Die erhaltenen Beziehungen sind mit den Ausdrücken (41) und (42) zu vergleichen. Aus (41) und (42) ergeben sich nach dem Ausquadrieren und mit (34) Beziehungen, die mit den Ausdrücken (126) und (127) übereinstimmen, mit dem Unterschied, daß η an Stelle von η_0 steht. Nun stimmt η mit η_0 bis auf Glieder von der vernachlässigten Größe $(J_{kl}/\hbar\,\omega_k)^2$ überein, indem Gl. (118) gemäß

$$\eta_0^2 = \eta^2 + (2\,J_{kl}/[\hbar(\omega_k+\omega_l)])^2 \qquad (128)$$

umgeformt werden kann. Die in Abschn. 3 erhaltenen Ausdrücke stimmen also bei Weglassung der Glieder, welche proportional $(J_{kl}/\hbar\,\omega_k)^2$ sind, mit den Beziehungen überein, die bei Berücksichtigung der doppelt angeregten Konfigurationen erhalten werden. Dagegen gehen die Beziehungen (122) und (123), die bei Vernachlässigung der doppelt angeregten Konfigurationen erhalten wurden, nur dann in die Ausdrücke (126) und (127) über, wenn auch die Glieder, die proportional $(J_{kl}/\hbar\,\omega_k)$ sind, neben 1 vernachlässigt werden. Das sind die letzten Summanden in den großen runden Klammern von (122) – (123), die von der Größenordnung $[(\omega_l-\omega_k)/\omega_k]\,\eta_0$, also nach (118) von der Größenordnung $2\,J_{kl}/(\hbar\,\omega_k)$ sind. Es sei erwähnt, daß die exakten Ausdrücke (126), (127) oder (41), (42) durch die Beziehung $f_{x\mathrm{I}}+f_{x\mathrm{II}}=f_{xk}+f_{xl}$ verknüpft sind und damit der Bedingung genügen, daß die Summe der Oszillatorenstärken durch die Wechselwirkung nicht beeinflußt wird, daß jedoch diese Bedingung von den Beziehungen (122), (123) nicht erfüllt wird.

Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur Behandlung der Korrelation von π-Elektronen

II. Analogrechner aus elektrischen Schwingkreisen

Von F. F. Seelig, W. Huber und H. Kuhn

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforschg. **17 a**, 114—121 [1962]; eingegangen am 10. November 1961)

Es wird ein Analogrechner beschrieben, mit dem die Leistung ermittelt werden kann, die von einem System gekoppelter klassischer Oszillatoren unter der Wirkung einer periodischen äußeren Kraft verbraucht wird. Der Rechner besteht aus einem System gekoppelter elektrischer Schwingkreise, die von einer Wechselspannung erregt werden. Nach Teil I ist das betrachtete klassische Problem analog zu dem quantenmechanischen Problem der Ermittlung der Lagen und Oszillatorenstärken der Absorptionsbanden von Molekülen. Somit gestattet der Rechner die Lösung der erwähnten quantenmechanischen Aufgabe.

In Teil I [1] führte die quantenmechanische Behandlung der Lichtabsorption von Molekülen [*] auf dasselbe System von Differentialgleichungen, welches das Verhalten gekoppelter klassischer Oszillatoren unter der Wirkung einer periodisch veränderlichen äußeren Kraft beschreibt. Die von einem solchen System im Mittel verbrauchte Leistung W kann der vom entsprechenden Molekül im Mittel absorbierten Leistung gleichgesetzt werden. Hat man die Größe $W/\mathfrak{E}_0^2$ ($\mathfrak{E}_0$ Amplitude des elektrischen Vektors des Lichts) in Abhängigkeit von der Frequenz ν der Erregung bestimmt, so ist nach Teil I, Gl. (30) der molare Extinktionskoeffizient ε der Moleküle in Abhängigkeit von ν gegeben. Die numerische Ermittlung der Leistung W ist im Falle mehrerer gekoppelter Oszillatoren sehr mühsam. Man wird daher nach einem geeigneten Analogrechner zur Lösung des Problems suchen. Die Verwendung eines Systems mechanischer Oszillatoren als Analogrechner ist aus Gründen der Meßgenauigkeit nachteilig. Es wurde daher ein Analogrechner aus elektrischen Schwingkreisen gebaut, der im folgenden beschrieben wird. Der Rechner beruht auf der bekannten Analogie zwischen mechanischen und elektrischen Schwingsystemen. Anordnungen, die auf ähnlichen Prinzipien beruhen, jedoch nur die Untersuchung der Eigenschwingungen gekoppelter Systeme erlauben, sind bereits beschrieben worden [2,3]. Der hier betrachtete Rechner simuliert im Gegensatz zu jenen Anordnungen das Verhalten eines Systems gekoppelter Oszillatoren bei Einwirken bestimmter äußerer Kräfte. Man ermittelt die vom Rechner aufgenommene Leistung W_e, aus der sich die gesuchte Leistung W ergibt.

[1] W. Huber, G. Simon u. H. Kuhn, Z. Naturforschg. **17 a**, 99 [1962], voranstehend.

[*] bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation.

[2] A. Many u. S. Meiboom, Rev. Sci. Instrum. **18**, 831 [1947].

[3] H. Hartmann u. W. Stürmer, Z. Naturforschg. **5 a**, 99 [1950].

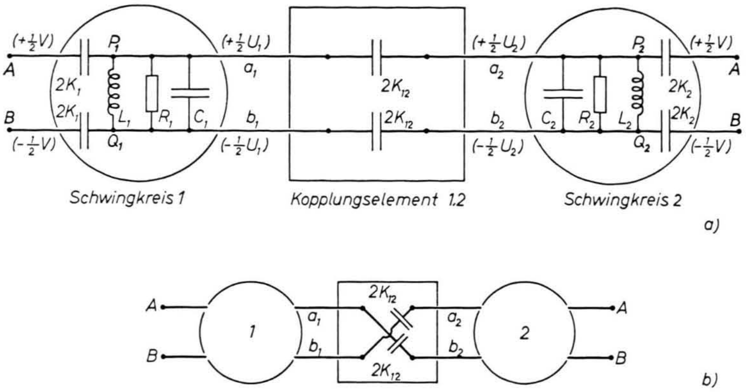

Abb. 1. Prinzip-Schaltbild des Analogrechners für zwei Oszillatoren. a) Schaltung I ($\varkappa_{12} < 0$), b) Schaltung II ($\varkappa_{12} > 0$) (Schwingkreis 1 und 2 schematisch).

