zweifach abgeschirmten Kohlenstoffkern. In der Zerlegung

$$\mathcal{H} = \sum_i^{1,4} \mathcal{H}_i + \sum_{i < j}^{1,4} \mathcal{H}_{ij}$$

sei \mathcal{H}_i der Energieoperator für ein Teilsystem mit klassischen positiven Ladungen, das aus dem zweifach abgeschirmten Kohlenstoffrumpf und all den Teilchen besteht, die wir im Rahmen einer physikalisch evidenten Modellvorstellung einem Liganden in der Tetraederachsenrichtung i zuordnen. Dazu gehören Atom-

kerne mit der Ladung $eZ_{i,k}$ und zusammen mit den beiden Bindungselektronen zum zentralen Kohlenstoff n_i Elektronen. Die negative Gesamtladung ist also $-en_i$, die positive ergibt sich zu $e(4 + Z_i)$, wenn $Z_i = \sum_k Z_{i,k}$ die Ladung aller Atomkerne des Liganden ausschließlich der des Kohlenstoffrumpfes bezeichnet. In \mathcal{H}_i sind alle Beiträge vom Elektronenspin enthalten, während in \mathcal{H}_{ij} Spin und relativistische Effekte nicht berücksichtigt sind, d. h., hier finden sich nur Coulombterme zwischen den Teilchen der Systeme in den Valenzrichtungen i und j ausschließlich des Kohlenstoffrumpfes.

Die damit gegebene Zerlegung in Teilsysteme entspricht zwar dem physikalischen Bild von der Zuordnung der Teilchen zu Liganden, sie eignet sich aber nicht für eine Störungsrechnung, da die Teilsysteme auch im Falle neutraler Derivate geladen sind und der zweite Term in \mathcal{H} als Störterm zu große Energiebeträge repräsentiert.

Wir verändern daher die Zerlegung, ohne an der Zuordnung der Teilchen etwas zu ändern, durch Verwendung eines T_d -symmetrischen Potentials $\Phi = \sum_i^{1,4} \Phi_i$, das sich aus Komponenten Φ_i zusammensetzt, die die Symmetrie der dreizähligen Tetraederachsen haben und sich wie diese nur in ihrer Orientierung unterscheiden.

Die dem Potential Φ_i entsprechende Ladungsdichte $-\frac{1}{4\pi} \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi_i$ repräsentiere die C_{3v} -symmetrische Verteilung einer dreifach negativen Ladung, mit der wir eine im wesentlichen von den σ -Bindungselektronen der Nachbarliganden herrührende Abschirmung des zentralen Kohlenstoffs gegenüber den übrigen Teilchen des Liganden in der Valenzrichtung i beschreiben wollen. In dieser Abschirmung drückt sich die individuelle Natur der Nachbarliganden nicht aus. Die ligandenspezifische Wechselwirkung kommt dagegen im Störterm des folgendermaßen zerlegten Hamiltonoperators zum Ausdruck:

$$\mathcal{H} = \sum_i^{1,4} (\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i) + \sum_{i < j}^{1,4} (\mathcal{H}_{ij} - \frac{1}{3} \{\mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j\}).$$

Die Komponenten $\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i$ des ungestörten Operators

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i^{1,4} (\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i)$$

enthalten jetzt zusätzlich die potentielle Energie \mathcal{V}_i der Teilchen eines Liganden im Feld der Abschirmladung $-\frac{1}{4\pi} \int \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi_i d\tau$. Sie sind damit Operatoren für ein im Normalfall ($Z_i = n_i - 1$) ungeladenes System, das wir den „formal gebundenen Liganden“ l_i nennen wollen. Die Komponenten $\mathcal{H}_{ij} - \frac{1}{3}(\mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j)$ beschreiben die verbleibende Wechselwirkung jeweils zwischen den Systemen l_i und l_j .

Die nochmalige Abspaltung eines Terms $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ von \mathcal{H}_{ij} , der im Falle neutraler Liganden l_i and l_j ebenfalls als Wechselwirkungsoperator zwischen ungeladenen Systemen gelten kann und für die weitere Diskussion Vorteile bietet, ist durch die

folgenden Definitionsgleichungen erklärt:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{ij} &= \bar{\mathcal{H}}_{ij} + \bar{\bar{\mathcal{H}}}_{ij}, \\ \bar{\mathcal{H}}_{ij} &= \frac{(n_i - 1)(n_j - 1)}{n_i n_j} \mathcal{H}_{\mathfrak{E}_i, \mathfrak{E}_j} + \frac{n_i - 1}{n_i} \mathcal{H}_{\mathfrak{E}_i, \mathfrak{R}_j} + \frac{n_j - 1}{n_j} \mathcal{H}_{\mathfrak{R}_i, \mathfrak{E}_j} + \mathcal{H}_{\mathfrak{R}_i, \mathfrak{R}_j}, \\ \bar{\bar{\mathcal{H}}}_{ij} &= \frac{(n_i - 1) + (n_j - 1) + 1}{n_i n_j} \mathcal{H}_{\mathfrak{E}_i, \mathfrak{E}_j} + \frac{1}{n_i} \mathcal{H}_{\mathfrak{E}_i, \mathfrak{R}_j} + \frac{1}{n_j} \mathcal{H}_{\mathfrak{R}_i, \mathfrak{E}_j}.\end{aligned}$$

Dabei bezeichnet \mathfrak{E}_i das System der n_i Elektronen im Liganden l_i , \mathfrak{R}_i das System der Kerne mit Ausnahme des zentralen Kohlenstoffatoms und die Operatoren $\mathcal{H}_{\mathfrak{E}_i, \mathfrak{E}_j}$, $\mathcal{H}_{\mathfrak{E}_i, \mathfrak{R}_j}$, $\mathcal{H}_{\mathfrak{R}_i, \mathfrak{E}_j}$, $\mathcal{H}_{\mathfrak{R}_i, \mathfrak{R}_j}$ die Wechselwirkungsenergien zwischen den entsprechenden Systemen vom Liganden l_i und l_j . Der zentrale Kohlenstoff tritt in \mathcal{H}_{ij} , $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ und $\bar{\bar{\mathcal{H}}}_{ij}$ nicht auf. Wir erhalten $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ aus \mathcal{H}_{ij} , wenn wir die Elementarladung der Elektronen von den Liganden l_i und l_j um den Faktor $\kappa_i = \frac{n_i - 1}{n_i}$ bzw. $\kappa_j = \frac{n_j - 1}{n_j}$ reduzieren.

In der entsprechenden Zerlegung des Hamiltonoperators

$$\mathcal{H} = \sum_i^{1,4} (\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i) + \sum_{i < j}^{1,4} \bar{\mathcal{H}}_{ij} + \sum_{i < j}^{1,4} (\bar{\bar{\mathcal{H}}}_{ij} - \frac{1}{3} \{ \mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j \})$$

beurteilen wir die Größenordnung des letzten Terms anhand seiner Erwartungswerte für Eigenfunktionen von T_a -Derivaten. Gemäß der Definition von $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ erhalten wir für die Erwartungswerte $\langle s | \bar{\mathcal{H}}_{ij} | s \rangle$ einen Ausdruck, der auf die Form

$$\begin{aligned}\langle s | \bar{\mathcal{H}}_{ij} | s \rangle &= (n_i - 1) \frac{e^2}{\bar{r}(s, \mathfrak{E}_i, \mathfrak{E}_j)} + (n_j - 1) \frac{e^2}{\bar{r}(s, \mathfrak{E}_i, \mathfrak{E}_j)} + \frac{e^2}{\bar{r}(s, \mathfrak{E}_i, \mathfrak{E}_j)} \\ &\quad - Z_j \frac{e^2}{\bar{r}(s, \mathfrak{E}_i, \mathfrak{R}_j)} - Z_i \frac{e^2}{\bar{r}(s, \mathfrak{E}_j, \mathfrak{R}_i)}\end{aligned}$$

gebracht werden kann, wobei die \bar{r} Abstände zwischen zwei Orten im Liganden l_i und l_j bezeichnen, an denen wir für den Zweck der Berechnung der potentiellen Energie die Gesamtladung der negativen bzw. positiven Teilchen der beiden Liganden lokalisieren können. Eine entsprechende Zerlegung der Erwartungswerte $\frac{1}{3} \langle s | \mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j | s \rangle$ führt auf

$$\begin{aligned}\frac{1}{3} \langle s | \mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j | s \rangle &= (n_i - 1) \frac{e^2}{\bar{R}(s, \mathfrak{E}_i, \Phi_i)} + (n_j - 1) \frac{e^2}{\bar{R}(s, \mathfrak{E}_j, \Phi_j)} + \frac{e^2}{\bar{R}(s, \mathfrak{E}_i, \Phi_i)} \\ &\quad + \frac{e^2}{\bar{R}(s, \mathfrak{E}_j, \Phi_j)} - Z_j \frac{e^2}{\bar{R}(s, \Phi_j, \mathfrak{R}_j)} - Z_i \frac{e^2}{\bar{R}(s, \Phi_i, \mathfrak{R}_i)}.\end{aligned}$$

Dabei bezeichnen die \bar{R} entsprechende Abstände von einem repräsentativen Punkt für die dreifach negative Ladung des Abschirmfeldes.

Die Ähnlichkeit in der Struktur der beiden Zerlegungen zusammen mit der speziellen Geometrie der Ligandenanordnung läßt erwarten, daß mit einer geeigneten Wahl der Φ_i die Erwartungswerte $\langle s | \bar{\mathcal{H}}_{ij} - \frac{1}{3} (\mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j) | s \rangle$ weitgehend

unabhängig von der Natur der Liganden den Charakter einer bedeutungslosen Korrektur bekommen.

Das damit formulierte Prinzip zur Festlegung ligandenunabhängiger Φ_i deckt sich mit der Vorstellung, daß jeweils eine Elementarladung aus jeder der benachbarten σ -Bindungen eine positive Kohlenstoffrumpfladung abschirmt. Die beiden Erwartungswerte $\langle s | \mathcal{H}_{ij} | s \rangle$ und $\langle s | \bar{\mathcal{H}}_{ij} | s \rangle$ haben grundlegend verschiedene Struktur. Der erste hat die Eigenschaft einer Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen der beiden Teilsysteme mit einer geringfügig veränderten Abschirmung, während der zweite sich aus Anteilen potentieller Energie zusammensetzt, bei denen jeweils eines der beiden Teilsysteme aus einer Elementarladung besteht. Es kann also nur dieser Term für verschiedene Moleküle einer Molekülklasse dem Zahlenwert von $-\frac{1}{3} \langle s | \mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j | s \rangle$ ähnlich gemacht werden. Damit wird der Sinn unserer Zerlegung in \mathcal{H}_{ij} und $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ offenbar.

Das Modell unserer Theorie geht dementsprechend von der Annahme aus, daß für eine umfangreiche Auswahl von T_d -Derivaten der dritte Term im Hamiltonoperator mit einem fest gewählten Abschirmfeld vernachlässigt werden kann, und unser Modelloperator lautet demgemäß:

$$\bar{\mathcal{H}} = \sum_i^{1,4} (\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i) + \sum_{i < j}^{1,4} \bar{\mathcal{H}}_{ij}. \quad (3)$$

$\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ ist ein Operator, in dem die vom Operator $\mathcal{H}_{ij} - \frac{1}{3}(\mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j)$ beschriebene Wechselwirkung zwischen den Systemen l_i und l_j näherungsweise durch die Wechselwirkung zwischen den veränderten Teilsystemen \bar{l}_i und \bar{l}_j ersetzt ist. Man erhält \bar{l}_i und \bar{l}_j aus l_i und l_j , indem man den gemeinsamen Kohlenstoffrumpf einschließlich des Abschirmfeldes unberücksichtigt läßt und die Elementarladung der Elektronen um den Faktor κ_i bzw. κ_j reduziert. Da die Wechselwirkung zwischen l_i und l_j als eine Störung betrachtet werden soll, halten wir den Ersatz von $\mathcal{H}_{ij} - \frac{1}{3}(\mathcal{V}_i + \mathcal{V}_j)$ durch $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ für vertretbar.

Wir orientieren uns noch einmal am Extremfall des isolierten Kohlenstoffatoms über den physikalischen Gehalt des Modelloperators. Im neutralen Kohlenstoffatom enthalten die formal gebundenen Liganden nach unserer Definition jeweils ein Elektron, es gilt also $n_i = 1$, alle $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ verschwinden, und unser Modelloperator reduziert sich auf \mathcal{H}_0 . Die dazugehörigen Eigenfunktionen lassen sich als Zustandsfunktionen des „tetravalenten Kohlenstoffatoms“ interpretieren. Unser Modell bleibt also auch in diesem Grenzfall vernünftig.

2. Struktur der Rosenfeldgleichung im Modell des Energieoperators $\bar{\mathcal{H}}$

Operatoren für elektrische und magnetische Multipolmomente in T_d -Derivaten können nach dem Muster der Zerlegung von $\bar{\mathcal{H}}$ in eine Summe von Operatoren entsprechender Momente der formal gebundenen Liganden l_i zerlegt werden. Insbesondere gilt also für die elektrischen und magnetischen Dipolmomente \vec{m} und $\vec{\mu}$

$$\vec{m} = \sum_i^{1,4} \vec{m}_i, \quad \vec{\mu} = \sum_i^{1,4} \vec{\mu}_i,$$

wobei \vec{m}_i und $\vec{\mu}_i$ für alle i auf einen gemeinsamen Aufpunkt im Molekül bezogen sind. Sie sind folgendermaßen definiert:

$$\vec{m}_i = e \left\{ Z_i \vec{r}_i - \sum_{k \in \mathfrak{G}_i} \vec{r}_{i,k} + 4\vec{r}_0 - \frac{1}{4\pi e} \int \vec{r} \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi_i(\vec{r}) d\tau \right\},$$

$$\vec{\mu}_i = - \frac{e}{2M_e c} \sum_{k \in \mathfrak{G}_i} (\vec{r}_{i,k} \times \vec{p}_{i,k} + 2\vec{s}_{i,k}).$$
(4)

Dabei bezeichnen \vec{r}_0 , \vec{r}_i , $\vec{r}_{i,k}$ und \vec{r} Ortsvektoren von dem gemeinsamen, beliebig gewählten Bezugspunkt, und zwar

- \vec{r}_0 zum Ort des zentralen Kohlenstoffatoms,
 - \vec{r}_i zum positiven Ladungsschwerpunkt des Teilsystems \mathfrak{R}_i ,
 - $\vec{r}_{i,k}$ zum Ort des Elektrons k aus dem System \mathfrak{G}_i und
 - \vec{r} zum Integrationspunkt mit der infinitesimalen Ladung
- $$- \frac{1}{4\pi} \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi_i d\tau.$$
- M_e bezeichnet die Elektronenmasse.

Wegen

$$\frac{1}{4\pi} \int \vec{r}_0 \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi_i(\vec{r}) d\tau = 3e\vec{r}_0$$

erhalten wir (4) in der Form (4a):

$$\vec{m}_i = e \left\{ (Z_i + 1 - n_i) \vec{r}_0 + Z_i (\vec{r}_i - \vec{r}_0) - \sum_{k \in \mathfrak{G}_i} (\vec{r}_{i,k} - \vec{r}_0) - \frac{1}{4\pi e} \int (\vec{r} - \vec{r}_0) \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi_i(\vec{r}) d\tau \right\},$$

$$\vec{\mu}_i = - \frac{e}{2M_e c} \left\{ \sum_{k \in \mathfrak{G}_i} ((\vec{r}_{i,k} - \vec{r}_0) \times \vec{p}_{i,k} + 2\vec{s}_{i,k}) + \vec{r}_0 \times \sum_{k \in \mathfrak{G}_i} \vec{p}_{i,k} \right\}.$$
(4a)

Die Bedingung $Z_i = n_i - 1$ für neutrale Liganden, die von jetzt ab vorausgesetzt wird und wesentlich in die weitere Diskussion eingeht, führt dazu, daß die elektrischen Dipolmomente \vec{m}_i der Liganden nicht vom Aufpunkt abhängen. Da andere Operatoren wie z. B. die magnetischen Ligandenmomente davon nicht unabhängig sind und da es sich als notwendig herausstellt, gelegentlich für die einzelnen Liganden individuelle Bezugspunkte zu verwenden, wollen wir dafür eine geeignete Nomenklatur benutzen. Wir verändern die Bezeichnung von Operatoren \mathcal{O}_i für einzelne Liganden l_i mit einem gemeinsamen Bezugspunkt im Molekül in $\mathcal{O}(l_i)$, wenn sie auf individuelle Ligandenorte bezogen werden.

Mit dem Ortsvektor $\vec{x}(l_i)$ vom gemeinsamen Bezugspunkt zu dem individuellen Ligandenort von l_i ergibt sich damit für unsere Dipolmomente

$$\vec{m}_i = \vec{m}(l_i)$$

und

(5)

$$\vec{\mu}_i = \vec{\mu}(l_i) - \frac{e}{2M_e c} \vec{x}(l_i) \times \sum_{k \in \mathfrak{G}_i} \vec{p}_{i,k}$$

und für ihre Matrixelemente

$$\langle s | \vec{m}_i | t \rangle = \langle s | \vec{m}(l_i) | t \rangle$$

und

$$\langle s | \vec{\mu}_i | t \rangle = \langle s | \vec{\mu}(l_i) | t \rangle + \frac{i\pi}{c} v_{st} \vec{x}(l_i) \times \langle s | \vec{m}(l_i) | t \rangle,$$
(5a)

da mit fixierten Kernen die Beziehung gilt

$$\frac{1}{2M_e c} \left\langle s \left| -e \sum_{k \in \mathbb{E}_i} \vec{p}_{i,k} \right| t \right\rangle = \frac{i\pi}{c} v_{st} \left\langle s \left| -e \sum_{k \in \mathbb{E}_i} \vec{r}_{i,k} \right| t \right\rangle = \frac{i\pi}{c} v_{st} \langle s | \vec{m}(l_i) | t \rangle.$$

Für die Wechselwirkung zwischen Liganden benötigen wir elektrische Multipolmomente, die an der Wechselwirkung teilnehmen, also den abgeschirmten Systemen \vec{l}_i zugeschrieben werden können. Magnetische Multipolmomente tragen in unserem Modell zur Wechselwirkung definitionsgemäß nichts bei. Für das elektrische Dipolmoment $\vec{m}(\vec{l}_i)$ ergibt sich

$$\vec{m}(\vec{l}_i) = e\kappa_i \left(n_i \vec{r}_i - \sum_{k \in \mathbb{E}_i} \vec{r}_{i,k} \right)$$

und durch Vergleich mit (4a)

$$\vec{m}(\vec{l}_i) = \kappa_i (\vec{m}(l_i) + \vec{c}_i) \quad (6)$$

mit

$$\vec{c}_i = e(\vec{r}_i - \vec{r}_0) + \frac{1}{4\pi} \int (\vec{r} - \vec{r}_0) \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi_i(\vec{r}) d\tau.$$

3. Polarisierbarkeitstensoren und ihre Zerlegung nach Teilsystemen des Modells

Der Tensor ${}^{(J)}\gamma$ hat klassisch die Bedeutung einer elektromagnetischen Polarisierbarkeit, die als Proportionalitätsfaktor des magnetischen Feldes \vec{H} auftritt, wenn man das durch äußere Felder induzierte elektrische Dipolmoment $\vec{m}^{\text{ind.}}$ eines elektrischen Systems nach den induzierenden Feldern \vec{E} und \vec{H} entwickelt.

$$m_e^{\text{ind.}} = \sum_{\sigma}^{1,3} \{ \alpha_{e\sigma} E_{\sigma} + \gamma_{e\sigma} H_{\sigma} + \dots \}. \quad (7)$$

Dabei ist α der Tensor der elektrischen Polarisierbarkeit. Im Falle zeitlich periodischer Felder gilt dieselbe Entwicklung mit komplexen Tensoren $\alpha = {}^{(R)}\alpha - i v {}^{(J)}\alpha$ und $\gamma = {}^{(R)}\gamma - i v {}^{(J)}\gamma$.

Für eine klassische Interpretation der späteren Störungsrechnung ist es zweckmäßig, entsprechende Entwicklungen von α und γ nach einem induzierenden elektrostatischen Feld \vec{E}' zu verwenden. Sie lauten:

$$\begin{aligned} \alpha_{e\sigma}(\vec{E}') &= \alpha_{e\sigma} + \sum_{\tau}^{1,3} A_{e\sigma\tau} E'_{\tau} + \dots, \\ \gamma_{e\sigma}(\vec{E}') &= \gamma_{e\sigma} + \sum_{\tau, \nu}^{1,3} \{ \Gamma_{e\sigma\tau} E'_{\tau} + \frac{1}{2} \Delta_{e\sigma\nu} E'_{\tau} E'_{\nu} + \dots \}. \end{aligned} \quad (7a)$$

Dabei sind A und Γ die elektrische und elektromagnetische Hyperpolarisierbarkeit und Δ eine Hyperpolarisierbarkeit höherer Stufe. Sie sind ebenso wie α und γ komplex. Mit Ausnahme von Δ findet sich die quantenmechanische Definition der hier auftretenden Tensoren in Anhang B.

Wir benötigen für unsere Aufgabe die oben erklärten Tensoren für das Molekül und für Teilsysteme des Moleküls. Die entsprechenden Zerlegungen erfolgen allgemein nach Prinzipien, die wir jetzt am speziellen Tensor ${}^{(J)}\gamma$ besprechen wollen.

