

# Chirale Moleküle

Zur Erklärung der Stabilität optischer Isomere  
aus fundamentalen Wechselwirkungen

DISSERTATION  
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER  
NATURWISSENSCHAFT  
(DR. RER. NAT)  
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT II – PHYSIK  
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von  
**Burkard Wiesmann**  
aus  
Würzburg  
2000

Promotionsgesuch eingereicht am: 2.11.2000

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Gustav M. Obermair

Prüfungsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Maier

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Obermair

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Strauch

3. Prüfer: Prof. Dr. A. Schäfer

Tag der mündlichen Prüfung: 7.12.2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Chirale Moleküle</b>	<b>7</b>
2.1	Chiralität aus der Sicht der Quantenmechanik . . . . .	7
2.2	Chirale und achirale Zustände . . . . .	9
2.3	Das Paradoxon der optischen Isomere . . . . .	10
2.4	Lösungsansätze . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Schwache Wechselwirkung</b>	<b>17</b>
3.1	Paritätsverletzung in Atomen . . . . .	18
3.2	Neutrale Ströme in der Molekülphysik . . . . .	21
3.3	Beschreibung als 2-Niveau-System . . . . .	22
3.4	Zusammenfassung und Kritik . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld</b>	<b>25</b>
4.1	Klassische Observable . . . . .	25
4.2	Nichtrelativistische QED . . . . .	27
4.3	2-Niveau-Reduktion . . . . .	28
4.4	Variationsrechnung . . . . .	30
4.5	Superauswahlregel . . . . .	32
4.6	Zusammenfassung und Kritik . . . . .	33

<b>5</b>	<b>Elektroschwache Wechselwirkung</b>	<b>35</b>
5.1	Spin-Boson-Hamiltonian mit Asymmetrieterm . . . . .	36
5.2	Spin-Boson-System mit asymmetrischem Potential . . . . .	39
5.3	Die Gesamtkopplung . . . . .	41
<b>6</b>	<b>Eindimensionale Systeme</b>	<b>45</b>
6.1	Das unendlich tiefe asymmetrische Kastenpotential . . . . .	46
6.2	Das endlich tiefe asymmetrische Kastenpotential . . . . .	52
6.3	Exakt lösbare Systeme . . . . .	57
6.4	Zusammenfassung . . . . .	60
<b>7</b>	<b>Dreidimensionale Systeme</b>	<b>61</b>
7.1	Der quaderförmige Potentialtopf . . . . .	61
7.2	Der zylinderförmige Potentialtopf . . . . .	68
7.3	Zusammenfassung . . . . .	77
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>79</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

„*L’univers est dissymétrique.*“ — so fasste der französische Chemiker und Mikrobiologe Louis Pasteur (1822 – 1895) seine Erkenntnisse zusammen, nachdem er das Phänomen der optischen Aktivität auf die Struktur der zugrunde liegenden Bausteine der Materie zurückgeführt und festgestellt hatte, dass die Chemie der Organismen eine bestimmte Händigkeit bevorzugt. Im Jahre 1848 hatte Pasteur beim Studium eines bestimmten Salzes der Weinsäure entdeckt, dass dieses in verschiedene Sorten von Kristallen, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, auskristallisiert. Nach sorgfältiger Trennung der Kristalle und Beleuchtung der erneut in Lösung gebrachten Substanzen mit polarisiertem Licht, stellte er fest, dass die eine Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, die andere um den gleichen Betrag nach rechts drehte. Später beobachtete er, dass eine durch Schimmelpilze befallene, ursprünglich optisch inaktive Lösung nun die Ebene linear polarisierten Lichts drehte, was er so interpretierte, dass die Mikroorganismen nur mit einer der beiden händigen Molekülarten reagiert und daher einen Überschuss der anderen Sorte hinterlassen hatten. Die Bevorzugung einer bestimmten Chiralität<sup>1</sup> fasste er als einen grundlegenden Unterschied zwischen lebendiger und toter Materie auf. Seine Arbeiten stellen einen Meilenstein auf dem Weg zu einer modernen Theorie der Molekülstruktur dar.

Seit der Entstehung der Stereochemie schien die Frage nach dem Ursprung der optischen Aktivität zumindest prinzipiell gelöst. Geht man davon aus, dass ein Molekül aus Atomen besteht, die mehr oder minder fest im Raume angeordnet sind, so ist es immer möglich bei vier oder mehr verschiedenen Konstituenten zwei verschiedene, zueinander spiegelbildliche Anordnungen zu finden<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup>aus dem Griechischen für Händigkeit

<sup>2</sup>Die einzige, in dieser Arbeit nicht interessierende Ausnahme ist der Fall, dass alle Atome in einer Ebene liegen.

Eine physikalische Fundierung der Theorie der chemischen Bindung konnte jedoch erst mit Entstehung der Quantenmechanik gefunden werden. Allerdings mußte damit auch die Frage nach der Stabilität der optischen Isomere neu gestellt werden, sind doch, wie F. Hund 1927 [Hun27] als erster erkannte, chirale Zustände keine Eigenzustände des zugrunde liegenden Hamiltonoperators. Zwar konnte Hund plausibel machen, warum Moleküle, die einmal in einer händigen Konfiguration präpariert wurden, über sehr lange Zeiten in diesem Zustand verharren, doch blieb weiterhin ungeklärt, warum eine große Anzahl von Substanzen offenbar niemals in Eigenzuständen des Hamiltonians der Molekülphysik zu finden ist. Zugespitzt formuliert, bleibt die Frage, warum man homochiralen, nicht aber eine kohärente Superposition aus links- und rechtshändigem Zucker in Päckchen abfüllen und im Supermarkt kaufen kann [Pri81]. Das Problem der Existenz und Stabilität von zueinander spiegelbildlichen Konfigurationen einer großen Vielzahl von Molekülen stellt somit seit über 70 Jahren ein Grundlagenproblem der Quantenmechanik dar. Trotz der theoretischen Defizite der Hundschen Erklärung, wurde diese zunächst weitgehend akzeptiert und es dauerte noch etwa 50 Jahre bis einige neue Ansätze zur Lösung des Problems der Enantiomere entwickelt wurden.

Zwei völlig unterschiedliche Versuche, dieses Phänomen aus fundamentalen Wechselwirkungen heraus zu erklären, werden in dieser Arbeit kritisch einander gegenübergestellt.

Das erste Modell wählt die einzige fundamentale Wechselwirkung, die nicht invariant unter Rauminversion ist, als Ausgangspunkt. Die Paritätsverletzung in der schwachen Wechselwirkung war Mitte der 50er Jahre entdeckt worden [Lee56, Wu57]. Allerdings hatte dies zunächst nur Auswirkungen auf die Kern- und Elementarteilchenphysik. Erst mit der Entwicklung des Standardmodells der elektroschwachen Wechselwirkung [Sal68, Wei67] konnte nachgewiesen werden, dass dies auch Konsequenzen für die Atomphysik hat [Bou74a, Bou74b]. Bald darauf wurde der Versuch unternommen, die Stabilität der optischen Isomere mit einer, von der schwachen Wechselwirkung verursachten Energiedifferenz zwischen links- und rechtshändiger Konfiguration zu erklären [Har78, Rei79]. Zwar konnte diese Differenz für eine Reihe von wichtigen chiralen Molekülen mit numerischen Methoden berechnet werden [Tra85, Bak98], doch steht eine experimentelle Bestätigung wegen der Geringfügigkeit dieser Aufspaltung noch aus.

Einen vollkommen anderen Weg schlug P. Pfeifer in seiner Dissertation ein [Pfe80]. Er argumentiert, dass für den Fall einer Beinahe-Entartung der niedrigsten beiden Energieniveaus des Molekülhamiltonians der Einfluss des Strahlungsfeldes nicht mehr vernachlässigt werden kann. Ist die Dipolkopplung an die transversalen Moden des quantisierten elektromagnetischen Feldes genügend groß, so erhält man zwei neue, entartete, chirale Grundzustände. Im Rahmen der algebraischen Quantenmechanik kann gezeigt werden, dass diese beiden Zustände durch eine Superauswahlre-

gel voneinander getrennt sind, d.h. es können keine spontanen Übergänge zwischen links- und rechtshändiger Konfiguration eines Moleküls stattfinden. Insbesondere ist eine kohärente Superposition definierter Parität ausgeschlossen. Wiewohl hier das offenkundige Fehlen solcher Superpositionen vom theoretischen Standpunkt aus befriedigend erklärt wird, harrt auch dieses Modell noch seiner Bestätigung durch das Experiment. Zudem fehlt eine vernünftige Abschätzung der Gesamtkopplung an das Strahlungsfeld für real existierende Moleküle.

Beide Ansätze wurden in der Vergangenheit getrennt voneinander diskutiert. Sie haben gemein, dass sie zwar jeweils wichtige Teile des Problems der molekularen Chiralität auf zufriedenstellende Weise auflösen, jedoch Aussagen treffen, die bisher noch durch kein Experiment verifiziert werden konnten. Da sie letztlich beide ihren Ursprung in der Quantenfeldtheorie der elektro-schwachen Wechselwirkung haben, sollen in dieser Arbeit einfache Modelle entwickelt werden, die beide Aspekte beinhalten. Mit deren Hilfe wird auf theoretischer Ebene untersucht, ob eher eine spontane Symmetriebrechung aufgrund der Ankopplung an das Strahlungsfeld, eine Symmetriebrechung “de lege” durch paritätsverletzende, neutrale Ströme der schwachen Wechselwirkung, oder gar eine Kombination beider Wechselwirkungen die Stabilität chiraler Moleküle zu erklären vermag.

Im folgenden Kapitel wird zunächst eine kurze Einführung in die Problematik aus Sicht der Quantenmechanik gegeben, worauf sich die Diskussion der ursprünglich von Hund vorgeschlagenen Lösung anschließt. Die nächsten beiden Kapitel sind der schwachen Wechselwirkung und ihrem Einfluss in der Atom- und Molekülphysik, bzw. der im Pfeiferschen Modell durch Kopplung ans Strahlungsfeld induzierten Superauswahlregel gewidmet. Daran anschließend werden zwei Möglichkeiten vorgestellt, wie beide Wechselwirkungen in einem gemeinsamen Ansatz vereinigt werden können und einige allgemeine Eigenschaften der effektiven Gesamtkopplung ans elektromagnetische Feld diskutiert. Im sechsten Kapitel werden verschiedenen Varianten eindimensionaler, asymmetrischer Doppelmuldenpotentiale behandelt. Diese Systeme stellen die einfachste Möglichkeit dar, sowohl der, von der schwachen Wechselwirkung verursachten Asymmetrie gerecht zu werden, als auch einen ersten Schritt zur Abschätzung der Dipolkopplungskonstanten zu tun. Das siebte Kapitel befasst sich schließlich mit dreidimensionalen Modellen, mit deren Hilfe eine bessere Abschätzung der Systemparameter gelingt.



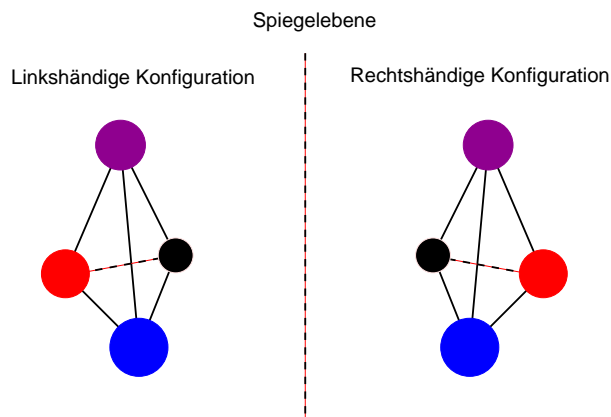


# Kapitel 2

## Chirale Moleküle

### 2.1 Chiralität aus der Sicht der Quantenmechanik

Vom Standpunkt der klassischen Physik aus betrachtet läßt sich die Existenz zweier, zueinander spiegelbildlicher Konfigurationen eines Moleküls leicht erklären. Eine notwendige (wenn auch nicht hinreichende Bedingung) dafür ist das Vorhandensein von mindestens 4 verschiedenen Atomen oder Atomgruppen. Stellt man sich das Molekül als mehr oder minder starre Anordnung seiner Konstituenten im Raume vor, so kann man sich in diesem Fall immer zwei händige Konfigurationen konstruieren.



**Abbildung 2.1:** Geht man von einer weitgehenden Lokalisierung der Atomkerne in einem Molekül aus, so kann man bei Vorhandensein von mindestens vier verschiedenen Atomen leicht zwei zueinander spiegelbildliche Konfigurationen konstruieren.

Aus Sicht der Quantenmechanik stellt die Stabilität chiraler Moleküle jedoch ein Problem dar, wie schon Friedrich Hund 1927 [Hun27] erkannte:

“Wenn bei einer Molekel zwei einander spiegelbildlich entsprechende und verschiedene Anordnungen der Kerne möglich sind, so sind die stationären Zustände nicht Bewegungen in der Nähe einer der beiden Gleichgewichtsanordnungen. Jeder stationäre Zustand ist vielmehr aus Rechts- und Linksanordnungen gleichmäßig zusammengesetzt.”

Schon aus einer einfachen Symmetriebetrachtung folgt, dass händige Zustände in der Regel keine Eigenzustände des zugrunde liegenden Hamiltonoperators sind, denn im Ansatz der Atom- und Molekülphysik wechselwirken die geladenen Teilchen nur über Coulombpotentiale. Der Hamiltonian  $\hat{\mathcal{H}}_M^0$  für ein System aus  $N$  Teilchen mit Masse  $m_\alpha$  und Ladung  $q_\alpha$  ist folglich

$$\hat{\mathcal{H}}_M^0 = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}_\alpha^2}{2m_\alpha} + \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ \alpha < \beta}}^N \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|} . \quad (2.1)$$

Da dieser nur von den Impulsquadraten und dem Betrag des Abstands zwischen den einzelnen Teilchen abhängt, geht er offensichtlich unter Rauminversion ( $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ) in sich selbst über. Oder anders formuliert: Der Hamiltonoperator der Molekülphysik vertauscht mit dem Paritätsoperator  $\hat{\mathcal{P}}$ .

$$[\hat{\mathcal{H}}_M^0, \hat{\mathcal{P}}] = 0 \quad (2.2)$$

Demnach erwartet man, dass die Eigenzustände, zumindest für nicht entartete Energieeigenwerte, definierte Parität besitzen, insbesondere sollte der Grundzustand  $|\psi_g\rangle$  symmetrisch unter Spiegelung des Raumes sein

$$\hat{\mathcal{P}}|\psi_g\rangle = |\psi_g\rangle . \quad (2.3)$$

Chirale Zustände  $|\psi_{L,R}\rangle$  sind aber gerade keine Paritätseigenzustände, vielmehr geht die linkshändige Konfiguration unter Rauminversion in die rechtshändige Konfiguration über und umgekehrt

$$\hat{\mathcal{P}}|\psi_L\rangle = |\psi_R\rangle \quad \hat{\mathcal{P}}|\psi_R\rangle = |\psi_L\rangle . \quad (2.4)$$

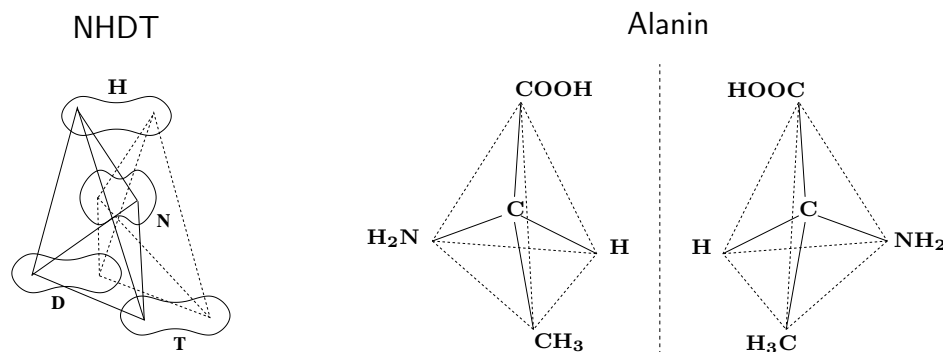
Es sollte daher aus Sicht der Quantenmechanik keine stabilen, chiralen Moleküle geben<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Dies ist natürlich nur ein Teilaspekt des grundsätzlicheren Problems, warum Moleküle überhaupt eine definierte Form haben (siehe dazu auch [Woo75]).

## 2.2 Chirale und achirale Zustände

In der Natur beobachtet man nun zwei verschiedene Klassen von Molekülen: solche, die sich gemäß der Standardquantenmechanik verhalten und solche, die sich klassisch beschreiben lassen. Als typischer Repräsentant der ersten Klasse sei ein Derivat des Ammoniaks gewählt: NHDT, also Ammoniak, bei dem je ein Wasserstoffatom durch Deuterium bzw. Tritium ersetzt wurde. Die meisten organischen Verbindungen liegen jedoch stets in Zuständen definierter Händigkeit vor. Ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Liganden reicht hierfür schon aus. Ein Beispiel für diese Klasse von Substanzen ist die einfachste Aminosäure: Alanin.



**Abbildung 2.2:** Im isotopensubstituierten Ammoniakmolekül (NHDT) sind die Atomkerne weitgehend delokalisiert. Die Aminosäure Alanin hingegen tritt immer in chiralen Zuständen auf.

Im folgenden sollen die wichtigsten Eigenschaften dieser Molekülklassen einander gegenübergestellt werden.

- Alanin wird stets in links- oder rechthändiger Konfiguration vorgefunden, während sich NHDT immer in Zuständen definierter Parität befindet.
- Die Atomkerne des Alaninmoleküls sind näherungsweise lokalisiert, die des isotopensubstituierten Ammoniaks dagegen weitgehend delokalisiert.
- Das Alaninmolekül ist chiral gebaut, NHDT achiral.
- Eine Alaninlösung ist optisch aktiv, NHDT dreht die Ebene linear polarisierten Lichts nicht.
- Die Aminosäuren befinden sich nicht in Eigenzuständen des zugrunde liegenden Molekülhamiltonians, vielmehr muss man die chiralen Zustände als

Überlagerungen von Eigenzuständen beschreiben. Die Zustände des NHDT-Moleküls sind dagegen stets Eigenzustände des Hamiltonoperators.

- Experimentell findet man, dass die links- und rechtshändigen Konfigurationen von Alanin energetisch entartet sind, wohingegen man bei NHDT eine Energieaufspaltung zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand messen kann (Ammoniak-Maser).

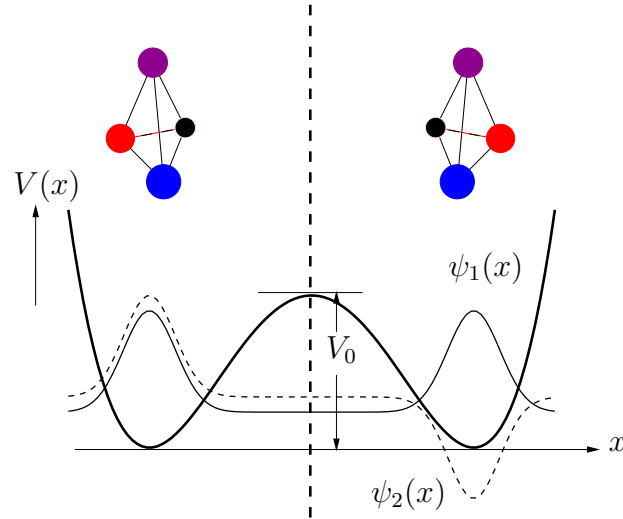
Zusammenfassend lässt sich das Problem der Chiralität von Molekülen auf drei Fragestellungen reduzieren:

1. Warum findet man Alanin immer in chiralen Zuständen und nie in Eigenzuständen des Hamiltonian?
2. Warum ist Händigkeit bei einer Vielzahl von organischen Molekülen eine Konstante der Bewegung? Oder anders formuliert: Unter welchen Umständen spielen chirale Zustände die Rolle von stationären Zuständen?
3. Warum ist das Verhalten von Alanin so grundsätzlich verschieden von NHDT, obwohl doch beide Moleküle nur aus wenigen Atomen bestehen?

## 2.3 Das Paradoxon der optischen Isomere

Um ein anschauliches Modell zu erhalten, betrachtet man das Molekül zunächst in der Born-Oppenheimer-Näherung. Löst man die Schrödingergleichung der Bindungselektronen für verschiedene Kernkonfigurationen so entsteht eine, durch den jeweiligen Grundzustand der Elektronen definierte Energiehyperfläche für die Atomkerne. Projiziert man diese auf die Inversionsachse des Moleküls, so entsteht ein symmetrisches Doppelmuldenpotential. Die Inversionskoordinate kann man sich bei einem 4-atomigen Molekül als Abstand eines Atoms zur Ebene, die durch die anderen 3 Atome aufgespannt wird, vorstellen. Bei komplexeren Molekülen ist dies eine kollektive Koordinate, die den Übergang von der linkshändigen zur rechtshändigen Konfiguration beschreibt.

Die Eigenfunktionen zu diesem eindimensionalen Potential sind abwechselnd symmetrisch und antisymmetrisch. Insbesondere ist der Grundzustand  $\psi_1$  symmetrisch und der erste angeregte Zustand  $\psi_2$  antisymmetrisch. Wenn die Potentialbarriere  $V_0$  (vgl. Abb. 2.3) hoch genug ist, so sind die Energien dieser beiden Zustände genügend weit vom Rest des Spektrums entfernt, so dass man die gesamte Diskussion des Problems auf ein 2-Niveau-System beschränken kann, indem man die Übergangswahrscheinlichkeiten in höher angeregte Zustände vernachlässigt.



**Abbildung 2.3:** Das aus der Born-Oppenheimer Näherung hervorgegangene symmetrische Doppelmuldenpotential. Der Grundzustand  $\psi_1$  ist symmetrisch, der erste angeregte Zustand  $\psi_2$  antisymmetrisch unter Rauminversion. Die oben abgebildeten, links- bzw. rechtshändigen Molekülkonfiguration entsprechen der linken bzw. rechten Potentialmulde.

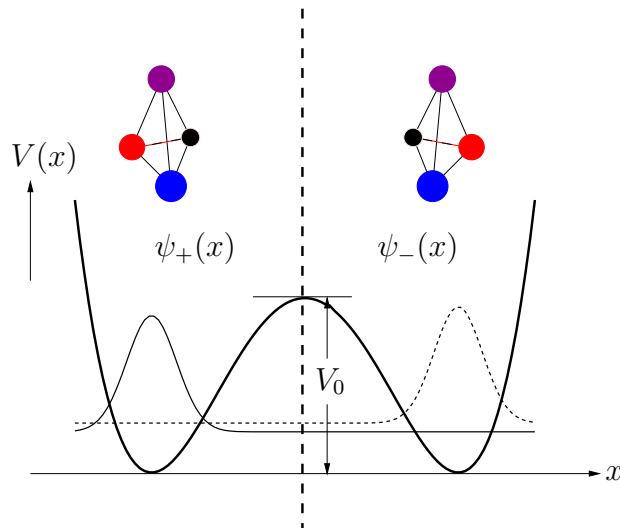
Zustände, die in einer der beiden Mulden lokalisiert sind, lassen sich durch Überlagerung von Eigenzuständen

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_1\rangle \pm |\psi_2\rangle \} \quad (2.5)$$

darstellen.

Diese Zustände sind natürlich nicht mehr zeitlich stabil, vielmehr oszilliert das Molekül zwischen links- und rechtshändiger Konfiguration,

$$\begin{aligned} |\psi_{\pm}(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_1(t)\rangle \pm |\psi_2(t)\rangle \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} |\psi_1(0)\rangle \pm e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} |\psi_2(0)\rangle \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{iE_M t}{\hbar}} \left\{ e^{\frac{i\epsilon t}{\hbar}} |\psi_1(0)\rangle \pm e^{-\frac{i\epsilon t}{\hbar}} |\psi_2(0)\rangle \right\} \\ &= e^{-\frac{iE_M t}{\hbar}} \left\{ \cos\left(\frac{\epsilon t}{\hbar}\right) |\psi_{\pm}(0)\rangle + i \sin\left(\frac{\epsilon t}{\hbar}\right) |\psi_{\mp}(0)\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (2.6)$$



**Abbildung 2.4:** Das Doppelmuldenpotential mit chiralen Zuständen. Die Wellenfunktionen  $\psi_+$  bzw.  $\psi_-$  haben einen scharfen Peak in der linken bzw. rechten Potentialmulde und praktisch keine Amplitude in der jeweils anderen.

Hierbei ist  $E_M = \frac{E_1 + E_2}{2}$  und  $\epsilon = \frac{E_2 - E_1}{2}$ . Ist das System zum Zeitpunkt  $t = 0$  z.B. im Zustand  $\psi_+$  präpariert, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das System zur Zeit  $t$  wieder im Zustand  $\psi_+$  zu finden, durch

$$P_+(t) = \cos^2\left(\frac{\epsilon t}{\hbar}\right) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos\left(\frac{2\epsilon t}{\hbar}\right) \right\}, \quad (2.7)$$

die entsprechende Wahrscheinlichkeit, es im Zustand  $\psi_-$  zu finden, durch

$$P_-(t) = \sin^2\left(\frac{\epsilon t}{\hbar}\right) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos\left(\frac{2\epsilon t}{\hbar}\right) \right\} \quad (2.8)$$

gegeben.

