

Das Hund'sche Paradoxon

Weiterführende Ansätze der Standard-Quantenmechanik

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

vorgelegt von

Henrik Schachner

aus Zürich

2001

“Physicists always have a habit of taking the simplest example of any phenomenon and calling it ‘physics’, leaving the more complicated examples to become the concern of other fields.”

Richard P. Feynman

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Das Paradoxon der Chiralität | 4 |
| 2.1 Der Begriff der Chiralität | 4 |
| 2.2 Der biologische Aspekt | 6 |
| 2.3 Der physikalisch–chemische Aspekt | 9 |
| 3 Die quantenmechanische Formulierung | 11 |
| 3.1 Die Modellbildung | 11 |
| 3.1.1 Voraussetzungen | 11 |
| 3.1.2 Ein zweidimensionales Modell | 11 |
| 3.1.3 Das Doppelmuldenpotential | 14 |
| 3.1.4 Das Hund’sche Paradoxon | 15 |
| 3.2 Eigenschaften des Doppelmuldenpotentials | 15 |
| 3.2.1 Quantenmechanische Behandlung | 16 |
| 3.2.2 Das Doppelmuldenpotential in der Bohm’schen Interpretation . | 17 |
| 3.2.3 Exakte Lösung eines Doppelmuldenpotentials | 21 |
| 4 Nichtstandard–Ansätze als Kontrast | 24 |
| 4.1 Eine nichtlineare Schrödingergleichung | 24 |
| 4.1.1 Nichtlineare Schrödingergleichung und Chiralität | 27 |
| 4.2 Ein parametrisches Modell für Chiralität | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 5 Ein einzelnes System | 33 |
| 5.1 Lösungsvorschlag von F. Hund | 33 |
| 5.2 „Fast symmetrische“ Doppelmuldenpotentiale | 36 |
| 5.2.1 Grundlegende Eigenschaften | 36 |
| 5.2.2 Ein konkretes Modell | 39 |
| 5.2.3 Grenzfallbetrachtungen | 40 |
| 5.2.4 Ein analytisch exaktes Beispiel | 43 |
| 6 Kopplungen gleichartiger Systeme | 50 |
| 6.1 Das Doppelmuldenpotential als Spinor | 50 |
| 6.2 Die Kopplung zweier gleichartiger Systeme | 51 |
| 6.3 Zwei–Niveau–Systeme im Ensemble | 52 |
| 7 Kopplung mit der Umgebung | 59 |
| 7.1 Der Quanten–Zenon–Effekt | 59 |
| 7.2 Chirale Präparation und Störung | 60 |
| 7.2.1 Gerade Störung als Spezialfall | 60 |
| 7.2.2 Allgemeine Behandlung der zeitabhängigen Störung | 61 |
| 7.3 Das Doppelmuldenpotential in „wässriger Umgebung“ | 65 |
| 7.3.1 Numerische Behandlung | 68 |
| 8 Zusammenfassung und Schlußbetrachtung | 74 |
| A Anhang | 77 |
| A.1 Konstruktion analytischer Lösungen | 77 |
| A.2 Bohm'sche Interpretation der Quantenmechanik | 79 |
| Literaturverzeichnis | 82 |

Kapitel 1

Einleitung

Die Arbeit zur Schwarzkörperstrahlung von Max Planck im Jahr 1900 wird gemeinhin als „Geburtsstunde“ der Quantenmechanik angesehen, und so konnte am Ende des Jahres 2000 ihr 100. Geburtstag gefeiert werden.

In diesen 100 Jahren wurde ein höchst beeindruckender Weg zurückgelegt, und eine Entwicklung genommen, die an Geschwindigkeit und Facettenreichtum in den Wissenschaften einzigartig ist. Keine Theorie hat jemals nicht nur das naturwissenschaftliche Denken, sondern auch das tägliche Leben so tiefgreifend und umfassend verändert wie die Quantentheorie. Unter den zahllosen Beispielen dafür seien als offensichtlichste hier die (wie auch immer geartete) Verwendung der Kernenergie, der Transistor (und damit die gesamte Halbleitertechnologie), der Laser oder die Kernspintomographie genannt. Das Attribut „naturwissenschaftliche Revolution“ ist also sicher nicht zu hoch gegriffen.

In der Natur der Sache liegt es wohl, wenn eine neue Theorie – eine neue Sicht der Dinge – nicht nur Antworten auf bislang ungeklärte Fragen gibt, sondern selbst auch neue Fragen aufwirft.

So war nicht nur eine spezielle Interpretation dessen, womit man sich eigentlich beschäftigt wenn man Quantenphysik treibt, notwendig; die neue Physik führte auch zu – nicht nur für die damalige Zeit – offenbar bizarren Vorhersagen, die in keiner Weise mit der klassischen Denkweise, oder dem „gesunden Menschenverstand“, vereinbar sind; aber spätestens seit der Relativitätstheorie war zu vermuten, daß dieser „gesunde Menschenverstand“ diesbezüglich kein gutes Kriterium darstellt. Tatsächlich wurden mittlerweile viele dieser Vorhersagen experimentell bestätigt.