Da es darauf ankommt, Eigenschaften des Moleküls auf Eigenschaften von Teilsystemen und diese weiter auf Eigenschaften von Liganden zurückzuführen, ist eine Nomenklatur erforderlich, die uns eindeutig zeigt, wann individuelle Eigenschaften von Teilsystemen vorliegen. Es ist daher zu beachten, daß in der quantenmechanischen Form von Tensoren des Typs ${}^{(J)}\gamma$ individuelle Teilsysteme nur dann charakterisiert sind, wenn einerseits nur Operatoren für dieses Teilsystem enthalten sind, wenn außerdem die Eigenfunktionen sich auf dieses Teilsystem beziehen und wenn der Ort, an dem diese Eigenschaft beschrieben wird, individueller Ort des Teilsystems ist, also nicht notwendig mehreren Teilsystemen gemeinsam ist.

Die interessierenden Teilsysteme sind durch folgende Energieoperatoren definiert:

$$\begin{aligned}\langle l_i \rangle &\doteq \mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i, \\ \langle l_i, l_j \rangle &\doteq \mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i + \mathcal{H}_j + \mathcal{V}_j + \bar{\mathcal{H}}_{ij}, \\ \langle l_i, l_j, l_k \rangle &\doteq \mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i + \mathcal{H}_j + \mathcal{V}_j + \mathcal{H}_k + \mathcal{V}_k + \bar{\mathcal{H}}_{ij} + \bar{\mathcal{H}}_{jk} + \bar{\mathcal{H}}_{ki}.\end{aligned}$$

Falls in ${}^{(J)}\gamma$ nur die Operatoren eines solchen Teilsystems auftreten, verwenden wir die Bezeichnung

$${}^{(J)}\gamma^{\langle i \rangle}, {}^{(J)}\gamma^{\langle i, j \rangle} \quad \text{bzw.} \quad {}^{(J)}\gamma^{\langle i, j, k \rangle}.$$

Diese Tensoren beschreiben verschiedene Teilsysteme betreffende Eigenschaften im Molekül. Falls die Tensoren mit den Eigenfunktionen der jeweiligen Teilsysteme gebildet sind und mit individuellen Aufpunkten verstanden werden dürfen, bezeichnen wir sie mit

$${}^{(J)}\gamma(l_i), {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j) \quad \text{bzw.} \quad {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j, l_k).$$

Erst wenn diese Schreibweise vorliegt, können wir schließen, daß es sich um individuelle Eigenschaften der Teilsysteme handelt.

Die Zerlegung von ${}^{(J)}\gamma$ gelingt mit der Umformung⁴

$$\begin{aligned}{}^{(J)}\gamma &= \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_s \sum_i^{1,4} \frac{\langle o | \vec{m}_i | s \rangle \circ \langle s | \vec{\mu}_i | o \rangle}{v_{so}^2 - v^2} + \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_s \sum_{i \neq j}^{1,4} \frac{\langle o | \vec{m}_i | s \rangle \circ \langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle}{v_{so}^2 - v^2} \\ &= -\frac{4}{h} \operatorname{Im} \sum_s \sum_i^{1,4} \frac{\langle o | \vec{m}_i | s \rangle \circ \langle s | \vec{\mu}_i | o \rangle}{v_{so}^2 - v^2} + \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_s \sum_{i < j}^{1,4} \frac{\langle o | \vec{m}_i + \vec{m}_j | s \rangle \circ \langle s | \vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j | o \rangle}{v_{so}^2 - v^2},\end{aligned}$$

so daß mit den Definitionsgleichungen

$$\begin{aligned}{}^{(J)}\gamma^{\langle i \rangle} &= \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_s \frac{\langle o | \vec{m}_i | s \rangle \circ \langle s | \vec{\mu}_i | o \rangle}{v_{so}^2 - v^2} \\ {}^{(J)}\gamma^{\langle i, j \rangle} &= \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_s \frac{\langle o | \vec{m}_i + \vec{m}_j | s \rangle \circ \langle s | \vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j | o \rangle}{v_{so}^2 - v^2}\end{aligned}$$

⁴ Es sei daran erinnert, daß der Fall entarteter Grundzustände nur der Übersichtlichkeit halber in den Formeln nicht aufgenommen ist. Die entsprechende Ergänzung kann an allen Stellen dieser Arbeit ohne Mühe vorgenommen werden.

die Zerlegung in der folgenden Form erscheint:

$${}^{(J)}\gamma = -2 \sum_i^{1,4} {}^{(J)}\gamma^{(i)} + \sum_{i < j}^{1,4} {}^{(J)}\gamma^{(i,j)}. \quad (8)$$

4. Lösung für $[\omega]$ im Modell des ungestörten Operators \mathcal{H}_0

Mit den Vorbereitungen des letzten Kapitels ist unser Problem im Modell des verkürzten Hamiltonoperators $\mathcal{H}_0 = \sum_i^{1,4} (\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i)$ einfach zu lösen.

Die Eigenfunktionen von \mathcal{H}_0 sind Produkte von Eigenfunktionen zu $\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i$, wir haben also

$$|s\rangle^{(0)} = |s_1\rangle |s_2\rangle |s_3\rangle |s_4\rangle = |s_1 s_2 s_3 s_4\rangle$$

mit dem Grundzustand

$$|o\rangle^{(0)} = |o_1 o_2 o_3 o_4\rangle.$$

Da die Quantenzahlen s die Eigenfunktionen des Moleküls, die Quantenzahlen s_i die Eigenfunktionen des Liganden l_i numerieren, ist zu bemerken, daß aus $t \neq s$ nur für einen der Indizes $i = 1, 2, 3, 4$ notwendig eine Ungleichung $t_i \neq s_i$ folgt. Für die Matrixelemente der Dipolmomente in nullter störungstheoretischer Ordnung notieren wir demgemäß

$$\begin{aligned} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(0)} &= \langle o_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \prod_{k(\neq i)}^{1,4} \delta_{s_k o_k}, \\ [\langle s | \vec{\mu}_i | o \rangle]^{(0)} &= \langle s_i | \vec{\mu}_i | o_i \rangle \prod_{k(\neq i)}^{1,4} \delta_{s_k o_k} \end{aligned}$$

und wegen $[v_{so}]^{(0)} = \sum_i^{1,4} v_{s_i o_i}$

$$\left[\frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \right]^{(0)} \prod_{k(\neq i)}^{1,4} \delta_{s_k o_k} = \frac{1}{v_{s_i o_i}^2 - v^2}.$$

Daraus folgt

$$[{}^{(J)}\gamma^{(i)}]^{(0)} = \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_{s_i} \frac{\langle o_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \langle s_i | \vec{\mu}_i | o_i \rangle}{v_{s_i o_i}^2 - v^2},$$

$$[{}^{(J)}\gamma^{(i,j)}]^{(0)} = [{}^{(J)}\gamma^{(i)}]^{(0)} + [{}^{(J)}\gamma^{(j)}]^{(0)}.$$

${}^{(J)}\gamma$ ist eine ortsabhängige Größe, $\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma$ dagegen nicht. Demnach erhalten wir die Gleichungen

$$[\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma^{(i)}]^{(0)} = \operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i), \quad [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma^{(i,j)}]^{(0)} = \operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i) + \operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_j)$$

und wegen (8)

$$[\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma]^{(0)} = \sum_i^{1,4} \operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i). \quad (9a)$$

Da die Eigenfunktionen in ${}^{(J)}\gamma(l_i)$ exakte Eigenfunktionen für l_i sind und $\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i)$ eine pseudoskalare Funktion ist, muß $\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i)$ für achirale Liganden verschwinden. Die entsprechende Argumentation auf phänomenologischer Basis lautet:

$K \text{Sp}^{(j)}\gamma(l_i)$ ist der Rosenfeldausdruck für den formal gebundenen Liganden l_i , beschreibt also den optischen Drehwinkel für den Liganden l_i im Rahmen des Rosenfeldschen Ansatzes. Wir erhalten daher das Resultat:

$$[\omega]^{(0)} = \sum_i^{1,4} [\omega(l_i)] \quad \text{mit} \quad [\omega(l_i)] = K \text{Sp}^{(j)}\gamma(l_i). \quad (9b)$$

Der optische Drehwinkel des Moleküls ist in nullter störungstheoretischer Ordnung die Summe der Drehwinkel der einzelnen Liganden l_i . Er verschwindet, wenn die einzelnen Liganden inaktiv, also achiral sind. Chirale Liganden sind aber mit den Voraussetzungen über T_d -Derivate ausgeschlossen.

Wir haben demnach zur Berechnung der optischen Aktivität bei T_d -Derivaten die Wechselwirkung zwischen den Liganden zu berücksichtigen und wollen diesen Effekt nach den Prinzipien einer Störungsrechnung mit $\sum_{i < j}^{1,4} \bar{\mathcal{H}}_{ij}$ als Störoperator behandeln.

Es sei bemerkt, daß $[\omega]^{(0)}$ eine Komponente zum optischen Drehwinkel für Methanderivate mit chiralen Liganden darstellt, die bei großer Aktivität der Liganden möglicherweise den relevanten Anteil des Phänomens beschreibt. Unter diesem erweiterten Aspekt gibt uns die folgende Störungsrechnung die noch nicht erfaßten Komponenten einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion für Methanderivate mit T_d -symmetrischen Bindungsrichtungen und Liganden beliebiger Symmetrie.

5. Gegenüberstellung der störungstheoretischen Approximationsaspekte, Gültigkeitsbereich des Modells \mathcal{H} und der vereinfachte Modelloperator $\bar{\mathcal{H}}$

Ausgangspunkt für unsere Theorie ist der Rosenfeldterm, ein Ausdruck für den Drehwinkel, der selbst das Resultat einer Störungsrechnung ist und als erstes Glied in einer Reihenentwicklung des Drehwinkels nach Multipolen erscheint. Der vollständige quantenmechanische Ausdruck für den Drehwinkel im Transparenzgebiet gestattet nach Chiu [4] eine Entwicklung der Form

$$[\omega] = \text{Sp} \sum_L K_L \left(\text{Im} \sum_s \frac{\langle o | \mathcal{O}_L | s \rangle \langle s | \bar{\mathcal{O}}_L | o \rangle}{v_{so}^2 - v^2} \right) \quad (10)$$

mit Operatoren \mathcal{O}_L und $\bar{\mathcal{O}}_L$ für elektrische und magnetische Multipolmomente vom Rang L , also mit der speziellen Bedeutung $\mathcal{O}_1 = \vec{m}$, $\bar{\mathcal{O}}_1 = \vec{\mu}$ und $K_1 = \frac{2}{\hbar} K$.

Die Argumentation des letzten Kapitels für den ungestörten Modelloperator \mathcal{H}_0 läßt sich in allen Punkten entsprechend auf die Glieder mit $L > 1$ übertragen und führt wieder zur Gl. (9b) mit dem Unterschied, daß $[\omega(l_i)]$ durch den Rosenfeldausdruck und alle seine Korrekturterme beschrieben wird. Es wird sich zeigen, daß entsprechende Beziehungen zwischen dem Drehwinkel des Moleküls und den Drehwinkeln von Teilsystemen in jeder störungstheoretischen Ordnung davon unabhängig sind, ob der Rosenfeldausdruck allein oder zusammen mit Korrekturtermen aus (10) zur Diskussion gestellt wird. Da Beziehungen der genannten Art der Zerlegung des Drehwinkels nach Komponenten einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion entsprechen, insoweit sie mit der vorgegebenen störungstheoretischen Ordnung beschreibbar sind, kann geschlossen werden,

daß in der quantenmechanischen Beschreibung des optischen Drehwinkels in jeder vorgegebenen störungstheoretischen Ordnung keine qualitativen Züge verlorengehen, wenn man sich im Ausdruck (10) auf die Diskussion des Rosenfeldgliedes beschränkt.

Wir werden die Störungsrechnung einerseits mit $\sum_{i < j}^{1,4} \bar{\mathcal{H}}_{ij}$ als Störterm bis zur zweiten Ordnung durchführen und dabei eine physikalische Interpretation des zweiten Näherungsverfahrens erhalten. Für eine detaillierte Form des Drehwinkels in Abhängigkeit von Eigenschaften einzelner Liganden machen wir andererseits von einer weiteren Näherung Gebrauch, die sich aus einer Reihenentwicklung des Störterms in $\bar{\mathcal{H}}$ ergibt.

Eine Entwicklung von $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$ nach Potenzen der reziproken Abstände zwischen ligandenspezifischen Punkten der Systeme l_i und l_j führt zur Form

$$\bar{\mathcal{H}}_{ij} = \sum_p \bar{\mathcal{H}}_{ij}^{[p]},$$

wobei der Index $p = L_i + L_j$ die Summe der Ränge von elektrischen Multipolmomenten der Liganden l_i und l_j bezeichnet. Wir können die Entwicklungsstellen mit den positiven Ladungsschwerpunkten \vec{r}_i und \vec{r}_j der Kernsysteme \mathfrak{R}_i und \mathfrak{R}_j identifizieren. Wegen der Voraussetzung $Z_i = n_i - 1$ für neutrale Liganden ist das erste von Null verschiedene Glied $\bar{\mathcal{H}}_{ij}^{[2]}$ der Operator für die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie:

$$\bar{\mathcal{H}}_{ij}^{[2]} = \vec{m}(\bar{l}_i) \cdot T_{ij} \cdot \vec{m}(\bar{l}_j).$$

In dem Tensor

$$T_{ij} = \frac{1}{a_{ij}^3} \left(1 - 3 \frac{\vec{a}_{ij} \circ \vec{a}_{ij}}{a_{ij}^2} \right)$$

sind die Bezeichnungen $\vec{r}_j - \vec{r}_i = \vec{a}_{ij}$ und $|\vec{a}_{ij}| = a_{ij}$ verwendet; später werden auch entsprechende Bezeichnungen für Vektoren vom zentralen Kohlenstoff zur Entwicklungsstelle, $\vec{r}_i - \vec{r}_0 = \vec{a}_i$, und ihre Beträge $|\vec{a}_i| = a_i$ benutzt.

$\bar{\mathcal{H}}_{ij}^{[3]}$ gibt die Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungsenergie

$$\bar{\mathcal{H}}_{ij}^{[3]} = \vec{m}(\bar{l}_i) \cdot S_{ij} \cdot \Theta(\bar{l}_j) \cdot \vec{a}_{ji} + \vec{m}(\bar{l}_j) \cdot S_{ji} \cdot \Theta(\bar{l}_i) \cdot \vec{a}_{ij}$$

mit

$$S_{ij} = \frac{2}{a_{ij}^5} \left(1 - \frac{5}{2} \frac{\vec{a}_{ij} \circ \vec{a}_{ij}}{a_{ij}^2} \right)$$

und dem auf den Ort \vec{r}_i bezogenen Quadrupolmoment $\Theta(\bar{l}_i)$ (s. Anhang B). $\bar{\mathcal{H}}_{ij}^{[4]}$ gibt die Dipol-Oktopol- und Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungsenergie usw.

Der früher besprochene Einfluß der Abschirmung auf die Wechselwirkung äußert sich darin, daß in den obigen Formeln die Multipolmomente der Systeme \bar{l}_i und \bar{l}_j statt l_i und l_j erscheinen.

Entsprechend der Zerlegung

$$\bar{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + \sum_{p \geq 2} \sum_{i < j} \bar{\mathcal{H}}_{ij}^{[p]} = \bar{\mathcal{H}} + \sum_{p \geq 3} \sum_{i < j} \bar{\mathcal{H}}_{ij}^{[p]}$$

diskutieren wir im folgenden zwei Modelle: das schon besprochene zum Operator $\tilde{\mathcal{H}}$ und ein vereinfachtes, durch $\tilde{\mathcal{H}}$ definiertes Modell,

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + \sum_{i < j} \tilde{\mathcal{H}}_{ij} \quad \text{und} \quad \tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + \sum_{i < j} \tilde{\mathcal{H}}_{ij}^{[2]}.$$

Wir bezeichnen mit $[]^{(m)}$ störungstheoretische Korrekturen der Ordnung m mit dem Störoperator $\sum_{i < j} \tilde{\mathcal{H}}_{ij}$ und mit $[]^{(\tilde{m})}$ die entsprechenden Korrekturen mit $\sum_{i < j} \tilde{\mathcal{H}}_{ij}^{[2]}$ als Störoperator. Im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ tragen nur elektrische Dipolmomente zur Wechselwirkung bei; für die auf Eigenfunktionen der Liganden bezogenen Matrixelemente gelten wegen (6) die Beziehungen

$$\begin{aligned} \langle s_i | \vec{m}(\bar{l}_i) | t_i \rangle &= \kappa_i \langle s_i | \vec{m}(l_i) | t_i \rangle \quad \text{für} \quad s_i \neq t_i, \\ \langle s_i | \vec{m}(\bar{l}_i) | s_i \rangle &= \kappa_i \langle s_i | \vec{m}(l_i) | s_i \rangle + \vec{c}_i. \end{aligned} \quad (11)$$

Der Approximationsgrad des Modells $\tilde{\mathcal{H}}$ hängt im Gegensatz zu \mathcal{H} von einer glücklichen Wahl der Entwicklungsstellen ab. Wir können annehmen, daß die positiven Ladungsschwerpunkte der Teilsysteme \mathfrak{R}_i mit den Stellen einer optimalen Konvergenz in der Multipolentwicklung in guter Näherung zusammenfallen, die formalen Konsequenzen hängen von dieser Frage nicht ab. Die Bedeutung der Vektoren \vec{a}_i und \vec{a}_{ji} ist also nicht auf Ladungsschwerpunkte festgelegt.

Sowohl der Rosenfeldausdruck wie der Modelloperator $\tilde{\mathcal{H}}$ beziehen sich auf das jeweils erste Glied verschiedener Multipolentwicklungen. In beiden Fällen nimmt der Beitrag zum optischen Drehwinkel mit wachsendem Grad in den Multipolen rasch ab. Trotzdem sind wir mit zwei nichtkommensurablen Approximationsprinzipien konfrontiert. Erst die Feststellung, daß in einer bestimmten störungstheoretischen Ordnung auftretende Beiträge zum optischen Drehwinkel, die für besondere geometrische Zusatzbedingungen wie z. B. die T_d -Bedingung im Modell \mathcal{H} verschwinden, auch im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ und damit auch für alle Glieder in (10) verschwinden, rechtfertigt eine Approximation des Drehwinkels auf der Basis des Rosenfeldterms durch störungstheoretische Korrekturen zunehmender Ordnung im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$.

Obwohl die vorliegende Arbeit zum Ziel hat, den optischen Drehwinkel für T_d -Derivate in Einzelheiten zu diskutieren, und dabei vom Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ Gebrauch macht, wird die Störungsrechnung so ausführlich durchgeführt, daß gewünschtenfalls auch allgemeine Methanderivate mit den bereitgestellten Mitteln behandelt werden können. Die dazu erforderliche Übersicht kann bereits im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ gefunden werden. Wir wollen daher die vorbereitenden Bemerkungen zur Störungsrechnung mit einer Diskussion über den Gültigkeitsbereich des Modells $\tilde{\mathcal{H}}$ abschließen.

Im Modelloperator $\tilde{\mathcal{H}}$ manifestiert sich ein bewußter Verzicht auf gewisse Details, ein Verzicht, der unvermeidbar mit der Absicht verbunden ist, Eigenschaften von verschiedenen Molekülen einer Molekülklasse allgemein zu formulieren. Im Rahmen des damit festgelegten Modells gibt die störungstheoretische Ordnung, bis zu der das Problem behandelt wird, einen Approximationsaspekt. Das Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ und ebenso \mathcal{H} enthält von der Voraussetzung über T_d -Derivate nur die T_d -Symmetrie der Bindungsrichtungen in Form eines Abschirmfeldes entsprechender Symmetrie. Eine Abweichung von dieser Voraussetzung wird

also in unserem Modell nur insoweit nicht erfaßt, als eine Veränderung des Abschirmpotentials unberücksichtigt bleibt. Es darf daher angenommen werden, daß geringfügige Deformationen der Bindungswinkel beliebiger Art in den Gültigkeitsbereich des Modelloperators \mathcal{H} fallen, also zwar nicht im verkürzten Operator \mathcal{H}_0 , aber über entsprechende Abstände in den Wechselwirkungstermen hinreichend Berücksichtigung finden.

In der nullten störungstheoretischen Ordnung für $\bar{\mathcal{H}}$ sind Effekte dieser Art ohne Einfluß auf den Drehwinkel. Ausschließlich chirale Liganden führen zu einem Beitrag nullter Ordnung.

Eine Preisgabe von Symmetrievoraussetzungen in der T_d -Bedingung wie z. B. Verdrehungen C_{3v} -symmetrischer Liganden um ihre Bindungsachsen, die Miteinbeziehung von Liganden beliebiger achiraler Symmetrie oder merkliche Abweichungen von der T_d -Symmetrie des Gerüsts im Sinne einer Reduktion auf eine achirale Untersymmetrie D_{2d} , C_{3v} , C_{2v} oder C_s liefern also keine Beiträge nullter Ordnung, werden aber mit der Störungsrechnung im Modell \mathcal{H} und $\bar{\mathcal{H}}$ erfaßt. Die formale Behandlung beider Modelle bleibt dieselbe, wenn Abschirmfelder mit den genannten Untersymmetrien verwendet werden.