Hund fand einen ersten Ansatz zur Lösung dieses Problems, indem er die Schwingungsperiode für typische chirale Moleküle abschätzte. Denkt man sich das Doppelmuldenpotential als Überlagerung von zwei, um  $\pm a$  gegenüber dem Ursprung verschobenen, harmonischen Oszillatorpotentialen, so ist die Höhe der Potentialbarriere durch  $V_0 = \frac{1}{2}m\omega^2 a^2$  und das Schwingungsquant in einer der Potentialmulden durch  $Q = \hbar\omega$  gegeben. Nun kann man sich die Wellenfunktionen für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand in einer der beiden Mulden durch den Grundzustand des harmonischen Oszillators plus jeweils einer kleinen Abweichung  $\varphi_{1,2}(x)$

vorgeben<sup>2</sup>. Aus den Randbedingungen, die für den symmetrischen Grundzustand ein Verschwinden der ersten Ableitung bei  $x = 0$  und eben dort eine Nullstelle des antisymmetrischen, ersten angeregten Zustandes fordern, erhält man einen Ausdruck für die Energieaufspaltung

$$\epsilon \simeq \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{V_0 Q} e^{-\frac{V_0}{Q}}. \quad (2.9)$$

Die Schwebungsperiode  $T = 2\pi\hbar/\epsilon$  lässt sich nun leicht angeben, wenn man für die Schwingungsfrequenz in einer der Mulden einen typischen Wert von  $\omega \simeq 10^{13}$  Hz annimmt. Für das Verhältnis  $V_0/Q \simeq 5$  erhält man Schwebungsperioden von  $T \simeq 10^{-10}$  Sekunden<sup>3</sup>, während die Inversionszeit bei einem Wert von  $V_0/Q \simeq 70$  etwa  $10^9$  Jahre beträgt. Daraus folgerte Hund, dass, eine genügend hohe Potentialbarriere vorausgesetzt, ein einmal in einem chiralen Zustand präpariertes Molekül praktisch für alle Zeiten in diesem Zustand verharret. Allerdings lässt diese Erklärung noch zwei wichtige Fragen offen:

1. Warum gibt es keine Superpositionen von chiralen Zuständen, obwohl doch diese die eigentlichen stationären Zustände sind?
2. Warum zerfallen chirale Zustände bei Störungen nicht in den Grundzustand?

Trotz dieser, vom theoretischen Standpunkt aus gesehen, noch unbefriedigenden Lösung, wurde Hunds Erklärung, wohl auch wegen ihrer Anschaulichkeit über 50 Jahre hindurch akzeptiert. Erst Mitte der 70er Jahre wurde das Problem neu thematisiert und nach überzeugenderen Lösungen gesucht.

## 2.4 Lösungsansätze

Die meisten neueren Ansätze zur Lösung des Paradoxons der optischen Isomere beruhen auf der Einbeziehung des Einflusses der Umgebung auf die Zustände des Moleküls. Simonius [Sim78] betrachtet die Wechselwirkung eines 2-Niveau-Systems mit einer nicht näher spezifizierten Umgebung. Die Wechselwirkung ist dergestalt, dass die reduzierte Dichtematrix des Systems in der chiralen Basis diagonal wird. Fortwährende Wiederholung dieses Prozesses führt zu einer Stabilisierung der chiralen Zustände. Der Einfluss von Stoßprozessen auf die Zeitabhängigkeit der optischen

---

<sup>2</sup>Im Grenzfall einer unendlich hohen Potentialbarriere verschwinden die Funktionen  $\varphi_{1,2}(x)$ . Bei endlicher Tunnelbarriere drücken diese Anteile die endliche Tunnelwahrscheinlichkeit aus.

<sup>3</sup>Die Inversionsfrequenz von Ammoniak liegt bei einigen  $10^{10}$  Hz.

Aktivität einer Lösung wurde von Harris und Stodolsky [Har81] untersucht. Die Racemisierungszeiten<sup>4</sup> gehen im Limes verdünnter Lösungen und tiefer Temperaturen gegen unendlich. Damit verweilt ein Molekül in einer chiralen Ausgangskonfiguration praktisch unendlich lange in diesem Zustand. Der Versuch, das Paradoxon der optischen Isomere mit Hilfe einer nichtlinearen Wellenmechanik zu lösen, wurde von Obermair, Koschany und Kuffer [Kos94, Kuf97] unternommen. Basierend auf einem Ansatz von I. Bialynicki-Birula und J. Mycielski [Bia76] wurde ein nichtlineares Energiefunktional<sup>5</sup> mit einem symmetrischen Doppelmuldenpotential minimiert. In Abhängigkeit von einem Nichtlinearitätsparameter kann man chirale Grundzustände erhalten. Der nichtlineare Term in dieser abgewandelten Schrödingergleichung kann dabei als effektive Wechselwirkung des Systems mit seiner Umgebung interpretiert werden.

Alle diese Modelle haben jedoch den Nachteil, dass sie zur Erklärung des Phänomens der molekularen Chiralität weitere ad-hoc-Annahmen benötigen, deren Richtigkeit experimentell nur äusserst schwierig feststellbar sein dürfte. Dagegen beruhen die, in den nächsten beiden Kapiteln vorgestellten Modelle ausschließlich auf elementaren Wechselwirkungen. Beide Ansätze gehen davon aus, dass der Molekülhamiltonian (2.1) allein nicht zur Beschreibung eines typischen chiralen Moleküls genügt. Allgemein setzt man voraus, dass die Energieaufspaltung zwischen den niedrigsten Niveaus des Spektrums des Hamiltonoperators so gering ist, dass andere Effekte einen bedeutenden Einfluss auf das System haben können. Der Abstand dieser Energien zum Rest des Spektrums kann dabei als so groß angenommen werden, dass eine 2-Niveau-Reduktion des Problems angemessen erscheint.

Das nächste Kapitel untersucht den Einfluss der schwachen Wechselwirkung auf die Molekülphysik. Aus dem paritätsverletzenden Anteil der neutralen, schwachen Ströme lässt sich ein effektives Potential für die Bindungselektronen ableiten. Daraus kann eine Energiedifferenz zwischen der links- und der rechtshändigen Konfiguration eines chiralen Moleküls abgeleitet werden. Ist diese wesentlich größer als die durch die Potentialbarriere des Hundschen Doppelmuldenpotentials verursachte, so sind die Eigenzustände des Gesamthamiltonians chiral. Die Dissymmetrie auf der Ebene der Moleküle wird somit auf eine Symmetriebrechung “de lege”, also eine Dissymmetrie der zugrunde liegenden Naturgesetze zurückgeführt.

Thema des darauffolgenden Kapitels ist die Erklärung der Stabilität der Enantiomere durch spontane Symmetriebrechung. Hier bleibt der Hamiltonian des Systems

---

<sup>4</sup>Als Racemat bezeichnet man ein gleichanteiliges Gemisch von links- und rechthändigen Molekülen einer chemischen Substanz.

<sup>5</sup>Die beiden polnischen Physiker Bialynicki-Birula und Mycielski schlugen vor, die Schrödingergleichung durch einen Term  $-b \ln(|\psi(x)|^2)\psi(x)$  zu erweitern. Dies stellt die einfachste nichtlineare Erweiterung der Schrödingergleichung dar, die alle Postulate der Wellenmechanik außer dem Superpositionsprinzip enthält.



weiterhin invariant unter Rauminversion. Ist jedoch die Ankopplung des Moleküls an seine (unendliche) Umgebung (in diesem Fall das Kontinuum der transversalen Moden des elektromagnetischen Strahlungsfeldes) stark genug, so sind neue (chirale) Grundzustände möglich, die nicht mehr die Symmetrie des Problems besitzen.



# Kapitel 3

## Schwache Wechselwirkung

Symmetrien spielen in der Quantenmechanik noch eine weitaus größere Rolle als in der klassischen Physik. Eines der fundamentalen Prinzipien der Quantenphysik besagt, dass die Eigenfunktionen eines Hamiltonoperators, der mit dem Operator einer bestimmten Symmetrieoperation vertauscht, als Eigenfunktionen zu eben diesem Symmetrieoperator gewählt werden können<sup>1</sup>. Das Hundsche Paradoxon der optischen Isomere ist die Konsequenz aus diesem Satz für den Fall der Paritätstransformation als Symmetrieoperation. Auf Ebene der Molekülzustände lässt sich damit grundsätzlich nicht zwischen links und rechts unterscheiden<sup>2</sup>.

Bis in die 50er Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts glaubte man, dass alle fundamentalen Wechselwirkungen invariant unter Paritätstransformation seien und damit letztlich auch alle denkbaren Hamiltonoperatoren zur Beschreibung eines isolierten Moleküls auf das Hundsche Paradoxon führen.

Die Beobachtung, dass das  $K^+$  Meson sowohl in Endzustände positiver, als auch negativer Parität zerfallen kann, stellte diese These auf eine harte Probe. Zunächst glaubte man noch, dass man es mit zwei verschiedenen Ausgangsteilchen gleicher Masse, sowie gleicher Ladung zu tun hatte, doch stellte dies noch keine befriedigende Lösung dar.

Einen fundamental anderen Lösungsweg schlugen Lee und Yang [Lee56] vor: die schwache Wechselwirkung ist nicht paritätsinvariant. Kurze Zeit später konnten Wu et.al. dies experimentell bestätigen [Wu57].

Diese Erkenntnis hatte jedoch zunächst nur Einfluss auf die Kern- und Elementarteilchenphysik, während die Auswirkungen der schwachen Wechselwirkung auf den

---

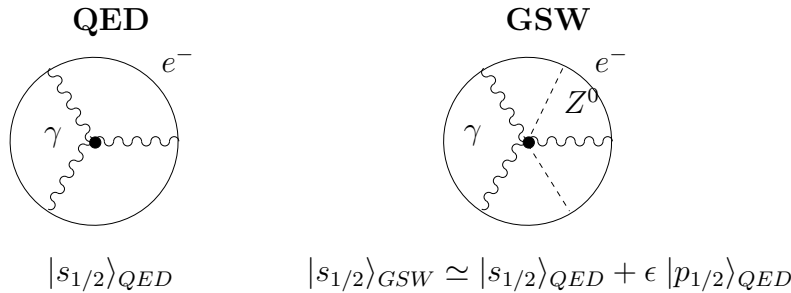
<sup>1</sup>Für nichtentartet Energieeigenwerte ist dies sogar zwingend.

<sup>2</sup>“The conservation of parity is just a fancy way of saying that there is no fundamental way of distinguishing left from right.” [Har80]

Aufbau der Atome und Moleküle als generell vernachlässigbar angesehen wurde. Erst nach Vereinigung der elektromagnetischen und der schwachen Wechselwirkung im sogenannten Standardmodell der elektro-schwachen Wechselwirkung durch die Arbeit von Glashow, Salam und Weinberg [Sal68, Wei67] war klar, dass es paritätsverletzende, neutrale Ströme gibt, die an die gleichen Teilchen koppeln, wie das elektromagnetische Feld.

### 3.1 Paritätsverletzung in Atomen

Die Grundlage der Beschreibung von Atomen ist zunächst die Quantenelektrodynamik (QED). Im Bild der Elementarteilchenphysiker wird die Wechselwirkung zwischen dem Atomkern und den Elektronen durch Austausch virtueller Photonen dargestellt. Nach dem Standardmodell der elektroschwachen Wechselwirkung (GSW) muss zusätzlich eine, durch virtuelle  $Z^0$  Bosonen vermittelte Wechselwirkung berücksichtigt werden. Dies hat zur Konsequenz, dass den Zuständen definierter Parität aus der QED Anteile von Zuständen der entgegengesetzten Parität beigemischt sind (siehe auch [Gre96]). Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt bei schweren Atomen [Bou74a, Bou74b].



**Abbildung 3.1:** Austausch von virtuellen Photonen und  $Z^0$  Bosonen. Die Paritätseigenzustände der QED werden im Standardmodell zu Zuständen, die keine definierte Parität besitzen.

Der Wechselwirkungsterm der Lagrangedichte, der die Kopplung der Elektronen ( $e$ ) und Quarks ( $u, d$ ) an das  $Z^0$  Boson beschreibt lautet

$$\mathcal{L}_W = \frac{g}{\cos \vartheta_W} \{j_e^\mu(x) + j_u^\mu(x) + j_d^\mu(x)\} Z_\mu(x), \quad (3.1)$$

wobei das Feld  $Z_\mu(x)$  das  $Z^0$  Boson beschreibt und  $\vartheta_W$  der Weinberg-Winkel ist, dessen Wert aus dem Experiment bestimmt werden muss.

Die Ströme der Elektronen und Quarks bestehen jeweils aus einem vektoriellen und einem axialen Anteil

$$j_k^\mu(x) = C_k^{(V)} \{j_k^\mu(x)\}^{(V)} - \{j_k^\mu(x)\}^{(A)}, \quad k = e, u, d, \quad (3.2)$$

mit

$$\{j_k^\mu(x)\}^{(V)} = \bar{\psi}_k(x) \gamma^\mu \psi_k(x) \quad \text{und} \quad \{j_k^\mu(x)\}^{(A)} = \bar{\psi}_k(x) \gamma^\mu \gamma_5 \psi_k(x), \quad (3.3)$$

wobei die  $\psi_k(x)$  die Dirac-Spinoren für die Elektronen und Quarks sind.

Die Gewichtungsfaktoren für den Vektoranteil enthalten jeweils den Winkel  $\vartheta_W$

$$C_e^{(V)} = 1 - 4 \sin^2 \vartheta_W \quad (3.4)$$

$$C_u^{(V)} = 1 - \frac{8}{3} \sin^2 \vartheta_W \quad (3.5)$$

$$C_d^{(V)} = 1 - \frac{4}{3} \sin^2 \vartheta_W. \quad (3.6)$$

Im Limes niedriger Energien erhält man die übliche 4-Fermion-Kopplung und damit eine effektive Wechselwirkung zwischen Elektronen und Quarks

$$H_W = \frac{G}{2\sqrt{2}} j_\mu^e(x) \{j_u^\mu(x) + j_d^\mu(x)\} \quad (3.7)$$

mit der Fermi-Konstante  $G \simeq 10^{-4} \text{ MeV fm}^3$ .

Die Wechselwirkung zwischen einem Atomkern und einem Elektron errechnet sich nun, indem über alle Protonen und Neutronen des Kerns summiert wird, wobei in Betracht zu ziehen ist, dass ein Proton aus der Quark-Kombination  $p = (u, u, d)$  und ein Neutron aus  $n = (u, d, d)$  besteht

$$H_W \simeq \frac{G}{2\sqrt{2}} j_\mu^e(x) \left\{ \sum_{\alpha=1}^Z j_\alpha^{p,\mu}(x) + \sum_{\beta=1}^N j_\beta^{n,\mu}(x) \right\}. \quad (3.8)$$

Die effektiven Nukleonströme sind durch die Ausdrücke

$$j_\mu^p(x) \simeq 2j_\mu^u(x) + j_\mu^d(x) = \bar{\psi}_p(x) \gamma_\mu (C_p^{(V)} - \gamma_5) \psi_p(x) \quad (3.9)$$

$$j_\mu^n(x) \simeq j_\mu^u(x) + 2j_\mu^d(x) = \bar{\psi}_n(x) \gamma_\mu (1 - \gamma_5) \psi_n(x). \quad (3.10)$$

mit  $C_p^{(V)} = 1 - 4 \sin^2 \vartheta_W$  gegeben. Zieht man den experimentellen Wert  $\sin^2 \vartheta_W \simeq 0.23$  in Betracht, so sieht man sofort, dass der Neutronenanteil einen wesentlich größeren Beitrag zum Gesamtnukleonstrom ergibt.

Schreibt man die Spinoren der Nukleonen als

$$\psi_{p,n} = \begin{pmatrix} \phi_{p,n} \\ \chi_{p,n} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

und berücksichtigt, dass im Limes kleiner Energien  $\phi_{p,n} \gg \chi_{p,n}$  gilt, so erhält man für den Vektorstrom der Nukleonen

$$\bar{\psi}_{p,n} \gamma^0 \psi_{p,n} \simeq \phi_{p,n}^\dagger \phi_{p,n} =: \rho_{p,n} \quad \text{und} \quad \bar{\psi}_{p,n} \vec{\gamma} \psi_{p,n} \simeq 0. \quad (3.12)$$

Für den axialen Anteil ergibt sich

$$\bar{\psi}_{p,n} \gamma^0 \gamma_5 \psi_{p,n} \simeq 0 \quad \text{und} \quad \bar{\psi}_{p,n} \vec{\gamma} \gamma_5 \psi_{p,n} \simeq \phi_{p,n}^\dagger \vec{\sigma} \phi_{p,n}. \quad (3.13)$$

Bei Summation über alle Nukleonen wird der axiale Anteil der Nukleonen bei Atomen höherer Kernladungszahl sicher klein gegenüber dem Vektoranteil<sup>3</sup>. Außerdem enthält der Vektorstrom der Elektronen den Faktor  $(1 - 4 \sin^2 \vartheta_W) \ll 1$ , so dass nur noch der folgende Anteil einen wesentlichen Beitrag zur Verletzung der Parität liefert,

$$H_W = \frac{G}{2\sqrt{2}} \bar{\psi}_e \gamma^0 \gamma_5 \psi_e \left\{ \sum_{\alpha=1}^Z \phi_{p,\alpha}^\dagger \phi_{p,\alpha} C_p^{(V)} + \sum_{\beta=1}^N \phi_{n,\beta}^\dagger \phi_{n,\beta} \right\}. \quad (3.14)$$

Um nun ein effektives, paritätsverletzendes Potential für die Elektronen des Atoms herzuleiten, nähert man die Elektronspinoren

$$\psi_e = \begin{pmatrix} \phi_e \\ \chi_e \end{pmatrix}, \quad \text{mit} \quad \chi_e \simeq \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2m_e} \phi_e, \quad (3.15)$$

---

<sup>3</sup>Der axiale Anteil enthält im wesentlichen den Gesamtspin des Kerns, der nicht mit der Größe des Kerns zunimmt.

und berücksichtig, dass die Kerndichte  $\rho_{p,n}$  aus Sicht der Elektronen als Deltafunktion dargestellt werden kann. Damit schreibt sich das Potential als

$$V_{PV} = \frac{G}{4\sqrt{2}m_e} \left\{ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \delta^3(r) + \delta^3(r) \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \right\} \left( Z(1 - 4 \sin^2 \vartheta_W) - N \right). \quad (3.16)$$

Zur Berechnung der, durch die schwachen Ströme induzierten Energie, benötigt man die Elektronenwellenfunktionen am Ort des Kerns. Die von Bouchiat [Bou74b] durchgeführte Rechnung ergibt ein Abhängigkeit von der Kernladungszahl  $Z$  in der dritten Potenz, d.h. der Effekt steigt rasch mit zunehmender Größe des Atoms. Der experimentelle Nachweis der, durch die neutralen Ströme verursachten optischen Aktivität gelang schließlich an Wismuth [Hol81], Thallium [Buc81] und Cäsium [Bou82].

## 3.2 Neutrale Ströme in der Molekülphysik

Schon bald nach der Entdeckung der, von der schwachen Wechselwirkung verursachten, optischen Aktivität in Atomen wurde die Vermutung geäußert, dass die schwachen neutralen Ströme auch für die Existenz und Stabilität der optischen Isomere von Bedeutung sein könnte [Zel77, Har78, Rei79]. Will man den zusätzlichen Effekt des paritätsverletzenden Potentials (3.16) abschätzen, so muss über alle Kerne des Moleküls summiert werden. Ausserdem ist zu beachten, dass in einer nichtrelativistischen Behandlung die Molekülorbitale stets als reellwertige Funktionen dargestellt werden, der Koordinatenanteil des Potentials aber ein rein imaginärer Operator ist und damit der Erwartungswert gleich Null sein muss. Aus diesem Grund muss die Spin-Bahn-Kopplung in die Berechnungen einbezogen werden und es ergibt sich eine Energieverschiebung von

$$\Delta E_{PV} = \sum_n \frac{\langle 0|V_{PV}|n\rangle \langle n|V_{SO}|0\rangle}{E_0 - E_n}, \quad (3.17)$$

mit dem Spin-Bahn-Term  $V_{SO}$ . Berücksichtigt man, dass der Spin-Bahn-Term eine Abhängigkeit proportional zu  $\alpha^2 Z^2$  mit der Feinstrukturkonstante  $\alpha$  liefert, so hat man insgesamt

$$\Delta E_{PV} \simeq 2.3 \cdot 10^{-19} Z^5 \text{ eV}. \quad (3.18)$$

Aminosäure	Strukturformel	$E_{PV}$ [eV]
Glycin	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	$-3.11 \cdot 10^{-19}$
L-Alanin	CH <sub>3</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	$-4.88 \cdot 10^{-19}$
L-Valin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	$-6.24 \cdot 10^{-19}$
L-Serin	HO-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	$-2.29 \cdot 10^{-19}$
L-Asparaginsäure	HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	$-3.98 \cdot 10^{-19}$

**Tabelle 3.1:** Die Energieverschiebung  $E_{PV}$  durch die paritätsverletzenden neutralen Ströme für einige wichtige Aminosäuren nach [Tra85].

Erste Berechnungen ergaben für die Energiedifferenz  $\Delta E_{PV}$  Werte von einigen  $10^{-19}$  bis  $10^{-21}$  eV [Heg80]. In der Folgezeit wurden eine Reihe von numerischen Berechnungen durchgeführt, die die Energieaufspaltung für einige wichtige chirale Moleküle in der Größenordnung von  $10^{-19}$  eV festsetzen (siehe Tabelle 3.1) [Mas84, Tra85].

Mit neueren numerischen Methoden konnte bei einigen Moleküle zwar eine Energiedifferenz errechnet werden, die um einen Faktor 10 größer als bei früheren Verfahren lag, bei der Aminosäure Alanin stimmten die Ergebnisse aber relativ gut mit dem Ergebnis aus Tabelle 3.1 überein [Bak98].

### 3.3 Beschreibung als 2-Niveau-System

Im einfachsten Fall kann man die Auswirkung der schwachen Wechselwirkung auf ein (eventuell chirales) Molekül im Rahmen eines 2-Niveau-Systems beschreiben.

Eine Reduktion des Molekülhamiltonians (2.1) auf die niedrigsten beiden Niveaus führt zunächst auf

$$\hat{\mathcal{H}}_M^0 = -\epsilon \sigma_3 \quad \text{mit} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

wobei  $|\uparrow\rangle$  dem symmetrischen Grundzustand und  $|\downarrow\rangle$  dem antisymmetrischen, ersten angeregten Zustand entspricht.

Der Einfluss der schwachen Wechselwirkung äußert sich nun in einem zweiten Term, dessen Offdiagonalelemente dem Matrixelement (3.17) entsprechen.



Der Gesamthamiltonian lautet nun mit der Abkürzung  $\Delta := \Delta E_{PV}$

$$\hat{\mathcal{H}}_M = \hat{\mathcal{H}}_M^0 + \hat{\mathcal{H}}_{PV} = -\epsilon \sigma_3 + \Delta \sigma_1 = \begin{pmatrix} -\epsilon & \Delta \\ \Delta & \epsilon \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

Die Energieeigenwerte dieses Hamiltonians sind

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2} \quad (3.21)$$

und die zugehörigen Eigenzustände sind durch

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \sin \frac{\theta}{2} |\uparrow\rangle - \cos \frac{\theta}{2} |\downarrow\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} |\uparrow\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |\downarrow\rangle \end{aligned}, \quad \text{mit } \tan \theta = -\frac{\Delta}{\epsilon} \quad (3.22)$$

gegeben. Im Fall  $\epsilon \gg \Delta$  ergibt sich für den alten Grundzustand

$$|\psi_-\rangle \simeq |\uparrow\rangle, \quad (3.23)$$

während für  $\epsilon \ll \Delta$  die neuen Eigenzustände

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &\simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle \} \\ |\psi_-\rangle &\simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle \} \end{aligned} \quad (3.24)$$

lauten. Dies sind offensichtlich genau die chiralen Zustände (2.5), die aber in diesem Fall nicht energetisch entartet sind. Vielmehr ist die Energiedifferenz  $\delta E \simeq \Delta$ .

### 3.4 Zusammenfassung und Kritik

Durch die Einbeziehung des Einflusses der schwachen Wechselwirkung wird das Paradoxon der optischen Isomere auf elegante Weise gelöst. Geht man davon aus, dass die Tunnelbarriere genügend hoch ist, so erscheinen chirale Zustände als Eigenzustände des resultierenden Hamiltonoperators. Mittels Hartree-Fock-Verfahren lassen sich die Wellenfunktionen des symmetrischen Hamiltonians berechnen und das Matrixelement der schwachen Wechselwirkung störungstheoretisch auswerten. Verlässliche Werte für die Höhe  $V_0$  der Potentialbarriere vorausgesetzt, ließe sich damit auch das unterschiedliche Verhalten von NHDT und Alanin erklären<sup>4</sup>. Darüber hinaus bietet dieses Modell auch die Möglichkeit, die Prädominanz von linksdrehenden Aminosäuren und rechtsdrehenden Zuckern in biologisch erzeugten Substanzen auf die schwache Wechselwirkung zurückzuführen [Heg90]. Mit Hilfe einfacher kinetischer Modelle lässt sich zeigen, dass auch minimal unterschiedliche Erzeugungsraten für die links- und rechtshändige Konfiguration einer chiralen Substanz in autokatalytischen Prozessen zu einer makroskopischen Dominanz einer der beiden Enantiomere führen können [Kon83, Jan91, Zan99].

Prinzipiell ungelöst bleibt auch in diesem Ansatz das offensichtliche Fehlen von kohärenten Superpositionen chiraler Zustände. Diese sind zwar im Rahmen dieses Modells nicht mehr zeitlich stabil, die Existenz solcher Überlagerungen ist jedoch Voraussetzung einiger vorgeschlagener Experimente zur Bestätigung dieser Hypothese [Har78, Qua86, Qua89]. Insgesamt ist es bis heute nicht gelungen, die vorhergesagte Energiedifferenz zwischen links- und rechtshändigen Molekülen experimentell nachzuweisen [Dau99].