1. Prinzip

Es seien zunächst nur zwei Oszillatoren 1 und 2 betrachtet. Im mechanischen Fall gelten die Beziehungen

$$\mu_1 (\mathrm{d}^2\xi_1/\mathrm{d}t^2) + \varrho_1 (\mathrm{d}\xi_1/\mathrm{d}t) + \varkappa_1\, \xi_1 + \varkappa_{12}\, \xi_2 = \mathfrak{E}_0\, e\, \alpha_1 \sin \omega\, t\,, \tag{1}$$

$$\mu_2 (\mathrm{d}^2\xi_2/\mathrm{d}t^2) + \varrho_2 (\mathrm{d}\xi_2/\mathrm{d}t) + \varkappa_2\, \xi_2 + \varkappa_{12}\, \xi_1 = \mathfrak{E}_0\, e\, \alpha_2 \sin \omega\, t\,. \tag{2}$$

μ_1 und μ_2 sind die Massen, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die Kraftkonstanten und ϱ_1 und ϱ_2 die Reibungskonstanten der beiden Oszillatoren. $\varkappa_{12}$ ist der Kopplungskoeffizient. $\mathfrak{E}_0\, e\, \alpha_1 \sin \omega\, t$ bzw. $\mathfrak{E}_0\, e\, \alpha_2 \sin \omega\, t$ stellt die am Oszillator 1 bzw. 2 angreifende Kraft dar. ξ_1 und ξ_2 sind die Auslenkungen der Oszillatoren aus ihren Gleichgewichtslagen.

Abb. 1 zeigt das Schaltbild des verwendeten Analogrechners [4]. Die bei den Schaltelementen stehenden Symbole geben die Einstellwerte an; beispielsweise ist $2\,K_2$ die Kapazität des so bezeichneten Kondensators. Die Schaltung I bzw. II wird verwendet, wenn der Kopplungskoeffizient $\varkappa_{12}$ negativ bzw. positiv ist. Wie in Anhang I gezeigt wird, gilt für die elektrische Anordnung bei Anlegen einer Spannung $V_0 \sin \omega_\mathrm{e}\, t_\mathrm{e}$ der Amplitude V_0 und der Kreisfrequenz ω_e zwischen den Punkten A und B im Fall von Schaltung I

$$(C_1 + K_1 + K_{12}) \frac{\mathrm{d}^2 U_1}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}^2} + \frac{1}{R_1} \frac{\mathrm{d}U_1}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}} + \frac{1}{L_1} U_1 \boldsymbol{-} K_{12} \frac{\mathrm{d}^2 U_2}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}^2} = -\,\omega_\mathrm{e}^2 K_1 V_0 \sin \omega_\mathrm{e}\, t_\mathrm{e}\,, \tag{3}$$

$$(C_2 + K_2 + K_{12}) \frac{\mathrm{d}^2 U_2}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}^2} + \frac{1}{R_2} \frac{\mathrm{d}U_2}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}^2} + \frac{1}{L_2} U_2 \boldsymbol{-} K_{12} \frac{\mathrm{d}^2 U_1}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}^2} = -\,\omega_\mathrm{e}^2 K_2 V_0 \sin \omega_\mathrm{e}\, t_\mathrm{e}\,. \tag{4}$$

t_e ist die Zeit und U_1 bzw. U_2 die Spannung zwischen den Punkten P_1 und Q_1 bzw. P_2 und Q_2. Im Fall von Schaltung II ist in (3) und (4) und in den folgenden Beziehungen (5), (6), (11), (12), (16) das fett dargestellte Vorzeichen durch das entgegengesetzte Vorzeichen zu ersetzen. Im stationären Fall kann

$$U_1 = U_{10} \sin(\omega_\mathrm{e}\, t_\mathrm{e} + \delta_1)\,, \qquad U_2 = U_{20} \sin(\omega_\mathrm{e}\, t_\mathrm{e} + \delta_2)$$

und damit

$$U_1 = -\,(1/\omega_\mathrm{e}^2)\,(\mathrm{d}^2 U_1/\mathrm{d}t_\mathrm{e}^2)\,, \qquad U_2 = -\,(1/\omega_\mathrm{e}^2)\,(\mathrm{d}^2 U_2/\mathrm{d}t_\mathrm{e}^2)$$

gesetzt werden.

Es folgt dann aus (3)

$$(C_1 + K_1 + K_{12})\,(-\,\omega_\mathrm{e}^2\, U_1) + \frac{1}{R_1} \frac{\mathrm{d}U_1}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}} + \frac{1}{L_1} \left(-\,\frac{1}{\omega_\mathrm{e}^2} \frac{\mathrm{d}^2 U_1}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}^2}\right) \boldsymbol{-} K_{12} (-\,\omega_\mathrm{e}^2\, U_2) = -\,\omega_\mathrm{e}^2 K_1 V_0 \sin \omega_\mathrm{e}\, t_\mathrm{e} \tag{5}$$

und nach Umordnung und Division durch ω_e^2:

$$-\,\frac{1}{\omega_\mathrm{e}^4 L_1} \frac{\mathrm{d}^2 U_1}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}^2} + \frac{1}{\omega_\mathrm{e}^2 R_1} \frac{\mathrm{d}U_1}{\mathrm{d}t_\mathrm{e}} - (C_1 + K_1 + K_{12})\, U_1 \boldsymbol{+} K_{12}\, U_2 = -\,K_1 V_0 \sin \omega_\mathrm{e}\, t_\mathrm{e}\,. \tag{6}$$

[4] Die Analogie mit dem mechanischen System wird auch erreicht, indem man K_1, K_2 und K_{12} durch Induktivitäten ersetzt; diese sind aber aus technischen Gründen unvorteilhaft.

Um die Gleichungen für das elektrische System in die eigentlich interessierenden Gleichungen für das mechanische System zu überführen, wird gesetzt:

$$U_1 = -\tau\,\xi_1, \quad (7) \qquad U_2 = -\tau\,\xi_2, \quad (8) \qquad t_e = -\beta\,t, \quad (9) \qquad V_0 = \gamma\,\mathfrak{E}_0, \quad (10)$$

wobei τ, β, γ zunächst frei wählbare Parameter sind. Der Grund, warum die Parameter τ und β so definiert werden, daß in den Beziehungen (7), (8) und (9) negatives Vorzeichen auftritt, wird unten ersichtlich. Durch Einführen von (7) bis (10) in (6) folgt:

$$\frac{1}{\omega_e^4 L_1}\,\frac{\tau}{\beta^2}\,\frac{d^2\xi_1}{dt^2} + \frac{1}{\omega_e^2 R_1}\,\frac{\tau}{\beta}\,\frac{d\xi_1}{dt} + (C_1 + K_1 + K_{12})\,\tau\,\xi_1 - K_{12}\,\tau\,\xi_2 = K_1\,\gamma\,\mathfrak{E}_0 \sin(\omega_e\,\beta\,t). \qquad (11)$$