Abweichungen der genannten Art können dazu führen, daß der optische Drehwinkel eine Chiralitätsfunktion mit mehreren Komponenten wird und demzufolge in der Störungsrechnung der T_d -Derivate zutreffende Schlüsse über das Verschwinden gewisser Teilausdrücke nicht mehr gültig bleiben. Aus der allgemeinen Übersicht, die uns die Theorie der Chiralitätsfunktionen zur Verfügung stellt, wissen wir, daß es sich bei diesen Teilausdrücken um Chiralitätsfunktionen handelt, die neu auftretende Beiträge zum optischen Drehwinkel für Moleküle veränderter Molekülklassen beschreiben. Die bei T_d -Derivaten ausschließlich auftretende Chiralitätsfunktion repräsentiert für Methanderivate mit den genannten Symmetrieabweichungen eine nichtverschwindende T_d -Komponente. Ihr Beitrag zum optischen Drehwinkel kann auch nicht näherungsweise durch andere Komponenten, z. B. durch Glieder niedrigerer Ordnung, beschrieben werden. Die Relevanz dieses Beitrags hängt vom Ausmaß der oben genannten Abweichungen ab, die T_d -Komponente beschreibt bei kleinen Abweichungen den relevanten Teil des Gesamtphänomens und bekommt für zunehmende Abweichungen schließlich den Charakter einer bedeutungslosen Korrektur. Die Signifikanz der Beiträge von verschiedenen Komponenten entspricht erst bei hinreichend großen Abweichungen von der T_d -Situation der störungstheoretischen Ordnung, in der sie erstmals beschrieben werden.

6. Störungsrechnung erster Ordnung

Im Anhang A findet sich ein kurzer Abriß der allgemeinen Störungstheorie bis zur zweiten Ordnung mit spezieller Ausrichtung auf das hier vorliegende Problem. Es wird dort auch gezeigt, daß alle Schlüsse, die wir aus den nachfolgenden Formeln für die Matrixelemente mit nichtentarteten Eigenfunktionen ziehen, unverändert bleiben, wenn Entartung vorliegt.

Die Korrektur erster Ordnung für den Tensor $^{(j)}\gamma$ lautet:

$$[^{(j)}\gamma]^{(1)} = \sum_{\rho, \sigma, \tau}^{\rho + \sigma + \tau = 1} \left\{ \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_s \sum_{i, j} \left[\frac{1}{v_{s0}^2 - v^2} \right]^{(\rho)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(\sigma)} [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(\tau)} \right\}.$$

Die Störungsrechnung liefert

$$[\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(1)} = \frac{1}{h} \sum_k^{k \neq i} \left\{ \begin{aligned} & \sum_t' \frac{\langle o_i o_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | t_i t_k \rangle}{\sum_{\kappa} v_{o_i t \kappa}} \langle t_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \\ & + \sum_t' \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \frac{\langle t_i t_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | s_i s_k \rangle}{\sum_{\kappa} v_{s_i t \kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \end{aligned} \right\},$$

$$[\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(1)} = \frac{1}{h} \sum_k^{k \neq j} \left\{ \begin{aligned} & \sum_t' \frac{\langle s_j s_k | \bar{\mathcal{H}}_{jk} | t_j t_k \rangle}{\sum_{\kappa} v_{s_j t \kappa}} \langle t_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j, k} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \\ & + \sum_t' \langle s_j | \vec{\mu}_j | t_j \rangle \frac{\langle t_j t_k | \bar{\mathcal{H}}_{jk} | o_j o_k \rangle}{\sum_{\kappa} v_{o_j t \kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j, k} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \end{aligned} \right\}$$

und damit

$$\left[\frac{1}{v_{s_o}^2 - v^2} \right]^{(0)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(1) \circ} [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(0)} = \frac{1}{h} \frac{1}{v_{s_j o_j}^2 - v^2} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}}$$

$$\cdot \sum_k^{k \neq i} \left\{ \begin{aligned} & \sum_t' \frac{\langle o_i o_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | t_i t_k \rangle}{v_{o_i t_i} + v_{o_i t_k}} \langle t_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \\ & + \sum_t' \frac{\langle t_i t_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | s_i s_k \rangle}{v_{s_i t_i} + v_{s_i t_k}} \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \end{aligned} \right\},$$

$$\left[\frac{1}{v_{s_o}^2 - v^2} \right]^{(0)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(0) \circ} [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(1)} = \frac{1}{h} \frac{1}{v_{s_i o_i}^2 - v^2} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}}$$

$$\cdot \sum_k^{k \neq j} \left\{ \begin{aligned} & \sum_t' \frac{\langle s_j s_k | \bar{\mathcal{H}}_{jk} | t_j t_k \rangle}{v_{s_j t_j} + v_{s_k t_k}} \langle o_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle t_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j, k} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \\ & + \sum_t' \frac{\langle t_j t_k | \bar{\mathcal{H}}_{jk} | o_j o_k \rangle}{v_{o_j t_j} + v_{o_k t_k}} \langle o_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | t_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j, k} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \end{aligned} \right\}.$$

Für $i \neq j$, $j \neq k$, $k \neq i$ liefern die Kroneckerfaktoren die speziellen Bedingungen $s_i = o_i$, $s_j = o_j$ und $t_k = s_k = o_k$. Die Glieder mit drei verschiedenen Indizes werden also paarweise konjugiert komplex und geben daher keinen Beitrag zum Imaginärteil.

Für den dritten Term ergibt sich

$$\left[\frac{1}{v_{s_o}^2 - v^2} \right]^{(1)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(0) \circ} [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(0)}$$

$$= - \frac{1}{h} \sum_{k, l}^{k < l} \frac{2 \sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} o_{\kappa}} (\langle s_k s_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | s_k s_l \rangle - \langle o_k o_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | o_k o_l \rangle)}{\left(\left(\sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \right)^2 - v^2 \right)^2}$$

$$\cdot \langle o_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}}.$$

Er verschwindet für $i \neq j$ und zerfällt für $i = j$ in drei Terme, die jeweils von den Indexpaaren (ik) mit $k \neq i$ abhängen.

Damit ist der Tensor $[(^J)\gamma]^{(1)}$ eine Summe von Komponenten, die nur Eigenwerte und Eigenfunktionen zu jeweils einem Ligandenpaar l_i, l_j und den dazugehörigen Störoperator $\overline{\mathcal{H}}_{ij}$ enthalten.

Mit der Bezeichnung $[\]^{(1,ij)}$ für Korrekturterme erster Ordnung zum Störoperator $\overline{\mathcal{H}}_{ij}$ gelten daher die Gleichungen

$$[(^J)\gamma^{(i)}]^{(1)} = \sum_k^{k \neq i} [(^J)\gamma^{(i)}]^{(1,ik)}$$

und

$$[(^J)\gamma^{(ij)}]^{(1)} = \sum_k^{k \neq i,j} [(^J)\gamma^{(i)}]^{(1,ik)} + \sum_k^{k \neq i,j} [(^J)\gamma^{(j)}]^{(1,jk)} + [(^J)\gamma^{(ij)}]^{(1,ij)}.$$

$[(^J)\gamma^{(ij)}]^{(1,ij)}$ ist die Korrektur erster störungstheoretischer Ordnung für den Tensor $(^J)\gamma$ des isolierten Teilsystems $\langle l_i, l_j \rangle$ mit $\overline{\mathcal{H}}_{ij}$ als Störterm, also die vollständige Korrektur erster Ordnung innerhalb des Systems $\langle l_i, l_j \rangle$. Wir können daher schreiben

$$[\text{Sp } (^J)\gamma^{(ij)}]^{(1,ij)} = [\text{Sp } (^J)\gamma(l_i, l_j)]^{(1)}$$

und haben damit bis auf den Faktor K die Korrektur erster Ordnung für den optischen Drehwinkel des Teilsystems $\langle l_i, l_j \rangle$.

Unter Benutzung von (8) finden wir die Beziehung

$$[\text{Sp } (^J)\gamma]^{(1)} = \sum_{i < j}^{1,4} [\text{Sp } (^J)\gamma(l_i, l_j)]^{(1)} \quad (12a)$$

und entsprechend zur Gleichung (9)

$$[\omega]^{(1)} = \sum_{i < j}^{1,4} [\omega(l_i, l_j)]^{(1)} \quad \text{mit} \quad [\omega(l_i, l_j)]^{(1)} = K[\text{Sp } (^J)\gamma(l_i, l_j)]^{(1)}. \quad (12b)$$

Da Beziehungen von der Art (8) für alle Glieder in (10) gelten, können wir schließen, daß Gleichung (12b) formal dieselbe bleibt, wenn der Ausdruck (10) zugrunde gelegt wird. Die $[\omega(l_i, l_j)]^{(1)}$ werden in diesem Falle durch eine Summe entsprechender Glieder beschrieben.

In jedem Falle sehen wir, daß die erste Ordnung des Drehwinkels verschwindet, wenn alle Teilsysteme $\langle l_i, l_j \rangle$ achiral sind. Diese Voraussetzung ist aber mit einem T_d -symmetrischen Abschirmfeld genau dann erfüllt, wenn die T_d -Bedingung gilt.

Über die explizite Form für $[\text{Sp } (^J)\gamma(l_i, l_j)]^{(1)}$ im Modell $\overline{\mathcal{H}}$, die wir hier nicht angeben, finden wir die entsprechende Form im Modell \mathcal{H} . Dabei machen wir von der quantenmechanischen Definition (Anhang B) für die komplexen Tensoren der elektrischen und elektromagnetischen Polarisierbarkeit $\alpha = {}^{(R)}\alpha - i\nu {}^{(J)}\alpha$ und $\gamma = {}^{(R)}\gamma - i\nu {}^{(J)}\gamma$ und der elektromagnetischen Hyperpolarisierbarkeit $\Gamma = {}^{(R)}\Gamma - i\nu {}^{(J)}\Gamma$ Gebrauch und erhalten damit unser Resultat in Gestalt einer

Funktion von klassischen Größen. Sie hat die Form⁵

$$[\text{Sp}^{(j)}\gamma(l_i, l_j)]^{(\bar{1})} = \frac{2\kappa_i\kappa_j}{v} \mathcal{P}_+(ij) \text{Im} \sum_{\varrho, \sigma, \varrho', \sigma'} \left\{ \Gamma_{\varrho\varrho\sigma}(l_i) (\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \{\langle \vec{m}(l_j) \rangle + \vec{c}_j\}) \right. \\ \left. + \alpha_{\varrho\sigma}(l_i) \vec{e}_\varrho^{(i)} \cdot \left(\gamma_{\varrho'\sigma'}(l_j) \vec{e}_{\sigma'}^{(j)} - i \frac{\pi}{c} v \alpha_{\varrho'\sigma'}(l_j) \vec{r}_j \times \vec{e}_{\sigma'}^{(j)} \right) (\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{e}_{\varrho'}^{(j)}) \right\} \quad (13)$$

mit der Abkürzung $\langle o_j | \vec{m}(l_j) | o_j \rangle = \langle \vec{m}(l_j) \rangle$.

Als individuelle Bezugspunkte für ortsabhängige Größen wie $\gamma(l_i)$ und $\Gamma(l_i)$ sind dabei die Ladungsschwerpunkte \vec{r}_i der Kernsysteme \mathfrak{K}_i gewählt. Die $\vec{e}_\varrho^{(i)}$ mit $\varrho = 1, 2, 3$ bezeichnen Einheitsvektoren eines rechtwinkligen Koordinatensystems für den jeweiligen Liganden l_i . $\mathcal{P}_+(ij)$ ist der Projektionsoperator

$$\mathcal{P}_+(ij) = \frac{1}{2} \{ \mathcal{O}((1)) + \mathcal{O}((ij)) \}.$$

Wenn von Spineffekten abgesehen wird, können die Eigenfunktionen von \mathcal{H}_0 reell gewählt werden, damit gilt $^{(j)}\alpha = 0$, $^{(R)}\gamma = 0$ und $^{(R)}\Gamma = 0$.

Die Kirkwoodsche Theorie entspricht der Auswertung eines Terms, der aus einem Teil des zweiten Gliedes in der geschweiften Klammer von (13) ohne Berücksichtigung des Spins nach Anwendung von $\mathcal{P}_+(ij)$ entsteht, und zwar

$$\frac{\pi}{c} \sum_{\varrho, \sigma, \varrho', \sigma'} {}^{(R)}\alpha_{\varrho\sigma}(l_i) {}^{(R)}\alpha_{\varrho'\sigma'}(l_j) [\vec{a}_{ij} \cdot (\vec{e}_\varrho^{(i)} \times \vec{e}_{\sigma'}^{(j)})] (\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{e}_{\varrho'}^{(j)}).$$

Dieser Term beschreibt also mit zusätzlichen Vernachlässigungen einen Teil des Beitrages zur optischen Aktivität, der ausschließlich bei Methanderivaten mit Abweichungen von der T_d -Bedingung auftritt und bei kleinen Abweichungen den Charakter einer Korrektur hat.

7. Störungsrechnung zweiter Ordnung

$^{(j)}\gamma^{(2)}$ ist folgendermaßen definiert:

$$^{(j)}\gamma^{(2)} = \sum_{\varrho, \sigma, \tau}^{\varrho + \sigma + \tau = 2} \left\{ \frac{2}{h} \text{Im} \sum_s \sum_{i,j} \left[\frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \right]^{(\varrho)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(\sigma)} [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(\tau)} \right\}.$$

Für die Glieder mit festen Werten von ϱ , σ und τ ergibt sich:

$$\left[\frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \right]^{(1)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(1)} [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(0)} \\ = - \frac{2}{h^2} \sum_{l,r}^{l < r} \frac{v_{s_j o_j} (\langle s_l s_r | \bar{\mathcal{H}}_{lr} | s_l s_r \rangle - \langle o_l o_r | \bar{\mathcal{H}}_{lr} | o_l o_r \rangle)}{(v_{s_j o_j}^2 - v^2)^2} \\ \times \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{s_\kappa o_\kappa} \sum_k^{\kappa \neq i} \sum_t \left\{ \begin{array}{l} \frac{\langle o_i o_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | t_i t_k \rangle}{v_{o_i t_i} + v_{o_k t_k}} \langle t_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_\kappa o_\kappa} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_\kappa s_\kappa} \\ + \frac{\langle t_i t_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | s_i s_k \rangle}{v_{s_i t_i} + v_{s_k t_k}} \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_\kappa s_\kappa} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_\kappa o_\kappa} \end{array} \right\}.$$

⁵ Der Faktor i im letzten Ausdruck unter dem Summenzeichen bezeichnet die imaginäre Einheit und muß daher vom Index i unterschieden werden.

Entsprechendes gilt für $\left[\frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \right]^{(1)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(0)} \circ [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(1)}$.

$$\left[\frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \right]^{(0)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(2)} \circ [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(0)} = \frac{1}{h^2} \frac{1}{v_{sjo_j}^2 - v^2} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \sum_{k,l}^{k < l} \sum_{m,n}^{m < n} \sum' \left\{ \begin{aligned} & \sum'_{t'} \frac{\langle o_k o_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | t_k t_l \rangle}{v_{o_k t_k} + v_{o_l t_l}} \frac{\langle t'_m t'_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | s_m s_n \rangle}{v_{s_m t'_m} + v_{s_n t'_n}} \\ & \quad \cdot \langle t_i | \vec{m}_i | t'_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq k,l} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq m,n} \delta_{t'_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} t'_{\kappa}} \\ & + \sum'_{t'} \frac{\langle t_k t_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | t'_k t'_l \rangle}{\sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} t'_{\kappa}}} \frac{\langle t'_m t'_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | s_m s_n \rangle}{v_{s_m t'_m} + v_{s_n t'_n}} \\ & \quad \cdot \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq k,l} \delta_{t_{\kappa} t'_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq m,n} \delta_{t'_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \\ & + \sum'_{t'} \frac{\langle o_k o_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | t'_k t'_l \rangle}{v_{o_k t'_k} + v_{o_l t'_l}} \frac{\langle t'_m t'_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | t_m t_n \rangle}{\sum_{\kappa} v_{o_{\kappa} t'_{\kappa}}} \\ & \quad \cdot \langle t_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq k,l} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq m,n} \delta_{t'_{\kappa} t_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \\ & - \frac{\langle t_k t_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | s_k s_l \rangle \langle s_m s_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | s_m s_n \rangle}{(v_{s_k t_k} + v_{s_l t_l})^2} \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq k,l} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \\ & - \frac{\langle o_k o_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | o_k o_l \rangle \langle o_m o_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | t_m t_n \rangle}{(v_{o_m t_m} + v_{o_n t_n})^2} \langle t_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq m,n} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \\ & - \frac{1}{2} \frac{\langle s_k s_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | t_k t_l \rangle \langle t_m t_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | s_m s_n \rangle}{\left(\sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} t_{\kappa}} \right)^2} \\ & \quad \cdot \langle o_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq k,l} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq m,n} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \\ & - \frac{1}{2} \frac{\langle o_k o_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | t_k t_l \rangle \langle t_m t_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | o_m o_n \rangle}{\left(\sum_{\kappa} v_{o_{\kappa} t_{\kappa}} \right)^2} \\ & \quad \cdot \langle o_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq k,l} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq m,n} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \end{aligned} \right\}$$

Entsprechendes gilt für $\left[\frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \right]^{(0)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(0)} \circ [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(2)}$.

$$\left[\frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \right]^{(0)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(1)} \circ [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(1)} = \frac{1}{h^2} \frac{1}{\left(\sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \right)^2 - v^2} \sum_{k}^{\kappa \neq i} \sum_{l}^{l \neq j} \sum'_{t} \sum'_{t'} \left\{ \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{\langle o_i o_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | t_i t_k \rangle}{v_{o_i t_i} + v_{o_k t_k}} \frac{\langle s_j s_l | \bar{\mathcal{H}}_{jl} | t'_j t'_l \rangle}{v_{s_j t'_j} + v_{s_l t'_l}} \\ & \cdot \langle t_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle t'_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j, l} \delta_{t'_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{t'_{\kappa} o_{\kappa}} \\ & + \frac{\langle o_i o_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | t_i t_k \rangle}{v_{o_i t_i} + v_{o_k t_k}} \frac{\langle t'_j t'_l | \bar{\mathcal{H}}_{jl} | o_j o_l \rangle}{v_{o_j t'_j} + v_{o_l t'_l}} \\ & \cdot \langle t_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | t'_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j, l} \delta_{t'_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{t'_{\kappa} s_{\kappa}} \\ & + \frac{\langle t_i t_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | s_i s_k \rangle}{v_{s_i t_i} + v_{s_k t_k}} \frac{\langle s_j s_l | \bar{\mathcal{H}}_{jl} | t'_j t'_l \rangle}{v_{s_j t'_j} + v_{s_l t'_l}} \\ & \cdot \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \circ \langle t'_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j, l} \delta_{t'_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{t'_{\kappa} o_{\kappa}} \\ & + \frac{\langle t_i t_k | \bar{\mathcal{H}}_{ik} | s_i s_k \rangle}{v_{s_i t_i} + v_{s_k t_k}} \frac{\langle t'_j t'_l | \bar{\mathcal{H}}_{jl} | o_j o_l \rangle}{v_{o_j t'_j} + v_{o_l t'_l}} \\ & \cdot \langle o_i | \vec{m}_i | t_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | t'_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i, k} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j, l} \delta_{t'_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{t'_{\kappa} s_{\kappa}} \end{aligned} \right\} \\ \\ \left[\frac{1}{v_{s_0}^2 - v^2} \right]^{(2)} [\langle o | \vec{m}_i | s \rangle]^{(0)} \circ [\langle s | \vec{\mu}_j | o \rangle]^{(0)} \\ = \frac{1}{h^2} \langle o_i | \vec{m}_i | s_i \rangle \circ \langle s_j | \vec{\mu}_j | o_j \rangle \prod_{\kappa}^{\kappa \neq i} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq j} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \sum_{\substack{k < l \\ m, n}}^{k < l \\ m, n} \left\{ \begin{aligned} & \frac{-2 \sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} o_{\kappa}}}{\left(\left(\sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \right)^2 - v^2 \right)^2} \sum_{t'} \left(\frac{\langle s_k s_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | t_k t_l \rangle \langle t_m t_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | s_m s_n \rangle}{\sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} t_{\kappa}}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq k, l} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq m, n} \delta_{t_{\kappa} s_{\kappa}} \right) \\ & - \frac{\langle o_k o_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | t_k t_l \rangle \langle t_m t_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | o_m o_n \rangle}{\sum_{\kappa} v_{o_{\kappa} t_{\kappa}}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq k, l} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \prod_{\kappa}^{\kappa \neq m, n} \delta_{t_{\kappa} o_{\kappa}} \end{aligned} \right\} \\ + \frac{3 \left(\sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \right)^2 + v^2}{\left(\left(\sum_{\kappa} v_{s_{\kappa} o_{\kappa}} \right)^2 - v^2 \right)^3} \times \left(\begin{aligned} & (\langle s_k s_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | s_k s_l \rangle - \langle o_k o_l | \bar{\mathcal{H}}_{kl} | o_k o_l \rangle) \\ & \times (\langle s_m s_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | s_m s_n \rangle - \langle o_m o_n | \bar{\mathcal{H}}_{mn} | o_m o_n \rangle) \end{aligned} \right) \left. \right\}.
\end{aligned}$$

Entsprechend dem Resultat (12b) des letzten Kapitels kann auch für die zweite Ordnung eine einfache Beziehung ähnlicher Art (14b) abgeleitet werden, die im weiteren Verlauf der Diskussion von entscheidendem Nutzen ist. Da die diesbezügliche Ableitung sehr aufwendig ist, stützen wir uns auf einen allgemeinen Satz der Störungsrechnung, der zu diesem Zweck formuliert und bewiesen wurde [7]. Er betrifft die Störungsrechnung für ein System, dessen Hamiltonoperator in eine Summe von Energieoperatoren für Teilsysteme und Störoperatoren zerlegt ist, die die Wechselwirkungsenergien zwischen allen Paaren von Teilsystemen beschreiben. Er lautet:

Die p -te störungstheoretische Korrektur für das Matrixelement $\langle s | \mathcal{O}_i | t \rangle$ eines Operators zum Teilsystem i ist eine Summe von Ausdrücken, die jeweils

zusammen mit i nicht mehr als $p + 1$ verschiedene Indizes enthalten, d. h., die auftretenden Eigenfunktionen, Eigenwerte und Störoperatoren betreffen höchstens $p + 1$ verschiedene Teilsysteme.