---

<sup>4</sup>Freilich ist gerade die Abschätzung der Höhe der Tunnelbarriere ein Problem, wie die beträchtliche Diskrepanz zwischen theoretisch errechneten und tatsächlich gemessenen Schwebungsperioden zwischen links- und rechtshändiger Konfiguration zeigt [Jan91].

# Kapitel 4

## Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld

Einen ganz anderen Weg, das Phänomen der Stabilität chiraler Moleküle aus einer fundamentalen Wechselwirkung heraus zu erklären, schlug Pfeifer [Pfe80] vor. Ausgangspunkt ist wiederum die Annahme, dass die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand des reinen Molekülhamiltonians so gering ist, dass andere, in der Atom- und Molekülphysik sonst zu vernachlässigende Effekte eine große Rolle spielen können. Anders als bei der Einbeziehung der schwachen Wechselwirkung, wählt Pfeifer jedoch einen paritätsinvarianten Hamiltonian, der außer den Coulombpotentialen, noch die transversalen Feldmoden des elektromagnetischen Feldes enthält. Ist die Ankopplung ans Strahlungsfeld genügend stark, so findet eine spontane Symmetriebrechung statt, wobei der neue Grundzustand zweifach entartet ist und die zugehörigen Eigenzustände durch eine Superauswahlregel getrennt sind. Damit ist das Superpositionsprinzip aufgehoben. Im zugehörigen Formalismus der algebraischen Quantenmechanik wird Chiralität von Molekülen zu einer klassischen Observablen.

### 4.1 Klassische Observable

Der Zustand eines Systems mit endlich vielen Freiheitsgraden wird quantenmechanisch durch einen Vektor in einem separablen Hilbertraum beschrieben. In diesem Formalismus gilt das Superpositionsprinzip uneingeschränkt. Für ein System mit unendlich vielen Freiheitsgraden reicht der Hilbertraumformalismus jedoch nicht mehr aus. Die irreduziblen Darstellungen der Algebra der kanonischen Vertauschungsrelationen sind nicht mehr automatisch unitär äquivalent, vielmehr gibt es unendlich

viele physikalisch inäquivalente Darstellungen, was zur Folge hat, dass viele Eigenschaften des Systems von der gewählten Darstellung abhängen. Insbesondere ist das Auftreten von neuen, nichttrivialen klassischen Observablen eng mit der Wahl der Darstellung verknüpft.

Als klassische Observable  $\hat{\Xi}$  bezeichnet man eine Observable, die mit allen anderen Operatoren  $\hat{O}$  aus der von Neumann-Algebra  $\mathcal{M}$  des Systems<sup>1</sup> vertauscht

$$[\hat{\Xi}, \hat{O}] = 0 \quad \text{für alle } \hat{O} \in \mathcal{M}. \quad (4.1)$$

Hat man zwei Eigenvektoren der klassischen Observable zu den Eigenwerten  $\pm 1$ ,

$$\begin{aligned} \hat{\Xi} |\xi_+\rangle &= +1 |\xi_+\rangle \\ \hat{\Xi} |\xi_-\rangle &= -1 |\xi_-\rangle, \end{aligned} \quad (4.2)$$

so lässt sich leicht zeigen, dass das Übergangsmatrixelement zwischen den beiden Zuständen für alle anderen Observablen der Algebra verschwindet,

$$\begin{aligned} \langle \xi_+ | \hat{O} | \xi_- \rangle &= \langle \xi_+ | \hat{\Xi} \hat{O} | \xi_- \rangle = \langle \xi_+ | \hat{O} \hat{\Xi} | \xi_- \rangle = -\langle \xi_+ | \hat{O} | \xi_- \rangle \\ &\Rightarrow \langle \xi_+ | \hat{O} | \xi_- \rangle = 0. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Bildet man formal die Linearkombination

$$|\psi\rangle = \sum_{s=\pm 1} c_s |\xi_s\rangle, \quad (4.4)$$

so sieht man sofort, dass es sich nicht um eine kohärente Superposition handeln kann, denn der Erwartungswert jeder Observablen entspricht dem eines statistischen Gemischs,

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = |c_+|^2 \langle \xi_+ | \hat{O} | \xi_+ \rangle + |c_-|^2 \langle \xi_- | \hat{O} | \xi_- \rangle. \quad (4.5)$$

---

<sup>1</sup>In einer Darstellung  $(\pi, \mathcal{H})$  der Observablenalgebra  $\mathcal{A}$  erweitert man die dargestellte Algebra  $\pi(\mathcal{A})$  zum Bikommutanten  $\mathcal{M} := \pi(\mathcal{A})''$ . Dieser heißt von Neumann-Algebra. Der Kommutant  $M'$  einer Teilmenge  $M \subset B(\mathcal{H})$  ist dabei als  $M' = \{a \in B(\mathcal{H}) : [a, b] = 0 \quad \forall b \in M\}$  definiert. Die klassischen Observablen bilden das Zentrum  $\mathcal{Z}(\mathcal{M}) = \mathcal{M} \cap \mathcal{M}'$  der von Neumann-Algebra (siehe z.B. [Bra79]).

In diesem Sinne spricht man auch von einer Superauswahlregel. Die beiden Zustände (4.2) liegen in verschiedenen Superselectionsektoren. Pfeifer [Pfe80] konnte in seiner Dissertation zeigen, dass sich die Chiralität von Molekülen unter bestimmten Umständen als klassische Variable beschreiben lässt. Voraussetzung dafür ist eine genügend starke Ankopplung des Moleküls an die transversalen Feldmoden des elektromagnetischen Feldes.

## 4.2 Nichtrelativistische QED

Pfeifer [Pfe80] wählt zunächst den vollen nichtrelativistischen Hamiltonian für ein System mit  $N$  geladenen Teilchen, die mit dem elektromagnetischen Feld wechselwirken. Dabei sollen keine äußeren Felder betrachtet werden.

In der Atom- und Molekülphysik zerlegt man üblicherweise die Felder in longitudinale und transversale Anteile und eicht die Potentiale so, dass die Divergenz der Vektorpotentials verschwindet:  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  (Coulomb-Eichung). Statt direkt mit dem Feldkontinuum zu rechnen, quantisiert man das elektromagnetische Feld zunächst in einem Kasten des Volumens  $V = L^3$  und wählt dabei periodische Randbedingungen (siehe z.B. [Coh89]). Zum Schluss berechnet man die relevanten Größen im Limes  $V \rightarrow \infty$ . Vernachlässigt man noch den Term, der das Vektorpotential quadratisch enthält und wählt man einen geeigneten Energienullpunkt für das elektromagnetische Feld, so erhält man schließlich einen Hamiltonoperator, der aus drei Termen besteht, wovon die ersten beiden das freie Molekül, bzw. das freie Feld beschreiben und der dritte Term die Wechselwirkung der geladenen Teilchen mit den transversalen Moden des elektromagnetischen Feldes enthält.

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} = & \underbrace{\sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}_\alpha^2}{2m_\alpha} + \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \alpha < \beta}}^N \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|}}_{\hat{\mathcal{H}}_M^0} + \underbrace{\sum_{\substack{\vec{n} \in {}^3\setminus\{\vec{0}\} \\ \sigma=1,2}} \hbar\omega_{\vec{n}} \hat{\mathbf{a}}_{\vec{n},\sigma}^+ \hat{\mathbf{a}}_{\vec{n},\sigma}}}_{\hat{\mathcal{H}}_F} \\
& - \underbrace{\sum_{\substack{\vec{n} \in {}^3\setminus\{\vec{0}\} \\ \sigma=1,2}} \sum_{\alpha=1}^N \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_{\vec{n}}L^3}} \left\{ \hat{\mathbf{a}}_{\vec{n},\sigma} e^{i\vec{k}_{\vec{n}}\vec{r}_\alpha} + \hat{\mathbf{a}}_{\vec{n},\sigma}^+ e^{-i\vec{k}_{\vec{n}}\vec{r}_\alpha} \right\} \vec{\epsilon}_{\vec{n},\sigma} \cdot \vec{p}_\alpha}_{\hat{\mathcal{H}}_W} \quad (4.6)
\end{aligned}$$

Die Wellenzahlvektoren sind durch  $\vec{k}_{\vec{n}} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}$  gegeben, wobei zu jedem Wellenzahlvektor zwei Polarisationsvektoren  $\vec{e}_{\vec{n},\sigma}$ ,  $\sigma = 1, 2$  gehören. Die Frequenzen der Feldmoden sind  $\omega_{\vec{n}} = c |\vec{k}_{\vec{n}}|$  und die Operatoren  $\hat{\mathbf{a}}_{\vec{n},\sigma}^+$  und  $\hat{\mathbf{a}}_{\vec{n},\sigma}$  beschreiben die Erzeugung bzw. Vernichtung eines Photons der entsprechenden Wellenlänge und Polarisationsrichtung. Sie gehorchen der Vertauschungsrelation

$$[\hat{\mathbf{a}}_{\vec{n},\sigma}, \hat{\mathbf{a}}_{\vec{n}',\sigma'}^+] = \delta_{\vec{n},\vec{n}'} \delta_{\sigma,\sigma'} . \quad (4.7)$$

Im weiteren sollen die Feldmoden mit einem einfachen Index  $n$  abgekürzt werden.

### 4.3 2-Niveau-Reduktion

Wie im 2. Kapitel soll auch hier angenommen werden, dass die energetisch niedrigsten Niveaus des Molekülhamiltonians (2.1) weit vom Rest des Spektrums entfernt sind, was eine Reduktion der Betrachtung auf diese beiden Niveaus rechtfertigt. Der Grundzustand  $\psi_1$  sei wiederum symmetrisch und der erste angeregte Zustand  $\psi_2$  antisymmetrisch unter Rauminversion  $\hat{\mathcal{P}}$ . Weiter sollen zunächst der Einfachheit halber reelle Wellenfunktionen betrachtet werden.

Der Molekülhamiltonian ist wiederum (siehe Abschnitt 3.3) einfach

$$\hat{\mathcal{H}}_M^0 = -\epsilon \sigma_3 \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} , \quad (4.8)$$

wenn man den Energienullpunkt in die Mitte zwischen die beiden niedrigsten Niveaus legt. Der zweite Teil des Gesamthamiltonians, der die freie Entwicklung des Feldes beschreibt bleibt von der 2-Niveau-Reduktion unberührt.

Um die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen besser ausnutzen zu können, wird der Wechselwirkungsterm  $\hat{\mathcal{H}}_W$  zunächst noch etwas umgeformt

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_W &= - \sum_n \sum_{\alpha=1}^N \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_n L^3}} (\hat{\mathbf{a}}_n e^{i\vec{k}_n \vec{r}_\alpha} + \hat{\mathbf{a}}_n^+ e^{-i\vec{k}_n \vec{r}_\alpha}) \vec{\epsilon}_n \cdot \vec{p}_\alpha \\ &= - \sum_n \sum_{\alpha=1}^N \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_n L^3}} \\ &\quad \times \left\{ \cos(\vec{k}_n \vec{r}_\alpha) (\hat{\mathbf{a}}_n + \hat{\mathbf{a}}_n^+) + \sin(\vec{k}_n \vec{r}_\alpha) i (\hat{\mathbf{a}}_n - \hat{\mathbf{a}}_n^+) \right\} \vec{\epsilon}_n \cdot (-i\hbar \vec{\nabla}_\alpha) . \end{aligned} \quad (4.9)$$

Verwendet man nun, dass die Wellenfunktionen reell sind und der Wechselwirkungs-Operator rein imaginär, so folgt, dass die Diagonalelemente verschwinden und sich die beiden übrigen Matrixelemente lediglich durch das Vorzeichen unterscheiden. Zudem verschwindet der Term  $\langle \psi_1 | \sin(\vec{k}_n \vec{r}_\alpha) \vec{\epsilon}_n \cdot \vec{p}_\alpha | \psi_2 \rangle$  aufgrund der Symmetrie der Wellenfunktionen, so dass man schließlich als Wechselwirkungsterm

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_W &= -\sigma_2 \otimes \sum_n \sum_{\alpha=1}^N \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar^3}{2\epsilon_0 \omega_n L^3}} \langle \psi_1 | \cos(\vec{k}_n \vec{r}_\alpha) \vec{\epsilon}_n \cdot \vec{\nabla}_\alpha | \psi_2 \rangle (\hat{\mathbf{a}}_n + \hat{\mathbf{a}}_n^+) \\ &= -\sigma_2 \otimes \sum_n \lambda_n (\hat{\mathbf{a}}_n + \hat{\mathbf{a}}_n^+) \end{aligned} \quad (4.10)$$

erhält. Die Kopplungskonstanten sind dabei als

$$\lambda_n = \sum_{\alpha=1}^N \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar^3}{2\epsilon_0 \omega_n L^3}} \langle \psi_1 | \cos(\vec{k}_n \vec{r}_\alpha) \vec{\epsilon}_n \cdot \vec{\nabla}_\alpha | \psi_2 \rangle \quad (4.11)$$

definiert.

Insgesamt ergibt sich folgender Hamiltonoperator, der in der Literatur unter dem Namen *Spin-Boson-Hamiltonian* bekannt ist

$$\hat{\mathcal{H}} = -\epsilon \sigma_3 \otimes \mathbb{1} + \sum_n \hbar \omega_n \hat{\mathbf{a}}_n^+ \hat{\mathbf{a}}_n - \sigma_2 \otimes \sum_n \lambda_n (\hat{\mathbf{a}}_n + \hat{\mathbf{a}}_n^+) . \quad (4.12)$$

Dieser stellt ein Standardbeispiel für ein System dar, das in Wechselwirkung mit seiner Umgebung steht.

Für die nachfolgenden Betrachtungen ist es noch sinnvoll, zwei weitere Konstanten zu definieren. Die Gesamtkopplung an das Strahlungsfeld ist durch

$$\Lambda := \sum_n \frac{\lambda_n^2}{\hbar \omega_n} \quad (4.13)$$

gegeben, wobei für ein bestimmtes System zu zeigen ist, dass diese unendliche Summe (bzw. für ein Kontinuum von Feldmoden das entsprechende Integral) auch tatsächlich existiert. Die Konstante

$$\Gamma := \sum_n \frac{\lambda_n^2}{\hbar^2 \omega_n^2} \quad (4.14)$$

wird dagegen für die betrachteten Modellsysteme divergieren, was als Bedingung für das Auftreten der Superauswahlregel auch gefordert wird (siehe Abschnitt 4.5).

## 4.4 Variationsrechnung

Der Hamiltonian (4.12) dient als Ausgangspunkt für eine Variationsrechnung. Als Ansatz für die Wellenfunktionen wurde von Pfeifer ein Produkt aus Molekülwellenfunktion und kohärenten Zuständen des elektromagnetischen Feldes gewählt:

$$|\Psi\rangle = |\chi\rangle \otimes |\Phi\rangle \quad (4.15)$$

$$\text{mit } |\chi\rangle \in \mathcal{H} \quad \text{und} \quad |\Phi\rangle = \prod_n \hat{\mathcal{W}}(z_n) |\Phi_0\rangle$$

wobei  $\hat{\mathcal{W}}(z_n) = \exp(z_n \hat{\mathbf{a}}_n^+ - z_n^* \hat{\mathbf{a}}_n)$  mit  $z_n \in \mathbb{C}$  Weyl-Operatoren sind.

Abhängig von der effektiven Gesamtkopplung  $\Lambda$  des Moleküls an das Strahlungsfeld erhält Pfeifer folgendes Ergebnis:

Für  $\epsilon \geq 2\Lambda$  befindet sich das Molekül im Grundzustand  $|\uparrow\rangle$  des reinen Molekülhamiltonians und das Feld im Vakuumzustand  $|\Phi_0\rangle$ . Die Gesamtenergie ist daher  $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_\Psi = -\epsilon$ .

Erreicht die Kopplung ans Strahlungsfeld jedoch eine kritische Stärke, ist die Situation grundsätzlich verschieden. In diesem Fall ( $\epsilon < 2\Lambda$ ) ist der Grundzustand des Systems entartet und hat die Energie

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_\Psi = - \left\{ 1 + \frac{\epsilon^2}{4\Lambda^2} \right\} \Lambda. \quad (4.16)$$



Die beiden zu dieser Energie gehörenden Zustände lauten:

$$|\psi_{\pm}\rangle = |\chi_{\pm}\rangle \otimes |\Phi_{\pm}\rangle \quad (4.17)$$

mit den Molekülwellenfunktionen

$$|\chi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{1 + \frac{\epsilon}{2\Lambda}} |\uparrow\rangle \pm i \sqrt{1 - \frac{\epsilon}{2\Lambda}} |\downarrow\rangle \right\} \quad (4.18)$$

und den zugehörigen Feldzuständen

$$|\Phi_{\pm}\rangle = \prod_n \hat{\mathcal{W}}(\pm z_n) |\Phi_0\rangle \quad \text{mit} \quad z_n = \frac{\lambda_n}{\omega_n} \sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{4\Lambda^2}}. \quad (4.19)$$

Für diese Zustände gilt, wie man leicht sieht,

$$\hat{\mathcal{P}} |\psi_{+}\rangle = |\psi_{-}\rangle \quad \text{und} \quad \hat{\mathcal{P}} |\psi_{-}\rangle = |\psi_{+}\rangle, \quad (4.20)$$

d.h. sie sind chiral.

Pfeifer weist in diesem Zusammenhang auf die starke Ähnlichkeit mit einem thermodynamischen Phasenübergang zweiter Ordnung hin, wobei die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Entsprechungen gelten.

Diese Analogie kann allerdings nicht mehr aufrecht erhalten werden, wenn es darum geht, den Kontrollparameter  $\epsilon$  systematisch zu variieren. Die Energieaufspaltung  $\epsilon$  und die Gesamtkopplung  $\Lambda$  sind nicht unabhängig voneinander, sondern für ein bestimmtes Molekül eindeutig festgelegt. Trotzdem kann man, beispielweise durch gezielte Substitution der Konstituenten des Moleküls durch verschiedene Isotope, die Parameter des Systems zumindest diskontinuierlich über weite Bereiche verändern. Im weiteren soll daher für den Übergang vom symmetrischen Grundzustand zu chiralen Grundzuständen mit polarisiertem Vakuum der Begriff des *Pfeiferschen Phasenübergangs* verwendet werden.

Thermodynamischer senübergang	Pha-	Molekularer “Phasenübergang”
Freie Energie		Grundzustandsenergie
Temperatur		Energieaufspaltung $\epsilon$ zwischen den beiden niedrigsten Niveaus des Molekülhamiltonians $\hat{\mathcal{H}}_M^0$
Kritische Temperatur		Gesamtkopplung $2\Lambda$
Makroskopische Observable, die das Kondensat charakterisiert (z.B. Magnetisierung)		Chiralität

**Tabelle 4.1:** Entsprechungen zwischen den thermodynamischen Größen, die einen Phasenübergang zweiter Ordnung charakterisieren und den Parametern des Pfeifer-schen Modells.

## 4.5 Superauswahlregel

Um nun zu zeigen, dass die chiralen Zustände (4.17) tatsächlich in verschiedenen Superselectionsektoren liegen, muss zuerst der Zustandsraum, d.h. das unendliche Tensorprodukt von Hilberträumen  $\cdot^2 \otimes_{n=1}^{\infty} \hat{\mathcal{H}}_n$  in geeignete Äquivalenzklassen unterteilt und eine von Neumann-Algebra von quasi-lokalen Operatoren auf diesem Tensorprodukt definiert werden. Sodann kann näher untersucht werden, unter welchen Umständen die Zustände (4.17) äquivalent sind, oder sich in verschiedenen Sektoren des Zustandsraumes befinden.

In einer etwas vereinfachten Betrachtung kann man aber leicht zeigen, dass sich eine formale Linearkombination

$$|\Psi\rangle = c_+ |\psi_+\rangle + c_- |\psi_-\rangle \quad \text{mit } c_{\pm} \in \cdot^2 \quad (4.21)$$

tatsächlich wie ein statistisches Gemisch verhält. Wählt man als Operator aus der von Neumann-Algebra  $\mathcal{M}$  als

$$\hat{O} = \hat{A} \otimes (\hat{\mathbf{a}}_k^+)^n (\hat{\mathbf{a}}_k^-)^m, \quad (4.22)$$

wobei  $\hat{A}$  ein beliebiger linearer Operator auf  $\cdot^2$  ist, so sieht man, dass der Erwartungswert

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = |c_+|^2 \langle \psi_+ | \hat{O} | \psi_+ \rangle + |c_-|^2 \langle \psi_- | \hat{O} | \psi_- \rangle +$$

$$\begin{aligned}
& + \left\{ (-1)^n c_+^* c_- \langle \chi_+ | \hat{A} | \chi_- \rangle + (-1)^m c_-^* c_+ \langle \chi_- | \hat{A} | \chi_+ \rangle \right\} \\
& \times \left\{ \frac{\lambda_k}{\omega_k} \sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{4\Lambda^2}} \right\}^{n+m} \exp \left\{ -2 \left( 1 - \frac{\epsilon^2}{4\Lambda^2} \right) \Gamma \right\} \quad (4.23)
\end{aligned}$$

mit  $\Gamma$  aus (4.14) genau dann eine konvexe Summe ist, wenn  $\Gamma$  divergiert. Dies ist natürlich nur im Limes  $L \rightarrow \infty$  bei  $k = 0$  möglich.

## 4.6 Zusammenfassung und Kritik

Pfeifers Auflösung des Paradoxons der optischen Isomere ist insofern von besonderem Interesse, als sie aus einem fundamental quantenmechanischen Ansatz heraus sowohl das substantiell unterschiedliche Verhalten von NHDT und Alanin zu erklären vermag, als auch das Fehlen von kohärenten Superpositionen von chiralen Zuständen plausibel macht. Leider gelang Pfeifer kein rigoroser Beweis, dass es sich bei den, durch die Variationsrechnung gewonnen chiralen Zuständen tatsächlich um Grundzustände des Systems handelt. Daher wurde im Rahmen der algebraischen Quantenmechanik nach einem symmetriebrochenen Grundzustand als Limes von  $\beta$ -KMS-Zuständen<sup>2</sup> gesucht, was zunächst ohne Erfolg blieb [Fan88a, Fan88b]. Später jedoch konnte Spohn [Spo85, Spo89] nachweisen, dass man abhängig von der Gesamtkopplung  $\Lambda$  tatsächlich Grundzustände gebrochener Symmetrie findet, wenn man zunächst, analog zum Ferromagnetismus, einer leichten Symmetriebrechung “von Hand” einführt und diese hinterher wieder gegen Null streben lässt. Zwar wird die Verwendung von reinen Produktzuständen in Pfeifers Variationsrechnung auch von Amann [Ama88] kritisiert, da diese nicht invariant unter dem, durch den Spin-Boson-Hamiltonian generierten Zeitentwicklungsautomorphismus sind, doch stimmt das qualitative Verhalten des Systems in Pfeifers Behandlung sehr gut mit den auch von Spohn gefundenen Resultaten überein, so dass eine Betrachtung der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Modellsysteme auf Basis einer Variationsrechnung mit Produktzuständen als angemessen erscheint. Auch der von Quack [Qua89] erhobene Einwand, dass aus prinzipiellen Symmetrieüberlegungen die Pfeifersche Lösung nicht wünschenswert ist, dürfte aufgrund der Tatsache, dass das Phänomen der spontanen Symmetriebrechung auch in anderen Gebieten der Physik durchaus üblich ist, nicht ins Gewicht fallen. Weitaus schwieriger ist jedoch die Frage nach der thermodynamischen Stabilität der Superselectionrule bei endlichen Temperaturen zu beantworten,

---

<sup>2</sup>Diese Zustände können als Verallgemeinerung der Gibbsschen Gleichgewichtszustände betrachtet werden und wurden durch Kubo, Martin und Schwinger eingeführt. Grundzustände sind im Kontext der algebraischen Quantenmechanik ( $\beta = \infty$ )-KMS-Zustände mit der inversen Temperatur  $\beta$  (siehe z.B. [Bra81]).

da in diesem Fall das Spohnsche Argument nicht mehr schlüssig ist. Ausserdem wird aus (4.23) und (4.14) deutlich, dass gerade die langwelligen Feldmoden entscheidend das Verhalten des Systems bestimmen. Daraus stellt sich aber auch die Frage welchen Einfluss der mittlere Abstand der Moleküle in einem Ensemble auf die Existenz einer Superauswahlregel hat [Pfe83, Wie95]. Weiterhin ist noch unklar, ob die Pfeifersche Bedingung für die Existenz chiraler Grundzustände überhaupt von real existierenden Molekülen erfüllt wird. Eine Abschätzung der Kopplung  $\Lambda$  ist extrem schwierig, da hierfür eine genaue Kenntnis der Born-Oppenheimer-Hyperfläche nötig wäre, die aber gerade für größere Moleküle auch nicht annähernd berechnet werden kann.

# Kapitel 5

## Elektroschwache Wechselwirkung

Die in den letzten beiden Kapiteln besprochenen Ansätze zur Lösung des Paradoxons der optischen Isomere konzentrieren sich jeweils auf sehr unterschiedliche Fragestellungen. Im Fall der schwachen Wechselwirkung wird das Molekül, wie auch in der Schrödingerschen Quantenmechanik üblich, als isoliertes Objekt mit endlich vielen Freiheitsgraden betrachtet. Die “de facto”-Aufhebung der Inversionssymmetrie bei einer großen Anzahl von Molekülen wird durch eine Symmetriebrechung “de lege” der zugrundeliegenden Naturgesetze verursacht. Das Superpositionsprinzip bleibt jedoch weiterhin uneingeschränkt gültig. Es sollte also prinzipiell auch möglich sein, kohärente Überlagerungen von chiralen Zuständen zu erzeugen, die dann allerdings keine Eigenzustände des Hamiltonoperators sind. Aufgrund der errechneten Energieaufspaltung zwischen links- und rechtshändiger Konfiguration bei einigen chiralen Substanzen sollte die mittlere Lebensdauer solcher Superpositionen im Bereich von Stunden liegen.