Entsprechend ist

$$\frac{1}{\omega_e^4 L_2}\,\frac{\tau}{\beta^2}\,\frac{d^2\xi_2}{dt^2} + \frac{1}{\omega_e^2 R_2}\,\frac{\tau}{\beta}\,\frac{d\xi_2}{dt} + (C_2 + K_2 + K_{12})\,\tau\,\xi_2 - K_{12}\,\tau\,\xi_1 = K_2\,\gamma\,\mathfrak{E}_0 \sin(\omega_e\,\beta\,t), \qquad (12)$$

d. h. die für die elektrische Anordnung geltenden Beziehungen (11) und (12) stimmen mit den für die mechanische Anordnung geltenden Ausdrücken (1) und (2) überein, falls gesetzt wird:

$$\mu_k = (1/[\omega_e^4 L_k])\,(\tau/\beta^2), \qquad (13)$$

$$\varrho_k = (1/[\omega_e^2 R_k])\,(\tau/\beta), \qquad (14)$$

$$\varkappa_k = (C_k + K_k + K_{12})\,\tau, \qquad (15)$$

$$\varkappa_{12} = -K_{12}\,\tau, \qquad (16)$$

$$e\,\alpha_k = K_k\,\gamma, \qquad (17)$$

$$\omega = \omega_e\,\beta \qquad (18)$$

mit $k = 1;\ 2$.

Da Induktivitäten, Widerstände und Kapazitäten nur positive Werte annehmen können und andererseits μ_k, ϱ_k und $\varkappa_k$ positiv sind, folgt aus (13) bis (15), daß τ und β auch positiv sein müssen. Führt man die Größe

$$\sigma = \omega_e\,\omega \qquad (19)$$

ein, so gehen die Gln. (13) und (14) mit (18) über in die Beziehungen

$$\mu_k = (\tau/\sigma^2)\,(1/L_k), \qquad (20)$$

$$\varrho_k = (\tau/\sigma)\,(1/R_k). \qquad (21)$$

Wenn τ, γ und σ als frequenzunabhängige Parameter definiert werden, sind, da μ_k, ϱ_k, $\varkappa_k$, $\varkappa_{12}$, e, α_k frequenzunabhängig sind, auch L_k, R_k, C_k, K_{12}, K_k bei allen Frequenzen gleich, was ein technischer Vorteil ist. Da es nur positive Kapazitäten gibt, $\varkappa_{12}$ aber auch negativ sein kann, ist im Falle $\varkappa_{12} < 0$ die Schaltung I (Abb. 1) anzuwenden, im Fall $\varkappa_{12} > 0$ dagegen die Schaltung II, für die das fette Minuszeichen in (16) durch ein Pluszeichen zu ersetzen ist. Löst man die Gln. (15) bis (21) nach den Einstellgrößen des Analogrechners auf, so folgt für beide Schaltungen

$$L_k = (\tau/\sigma^2)\,(1/\mu_k), \qquad (22)$$

$$R_k = (\tau/\sigma)\,(1/\varrho_k), \qquad (23)$$

$$K_k = (1/\gamma)\,e\,\alpha_k, \qquad (24)$$

$$K_{12} = (1/\tau)\,|\varkappa_{12}|, \qquad (25)$$

$$C_k = (1/\tau)\,(\varkappa_k - |\varkappa_{12}|) - (1/\gamma)\,e\,\alpha_k. \qquad (26)$$

Im mechanischen Fall ist die im Mittel verbrauchte Leistung W gesucht, die gegeben ist durch die Beziehung

$$W = \varrho_1\,\overline{(d\xi_1/dt)^2} + \varrho_2\,\overline{(d\xi_2/dt)^2}. \qquad (27)$$

Im elektrischen Fall kann die im System verbrauchte Leistung leicht gemessen werden. Sie ist

$$W_e = \overline{U_1^2}/R_1 + \overline{U_2^2}/R_2. \qquad (28)$$

Um die gesuchte Größe W durch die meßbare Größe W_e auszudrücken, werden die Beziehungen (7) bis (9), (18), (19) und (21) in (27) eingesetzt. Es folgt

$$W = \frac{\sigma}{\tau}\,\frac{1}{\omega_e^4}\,\frac{1}{R_1}\overline{\left(\frac{dU_1}{dt_e}\right)^2} + \frac{\sigma}{\tau}\,\frac{1}{\omega_e^4}\,\frac{1}{R_2}\overline{\left(\frac{dU_2}{dt_e}\right)^2}.$$

Da aber $\overline{(dU_k/dt_e)^2} = \omega_e^2\,\overline{U_k^2} = \tfrac{1}{2}\,\omega_e^2\,U_{k0}^2$

wegen $U_k = U_{k0}\sin(\omega_e\,t_e + \delta_k)$,

$$dU_k/dt_e = \omega_e\,U_{k0}\cos(\omega_e\,t_e + \delta_k)$$

und $\overline{\sin^2 x} = \overline{\cos^2 x} = \tfrac{1}{2}$, gilt

$$W = \frac{1}{2}\,\frac{\sigma}{\tau}\,\frac{1}{\omega_e^2}\left(\frac{1}{R_1}\,U_{10}^2 + \frac{1}{R_2}\,U_{20}^2\right) = \frac{\sigma}{\tau}\,\frac{1}{\omega_e^2}\,W_e \qquad (29)$$

und somit ist

$$W/\mathfrak{E}_0^2 = (\sigma/\tau)\,(\gamma^2/\omega_e^2)\,(W_e/V_0^2). \qquad (30)$$

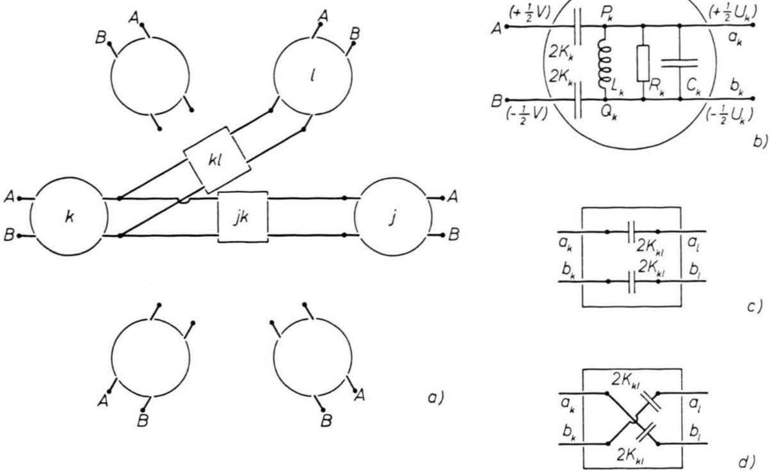

Abb. 2. Prinzip-Schaltbild des Analogrechners für n Oszillatoren. Jeder Schwingkreis ist mit jedem anderen zu koppeln. a) Blockschaltbild für $n=6$. Nur die Kopplung des willkürlich herausgegriffenen Kreises k mit den Kreisen j und l ist angedeutet. b) Schwingkreis k, c) Kopplungselement $k\,l$; Schaltung I ($\varkappa_{kl} < 0$), d) Kopplungselement $k\,l$; Schaltung II ($\varkappa_{kl} > 0$).