Ist \mathfrak{M}_1 eine Indexmenge von $\sigma + 1$ ausgewählten Indizes, zu denen auch i gehört, und $\{[\langle s | \mathcal{O}_i | t \rangle]^{(\sigma)}\}^{\mathfrak{M}_1}$ die Teilsumme aus $[\langle s | \mathcal{O}_i | t \rangle]^{(\sigma)}$, die nur von diesen $\sigma + 1$ Indizes abhängt, dann gilt

$$\{[\langle s | \mathcal{O}_i | t \rangle]^{(\sigma)}\}^{\mathfrak{M}_1} = \{[\langle s | \mathcal{O}_i | t \rangle]^{(\sigma)}\}^{\overline{\mathfrak{M}}_1} \prod_{\kappa} \delta_{s_{\kappa} t_{\kappa}},$$

wobei $\overline{\mathfrak{M}}_1$ die Komplementärmenge zu \mathfrak{M}_1 in der Menge \mathfrak{M} aller Indizes für Teilsysteme bezeichnet.

Mit zwei Indexmengen \mathfrak{M}_1 und \mathfrak{M}_2 von $\sigma + 1$ und $\tau + 1$ ausgewählten Indizes aus \mathfrak{M} , zu denen i bzw. j gehören, erhalten wir für das Produkt der Teilsummen von $\{[\langle o | \mathcal{O}_i | s \rangle]^{(\sigma)}\}^{\mathfrak{M}_1}$ und $\{[\langle s | \overline{\mathcal{O}}_j | o \rangle]^{(\tau)}\}^{\mathfrak{M}_2}$

$$\begin{aligned} & \{[\langle o | \mathcal{O}_i | s \rangle]^{(\sigma)}\}^{\mathfrak{M}_1} \circ \{[\langle s | \overline{\mathcal{O}}_j | o \rangle]^{(\tau)}\}^{\mathfrak{M}_2} \\ &= \{[\langle o | \mathcal{O}_i | s \rangle]^{(\sigma)}\}^{\mathfrak{M}_1} \circ \{[\langle s | \overline{\mathcal{O}}_j | o \rangle]^{(\tau)}\}^{\mathfrak{M}_2} \prod_{\kappa} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}}. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist reell, wenn $\overline{\mathfrak{M}}_1 \cup \overline{\mathfrak{M}}_2 = \mathfrak{M}$ die Menge aller Indizes und damit der Durchschnitt $\mathfrak{M}_1 \cap \mathfrak{M}_2 = \emptyset$ die leere Menge ist; denn wegen $\overline{\mathfrak{M}}_1 \cup \overline{\mathfrak{M}}_2 = \mathfrak{M}$ gilt für alle κ aus \mathfrak{M} $s_{\kappa} = o_{\kappa}$, d. h. aber, der Ausdruck bleibt unverändert, wenn $|s\rangle = |o\rangle$ gesetzt wird, und in diesem Falle handelt es sich um die störungstheoretische Korrektur eines Produktes von Erwartungswerten.

Man entnimmt ebenfalls aus [7], daß das Produkt der Korrektur ϱ -ter Ordnung des Frequenzfaktors beim Rosenfeldausdruck mit einem Produkt von Kroneckerfaktoren zur Indexmenge $\mathfrak{M}_3 = \overline{\mathfrak{M}}_1 \cup \overline{\mathfrak{M}}_2$,

$$\left[\frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \right]^{(\varrho)} \prod_{\kappa} \delta_{s_{\kappa} o_{\kappa}},$$

in Teilsummen zerlegbar ist, deren jede von den Indizes aus \mathfrak{M}_3 und höchstens ϱ weiteren aus \mathfrak{M} abhängt. Diese Glieder sind natürlich ebenfalls reell.

Demnach ist in

$$\sum_{\varrho, \sigma, \tau}^{\varrho + \sigma + \tau = 2} \left[\frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \right]^{(\varrho)} [\langle o | \mathcal{O}_i | s \rangle]^{(\sigma)} \circ [\langle s | \overline{\mathcal{O}}_j | o \rangle]^{(\tau)}$$

wegen der Bedingung $\varrho + \sigma + \tau = 2$ für die zweite Ordnung die Maximalzahl von Ligandenindizes, die in den einzelnen Gliedern der Summenzerlegung vorkommen, $\varrho + \sigma + 1 + \tau + 1 = 4$, und diese Zahl wird nur erreicht für Produkte zweier Teilsummen, deren Indexmengen \mathfrak{M}_1 und \mathfrak{M}_2 die leere Menge als Durchschnitt haben. Die Maximalzahl von Indizes in Gliedern, die zum Imaginärteil der Summe beitragen, ist demgemäß $\varrho + \sigma + 1 + \tau + 1 - 1 = 3$. In der obigen Form haben wir also für alle Glieder in (10), mit $\mathcal{O}_i = \overline{m}_i$ und $\overline{\mathcal{O}}_j = \overline{\mu}_j$ speziell für den Rosenfeldausdruck, das Resultat:

Die zweite störungstheoretische Korrektur des optischen Drehwinkels setzt sich additiv aus Beiträgen zusammen, die jeweils von nicht mehr als drei Liganden abhängen.

Mit dieser Information ausgestattet, sammeln wir in den Formeln der Störungsrechnung zweiter Ordnung alle Glieder mit Indizes eines ausgewählten Tripels i, j, k und denken daran, daß wir dieselben Glieder bekommen hätten, wenn wir die Störungsrechnung nur für das System $\langle l_i, l_j, l_k \rangle$ mit dem Störoperator $\mathcal{H}_{ij} + \mathcal{H}_{jk} + \mathcal{H}_{ki}$ durchgeführt hätten.

Wir können die Teilsumme für das Indextripel i, j, k mit

$${}^{(J)}\gamma^{\langle ijk \rangle} = \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_s \frac{\langle o | \vec{m}_i + \vec{m}_j + \vec{m}_k | s \rangle \langle s | \vec{\mu}_i + \vec{\mu}_j + \vec{\mu}_k | o \rangle}{v_{so}^2 - v^2}$$

bezeichnen und analog zum letzten Kapitel schreiben

$$[\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma^{\langle ijk \rangle}]^{(2, ij, jk, ki)} = [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}.$$

In diesen Ausdrücken kommen auch Glieder vor, die nur von zwei Indizes abhängen und entsprechend mit

$$\begin{aligned} & [{}^{(J)}\gamma^{\langle ij \rangle}]^{(2, ij)}, \quad [{}^{(J)}\gamma^{\langle jk \rangle}]^{(2, jk)}, \quad [{}^{(J)}\gamma^{\langle ki \rangle}]^{(2, ki)} \\ \text{bzw.} \quad & [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma^{\langle ij \rangle}]^{(2, ij)} = [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j)]^{(2)} \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

bezeichnet werden dürfen. Glieder, die nur von einem Index abhängen, treten wie in der störungstheoretischen Korrektur erster Ordnung nicht auf.

Wenn wir nun die gesamte zweite störungstheoretische Korrektur von ${}^{(J)}\gamma$ nach Indextripeln $i < j < k$ ordnen wollen, müssen Glieder zu Indexpaaren zweimal statt einmal benutzt werden. Daraus ergibt sich das Resultat

$$[\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma]^{(2)} = - \sum_{i < j}^{1,4} [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j)]^{(2)} + \sum_{i < j < k}^{1,4} [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} \quad (14a)$$

und nach Multiplikation mit K

$$[\omega]^{(2)} = - \sum_{i < j}^{1,4} [\omega(l_i, l_j)]^{(2)} + \sum_{i < j < k}^{1,4} [\omega(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} \quad (14b)$$

mit

$$[\omega(l_i, l_j)]^{(2)} = K [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j)]^{(2)} \quad \text{und} \quad [\omega(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} = K [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}.$$

Auch (14b) bleibt ebenso wie (9b) und (12b) formal unverändert, wenn statt des Rosenfeldterms der Ausdruck (10) zugrunde gelegt wird und die störungstheoretischen Korrekturen zweiter Ordnung für den optischen Drehwinkel auch unter Bezugnahme auf (10) erklärt werden.

Mit demselben Argument wie bei der Korrektur erster Ordnung stellen wir fest, daß alle $[\omega(l_i, l_j)]^{(2)}$ verschwinden, falls die T_d -Bedingung gilt.

Da $[\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j)]^{(2)}$ auch in $[\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ auftritt, ist folgende Zerlegung möglich:

$$\begin{aligned} [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} &= [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} + [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_i, l_j)]^{(2)} + [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_j, l_k)]^{(2)} \\ &\quad + [\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma(l_k, l_i)]^{(2)}, \end{aligned}$$

wobei $[\operatorname{Sp} {}^{(J)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ ein Tensor ist, in dem Anteile, die ausschließlich von Ligandenpaaren herrühren, weggelassen sind. Damit kann (14a) auch in der

Form (14a) geschrieben werden:

$$[\text{Sp}^{(j)}\gamma]^{(2)} = \sum_{i < j}^{1,4} [\text{Sp}^{(j)}\gamma(l_i, l_j)]^{(2)} + \sum_{i < j < k}^{1,4} [\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} \quad (14a')$$

mit den speziellen Eigenschaften $[\text{Sp}^{(j)}\gamma(l_i, l_j)]^{(2)} = 0$ und $[\text{Sp}^{(j)}\gamma(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} = [\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ für T_d -Derivate.

Die Aufteilung von $[\text{Sp}^{(j)}\gamma]^{(2)}$ gemäß (14a') empfiehlt sich einmal deswegen, weil wir, wie unten dargelegt, mit guten Gründen auch bei Methanderivaten, die die T_d -Bedingung nicht erfüllen, auf die Beiträge von $[\text{Sp}^{(j)}\gamma(l_i, l_j)]^{(2)}$ in vielen Fällen verzichten können, zweitens, weil die explizite Auswertung hier auf neue Schwierigkeiten stößt. Während $[\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ mit den bereitgestellten Mitteln ausgerechnet und im Modell \mathcal{H} in Form einer Funktion von permanenten Momenten, Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten, also als Funktion klassischer Größen, geschrieben werden kann, ist das für $[\text{Sp}^{(j)}\gamma(l_i, l_j)]^{(2)}$, ohne von zusätzlichen Approximationen nach Unsöld [18] und London [10] Gebrauch zu machen, nicht möglich. Auch für $[\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ erfordert die Auswertung eine erhebliche Rechenarbeit, dasselbe gilt für die Übertragung des Resultats in das Modell \mathcal{H} . Wir verzichten daher auf die Angabe von Zwischenresultaten und geben unter Benutzung der elektrischen Hyperpolarisierbarkeit $A = {}^{(R)}A - i v {}^{(j)}A$ und der elektromagnetischen Hyperpolarisierbarkeit zweiter Stufe $\Delta = {}^{(R)}\Delta - i v {}^{(j)}\Delta$ das Ergebnis der Rechnung an.

$$[\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} = - \frac{6\kappa_i \kappa_j \kappa_k}{v} \mathcal{P}_+(ijk) \text{Im} \sum_{\substack{\theta, \sigma, \tau \\ \theta', \sigma', \tau' \\ \theta'', \sigma''}} \left\{ \begin{aligned} & \frac{\kappa_i}{2} \Delta_{\theta\theta\sigma\tau}(l_i) (\tilde{\partial}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \{\langle \vec{m}(l_j) \rangle + \vec{c}_j\}) (\tilde{\partial}_\tau^{(i)} \cdot T_{ik} \cdot \{\langle \vec{m}(l_k) \rangle + \vec{c}_k\}) \\ & + \kappa_j \Gamma_{\theta\theta\sigma\tau}(l_i) (\tilde{\partial}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \tilde{\partial}_\theta^{(j)}) {}^{(R)}\alpha^0_{\theta'\sigma'}(l_j) (\tilde{\partial}_\sigma^{(j)} \cdot T_{jk} \cdot \{\langle \vec{m}(l_k) \rangle + \vec{c}_k\}) \\ & + \kappa_j \alpha_{\theta\sigma}(l_i) \tilde{\partial}_\theta^{(i)} \cdot \left(\Gamma_{\theta'\sigma'\tau'}(l_j) \tilde{\partial}_\sigma^{(j)} - i \frac{\pi}{c} v A_{\theta'\sigma'\tau'}(l_j) \vec{r}_j \times \tilde{\partial}_\sigma^{(j)} \right) \\ & \quad \cdot (\tilde{\partial}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \tilde{\partial}_\theta^{(j)}) (\tilde{\partial}_\tau^{(j)} \cdot T_{jk} \cdot \{\langle \vec{m}(l_k) \rangle + \vec{c}_k\}) \\ & + \kappa_i A_{\theta\sigma\tau}(l_i) \tilde{\partial}_\theta^{(i)} \cdot \left(\gamma_{\theta'\sigma'}(l_j) \tilde{\partial}_\sigma^{(j)} - i \frac{\pi}{c} v \alpha_{\theta'\sigma'}(l_j) \vec{r}_j \times \tilde{\partial}_\sigma^{(j)} \right) \\ & \quad \cdot (\tilde{\partial}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \tilde{\partial}_\theta^{(j)}) (\tilde{\partial}_\tau^{(i)} \cdot T_{ik} \cdot \{\langle \vec{m}(l_k) \rangle + \vec{c}_k\}) \\ & + \kappa_k \alpha_{\theta\sigma}(l_i) \tilde{\partial}_\theta^{(i)} \cdot \left(\gamma_{\theta'\sigma'}(l_j) \tilde{\partial}_\sigma^{(j)} - i \frac{\pi}{c} v \alpha_{\theta'\sigma'}(l_j) \vec{r}_j \times \tilde{\partial}_\sigma^{(j)} \right) \\ & \quad \cdot (\tilde{\partial}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ik} \cdot \tilde{\partial}_\theta^{(k)}) \alpha_{\theta''\sigma''}(l_k) (\tilde{\partial}_\sigma^{(k)} \cdot T_{kj} \cdot \tilde{\partial}_\theta^{(j)}) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Dabei ist $\mathcal{P}_+(ijk)$ der Projektionsoperator

$$\mathcal{P}_+(ijk) = \frac{1}{6} \{ \mathcal{O}((1)) + \mathcal{O}((ijk)) + \mathcal{O}((ikj)) + \mathcal{O}((ij)) + \mathcal{O}((jk)) + \mathcal{O}((ki)) \} .$$

${}^{(R)}\alpha^0$ ist der Realteil der statischen elektrischen Polarisierbarkeit gemäß ${}^{(R)}\alpha^0 = {}^{(R)}\alpha|_{v=0}$.

Wenn von Spineffekten abgesehen wird, gilt wie früher ${}^{(J)}\alpha = 0$, ${}^{(R)}\gamma = 0$, ${}^{(R)}\Gamma = 0$ und außerdem ${}^{(J)}\mathcal{A} = 0$.

Die Form (15) für $[\text{Sp}^{(J)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(\tilde{2})}$ kann mit Ausnahme des letzten Gliedes als klassische Korrektur zur störungstheoretischen Korrektur erster Ordnung im Modell \mathcal{H} für $\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_i, l_j, l_k)$,

$$[\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_i, l_j, l_k)]^{(\tilde{1})} = [\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_i, l_j)]^{(\tilde{1})} + [\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_j, l_k)]^{(\tilde{1})} + [\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_k, l_i)]^{(\tilde{1})},$$

verstanden und verifiziert werden, wenn man die veränderten Eigenschaften der einzelnen Liganden im Feld der elektrostatischen Dipolmomente der übrigen Liganden des Systems $\langle l_i, l_j, l_k \rangle$ klassisch untersucht und auf Anteile verzichtet, die zu Paarfunktionen führen.

Das gesamte äußere Störfeld $\vec{E}'(\vec{a}_i)$ für den Liganden l_i , das Feld der permanenten elektrischen Dipole aller übrigen Liganden an der Stelle \vec{a}_i , ist

$$\vec{E}'(\vec{a}_i) = - \sum_k^{k \neq i} T_{ik} \cdot \langle \vec{m}(\vec{l}_k) \rangle.$$

Bei Verzicht auf Paarfunktionen bleibt also im System $\langle l_i, l_j, l_k \rangle$ jeweils nur das Feld desjenigen Liganden zu berücksichtigen, der in der jeweiligen Paarfunktion nicht auftritt. Daher ist z. B. für das erste Glied in $[\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_i, l_j, l_k)]^{(\tilde{1})}$ maßgebend

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}^{(k)}(\vec{a}_i) &= - T_{ik} \cdot \langle \vec{m}(\vec{l}_k) \rangle \\ \vec{E}^{(k)}(\vec{a}_j) &= - T_{jk} \cdot \langle \vec{m}(\vec{l}_k) \rangle \end{aligned} \right\} \text{ für } k \neq i, j.$$

Die Einflüsse dieser Felder auf die Liganden lassen sich durch Korrekturen ihrer Tensoren beschreiben, die wir einer Entwicklung nach äußeren Feldern gemäß (7) und (7a) entnehmen können. Wir ersetzen in den Definitionsgleichungen (13) für $[\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_i, l_j)]^{(\tilde{1})}$, $[\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_j, l_k)]^{(\tilde{1})}$ und $[\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_k, l_i)]^{(\tilde{1})}$ jedes Produkt von ligandenspezifischen Tensoren durch eine Summe von Produkten, in denen jeweils ein Tensor durch seine Korrektur vertreten wird, und zwar entsprechend der Vorschrift:

$$\begin{aligned} \langle m_\sigma(l_i) \rangle &\rightarrow \kappa_i \sum_\sigma {}^{(R)}\alpha^0_{\sigma\sigma}(l_i) E'_\sigma(\vec{a}_i), \\ \alpha_{\rho\sigma}(l_i) &\rightarrow \kappa_i \sum_\tau A_{\rho\sigma\tau}(l_i) E'_\tau(\vec{a}_i), \\ \gamma_{\rho\sigma}(l_i) &\rightarrow \kappa_i \sum_\tau \Gamma_{\rho\sigma\tau}(l_i) E'_\tau(\vec{a}_i), \\ \Gamma_{\rho\sigma\tau}(l_i) &\rightarrow \frac{\kappa_i}{2} \sum_\nu \Delta_{\rho\sigma\nu}(l_i) E'_\nu(\vec{a}_i). \end{aligned}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ kommt dadurch zustande, daß in unserem Falle der gemischte Differentialquotient von γ nach zwei verschiedenen Feldern jeweils durch den zweiten Differentialquotienten nach dem Gesamtfeld ersetzt werden muß, um zur Definition für Δ zu kommen.

Auf diese Weise erhalten wir $[\text{Sp}^{(J)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(\tilde{2})}$ gemäß Definitionsgleichung (15) ohne das Glied in der letzten Zeile. Das letzte Glied beschreibt einen rein quantenmechanischen Effekt, der zwar mit klassischen Größen formulierbar, aber nicht mit einer entsprechenden Überlegung abzuleiten ist und daher nur aus der quantenmechanischen Störungsrechnung entnommen werden kann.

III. Diskussion des Resultats

1. Allgemeiner Gültigkeitsanspruch und spezielle Form für Methanderivate

Aus der Theorie der Chiralitätsfunktionen kennen wir die Bedingungen für eine qualitativ vollständige Beschreibung des optischen Drehwinkels in einer Molekülklasse mit achiralem Gerüst und Liganden von der Symmetrie der Lagegruppe. Die Symmetrie des Gerüsts und die Anordnung der Ligandenplätze bestimmen darstellungstheoretische Eigenschaften der Komponenten einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion. Nach dem zweiten Näherungsverfahren werden die Komponenten jeweils durch eine Linearkombination von Funktionen beschrieben, die von einer Minimalzahl von Liganden abhängen. Diese Minimalzahlen sind für achirale Gerüste mit vier Ligandenplätzen 1, 2 und 3. Da im Modell \mathcal{H} bzw. $\tilde{\mathcal{H}}$ ohne Beeinflussung des formalen Resultats die Abschirmfelder der jeweiligen Gerüstsymmetrie anzupassen sind, kann die vorgelegte Theorie in ihrer allgemeinen Form bei allen diesen Klassen Anwendung finden. Wir haben gesehen, daß die quantenmechanische Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung für Gerüste dieser Art 1-, 2- und 3-Liganden-Funktionen liefert. Es ist daher anzunehmen, daß mit der zweiten Ordnung für alle diese Fälle eine qualitativ vollständige quantenmechanische Theorie des optischen Drehwinkels vorliegt. Diese Vermutung läßt sich durch explizite Diskussion der verschiedenen Molekülklassen bestätigen.