Der von Pfeifer gewählte Ansatz konzentriert sich hingegen gerade auf das (experimentelle) Fehlen solcher Überlagerungen<sup>1</sup>. Unter bestimmten Umständen kann das Molekül nicht mehr als isoliertes Objekt behandelt werden. Vielmehr muss der Einfluss seiner Umgebung (mit unendlich vielen Freiheitsgraden) mit berücksichtigt werden. Diese Ankopplung ans Environment kann in gewissen Situationen zu untrennbar miteinander verschränkten Zuständen von Molekül und Umgebung führen, die dann nicht mehr die Symmetrie des zugrundeliegenden Hamiltonians besitzen (spontane Symmetriebrechung) und in verschiedenen Superselection-Sektoren eines nicht separablen Hilbertraumes liegen.

---

<sup>1</sup>Quack weist darauf hin, dass die Nichtexistenz dieser Superpositionen vom experimentellen Standpunkt aus keineswegs gesichert ist: “Soweit bekannt, wurden bisher keinerlei experimentelle Beweise für das Fehlen von Zuständen wohldefinierter Parität erbracht. Allerdings gibt es auch keine Beweise für ihre Existenz, da bisher keine ersthaften Versuche unternommen wurden.” [Qua89]

Beide Theorien haben den Vorteil, dass sie nicht auf ad-hoc-Annahmen zurückgreifen müssen, sondern das Problem aus fundamentalen Wechselwirkungen heraus zu lösen vermögen. Allerdings haftet ihnen auch beiden der Nachteil an, dass sie bisher noch nicht experimentell verifiziert werden konnten.

Beide Lösungsmöglichkeiten werden letztlich aus der Lagrangedichte der elektroschwachen Wechselwirkung abgeleitet. Welcher Effekt die Existenz stabiler chiraler Konfigurationen besser zu erklären vermag, wird im Folgenden anhand einfacher Modelle, die beiden Ansätzen gerecht werden, abgeschätzt.

## 5.1 Spin-Boson-Hamiltonian mit Asymmetrieterm

Eine naheliegende Möglichkeit, beide Modelle zu vereinen, besteht darin, dem Spin-Boson-Hamiltonian (4.12) einen Asymmetrieterm  $\hat{\mathcal{H}}_{PV}$  gemäß (3.20) hinzuzufügen, der den Einfluss der schwachen Wechselwirkung beschreibt:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\epsilon \sigma_3 + \sum_n \hbar \omega_n \hat{\mathbf{a}}_n^+ \hat{\mathbf{a}}_n - \sigma_2 \otimes \sum_n \lambda_n (\hat{\mathbf{a}}_n + \hat{\mathbf{a}}_n^+) + \Delta \sigma_1 . \quad (5.1)$$

Mit diesem Modellhamiltonian soll nun eine Variationsrechnung, wie im Abschnitt 4.4 durchgeführt werden. Es wird wiederum ein Produktansatz gewählt,

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= |\chi\rangle \otimes |\Phi\rangle \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\frac{\alpha}{2}) \\ e^{i\varphi} \sin(\frac{\alpha}{2}) \end{pmatrix} \otimes \prod_n \hat{\mathcal{W}}(z_n) |\Phi_0\rangle , \quad \alpha, \varphi \in \mathbb{R} , z_n \in \mathbb{C} , \end{aligned} \quad (5.2)$$

wobei  $|\Phi_0\rangle$  der Vakuumzustand des elektromagnetischen Feldes ist und  $\hat{\mathcal{W}}(z_n)$  die in (4.15) definierten Weyloperatoren sind. Der Erwartungswert des Hamiltonoperators in diesem Zustand ergibt sich zu

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_\Psi = -\epsilon \cos \alpha + \sum_n \hbar \omega_n |z_n|^2 - \sin \alpha \sin \varphi \sum_n 2\lambda_n \Re(z_n) + \Delta \sin \alpha \cos \varphi . \quad (5.3)$$

Die Variation nach Real- und Imaginärteil von  $z_n$  führt auf

$$\Re(z_n) = \frac{\lambda_n}{\hbar \omega_n} \sin \alpha \sin \varphi \quad \text{und} \quad \Im(z_n) = 0. \quad (5.4)$$

Variiert man nach  $\alpha$  und  $\varphi$  und setzt (5.4) in die resultierenden Gleichungen ein, so erhält man folgendes Gleichungssystem für die noch verbleibenden Parameter:

$$\epsilon \sin \alpha - \cos \alpha \sin \alpha \sin^2 \varphi \, 2\Lambda + \Delta \cos \alpha \cos \varphi = 0 \quad (5.5)$$

$$\sin \alpha \sin \varphi (2\Lambda \cos \varphi \sin \alpha + \Delta) = 0. \quad (5.6)$$

Abhängig von den Parametern des Systems gibt es drei Lösungen für den Grundzustand.

1. Aus  $\sin \alpha = 0$  folgt  $\alpha = n\pi$  mit  $n \in \mathbb{Z}$ . Für geradzahlige  $n$  ist der Energieerwartungswert

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_{\Psi} = -\epsilon, \quad (5.7)$$

der zugehörige Grundzustand ist  $|\Psi\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\Phi_0\rangle$ . Das Molekül befindet sich also im Grundzustand des reinen symmetrischen Molekülhamiltonians  $\hat{\mathcal{H}}_M^0$ , während die Moden des elektromagnetischen Feldes nicht angeregt sind. Für ungeradzahlige  $n$  ist die Energie  $+\epsilon$ , also höher als im Fall geradzahliger  $n$ .

2. Die zweite Lösung entspricht der in Abschnitt 3.3 diskutierten. Aus  $\sin \varphi = 0$  folgt  $\varphi = n\pi$ ,  $n \in \mathbb{Z}$  und daraus wiederum  $\cos \varphi = \pm 1$ . Daher gilt mit Gleichung (5.5)

$$\epsilon \sin \alpha \pm \Delta \cos \alpha = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \tan \alpha = \mp \frac{\Delta}{\epsilon}, \quad (5.8)$$

woraus sich die Grundzustandsenergie

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_{\Psi} = -\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2} \quad (5.9)$$

ergibt. Auch in diesem Fall ist das Feld im Vakuumzustand  $|\Phi_0\rangle$ . Für  $\Delta \ll \epsilon$  ist der Grundzustand annähernd gleich dem Grundzustand des symmetrischen Hamiltonians  $\hat{\mathcal{H}}_M^0$ , für  $\Delta \gg \epsilon$  erhält man den chiralen Grundzustand  $|\psi_{-}\rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle \}$ .

3. Für  $\sin \alpha \neq 0$  und  $\sin \varphi \neq 0$  ergibt die Gleichung (5.6)

$$\cos \varphi = \frac{-\Delta}{2\Lambda \sin \alpha}. \quad (5.10)$$

Dieses Ergebniss in (5.5) eingesetzt führt auf

$$\cos \alpha = \frac{\epsilon}{2\Lambda} \quad \text{für} \quad \Lambda \geq \frac{\epsilon}{2}. \quad (5.11)$$

Damit ist der Energieerwartungswert

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_{\Psi} = - \left( 1 + \frac{1 + \Delta^2}{4\Lambda^2} \right) \Lambda. \quad (5.12)$$

In diesem Fall erhält man also, entsprechend dem Pfeiferschen Ergebnis, energetisch entartete Zustände und angeregte Feldmoden. Allerdings sind hier die Moleküle nur im Limes sehr großer Kopplung annähernd chiral.

Bleibt noch die Frage zu klären, in welchen Bereichen des Parameterraumes, welche Lösung den niedrigsten Energieerwartungswert liefert. Für  $\Delta \neq 0$  ist jedenfalls die Energie (5.7) niedriger als (5.9). Um zu entscheiden, in welchen Fällen (5.12) kleiner als (5.9) ist, ist es zweckmäßig, alle Energien in Einheiten von  $\epsilon$  zu berechnen.

Definiert man  $\tilde{\Delta} := \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{\epsilon}\right)^2}$  und  $\tilde{\Lambda} := \frac{\Lambda}{\epsilon}$ , so ist der Betrag des Energieerwartungswertes im zweiten Fall  $\tilde{\Delta}$  und im dritten Fall  $\left(1 + \frac{\tilde{\Delta}}{4\tilde{\Lambda}}\right) \tilde{\Lambda}$ . Da aber  $\tilde{\Lambda}$  positiv ist, gilt für alle Werte von  $\Delta$ , dass die Energie im dritten Fall immer kleiner gleich der in den anderen Fällen ist, wenn die Bedingung  $\Lambda \geq \frac{\epsilon}{2}$  erfüllt ist.

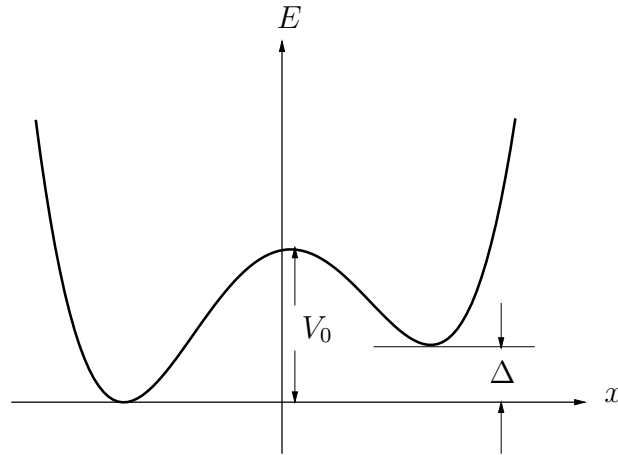
Demnach hängt der kritische Punkt des Pfeiferschen Phasenübergangs überhaupt nicht von der Größe des Asymmetrieterms ab. Vorausgesetzt die Potentialbarriere ist genügend hoch, hätte dies jedoch zur Konsequenz, dass es selbst dann noch einen entarteten Grundzustand mit polarisiertem Vakuum gibt, wenn die Gesamtkopplung  $\Lambda$  ans Strahlungsfeld um viele Größenordnungen kleiner ist als die von der schwachen Wechselwirkung verursachte Energieaufspaltung  $\Delta$ , solange  $2\Lambda$  nur größer als die Tunnelaufspaltung  $\epsilon$  ist.

Dieses Ergebnis scheint zunächst die Pfeifersche These von der spontanen Symmetriebrechung zu stützen, ist doch in diesem Modell der Einfluss der schwachen Wechselwirkung für die Frage nach Auftreten einer Superauswahlregel irrelevant. Allerdings muss beachtet werden, dass in diesem Ansatz die einzelnen Parameter als unabhängig voneinander betrachtet werden. Im Realfall werden jedoch die Wellenfunktionen und die effektive Energieaufspaltung und damit auch die Kopplung ans elektromagnetische Feld von der Asymmetrie des Potentials abhängen. Aus diesem Grund scheint der etwas weniger schematisierte Ansatz des folgenden Abschnitts 5.2 realistischer, bei dem zumindest im Prinzip der modellbedingte Zusammenhang von  $\Lambda$  und  $\epsilon$  berücksichtigt wird.



## 5.2 Spin-Boson-System mit asymmetrischem Potential

Grundlage dieses Ansatzes ist, das symmetrische (Doppelmulden-) Potential durch ein asymmetrisches zu ersetzen. Der Einfluss der schwachen Wechselwirkung wird durch einen Parameter ausgedrückt, der die Asymmetrie des Potentials bestimmt (siehe Abbildung 5.1). Die niedrigsten beiden Eigenzustände dieses Systems bilden die Basis einer 2-Niveau-Reduktion.



**Abbildung 5.1:** Asymmetrisches Doppelmuldenpotential. Die beiden Parameter des Systems sind die Höhe der Potentialbarriere  $V_0$  und die Potentialdifferenz  $\Delta$  der beiden Mulden.

Man fasst also den Standardhamiltonoperator der Molekülphysik  $\hat{\mathcal{H}}_M^0$  mit dem, auf den Einfluss der schwachen Wechselwirkung zurückzuführenden, paritätsverletzenden Term  $\hat{\mathcal{H}}_{PV}$  zu einem neuen, effektiven Molekülhamiltonian  $\hat{\mathcal{H}}_M = \hat{\mathcal{H}}_M^0 + \hat{\mathcal{H}}_{PV}$  zusammen. Der Gesamthamiltonoperator unter Berücksichtigung der Ankopplung an die transversalen Moden des elektromagnetischen Feldes lautet nun:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ \alpha < \beta}}^N \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}|}}_{\hat{\mathcal{H}}_M^0} + \hat{\mathcal{H}}_{PV} +$$

$$+ \underbrace{\sum_n \hbar \omega_n \hat{\mathbf{a}}_n^+ \hat{\mathbf{a}}_n}_{\hat{\mathcal{H}}_F} - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^N \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sum_n \vec{A}_n(\vec{r}_\alpha) \cdot \vec{p}_\alpha}_{\hat{\mathcal{H}}_W} . \quad (5.13)$$

Die Eigenzustände des neuen Molekülhamiltonians sind nun nicht mehr Eigenzustände des Paritätsoperators  $\hat{\mathcal{P}}$ . Beschränkt man das Problem auf die beiden Zustände niedrigster Energie

$$\hat{\mathcal{H}}_M |\phi_1\rangle = \tilde{\epsilon}_1 |\phi_1\rangle \quad (5.14)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_M |\phi_2\rangle = \tilde{\epsilon}_2 |\phi_2\rangle , \quad (5.15)$$

so enthält der Term  $\langle \phi_1 | \hat{\mathcal{H}}_W | \phi_2 \rangle$  nun auch einen Beitrag von  $\langle \phi_1 | \sin(\vec{k}_n \vec{r}_\alpha) \vec{\epsilon}_n \cdot \vec{p}_\alpha | \phi_2 \rangle$ .

Der Spin-Boson-Hamiltonian lautet daher in abgewandelter Form

$$\hat{\mathcal{H}} = -\tilde{\epsilon} \sigma_3 + \sum_n \hbar \omega_n \hat{\mathbf{a}}_n^+ \hat{\mathbf{a}}_n - \sigma_2 \otimes \sum_n \left\{ \lambda_n^{(c)} (\hat{\mathbf{a}}_n + \hat{\mathbf{a}}_n^+) + \lambda_n^{(s)} i (\hat{\mathbf{a}}_n - \hat{\mathbf{a}}_n^+) \right\} \quad (5.16)$$

mit der effektiven Energieaufspaltung  $\tilde{\epsilon} = \frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_1}{2}$  und den Kopplungskonstanten

$$\lambda_n^{(c)} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar^3}{2\epsilon_0 \omega_n L^3}} \langle \phi_1 | \cos(\vec{k}_n \vec{r}_\alpha) \vec{\epsilon}_n \vec{\nabla}_\alpha | \phi_2 \rangle \quad (5.17)$$

$$\lambda_n^{(s)} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar^3}{2\epsilon_0 \omega_n L^3}} \langle \phi_1 | \sin(\vec{k}_n \vec{r}_\alpha) \vec{\epsilon}_n \vec{\nabla}_\alpha | \phi_2 \rangle . \quad (5.18)$$

Die Variationsrechnung wird wieder mit den Produktzuständen (5.2) durchgeführt. Der Erwartungswert der Energie in diesen Zuständen ist nun

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_\Psi = -\tilde{\epsilon} \cos \alpha + \sum_n \hbar \omega_n |z_n|^2 - \sin \alpha \sin \varphi \sum_n 2\lambda_n^{(c)} \Re(z_n) - 2\lambda_n^{(s)} \Im(z_n) . \quad (5.19)$$

Die Variation nach  $\Re(z_n)$  und  $\Im(z_n)$  ergibt

$$z_n = \frac{\sin \alpha \sin \varphi}{\hbar \omega_n} \left\{ \lambda^{(c)} - i \lambda^{(s)} \right\} . \quad (5.20)$$

Der Rest der Variationsrechnung verläuft analog zum Abschnitt 4.4 und soll daher hier nicht im Detail durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind:

1. Im Fall  $\epsilon > 2\Lambda$  ist das Molekül im Grundzustand von  $\hat{\mathcal{H}}_M$  und das Feld im Vakuum.
2. Für  $\epsilon < 2\Lambda$  gibt es zwei energetisch entartete Grundzustände, alle Feldmoden sind angeregt.

Die Gesamtkopplung  $\Lambda$  setzt sich aus zwei Anteilen zusammen

$$\Lambda = \Lambda^{(c)} + \Lambda^{(s)} = \sum_n \frac{(\lambda_n^{(c)})^2}{\hbar \omega_n} + \sum_n \frac{(\lambda_n^{(s)})^2}{\hbar \omega_n}. \quad (5.21)$$

Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, ist der zweite Term  $\Lambda^{(s)}$ , der den Sinus in den Kopplungskonstanten enthält, in den meisten Fällen vernachlässigbar klein, da die Kopplung in der Regel sehr gut durch das Verhalten bei  $k = 0$  abgeschätzt werden kann.

Der kritische Punkt des Pfeiferschen Phasenübergangs ist durch die Gleichung  $\epsilon = 2\Lambda$  bestimmt. Er ist in diesem Fall sowohl eine Funktion der Asymmetrie des Potential, als auch der Höhe der Tunnelbarriere. Um diese funktionale Abhängigkeit näher zu untersuchen, benötigt man Modelle, die die entscheidenden Parameter auf möglichst einfache Weise beinhalten, da sonst die Berechnung der Gesamtkopplung zu einem, kaum vertretbaren Rechenaufwand führen würde<sup>2</sup>. Aus diesem Grund liegt es nahe, die wichtigsten Eigenschaften eines (potentiell chiralen) Moleküls als effektives Teilchen in einem (symmetrischen oder asymmetrischen) Doppelmuldenpotential zu modellieren. In diesem Fall kann der Ausdruck für die Gesamtkopplung wesentlich vereinfacht werden.

## 5.3 Die Gesamtkopplung

Zur Berechnung der Kopplung des Moleküls an die transversalen Moden des elektromagnetischen Feldes für die verschiedenen, in den nächsten beiden Kapiteln zu behandelnden Modellsysteme, ist zunächst noch etwas Vorarbeit nötig. Im Rahmen von effektiven Einteilchenmodellen vereinfachen sich Kopplungskonstanten ganz erheblich. Betrachtet man eindimensionale Potentiale, so kann die Kopplung ans Strahlungsfeld nur im Grenzfall langer Wellenlängen definiert werden.

---

<sup>2</sup>In einem  $N$ -Teilchenmodell sind pro  $k$ -Vektor  $2N$  Integrale der Dimension  $3N$  zu berechnen.

Die Kopplungskonstanten  $\lambda_n^{(c,s)}$  waren in den Gleichungen (5.17) und (5.18) definiert als

$$\lambda_n^{(c,s)} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \lambda^{(c,s)}(\vec{k}) \quad (5.22)$$

mit

$$\lambda^{(c,s)}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\epsilon_0}} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\alpha=1}^N \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \frac{1}{\sqrt{\omega(\vec{k})}} \sum_{\sigma=1,2} \mathcal{J}_\sigma^{(c,s)}(\vec{k}, \alpha), \quad (5.23)$$

und

$$\mathcal{J}_\sigma^{(c)}(\vec{k}, \alpha) = \langle \psi_1 | \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_\alpha) \vec{\epsilon}_\sigma \cdot \vec{\nabla}_\alpha | \psi_2 \rangle \quad (5.24)$$

$$\mathcal{J}_\sigma^{(s)}(\vec{k}, \alpha) = \langle \psi_1 | \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_\alpha) \vec{\epsilon}_\sigma \cdot \vec{\nabla}_\alpha | \psi_2 \rangle. \quad (5.25)$$

Behandelt man das Molekül als effektives Teilchen mit Masse  $m$  und effektiver Ladung  $q$  in einem dreidimensionalen Potential, reduzieren sich die Kopplungsmatrixelemente (5.24) und (5.25) auf dreidimensionale Integrale

$$\mathcal{J}_\sigma^{(c)}(\vec{k}) = \int \psi_1(\vec{r}) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{\epsilon}_\sigma \cdot \vec{\nabla} \psi_2(\vec{r}) d^3r \quad (5.26)$$

$$\mathcal{J}_\sigma^{(s)}(\vec{k}) = \int \psi_1(\vec{r}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{\epsilon}_\sigma \cdot \vec{\nabla} \psi_2(\vec{r}) d^3r. \quad (5.27)$$

Lässt man das Volumen der Quantisierungsbox gegen Unendlich streben, so werden die Summen aus (5.21) zu Integralen,

$$\Lambda^{(c,s)} = \sum_{\vec{k}} \frac{(\lambda_{\vec{k}}^{(c,s)})^2}{\hbar \omega_{\vec{k}}} \longrightarrow \int \frac{(\lambda^{(c,s)}(\vec{k}))^2}{\hbar \omega(\vec{k})} d^3k. \quad (5.28)$$

Für die Behandlung der in den folgenden Kapiteln dargestellten Modelle, ist es zweckmäßig, zu Kugelkoordinaten im  $\vec{k}$ -Raum überzugehen. Damit schreibt sich die Kopplung

$$\Lambda^{(c,s)} = K_0 \int_0^\infty dk \underbrace{\int_0^\pi \sin(\vartheta) d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \left( \sum_{\sigma=1,2} \mathcal{J}_\sigma^{(c,s)}(\vec{k}) \right)^2}_{\mathcal{J}_g^{(c,s)}(k)} \quad (5.29)$$

mit

$$K_0 = \frac{1}{2\epsilon_0} \left( \frac{q\hbar}{mc} \right)^2 \left( \frac{1}{2\pi} \right)^3 . \quad (5.30)$$

Interessiert man sich nur für den langwelligen Anteil zur Gesamtkopplung, so kann man  $\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) \simeq 1$  und  $\sin(\vec{k} \cdot \vec{r}) \simeq 0$  nähern. Die Kopplungsintegrale  $\mathcal{J}_\sigma$  hängen dann nicht mehr von  $|\vec{k}|$  ab und man muss daher einen cut-off-Wellenvektor  $k_c$  einführen. Man erhält so

$$\Lambda^{(c)} \simeq K_0 k_c \int_0^\pi \sin(\vartheta) d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \underbrace{\left( \sum_{\sigma=1,2} \int \psi_1 \vec{\epsilon}_\sigma(\vartheta, \varphi) \cdot \vec{\nabla} \psi_2 d^3r \right)^2}_{\mathcal{J}_\sigma(\vartheta, \varphi)} \quad (5.31)$$

und  $\Lambda^{(s)} \simeq 0$ .

Hier wird ersichtlich, warum die Konstante  $\Gamma$  aus (4.14) im Übergang zum Kontinuum gegen Unendlich strebt, denn das Integral

$$\Gamma = \int \frac{(\lambda^{(c)}(\vec{k}))^2}{\hbar^2 \omega^2(\vec{k})} d^3k \quad (5.32)$$

divergiert am Ursprung wegen

$$\lim_{x \rightarrow 0} \int_x^{k_c} \frac{1}{k} dk = \infty . \quad (5.33)$$

Für eindimensionale Modelle ist die Kopplung ans elektromagnetische Feld streng genommen nicht definiert. Man kann sich jedoch behelfen, indem man sich die Zustände als Produkte von drei eindimensionalen, normierten Wellenfunktionen für die drei

Raumrichtungen vorstellt. Damit lässt sich das Integral  $\mathcal{J}_\sigma(\vartheta, \varphi)$  aus (5.31) als Summe von Produkten eindimensionaler Integrale schreiben. Wählt man das Doppelmultipotential beispielsweise in  $x$ -Richtung, so ergibt sich für die Gesamtkopplung

$$\Lambda^{(c)} \simeq K_0 k_c \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \psi_2'(x) dx \right)^2 \int_0^\pi \sin(\vartheta) d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \left( \sum_{\sigma=1,2} \epsilon_x^\sigma(\vartheta, \varphi) \right)^2, \quad (5.34)$$

da die übrigen Integrale aus Symmetriegründen verschwinden. In Kugelkoordinaten kann man das Dreibein, bestehend aus dem  $k$ -Vektor und den zugehörigen Polarisationsvektoren als

$$\vec{k} = \begin{pmatrix} k \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \\ k \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \\ k \cos(\vartheta) \end{pmatrix} \quad \vec{\epsilon}_1 = \begin{pmatrix} -\cos(\vartheta) \cos(\varphi) \\ -\cos(\vartheta) \sin(\varphi) \\ \sin(\vartheta) \end{pmatrix} \quad \vec{\epsilon}_2 = \begin{pmatrix} -\sin(\varphi) \\ \cos(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$$

wählen, so dass sich die Winkelintegration in (5.34) leicht ausführen lässt. Damit ergibt sich eine Gesamtkopplung von

$$\Lambda^{(c)} \simeq K_0 k_c \frac{8\pi}{3} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \psi_2'(x) dx \right)^2. \quad (5.35)$$

Abschließend noch einige Bemerkungen zur Größenordnung der Kopplung ans Strahlungsfeld: Es wird sich zeigen, dass die Kopplungsintegrale  $\mathcal{J}$  vom mittleren Radius des Moleküls  $r_0$  wie  $r_0^{-1}$  abhängen. Berechnet man diese Länge in Einheiten des Bohrradius ( $r_0 = R a_0$ ), die effektive Masse in Einheiten der Protonmasse ( $m = M m_p$ ), sowie die effektive Ladung in Einheiten der Elementarladung ( $q = Q e$ ) und wählt man die cut-off-Wellenlänge  $\lambda_c = 2\pi/k_c$  als  $\lambda_c = l r_0$ , so erhält man schließlich

$$\Lambda^{(c)} \simeq \tilde{K}_0 \int_0^\pi \sin(\vartheta) d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \left( \sum_{\sigma=1,2} r_0 \mathcal{J}_\sigma(\vartheta, \varphi) \right)^2 \quad (5.36)$$

mit

$$\tilde{K}_0 = \frac{1}{2\epsilon_0} \underbrace{\left( \frac{e\hbar}{2\pi m_p c} \right)^2}_{\simeq 7.95 \cdot 10^{-11} \text{ eV}} \frac{1}{a_0^3} \left( \frac{Q}{M} \right)^2 \left( \frac{1}{R} \right)^3 \frac{1}{l}. \quad (5.37)$$

Bei Abschätzungen sollen in den folgenden Kapiteln jeweils die Werte  $Q = M = R = l = 1$  verwendet werden. Mit diesen Vorbereitungen können nun die ersten Modellsysteme mit asymmetrischem Potential untersucht werden.