Eines dieser typischen und schwer zu verdauenden Quantenphänomene ist die Superposition von Zuständen, die klassisch unvereinbar sind.

Wohl der Erste, der diesen Sachverhalt als offensichtlichen Widerspruch zur realen Welt – als ein Paradoxon also – erkannte, war Friedrich Hund. Bereits 1927, nur ein Jahr nach der Kopenhagener Interpretation und der Formulierung der Schrödinger-Gleichung (z.B. [1]), wies er auf das Problem hin, daß Moleküle mit Händigkeit offensichtlich keine quantenmechanischen Eigenzustände darstellen und damit auch nicht stabil sein dürften. Gerade solche Moleküle sind aber nicht nur zweifelsfrei existent, sie sind auch bezüglich organischen Lebens eher die Regel als die Ausnahme: Z.B. weisen von den 20 natürlich vorkommenden Aminosäuren 19 eine Händigkeit auf. Der enge Zusammenhang zwischen Händigkeit von Molekülen und belebter Materie wurde bereits 1848 von Luis Pasteur anhand der Stereoselektivität erkannt.

Eben dieses „Hund’sche Paradoxon“, als das es nun bekannt ist, ist Thema dieser Arbeit.

Um mit diesem Themenkreis vertraut zu machen, gehen wir in Kapitel 2 auf das Phänomen der Händigkeit ein und betrachten diese Erscheinung kurz unter dem biologischen und dem physikalisch-chemischen Aspekt.

Die Standard-Vorgehensweise in der Physik ist die Bildung von maximal einfachen Modellen, die gerade noch das grundlegende Verhalten des fraglichen Systems zeigen. Ein Doppelmuldenpotential ist hier ein solches Modell; in Kapitel 3 werden deshalb seine Eigenschaften ausführlich diskutiert.

In Kapitel 4 werden zwei entscheidende, aber voneinander unabhängige Voraussetzung für das Auftreten des Hund’schen Paradoxons in der Quantenmechanik aufgehoben: Der Verzicht auf die Forderung nach Paritätserhaltung der Wellenfunktion durch Modifikation der Schrödinger-Gleichung mildert tatsächlich das Paradoxon. Gleichermaßen gilt ferner für einen Ansatz, der nicht der Born–Oppenheimer–Approximation der Molekülwellenfunktion entspricht. Nun hat sich aber bekanntermaßen die Born–Oppenheimer–Näherung und überhaupt die Standard–Quantenmechanik im Bereich der Molekülphysik experimentell bestens bewährt. Eben diese Tatsache legt dringend die Suche nach einer befriedigenden Lösung *im Rahmen der Standard–Quantenmechanik* nahe – ohne Einbeziehung der Quantenfeldtheorie (wie z.B. in [2]).

Mögliche Lösungsansätze werden dazu in drei Gruppen eingeteilt:

Zuerst betrachten wir in Kapitel 5 ein isoliertes System im Kontext der Standard–Quantenmechanik. Hier folgen wir zunächst der historischen Lösungsidee von F. Hund selbst. Ferner wird dieser Ansatz unter Hinzunahme „leichter“ Asymmetrie untersucht.

In Kapitel 6 verlassen wir unser isoliertes einzelnes Testsystem: Ein Doppelmuldenpotential mit hoher Energiebarriere kann als reines Zwei–Niveau–System aufgefaßt

werden; damit ist nun ein einfacher Formalismus möglich, der es erlaubt ein Ensemble solcher gleichartigen Systeme mit gegenseitiger Wechselwirkung zu studieren.

In Kapitel 7 schließlich – wir öffnen unser System noch weiter – wird versucht in möglichst allgemeiner Weise den Einfluß der Umwelt mit einzubeziehen. Dies geschieht einerseits mit Hilfe einer zeitabhängigen Störungsrechnung, andererseits wird mit einem ad-hoc-Ansatz der mögliche Einfluß von wässriger Umgebung auf solche Systeme untersucht und numerische Berechnungen dazu angestellt.

Kapitel 2

Das Paradoxon der Chiralität

In diesem Kapitel soll nun einleitend diskutiert werden, was die Begriffe „Händigkeit“ oder „Chiralität“ bedeuten, und worin das Problem des Hund’sch Paradoxons konkret besteht. Außerdem wird kurz skizziert, wie sich diese Fragestellung in ihren übergeordneten Kontext einordnet.

2.1 Der Begriff der Chiralität

Die verschiedenen Variationen organischer Moleküle mit derselben Strukturformel bezeichnet man als *Isomere*. Um welches Isomer es sich konkret handelt, ist für dessen biologische Wirksamkeit von ganz entscheidender Bedeutung (z.B. [3]).