Die Diskussion der Methanderivate bezieht sich offensichtlich auf solche Molekülklassen, in denen die T_d -Bedingung zumindest bezüglich der Gerüstsymmetrie näherungsweise erfüllt ist. Aus diesem Grund interessiert uns der Satz:

Die qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion für alle Molekülklassen, deren Gerüste einer geometrischen Figur mit vier ausgezeichneten Punkten entsprechen, die sich stetig und *ohne Symmetrierniedrigung* in das reguläre Tetraeder mit den vier ausgezeichneten Eckpunkten überführen läßt, enthält eine T_d -Komponente. Die T_d -Komponente transformiert sich bei Ligandenpermutationen nach der alternierenden Darstellung von \mathfrak{S}_4 ; sie kann durch eine Linearkombination aus Funktionen von drei Liganden und als einzige nicht mit Funktionen von weniger als drei Liganden approximiert werden. Für Moleküle mit der T_d -Bedingung ist die T_d -Komponente die einzige.

Solange wir also im Bereich kleiner Abweichungen von der T_d -Symmetrie des Gerüsts bleiben, kann die Komponente $\sum_{i < j < k} [\text{Sp}^{(j)} \gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ für den Hauptbeitrag zum optischen Drehwinkel verantwortlich gemacht und Korrekturen, die Abweichungen betreffen, jeweils in störungstheoretisch niedrigerer Ordnung berücksichtigt werden. Wir haben gesehen, daß auch Abweichungen von der geforderten Symmetrie und Fixierung der Liganden in nullter oder erster Ordnung beschreibbar sind. Mit großen Abweichungen von der T_d -Bedingung verliert die zweite störungstheoretische Korrektur ihre dominierende Rolle, die vorgelegte Theorie bleibt aber kompetent.

Mit diesen Bemerkungen ist es konsequent, für eine Berechnung des optischen Drehwinkels von Methanderivaten einen Ansatz zu verwenden, in dem die zweite störungstheoretische Korrektur berücksichtigt ist, insoweit sie zu 3-Liganden-

Funktionen führt, insoweit sie zu Paarfunktionen führt, aber vernachlässigt wird. Der entsprechende Ansatz lautet

$$[\omega]^{(0+1+2)} \approx [\omega] \equiv K \left(\sum_i^{1,4} \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i) + \sum_{i < j}^{1,4} [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(1)} + \sum_{i < j < k}^{1,4} [\text{Sp}^{(j)\gamma_0}(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} \right), \quad (16)$$

und er ist im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ mit den Gleichungen (13) und (15) explizit auf Eigenschaften der Liganden und auf Abstände zwischen ihnen zurückgeführt. Ebenso wie $[\omega]$ sollen in Zukunft auch Tensoren von Teilsystemen ohne Bezeichnung der störungstheoretischen Näherungsstufe im Sinne der Näherung von Ansatz (16) verstanden werden, also:

$$\begin{aligned} [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(0+1+2)} &\approx [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(0+1)} \\ &\equiv \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j) = \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i) + \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_j) + [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(1)}, \\ [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j, l_k)]^{(0+1+2)} & \\ \approx \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j, l_k) &= \left\{ \begin{array}{l} \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i) + \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_j) + \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_k) + [\text{Sp}^{(j)\gamma_0}(l_i, l_j, l_k)]^{(2)} \\ + [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(1)} + [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_j, l_k)]^{(1)} + [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_k, l_i)]^{(1)} \end{array} \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Aus dem Text oder aus den Formeln wird jeweils zu entnehmen sein, ob es sich dabei um das Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ oder \mathcal{H} handelt.

Die beiden Terme $[\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(0+1+2)}$ und $[\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j, l_k)]^{(0+1+2)}$ bzw. ihre Vertreter in der Näherung (17), $\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)$ und $\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j, l_k)$, sind jeweils allein für die optische Aktivität von Derivaten besonderer Art verantwortlich. Um dies einzusehen, erinnern wir uns an gewisse Eigenschaften unseres Modells. Ein spezieller Ligand ist definitionsgemäß ein nicht an einer Bindung beteiligtes ungepaartes Elektron des zentralen Kohlenstoffs, den wir mit dem speziellen Symbol e bezeichnen wollen. Der Ligand e ist achiral, und daher gilt $\text{Sp}^{(j)\gamma}(e) = 0$. Außerdem ist das dazugehörige $\kappa = (n-1)/n$ gleich Null. Damit ergibt sich im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ mit den Gl. (13) und (15) eine stark vereinfachte Darstellung des optischen Drehwinkels $[\omega]$ für Derivate, in denen zwei bzw. einer der Liganden nur in einem radikalischen Elektron besteht, und zwar

$$\begin{aligned} \text{bzw.} \quad [\omega] &= K \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j) \\ [\omega] &= K \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j, l_k). \end{aligned} \quad (18)$$

$K \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j, l_k)$ und $K \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)$ beschreiben die optischen Drehwinkel von Radikalen bzw. Biradikalen mit ungepaarten Elektronen an den Gerüststellen, deren Indizes in der Formel nicht auftreten.

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß auch für höhere Multipolmomente bei der Entwicklung des Störoperators im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ dieselben κ -Faktoren auftreten. Die Gl. (18) gelten also auch im Modell \mathcal{H} . Außerdem ergeben sich entsprechende Gleichungen, wenn neben dem Rosenfeldterm auch die Korrekturterme aus (10) berücksichtigt werden.

2. T_d-Derivate

a) Der formale Strukturaspekt des Resultats im Modell $\overline{\mathcal{H}}$ und seine praktische Bedeutung

Für T_d-Derivate vereinfacht sich (16) zu (16a):

$$[\omega] = \sum_{i < j < k}^{1,4} [\omega(l_i, l_j, l_k)] \quad \text{mit} \quad [\omega(l_i, l_j, l_k)] = K[\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}. \quad (16a)$$

Die Ausdrücke für $[\omega(l_i, l_j, l_k)]$, die Komponenten $K[\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$, bezeichnen, wie wir aus dem vorangehenden Kapitel wissen, die optischen Drehwinkel für T_d-Derivate mit den Liganden l_i, l_j, l_k an den Gerüststellen i, j, k und dem Liganden e an der nicht aufgeführten Stelle. Wenn wir in einem T_d-Derivat eine Permutation der Liganden mit symmetrieäquivalenter Fixierung vornehmen, erhalten wir nicht unterscheidbare oder gespiegelte Derivate, je nachdem, ob die Permutation gerade oder ungerade ist. Dementsprechend bleibt der Funktionswert von $K[\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ ungeändert oder wechselt sein Vorzeichen.

Wir erklären eine Funktion $\varphi(l_i, l_j, l_k)$ von Eigenschaften der Liganden l_i, l_j, l_k an den Stellen zwei, drei und vier, die mit der Definitionsgleichung

$$\varphi(l_2, l_3, l_4) \equiv [\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_2, l_3, l_4)]^{(2)}$$

festgelegt ist, sich aber im Gegensatz zu $[\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ immer in der Reihenfolge ihrer Argumente auf die Gerüststellen zwei, drei und vier bezieht. Aus den erwähnten Transformationseigenschaften bei Permutationen der Liganden ergibt sich damit

$$\begin{aligned} [\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_1, l_2, l_3)]^{(2)} &= -\varphi(l_1, l_2, l_3), \\ [\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_1, l_2, l_4)]^{(2)} &= \varphi(l_1, l_2, l_4), \\ [\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_1, l_3, l_4)]^{(2)} &= -\varphi(l_1, l_3, l_4), \\ [\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_2, l_3, l_4)]^{(2)} &= \varphi(l_2, l_3, l_4). \end{aligned}$$

Es ist zu beachten, daß die $\varphi(l_i, l_j, l_k)$ bei ungeraden Permutationen ihrer Argumente das Vorzeichen ändern; dagegen rufen entsprechende Permutationsoperatoren in den Ausdrücken $[\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ eine Permutation der Indizes auch an den Basisvektoren $\tilde{e}_q^{(i)}$ hervor, und das ist ohne Einfluß auf ihren Funktionswert.

Wir erhalten also Gl. (16a) in der Form

$$[\omega] = \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) = K(\varphi(l_2, l_3, l_4) - \varphi(l_3, l_4, l_1) + \varphi(l_4, l_1, l_2) - \varphi(l_1, l_2, l_3)) \quad (19)$$

und haben damit das quantenmechanische Resultat für T_d-Derivate im Modell $\overline{\mathcal{H}}$ mit dem Ansatz nach dem zweiten Näherungsverfahren (2) identifiziert.

Mit einem Liganden l , der zunächst ein radikalisiertes Elektron e bezeichnen soll, also unter der Voraussetzung $l=e$, können wir wegen (18) dafür auch schreiben:

$$[\omega] = \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) = \tilde{\chi}(l, l_2, l_3, l_4) + \tilde{\chi}(l_1, l, l_3, l_4) + \tilde{\chi}(l_1, l_2, l, l_4) + \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l). \quad (20)$$

Wenn wir nur die rechte Seite von (20) betrachten, uns von der speziellen Annahme $l=e$ lösen und jede der Chiralitätsfunktionen nach Dreiligandenfunktionen gemäß (19) zerlegen, finden wir, daß sich wegen der Transformationseigenschaften der $\varphi(l_i, l_j, l_k)$ mehrere Glieder paarweise kompensieren und schließlich die

rechte Seite von (19) entsteht. Daher gilt (20) auch für $l \neq e$. Die Beziehung (20) ist also eine Funktionalgleichung für die mit unserer Theorie beschriebenen optischen Drehwinkel von T_d -Derivaten zu einem Sortiment von fünf beliebigen Liganden $l(1), l(2), l(3), l(4), l(5)$. Damit dokumentiert sich der Modellcharakter unserer Theorie in folgendem Theorem:

Der optische Drehwinkel eines T_d -Derivates ist die Summe der optischen Drehwinkel von vier T_d -Derivaten, in denen jeweils einer der vier ursprünglichen Liganden durch einen fünften Liganden l ersetzt ist.

Funktionalgleichungen vom Typ (20) sind allgemein eine Konsequenz von Ansätzen nach dem zweiten Näherungsverfahren, die sich zum Test für die Kompetenz des Verfahrens bei der Beschreibung einer pseudoskalaren Eigenschaft an den Molekülen einer Klasse eignet. Unsere quantenmechanische Theorie zeigt, daß der Approximationsaspekt des zweiten Verfahrens für das spezielle Phänomen „optische Aktivität von T_d -Derivaten“ im Rahmen eines physikalischen Modells bis zur zweiten störungstheoretischen Ordnung strenge Gültigkeit beansprucht. Eine semiempirische Bestimmung der optischen Drehwinkel von T_d -Derivaten gemäß (19) ist daher ein erstes Resultat unserer Theorie, das unabhängig von der Problematik der Multipolentwicklung in \mathcal{H} und unabhängig von den Details in der Struktur der $[\text{Sp}^{(j)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(2)}$ quantitativ mit dem Experiment vergleichbare Aussagen liefert.

Falls die T_d -Bedingung erfüllt ist, kann der optische Drehwinkel aller Derivate mit Liganden eines Sortiments $l(1), l(2), \dots, l(N)$ berechnet werden, wenn die Winkel für Derivate mit einem beliebig ausgewählten Liganden $l(i)$ experimentell bekannt sind. Da mit wachsender Zahl N von verfügbaren Liganden die Zahl der verschiedenen Enantiomerenpaare $\binom{N}{4}$ stärker wächst als die zur Berechnung der optischen Drehwinkel nach (20) notwendige Zahl von experimentellen Daten $\binom{N-1}{3}$, ist das zweite Verfahren von praktischem Nutzen. Für $N=5$ liefert Gl. (20) bereits eine nichttriviale Feststellung. Diese Methode der Berechnung ist also konsequent im Rahmen einer Theorie, die auf der Basis eines physikalisch wohlbegründeten Modells \mathcal{H} bis zur zweiten störungstheoretischen Ordnung keine Vernachlässigung enthält. Wir haben daher deutliche Diskrepanzen mit experimentellen Daten nicht auf den unzureichenden Näherungscharakter des Verfahrens zurückzuführen, sondern dann die Gültigkeit der T_d -Bedingung in Frage zu stellen. Mit anderen Worten, wir haben in solchen Abweichungen den Hinweis dafür zu sehen, daß die Symmetrie der Liganden oder ihre Fixierung oder die Bindungswinkel nicht der T_d -Bedingung genügen, und können erwarten, daß die Komponenten erster und nullter störungstheoretischer Ordnung in unserer Theorie den dabei entstehenden zusätzlichen Beitrag zum optischen Drehwinkel beschreiben werden. Es ist ergänzend zu bemerken, daß frei drehbare Liganden mit einer Spiegelebene in der Bindungsrichtung den Verhältnissen bei starr fixierten Liganden mit T_d -Bedingung entsprechen.

Die Frage, inwieweit die T_d -Bedingung erfüllt bzw. inwieweit sie näherungsweise akzeptabel ist, kann am besten beurteilt werden, wenn wir aus Gleichung (20) eine Nullidentität machen, indem wir die Chiralitätsfunktion auf der linken

Seite als Chiralitätsfunktion für das Enantiomere auf die rechte Seite bringen. Damit haben wir auf der rechten Seite nach Multiplikation mit dem Faktor $\frac{1}{5}$ die Chiralitätsfunktion für ein äquimolares Gemisch von Derivaten, das, wie man sich leicht anhand von Fig. 1 überzeugt, nicht racemisch ist.

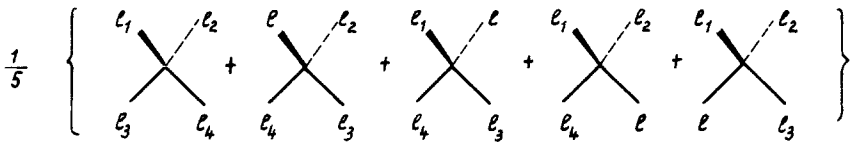


Fig. 1

Die Aussage, daß der optische Drehwinkel dieses nicht racemischen Gemisches Null sei, ist streng nicht richtig, aber exakt im Rahmen unserer Theorie und daher nach den vorausgegangenen Überlegungen als gute Näherung für T_d -Derivate anzusehen. Wir können daher den Schluß ziehen:

Die T_d -Bedingung ist erfüllt oder Abweichungen davon sind klein, wenn der molare Drehwinkel des Gemisches Fig. 1 dem Beitrag nach klein ist, verglichen mit den Drehwinkeln, die im Mittel an den reinen Substanzen gemessen werden.

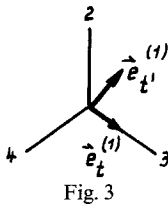
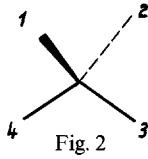
b) Der optische Drehwinkel von T_d -Derivaten im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$

Aus Anhang B entnehmen wir, daß für Liganden mit T_d -Bedingung der Imaginärteil von α verschwindet und die Symmetrierelationen der Tensorkomponenten von Δ und Γ zum Verschwinden jener Beiträge führen, die aus der ersten und zweiten Zeile der geschweiften Klammer in (15) stammen. (15) und alle Teilausdrücke von (15), die durch Anwendung von $\mathcal{P}_+(ijk)$ auf Glieder in der Klammer entstehen, sind gegenüber den Permutationen der Indizes i, j und k invariant. Wir können also, ohne die Gl. (15) zu zerstören, den Operator $\mathcal{O}((ij))$ auf die vierte Zeile, $\mathcal{O}((ikj))$ auf das erste Glied und $\frac{1}{2}\{\mathcal{O}((kj)) + \mathcal{O}((ikj))\}$ auf das zweite Glied der fünften Zeile anwenden und erreichen damit, daß alle noch interessierenden Glieder innerhalb der Klammer den gemeinsamen Faktor κ_j enthalten. Damit erlauben die T_d -Bedingung und die Relationen ${}^{(R)}\alpha_{\rho\sigma} = {}^{(R)}\alpha_{\sigma\rho}$, ${}^{(R)}A_{\rho\sigma\tau} = {}^{(R)}A_{\sigma\rho\tau}$, ${}^{(J)}A_{\rho\sigma\tau} = -{}^{(J)}A_{\sigma\rho\tau}$, (15) in der Form (15a) zu schreiben:

mit $[\text{Sp} {}^{(J)}\gamma_0(l_i, l_j, l_k)]^{(\tilde{2})} = \mathcal{P}_+(ijk) \xi(l_i, l_j, l_k)$

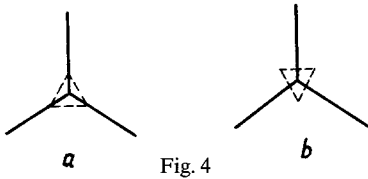
$$\xi(l_i, l_j, l_k) = 6 \kappa_i \kappa_j^2 \kappa_k \sum_{\substack{\rho, \sigma \\ \rho', \sigma', \tau \\ \rho'', \sigma''}} (\tilde{\rho}^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \tilde{\rho}^{(j)}) \left\{ \begin{array}{l} {}^{(R)}\alpha_{\rho\sigma}(l_i) {}^{(J)}\Gamma_{\rho'\sigma'\tau}(l_j) (\tilde{\rho}^{(i)} \cdot \tilde{\rho}^{(j)}) (\tilde{\rho}^{(j)} \cdot T_{jk} \cdot \{\langle \tilde{m}(l_k) \rangle + \tilde{c}_k\}) \\ + {}^{(J)}\gamma_{\rho\sigma}(l_i) {}^{(R)}A_{\rho'\sigma'\tau}(l_j) (\tilde{\rho}^{(i)} \cdot \tilde{\rho}^{(j)}) (\tilde{\rho}^{(j)} \cdot T_{jk} \cdot \{\langle \tilde{m}(l_k) \rangle + \tilde{c}_k\}) \\ - {}^{(R)}\gamma_{\rho\sigma}(l_i) {}^{(J)}A_{\rho'\sigma'\tau}(l_j) (\tilde{\rho}^{(i)} \cdot \tilde{\rho}^{(j)}) (\tilde{\rho}^{(j)} \cdot T_{jk} \cdot \{\langle \tilde{m}(l_k) \rangle + \tilde{c}_k\}) \\ + {}^{(J)}\gamma_{\rho\sigma}(l_i) {}^{(R)}\alpha_{\rho'\sigma'}(l_j) {}^{(R)}\alpha_{\rho''\sigma''}(l_k) (\tilde{\rho}^{(i)} \cdot \tilde{\rho}^{(k)}) (\tilde{\rho}^{(j)} \cdot T_{jk} \cdot \tilde{\rho}^{(k)}) \\ - \frac{\pi}{c} {}^{(R)}\alpha_{\rho\sigma}(l_i) {}^{(R)}A_{\rho'\sigma'\tau}(l_j) [\tilde{a}_{ij} \cdot (\tilde{\rho}^{(i)} \times \tilde{\rho}^{(j)})] (\tilde{\rho}^{(j)} \cdot T_{jk} \cdot \{\langle \tilde{m}(l_k) \rangle + \tilde{c}_k\}) \\ - \frac{\pi}{2c} {}^{(R)}\alpha_{\rho\sigma}(l_i) {}^{(R)}\alpha_{\rho'\sigma'}(l_j) {}^{(R)}\alpha_{\rho''\sigma''}(l_k) [\tilde{a}_{ik} (\tilde{\rho}^{(i)} \times \tilde{\rho}^{(k)})] (\tilde{\rho}^{(j)} \cdot T_{jk} \cdot \tilde{\rho}^{(k)}) \end{array} \right\} \quad (15a)$$

Zur weiteren Auswertung wählen wir eine feste Bezifferung des Gerüstes nach Fig. 2 und rechtwinklige Koordinatensysteme mit den Basisvektoren $\vec{e}_r^{(i)}$, $\vec{e}_t^{(i)}$, $\vec{e}_t^{(i)}$



jeweils am Durchstoßpunkt der Bindungsrichtung i mit der Oberfläche einer konzentrischen Kugel um das zentrale Kohlenstoffatom. Der Vektor $\vec{e}_r^{(i)}$ bezeichne die radiale Richtung vom Kohlenstoffatom aus, $\vec{e}_t^{(i)}$ eine Tangentialrichtung, die in der Projektion nach der Bindungsrichtung i mit einem radialen Vektor $\vec{e}_r^{(k)}$ zu $k \neq i$ übereinstimmt (vgl. Fig. 3). Eine genauere Festlegung der Koordinatensysteme ist nur für die explizite Rechnung zweckmäßig (vgl. Anhang C), für die Komponentenbezeichnung dagegen unnötig, da die jeweils drei möglichen Orientierungen des Dreibeins bezüglich der Komponenten eines nach der T_d -Bedingung fixierten Liganden symmetrieäquivalent sind.

Für Liganden der Symmetrie C_{3nv} mit $n \geq 1$ müssen grundsätzlich zwei mögliche Fixierungen am Gerüst unterschieden werden. Eine davon, die wir die Standardfixierung nennen, sei dadurch ausgezeichnet, daß die t -Richtung einer ligandenspezifischen Bezeichnung der Tensor



kompONENTEN mit der Richtung von $\vec{e}_t^{(i)}$ zusammenfällt, die andere Möglichkeit ist die „staggered“-Fixierung. Sie verhält sich zur Standardfixierung wie Fig. 4a zu 4b und ist dadurch gekennzeichnet, daß die t -Komponente ligandenspezifischer Eigenschaften mit der Richtung von $\vec{e}_t^{(i)}$ einen Winkel von $\pi/3n$ einschließt. Für Liganden der Symmetrie $C_{\infty v}$ entfällt diese Unterscheidung natürlich.

Im Anhang B sind alle interessierenden Symmetrieeigenschaften von Tensor-komponenten für Liganden mit der T_d -Bedingung aufgeführt. Davon ist neben den schon benutzten Eigenschaften von Δ und Γ und dem Verschwinden des Imaginärteils von α folgendes für das Verständnis der endgültigen Formeln notwendig.