Wegen (19) ist die erregende Frequenz $\nu = \omega/2\,\pi$ mit ω_e verknüpft durch die Beziehung

$$\nu = \sigma/(2\,\pi\,\omega_e)\,. \tag{31}$$

Nach Festlegung der Einstellgrößen der Schaltelemente gemäß (22) bis (26) kann mit (30) und (31) aus einer Messung von W_e/V_0^2 in Abhängigkeit von ω_e die gesuchte Größe $W/\mathfrak{E}_0^2$ in Abhängigkeit von ν angegeben werden.

Die Betrachtung läßt sich leicht auf ein System beliebig vieler gekoppelter Oszillatoren übertragen. In diesem Fall ist die Anordnung gemäß Abb. 2 zugrunde zu legen. Ist der Kopplungskoeffizient * $\varkappa_{kl}$ zwischen zwei herausgegriffenen mechanischen Oszillatoren k und l positiv (bzw. negativ), so sind die entsprechenden elektrischen Schwingkreise wiederum mit Schaltung II (Abb. 1 und Abb. 2) (bzw. Schaltung I) zu verknüpfen. Wie in Anhang II näher gezeigt wird, ist die Analogie mit dem System gekoppelter mechanischer Oszillatoren gegeben, falls die Einstelldaten wiederum gemäß (22) bis (24) festgelegt werden und analog zu (25) und (26) gesetzt wird:

$$K_{kl} = (1/\tau)\,|\varkappa_{kl}|\,, \tag{32}$$

$$C_k = (1/\tau)\Big(\varkappa_k - \sum_{l \neq k} |\varkappa_{kl}|\Big) - (1/\gamma)\; e\,\alpha_k\,. \tag{33}$$

Die Summe erstreckt sich von $l=1$ bis $l=n$; n ist die Zahl der Oszillatoren. Auch in diesem Fall sind die mittleren Leistungen im mechanischen und elektrischen Fall durch (30) und die zugehörigen Frequenzen durch (31) verknüpft.

* $\varkappa_{kl} = \varkappa_{lk}$.

2. Technische Ausführung

An einer geerdeten Grundplatte aus Aluminiumblech sind die Anschlußbuchsen für die Schaltelemente, die alle auswechselbar sind, angebracht (Abb. 3). Die Anordnung ist für 10 Schwingkreise vorgesehen. Die Zuleitungen zu den Kopplungskondensatoren sind nach

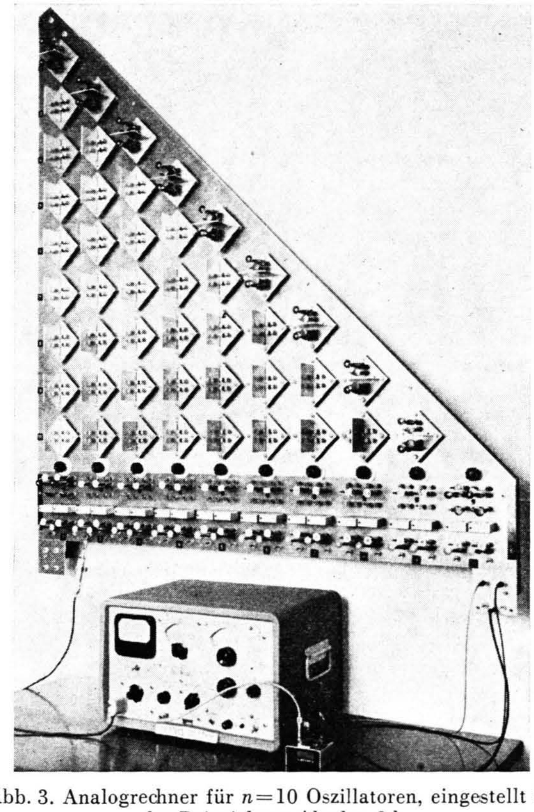

Abb. 3. Analogrechner für $n=10$ Oszillatoren, eingestellt für das Beispiel von Abschn. 3 b.

Art eines Kreuzschienenverteilers so geführt, daß jeder Schwingkreis mit jedem anderen in einfacher Weise gekoppelt werden kann. Alle Leitungen sind abgeschirmt, um zusätzliche Kopplungen zu vermeiden.

Anregung und Spannungsmessung: Die erregende Wechselspannung, die möglichst rein sinusförmig sein soll, wird dem Wave Analyzer Modell 302 A der Firma Hewlett-Packard, Palo Alto, Calif., entnommen über einen Transformator, dessen Sekundärseite in der Mitte geerdet ist. Die Effektivspannung beträgt 0,2 Volt. Die Frequenzeichung erfolgt mit dem Hewlett-Packard Electronic Counter 524 C. Die Messung der Spannungen V_0 und U_{k0} erfolgt ebenfalls mit dem erwähnten Wave Analyzer, der mit einem auf die Anregungsfrequenz abgestimmten selektiven Voltmeter ausgestattet ist und daher praktisch störungsfrei zu messen erlaubt.

Schwingkreise: Da Eingang des Voltmeters und Spulen aus Abschirmgründen einseitig geerdet sind, müssen die Schwingkreise symmetrisch gegen Erde geschaltet werden, d. h. die Schaltelemente, die die Schwingkreise bilden, sind durch je zwei unter sich gleiche hintereinandergeschaltete Elemente so zu ersetzen, daß die Reihenschaltung den Wert der ursprünglichen Einstellgröße ergibt, und die Punkte dazwischen zu erden. Es ist zu berücksichtigen, daß neben den tatsächlich gesteckten Kapazitäten der Schwingkreise auch die Kapazitäten der Zuleitungen zu den Kopplungkondensatoren und der Spulen einen Beitrag zu den Kapazitäten C_k (Abb. 2) liefern. Da diese Zuleitungen bei jedem Schwingkreis gleich lang sind und alle Spulenkapazitäten durch Trimmer auf denselben Wert gebracht sind, liefern diese zusätzlichen Kapazitäten einen konstanten Beitrag (236,5 pF). Damit jeder Schwingkreis mit jedem anderen nach Schaltung I oder II gekoppelt werden kann, werden im Anschluß an MANY und MAIBOOM [2] die Kopplungskondensatoren, die zwei herausgegriffene Schwingkreise verbinden, auf eine quadratische Platte gesteckt, die ihrerseits auf die Grundplatte in quadratisch angeordnete Buchsen gesteckt wird. Durch Drehen der Steckplatte um 90° und erneutes Einstecken kann von Schaltung I auf Schaltung II übergegangen werden.