Man unterteilt Isomere in drei Arten:

Konstitutionsisomere oder Strukturisomere unterscheiden sich durch die verschiedenen möglichen kovalenten Anordnungen der Atome im Molekül (siehe Abb. 2.1).

cis-trans-Isomere zeigen eine feste Anordnung der Atome bezüglich ihrer Bindungspartner, besitzen allerdings unterschiedliche räumliche Konfiguration; dies liegt am Vorhandensein von Mehrfachbindungen zwischen einzelnen Atomen, die eine Drehung um die Bindungsachse nicht zulassen (siehe Abb. 2.2).

Enantiomere (chirale Moleküle) stehen zueinander wie Bild und Spiegelbild, konkreter:

Ein Molekül wird als *chiral* bezeichnet, wenn es in einer Konfiguration dergestalt vorliegt, daß es in sein Spiegelbild nur durch Spiegelung an einer Ebene, sonst

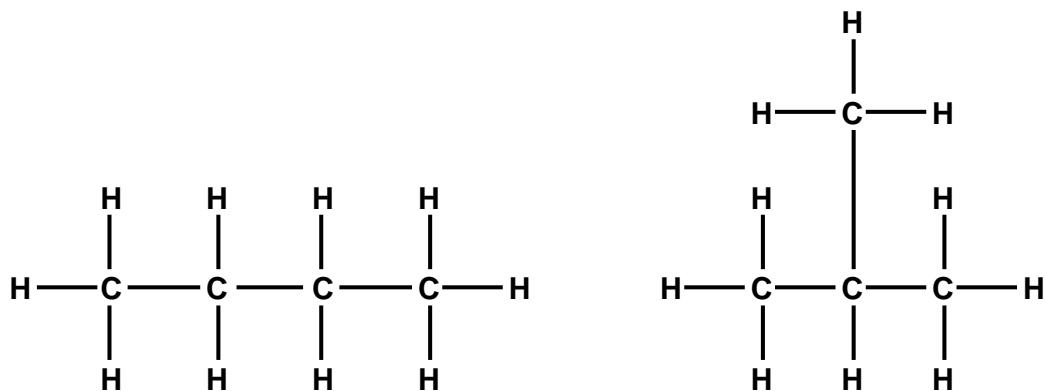


Abbildung 2.1: Beispiel für ein Konstitutionsisomer (n-Butan und Isobutan).



Abbildung 2.2: Beispiel für ein cis-trans-Isomer.

durch keine andere Symmetrieeoperation überführt werden kann. Diese beiden spiegelsymmetrischen Varianten nennt man *Enantiomere* (siehe Abb. 2.3).

Beispielhaft ist dies bei einem Paar menschlicher Hände der Fall, weshalb man diese Eigenschaft auch als *Händigkeit* (altgriechisch $\chi\epsilon\rho$, sprich: „cheir“ für „Hand“) bezeichnet. Um chiral sein zu können, muß ein Molekül aus mindestens 4 Atomen bestehen; soviel sind nötig, um einen dreidimensionalen Raumbereich aufzuspannen.

Bereits hier stößt man auf eine ganze Reihe von tiefgehenden und grundsätzlichen Fragen (auf die im Folgenden näher eingegangen wird):

- Zunächst physikalisch:
 - eine Molekülkonfiguration setzt natürlich voraus, daß Moleküle überhaupt eine Form haben; nach rigoroser Anwendung der Quantenmechanik ist dies aber keineswegs klar (siehe Kap. 2.3);
 - auch unter der pragmatischen Annahme, daß es konkrete Molekülkonfigurationen gibt, sollten solche mit einer chiralen Konfiguration nicht stabil sein

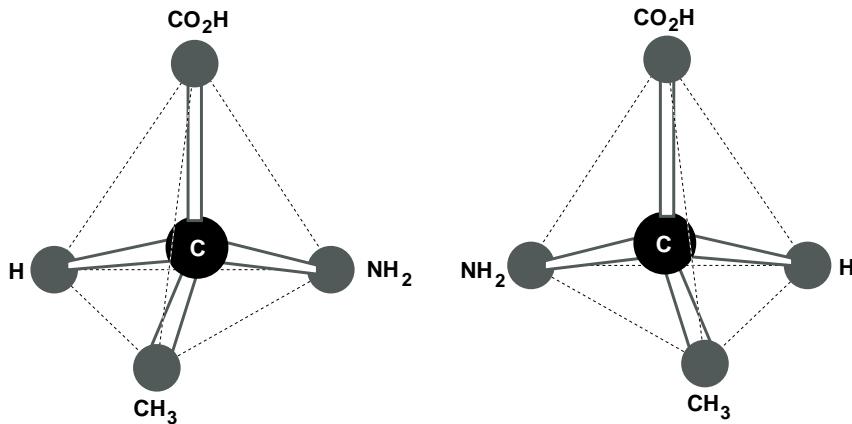


Abbildung 2.3: Beispiel für ein Enantiomer (Alanin: In der Natur kommt nur die sog. L-Form (linke Abbildung) vor).