Alle Tensoren erster und zweiter Stufe, $\langle \vec{m} \rangle$, α und γ , haben für Liganden der Symmetrie C_{3nv} und $C_{\infty v}$ zylindersymmetrisches Transformationsverhalten. Das Gleiche gilt für die Komponenten von A und Γ , insoweit mindestens einer ihrer Indizes r ist. Von den übrigen Komponenten bleiben wegen der T_d -Bedingung nur zwei Typen, nämlich ${}^{(R)}A_{ttt}$ und ${}^{(J)}\Gamma_{t't't'}$ zu besprechen. Sie verschwinden für Liganden der Symmetrie C_{3nv} mit $n > 1$ und $C_{\infty v}$, sie sind von Null verschieden für C_{3v} -Symmetrie und wechseln ihr Vorzeichen, wenn wir die Liganden aus der Standard- in die „staggered“-Fixierung überführen und an einer gerüstbezogenen Bezeichnung festhalten. Wir vereinfachen ihre Bezeichnung und notieren ihre Symmetrierelationen

$$\begin{aligned} {}^{(R)}A_t &\equiv {}^{(R)}A_{ttt} = -{}^{(R)}A_{t't't'} = -{}^{(R)}A_{t't't'} = -{}^{(R)}A_{t't't'}, \\ {}^{(J)}\Gamma_{t'} &\equiv {}^{(J)}\Gamma_{t't't'} = -{}^{(J)}\Gamma_{t't't'} = -{}^{(J)}\Gamma_{t't't'} = -{}^{(J)}\Gamma_{t't't'}. \end{aligned}$$

Der Ausdruck (15a) und die daraus durch Anwendung der Permutationsoperatoren entstehenden unterscheiden sich durch die jeweilige Permutation entsprechender Indizes, wo immer sie in der Funktion auftreten. Wegen der symmetrieäquivalenten Fixierung der Liganden können wir bei Verwendung unserer symmetrieäquivalenten Koordinatensysteme die Anwendung der Permutationsoperatoren uminterpretieren. Wir wählen feste Basisvektoren an festen Gerüstplätzen, verstehen unter den ligandenspezifischen Tensoren Tensoren für die jeweiligen Liganden an diesen Plätzen und definieren die Anwendung eines Permutationsoperators als Vorschrift für eine Permutation von Liganden mit symmetrieäquivalenter Fixierung bezüglich dieser Plätze.

Mit den Indizes 2, 3 und 4 für Basisvektoren und einer Entscheidung über Numerierung entsprechend der Fig. 2 verwenden wir die spezielle Geometrie unseres Gerüsts für die Skalarprodukte und erhalten auf diese Weise aus den Funktionen ξ von Formel (15a) Funktionen η , in denen Basisvektoren und also auch ihre Indizes nicht mehr explizit auftreten. Da beim Übergang von den Funktionen ξ zu den Funktionen η die Geometrie der Anordnung entweder dieselbe bleibt oder gespiegelt wird, je nachdem, ob die Permutation gerade oder ungerade ist, muß im letzten Fall ein Vorzeichenwechsel auftreten. Demzufolge werden aus den Projektionsoperatoren $\mathcal{P}_+(ijk)$ Projektionsoperatoren $\mathcal{P}(ijk)$. Unter Verwendung aller im Anhang B aufgeführten Symmetriebeziehungen zwischen Tensorkomponenten finden wir über einen erheblichen Rechenaufwand schließlich das Ergebnis (21).

$$\begin{aligned}
 & \text{mit} \quad [\omega] = K(\varphi(l_2, l_3, l_4) - \varphi(l_3, l_4, l_1) + \varphi(l_4, l_1, l_2) - \varphi(l_1, l_2, l_3)) \\
 & \text{und} \quad \varphi(l_i, l_j, l_k) = \mathcal{P}(ijk) \eta(l_i, l_j, l_k) \quad (21) \\
 & \eta(l_i, l_j, l_k) = \frac{6}{\sqrt{3^5}} \frac{\kappa_i \kappa_j}{a_{ij}^3} \frac{\kappa_j \kappa_k}{a_{jk}^3} \sum_s^{1,9} \eta_s(l_i, l_j, l_k). \\
 & \eta_1(l_i, l_j, l_k) = {}^{(R)}\alpha_t(l_i) \left[4\sqrt{2} \left(1 - \frac{a_i a_j}{a_{ij}^2} \right) {}^{(j)}\Gamma_r(l_j) + 2 \left(1 + 8 \frac{a_i a_j}{a_{ij}^2} \right) {}^{(j)}\Gamma_{r,r}(l_j) \right. \\
 & \quad \left. - \left(1 + 3 \frac{a_j^2 - a_i^2}{a_{ij}^2} \right) {}^{(j)}\Gamma_{r,r}(l_j) \right] (\langle m(l_k) \rangle + c_k)_r \left(1 + 3 \frac{a_k^2 - a_j^2}{a_{jk}^2} \right), \\
 & \eta_2(l_i, l_j, l_k) = {}^{(R)}\alpha_r(l_i) \left[2\sqrt{2} \left(1 + 3 \frac{a_i^2 - a_j^2}{a_{ij}^2} \right) {}^{(j)}\Gamma_r(l_j) + \left(1 + 3 \frac{a_i^2 - a_j^2}{a_{ij}^2} \right) {}^{(j)}\Gamma_{r,r}(l_j) \right. \\
 & \quad \left. + 4 \left(1 + 4 \frac{a_i a_j}{a_{ij}^2} \right) {}^{(j)}\Gamma_{r,r}(l_j) \right] (\langle m(l_k) \rangle + c_k)_r \left(1 + 3 \frac{a_k^2 - a_j^2}{a_{jk}^2} \right), \\
 & \eta_3(l_i, l_j, l_k) = {}^{(j)}\gamma_t(l_i) \left[12\sqrt{2} \frac{a_i a_j}{a_{ij}^2} {}^{(R)}A_r(l_j) + 9 \left(1 + \frac{a_j^2 - a_i^2}{a_{ij}^2} \right) {}^{(R)}A_{r,t}(l_j) \right] \\
 & \quad \cdot (\langle m(l_k) \rangle + c_k)_r \left(1 + 3 \frac{a_k^2 - a_j^2}{a_{jk}^2} \right), \\
 & \eta_4(l_i, l_j, l_k) = {}^{(R)}\gamma_t(l_i) {}^{(j)}A_{r,t}(l_j) \cdot 3 \left(1 + 3 \frac{a_i^2 - a_j^2}{a_{ij}^2} \right) (\langle m(l_k) \rangle + c_k)_r \left(1 + 3 \frac{a_k^2 - a_j^2}{a_{jk}^2} \right),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta_5(l_i, l_j, l_k) &= \frac{\pi}{c} \left({}^{(R)}\alpha_t(l_i) - {}^{(R)}\alpha_r(l_i) \right) \left[2\sqrt{2} \left(1 + 3 \frac{a_i^2 - a_j^2}{a_{ij}^2} \right) a_j {}^{(R)}A_t(l_j) \right. \\
&\quad \left. + 4 \left(1 + 4 \frac{a_i a_j}{a_{ij}^2} \right) a_j {}^{(R)}A_{r,t}(l_j) \right] \left(\langle m(l_k) \rangle + c_k \right)_r \left(1 + 3 \frac{a_k^2 - a_j^2}{a_{jk}^2} \right), \\
\eta_6(l_i, l_j, l_k) &= - \left({}^{(J)}\gamma_t(l_i) + \frac{\pi}{c} a_i {}^{(R)}\alpha_t(l_i) \right) {}^{(R)}\alpha_r(l_j) {}^{(R)}\alpha_r(l_k) 4 \left(1 + 3 \frac{a_j^2 - a_i^2}{a_{ij}^2} \right) \left(1 + 4 \frac{a_j a_k}{a_{jk}^2} \right), \\
\eta_7(l_i, l_j, l_k) &= - \left({}^{(J)}\gamma_t(l_i) + \frac{\pi}{c} a_i {}^{(R)}\alpha_t(l_i) \right) {}^{(R)}\alpha_r(l_j) {}^{(R)}\alpha_r(l_k) 2 \left(1 - 4 \frac{a_i a_j}{a_{ij}^2} \right) \left(1 + 3 \frac{a_k^2 - a_j^2}{a_{jk}^2} \right), \\
\eta_8(l_i, l_j, l_k) &= \left({}^{(J)}\gamma_t(l_i) + \frac{\pi}{c} a_i {}^{(R)}\alpha_t(l_i) \right) {}^{(R)}\alpha_r(l_j) {}^{(R)}\alpha_r(l_k) \left(1 + 3 \frac{a_j^2 - a_i^2}{a_{ij}^2} \right) \left(1 + 3 \frac{a_j^2 - a_k^2}{a_{jk}^2} \right), \\
\eta_9(l_i, l_j, l_k) &= - \left({}^{(J)}\gamma_t(l_i) + \frac{\pi}{c} a_i {}^{(R)}\alpha_t(l_i) \right) {}^{(R)}\alpha_r(l_j) {}^{(R)}\alpha_r(l_k) \\
&\quad \cdot 4 \left(1 - 4 \frac{a_i a_j}{a_{ij}^2} + 8 \frac{a_j a_k}{a_{jk}^2} + 4 \frac{a_i a_j}{a_{ij}^2} \frac{a_j a_k}{a_{jk}^2} \right).
\end{aligned}$$

c) Vereinfachende Annahmen für die T_d -Komponente im Modell \mathcal{H}

Die Gl. (21) beinhaltet grundsätzlich die Möglichkeit, die konstituierenden 3-Liganden-Funktionen für den optischen Drehwinkel auf der Basis empirischer Daten über elektromagnetische Tensoren der Liganden oder auf der Basis ihrer quantenmechanischen Bestimmung zu berechnen. Es ist klar, daß der Umfang der Definitionsgleichungen (21) drastische Vereinfachungen erstrebenswert macht. Andererseits ist es kaum möglich, physikalisch begründbare Gesichtspunkte anzugeben, mit denen wir solche Vereinfachungen erreichen, ohne dabei die Beschreibung ganzer Klassen von speziellen Derivaten auszuschließen. Es ist daher sinnvoll, in diesem Kapitel neben der Schilderung einiger allgemeiner Gesichtspunkte Vereinfachungen per definitionem vorzunehmen und an den Konsequenzen zu zeigen, daß dabei tatsächlich praktisch traktable Ausdrücke entstehen. Schließlich besteht der Wert einer allgemeinen Formel wie (21) nicht zuletzt darin, bekannte empirische oder theoretische Ansätze quantenmechanischer oder klassischer Art in den Rahmen einer allgemeinen Theorie stellen zu können und dabei ihren Kompetenzanspruch kennenzulernen und Diskrepanzen mit den Beobachtungen zu verstehen.

Ohne auf den Spezialfall einzugehen, gibt es im wesentlichen drei Approximationsaspekte, und zwar:

1. Wir vernachlässigen Spineffekte. In diesem Fall gilt ${}^{(J)}A = 0$ und damit verschwindet η_4 .

2. Wir ignorieren Glieder, in denen Hyperpolarisierbarkeiten vorkommen. Diese Glieder sind, als Korrekturen der permanenten Ligandendipole interpretiert, solche, die quadratisch von induzierenden Feldern abhängen. Ihre Vernachlässigung beinhaltet also die Beschränkung auf lineare Korrekturen der Ligandendipole.

Mit dieser Annahme verschwinden in unserem Ansatz alle Glieder bis auf η_6 , η_7 , η_8 und η_9 . Damit verschwindet aber auch die Unterscheidung der optischen Aktivität von Methanderivaten mit C_{3v} -symmetrischen Liganden in der

Standard- und der „staggered“-Fixierung, eine Differenzierung, die in den meisten Fällen keine relevanten Konsequenzen für den optischen Drehwinkel haben dürfte. Die Differenz $[\Delta\omega]$ des optischen Drehwinkels zweier Derivate, die sich durch einen Liganden in Standard- und „staggered“-Fixierung unterscheiden, kommt nur im Vorzeichen von ${}^{(R)}A_i$ und ${}^{(J)}\Gamma_{r,i}$ zum Ausdruck und kann also ohne Mühe aus (21) entnommen werden.

3. Wenn wir in (21) die reziproken Abstände a_{ij}^{-1} zwischen den Entwicklungspunkten nach Abweichungen von der Kantenlänge eines regulären Tetraeders mit einem mittleren Eckenabstand a vom zentralen Kohlenstoff entwickeln, erhalten wir für $[\omega]$ eine Summe von Produkten ligandenspezifischer Eigenschaften, die formal mit (2b) identisch ist. Wir schreiben das erste Glied dieser Entwicklung auf, also die spezielle Form von (21) für gleiche Abstände $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = a$:

$$\begin{aligned}
 [\omega] = & \frac{\sqrt{3}}{8} \frac{K}{(2a)^6} \left[\begin{array}{c} 1 \\ \kappa_i(\langle m(l_i) \rangle + c_i)_r \\ \kappa_i^{(R)}\alpha_t(l_i) \\ \kappa_i^2(\frac{5}{\sqrt{2}}{}^{(J)}\Gamma_{r,i}(l_i) + 8{}^{(J)}\Gamma_{t,r}(l_i) - {}^{(J)}\Gamma_{r,t}(l_i)) \end{array} \right] \\
 & + \left[\begin{array}{c} 1 \\ \kappa_i(\langle m(l_i) \rangle + c_i)_r \\ \kappa_i^{(R)}\alpha_r(l_i) \\ \kappa_i^2(2\sqrt{2}{}^{(J)}\Gamma_{r,i}(l_i) + {}^{(J)}\Gamma_{t,r}(l_i) + 10{}^{(J)}\Gamma_{r,t}(l_i)) \end{array} \right] \\
 & + \frac{9}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{c} 1 \\ \kappa_i(\langle m(l_i) \rangle + c_i)_r \\ \kappa_i^{(J)}\gamma_t(l_i) \\ \kappa_i^2({}^{(R)}A_t(l_i) + \sqrt{2}{}^{(R)}A_{r,t}(l_i)) \end{array} \right] + 3 \left[\begin{array}{c} 1 \\ \kappa_i(\langle m(l_i) \rangle + c_i)_r \\ \kappa_i^{(R)}\gamma_t(l_i) \\ \kappa_i^2{}^{(J)}A_{r,t}(l_i) \end{array} \right] \quad (21a) \\
 & + \frac{\pi}{c} a \left[\begin{array}{c} 1 \\ \kappa_i(\langle m(l_i) \rangle + c_i)_r \\ \kappa_i({}^{(R)}\alpha_t(l_i) - {}^{(R)}\alpha_r(l_i)) \\ \kappa_i^2(2\sqrt{2}{}^{(R)}A_t(l_i) + 10{}^{(R)}A_{r,t}(l_i)) \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} 1 \\ \kappa_i^{(R)}\alpha_r(l_i) \\ \kappa_i({}^{(J)}\gamma_t(l_i) + \frac{\pi}{c} a {}^{(R)}\alpha_t(l_i)) \\ \kappa_i^2(-10{}^{(R)}\alpha_r(l_i) + {}^{(R)}\alpha_t(l_i)) \end{array} \right] \\
 & + \left[\begin{array}{c} 1 \\ \kappa_i^{(R)}\alpha_t(l_i) \\ \kappa_i^{(J)}\gamma_t(l_i) \\ \kappa_i^2({}^{(R)}\alpha_r(l_i) - \frac{49}{4}{}^{(R)}\alpha_t(l_i)) \end{array} \right].
 \end{aligned}$$

Dabei benutzen wir die Abkürzung

$$\left[\begin{array}{c} 1 \\ f(l_i) \\ g(l_i) \\ h(l_i) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{ccccc} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ f(l_1) & f(l_2) & f(l_3) & f(l_4) & \\ g(l_1) & g(l_2) & g(l_3) & g(l_4) & \\ h(l_1) & h(l_2) & h(l_3) & h(l_4) & \end{array} \right].$$

Formel (21a) ist auch eine vernünftige Näherung für ein Derivat mit sehr ähnlichen Ligandenabständen, wenn wir $a = \frac{1}{4} \sum_i^{1,4} a_i$ setzen, oder für eine Molekülklasse von Derivaten mit Liganden sehr ähnlicher Abstände aus einem Sortiment $l(1) \dots l(N)$, wenn wir den klassenspezifischen Mittelwert $a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i$ benutzen. Wir erinnern daran (vgl. Kap. II.5), daß die a_i bzw. a sich nicht notwendig auf Ligandenschwerpunkte, sondern primär auf Stellen für optimale Konvergenz in der Multipolentwicklung beziehen, daß aber die Identifizierung beider Aspekte in vielen Fällen eine plausible Annahme ist.

Mit der zusätzlichen Annahme 2), der Vernachlässigung aller Hyperpolarisierbarkeiten, verschwinden alle Determinanten mit Ausnahme der letzten beiden.

4. (21a) verschwindet, wenn Hyperpolarisierbarkeiten vernachlässigt und $\kappa_i = 1$ gesetzt werden. Damit haben wir einen Hinweis für weitere Annahmen mit vereinfachenden Konsequenzen. Wir beziehen uns auf große Liganden und vernachlässigen Hyperpolarisierbarkeiten. Wegen $n_i \gg 1$ gilt also $\kappa_i^2 \approx \kappa_i \approx 1$, und damit rechtfertigt sich eine Formel mit der Hypothese $A = 0$, $\Gamma = 0$, $\kappa_i = 1$ für alle i . Die Abstände seien ähnlich, so daß die linearen Glieder in den Abstandsunterschieden eine ausreichende Beschreibung liefern. Wir entwickeln nach $(a(l_i) - a)/a$ an einer geeigneten Stelle a , wobei wir $a(l_i)$ statt a_i schreiben, um in den folgenden Formeln alle ligandenspezifischen Größen in der gleichen Weise zu bezeichnen, und brechen die Entwicklung mit linearen Gliedern ab. Da (21a) mit den obigen Bedingungen verschwindet, also das konstante Glied null wird, findet man die relativ einfache Formel:

$$[\omega] = \frac{3\sqrt{3}}{16} \frac{K}{(2a)^7} \left[\begin{array}{c} 1 \\ -10 \begin{array}{c} (R)\alpha_r(l_i) + (R)\alpha_t(l_i) \\ (J)\gamma_t(l_i) \end{array} \\ a(l_i) (R)\alpha_r(l_i) \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} 1 \\ -2 \begin{array}{c} (R)\alpha_r(l_i) + \frac{49}{2} (R)\alpha_t(l_i) \\ (J)\gamma_t(l_i) \end{array} \\ a(l_i) (R)\alpha_t(l_i) \end{array} \right] \\ + 3 \left[\begin{array}{c} 1 \\ (R)\alpha_r(l_i) \\ a(l_i) (J)\gamma_t(l_i) \\ (R)\alpha_t(l_i) \end{array} \right] - 5 \frac{\pi a}{c} \left[\begin{array}{c} 1 \\ (R)\alpha_r(l_i) \\ (R)\alpha_t(l_i) \\ a(l_i) (2(R)\alpha_r(l_i) + (R)\alpha_t(l_i)) \end{array} \right] \quad (21b)$$

Mit der zusätzlichen Annahme, daß die elektrischen Polarisierbarkeiten für alle Liganden eines Derivats etwa denselben Anisotropiefaktor haben, können wir setzen $(R)\alpha_t(l_i) = \varepsilon (R)\alpha_r(l_i)$ und erhalten aus (21b) die einfache Form

$$[\omega] = \frac{3\sqrt{3}}{16} \frac{K}{(2a)^7} \left(10 + \varepsilon - \frac{49}{2} \varepsilon^2 \right) \\ \left[\begin{array}{cccc} 1 & 1 & 1 & 1 \\ (R)\alpha_r(l_1) & (R)\alpha_r(l_2) & (R)\alpha_r(l_3) & (R)\alpha_r(l_4) \\ a(l_1) (R)\alpha_r(l_1) & a(l_2) (R)\alpha_r(l_2) & a(l_3) (R)\alpha_r(l_3) & a(l_4) (R)\alpha_r(l_4) \\ (J)\gamma_t(l_1) & (J)\gamma_t(l_2) & (J)\gamma_t(l_3) & (J)\gamma_t(l_4) \end{array} \right] \quad (21c)$$

Die speziellen Formeln (21a), (21b), (21c) sind alle von der Struktur (2b), bestehen also aus Determinanten mit der Zahl 1 in allen Spalten der ersten Zeile. Dies führt zu einer wesentlichen Erleichterung in der experimentellen Bestimmung der zu einer semiempirischen Berechnung des optischen Drehwinkels benötigten elektromagnetischen Größen. Die Ligandenqualitäten müssen nämlich wegen der genannten Eigenschaften der Determinanten nur bis auf eine gemeinsame Konstante bekannt sein. Um also z. B. $^{(R)}\alpha_r(l_i)$ oder $^{(J)}\gamma_i(l_i)$ in (21c) zu bestimmen, ist es zulässig, diese Qualität an einem achiralen Derivat zu messen, das außer dem entsprechenden Liganden l_i drei gleichartige Liganden l , beispielsweise Wasserstoff, enthält. Dieses Derivat hat die Symmetrie C_{3v} , und wir dürfen in akzeptabler Näherung annehmen, daß sich die in Rede stehenden Eigenschaften des Derivats additiv aus denen der Liganden zusammensetzen. Die Qualitäten für verschiedene Liganden unterscheiden sich von den experimentell bestimmten Qualitäten der entsprechenden Derivate also nur um einen konstanten Betrag, der ohne Einfluß auf den Wert der Determinante ist. Wir können daher für die Berechnung von (21c) die experimentellen Daten der entsprechenden Derivate benutzen.