Schaltelemente: Alle Kapazitäten werden durch je zwei parallel geschaltete Steckkondensatoren zur Grobeinstellung (Stufen von 250 pF) und Feineinstellung (100 Stufen von 2,5 pF) realisiert. Es werden Glimmerkondensatoren der Firma R. Jahre, Berlin, verwendet (Güte $Q > 10^3$). Als Widerstände werden Kohlenschichtwiderstände benutzt. In jedem Schwingkreis ist dem Einstellwiderstand ein Drehwiderstand („Esa", 2 MΩ, 2 W, Firma Preh, Bad Neustadt/Saale) zur Feineinstellung parallel geschaltet. Da nach Teil I alle Massen μ_k als gleich groß angesehen werden und diese Massen nach Gl. (22) mit den Induktivitäten L_k verknüpft sind, werden gleiche Spulen (Induktivität 12,00 mHy und Güte $Q=300$ bei 50 kHz bis $Q=180$ bei 14 kHz) verwendet. Sie haben einen Schalenkern aus Ferroxcube III B 2 und ca. 200 Windungen Hochfrequenzlitze (10 · 0,07 mm) und stecken in einem Aluminiumgehäuse. Dieses und das eine Ende der Litze sind geerdet. Eine Spule ist bei der Kreisfrequenz ω praktisch gleichwertig mit einer Induktivität L und einem Parallelwiderstand $R_p = \omega L Q$ [5]. Dem frequenzabhängigen Widerstand R_p der Spule jedes Schwingkreises ist Rechnung zu tragen, indem man den Einstellwert des Widerstandes eines herausgegriffenen Schwingkreises (gesteckter Widerstand R_{ks} und eingestellter Wert R_d am Drehwiderstand) so wählt, daß diese zusammen mit R_p den Widerstand R_k ergeben. Es ist daher am Drehwiderstand bei jeder Anregungsfrequenz ein etwas anderer Wert R_d einzustellen, so daß stets

$$\frac{1}{R_d} = \frac{1}{R_k} - \left(\frac{1}{R_{ks}} + \frac{1}{\omega L Q}\right)$$

ist. Die elektrische Leistung wird nicht direkt, sondern nach (28) durch Messung der Spannungsamplituden U_{k0} bzw. $U_{k\,\text{eff}} = (\overline{U_k^2})^{1/2} = (1/\sqrt{2})\, U_{k0}$ erhalten.

Es ist dann

$$W_e = \sum_{k=1}^{n} (U_{k\,\text{eff}})^2 / R_k \,.$$

3. Meßergebnisse

a) Beispiele für zwei gekoppelte Oszillatoren

Es sei

$$\varkappa_1 = 5{,}192 \cdot 10^3 \text{ g sec}^{-2}; \quad \varkappa_2 = 23{,}24 \cdot 10^3 \text{ g sec}^{-2};$$
$$\varkappa_{12} = 0{,}9189 \cdot 10^3 \text{ g sec}^{-2};$$
$$e = 4{,}806 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2}\text{ cm}^{3/2}\text{ sec}^{-1};$$
$$\alpha_1 = 1{,}284; \quad \alpha_2 = 1{,}491; \quad \mu = 0{,}9107 \cdot 10^{-27} \text{ g}.$$

Wird ferner

$$\varrho_1 = 1{,}697 \cdot 10^{-13} \text{ g/sec und } \varrho_2 = 1{,}570 \cdot 10^{-13} \text{ g/sec}$$

gesetzt und werden die Werte $\sigma = 5{,}00 \cdot 10^{20}$ sec^{-2}; $\tau = 5{,}465 \cdot 10^{12}$ Volt g Amp^{-1} sec^{-3} und $\gamma = 1{,}125$ Volt g$^{1/2}$ cm$^{3/2}$ Amp^{-1} sec^{-2} zugrunde gelegt, so ergeben sich nach (22) bis (26) für die Einstellgrößen die Beträge $K_1 = 548{,}5$ pF; $K_2 = 637{,}0$ pF; $K_{12} = 168{,}1$ pF; $C_1 = 233{,}4$ pF; $C_2 = 3447$ pF. $R_1 = 64{,}4$ kΩ; $R_2 = 69{,}6$ kΩ; $L_1 = L_2 = 24{,}00$ mHy. Durch Messung von W_e in Abhängigkeit von ω_e ergibt sich nach (30) und (31) die in Abb. 4 (ausgezogene Kurve) angedeutete Abhängigkeit der Größe $W/\mathfrak{E}_0^2$ von ν.

Von besonderem Interesse sind nach Teil I, Gl. (46), (47) die Größen

$$\int\limits_{\text{Bande I}} (W/\mathfrak{E}_0^2)\, d\nu \quad \text{und} \quad \int\limits_{\text{Bande II}} (W/\mathfrak{E}_0^2)\, d\nu \,,$$

die von ϱ_1 und ϱ_2 unabhängig sind. Das kann experimentell leicht nachgewiesen werden, indem an Stelle des oben erwähnten Wertes von ϱ_1 und ϱ_2

[5] C. RINT, Handbuch für Hochfrequenz- u. Elektrotechniker, Verlag für Radio-Foto-Kino-Technik, Berlin 1952, Bd. I, S. 143.

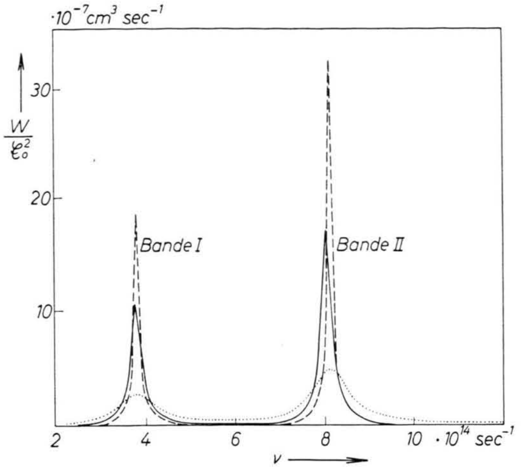

Abb. 4. Zwei gekoppelte Oszillatoren. Ordinate: $W/\mathfrak{E}_0^2$ (W von den beiden Oszillatoren dissipierte Leistung, $\mathfrak{E}_0$ Amplitude des elektrischen Vektors des erregenden Lichts). Abszisse: ν (Frequenz des erregenden Lichts). Ausgezogene Kurve: $\varrho_1 = 1{,}697 \cdot 10^{-13}$ g sec^{-1}; $\varrho_2 = 1{,}570 \cdot 10^{-13}$ g sec^{-1}. Punktierte Kurve: 3,7-fache Werte von ϱ_1 und ϱ_2. Gestrichelte Kurve: 0,46-fache Werte von ϱ_1 und ϱ_2. $W/\mathfrak{E}_0^2$ (in Abhängigkeit von ν) ergibt sich aus W_e/V_0^2 (in Abhängigkeit von ν_e). W_e ist die dissipierte Leistung im Analogrechner; V_0 ist die Amplitude und ν_e die Frequenz der angelegten Wechselspannung.