- eben jene Problematik, die als „Hund’sches Paradoxon“ bezeichnet wird (speziell [4]).
- Natürlich auch biologisch:
 - warum hat sich die belebte Natur bei chiralen Molekülen – und das ist die Mehrzahl aller organischen Moleküle – für ausschließlich eine Variante, ein Enantiomer entschieden? Bezüglich der biologischen Wirksamkeit ist gerade konkrete Händigkeit entscheidend, man spricht von *Stereoselektivität* – eine Erscheinung, die erstmals um 1848 von Louis Pasteur am Beispiel der Weinsäure bemerkt wurde (z.B. [5]). Prominente Beispiele hierfür aus neuerer Zeit sind Aspirin, Kokain, oder vor allem Thalidomid, das unter der Bezeichnung „Contergan®“ gewisse Bekanntheit erlangt hat.

2.2 Der biologische Aspekt

Warum sich die belebte Natur bei chiralen Molekülen offenbar immer für eine Form der Händigkeit und nicht für die andere entschieden hat, ist nach wie vor eine nicht befriedigend beantwortete Frage. Und wenn die Entscheidung schon zu Gunsten des einen und zu Ungunsten des anderen Enantiomers gefallen ist, was gab dann für diesen Symmetriebruch den Ausschlag?

Eine mögliche und wohl weithin akzeptierte (Teil-)Erklärung wird durch den Prozeß der Autokatalyse geliefert. Auch Experimente (z.B. [6]) legen dies nahe. Allgemein

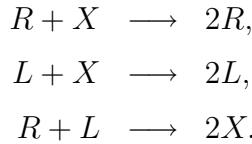
liegt ein katalytischer Prozeß vor, wenn für sein Zustandekommen eine bestimmte Komponente vorhanden sein muß, ohne daß diese selbst dabei verändert oder aufgebraucht wird. Entsprechend wird als autokatalytischer Prozeß bezeichnet, wenn diese notwendige Komponente selbst wieder das Ergebnis des Prozesses ist.

Im Folgenden soll für die Erklärung der Festlegung auf ein bestimmtes Enantiomer durch einen autokatalytischen Prozeß ein sehr einfaches Modell skizziert werden, um die Grundidee, die in der Literatur (z.B. [7], [8]) sehr viel detaillierter diskutiert ist, zu demonstrieren.

Unser einfaches autokatalytisches Modell enthält die beiden unabhängigen Variablen R und L , die die Dichten der Rechts-, bzw. Linksform darstellen. Außerdem gebe es noch einen neutralen Grundstoff, eine „Ursuppe“ gewissermaßen, deren Dichte mit X bezeichnet werden soll.

Das Reservoir sei dabei endlich: $R + L + X \stackrel{!}{=} 1$ ($= 100\%$);

es sollen darin folgende elementare Prozesse stattfinden:



Da die Zunahme von z.B. R proportional zu RX und zu $-RL$ ist, läßt sich die Dynamik (nach Art einer Mastergleichung) schreiben:

$$\begin{aligned} \dot{R} &= \alpha RX - \beta RL, \\ \dot{L} &= \alpha LX - \beta RL; \end{aligned}$$

wird nun vereinfachend $\alpha = \beta$ angenommen, folgt schließlich:

$$\dot{R} \sim R \cdot (1 - R - 2L), \quad (2.1)$$

$$\dot{L} \sim L \cdot (1 - L - 2R); \quad (2.2)$$

In Abb. 2.2 ist das normierte Phasenportrait (d.h. das Richtungsfeld) dieses Gleichungssystems dargestellt. Ohne hier diese Phasenportrait näher zu untersuchen, läßt sich sofort ersehen, daß sich eine Dynamik ergibt, die immer einem Extrem-Zustand, also 100% R oder 100% L als stabilen Fixpunkt zustrebt (in der Mitte liegt noch ein weiterer, aber sattelpunktartiger, instabiler Fixpunkt). Startet das System an einem Zustand, bei dem R und L gleichberechtigt nebeneinander vorliegen, d.h. irgendwo auf der Grenzlinie zwischen den beiden Attraktionsgebieten, also in Abb. 2.2 auf der

Winkelhalbierenden, dann genügt das allerkleinste Ungleichgewicht – statistischer oder systematischer Natur – zu Gunsten einer Varianten, um den Endzustand zu entscheiden.