# Kapitel 6

## Eindimensionale Systeme

Hier soll nun erstmals untersucht werden, welchen Einfluss die kombinierte Wirkung der Asymmetrie durch elektroschwache Kopplung und der Kopplung an das Strahlungsfeld auf die Wellenfunktionen von (vereinfachten) Molekülmodellen hat. Die einfachsten Potentiale, die eine Beschreibung chiraler Moleküle erlauben, sind eindimensionale Doppelmuldenpotentiale. Natürlich ist eine Ankopplung eines eindimensionalen Systems ans elektromagnetische Strahlungsfeld streng genommen gar nicht möglich, da man mindestens dreidimensionale Wellenfunktionen zur Berechnung der Kopplungskonstanten benötigt. Wie im vorhergehenden Abschnitt 5.3 beschrieben, ist es jedoch in diesem Fall möglich, sich die Molekülwellenfunktionen als Produkte von drei Funktionen für die drei Raumrichtungen vorstellen. Im langwelligen Limes  $\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) \simeq 1$  kann somit zumindest das Kopplungsintegral

$$\mathcal{J} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \psi_2'(x) dx \quad (6.1)$$

berechnet werden. Mit (5.35) lässt sich daraus die Gesamtkopplung abschätzen, sowie ihre Abhängigkeit von den Parametern des Systems diskutieren. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass die Kopplung ans Strahlungsfeld, zumindest im eindimensionalen Fall, nur geringfügig von der Asymmetrie des Potentials abhängt.

Reduziert man die Betrachtung auf die niedrigsten beiden Niveaus, so gilt für chirale Zustände näherungsweise die Beziehung

$$\psi_{\pm}(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1(x) \pm \psi_2(x) \}. \quad (6.2)$$

Demnach gilt für das Kopplungsintegral in diesem Fall

$$\begin{aligned}
\mathcal{J} &\simeq \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{-}(x) \psi'_{+}(x) dx \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \psi'_1(x) dx + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \psi'_2(x) dx \right. \\
&\quad \left. - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x) \psi'_1(x) dx - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x) \psi'_2(x) dx \right\} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \psi'_2(x) dx . \tag{6.3}
\end{aligned}$$

In dieser Näherung hängt die Gesamtkopplung nicht von der Asymmetrie des Potentials ab. Es wird sich im folgenden zeigen, dass auch bei der exakten Berechnung der Eigenfunktionen eines asymmetrischen Doppelmuldenpotentials die Kopplung nur sehr schwach vom Asymmetrieparameter abhängt.

## 6.1 Das unendlich tiefe asymmetrische Kastenpotential

Das einfachste Doppelmuldenpotential  $V_u$  ist ein Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden, der durch eine  $\delta$ -Barriere in der Mitte unterteilt ist. Die Durchlässigkeit der Tunnelbarriere kann über den Parameter  $\gamma$  gesteuert werden. Der Boden der linken Potentialhälfte ist um einen Betrag  $\tilde{\Delta}$  abgesenkt, der der rechten Hälfte um den gleichen Betrag angehoben (siehe Abbildung 6.1). Dieses Modell ist zumindest näherungsweise analytisch lösbar.

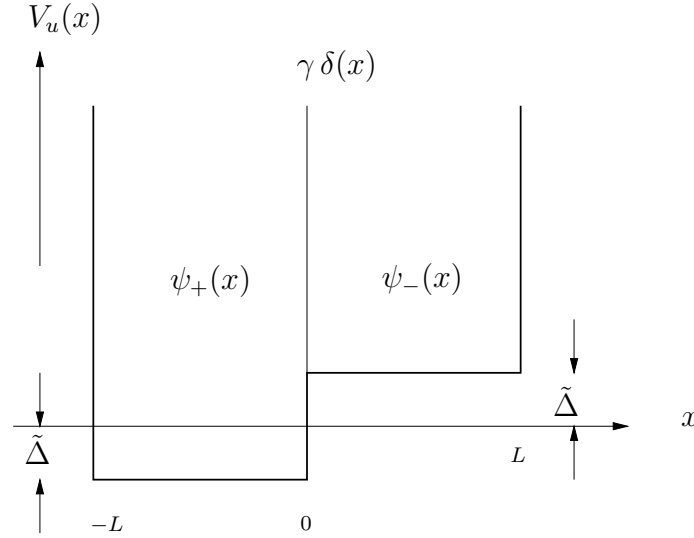
Zur Lösung der Schrödingergleichung mit diesem Potential

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + V_u(x) \psi(x) = E \psi(x) \tag{6.4}$$

macht man folgenden Ansatz für die Wellenfunktionen

$$\psi = N (\psi^+ + \psi^-) = N \left\{ \sin(k^+(x+L)) \Theta(-x) + A \sin(k^-(x-L)) \Theta(x) \right\} \tag{6.5}$$





**Abbildung 6.1:** Das unendlich tiefe asymmetrische Kastenpotential besteht aus einem Potentialkasten der Breite  $2L$ , der in der Mitte durch eine Deltabarriere unterteilt wird. Die Durchlässigkeit der Barriere kann über den Parameter  $\gamma$  gesteuert werden. Der Boden der linken, bzw. rechten Potentialhälfte wird gegenüber dem Nullpunkt um einen Betrag  $\tilde{\Delta}$  nach unten bzw. oben verschoben.

mit dem Normierungsfaktor

$$N = \left\{ \left[ \frac{1}{2}L - \frac{1}{4k^+} \sin(2k^+L) \right] + A^2 \left[ \frac{1}{2}L - \frac{1}{4k^-} \sin(2k^-L) \right] \right\}^{-1/2}. \quad (6.6)$$

Die Wellenvektoren sind durch

$$k^\pm = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E \pm \tilde{\Delta}} = \frac{\pi}{L} \sqrt{1 + \epsilon \pm \Delta} \quad (6.7)$$

gegeben, wobei folgende Definitionen eingeführt wurden:

$$E := \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (1 + \epsilon) \quad \text{und} \quad \Delta := \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \tilde{\Delta}. \quad (6.8)$$

Es soll  $\Delta \ll 1$  und eine genügend hohe Barriere angenommen werden. Damit gilt  $k^+ \simeq k^- \simeq \pi/L$  und somit  $\epsilon \ll 1$ , so dass die Wurzel in (6.7) entwickelt werden kann

$$k^\pm \simeq \frac{\pi}{L} \left( 1 + \frac{(\epsilon \pm \Delta)}{2} \right). \quad (6.9)$$

Aus der Stetigkeitsbedingung bei  $x = 0$  folgt sofort:

$$\sin(k^+L) = -A \sin(k^-L) \quad \Rightarrow \quad A = -\frac{\sin(k^+L)}{\sin(k^-L)}. \quad (6.10)$$

Integriert man die Schrödingergleichung über den Bereich des Barrierenpotentials  $V = \gamma \delta(x)$ , d.h. von  $-\alpha$  bis  $+\alpha$ , und bildet anschließend den Limes  $\alpha \rightarrow 0$ , so erhält man eine Bedingung für den Sprung in der ersten Ableitung:

$$Ak^- \cos(k^-L) - k^+ \cos(k^+L) + \gamma A \sin(k^-L) = 0. \quad (6.11)$$

Wegen  $\epsilon, \Delta \ll 1$  genügt die niedrigste Ordnung der Taylorentwicklung der trigonometrischen Funktionen,

$$\sin(k^\pm L) = \sin\left(\pi + \frac{\pi}{2}(\epsilon \pm \Delta)\right) \simeq -\frac{\pi}{2}(\epsilon \pm \Delta), \quad (6.12)$$

$$\cos(k^\pm L) \simeq -1. \quad (6.13)$$

Diese Näherung führt auf eine quadratische Gleichung für die Energie

$$\epsilon^2 \left(1 + \frac{\gamma L}{2}\right) + 2\epsilon - \Delta^2 \left(1 + \frac{\gamma L}{2}\right) = 0. \quad (6.14)$$

Mit den Lösungen

$$\epsilon_{1,2} = -\Gamma \mp \sqrt{\Delta^2 + \Gamma^2}, \quad \Gamma := \frac{1}{1 + \frac{\gamma L}{2}} \quad (6.15)$$

ergibt sich eine Energieaufspaltung von

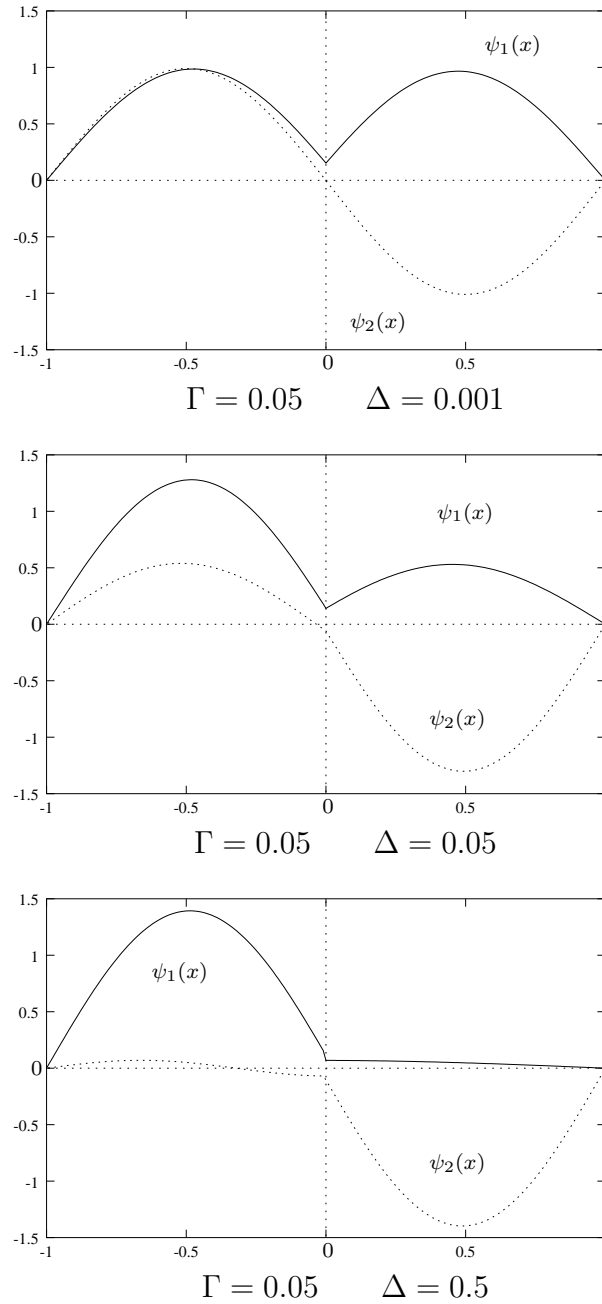
$$\epsilon(\Gamma, \Delta) := \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2} = \sqrt{\Delta^2 + \Gamma^2}. \quad (6.16)$$

Die Normierungskonstanten für Grundzustand und ersten angeregten Zustand sind näherungsweise durch

$$N_{1,2} \simeq \sqrt{\frac{2}{L}} \left\{1 + A_{1,2}^2 + \epsilon_{1,2} A_{1,2}\right\}^{-1/2} \quad (6.17)$$

gegeben.

In Abbildung 6.2 ist deutlich die zunehmende Lokalisierung der beiden niedrigsten Energieeigenzustände mit steigender Asymmetrie  $\Delta$  zu erkennen.



**Abbildung 6.2:** Lokalisierung des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands im Modell des asymmetrischen Potentialtopfes mit unendlich hohen Wänden bei verschiedenen Werte der Parameter  $\Gamma$  und  $\Delta$ .

Betrachtet man nun Gleichung (6.16) mit Gleichung (6.15), so sieht man: Bei gegebener Asymmetrie  $\Delta$  müsste die Höhe  $\gamma$  der Potentialbarriere sehr groß und somit die Durchlässigkeit sehr klein werden, also  $\Gamma \rightarrow 0$ , damit  $\epsilon$  klein wird und so das Chiralitätskriterium  $\epsilon < 2\Lambda$  mit gegebener effektiver Strahlungskopplung  $\Lambda$  möglicherweise erfüllbar wird. Im folgenden zeige ich aber, dass auch  $\Lambda$  mit wachsender Barrierenhöhe gegen Null geht. Zu diesem Zweck wird mit den nun berechneten Wellenfunktionen das Kopplungsintegral ausgewertet:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\Gamma, \Delta) &= \int_{-L}^L \psi_1(x) \psi_2'(x) dx & (6.18) \\ &= \frac{N_1 N_2}{2} \left\{ k_2^+ \left( \frac{1 - \cos((k_1^+ + k_2^+)L)}{(k_1^+ + k_2^+)} + \frac{1 - \cos((k_1^+ - k_2^+)L)}{(k_1^+ - k_2^+)} \right) \right. \\ &\quad \left. - A_1 A_2 k_2^- \left( \frac{1 - \cos((k_1^- + k_2^-)L)}{(k_1^- + k_2^-)} + \frac{1 - \cos((k_1^- - k_2^-)L)}{(k_1^- - k_2^-)} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Die trigonometrischen Funktionen können wieder genähert werden

$$\frac{1 - \cos((k_1^\pm - k_2^\pm)L)}{(k_1^\pm - k_2^\pm)} \simeq -\frac{\pi L}{2} \sqrt{\Gamma^2 + \Delta^2} \quad (6.19)$$

$$\frac{1 - \cos((k_1^\pm + k_2^\pm)L)}{(k_1^\pm + k_2^\pm)} \simeq \frac{\pi L}{4} (\pm\Delta - \Gamma)^2 \quad (6.20)$$

und auch der Term  $N_1 N_2$  vereinfacht sich zu

$$N_1 N_2 \simeq \frac{1}{L} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{\Gamma}\right)^2}}, \quad (6.21)$$

so dass sich schließlich das Kopplungsintegral zu

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &\simeq \frac{\pi^2 N_1 N_2}{4} \left\{ \left( 1 + \frac{\epsilon_2 + \Delta}{2} \right) \left( \frac{(\Delta - \Gamma)^2}{2} - \sqrt{\Delta^2 + \Gamma^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left( 1 + \frac{\epsilon_2 - \Delta}{2} \right) \left( \frac{(\Delta + \Gamma)^2}{2} - \sqrt{\Delta^2 + \Gamma^2} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\simeq \frac{\pi^2 N_1 N_2}{4} \Gamma \left\{ \frac{\Delta^2}{2} - 2\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{\Gamma}\right)^2} \right\} \\
&\simeq \frac{\pi^2 \Gamma}{2L} \left\{ \frac{\Delta^2}{4\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{\Gamma}\right)^2}} - 1 \right\}
\end{aligned} \tag{6.22}$$

ergibt. Das liefert als Gesamtergebnis für die Energieaufspaltung

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \Gamma \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{\Gamma}\right)^2} \tag{6.23}$$

und die Gesamtkopplung ans EM-Feld

$$\Lambda = K_0 k_c \frac{2\pi^5}{3} \frac{\Gamma^2}{L^2} \left\{ 1 - \frac{\Delta^2}{4\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{\Gamma}\right)^2}} \right\}^2. \tag{6.24}$$

Bereits im symmetrischen Fall ( $\Delta = 0$ ) ist leicht gezeigt, dass im Rahmen dieses Modells kein Pfeiferscher Phasenübergang existiert, denn die Energieaufspaltung strebt linear, die Gesamtkopplung aber quadratisch mit  $\Gamma$  gegen Null. Wählt man Masse und Ladung des effektiven Teilchens, sowie die Breite des Potentialkastens und die cutoff-Wellenlänge wie in Abschnitt 5.3, so erhält man

$$\epsilon = A_1 \Gamma \quad \text{mit} \quad A_1 \simeq 7.7 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \tag{6.25}$$

und

$$\Lambda = A_2 \Gamma^2 \quad \text{mit} \quad A_2 \simeq 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ eV}. \tag{6.26}$$

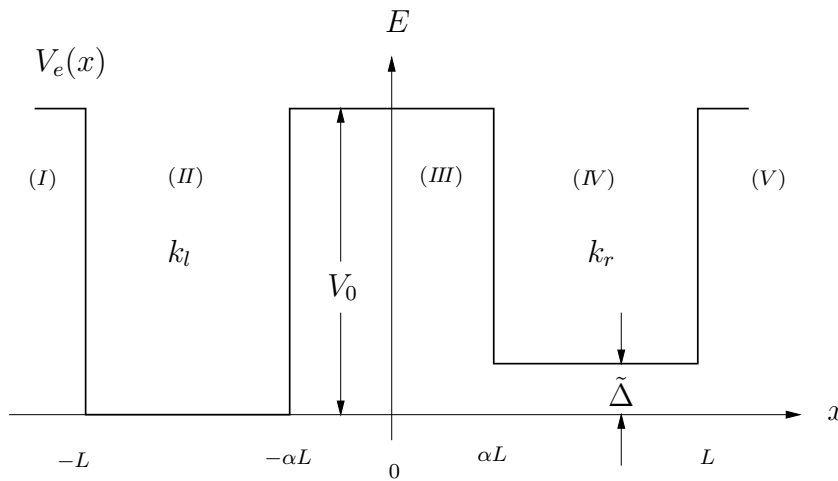
Bei einer Energieaufspaltung von einigen  $10^{-10}$  eV ist die Gesamtkopplung etwa  $10^{-24}$  eV, bei Energiedifferenzen von  $10^{-20}$  eV liegt die Kopplung bereits bei winzigen  $10^{-44}$  eV. Noch extremer ist die Situation, wenn vorausgesetzt wird, dass die Aufspaltung, die von der Asymmetrie des Potentials herrührt, wesentlich größer ist, als die durch die Barriere verursachte. Wie aus (6.24) leicht zu erkennen ist, hängt die Gesamtkopplung nur unwesentlich von  $\Delta$  ab, da  $\Delta \ll 1$  und  $\Gamma \ll 1$ . Ist nun  $\Delta \gg \Gamma$ , so hängt die Energieaufspaltung linear von  $\Delta$  ab, während  $\Lambda$  nach wie vor

quadratisch in  $\Gamma$  ist. Bei Werten von  $\tilde{\Delta}$  von ungefähr  $10^{-19}$  eV sollte  $\Gamma$  mindestens  $10^{-20}$  betragen. Die Gesamtkopplung sinkt dabei auf den unmessbar kleinen Wert von  $10^{-48}$  eV.

Schon in diesem einfachen Modell ist erkennbar, dass die Kopplung ans Strahlungsfeld äusserst schwach ist und vermutlich kaum einen wesentlichen Beitrag zur Erklärung des Phänomens der molekularen Chiralität leisten kann.

## 6.2 Das endlich tiefe asymmetrische Kastenpotential

Angesichts typischer Dissoziationsenergien von einigen eV ist ein unendlich tiefer Potentialkasten ein äusserst schlechtes Molekülmodell. Stattdessen soll nun ein asymmetrisches Kastenpotential endlicher Tiefe behandelt werden. Die Breite und damit die Durchlässigkeit der Tunnelbarriere kann dabei über den Parameter  $\alpha$  gesteuert werden. Die Asymmetrie des Potentials ist wieder durch  $\tilde{\Delta}$  gegeben (siehe Abbildung 6.3).



**Abbildung 6.3:** Asymmetrisches Kastenpotential endlicher Tiefe. Bei vorgegebener Tiefe  $V_0$  lässt sich die Breite der Tunnelbarriere über den Parameter  $\alpha$  variieren. Die rechte Potentialhälfte wird um einen Betrag  $\tilde{\Delta}$  angehoben.

Der Ansatz für die Wellenfunktionen in den mit (I)–(V) gekennzeichneten Bereichen lautet:

$$\psi_{(I)}(x) = A_l \exp(gx)$$

$$\begin{aligned}
\psi_{(II)}(x) &= B_l \cos(k_l(x + \beta_l L)) \\
\psi_{(III)}(x) &= \exp(gx) + C \exp(-gx) \\
\psi_{(IV)}(x) &= B_r \cos(k_r(x - \beta_r L)) \\
\psi_{(V)}(x) &= A_r \exp(-gx)
\end{aligned} \tag{6.27}$$

mit

$$\begin{aligned}
k_l &= k_0 \sqrt{\delta} \\
k_r &= k_0 \sqrt{\delta + \Delta} \quad k_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \\
g &= k_0 \sqrt{1 - \delta},
\end{aligned} \tag{6.28}$$

wobei  $\delta < 1$  ein dimensionsloser Parameter ist. Die Randbedingungen an den Stellen  $x = -L, -\alpha L, \alpha L, L$  sind durch die Forderung nach Stetigkeit der Funktionen und ihrer ersten Ableitungen definiert. Sie führen auf ein System von vier transzendenten Gleichungen

$$\begin{aligned}
\cot(k_l L(1 - \beta_l)) &= \frac{k_l}{g} \\
\cot(k_r L(1 - \beta_r)) &= \frac{k_r}{g} \\
\cot(k_l L(\beta_l - \alpha)) &= \frac{k_l}{g} \frac{C + \exp(-2gL\alpha)}{C - \exp(-2gL\alpha)} \\
\cot(k_r L(\beta_r - \alpha)) &= \frac{k_r}{g} \frac{1 + C \exp(-2gL\alpha)}{1 - C \exp(-2gL\alpha)},
\end{aligned} \tag{6.29}$$

wobei die Amplituden durch

$$\begin{aligned}
B_l &= \frac{C \exp(gL\alpha) + \exp(-gL\alpha)}{\cos(k_l L(\beta_l - \alpha))} \\
A_l &= B_l \cos(k_l L(1 - \beta_l)) \\
B_r &= \frac{\exp(gL\alpha) + C \exp(-gL\alpha)}{\cos(k_r L(\beta_r - \alpha))} \\
A_r &= B_r \cos(k_r L(1 - \beta_r))
\end{aligned} \tag{6.30}$$

gegeben sind.

Dieses Gleichungssystem ist nicht analytisch lösbar und auch nur schwer numerisch zu behandeln. Geht man jedoch von einer Barriere genügend großer Breite aus, so sind einige Näherungen möglich. Mit den Definitionen

$$k_{l,r} = \frac{\pi}{L(1-\alpha)} (1 - \xi_{l,r}) \quad \xi_{l,r} \ll 1 \quad (6.31)$$

$$\beta_{l,r} = \frac{1+\alpha}{2} + \nu_{l,r} \quad \nu_{l,r} \ll 1 \quad (6.32)$$

kann man jeweils den Kotangens um  $\frac{\pi}{2}$  entwickeln

$$\cot(k_{l,r}L(1-\beta_{l,r})) \simeq \frac{\pi\xi_{l,r}}{2} + \frac{\pi\nu_{l,r}}{2\mu} (1 - \xi_{l,r}) \quad (6.33)$$

$$\cot(k_{l,r}L(\beta_{l,r} - \alpha)) \simeq \frac{\pi\xi_{l,r}}{2} - \frac{\pi\nu_{l,r}}{2\mu} (1 - \xi_{l,r}) \quad (6.34)$$

mit  $\mu = \frac{1-\alpha}{2}$ .

Das resultierende Gleichungssystem lautet nun

$$\sqrt{1-\delta} \left( \frac{\pi}{\sqrt{\delta}} - 2\gamma\mu \right) = \frac{C + \exp(-2\gamma\alpha\sqrt{1-\delta})}{C - \exp(-2\gamma\alpha\sqrt{1-\delta})} + 1 \quad (6.35)$$

$$\sqrt{1-\delta} \left( \frac{\pi}{\sqrt{\delta} + \Delta} - 2\gamma\mu \right) = \frac{1 + C \exp(-2\gamma\alpha\sqrt{1-\delta})}{1 - C \exp(-2\gamma\alpha\sqrt{1-\delta})} + 1 \quad (6.36)$$

mit  $\gamma := k_0L$ . Für Dissoziationsenergien von einigen eV liegt  $\gamma$  zwischen 20 und 30 und damit ist  $\exp(-2\gamma\alpha\sqrt{1-\delta}) \ll 1$ , da auch  $\delta \ll 1$  ist. Man erhält schließlich das Gleichungssystem

$$\frac{\pi}{\sqrt{\delta}} = 2 \left( (1 + \gamma\mu) + \frac{1}{C} e^{-2\gamma\alpha} \right) \quad (6.37)$$

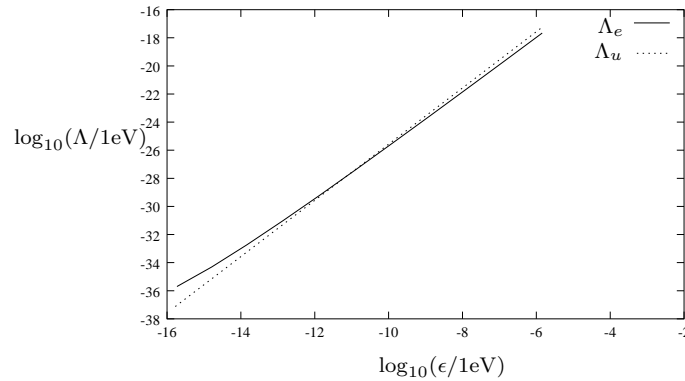
$$\frac{\pi}{\sqrt{\delta} + \Delta} = 2 \left( (1 + \gamma\mu) + C e^{-2\gamma\alpha} \right) \quad (6.38)$$

aus dem sich  $\delta_{1,2}$  und mit Gleichung (6.28) die Energieeigenwerte  $\delta_{1,2}$  und schließlich die Konstanten  $C_{1,2}$  für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand



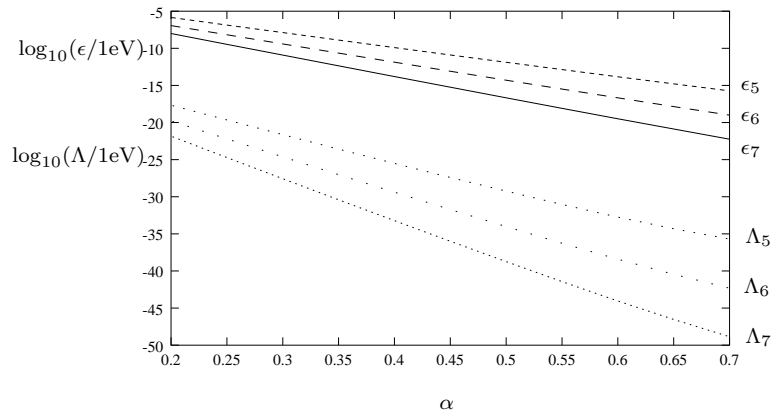
bestimmen lassen. Damit kann nun das Kopplungsintegral für verschiedene Werte der Parameter  $V_0$ ,  $\alpha$  und  $\Delta$  berechnet werden.