5. Bei Derivaten, die nicht den diskutierten Voraussetzungen genügen, müssen individuelle Approximationsaspekte herangezogen werden, die wir nicht alle im einzelnen besprechen können. Es ist z. B. möglich, daß eine der obigen Voraussetzungen für drei der Liganden zutreffen, aber nicht für den vierten. Dann kann in entsprechender Weise vorgegangen werden, indem man die Näherungsannahme für diese drei Liganden macht und den vierten nach abweichenden Eigenschaften von den übrigen drei Liganden entwickelt. Auf diese oder andere Weise erhalten wir vereinfachte Formeln, die dem individuellen Charakter der einzelnen Fälle Rechnung tragen.

6. Wir nehmen einen Standpunkt ein, der gewissermaßen den empirischen Aspekt extrem betont. Wir setzen nämlich entsprechende elektrische und elektromagnetische Tensorkomponenten an den Entwicklungsstellen verschiedener Liganden einander gleich. Dies ist sicher ein Gewaltakt, der die Realität im allgemeinen völlig entstellt und dazu führt, daß formal nur die Verschiedenheit der Abstände $a(l_i)$ Anlaß zur optischen Aktivität gibt. Es ist aber möglich, dieses Vorgehen damit einigermaßen zu korrigieren, daß wir auf eine physikalische Interpretation verzichten und die Unterschiede der elektromagnetischen Eigenschaften verschiedener Liganden durch eine geeignete Wahl „repräsentativer Abstände“ gewissermaßen in Vertretung charakterisieren. Es ist also gar nicht beabsichtigt, nach einer physikalisch detaillierten Vorstellung über die Abhängigkeit der repräsentativen Längen von den elektrischen Eigenschaften der Liganden zu suchen, sondern wir machen einfach von der Tatsache Gebrauch, daß die Form (21) mit verschiedenen Abständen und im übrigen identischen Eigenschaften der Liganden eine von Null verschiedene Chiralitätsfunktion liefert, und hoffen, durch geeignete Wahl der Abstände die elektrischen und elektromagnetischen Eigenschaften summarisch erfassen und das Gesamtphänomen in akzeptabler Approximation beschreiben zu können. Die repräsentativen Abstände spielen dabei die Rolle von empirisch zu bestimmenden Parametern $\lambda(l_i)$.

In Anbetracht dieser äußerst großzügigen Approximation begnügen wir uns mit der Feststellung, daß der Ausdruck (21) in der Umgebung eines mittleren

Abstandes a eine Funktion der $\lambda(l_i)$ ist, die als Produkt von zwei Faktoren geschrieben werden kann. Einer davon ist die Vandermondesche Determinante (2a), der andere eine in den Permutationen der Liganden totalsymmetrische Funktion der $\lambda(l_i)$. Bei gleichgesetzten elektromagnetischen Eigenschaften der Liganden führt eine Taylorreihenentwicklung von (21) nach einem mittleren Abstand a und Abbrechen mit dem Polynom niedrigsten Grades in den Abstandsdifferenzen auf die Form

$$[\omega] = \frac{C}{a^{12}} (\lambda(l_1) - \lambda(l_2)) (\lambda(l_1) - \lambda(l_3)) (\lambda(l_1) - \lambda(l_4)) \cdot (\lambda(l_2) - \lambda(l_3)) (\lambda(l_2) - \lambda(l_4)) (\lambda(l_3) - \lambda(l_4)). \quad (21d)$$

Dabei ist neben den Parametern $\lambda(l_i)$ die Konstante C aus experimentellen Daten über den Drehwinkel zu entnehmen. Wenn wir das arithmetische Mittel $a = \frac{1}{N} \sum_i^{1,N} \lambda(l_i)$ der Abstände eines Ligandensortiments verwenden, ist C/a^{12} ein klassenspezifischer Parameter und die Form (21d) ist mit dem Ansatz nach dem ersten Verfahren identisch. Die zweite Möglichkeit, für jedes Derivat jeweils $a = \frac{1}{4} \sum_i^{1,4} \lambda(l_i)$ zu setzen, führt zu einem etwas komplizierteren Verfahren. Mit dieser Interpretation hat die Formel eine große Ähnlichkeit mit einem Ansatz von Boys [1].

IV. Schlußbemerkungen

Wir haben in dieser Arbeit auf die Diskussion von Formeln für die optische Aktivität von speziellen Methanderivaten verzichtet. Wir glauben aber, wesentliche Grenzfälle allgemeiner Art besprochen und spezielle Vereinfachungen soweit vorbereitet zu haben, daß man, von diesen Grenzsituationen ausgehend, vorgegebene Einzelfälle mit einem erträglichen Aufwand behandeln kann. Unabhängig von der Möglichkeit zur Spezialisierung haben wir ein Urteil gewonnen über die physikalische Relevanz verschiedener mathematischer Approximationen und Formeln gefunden, die eine semiempirische oder theoretische Analyse des optischen Phänomens an der ganzen Klasse chiraler Methanderivate gestatten. Wir fassen die unserer Meinung nach wesentlichsten Resultate im folgenden kurz zusammen:

1. Bei Methanderivaten gibt es einen Beitrag zur optischen Aktivität, dessen Relevanz vom Ausmaß abhängt, bis zu dem die T_d -Bedingung, eine geometrische Bedingung über Bindungswinkel, Ligandensymmetrie und Art der Fixierung von Liganden, erfüllt ist. Die T_d -Komponente des optischen Drehwinkels ist bei allen Methanderivaten von Null verschieden und ist bei T_d -Derivaten die einzige. Sie wird in unserer Theorie in zweiter störungstheoretischer Korrektur beschrieben, während alle Komponenten, die auf Abweichungen in der Geometrie zurückgehen, in erster oder nullter Ordnung erscheinen. Im Modell \mathcal{H} liefert die Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung die T_d -Komponente in Form des Ansatzes nach dem zweiten Näherungsverfahren. Da dieses Modell im wesent-

lichen nur fixierte Kernorte als Näherungsannahme enthält, sind der Ansatz des zweiten Verfahrens und seine Konsequenzen als quantitativ gültige Aussagen zu betrachten. Eine experimentelle Untersuchung sollte dementsprechend in einem ersten Schritt der Analyse der T_d -Komponente entsprechend der Beziehung (20) und in einem zweiten Schritt der Erklärung von Zusatzbeiträgen gewidmet werden.

2. Im Modell $\tilde{\mathcal{H}}$ wird der optische Drehwinkel explizit auf elektrische und elektromagnetische Eigenschaften der einzelnen Liganden zurückgeführt. Es besteht die Möglichkeit, durch Messungen an einfach substituierten achiralen Methanderivaten die Bestimmungsstücke für den optischen Drehwinkel chiraler Derivate empirisch festzustellen. Mit wachsender experimenteller Information darf erwartet werden, daß auch Derivate mit größerer Abweichung von der T_d -Bedingung analysiert werden können.

3. Es besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die ligandenspezifischen Eigenschaften quantenmechanisch zu behandeln und insofern eine *ab ovo*-Rechnung durchzuführen. Auch eine solche Rechnung profitiert von unserer Theorie, da die Zahl der Derivate stärker wächst als die Zahl der konstituierenden Liganden.

4. Der Ansatz nach dem ersten Näherungsverfahren, die Vandermondeseche Determinante, läßt sich nicht ohne drastische Näherungsannahmen reproduzieren. Die Parameter $\lambda(l_i)$ erhalten dabei die Bedeutung repräsentativer Abstände.

5. Insoweit experimentelle Daten mit der Möglichkeit eines Tests der aufgeführten Behauptungen vorliegen, wird die Theorie bestätigt (vgl. [12]).

V. Anhang

A. Störungsrechnung

Man findet den Rosenfeldausdruck (1) und seine Korrekturterme (10) folgendermaßen: Der Operator für die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie wird als Störoperator zum Hamiltonoperator des unbeeinflussten Moleküls betrachtet, in zeitabhängiger Störungsrechnung werden die induzierten elektrischen und magnetischen Multipolmomente berechnet und die Ausdrücke über alle Orientierungen des Moleküls gemittelt. Dabei werden wegen der bei Lichtstrahlung vernachlässigbar kleinen Größe $\frac{e^2}{c^2} |\vec{A}|^2$ nur Beiträge berücksichtigt, die linear von den Feldern der Lichtwelle abhängen. Bei dieser Entwicklung nach Feldern der Lichtwelle, genauer nach den effektiven Feldern am Ort eines einzelnen Moleküls, treten pseudoskalare Proportionalitätsfaktoren auf, die sich mit Hilfe der Maxwell'schen Gleichungen mit dem optischen Drehwinkel korrelieren lassen. Das Ergebnis ist (1) bzw. (10).

Die Störungsrechnung für (1) bzw. (10) mit $\Sigma \tilde{\mathcal{H}}_{ij}$ bzw. $\Sigma \tilde{\mathcal{H}}_{ij}^{[2]}$ als Störoperatoren wird nach der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie durchgeführt. Da sich das Problem in einem endlichen Kasten praktisch nicht von der Situation ohne äußere Begrenzung unterscheidet, können wir darauf verzichten, das kontinuierliche Spektrum zu berücksichtigen.

Die Korrekturen erster und zweiter Ordnung von nichtentarteten Eigenwerten und Eigenvektoren $E_s^{(0)}$ und $|s\rangle^{(0)}$ des ungestörten Operators \mathcal{H}_0 bei Störung

durch den Operator $\mathcal{V} = \sum \bar{\mathcal{H}}_{ij}$ lauten:

$$E_s^{(1)} = {}^{(0)}\langle s | \mathcal{V} | s \rangle^{(0)}, \quad E_s^{(2)} = \sum_{t(\neq s)} \frac{{}^{(0)}\langle s | \mathcal{V} | t \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle t | \mathcal{V} | s \rangle^{(0)}}{E_s^{(0)} - E_t^{(0)}},$$

$$|s\rangle^{(1)} = \sum_{t(\neq s)} \frac{|t\rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle t | \mathcal{V} | s \rangle^{(0)}}{E_s^{(0)} - E_t^{(0)}},$$

$$|s\rangle^{(2)} = \sum_{t(\neq s)} \frac{|t\rangle^{(0)}}{E_s^{(0)} - E_t^{(0)}} \left\{ \sum_{r(\neq s)} \frac{{}^{(0)}\langle t | \mathcal{V} | r \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle r | \mathcal{V} | s \rangle^{(0)}}{E_s^{(0)} - E_r^{(0)}} - \frac{{}^{(0)}\langle t | \mathcal{V} | s \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle s | \mathcal{V} | s \rangle^{(0)}}{E_s^{(0)} - E_t^{(0)}} \right\} - \frac{1}{2} |s\rangle^{(0)} \sum_{t(\neq s)} \frac{{}^{(0)}\langle s | \mathcal{V} | t \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle t | \mathcal{V} | s \rangle^{(0)}}{(E_s^{(0)} - E_t^{(0)})^2}.$$

Bei chiralen Methanderivaten gibt es im Modell $\bar{\mathcal{H}}$ und $\tilde{\mathcal{H}}$ außer Kramersentartung keine symmetriebedingte Entartung. Im ungestörten Modell \mathcal{H}_0 folgt bereits aus der C_{3v} -Symmetrie der Liganden Entartung von Moleküleigenfunktionen. Die Störungsrechnung im Entartungsfall führt zu einer unitären Transformation der entarteten Eigenfunktionen auf eine störungsadaptierte Basis und zu Zusatztermen für die auf entartete Eigenfunktionen bezogenen Matrixelemente aus Kap. II.6 und II.7. Dies hat zur Folge, daß Teilsummen über Produkte von Matrixelementen, die über orthogonale Eigenfunktionen zu einem entarteten Teilraum laufen und sich nach der nichtentarteten Störungsrechnung in der Form

$$\sum_{\lambda} {}^{(0)}\langle o | \dots | s_{\lambda} \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle s_{\lambda} | \dots | s_{\lambda} \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle s_{\lambda} | \dots | s_{\lambda} \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle s_{\lambda} | \dots | o \rangle^{(0)}$$

präsentieren, zu ersetzen sind durch

$$\sum_{\lambda, \mu, \nu, \dots} {}^{(0)}\langle o | \dots | s_{\lambda} \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle s_{\lambda} | \dots | s_{\mu} \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle s_{\mu} | \dots | s_{\nu} \rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle s_{\nu} | \dots | o \rangle^{(0)}.$$

Entsprechendes gilt für Entartung des Grundzustandes.

Man überzeugt sich im Text ohne Mühe, daß sich aus dieser Abänderung weder an der Zerlegung des Rosenfeldausdruckes zum ganzen Molekül nach Teilsystemen noch an der Interpretation dieser Teilausdrücke etwas ändert. Da sich die quantenmechanische Definition der elektromagnetischen Tensoren bei Entartung entsprechend ändert, bleibt auch die Formulierung des Resultates in der Terminologie von Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten unverändert.

Der Rosenfeldausdruck, seine Korrekturterme und alle elektromagnetischen Tensoren sind in jeder störungstheoretischen Ordnung invariant gegenüber unitären Transformationen der Eigenfunktionen zu einem entarteten Teilraum. Aus diesem Grunde ist zu ihrer Berechnung die Kenntnis störungsadaptierter Eigenfunktionen nicht erforderlich.

B. Elektromagnetische Tensoren

Die quantenmechanische Definition für die Polarisierbarkeiten ${}^{(R)}\alpha$, ${}^{(J)}\alpha$, ${}^{(R)}\gamma$, ${}^{(J)}\gamma$ und Hyperpolarisierbarkeiten ${}^{(R)}A$, ${}^{(J)}A$, ${}^{(J)}\Gamma$ eines Systems im Grundzustand $|o\rangle$ ist folgende:

$$\begin{aligned}
{}^{(R)}\alpha_{\rho\sigma} &= \frac{2}{h} \operatorname{Re} \sum_s \frac{v_{so}}{v_{so}^2 - v^2} \langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|m_\sigma|o\rangle = {}^{(R)}\alpha_{\sigma\rho}, \\
{}^{(J)}\alpha_{\rho\sigma} &= \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_s \frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|m_\sigma|o\rangle = -{}^{(J)}\alpha_{\sigma\rho}, \\
{}^{(R)}\gamma_{\rho\sigma} &= \frac{2}{h} \operatorname{Re} \sum_s \frac{v_{so}}{v_{so}^2 - v^2} \langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|\mu_\sigma|o\rangle, \\
{}^{(J)}\gamma_{\rho\sigma} &= \frac{2}{h} \operatorname{Im} \sum_s \frac{1}{v_{so}^2 - v^2} \langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|\mu_\sigma|o\rangle, \\
{}^{(R)}A_{\rho\sigma\tau} &= \frac{2}{h^2} \operatorname{Re} \sum_s \frac{v_{so}^2 + v^2}{(v_{so}^2 - v^2)^2} \langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|m_\sigma|o\rangle \{ \langle s|m_\tau|s\rangle - \langle o|m_\tau|o\rangle \} \\
&\quad + \frac{2}{h^2} \operatorname{Re} \sum_{s,t(\neq o)} \frac{v_{so}}{v_{to}(v_{so}^2 - v^2)} (\langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|m_\sigma|t\rangle \langle t|m_\tau|o\rangle \\
&\quad\quad\quad + \langle t|m_\rho|s\rangle \langle s|m_\sigma|o\rangle \langle o|m_\tau|t\rangle) \\
&\quad + \frac{2}{h^2} \operatorname{Re} \sum_{s,t(\neq s)} \frac{v_{so}}{v_{ts}(v_{so}^2 - v^2)} (\langle o|m_\rho|s\rangle \langle t|m_\sigma|o\rangle \langle s|m_\tau|t\rangle \\
&\quad\quad\quad + \langle o|m_\rho|t\rangle \langle s|m_\sigma|o\rangle \langle t|m_\tau|s\rangle) = {}^{(R)}A_{\sigma\rho\tau}, \\
{}^{(J)}A_{\rho\sigma\tau} &= \frac{2}{h^2} \operatorname{Im} \sum_s \frac{2v_{so}}{(v_{so}^2 - v^2)^2} \langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|m_\sigma|o\rangle \{ \langle s|m_\tau|s\rangle - \langle o|m_\tau|o\rangle \} \\
&\quad + \frac{2}{h^2} \operatorname{Im} \sum_{s,t(\neq o)} \frac{1}{v_{to}(v_{so}^2 - v^2)} (\langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|m_\sigma|t\rangle \langle t|m_\tau|o\rangle \\
&\quad\quad\quad + \langle t|m_\rho|s\rangle \langle s|m_\sigma|o\rangle \langle o|m_\tau|t\rangle) \\
&\quad + \frac{2}{h^2} \operatorname{Im} \sum_{s,t(\neq s)} \frac{1}{v_{ts}(v_{so}^2 - v^2)} (\langle o|m_\rho|s\rangle \langle t|m_\sigma|o\rangle \langle s|m_\tau|t\rangle \\
&\quad\quad\quad + \langle o|m_\rho|t\rangle \langle s|m_\sigma|o\rangle \langle t|m_\tau|s\rangle) = -{}^{(J)}A_{\sigma\rho\tau}, \\
{}^{(R)}\Gamma_{\rho\sigma\tau} &= \frac{2}{h^2} \operatorname{Re} \sum_s \frac{v_{so}^2 + v^2}{(v_{so}^2 - v^2)^2} \langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|\mu_\sigma|o\rangle \{ \langle s|m_\tau|s\rangle - \langle o|m_\tau|o\rangle \} \\
&\quad + \frac{2}{h^2} \operatorname{Re} \sum_{s,t(\neq o)} \frac{v_{so}}{v_{to}(v_{so}^2 - v^2)} (\langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|\mu_\sigma|t\rangle \langle t|m_\tau|o\rangle \\
&\quad\quad\quad + \langle t|m_\rho|s\rangle \langle s|\mu_\sigma|o\rangle \langle o|m_\tau|t\rangle) \\
&\quad + \frac{2}{h^2} \operatorname{Re} \sum_{s,t(\neq s)} \frac{v_{so}}{v_{ts}(v_{so}^2 - v^2)} (\langle o|m_\rho|s\rangle \langle t|\mu_\sigma|o\rangle \langle s|m_\tau|t\rangle \\
&\quad\quad\quad + \langle o|m_\rho|t\rangle \langle s|\mu_\sigma|o\rangle \langle t|m_\tau|s\rangle), \\
{}^{(J)}\Gamma_{\rho\sigma\tau} &= \frac{2}{h^2} \operatorname{Im} \sum_s \frac{2v_{so}}{(v_{so}^2 - v^2)^2} \langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|\mu_\sigma|o\rangle \{ \langle s|m_\tau|s\rangle - \langle o|m_\tau|o\rangle \} \\
&\quad + \frac{2}{h^2} \operatorname{Im} \sum_{s,t(\neq o)} \frac{1}{v_{to}(v_{so}^2 - v^2)} (\langle o|m_\rho|s\rangle \langle s|\mu_\sigma|t\rangle \langle t|m_\tau|o\rangle \\
&\quad\quad\quad + \langle t|m_\rho|s\rangle \langle s|\mu_\sigma|o\rangle \langle o|m_\tau|t\rangle) \\
&\quad + \frac{2}{h^2} \operatorname{Im} \sum_{s,t(\neq s)} \frac{1}{v_{ts}(v_{so}^2 - v^2)} (\langle o|m_\rho|s\rangle \langle t|\mu_\sigma|o\rangle \langle s|m_\tau|t\rangle \\
&\quad\quad\quad + \langle o|m_\rho|t\rangle \langle s|\mu_\sigma|o\rangle \langle t|m_\tau|s\rangle).
\end{aligned}$$

Die Tensoren A und Γ können mittels Störungsrechnung mit der Wechselwirkungsenergie zwischen elektrischem Dipolmoment und äußerem Feld als Störoperator aus den Tensoren α bzw. γ und A aus Γ berechnet werden (vgl. [7]). Die Formeln für die Polarisierbarkeiten gelten auch für den Entartungsfall; in den Definitionsgleichungen für die Hyperpolarisierbarkeiten A und Γ müssen entweder störungsadaptierte Eigenfunktionen vorausgesetzt werden, oder man hat Summen über Eigenfunktionen s_λ aus entarteten Teilräumen der Form

$$\sum_{\lambda} \langle o | \dots | s_\lambda \rangle \langle s_\lambda | \dots | s_\lambda \rangle \langle s_\lambda | \dots | o \rangle$$

zu ersetzen durch

$$\sum_{\lambda, \mu} \langle o | \dots | s_\lambda \rangle \langle s_\lambda | \dots | s_\mu \rangle \langle s_\mu | \dots | o \rangle.$$

Im Falle entarteter Grundzustände hat man in den Definitionsgleichungen das arithmetische Mittel über eine Basis für den Eigenwert E_o zu benutzen.