der 3,7-fache bzw. 0,46-fache Wert zugrunde gelegt wird. Es ergibt sich die in Abb. 4 punktierte bzw. gestrichelte Kurve. Die von jeder dieser Kurven mit der Abszisse im Bereich der Bande I bzw. II eingeschlossene Fläche ist konstant (Meßfehler von $\pm 4\%$) und es ist, unabhängig von ϱ_1 und ϱ_2,

$$\int_{\text{Bande I}} (W/\mathfrak{E}_0^2)\, d\nu = 4{,}6 \cdot 10^7 \text{ (cm}^3 \text{ sec}^{-2}\text{)},$$

$$\int_{\text{Bande II}} (W/\mathfrak{E}_0^2)\, d\nu = 7{,}5 \cdot 10^7 \text{ (cm}^3 \text{ sec}^{-2}\text{)}.$$

Die gewählten Werte von $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_{12}$, α_1, α_2 wurden einer vorangehenden Arbeit [6] entnommen und beziehen sich auf die Längsbanden von Bakteriochlorophyll. Aus den erhaltenen Werten von

$$\int_{\text{Bande I}} (W/\mathfrak{E}_0^2)\, d\nu \quad \text{und} \quad \int_{\text{Bande II}} (W/\mathfrak{E}_0^2)\, d\nu$$

ergeben sich mit Teil I, Gl. (47), für die Oszillatorenstärke die Werte $f_{\text{I}} = 0{,}48$; $f_{\text{II}} = 0{,}79$ und aus den Lagen der Maxima von $W/\mathfrak{E}_0^2$ folgen für die Absorptionsmaxima die Werte $\nu_{\text{I}} = 3{,}8 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}; $\nu_{\text{II}} = 8{,}0 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}. Praktisch dieselben Werte ($f_{\text{I}} = 0{,}48$; $f_{\text{II}} = 0{,}80$; $\nu_{\text{I}} = 3{,}78 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}; $\nu_{\text{II}} = 8{,}05 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}) wurden in der erwähnten Arbeit auf numerischem Wege erhalten.

Entsprechend ergeben sich für die Querbanden von Bakteriochlorophyll mit dem Analogrechner die Werte $f_{\text{I}} = 0{,}23$; $f_{\text{II}} = 0{,}62$; $\nu_{\text{I}} = 3{,}9 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}, $\nu_{\text{II}} = 7{,}7 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}, auf numerischem Weg die Beträge $f_{\text{I}} = 0{,}23$; $f_{\text{II}} = 0{,}61$; $\nu_{\text{I}} = 3{,}90 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}; $\nu_{\text{II}} = 7{,}73 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}.

Für Zn-Tetraphenylporphin wurden mit dem Analogrechner die Werte $f_{\text{I}} = 0{,}14$ und $f_{\text{II}} = 2{,}69$; $\nu_{\text{I}} = 4{,}6 \cdot 10^{14}$ sec^{-1} und $\nu_{\text{II}} = 8{,}3 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}, numerisch die Beträge $f_{\text{I}} = 0{,}14$; $f_{\text{II}} = 2{,}66$; $\nu_{\text{I}} = 4{,}63 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}; $\nu_{\text{II}} = 8{,}27 \cdot 10^{14}$ sec^{-1} erhalten.

b) Beispiel für zehn gekoppelte Oszillatoren

Es sei $\varkappa_k = 1{,}312 \cdot 10^5$ g sec^{-2} ($k = 1$ bis 10); $\varkappa_{k,k+1} = -0{,}6048 \cdot 10^5$ g sec^{-2}; $\varkappa_{k,l>k+1} = 0$ ($k = 1$ bis 9); $e = 4{,}806 \cdot 10^{-10}$ g$^{1/2}$ cm$^{3/2}$ sec^{-1}; $\alpha_k = 0{,}8123$ ($k = 1$ bis 10); $\mu = 0{,}9107 \cdot 10^{-27}$ g. Ferner sei $\varrho_k = 1{,}122 \cdot 10^{-13}$ g sec^{-1}; $\sigma = 1{,}026 \cdot 10^{21}$ sec^{-2}; $\tau = 2{,}303 \cdot 10^{13}$ Volt g Amp^{-1} sec^{-3} und $\gamma = 1{,}50$ g$^{1/2}$ cm$^{3/2}$ Volt Amp^{-1} sec^{-2}. Somit ergeben sich nach (22) bis (24), (32) und (33) für die Einstellgrößen die Werte $K_k = 260{,}3$ pF; $R_k = 200$ kΩ; $L_k = 24{,}00$ m Hy ($k = 1$ bis 10); $C_k = 2811$ pF ($k = 1$ und 10); $C_k = 185$ pF ($k = 2$ bis 9); $K_{k,k+1} = 2626$ pF ($k = 1$ bis 9).

Durch Messung von W_e in Abhängigkeit von ω_e ergibt sich wiederum nach (30) und (31) die in Abb. 5 dargestellte Abhängigkeit der Größe $W/\mathfrak{E}_0^2$ von ν (siehe S. 120).

Die Werte von $\varkappa_k$, $\varkappa_{k,k+1}$ und α_k beziehen sich auf ein Beispiel, das von Werner Kuhn [7] betrachtet wurde, welcher zur Beschreibung der Lichtabsorption eines Polyens (in diesem Fall des Eikosadekaens) ein System gekoppelter klassischer Oszillatoren zugrunde legte, indem er jeder Doppelbindung einen Oszillator zuordnete. Nach Werner Kuhn ergeben sich die im folgenden in Klammern aufgeführten Werte für f_{I} bis f_{V} und ν_{I} bis ν_{V}, welche mit den entsprechenden nach Abb. 5 und Teil I, Gl. (47), sich ergebenden, nicht eingeklammerten Werten gut übereinstimmen:

	$p = \text{I}$	$p = \text{II}$	$p = \text{III}$	$p = \text{IV}$	$p = \text{V}$
f_p	2,00	0,25	0,05	0,02	0,00
	(1,94)	(0,19)	(0,05)	(0,02)	(0,00)
ν_p	0,65	1,2	1,8	2,2	2,5
	(0,65)	(1,20)	(1,78)	(2,25)	(2,55)

(ν_p in 10^{15} sec^{-1})

[6] H. Kuhn u. W. Huber, Helv. Chim. Acta **42**, 363 [1959].