Ein Vergleich der symmetrischen Kastenpotentiale endlicher und unendlicher Tiefe zeigt zunächst, dass auch im endlichen Fall kein Pfeiferscher Phasenübergang zu erwarten ist. In Abbildung 6.4 ist dazu die Gesamtkopplung in Abhängigkeit von der Energieaufspaltung doppelt logarithmisch aufgetragen. Masse, Ladung, Breite des Potentialkastens, sowie cut-off-Frequenz sind in beiden Modellen jeweils gleich, die übrigen Parameter wurden willkürlich so gewählt, dass bei einer Energieaufspaltung von  $\epsilon = 10^{-11}$  eV die Kopplungen  $\Lambda_e$  (endliche Tiefe) und  $\Lambda_u$  (unendliche Tiefe) übereinstimmen. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Systeme über viele Größenordnungen der Energieaufspaltung jeweils nahezu gleiche Werte für die Gesamtkopplung liefern. Die Abweichung bei sehr kleinen Werten für die Energieaufspaltung ist auf numerische Fehler zurückzuführen. Sie deutet vermutlich nicht auf eine Konvergenz der Kopplung  $\Lambda_e$  zu einem endlichen Wert hin. Eine Erhöhung der Rechengenauigkeit ist aber aufgrund des geringen Wertes von  $\Lambda_e \simeq 10^{-36}$  eV nicht angebracht, denn damit liegt die Kopplung bereits deutlich unter der Untergrenze für die Energieaufspaltung von  $\simeq 10^{-20}$  eV unter Einbezug der schwachen Wechselwirkung.



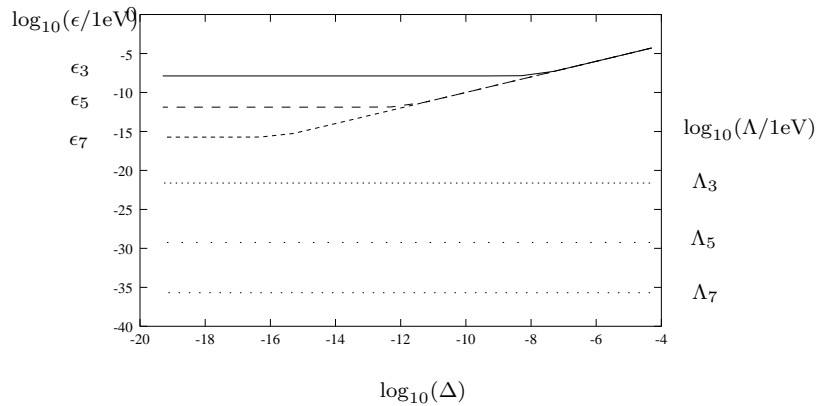
**Abbildung 6.4:** Gesamtkopplung  $\Lambda$  in Abhängigkeit von der Energieaufspaltung  $\epsilon$ . Vergleich zwischen den Ergebnissen für die Kastenpotentiale endlicher ( $\Lambda_e$ ) und unendlicher ( $\Lambda_u$ ) Tiefe. Die Werte für Masse, Ladung, Breite des Kastens, sowie cutoff-Wellenlängen sind jeweils gleich ( $M = Q = R = l = 1$ ). Im Fall endlicher Tiefe des Kastens ist diese gleich  $V_0 = 5$  eV gewählt, die Breite wird zwischen  $\alpha = 0.2$  und  $\alpha = 0.7$  variiert.

Der Vergleich der Größenordnungen von Energieaufspaltung und Gesamtkopplung für verschieden Breiten des Potentialkastens in Abbildung 6.5 zeigt nochmals, dass auch bei diesem System in keinem Fall die Bedingung  $\epsilon < 2\Lambda$  für den Übergang zum polarisierten Vakuum erfüllt wird.



**Abbildung 6.5:** Energieaufspaltung ( $\epsilon_5, \epsilon_6, \epsilon_7$ ) und Gesamtkopplung ( $\Lambda_5, \Lambda_6, \Lambda_7$ ) in Abhängigkeit von der Breite der Potentialbarriere für verschiedene Werte der Breite des Potentialtopfes ( $L = 5 \cdot 10^{-9}$  m,  $L = 6 \cdot 10^{-9}$  m,  $L = 7 \cdot 10^{-9}$  m). Die weiteren Parameter des Systems sind wie in Abbildung 6.4.

Schließlich ist in Abbildung 6.6 die Abhängigkeit der Energieaufspaltung und der Gesamtkopplung von der Asymmetrie des Potentials dargestellt. Auch hier, wie schon im Fall des unendlich tiefen Potentialkastens, ist die Kopplung ans Strahlungsfeld nahezu unabhängig vom Asymmetrieparameter  $\Delta$ . Die Energieaufspaltung ist für kleine Werte von  $\Delta$  durch die Breite der Tunnelbarriere gegeben, während sie für große Werte proportional zu  $\Delta$  ansteigt.



**Abbildung 6.6:** Energieaufspaltung ( $\epsilon_3, \epsilon_5, \epsilon_7$ ) und Gesamtkopplung ( $\Lambda_3, \Lambda_5, \Lambda_7$ ) in Abhängigkeit von der Asymmetrie des Potentials für verschiedene Werte der Breite der Potentialbarriere ( $\alpha = 0.3$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $\alpha = 0.7$ ). Die weiteren Parameter des Systems sind wie in Abbildung 6.4.

## 6.3 Exakt lösbar Systeme

Zum Abschluss dieses Kapitels soll noch ein Verfahren dargestellt werden, mit dem sich geeignete Doppelmuldenpotentiale zusammen mit zwei Eigenzuständen ohne Näherung konstruieren lassen [Cat95]. Statt ein Potential  $U(x)$  zu definieren und nach Lösungen der Schrödingergleichung

$$\psi_n''(x) + \{\bar{\epsilon}_n - u(x)\}\psi_n(x) = 0 \quad (6.39)$$

(mit den Definitionen  $\bar{\epsilon}_n := \frac{2m}{\hbar^2} E_n$  und  $u(x) := \frac{2m}{\hbar^2} U(x)$ ) zu suchen, gibt man sich eine Energieaufspaltung  $\bar{\epsilon}$ , sowie eine Funktion  $\phi(x)$  mit geeigneten Eigenschaften vor. Daraus wird das Potential und die zugehörigen Lösungen zu berechnet. Von der Funktion  $\phi(x)$  verlangt man nun, dass sie die Beziehung

$$\psi_2(x) = \phi(x) \psi_1(x) \quad (6.40)$$

erfüllt, wobei  $\psi_1(x)$  und  $\psi_2(x)$  Lösungen der Schrödingergleichung (6.39) für  $n = 1, 2$  sind. Setzt man diese Beziehung in (6.39) ein, so erhält man die einfache Gleichung

$$\psi_1'(x) + \chi(x) \psi_1(x) = 0 \quad (6.41)$$

mit

$$\chi = \frac{\phi'' + \bar{\epsilon}\phi}{2\phi'} , \quad (6.42)$$

die leicht integriert werden kann,

$$\psi_1(x) = N_1 \exp\left(-\int_0^x \chi(\xi) d\xi\right) . \quad (6.43)$$

Das zugehörige Potential errechnet sich durch Einsetzen von (6.43) in die Schrödingergleichung (6.39),

$$u(x) = \frac{\psi_1''}{\psi_1} + \bar{\epsilon}_1 = \chi^2 - \chi' + \bar{\epsilon}_1 . \quad (6.44)$$

Mit dieser Methode lassen sich beliebige Potentiale mit Lösungen der entsprechenden Schrödingergleichung erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit sind Doppelmuldenpotentiale von besonderem Interesse. Für ein symmetrisches Doppelmuldenpotential müssen die Wellenfunktionen die Form  $\psi_{1,2} = f(x) \pm f(-x)$  haben, wobei  $f(x)$  die Form der Wellenfunktion in einer der beiden Mulden ist. Daraus folgt, dass für  $\phi$  gelten muss  $\phi(x) \simeq \text{const}$  im Bereich der einen Mulde und  $\phi(x) \simeq -\text{const}$  im Bereich der anderen Mulde. Die Funktion  $\tanh(\beta x)$  liefert ein interessantes Doppelmuldenpotential, wobei der Parameter  $\beta$  die Höhe der Barriere steuert. Dieses Potential lässt sich durch einen neuen Parameter  $\alpha$  leicht zu einem asymmetrischen Doppelmuldenpotential abwandeln

$$\phi(x) = \alpha + \tanh(\beta x). \quad (6.45)$$

Die zugehörige Funktion  $\chi$  lautet dann

$$\chi(x) = -\beta \tanh(\beta x) + \frac{\bar{\epsilon}}{4\beta} \left\{ \sinh(2\beta x) + 2\alpha \cosh^2(\beta x) \right\} \quad (6.46)$$

und der Grundzustand ist

$$\psi_1(x) = N_1 \cosh(\beta x) \exp \left\{ -\frac{\bar{\epsilon}}{4\beta^2} \left[ \sinh^2(\beta x) + \alpha\beta x + \frac{\alpha}{2} \sinh(2\beta x) \right] \right\} \quad (6.47)$$

Wählt man den Energienullpunkt so, dass

$$\bar{\epsilon}_1 = -\beta^2 - \frac{\bar{\epsilon}}{2} - \frac{\bar{\epsilon}^2}{32\beta^2} (3\alpha^2 - 1), \quad (6.48)$$

so lautet das Potential

$$u(x) = U_L \left\{ e^{-4\beta(x+x_L)} - 2e^{-2\beta(x+x_L)} \right\} + U_R \left\{ e^{-4\beta(-x+x_R)} - 2e^{-2\beta(-x+x_R)} \right\} \quad (6.49)$$

mit

$$x_{L,R} = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{(4\beta)^2 \pm 2\alpha\bar{\epsilon}}{\bar{\epsilon}(1 \mp \alpha)} \quad (6.50)$$

und

$$U_{L,R} = 4\beta^2 \left\{ 1 \pm \frac{2\bar{\epsilon}\alpha}{(4\beta)^2} \right\}^2. \quad (6.51)$$

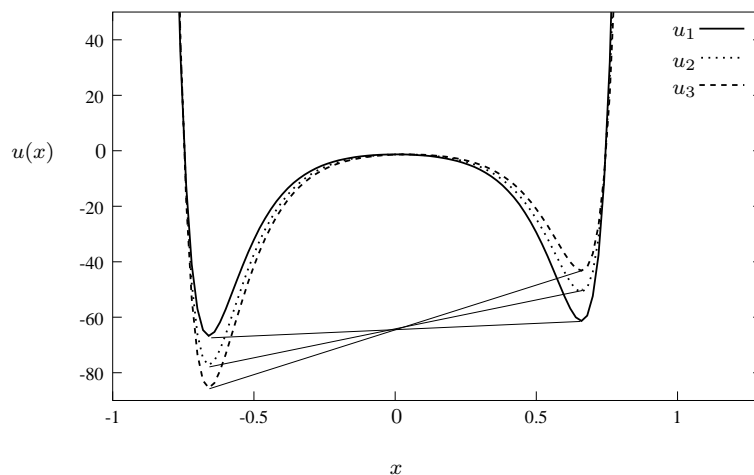
Damit ergibt die Differenz der Tiefe der beiden Mulden

$$\Delta U = 2\bar{\epsilon}\alpha \quad (6.52)$$

und der Abstand der beiden Mulden

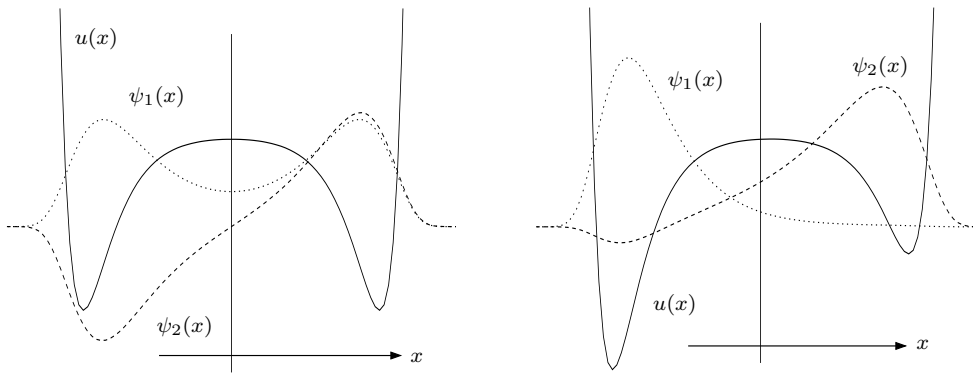
$$\Delta x = x_L + x_R = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{(4\beta)^4 - (2\alpha\bar{\epsilon})^2}{\bar{\epsilon}^2(1 - \alpha^2)}. \quad (6.53)$$

Der Nachteil dieses Modells liegt darin, dass es keinen einfachen Zusammenhang zwischen den Parametern des Systems und der Höhe der Barriere bzw. der Asymmetrie des Potentials liefert. Vielmehr muss man alle drei Parameter verändern, wenn man den Abstand der Mulden, sowie die Fläche der Barriere konstant halten will.



**Abbildung 6.7:** Das mit der Funktion  $\phi(x) = \alpha + \tanh(\beta x)$  erzeugte Doppelmuldenpotential. Die Parameter sind jeweils so gewählt, dass sowohl der Abstand, als auch die Fläche der Tunnelbarriere konstant bleibt. ( $u_1$  :  $\bar{\epsilon} = 3$ ,  $\beta = 4$ ,  $\alpha = 0.9$   $u_2$  :  $\bar{\epsilon} = 13.2$ ,  $\beta = 3.98$ ,  $\alpha = 0.995$   $u_3$  :  $\bar{\epsilon} = 21.2$ ,  $\beta = 3.95$ ,  $\alpha = 0.998$ )

Dennoch lässt sich auch in diesem Beispiel zeigen, dass das Kopplungsintegral praktisch nicht von der Asymmetrie des Potentials abhängt. Bildet man für die in Abbildung 6.8 dargestellten Wellenfunktionen das Kopplungsintegral, so erhält man eine relative Abweichung von weniger als  $10^{-3}$  für die Gesamtkopplung bei einer Verzehnfachung der Energieaufspaltung.



**Abbildung 6.8:** Potential und Eigenzustände des symmetrischen ( $\alpha = 0$ ) und des asymmetrischen Doppelmuldenpotentials ( $\alpha = 0.99$ ).

## 6.4 Zusammenfassung

Eindimensionale Doppelmuldenpotentiale erlauben eine erste Abschätzung der Gesamtkopplung eines (potentiell chiralen) Moleküls an das Strahlungsfeld und ihre Abhängigkeit von der Asymmetrie des Potentials. Dabei zeigt sich, dass im Rahmen der untersuchten Modelle die Stärke der Kopplung an die transversalen Moden des elektromagnetischen Feldes viel zu gering ist um die Bedingung für die Pfeifersche Superauswahlregel zu erfüllen. Auch ist diese Kopplung in erster Näherung unabhängig von einer, von der schwachen Wechselwirkung verursachten Asymmetrie des Potentials und der damit verbundenen Lokalisierung der Wellenfunktionen, während die Energieaufspaltung bei hohen Tunnelbarrieren proportional zum Asymmetrieparameter ist. Zwar ist die Kopplung ans Strahlungsfeld bei eindimensionalen Potentialen nur im Grenzfall langer Wellenlängen definiert, doch wird sich im anschließenden Kapitel zeigen, dass diese Näherung eine gute Abschätzung der Gesamtkopplung liefert.

# Kapitel 7

## Dreidimensionale Systeme

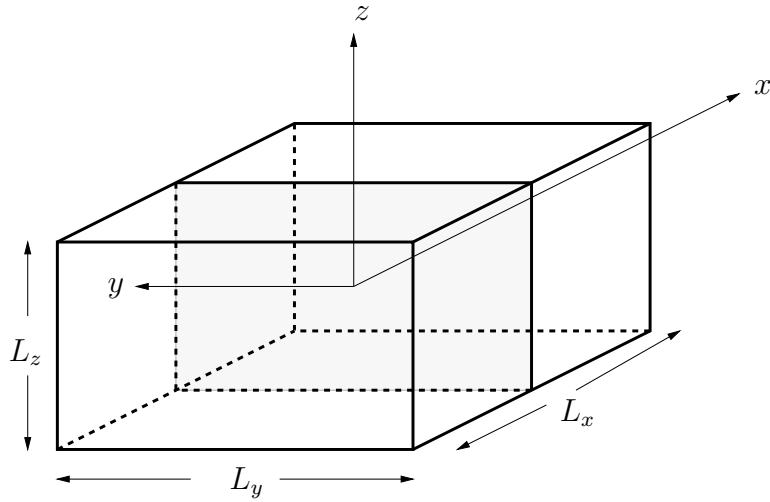
Um die Ankopplung eines geladenen Teilchens an eine Mode des elektromagnetischen Strahlungsfeldes mit Wellenvektor  $\vec{k}$  und Polarisationsvektoren  $\vec{\epsilon}_{1,2}$  zu berechnen, benötigt man dreidimensionale Wellenfunktionen. Ziel dieses Kapitels ist es, anhand zweier einfacher dreidimensionaler Modelle zu zeigen, dass sich die Gesamtkopplung gut durch Berechnung des Kopplungsintegrals bei  $k = 0$ , multipliziert mit einem cut-off-Wellenvektor  $k_c$  abschätzen lässt. Dieser Wellenvektor ist in erster Näherung unabhängig von den übrigen Parametern des betrachteten Systems. Damit erweist sich die Verwendung von eindimensionalen Potentialen zur Berechnung der Kopplung ans Strahlungsfeld als gerechtfertigt.

### 7.1 Der quaderförmige Potentialtopf

Das erste Modell ist die einfache Verallgemeinerung des, im Abschnitt 6.1 betrachteten Doppelmuldenpotentials auf drei Dimensionen. Zur unendlich tiefen Doppelmulde in  $x$ -Richtung wird einfach jeweils ein unendlich tiefer Potentialtopf in  $y$ - und  $z$ -Richtung addiert. Bei dem Modell handelt es sich also um ein Teilchen in einem Quader mit undurchdringbaren Wänden und einer semi-durchlässigen “Membran” in der Mitte (siehe Abbildung 7.1).

Das Potential lautet somit  $V = V_x + V_y + V_z$  mit

$$V_x = \begin{cases} \gamma \delta(x) - \tilde{\Delta} & \text{für } -\frac{L_x}{2} \leq x \leq 0 \\ \gamma \delta(x) + \tilde{\Delta} & \text{für } 0 \leq x \leq \frac{L_x}{2} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$



**Abbildung 7.1:** Der quaderförmige Potentialtopf mit semi-durchlässiger Membran. Es bietet sich wieder die Möglichkeit eine Asymmetrie durch Absenken oder Anheben einer der beiden Potentialhälften einzuführen.

$$V_y = \begin{cases} 0 & \text{für } -\frac{L_y}{2} \leq y \leq \frac{L_y}{2} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.1)$$

$$V_z = \begin{cases} 0 & \text{für } -\frac{L_z}{2} \leq z \leq \frac{L_z}{2} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Es wird  $L_x \simeq L_y \simeq L_z$  und eine genügend geringe Durchlässigkeit der Tunnelbarriere angenommen, so dass sich die Schrödingergleichung durch einen Produktansatz separieren lässt,

$$\Psi_{1,2}(\vec{r}) = \psi_{1,2}(x) \chi(y) \chi(z). \quad (7.2)$$

Dabei sind die Wellenfunktionen in  $y$ - und  $z$ -Richtung jeweils für Grundzustand und ersten angeregten Zustand gleich,

$$\chi(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \cos\left(\frac{\pi}{L_y} y\right) \quad (7.3)$$

$$\chi(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \cos\left(\frac{\pi}{L_z} z\right) \quad (7.4)$$



Das Kopplungsintegral ergibt sich in diesem Fall als

$$\mathcal{J}_\sigma(\vec{k}) = \epsilon_x \mathcal{I}_1(k_x) \mathcal{I}_3(k_y) \mathcal{I}_3(k_z) - \mathcal{I}_2(k_x) \left\{ \epsilon_y \mathcal{I}_4(k_y) \mathcal{I}_3(k_z) + \epsilon_z \mathcal{I}_3(k_y) \mathcal{I}_4(k_z) \right\} \quad (7.5)$$

mit

$$\mathcal{I}_1(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(\xi) \psi_2'(\xi) \cos(k\xi) d\xi \quad (7.6)$$

$$\mathcal{I}_2(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(\xi) \psi_2(\xi) \sin(k\xi) d\xi \quad (7.7)$$

$$\mathcal{I}_3(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^2(\xi) \cos(k\xi) d\xi \quad (7.8)$$

$$\mathcal{I}_4(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\xi) \chi'(\xi) \sin(k\xi) d\xi \quad (7.9)$$

Im einfachsten Fall  $\tilde{\Delta} = 0$  lassen sich die Integrale (7.6) – (7.9) noch sehr leicht berechnen: Die Wellenfunktionen in  $x$ -Richtung für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand durch

$$\psi_1(x) = N_1 \left\{ \sin\left(\kappa\left(x + \frac{L_x}{2}\right)\right)\Theta(-x) - \sin\left(\kappa\left(x - \frac{L_x}{2}\right)\right)\Theta(x) \right\} \quad (7.10)$$

$$\psi_2(x) = -\sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{2\pi}{L_x} x\right) \quad (7.11)$$

$$(7.12)$$

mit

$$N_1 = \sqrt{\frac{2}{L_x}} M_1, \quad M_1 = \sqrt{\frac{\kappa L_x}{\kappa L_x - \sin(\kappa L_x)}} \quad (7.13)$$

und

$$\kappa = \frac{2\pi}{L_x} \frac{1}{1 + \frac{2\pi\hbar^2}{m\gamma L_x}} \quad (7.14)$$

gegeben.

Damit lauten die obigen Integrale

$$\mathcal{I}_1(k_x) = \frac{1}{L_x} 8\pi M_1 \kappa L_x \left\{ \kappa^2 L_x^2 - 4\pi^2 - k_x^2 L_x^2 \right\} \mathcal{F}_1 \quad (7.15)$$

$$\mathcal{I}_2(k_x) = -\frac{1}{L_x} 16\pi M_1 \kappa L_x k_x L_x^2 \mathcal{F}_1 \quad (7.16)$$

$$\mathcal{I}_3(k_{y,z}) = 2 \frac{\sin\left(\frac{k_{y,z} L_{y,z}}{2}\right)}{k_{y,z} L_{y,z} \left\{ 1 - \left(\frac{k_{y,z} L_{y,z}}{2\pi}\right)^2 \right\}} \quad (7.17)$$

$$\mathcal{I}_4(k_{y,z}) = -k_{y,z} \frac{\sin\left(\frac{k_{y,z} L_{y,z}}{2}\right)}{k_{y,z} L_{y,z} \left\{ 1 - \left(\frac{k_{y,z} L_{y,z}}{2\pi}\right)^2 \right\}} \quad (7.18)$$

mit

$$\mathcal{F}_1 = \frac{\cos\left(\frac{\kappa L_x}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_x L_x}{2}\right)}{\left((\kappa + k_x)^2 L_x^2 - 4\pi^2\right) \left((\kappa - k_x)^2 L_x^2 - 4\pi^2\right)}. \quad (7.19)$$

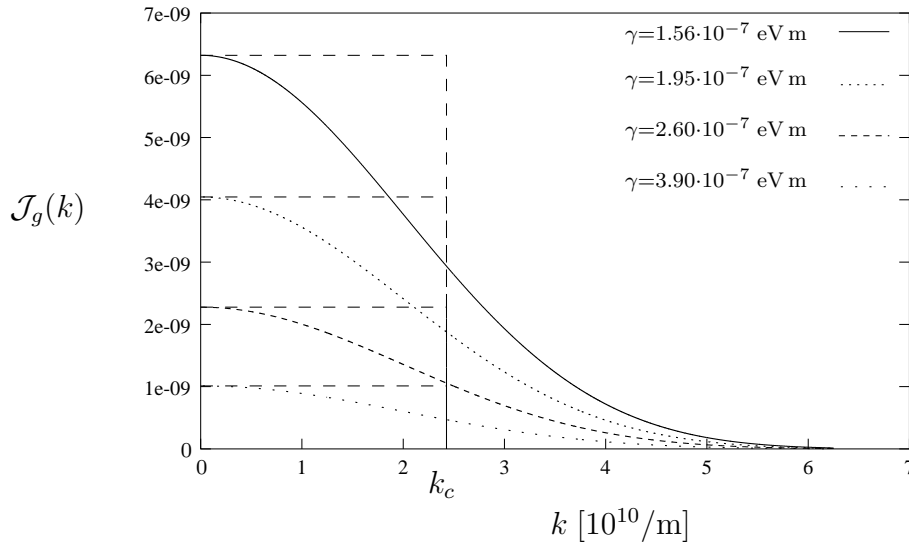
Das Kopplungsintegral ergibt sich schließlich zu

$$\mathcal{J}_\sigma(\vec{k}) = \frac{1}{L_x} 32\pi M_1 \kappa L_x \left\{ \kappa^2 L_x^2 - 4\pi^2 \right\} \mathcal{F}_2, \quad (7.20)$$

$$\mathcal{F}_2 = \mathcal{F}_1 \frac{\sin\left(\frac{k_y L_y}{2}\right)}{k_y L_y \left\{ 1 - \left(\frac{k_y L_y}{2\pi}\right)^2 \right\}} \frac{\sin\left(\frac{k_z L_z}{2}\right)}{k_z L_z \left\{ 1 - \left(\frac{k_z L_z}{2\pi}\right)^2 \right\}} \quad (7.21)$$

Zur Berechnung der Gesamtkopplung ist nun  $\mathcal{J}_\sigma(\vec{k})$  über den  $\vec{k}$ -Raum zu integrieren. Hierzu ist es zweckmäßig, zu Kugelkoordinaten überzugehen und jeweils zu festem Betrag des  $k$ -Vektors über den Raumwinkel zu integrieren. Die in (5.29) definierte Größe  $\mathcal{J}_g(k)$  ist in Abbildung 7.2 für verschiedene Durchlässigkeiten  $\gamma$  dargestellt. (Die übrigen Werte sind Parameter des Systems sind:  $L_x = L_y = L_z = 0.5 \cdot 10^{-10}$  m und  $m = m_p$  sowie  $q = e$ .) Die Fläche unter den jeweiligen Graphen ergibt die Gesamtkopplung. Für jeden Graphen wurde ausserdem die entsprechende Fläche als Rechteck mit der Höhe  $\mathcal{J}_g(k=0)$  und der Breite  $k_c(\gamma)$  eingezeichnet. Dies entspricht der Näherung  $\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) \simeq 1$  gemäß Gleichung (5.31) mit cut-off-Wellenvektor  $k_c(\gamma)$ .