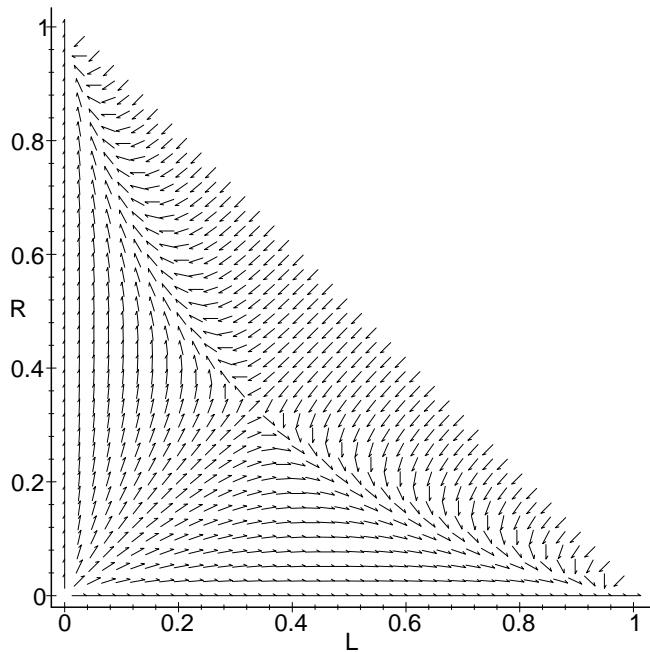


Abbildung 2.4: Richtungsfeld beim Prozeß der Autokatalyse gemäß Gleichungen (2.1) und (2.2).

Generell sollte es keine großen Schwierigkeiten bereiten, sich Symmetriebrüche dieser Art als Folge von Selbstorganisationsprozessen vorzustellen, ganz so, wie es in einigen Staaten Links-, in anderen Rechtsverkehr gibt. Relevant ist da eben nur, *dafß* man sich auf einen „Standard“ einigt, ganz gleichgültig auf welchen.

Akzeptiert man diese „Erklärung“ in dieser ihrer allereinfachsten Form, hat sich die Fragestellung auf eine rein physikalische reduziert, nämlich: Wieso gibt es Enantiomere, die eine zumindest hinreichende Stabilität aufweisen? Außerdem ist natürlich die Frage interessant, ob diese Enantiomere als solche von Natur aus jeweils gleichberechtigt sind.

2.3 Der physikalisch-chemische Aspekt

Wie eingangs bereits erwähnt, bereitet in quantenmechanischer Betrachtung bereits die Annahme, daß Moleküle im Grundzustand überhaupt eine bestimmte Gestalt haben, erhebliche Schwierigkeiten (siehe z.B. [9]); dies hat zu tun mit der Symmetrie des isotropen Raumes und kann, wie auch in der Standardliteratur (z.B. [10]) ausführlich beschrieben, leicht gezeigt werden:

Es sei r eine orthogonale Koordinatentransformation und R der zugehörige Operator, dergestalt, daß gelte: $\psi(x) = R\psi(rx)$; die Anwendung auf die Energieeigenwertgleichung

$$E\psi(x) = H(x)\psi(x) \stackrel{!}{=} R(H(rx)\psi(rx)) = RH(rx)R^{-1}\psi(x)$$

führt sofort auf

$$H(x) = RH(rx)R^{-1}.$$

Ist nun r eine Symmetrietransformation des Hamiltonian, was gleichbedeutend ist mit

$$H(rx) \equiv H(x),$$

dann gilt also $[H, R] = 0$; die Operatoren R bilden dann eine Gruppe, die sog. Symmetriegruppe des Hamilton-Operators.

Dann gilt aber $HR\psi = ER\psi$, d.h. wenn ψ Eigenfunktion von H ist, dann ist es auch $R\psi$, und zwar zum gleichen Eigenwert. $R\psi$ muß also Linearkombination sein aus Eigenfunktionen zu diesem Eigenwert, insbesondere bei einer nichtentarteten Eigenfunktion folgt dann $R\psi = e^{i\varphi}\psi$.

Demzufolge besitzt ein reiner Molekülhamiltonian in einem isotropen Raum stets die Symmetrie der Kugeldrehspiegelungsgruppe (Symbol R_{3i}); Symmetrioperationen aus dieser Gruppe sollten deshalb immer mit diesem Hamiltonian kommutieren und damit ein gemeinsames Set von Eigenfunktionen haben. Insbesondere sollte ein nicht-entarteter Grundzustand die Symmetrie der Kugeldrehspiegelung besitzen, d.h. einen s-Zustand ($l = 0$) darstellen (Abb. 2.5).