[7] W. Kuhn, Helv. Chim. Acta **31**, 2, 1780 [1948].

Anhang

I. Begründung der Gln. (3) und (4)

Wir betrachten zunächst Schaltung I. In einem willkürlich herausgegriffenen Zeitpunkt t_e (nach Anlegen der Spannung $V = V_0 \sin \omega_e t_e$ zwischen A und B) herrschen folgende Spannungen gegen Erde: an A: $+\frac{1}{2} V$; an B: $-\frac{1}{2} V$; an P_1: $+\frac{1}{2} U_1$; an Q_1: $-\frac{1}{2} U_1$; an P_2: $+\frac{1}{2} U_2$; an Q_2: $-\frac{1}{2} U_2$. Die Spannungen U_1 und U_2 sind i. allg. weder untereinander noch mit V in Phase, haben aber ebenfalls die Frequenz ω_e.

Unter Anwendung des 1. KIRCHHOFFschen Gesetzes und der für Kapazität C, Induktivität L und Widerstand R geltenden Beziehungen zwischen Spannung U und Strom I

$$I = C \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t_e}; \qquad \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t_e} = \frac{U}{L}; \qquad I = \frac{U}{R}$$

erhält man für die Strombilanz in Punkt P_1

$$I_{2K_1} = I_{L_1} + I_{R_1} + I_{C_1} + I_{2K_{12}}$$

bzw. $$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_e} I_{2K_1} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_e} I_{L_1} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_e} I_{R_1} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_e} I_{C_1} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_e} I_{2K_{12}}.$$

Der Index an I gibt das Schaltelement an, durch das der betrachtete Strom fließt. Somit ist

$$2K_1 \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t_e^2}\left(\tfrac{1}{2} V - \tfrac{1}{2} U_1\right) = \frac{1}{L_1}\left(\tfrac{1}{2} U_1 - \left(-\tfrac{1}{2} U_1\right)\right) + \frac{1}{R_1} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_e}\left(\tfrac{1}{2} U_1 - \left(-\tfrac{1}{2} U_1\right)\right) + C_1 \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t_e^2}\left(\tfrac{1}{2} U_1 - \left(-\tfrac{1}{2} U_1\right)\right) + 2K_{12} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t_e^2}\left(\tfrac{1}{2} U_1 - \tfrac{1}{2} U_2\right).$$

Nach Umordnen und Einsetzen der Beziehung $V = V_0 \sin \omega_e t_e$ ergibt sich Gl. (3). Die analogen Betrachtungen für die Strombilanz im Punkt P_2 führen zu der Beziehung (4).

Im Falle der Schaltung II fließt durch den Kondensator $2K_{12}$ der Strom

$$I_{2K_{12}} = 2K_{12} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_e}\left(\tfrac{1}{2} U_1 - \left(-\tfrac{1}{2} U_2\right)\right).$$

Dadurch kehrt sich das Vorzeichen vor $K_{12}(\mathrm{d}^2 U_2/\mathrm{d}t_e^2)$ in (3) bzw. vor $K_{12}(\mathrm{d}^2 U_1/\mathrm{d}t_e^2)$ in (4) um.

II. System von n gekoppelten Oszillatoren

Im mechanischen Fall gilt in Erweiterung der Gln. (1) und (2)

$$\mu_k \frac{\mathrm{d}^2 \xi_k}{\mathrm{d}t^2} + \varrho_k \frac{\mathrm{d}\xi_k}{\mathrm{d}t} + \varkappa_k \xi_k + \sum_{l \neq k} \varkappa_{kl} \xi_l = \mathfrak{E}_0 e \alpha_k \sin \omega t, \tag{34}$$

wo $k = 1, \ldots, n$; $\varkappa_{kl} = \varkappa_{lk}$.

Für einen entsprechend erweiterten Analogrechner der Schaltung gemäß Abb. 2 erhält man für die Strombilanz in Punkt P_k

$$I_{2K_k} = I_{L_k} + I_{R_k} + I_{C_k} + \sum_{l \neq k} I_{2K_{kl}}.$$

Diese Beziehung kann in analoger Weise umgeformt werden wie der entsprechende Ausdruck in Anhang I, jedoch ist folgendes zu beachten: Im Punkt P_k herrscht die Spannung $\frac{1}{2} U_k$, im Punkt P_l die Spannung $+\frac{1}{2} U_l$ und im Punkt Q_l die Spannung $-\frac{1}{2} U_l$ gegen Erde. Somit ist

$$I_{2K_{kl}} = 2K_{kl} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_e}\left(+\tfrac{1}{2} U_k - \tfrac{1}{2} \lambda_{kl} U_l\right),$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t_e} I_{2K_{kl}} = K_{kl} \frac{\mathrm{d}^2 U_k}{\mathrm{d}t_e^2} - \lambda_{kl} K_{kl} \frac{\mathrm{d}^2 U_l}{\mathrm{d}t_e^2},$$

mit $$\lambda_{kl} = \begin{cases} +1 & \text{für Schaltung I} \\ -1 & \text{für Schaltung II.} \end{cases}$$