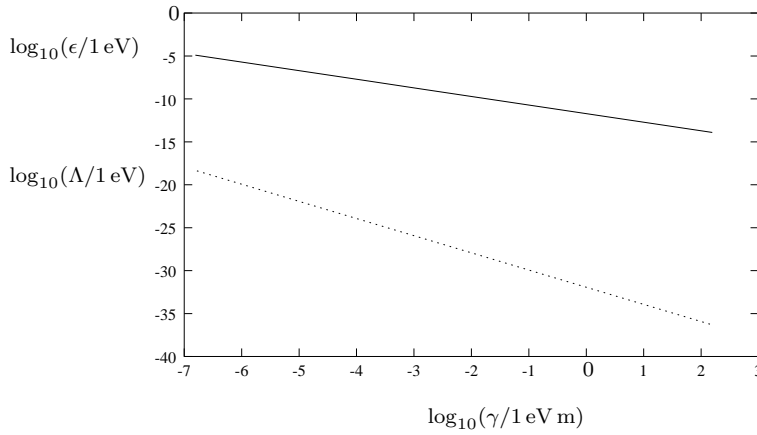
Wie aus der Abbildung ersichtlich ist  $k_c(\gamma)$  konstant. Dies rechtfertigt im Nachhinein die Näherung, die Kopplung ans Strahlungsfeld lediglich im Grenzfall unendlicher langer Wellenlängen zu berechnen und damit die Verwendung eindimensionaler Modelle zur Abschätzung der Gesamtkopplung.



**Abbildung 7.2:** Die Kopplung ans Strahlungsfeld in Abhängigkeit von  $|\vec{k}|$  bei verschiedenen Werten der Durchlässigkeit  $\gamma$  der Deltabarriere für den symmetrischen ( $\Delta = 0$ ), quaderförmigen Potentialtopf. Eingezeichnet ist ausserdem die jeweils entsprechende Gesamtkopplung im Grenzfall  $\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) \simeq 1$  als Rechteckfunktion mit cut-off-Wellenvektor  $k_c$ .

Abbildung 7.3 zeigt das Verhalten von Energieaufspaltung und Gesamtkopplung in Abhängigkeit von der Durchlässigkeit der Tunnelbarriere. Auch hier, wie schon im eindimensionalen Fall, ist die Kopplung ans elektromagnetische Strahlungsfeld im gesamten, hier interessierenden Bereich, um viele Größenordnungen kleiner als die Energieaufspaltung.

Im asymmetrischen Fall  $\tilde{\Delta} \neq 0$  sind die Wellenfunktionen in  $x$ -Richtung durch die Gleichung (6.5) des vorigen Kapitels mit  $L = L_x/2$  gegeben. Die Integrale (7.6) – (7.9) sind zwar auch noch in diesem Fall analytisch berechenbar, sollen aber hier wegen der Länge der resultierenden Ausdrücke nicht explizit aufgeführt werden. Die Kopplungsintegrale  $\Lambda^{(c)}$  und  $\Lambda^{(s)}$  aus Gleichung (5.21) lassen sich nun leicht in Abhängigkeit von der Asymmetrie  $\Delta$  berechnen. Hierbei war  $\Lambda^{(c)}$  bzw.  $\Lambda^{(s)}$  als der Teil der Gesamtkopplung definiert, der den Term  $\cos(\vec{k} \cdot \vec{r})$  bzw.  $\sin(\vec{k} \cdot \vec{r})$

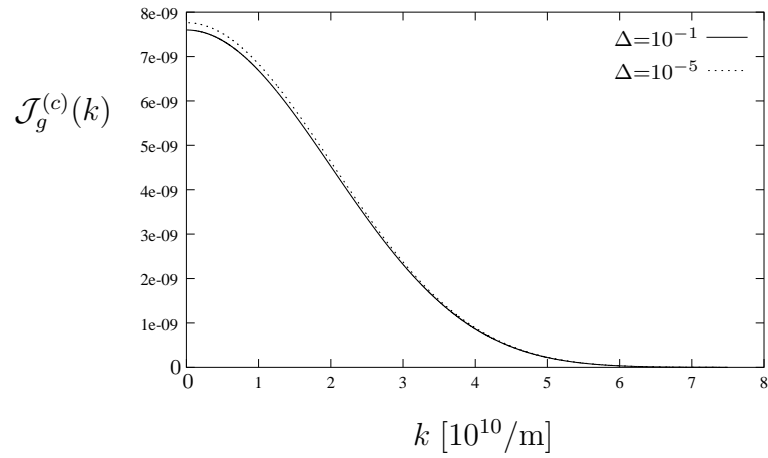


**Abbildung 7.3:** Gesamtkopplung und Energieaufspaltung des symmetrischen, quaderförmigen Potentialtopfes in Abhängigkeit von  $\gamma$ . Die Kopplung ans Strahlungsfeld ist jeweils um viele Größenordnungen kleiner als die Energieaufspaltung.

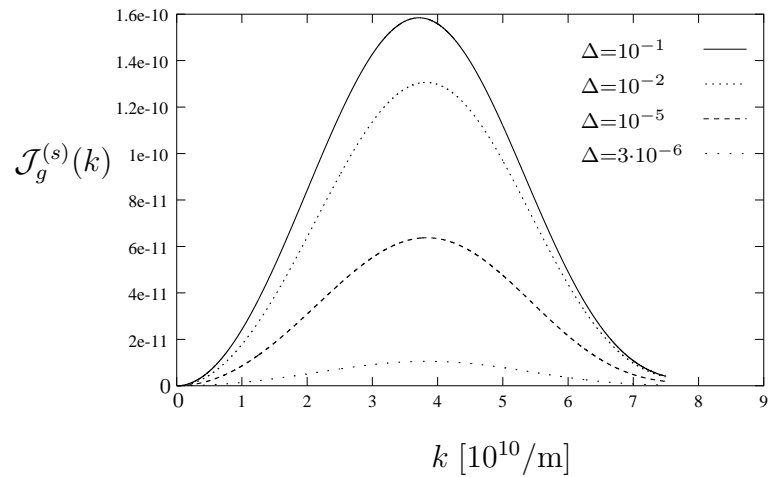
enthält. Letzterer verschwindet im Fall  $\Delta = 0$  aus Symmetriegründen. In Abbildung 7.4 ist zunächst  $\mathcal{J}_g^{(c)}(k)$  analog zum symmetrischen Fall für zwei verschiedene Werte des Asymmetrieparameters ( $\Delta = 10^{-1}$  und  $\Delta = 10^{-5}$ ) bei einem Wert von  $\gamma = 1.4 \cdot 10^{-7}$  eV m dargestellt. Die übrigen Parameter des Systems sind wie im vorhergehenden Fall gewählt. Es wird deutlich, dass sich die Kopplung  $\Lambda^{(c)}$  selbst bei Variation des Asymmetrieparameters über einige Größenordnungen kaum verändert. Tendenziell wird jedoch die Kopplung  $\Lambda^{(c)}$  mit steigender Asymmetrie des Potentials geringer.

Die Kopplung  $\Lambda^{(s)}$ , die im symmetrischen Fall verschwindet, steigt dagegen relativ stark mit wachsender Asymmetrie des Potentials, wie die Darstellung von  $\mathcal{J}_g^{(s)}(k)$  in Abbildung 7.5 zeigt. Allerdings ist der Betrag von  $\Lambda^{(s)}$  zur Gesamtkopplung  $\Lambda$  um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als der von  $\Lambda^{(c)}$ . Im Endergebnis kompensieren sich die Änderungen von  $\Lambda^{(c)}$  und  $\Lambda^{(s)}$  annähernd, so dass auch im dreidimensionalen Modell die Gesamtkopplung nahezu unabhängig von der Asymmetrie des Potentials ist, wie in Abbildung 7.6 gezeigt wird.

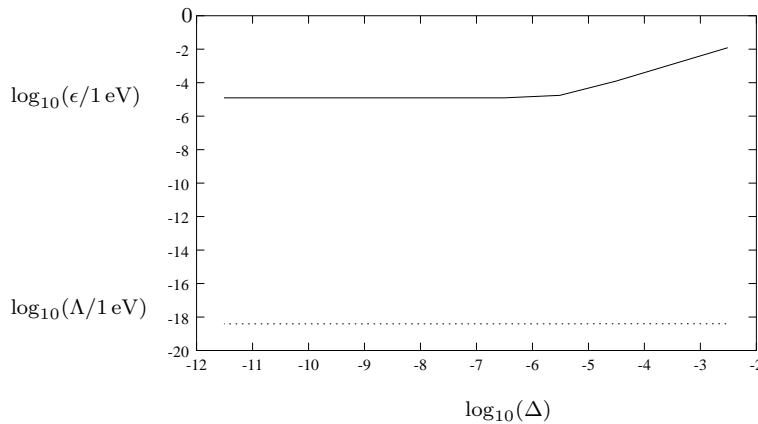
Die dreidimensionale Erweiterung des asymmetrischen Doppelmuldenpotentials von Abschnitt 6.1 verhält sich ähnlich wie das eindimensionale Modell. Während die Gesamtkopplung an die transversalen Moden des elektromagnetischen Feldes nur



**Abbildung 7.4:** Das Kopplungsintegral  $\mathcal{J}_g^{(c)}(k)$  in Abhängigkeit von  $|\vec{k}|$  für verschiedene Werte des Asymmetrieparameters  $\Delta$ .



**Abbildung 7.5:** Das Kopplungsintegral  $\mathcal{J}_g^{(s)}(k)$  in Abhängigkeit von  $|\vec{k}|$  für verschiedene Werte des Asymmetrieparameters  $\Delta$ .



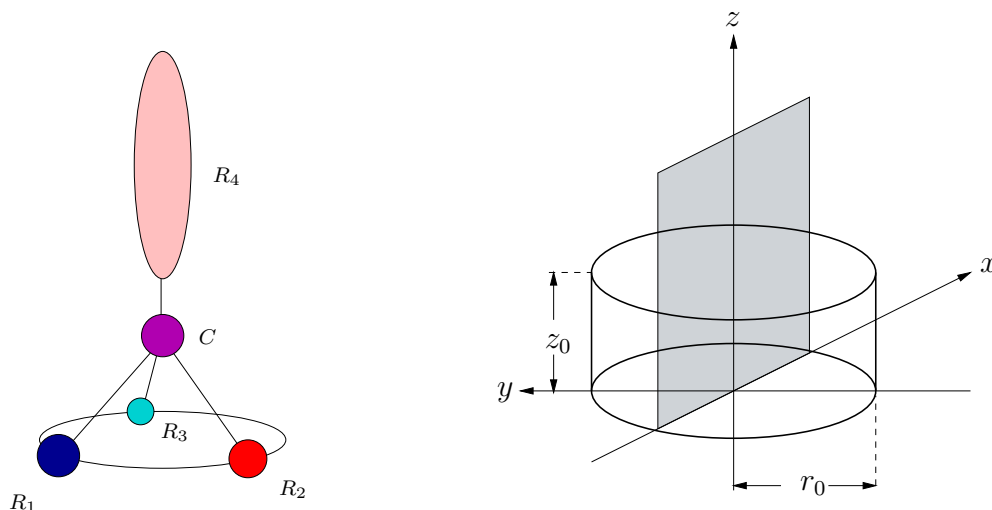
**Abbildung 7.6:** Energieaufspaltung  $\epsilon$  und Gesamtkopplung  $\Lambda$  in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter  $\Delta$ . Wie im eindimensionalen Fall ist die Gesamtkopplung praktisch unabhängig von der Asymmetrie des Potentials, während die Energieaufspaltung bei kleinen Werten des Asymmetrieparameters durch die Durchlässigkeit der Barriere gegeben ist und bei großen Werten von  $\Delta$  linear in Delta ansteigt.

unwesentlich von der Asymmetrie des Potentials abhängt, ist die Energieaufspaltung bei großen Werten des Asymmetrieparameters proportional zu diesem. Bei geringfügiger Asymmetrie ist die Aufspaltung dagegen durch die Durchlässigkeit der Tunnelbarriere gegeben. Grundsätzlich ist die Kopplung ans Strahlungsfeld um viele Größenordnungen kleiner als die Energieaufspaltung, so dass die Bedingung für den Pfeiferschen Phasenübergang in diesem Modell nicht erfüllt wird. Es zeigte sich, dass sich die Gesamtkopplung jeweils gut durch den Wert des Kopplungsintegrals bei  $k = 0$ , multipliziert mit einem, von den Parametern des Systems abhängigem Faktor abschätzen lässt.

## 7.2 Der zylinderförmige Potentialtopf

Zum Abschluss sei noch ein Modell mit zylinderförmiger Geometrie betrachtet, das sich zum einen aus einer etwas realistischeren Situation heraus motivieren lässt, zum anderen die Behandlung von Drehimpulseigenzuständen in relativ einfacher Form erlaubt. Leider kann im Rahmen dieses Modells nur ein symmetrisches Potential sinnvoll behandelt werden, da andernfalls die Schrödingergleichung nicht auf einfache Art und Weise gelöst werden kann. Da aber in den vorhergehenden Abschnitten dargelegt wurde, dass ein Asymmetrieparameter keinen Einfluss auf die Gesamtkopplung ans elektromagnetische Strahlungsfeld hat, genügt eine Behandlung des symmetrischen Falls.

Zur Erläuterung des Modells betrachte man ein etwas größeres Molekül, das ein Kohlenstoffatom  $C$  mit vier verschiedenen Liganden  $R_i$ ,  $i = 1, \dots, 4$  enthält. Die Atome (oder Atomgruppen)  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  mögen vergleichbare Massen besitzen, die alle sehr viel kleiner als die des schweren Restes  $R_4$  sein sollen. Damit findet die für die Frage der Chiralität entscheidenden Bewegung in der, durch die drei Liganden  $R_i$ ,  $i = 1, \dots, 3$  aufgespannten Ebene statt. Fasst man diese drei Atome bzw. Atomgruppen zu einem effektiven Teilchen mit Masse  $m$  und Ladung  $q$  zusammen, so lässt sich das Problem auf ein Teilchen in einem zylinderförmigen Potentialtopf reduzieren. Die Höhe  $z_0$  des Zylinders ist dabei sehr viel kleiner als der Radius  $r_0$ . Dieser Zylinder wird wiederum durch eine Deltabarriere unterteilt, so dass eine Lokalisierung des Teilchens in einer der beiden Hälften jeweils einer chiralen Konfiguration des Moleküls entspricht (siehe Abbildung 7.7).



**Abbildung 7.7:** Der zylinderförmige Potentialtopf. Betrachtet sei ein größeres Molekül mit asymmetrischem Kohlenstoffatom  $C$ . Die drei Liganden  $R_i$ ,  $i = 1, \dots, 3$  seien wesentlich leichter als der Rest  $R_4$ . Damit lässt sich das System als effektives Teilchen in einem zylinderförmigen Potential mit Tunnelbarriere behandeln. Lokalisierung des Teilchens in einer der beiden Potentialhälften entspricht einer chiralen Konfiguration des Moleküls.

Das Potential stellt sich nun in der Form

$$V(r, \phi, z) = V_r + \frac{1}{r^2} V_\phi + V_z, \quad (7.22)$$

mit

$$V_r = \begin{cases} 0 & \text{für } r \leq r_0 \\ \infty & \text{für } r > r_0 \end{cases} \quad (7.23)$$

$$V_\phi = \gamma \left\{ \delta(\phi - \phi_0) + \delta(\phi - \phi_0 + \pi) \right\} \quad (7.24)$$

$$V_z = \begin{cases} 0 & \text{für } -\frac{z_0}{2} \leq z \leq \frac{z_0}{2} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.25)$$

dar. Der Faktor  $\frac{1}{r^2}$  wurde willkürlich hinzugefügt, um das System näherungsweise analytisch lösbar zu machen. ObdA. kann die Deltabarriere in der  $x$ - $z$ -Ebene gewählt werden ( $\phi_0 = 0$ ). Mit diesem speziellen Potential läßt sich die Schrödingergleichung

$$\vec{\nabla}^2 \psi + \frac{2}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (7.26)$$

mit dem Ansatz

$$\psi(r, \phi, z) = f(r) Y(\phi) g(z) \quad (7.27)$$

separieren. Im weiteren sollen wiederum nur die niedrigsten beiden Zustände berechnet werden. Zunächst wird die Bewegung in  $z$ -Richtung absepariert. Die Gleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} g''(z) + V_z g(z) = E_z g(z) \quad (7.28)$$

und wird im Grundzustand gelöst durch

$$g(z) = N_z \cos(k_z z) \quad \text{mit} \quad k_z = \frac{\pi}{z_0} \quad \text{und} \quad N_z = \sqrt{\frac{2}{z_0}}, \quad (7.29)$$

mit der Energie

$$E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \quad (7.30)$$

Die Separation von Radial- und Winkelanteil führt auf die Gleichungen

$$f''(r) + \frac{1}{r} f'(r) + \left\{ \frac{2m}{\hbar} (\tilde{E} - V_r) - \frac{\nu^2}{r^2} \right\} f(r) = 0 \quad (7.31)$$



und

$$Y''(\phi) + \left\{ \nu^2 - \frac{2m}{\hbar^2} + \gamma \delta(\phi) \right\} Y(\phi) = 0 \quad (7.32)$$

mit dem Separationsparameter  $\nu^2$ . Dieser wird durch Lösen der Winkelgleichung (7.32) bestimmt. Die Gesamtenergie  $E = \tilde{E} + E_z$  kann dann durch die Randbedingung für die Lösungen der Radialgleichung (7.31) numerisch berechnet werden.

Für den Grundzustand der Winkelgleichung macht man zunächst den Ansatz

$$Y_1 = N_1^\phi \left\{ \cos(\nu_1(\phi - \frac{\pi}{2})) \theta(\phi) + \cos(\nu_1(\phi + \frac{\pi}{2})) \theta(-\phi) \right\} \quad (7.33)$$

mit der Normierungskonstante

$$N_1^\phi = \sqrt{\frac{\nu_1}{\nu_1 \pi + \sin(\nu_1 \pi)}} \quad (7.34)$$

Integration der Winkelgleichung von  $-\alpha$  bis  $\alpha$  und anschließender Grenzübergang  $\alpha \rightarrow 0$  führt auf

$$\nu_1 \sin(\nu_1 \frac{\pi}{2}) = \frac{m\gamma}{\hbar^2} \cos(\nu_1 \frac{\pi}{2}) . \quad (7.35)$$

Ist  $\gamma$  groß genug, gilt  $\nu_1 = 1 - \tilde{\nu}_1$  mit  $\tilde{\nu}_1 \ll 1$ . Dann genügt es, die trigonometrischen Funktionen um  $\frac{\pi}{2}$  in niedrigster Ordnung zu entwickeln. Der Separationsparameter für den Grundzustand ergibt sich somit zu

$$\nu_1 = \frac{1}{1 + \frac{2\hbar^2}{\pi m \gamma}} . \quad (7.36)$$

Der Winkelanteil des ersten angeregten Zustands ist einfach

$$Y_2 = N_2^\phi \sin(\phi) \quad \text{mit} \quad N_2^\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} . \quad (7.37)$$

Der Separationsparameter ist in diesem Fall  $\nu_2 = 1$ .

Die Radialgleichung wird mit der Substitution

$$x := \sqrt{\frac{2m\tilde{E}}{\hbar^2}} r \quad (7.38)$$

zur Besselgleichung

$$f''(x) + \frac{1}{x} f'(x) + \left\{ 1 - \frac{\nu^2}{x^2} \right\} f(x) = 0, \quad (7.39)$$

deren Lösungen die Besselfunktionen  $J_\nu(x)$  zum Index  $\nu$  sind.

Die Energie  $\tilde{E}$  bestimmt sich aus der Randbedingung

$$J_\nu(b r_0) = 0 \quad \text{mit} \quad b := \sqrt{\frac{2m\tilde{E}}{\hbar^2}}. \quad (7.40)$$

Sei  $u_{1,2}$  jeweils die erste Nullstelle der Besselfunktionen  $J_{\nu_{1,2}}$ , so ist die Energiedifferenz gegeben durch

$$\epsilon = E_2 - E_1 = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} (u_2^2 - u_1^2). \quad (7.41)$$

Die Normierung der Radialfunktionen muss ebenfalls numerisch berechnet werden

$$N_{1,2}^r = \frac{u_{1,2}}{r_0} \left\{ \int_0^{u_{1,2}} J_{\nu_{1,2}}^2(x) x dx \right\}^{-1/2}. \quad (7.42)$$

Mit diesen Zuständen (also zunächst noch ohne Drehimpuls) lässt sich nun das Kopplungsintegral (5.26) berechnen. Hierzu zerlegt man den Kosinusterm gemäß

$$\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) = \cos(k_x x + k_y y) \cos(k_z z) - \sin(k_x x + k_y y) \sin(k_z z). \quad (7.43)$$

Unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen lautet das Kopplungsintegral

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}_\sigma^{(c)}(\vec{k}) &= \int_0^{r_0} r dr \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \tilde{\psi}_1(r, \phi) \cos(k_x x + k_y y) D_\epsilon \tilde{\psi}_2(r, \phi) \\
&\quad \int_{-z_0/2}^{z_0/2} N_z^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{z_0} z\right) \cos(k_z z) dz \\
&\quad - \int_0^{r_0} r dr \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \tilde{\psi}_1(r, \phi) \tilde{\psi}_2(r, \phi) \sin(k_x x + k_y y) \\
&\quad \epsilon_z \int_{-z_0/2}^{z_0/2} N_z^2 \cos\left(\frac{\pi}{z_0} z\right) \left(-\frac{\pi}{z_0} \sin\left(\frac{\pi}{z_0} z\right)\right) \sin(k_z z) dz
\end{aligned} \tag{7.44}$$

mit den Definitionen

$$\tilde{\psi}_{1,2}(r, \phi) = f_{1,2}(r) Y_{1,2}(\phi) \tag{7.45}$$

und

$$\begin{aligned}
D_\epsilon \tilde{\psi}_2(r, \phi) &= \left\{ \epsilon_x \cos(\phi) + \epsilon_y \sin(\phi) \right\} \frac{\partial \tilde{\psi}_2(r, \phi)}{\partial r} \\
&\quad + \left\{ -\epsilon_x \sin(\phi) + \epsilon_y \cos(\phi) \right\} \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{\psi}_2(r, \phi)}{\partial \phi}.
\end{aligned} \tag{7.46}$$

Die Integration in  $z$ -Richtung kann leicht ausgeführt werden:

$$\int_{-z_0/2}^{z_0/2} N_z^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{z_0} z\right) \cos(k_z z) dz = \frac{8\pi^2 \sin\left(\frac{k_z z_0}{2}\right)}{k_z z_0 (4\pi^2 - k_z^2 z_0^2)}, \tag{7.47}$$

$$\int_{-z_0/2}^{z_0/2} N_z^2 \cos\left(\frac{\pi}{z_0} z\right) \left(-\frac{\pi}{z_0} \sin\left(\frac{\pi}{z_0} z\right)\right) \sin(k_z z) dz = -\frac{4\pi^2 \sin\left(\frac{k_z z_0}{2}\right)}{k_z z_0 (4\pi^2 - k_z^2 z_0^2)}. \tag{7.48}$$

Zur Berechnung der übrigen Integrale müssen die Kosinus- und Sinusterme noch in Polarkoordinaten geschrieben und in Produkte aus Besselfunktionen und trigonometrischen Funktionen entwickelt werden,

$$\begin{aligned}
\cos(k_x x + k_y y) = & \\
& \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^i \left\{ (2 - \delta_{0,i}) (2 - \delta_{0,j}) J_{2i}(k_x r) J_{2j}(k_y r) \cos(2i\phi) \cos(2j\phi) \right. \\
& \left. - 4 J_{2i+1}(k_x r) J_{2j+1}(k_y r) \cos((2i+1)\phi) \sin((2j+1)\phi) \right\} \quad (7.49)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sin(k_x x + k_y y) = & \\
& \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} 2(2 - \delta_{0,j}) \left\{ (-1)^i J_{2i+1}(k_x r) J_{2j}(k_y r) \cos((2i+1)\phi) \cos(2j\phi) \right. \\
& \left. + (-1)^j J_{2i+1}(k_y r) J_{2j}(k_x r) \sin((2i+1)\phi) \cos(2j\phi) \right\}. \quad (7.50)
\end{aligned}$$

Nun stellen sich die Integrale als Produkte von Radial- und Winkelintegralen dar, wobei erstere numerisch, letztere analytisch berechnet werden können.