Im krassen Widerspruch dazu stehen die klassisch-anschaulichen Modelle mit den „Kugeln“ und „Stäbchen“, oder – was äquivalent ist – mit dem „Kalottenmodell“¹, mit denen die Chemie aber so erfolgreich ist. Dies gilt nicht nur bei einfachen Molekülen mit wenigen Atomen; selbst bei äußerst komplexen Molekülen kann die „Form“ als

¹Genauer: Das CPK-Modell (benannt nach Corey, Pauling, Koltun). Jedes Atom im Molekül wird dargestellt als Kugel mit Van-der-Waals-Radius (typischerweise 0.4nm); das Molekül stellt sich dann dar als System überlappender Sphären.

genau bekannt angesehen werden, mit allen daraus folgenden Implikationen bzgl. deren physikalischer und chemischer Eigenschaften (als Beispiel siehe Abb. 2.6).

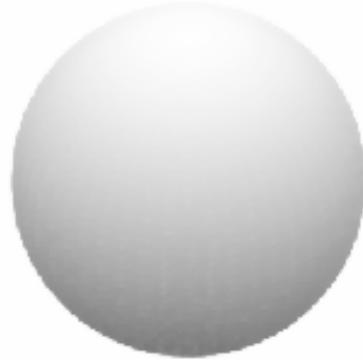


Abbildung 2.5: Ein Molekül im Grundzustand – theoretische Sichtweise.

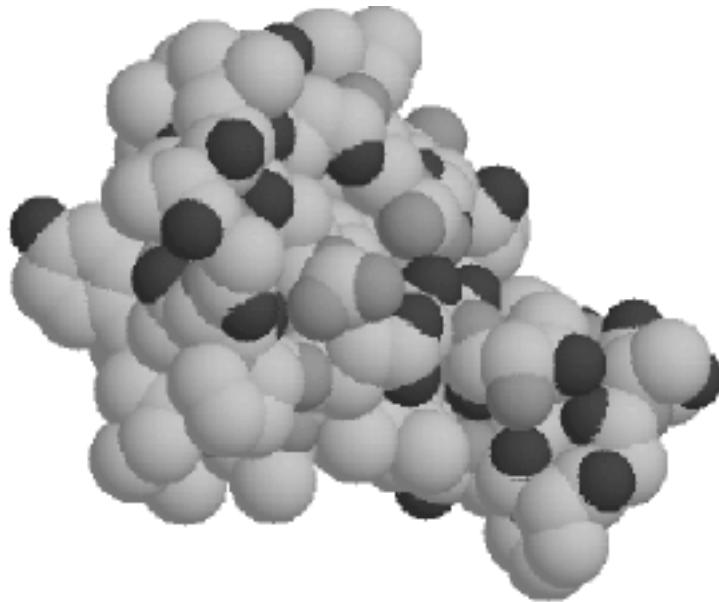


Abbildung 2.6: Ein Molekül in realistisch-pragmatischer Sichtweise. (Crambin, ein Pflanzensamen-Protein, bestehend aus 46 Gruppen, 327 Atome, 334 Bindungen, dargestellt im Kalottenmodell).

Das Problem der Existenz chiraler Moleküle, die Stereochemie also, ist davon gewissermaßen ein Spezialfall.

Kapitel 3

Die quantenmechanische Formulierung

3.1 Die Modellbildung

3.1.1 Voraussetzungen

Wie oben erwähnt, verhalten sich Enantiomere zueinander wie Bild und Spiegelbild; sie dürfen *nur* durch Spiegelung, nicht durch Drehung ineinander überführt werden können. Das bedeutet natürlich auch, daß die Eigenschaft der Chiralität von der Dimensionalität des Raumes abhängt, in dem die fragliche Systemkonfiguration eingebettet ist.

Eine notwendige Voraussetzung für Chiralität in einem n -dimensionalen Raum ist also, daß die Molekülkonfiguration ebenfalls n -dimensional ist. Die einfachste Struktur, die diese Forderung erfüllt, ist ein n -dimensionaler Simplex. Ein n -dimensionaler Simplex ist festgelegt durch $n + 1$ Eckpunkte, wobei die Differenzvektoren alle voneinander linear unabhängig sind [11]. Eine chirale „Minimalkonfiguration“ hat also vom Prinzip her die Form eines Simplex, an dessen Ecken unterscheidbare Atome sitzen.

Das einfachste 2-dim. chirale Molekül hat also die Form eines Dreiecks, das einfachste 3-dim. die Form eines Tetraeders.

3.1.2 Ein zweidimensionales Modell

Beschränkt man den Raum aus Gründen der Darstellbarkeit auf zwei Dimensionen, so sind also für die Bildung eines chiralen Moleküls mindestens drei Atome notwendig.

Ein solches System besitzt dann einen 6-dimensionalen Konfigurationsraum.

Für die Moleküllkonfiguration sind jedoch Drehung (1-dim.) und Translation (2-dim.) irrelevant, so daß nach deren Abzug noch drei Koordinaten verbleiben. Eine naheliegende Wahl dieser Koordinaten besteht z.B. darin, ein Atom festzuhalten, den Abstand zu einem zweiten als z -Koordinate aufzufassen und die Position des dritten als x - und y -Koordinaten. Diese drei Koordinaten beschreiben so die Konfiguration vollständig; das Vorzeichen der x -Koordinate legt die Händigkeit fest (siehe Abb. 3.1).