Bei elektrisch neutralen Systemen sind die Tensoren ${}^{(R)}\alpha$, ${}^{(J)}\alpha$, ${}^{(R)}A$, ${}^{(J)}A$ ortsunabhängig, nicht dagegen die übrigen Tensoren, da sich beim Übergang vom Ort \vec{r} zum Ort \vec{r}' das magnetische Moment $\langle s | \vec{\mu} | t \rangle$ gemäß Formel (5a) ändert. Damit ergeben sich die Transformationsgleichungen

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} {}^{(R)}\gamma_{\rho\sigma} \vec{e}_{\sigma} &= \sum_{\sigma} {}^{(R)}\gamma'_{\rho\sigma} \vec{e}_{\sigma} - \frac{\pi}{c} v^2 \sum_{\sigma} {}^{(J)}\alpha_{\rho\sigma}(\vec{r}' - \vec{r}) \times \vec{e}_{\sigma}, \\ \sum_{\sigma} {}^{(J)}\gamma_{\rho\sigma} \vec{e}_{\sigma} &= \sum_{\sigma} {}^{(J)}\gamma'_{\rho\sigma} \vec{e}_{\sigma} + \frac{\pi}{c} \sum_{\sigma} {}^{(R)}\alpha_{\rho\sigma}(\vec{r}' - \vec{r}) \times \vec{e}_{\sigma}, \\ \sum_{\sigma} {}^{(R)}\Gamma_{\rho\sigma\tau} \vec{e}_{\sigma} &= \sum_{\sigma} {}^{(R)}\Gamma'_{\rho\sigma\tau} \vec{e}_{\sigma} - \frac{\pi}{c} v^2 \sum_{\sigma} {}^{(J)}A_{\rho\sigma\tau}(\vec{r}' - \vec{r}) \times \vec{e}_{\sigma}, \\ \sum_{\sigma} {}^{(J)}\Gamma_{\rho\sigma\tau} \vec{e}_{\sigma} &= \sum_{\sigma} {}^{(J)}\Gamma'_{\rho\sigma\tau} \vec{e}_{\sigma} + \frac{\pi}{c} \sum_{\sigma} {}^{(R)}A_{\rho\sigma\tau}(\vec{r}' - \vec{r}) \times \vec{e}_{\sigma} \end{aligned}$$

oder mit der Zusammenfassung zu komplexen Größen $t = {}^{(R)}t - i v {}^{(J)}t$

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \gamma_{\rho\sigma} \vec{e}_{\sigma} &= \sum_{\sigma} \gamma'_{\rho\sigma} \vec{e}_{\sigma} - \frac{i\pi}{c} v \sum_{\sigma} \alpha_{\rho\sigma}(\vec{r}' - \vec{r}) \times \vec{e}_{\sigma}, \\ \sum_{\sigma} \Gamma_{\rho\sigma\tau} \vec{e}_{\sigma} &= \sum_{\sigma} \Gamma'_{\rho\sigma\tau} \vec{e}_{\sigma} - \frac{iv}{c} v \sum_{\sigma} A_{\rho\sigma\tau}(\vec{r}' - \vec{r}) \times \vec{e}_{\sigma}. \end{aligned}$$

Damit werden die Formeln (13) und (15) verständlich.

Bei geeigneter Multiplikation von Momenten, Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten mit der Ladung e bzw. der Geschwindigkeit c erhalten wir Größen von der Dimension der Potenz einer Länge, und zwar:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\langle m_e \rangle}{e} \right] &= \left[\frac{\langle \mu_e \rangle}{e} \right] = cm, \\ [{}^{(R)}\alpha_{\rho\sigma}] &= [{}^{(R)}\gamma_{\rho\sigma}] = cm^3, \\ [c {}^{(J)}\alpha_{\rho\sigma}] &= [c {}^{(J)}\gamma_{\rho\sigma}] = cm^4, \\ [e {}^{(R)}A_{\rho\sigma\tau}] &= [e {}^{(R)}\Gamma_{\rho\sigma\tau}] = cm^5, \\ [ec {}^{(J)}A_{\rho\sigma\tau}] &= [ec {}^{(J)}\Gamma_{\rho\sigma\tau}] = cm^6. \end{aligned}$$

Für die Tensoren ${}^{(R)}\alpha_r$, ${}^{(R)}\gamma_r$, ${}^{(J)}\gamma_r$, ${}^{(R)}A_r$, ${}^{(J)}A_r$, ${}^{(J)}\Gamma_r$ von Liganden mit der Symmetrie C_{3nv} mit $n \geq 1$ oder $C_{\infty v}$ gelten die in Tab. 1 aufgeführten Symmetrierelationen, alle nicht aufgeführten Komponenten verschwinden. Ein permanenter elektrischer Dipol kann nur eine Komponente in Richtung \vec{e}_r haben, ein permanenter magnetischer Dipol existiert nicht, auch die Komponenten von ${}^{(J)}\alpha$ sind sämtlich gleich Null.

Tabelle 1

$$\begin{aligned} {}^{(R)}\alpha_r &\equiv {}^{(R)}\alpha_{rr} \\ {}^{(R)}\alpha_r &\equiv {}^{(R)}\alpha_{tt} = {}^{(R)}\alpha_{t't'} \\ {}^{(R)}\gamma_t &\equiv {}^{(R)}\gamma_{tt'} = -{}^{(R)}\gamma_{t't} \\ {}^{(J)}\gamma_t &\equiv {}^{(J)}\gamma_{tt'} = -{}^{(J)}\gamma_{t't} \\ {}^{(R)}A_t &\equiv {}^{(R)}A_{ttt} = -{}^{(R)}A_{tt't'} = -{}^{(R)}A_{t't't} = -{}^{(R)}A_{t't't} \\ {}^{(R)}A_{r,t} &\equiv {}^{(R)}A_{trt} = {}^{(R)}A_{rtt} = {}^{(R)}A_{t'rt'} = {}^{(R)}A_{rt't} \\ {}^{(R)}A_{t,r} &\equiv {}^{(R)}A_{trr} = {}^{(R)}A_{t'r'r} \\ {}^{(R)}A_r &\equiv {}^{(R)}A_{rrr} \\ {}^{(J)}A_{r,t} &\equiv {}^{(J)}A_{rtt} = -{}^{(J)}A_{rtt} = {}^{(J)}A_{t'rt'} = -{}^{(J)}A_{rt't} \\ {}^{(J)}\Gamma_{r'} &\equiv {}^{(J)}\Gamma_{r't't'} = -{}^{(J)}\Gamma_{t'tr} = -{}^{(J)}\Gamma_{t'tr} = -{}^{(J)}\Gamma_{t'tr} \\ {}^{(J)}\Gamma_{t',r} &\equiv {}^{(J)}\Gamma_{t'rr} = -{}^{(J)}\Gamma_{t'rr} \\ {}^{(J)}\Gamma_{t,r} &\equiv {}^{(J)}\Gamma_{trr} = -{}^{(J)}\Gamma_{trr} \\ {}^{(J)}\Gamma_{r,t} &\equiv {}^{(J)}\Gamma_{rtt} = -{}^{(J)}\Gamma_{rtt} \end{aligned}$$

Im Falle der Symmetrie C_{3nv} mit $n > 1$ oder $C_{\infty v}$ gilt außerdem

$${}^{(R)}A_t = 0,$$

$${}^{(J)}\Gamma_{r'} = 0.$$

Da außer ${}^{(R)}A_t$ und ${}^{(J)}\Gamma_{r'}$ alle Tensorkomponenten in Tab. 1 rotations-symmetrisch bezüglich der Symmetrieachse sind, äußert sich in unseren Formeln der Unterschied zwischen Standard- und „staggered“-Fixierung nur bei Liganden mit der Symmetrie C_{3v} entsprechend den Beziehungen

$${}^{(R)}A_t(\text{Standard}) = -{}^{(R)}A_{t't't'} = {}^{(R)}A_{-t, -t', -t'} = -{}^{(R)}A_t(\text{staggered}),$$

$${}^{(J)}\Gamma_{r'}(\text{Standard}) = -{}^{(J)}\Gamma_{t'tt} = {}^{(J)}\Gamma_{-t', -t, -t} = -{}^{(J)}\Gamma_{r'}(\text{staggered}).$$

Bezüglich des Tensors A mit der Eigenschaft $A_{\rho\sigma\tau\omega} = A_{\rho\sigma\omega\tau}$ benötigen wir für die Schlüsse im Text die Relationen

$$A_{ttt'} = -A_{t't't'}$$

$$A_{tt'r} = -A_{t't'r}$$

Die folgenden Gleichungen zeigen die Transformationseigenschaften von Tensorkomponenten für C_{3nv} oder $C_{\infty v}$ -symmetrische Liganden entlang der Sym-

metrieachse:

$$\begin{aligned} {}^{(J)}\gamma_t &= {}^{(J)}\gamma'_t + \frac{\pi}{c} (r' - r)^{(R)} \alpha_t, \\ {}^{(J)}\Gamma_{t'} &= {}^{(J)}\Gamma'_{t'} - \frac{\pi}{c} (r' - r)^{(R)} A_{t'}, \\ {}^{(J)}\Gamma_{t,r} &= {}^{(J)}\Gamma'_{t,r}, \\ {}^{(J)}\Gamma_{r,t} &= {}^{(J)}\Gamma'_{r,t} - \frac{\pi}{c} (r' - r)^{(R)} A_{r,t}. \end{aligned}$$

Wir notieren abschließend die Definition für den Tensor des Quadrupolmomentes in Kap. II.5:

$$\Theta = \frac{1}{2}(3Q - \text{Sp } Q \mathbf{1}) \quad \text{mit} \quad Q = \sum_i e_i \vec{r}_i \vec{r}_i.$$

C. Koordinatensysteme

Zur expliziten Berechnung der Skalarprodukte $(\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot \vec{e}_\sigma^{(j)})$ und der Ausdrücke $(\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{e}_\sigma^{(j)})$ in Formel (15a) für T_d -symmetrische Bindungswinkel beziehen wir uns auf die Gerüstbezeichnung gemäß Fig. 2 und die Koordinatensysteme gemäß Fig. 3 und denken uns ihre Orientierung weiter festgelegt, z. B. in folgender Weise: $\vec{e}_t^{(2)}$ und $\vec{e}_r^{(3)}$ liegen in der von \vec{a}_1 und \vec{a}_4 aufgespannten Ebene mit $(\vec{e}_t^{(3)} \cdot \vec{a}_1) > 0$ und $\vec{e}_t^{(2)} = -\vec{e}_t^{(3)}$; $\vec{e}_r^{(4)}$ liegt in der Ebene von \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , und es gilt $(\vec{e}_r^{(4)} \cdot \vec{a}_2) > 0$ (vgl. Fig. 5).

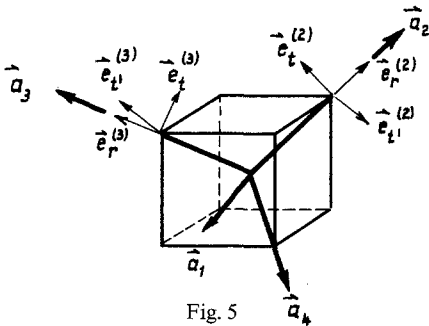


Fig. 5

Für das T_d -Gerüst gilt mit $(\vec{e}_r^{(i)} \cdot \vec{e}_r^{(j)}) = \cos \vartheta$, $\vec{a}_i = a_i \vec{e}_r^{(i)}$ und $a_{ij} = |\vec{a}_j - \vec{a}_i|$

$$\cos \vartheta = -\frac{1}{3}, \quad \sin \vartheta = \frac{2}{3}\sqrt{2}, \quad \cos \frac{\vartheta}{2} = \sqrt{\frac{1}{3}}, \quad \sin \frac{\vartheta}{2} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

und

$$a_{ij}^2 = a_i^2 + a_j^2 + \frac{2}{3} a_i a_j.$$

Die Skalarprodukte $(\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot \vec{e}_\sigma^{(j)})$ für die Basisvektoren an den Gerüststellen 2, 3 und 4 sind in den Tab. 2 und 3 aufgeführt, die Ausdrücke $(\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{e}_\sigma^{(j)})$ in den Tab. 4 und 5. Dabei gilt in den Tab. 3 und 5 das obere Vorzeichen für $i = 3$, das untere für $i = 2$. Es gilt ferner $(\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot \vec{e}_\sigma^{(j)}) = (\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot \vec{e}_\sigma^{(j)})$.

Wir notieren noch zwei Beziehungen zwischen den Basissystemen an den Plätzen i und j , die nicht auf ein T_d -Gerüst beschränkt sind:

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma}^{1,3} (\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{e}_\sigma^{(j)}) \vec{a}_{ji} \cdot (\vec{e}_\sigma^{(i)} \times \vec{e}_\sigma^{(j)}) &= 0, \\ \sum_{\sigma}^{1,3} \vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \{ \vec{e}_\sigma^{(j)} \circ \vec{e}_\sigma^{(j)} - \vec{e}_\sigma^{(j)} \circ \vec{e}_\sigma^{(i)} \} \cdot \vec{e}_\sigma^{(i)} &= 0. \end{aligned}$$

Für das T_d -Gerüst interessiert insbesondere die Beziehung

$$\vec{e}_r^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \{ \vec{e}_t^{(j)} \circ \vec{e}_t^{(j)} - \vec{e}_t^{(j)} \circ \vec{e}_t^{(i)} \} \cdot \vec{e}_r^{(i)} = 0.$$

Tabelle 2

$(\vec{e}_\rho^{(3)} \cdot \vec{e}_\sigma^{(2)})$	$\vec{e}_t^{(2)}$	$\vec{e}_r^{(2)}$	$\vec{e}_r^{(2)}$
$\vec{e}_t^{(3)}$	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{3}\sqrt{2}$
$\vec{e}_r^{(3)}$		-1	0
$\vec{e}_r^{(3)}$			$-\frac{1}{3}$

Tabelle 3

$(\vec{e}_\rho^{(i)} \cdot \vec{e}_\sigma^{(4)})$	$\vec{e}_t^{(4)}$	$\vec{e}_r^{(4)}$	$\vec{e}_r^{(4)}$
$\vec{e}_t^{(i)}$	$-\frac{2}{3}$	$\pm\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$
$\vec{e}_r^{(i)}$		0	$\mp\sqrt{\frac{2}{3}}$
$\vec{e}_r^{(i)}$			$-\frac{1}{3}$

Tabelle 4

$a_{23}^3(\vec{e}_\rho^{(3)} \cdot T_{32} \cdot \vec{e}_\sigma^{(2)})$	$\vec{e}_t^{(2)}$	$\vec{e}_r^{(2)}$	$\vec{e}_r^{(2)}$
$\vec{e}_t^{(3)}$	$\frac{1}{3}\left(1 + 8\frac{a_2 a_3}{a_{23}^2}\right)$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\left(1 + 3\frac{a_2^2 - a_3^2}{a_{23}^2}\right)$
$\vec{e}_r^{(3)}$	0	-1	0
$\vec{e}_r^{(3)}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\left(1 + 3\frac{a_3^2 - a_2^2}{a_{23}^2}\right)$	0	$\frac{2}{3}\left(1 + 4\frac{a_2 a_3}{a_{23}^2}\right)$

Tabelle 5

$a_{i4}^3(\vec{e}_\rho^{(i)} \cdot T_{i4} \cdot \vec{e}_\sigma^{(4)})$	$\vec{e}_t^{(4)}$	$\vec{e}_r^{(4)}$	$\vec{e}_r^{(4)}$
$\vec{e}_t^{(i)}$	$-\frac{2}{3}\left(1 - \frac{a_i a_4}{a_{i4}^2}\right)$	$\pm\sqrt{\frac{1}{3}}\left(1 + 2\frac{a_i a_4}{a_{i4}^2}\right)$	$\frac{\sqrt{2}}{6}\left(1 + 3\frac{a_4^2 - a_i^2}{a_{i4}^2}\right)$
$\vec{e}_r^{(i)}$	$\pm\sqrt{\frac{1}{3}}\left(1 + 2\frac{a_i a_4}{a_{i4}^2}\right)$	$2\frac{a_i a_4}{a_{i4}^2}$	$\pm\sqrt{\frac{1}{6}}\left(1 + 3\frac{a_4^2 - a_i^2}{a_{i4}^2}\right)$
$\vec{e}_r^{(i)}$	$\frac{\sqrt{2}}{6}\left(1 + 3\frac{a_i^2 - a_4^2}{a_{i4}^2}\right)$	$\pm\sqrt{\frac{1}{6}}\left(1 + 3\frac{a_i^2 - a_4^2}{a_{i4}^2}\right)$	$\frac{2}{3}\left(1 + 4\frac{a_i a_4}{a_{i4}^2}\right)$

D. Die 2-Liganden-Funktionen

Das Verschwinden von 2-Liganden-Funktionen bei T_d-Derivaten kann explizit nachgewiesen werden; es wurde im Text aus der Eigenschaft geschlossen, daß die Teilsysteme <I_i, I_j> unter dieser Bedingung achiral sind. Der Beweis kann natürlich auch formal geführt werden, und wir wollen das hier für die 2-Liganden-Funktionen in erster Ordnung vorführen. In (13) stehen folgende Ausdrücke zur Debatte:

$$\sum_{\rho,\sigma} {}^{(J)}\Gamma_{\rho\sigma}(I_i) (\vec{e}_\rho^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \{\langle \vec{m}(I_j) \rangle + \vec{c}_{ij}\}),$$

$$\sum_{\substack{\rho,\sigma \\ \rho',\sigma'}} {}^{(R)}\alpha_{\rho\sigma}(I_i) {}^{(J)}\gamma_{\rho'\sigma'}(I_j) (\vec{e}_\rho^{(i)} \cdot \vec{e}_{\sigma'}^{(j)}) (\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{e}_\rho^{(j)}),$$

$$\sum_{\substack{\rho,\sigma \\ \rho',\sigma'}} {}^{(R)}\alpha_{\rho\sigma}(I_i) {}^{(R)}\alpha_{\rho'\sigma'}(I_j) [\vec{a}_{ij} \cdot (\vec{e}_\rho^{(i)} \times \vec{e}_{\sigma'}^{(j)})] (\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{e}_{\rho'}^{(j)}).$$

Wegen ${}^{(J)}\Gamma_{rr\sigma} = 0$ können nur die Komponenten ${}^{(J)}\Gamma_{tt\sigma}$ und ${}^{(J)}\Gamma_{t't'\sigma}$ zum ersten Ausdruck beitragen. Für $\sigma = t, r$ verschwinden aber auch diese Komponenten,

für die verbleibenden gilt ${}^{(J)}\Gamma_{iii'} + {}^{(J)}\Gamma_{i' i' i} = 0$, woraus das Verschwinden der ersten Zeile folgt.

Der zweite Ausdruck kann mittels

$$\alpha = \alpha_t 1 + (\alpha_r - \alpha_t) \vec{e}_r \circ \vec{e}_r, \quad \gamma = \gamma_t (\vec{e}_t \circ \vec{e}_t - \vec{e}_t \circ \vec{e}_t)$$

und der vorletzten Beziehung aus Anhang C umgeformt werden zu

$${}^{(R)}\alpha_r(l_i) - {}^{(R)}\alpha_t(l_i) {}^{(J)}\gamma_t(l_j) \{ \vec{e}_r^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot (\vec{e}_t^{(j)} \circ \vec{e}_t^{(j)} - \vec{e}_t^{(j)} \circ \vec{e}_t^{(j)}) \cdot \vec{e}_r^{(i)} \}.$$

Bei einem tetraedrischen Gerüst verschwindet die geschweifte Klammer.

Im dritten Ausdruck bleibt wegen der drittletzten Gleichung aus Anhang C nur das Glied mit dem Faktor $[\vec{a}_{ij} \cdot (\vec{e}_r^{(i)} \times \vec{e}_r^{(j)})]$, der seinerseits verschwindet.

Für die 2-Liganden-Funktionen der zweiten störungstheoretischen Ordnung von $\text{Sp} {}^{(J)}\gamma$ lassen sich bis auf Ausnahmen keine geschlossenen Ausdrücke angeben, wenn man nicht von zusätzlichen Näherungsaspekten Gebrauch macht. Der explizite Nachweis für das Verschwinden dieser Funktionen bei T_d -Derivaten ist daher sehr umständlich. Er wurde aber durchgeführt und liefert das erwartete Resultat.

Literatur

1. Boys, S. F.: Proc. Royal Soc. (London) A **144**, 655, 675 (1934).
2. Buckingham, A. D.: Advances chem. Physics **12**, 107 (1967).
3. Buckingham, A. D., Longuet-Higgins, H. C.: Molecular Physics **14**, 63 (1968).
4. Chiu, Y.-N.: J. chem. Physics **50**, 5336 (1969).
5. Condon, E. U.: Rev. mod. Physics **9**, 432 (1937).
6. Condon, E. U., Altar, W., Eyring, H.: J. chem. Physics **5**, 753 (1937).
7. Haase, D., Ruch, E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **29**, 235 (1973).
8. Hückel, E.: Z. Elektrochem. **50**, 13 (1944).
9. Kirkwood, J. G.: J. chem. Physics **5**, 479 (1937).
10. London, F.: Trans. Faraday Soc. **33**, 8 (1937).
11. Maaskant, W. J. A., Oosterhoff, L. J.: Molecular Physics **8**, 319 (1964).
12. Richter, W. J., Richter, B., Ruch, E.: Angew. Chem. **85**, 21 (1973).
13. Rosenfeld, L.: Z. Physik **52**, 161 (1928).
14. Ruch, E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **11**, 183, 462 (1968).
15. Ruch, E.: Accounts Chem. Research **5**, 49 (1972).
16. Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **10**, 91 (1968).
17. Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **19**, 225 (1970).
18. Unsöld, A.: Z. Physik **43**, 563 (1927).
19. Voigt, W.: Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig-Berlin: Teubner 1910.

Professor Dr. E. Ruch
 Institut für Quantenchemie
 Freie Universität Berlin
 D-1000 Berlin 45, Holbeinstraße 48
 Deutschland