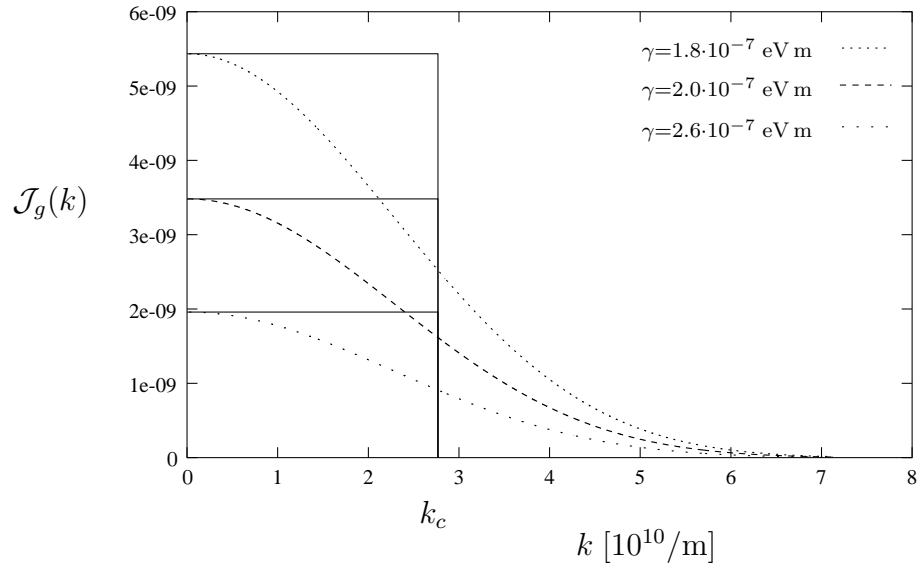
In Abbildung 7.8 wurde analog zum vorigen Abschnitt das Kopplungsintegral  $\mathcal{J}_g^{(c)}(k)$  in Abhängigkeit vom Betrag des  $k$ -Vektors für verschiedene Durchlässigkeiten  $\gamma$  der Potentialbarriere dargestellt. Wie auch im Fall der quaderförmigen Geometrie lässt sich die Gesamtkopplung leicht durch den Wert des Kopplungsintegrals bei  $k = 0$ , multipliziert mit dem cut-off-Wellenvektor  $k_c$  abschätzen, denn letzterer erweist sich als unabhängig von der Durchlässigkeit der Tunnelbarriere.

In dieser Näherung ( $\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) \simeq 1$ ) vereinfacht sich das Problem erheblich. Das Kopplungsintegral wird zu

$$\mathcal{J}_\sigma^{(c)}(\vec{k}) = \int_0^{r_0} r dr \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \tilde{\psi}_1(r, \phi) D_\epsilon \tilde{\psi}_2(r, \phi), \quad (7.51)$$

so dass sich nach Ausführung der Integration über den Winkel  $\phi$  schließlich

$$\mathcal{J} = \epsilon_y \sqrt{\frac{\nu\pi}{\nu\pi + \sin(\nu\pi)}} \frac{4 \sin(\frac{\nu\pi}{2})}{\nu\pi(4 - \nu^2)} \left\{ 2 \mathcal{G}_1(\nu) + (2 - \nu^2) \mathcal{G}_2(\nu) \right\} \quad (7.52)$$



**Abbildung 7.8:** Das Kopplungsintegral  $\mathcal{J}_g^{(c)}(k)$  abhängig vom Betrag des  $k$ -Vektors für verschiedene Durchlässigkeiten  $\gamma$ . Wie im Fall des quaderförmigen Potentials lässt sich die Gesamtkopplung gut durch den Wert des Integrals bei  $k = 0$  approximieren (vgl. Abb. 7.2)

mit

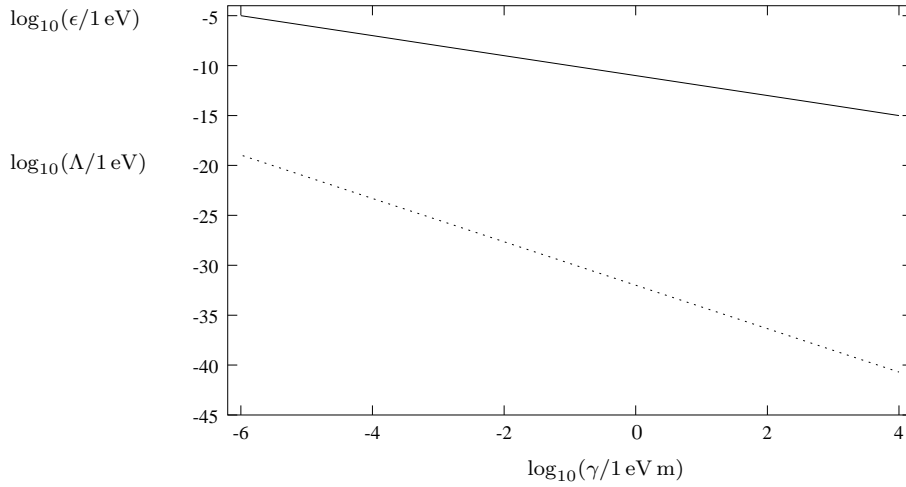
$$\mathcal{G}_1 = \frac{1}{r_0} N_1^r N_2^r u_1 \int_0^{u_2} J_\nu\left(\frac{u_1}{u_2} x\right) \frac{x}{2} \left( J_0(x) - J_2(x) \right) dx \quad (7.53)$$

$$\mathcal{G}_2 = \frac{1}{r_0} N_1^r N_2^r u_1 \int_0^{u_2} J_\nu\left(\frac{u_1}{u_2} x\right) J_1(x) dx \quad (7.54)$$

ergibt.

Hieraus lässt sich leicht die Abhängigkeit der Gesamtkopplung und der Energieaufspaltung von der Durchlässigkeit der Potentialbarriere bestimmen. Aus Abbildung 7.9 ist ersichtlich, dass auch mit dieser Geometrie des Potentials kein Pfeiferscher Phasenübergang möglich ist. Die Gesamtkopplung ist um Größenordnungen kleiner als die Energieaufspaltung und strebt mit zunehmender Höhe der Tunnelbarriere gegen Null.

Noch drastischer stellt sich dieses Verhalten bei Behandlung von Drehimpulseigenzuständen dar. Der Einfachheit halber soll nur eine Drehung um die  $z$ -Achse behandelt werden. Die Gesamtwellenfunktion hängt also außer von der internen Koordinate  $\vec{r}$ , die die Bewegung des effektiven Teilchens im Doppelmuldenpotential



**Abbildung 7.9:** Gesamtkopplung  $\Lambda$  und Energieaufspaltung  $\epsilon$  in Abhängigkeit der Durchlässigkeit  $\gamma$  der Tunnelbarriere für den zylinderförmigen Potentialtopf.

beschreibt, noch von einer weiteren Koordinate ab, nämlich dem Winkel der Potentialbarriere relativ zur  $x$ -Achse des Koordinatensystems, in der das Vektorpotential definiert ist (siehe Abbildung 7.10).

Damit schreiben sich die Wellenfunktionen als

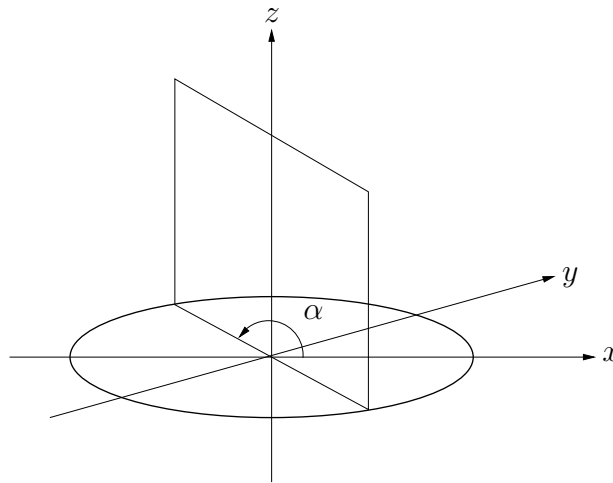
$$\Psi_{1,2}(\vec{r}, \alpha) = f_{1,2}(r) Y_{1,2}(\phi - \alpha) g(z) e^{im\alpha} \quad (7.55)$$

mit Rotationsquantenzahl  $m$ . Die Integrale (5.26) müssen zusätzlich noch über den Winkel  $\alpha$  von 0 bis  $2\pi$  integriert werden. Die Umformungen des Integranden verläuft nun analog zu (7.43) bis (7.50). Die Winkelintegrale können aufgespalten werden in Integrale über  $\alpha$  und Integrale über  $\phi$ . Dabei treten im Kosinusterm von (7.44) Integrale der Form

$$\int_0^{2\pi} t_1(\alpha) t_2(2i\alpha) t_3(2j\alpha) d\alpha \quad i, j \in \dots \quad (7.56)$$

mit  $t_k = \sin, \cos$ ,  $k = 1, \dots, 3$  auf, die wegen der Orthogonalität der trigonometrischen Funktionen alle verschwinden. Mit dem gleichen Argument verschwinden die Integrale der Form

$$\int_0^{2\pi} t_1((2i+1)\alpha) t_2(2j\alpha) d\alpha, \quad (7.57)$$



**Abbildung 7.10:** Das zylinderförmige Modell mit Drehimpulseigenzuständen. Der relative Winkel  $\alpha$  der Tunnelbarriere zum Strahlungsfeld beschreibt den Drehwinkel des Moleküls.

die im Sinusterm von (7.44) auftreten.

Im Rahmen dieses Modells verschwindet also die Gesamtkopplung des Moleküls ans Strahlungsfeld für alle Werte der Parameter des Systems.

### 7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei einfache dreidimensionale Modelle behandelt mit denen die Kopplung eines Moleküls ans Strahlungsfeld berechnet werden kann. Es zeigte sich, dass sich die Gesamtkopplung leicht durch den Wert des Kopplungsintegrals bei  $k = 0$  abschätzen lässt, was die im Kapitel 6 benutzten Näherungen rechtfertigt. Wie auch im eindimensionalen Fall, ist die Kopplung ans Strahlungsfeld nahezu unabhängig von einer Asymmetrie des zugrunde gelegten Potentials. In allen Fällen erweist sich die aber die Gesamtkopplung als viel zu gering um zu chiralen Zuständen mit polarisiertem Vakuum zu führen, die aufgrund der gleichzeitigen Anregung aller Feldmoden durch eine Superauswahlregel getrennt sind. Bei Behandlung von Drehimpulseigenzuständen im Rahmen des zylinderförmigen Potentials verschwindet sogar die Gesamtkopplung, unabhängig von den Parametern des Systems.





# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Die Stabilität der optischen Isomere stellt seit den Anfängen der Quantenphysik ein Problem für die Anwendung der Schrödingerschen Wellenmechanik in der Molekülphysik dar. Seit Ende der siebziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts konkurrieren zwei Lösungsvorschläge, die das Paradoxon aus fundamentalen Wechselwirkungen, jeweils auf völlig unterschiedliche Art und Weise zu erklären suchen. Da bisher weder eine, von den paritätsverletzenden neutralen Strömen der schwachen Wechselwirkung verursachten Energieaufspaltung zwischen links- und rechtshändiger Konfiguration eines chiralen Moleküls experimentell nachgewiesen werden konnte, noch Indizien für eine, aus der Ankopplung des Moleküls ans Strahlungsfeld resultierende Superauswahlregel gefunden wurden, ist in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen worden, auf theoretischem Wege zu entscheiden, welche der beiden fundamentalen Wechselwirkungen das Phänomen der Existenz und Stabilität chiraler Moleküle eher zu erklären vermag. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Modellen entwickelt, in denen das Molekül als effektives Teilchen in einem ein- oder dreidimensionalen Doppelmuldenpotential behandelt wird. Die Koordinate des Teilchens entspricht bei einem vieratomigen Molekül der Koordinate eines Atomkerns bezüglich der, durch die anderen drei Atomkerne aufgespannten Ebene. Bei komplexeren Molekülen handelt es sich um eine generalisierte Koordinate, die der Inversion des Moleküls entspricht. Um dem Einfluss der schwachen Wechselwirkung Rechnung zu tragen, wurde ein Asymmetrieparameter eingeführt, der die Asymmetrie des Potentials und damit die Lokalisierung der Wellenfunktionen in einer der beiden Potentialhälften steuert. Ist dabei die Höhe der Tunnelbarriere hoch genug, so ist die Energieaufspaltung zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand klein im Vergleich zum Abstand dieser Niveaus zum Rest des Spektrums. Das Molekül lässt sich somit als Zweiniveausystem behandeln. Mit den zu den niedrigsten beiden Energieniveaus gehörenden Wellenfunktionen lässt sich die Kopplung an die transversalen Moden des elektromagnetischen Feldes berechnen. Aus einer Variationsrechnung ergibt sich, dass qualitativ neue, chirale Grundzustände, die mit einer

Anregung aller Feldmoden des Strahlungsfeldes verbunden sind, nur dann existieren, wenn die Gesamtkopplung ans Strahlungsfeld größer ist als die Energieaufspaltung zwischen den beiden niedrigsten Niveaus.

Aus der Diskussion verschiedener Modellpotentiale konnten folgende Ergebnisse gewonnen werden:

1. Die Gesamtkopplung ans Strahlungsfeld lässt sich sehr gut durch die Kopplungskonstante am Ursprung des  $\vec{k}$ -Raumes abschätzen. Dies rechtfertigt auch die Verwendung eindimensionaler Doppelmuldenpotentiale, bei denen die Kopplung an die transversalen Feldmoden ja nur in der Näherung  $\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) \simeq 1$  definiert werden kann.
2. Während die Energieaufspaltung zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand bei hohen Tunnelbarrieren proportional zum Asymmetrieparameter ist, ist die Gesamtkopplung nahezu unabhängig von der Asymmetrie des Potentials.
3. Die Kopplung ans Strahlungsfeld ist in allen behandelten Modellen um viele Größenordnungen kleiner als die Energieaufspaltung und strebt mit steigender Höhe der Potentialbarriere gegen Null.
4. Bei Behandlung von Drehimpulseigenzuständen im Rahmen des zylinderförmigen Modellpotentials verschwinden die Kopplungskonstanten exakt, unabhängig von den Parametern des Systems.

Die Idee von Primas und Pfeifer, eine spontane Symmetriebrechung in einer Quantenfeldtheorie – so erfolgreich in der Hochenergiephysik – auf das nichtrelativistische Phänomen der Chiralität anzuwenden, ist theoretisch nach wie vor bestechend. Zu der grundsätzlichen Kritik, die oben in Abschnitt 4.6 referiert wurde und sich vor allem auf die Frage nach dem echten Grundzustand des Spin-Boson-Modells und seiner Stabilität bei  $T \neq 0$  bezieht, konnten in dieser Arbeit nun auch quantitative Ergebnisse von Modellrechnungen erarbeitet werden. Aus diesen geht hervor, dass das Verhältnis von Kopplung ans Strahlungsfeld  $\Lambda$  und Tunnelaufspaltung  $\epsilon$  für die untersuchten Molekülmodelle viel zu klein ausfällt, um den Pfeiferschen Phasenübergang bei  $\epsilon = 2\Lambda$  zu ermöglichen. Damit ist die Begründung des Auftretens von Chiralität allein aus der spontanen Symmetriebrechung des Spin-Boson-Modells wohl kaum aufrechtzuerhalten. Zwar kann der Einwand erhoben werden, dass die Modellierung des Moleküls als effektives Teilchen in einem Doppelmuldenpotential eine sehr grobe Vereinfachung des Problems darstellt und somit die Kopplung ans

Strahlungsfeld nicht adäquat berechnet werden kann. Eine Entwicklung von Modellen mit Vielteilchenwellenfunktionen, die den gewünschten Anforderungen genügen, gestaltet sich jedoch äusserst schwierig<sup>1</sup>.

Es erscheint somit als plausibler, die Chiralität von Molekülen auf die paritätsverletzende schwache Wechselwirkung zurückzuführen. Es bleibt jedoch die Aufgabe, die von dieser Theorie vorhergesagte Energieaufspaltung zwischen den beiden enantiomeren Formen eines Moleküls experimentell nachzuweisen.

---

<sup>1</sup>Alle in der Molekülphysik üblichen Verfahren zur Berechnung von Molekülwellenfunktionen gehen bereits von einer Lokalisierung der Kerne aus. Gerade dies soll aber erst begründet werden, was eine Verwendung solcher Standardverfahren ausschließt.



# Literaturverzeichnis

- [Ama88] A. Amann  
*Chirality as a classical observable in algebraic quantum mechanics*  
in *Fractals, Quasicrystals, Chaos, Knots and Algebraic Quantum Mechanics*, 305 (1988)
- [Bak98] A. Bakasov, T.-K. Ha, M. Quack  
*Ab initio calculations of molecular energies including parity violating interactions*  
*J. Chem. Phys.* 109, 7263 (1998)
- [Bia76] I. Bialynicki-Birula, J. Mycielski  
*Nonlinear wave mechanics*  
*Ann. Phys.* 100, 62 (1976)
- [Bou74a] M. A. Bouchiat, C. Bouchiat  
*Weak neutral currents in atomic physics*  
*Phys. Lett.* 48B, 111 (1974)
- [Bou74b] M. A. Bouchiat, C. Bouchiat  
*Parity violation induced by weak neutral currents in atomic physics*  
*J. Phys.* 35, 899 (1974)
- [Bou82] M. A. Bouchiat, J. Guena, L. Hunter, L. Pottier  
*Observation of a parity violation in cesium*  
*Phys. Lett.* 117B, 358 (1982)
- [Bra79] O. Bratteli, D. W. Robinson  
*Operator algebras and quantum statistical mechanics I*  
Springer, New York (1979)
- [Bra81] O. Bratteli, D. W. Robinson  
*Operator algebras and quantum statistical mechanics II*  
Springer, New York (1981)

- [Buc81] P. Bucksbaum, E. Commins, L. Hunter  
*New observation of parity nonconservation in atomic thallium*  
Phys. Rev. Lett. 46, 640 (1981)
- [Cat95] A. Caticha  
*Construction of exactly soluble double-well potentials*  
Phys. Rev. A 51, 4264 (1995)
- [Coh89] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Gryberg  
*Photons and Atoms*  
Wiley, New York (1989)
- [Dau99] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C.T. Nguyen, C.J. Borde, C. Char-donnnet  
*Limit on the parity nonconserving energy difference between the enan-tiomers of a chiral molecule by laser spectroscopy*  
Phys. Rev. Lett. 83, 1554 (1999)
- [Fan88a] M. Fannes, B. Nachtergaele, A. Verbeure  
*The Equilibrium States of the Spin-Boson Model*  
Commun. Math. Phys. 114, 537 (1988)
- [Fan88b] M. Fannes, B. Nachtergaele, A. Verbeure  
*Tunneling in the equilibrium state of the Spin-Boson Model*  
J. Phys. 21, 1759 (1988)
- [Gre96] W. Greiner, B. Müller  
*Gauge theory of weak interactions*  
Springer, Berlin (1996)
- [Har78] R. A. Harris, L. Stodolsky  
*Quantum Beats in optical activity and weak interactions*  
Phys. Lett. 78B, 313 (1978)
- [Har80] R. A. Harris  
*Manifestations of parity violations in atomic and molecular systems*  
in *Quantum dynamics of molecules* R. G. Woolley (Hrsg.) Plenum, New York, 357 (1980)
- [Har81] R. A. Harris, L. Stodolsky  
*On the time dependence of optical activity*  
J. Chem. Phys. 74, 2145 (1981)
- [Heg80] R. A. Hegstrom, D. W. Rein, P. G. H. Sandars  
*Calculation of the parity nonconserving energy difference between*

- mirror-image molecules*  
J. Chem. Phys. 73, 2329 (1980)
- [Heg90] R. A. Hegstrom, D. K. Kondepudi  
*Händigkeit im Universum*  
in Spektrum der Wissenschaft, März 1990
- [Hol81] J. H. Hollister, G. R. Apperson, L. L. Lewis, T. P. Emmons, T. G. Vold,  
E. N. Fortson  
*Measurement of parity nonconservation in atomic bismuth*  
Phys. Rev. Lett. 46, 643 (1981)
- [Hun27] F. Hund  
*Zur Deutung der Molekelspektren*  
Z. Phys 43, 805 (1927)
- [Jan91] R. Janoschek  
*Chirality - From Weak Bosons to the  $\alpha$ -Helix*  
Springer, Berlin (1991)
- [Kon83] D. K. Kondepudi, G. W. Nelson  
*Chiral symmetry breaking in nonequilibrium systems*  
Phys. Rev. Lett. 50, 1023 (1983)
- [Kos94] A. Koschany, J. Kuffer, G. M. Obermair, K. Plessner  
*On the stability of chiral molecules in a nonlinear wave-mechanics*  
Phys. Lett. A 185, 412 (1994)
- [Kuf97] J. Kuffer  
*Chirale Moleküle - Stabilität in einer nichtlinearen Wellenmechanik*  
Dissertation, Regensburg (1997)
- [Lee56] T. D. Lee, C. N. Yang  
*Question of parity conservation in weak interactions*  
Phys. Rev. 104, 254 (1956)
- [Mas84] S. F. Mason, G. E. Tranter  
*The parity-violating energy difference between enantiomeric molecules*  
Mol. Phys. 53, 1091 (1984)
- [Pfe80] P. Pfeifer  
*Chiral molecules - a superselection rule induced by the radiation field*  
Dissertation, Zürich (1980)

- [Pfe83] P. Pfeifer  
*Hartree theory for matter in a phonon or photon field*  
Physica 6D, 393 (1983)
- [Pri81] H. Primas  
*Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*  
Springer, Berlin (1981)
- [Rei79] D. W. Rein, R. A. Hegstrom, P. G. H. Sandars  
*Parity non-conserving energy difference between mirror image molecules*  
Phys. Lett. 71A, 499 (1979)
- [Qua86] M. Quack  
*On the measurement of the parity violating energy difference between enantiomers*  
Chem. Phys. Lett. 132, 147 (1986)
- [Qua89] M. Quack  
*Struktur und Dynamik chiraler Moleküle*  
Angew. Chem. 101, 588 (1989)
- [Sal68] A. Salam  
*Elementary Particle Theory*  
in Proceedings of the 8th Noble Symposium, ed. N. Svartholm, Stockholm, 367 (1968)
- [Sim78] M. Simonius  
*Spontaneous symmetry breaking and blocking of metastable states*  
Phys. Rev. Lett. 40, 980 (1978)
- [Spo85] H. Spohn, R. Dümcke  
*Quantum tunneling with dissipation and the Ising model over*  
J. Stat. Phys. 41, 389 (1985)
- [Spo89] H. Spohn  
*Ground state(s) of the Spin-Boson Hamiltonian*  
Commun. Math. Phys. 123, 304 (1989)
- [Tra85] G. E. Tranter  
*The parity violating energy difference between enantiomers of  $\alpha$ -amino acids*  
Mol. Phys. 56, 825 (1985)
- [Wei67] S. Weinberg  
*A Modell of Leptons*  
Phys. Rev. Lett. 19, 1264 (1967)



- [Wie95] B. Wiesmann  
*Zweiniveau-Systeme in Kopplung mit dem Strahlungsfeld*  
Diplomarbeit, Regensburg (1995)
- [Woo75] R. G. Woolley  
*Quantum theory and molecular structure*  
Adv. Phys. 25, 27 (1975)
- [Wu57] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, R. P. Hudson  
*Experimental test of parity conservation in beta decay*  
Phys. Rev. 105, 1413 (1957)
- [Zan99] R. Zanasi, P. Lanzzeretti, A. Ligabue, A. Soncini  
*Theoretical results which strengthen the hypothesis of electroweak bioenantioselection*  
Phys. Rev. E 59, 3382 (1999)
- [Zel77] B. Ya. Zel'dovich, D. B. Saakyan, I. I. Sobel'man  
*Energy difference between right-hand and left-hand molecules, due to parity nonconservation in weak interactions of electrons with nuclei*  
JETP Lett. 25, 94 (1977)

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bedanken

- bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Gustav Obermair*. Seine Denkanstöße und seine Bereitschaft zur Diskussion hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
- bei *Florian Chmela* für seine vielfältigen Hilfestellungen beim Umgang mit diversen Rechnern und seine moralische Aufbauarbeit nach so manchem core-dump.
- bei *Johannes Simon* für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion über das Spin-Boson-Modell und die algebraische Quantenmechanik.
- bei *Jakob Lamey* für seine wertvollen Hilfestellungen beim Korrekturlesen.
- bei allen Mitgliedern des Lehrstuhls Obermair für die stets angenehme Atmosphäre in meinen Jahren am Lehrstuhl.