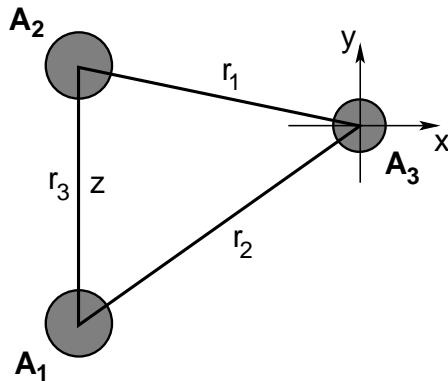


Abbildung 3.1: Mögliche Wahl der Konfigurationskoordinaten in einem dreiatomigen Molekül. Die Position von Atom A₁ wird festgehalten (keine Translation), ebenso die Richtung der Verbindungsleitung zum Atom A₂ (keine Rotation); es bleiben als Koordinaten nur noch die Position von A₃ und die Länge $r_3 = z$.

Die gesamte potentielle Energie ergibt sich dann einfach aus der Summe der potentiellen Energien zwischen jeweils zwei Atomen:

$$U(x, y, z) = u(r_1) + u(r_2) + u(r_3).$$

Als Paarpotential zwischen den Atomen kann realistischerweise z.B. ein Morsepotential U_M (siehe auch Kap. 5.2.4) gewählt werden:

$$U_M = U_0 \cdot (e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)});$$

bei $r = r_0$ besitzt dieses Potential sein Minimum.

In dem verbleibenden 3-dim. Raum der Moleküllkonfiguration mit

$$r_1 = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad r_2 = \sqrt{(x - z)^2 + y^2}, \quad r_3 = z$$

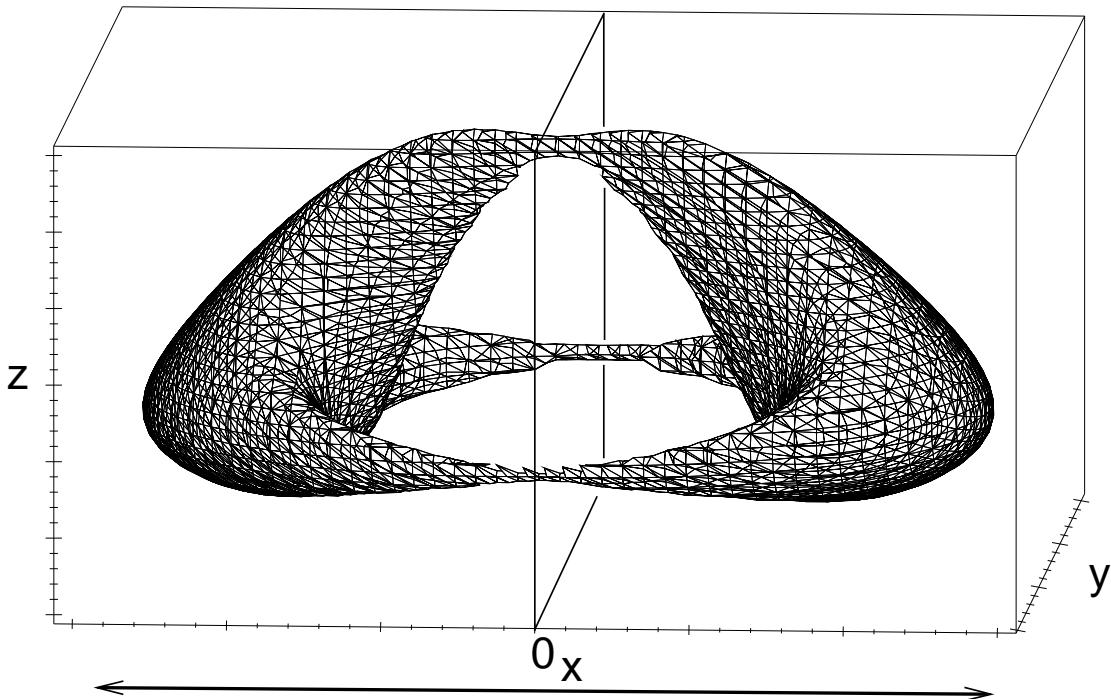


Abbildung 3.2: Fläche konstanter Energie im Raum der Konfigurationskoordinaten eines dreiatomigen Moleküls (mit Morsepotential als angenommener Paarwechselwirkung). Die Energie liegt wenig oberhalb des Wertes der Energiebarriere (bei $x = 0$), die die enantiomeren Ausformungen trennt. Entscheidend ist die generell symmetrische Gestalt der Energiefunktion.

lassen sich nun die Flächen konstanter Energie anschaulich darstellen; dies ist in Abb. 3.2 gezeigt.