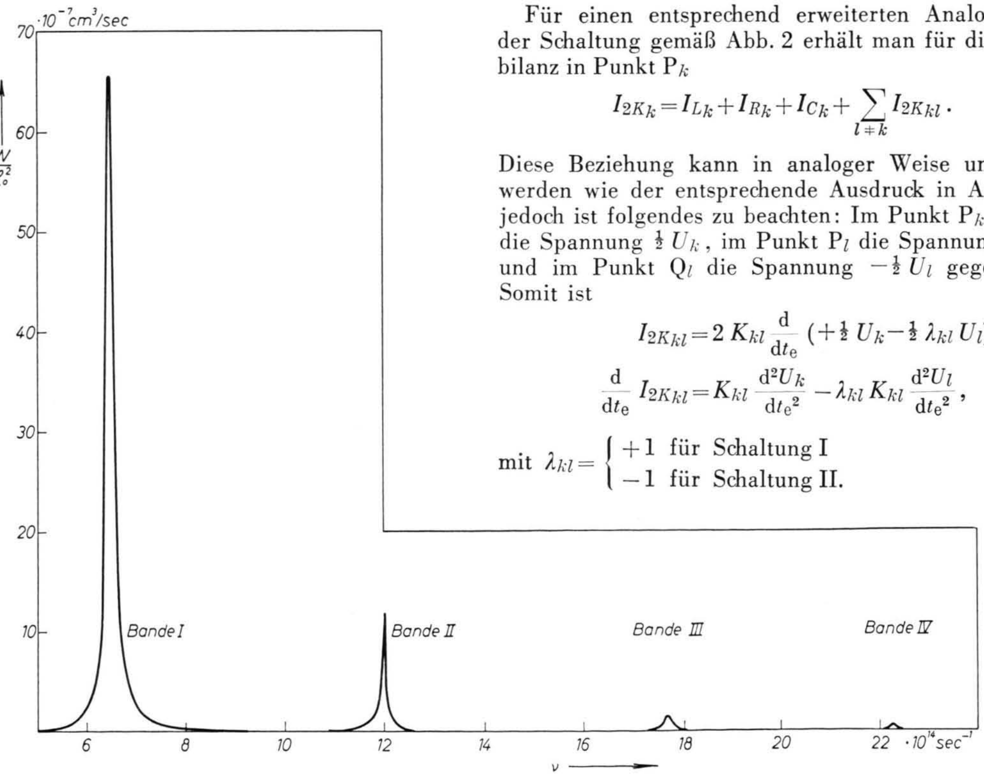

Abb. 5. Zehn gekoppelte Oszillatoren. Ordinate $W/\mathfrak{E}_0^2$; Abszisse ν.

An Stelle der Gl. (3) bzw. (4) ergibt sich dann

$$\Bigl(C_k+K_k+\sum_{l\neq k}K_{kl}\Bigr)\frac{d^2U_k}{dt_e^2}+\frac{1}{R_k}\frac{dU_k}{dt_e}+\frac{1}{L_k}U_k-\sum_{l\neq k}\Bigl(\lambda_{kl}K_{kl}\frac{d^2U_l}{dt_e^2}\Bigr)=-\omega_e^2K_kV_0\sin\omega_et_e, \tag{35}$$

wo $k=1,\ldots,n;\quad K_{kl}=K_{lk}$, oder umgeformt

$$-\frac{1}{\omega_e^4L_k}\frac{d^2U_k}{dt_e^2}+\frac{1}{\omega_e^2R_k}\frac{dU_k}{dt_e}-\Bigl(C_k+K_k+\sum_{l\neq k}K_{kl}\Bigr)U_k+\sum_{l\neq k}(\lambda_{kl}K_{kl}U_l)=-K_kV_0\sin\omega_et_e. \tag{36}$$

Wird analog zu (7) $U_k=-\tau\,\xi_k$ gesetzt, so folgt mit (9) und (10)

$$\frac{1}{\omega_e^4L_k}\frac{\tau}{\beta^2}\frac{d^2\xi_k}{dt^2}+\frac{1}{\omega_e^2R_k}\frac{\tau}{\beta}\frac{d\xi_k}{dt}+\Bigl(C_k+K_k+\sum_{l\neq k}K_{kl}\Bigr)\tau\,\xi_k+\sum_{l\neq k}(-\lambda_{kl}K_{kl}\tau\,\xi_l)=K_k\gamma\,\mathfrak{E}_0\sin(\omega_e\beta\,t). \tag{37}$$

Diese Gleichung geht in Gl. (34) über, falls man auch hier nach (18) $\omega_e\beta=\omega$ und nach (18) und (19) $\omega_e^2\beta=\sigma$ setzt, L_k durch (22), R_k durch (23) und K_k durch (24) ersetzt und ferner C_k durch (33) und K_{kl} gemäß (32) durch die Beziehung $K_{kl}=-(1/[\tau\,\lambda_{kl}])\,\varkappa_{kl}$ festlegt.

Da es nur positive Kapazitäten gibt, $\varkappa_{kl}$ aber positiv oder negativ sein kann, ergibt sich für die λ_{kl} und damit für die anzuwendende Schaltung aus $\varkappa_{kl}=-\lambda_{kl}\tau K_{kl}$ die Vorschrift: $\lambda_{kl}=+1$ (Schaltung I), falls $\varkappa_{kl}$ negativ; $\lambda_{kl}=-1$ (Schaltung II), falls $\varkappa_{kl}$ positiv.

Die Walshsche Regel im Rahmen der MO-LCAO-Näherung II (AH_3-Moleküle)

Von H.-H. SCHMIDTKE

Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genf, Schweiz

(Z. Naturforschg. **17 a**, 121—129 [1962]; eingegangen am 9. Dezember 1961)

In order to find an explanation for the WALSH rules on a more theoretical basis the molecules of type AH_3 were treated for atoms A of the first period by a simple MO—LCAO method with SLATER-Functions. The dependence of the one-electron energies on the valence angle was found more similar to that obtained by accurate SCF—LCAO calculations than to the WALSH energy curves. But the WALSH rules were generally reproduced very well, except perhaps for the 7 electron case, where in agreement with experiment a more planar structure is preferred. The results are presented as tables and graphs.

Die erste Arbeit in dieser Reihe[1] kam zu dem Resultat, daß ein einfacher, dort beschriebener Ansatz der Methode der Molekülzustände (MO-LCAO-Methode) mit SLATER-Funktionen als Basis eine Diskussion der Molekülstruktur ermöglicht. In qualitativer Weise hat vor allem WALSH[2] die Frage nach den Valenzwinkeln in einer Reihe einfacher Verbindungen theoretisch untersucht und ist, ausgehend von drei Grundpostulaten, zu dem Ergebnis gekommen, daß die Molekülstruktur einer Verbindungsklasse in besonderer Weise von der Anzahl der Valenzelektronen abhängt. Dies wird in den sogenannten WALSHschen Regeln (WALSH magic formulas) ausgedrückt. Die Existenz solcher Zahlen, die in Zusammenhang mit der Struktur der Verbindungen stehen, erinnert an die klassischen Regeln von HUME-ROTHERY[3] über die Kristallstruktur intermetallischer Phasen. Obwohl sich nach neueren spektroskopischen Daten in manchen Fällen Abweichungen von den WALSHschen Vorhersagen ergeben, stimmen seine Regeln in der überwiegenden Zahl mit den experimentellen Befunden überein. Solche Unstimmigkeiten treten jedoch nur bei den Grenzfällen auf, wo die Regel von einer bestimmten Valenzelektronenanzahl ab den Übergang von einem gestreckten zu einem gewinkelten Molekül verlangt.

Im Glauben, daß die in den WALSHschen Regeln gemachten Aussagen von grundlegender Natur sind, sollten diese Zusammenhänge auch im Rahmen einfacher theoretischer Ansätze erfaßt und ohne allzu

[1] H.-H. SCHMIDTKE u. H. PREUSS, Z. Naturforschg. **16 a**, 790 [1961]; im folgenden mit I bezeichnet.

[2] A. D. WALSH, J. Chem. Soc. **1953**, 2260 ff.

[3] Vgl. W. HUME-ROTHERY, The Structure of Metals and Alloys, Institute of Metals, London 1936.