Wie man sich leicht klar machen kann, bestehen die sich ergebenden Potentialformen immer aus zwei zueinander spiegelsymmetrischen Anteilen, die so eine Inversionskoordinate (in Abb. 3.2 die x -Koordinate) festlegen. Dies offenbart aber genau das Kernproblem:

Ein symmetrisches Potential (unabhängig von der Dimensionalität) führt – nach genau der Argumentation von Kap. 2.3 – immer zu symmetrischen bzw. antisymmetrischen Wellenfunktionen, die aber in keinem Fall einen Zustand bestimmter Händigkeit repräsentieren.

Auch wenn sich diese Problematik nur im quantenmechanischen Kontext ergibt, soll abschließend zu diesem Punkt noch angemerkt werden, daß solche Modelle chiraler Moleküle nichtlineare Systeme darstellen, und sie deshalb durchaus auch Gegenstand klassischer Untersuchungen sind (z.B. [12], [13]).

3.1.3 Das Doppelmuldenpotential

Das allereinfachste Modell, das die beschriebene Problematik zeigt, ist ein eindimensionales Doppelmuldenpotential. Dieses Modell lässt sich – ausgehend von „echten“ dreidimensionalen chiralen Molekülen – auch intuitiv erhalten:

Führt man nämlich für ein chirales Molekül einen Satz von Konfigurationsvariablen ein, dann erhält man beim Durchstimmen derjenigen Variablen, die diese Konfigurationen ineinander überführt (Abb. 3.3), für die Energieabhängigkeit die bekannte Form eines eindimensionalen symmetrischen Doppelmuldenpotentials (z.B. Abb. 3.4). Oder konkreter: Das Doppelmuldenpotential ergibt sich aus der Projektion der Energie (aus der Born–Oppenheimer–Näherung) in einem – i.A. hochdimensionalen – Konfigurationsraum auf eine solche Inversionskoordinate. Die genaue Form dieses Potentials

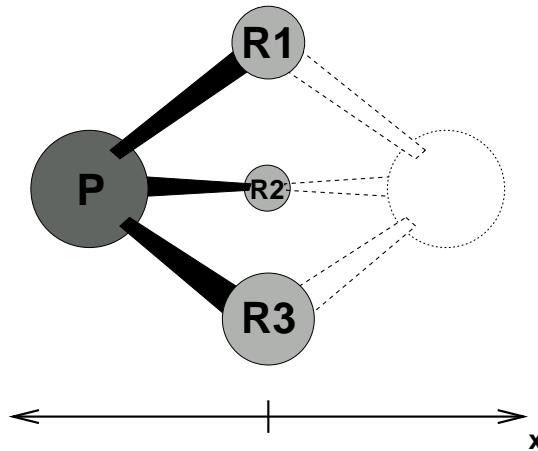


Abbildung 3.3: Ein „minimales“ chirales Molekül in der Konfiguration von Ammoniak (NH_3) hat notwendigerweise mindestens vier verschiedene Atome. Ein solches Molekül ist tatsächlich chiral, wenn Phosphor anstelle von Stickstoff als „Zentralatom“ vorliegt (also z.B. PHDT) [14]. Der vorzeichenbehaftete Abstand des Zentralatoms von der Ebene der restlichen Atome kann als Variable verwendet werden, die die Konfigurationen ineinander überführen.

ist dabei für die generellen Eigenschaften nicht bedeutend, so wird auch in dieser Arbeit je nach Zweck dessen Form modifiziert. Grundlage dieses Ansatzes ist die Born–Oppenheimer–Näherung (siehe auch Kap. 4.2); in einer nicht unumstrittenen Mischung aus quantenmechanischer und klassischer Modellbildung wird von der Vorstellung aus gegangen, daß sich für jede Kernkonfiguration die Elektronenkonfiguration in adiabatischer Weise ausrichtet. Die Elektronenkonfiguration bleibt dabei im Grundzustand und

erzeugen ein Potential (von der Höhe der Grundzustandsenergie), in dem die Kerne sich bewegen.

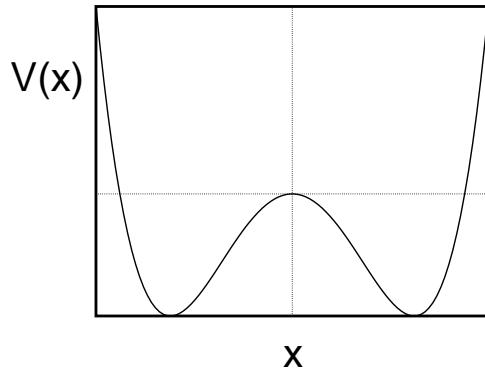


Abbildung 3.4: Typisches Doppelmuldenpotential.

3.1.4 Das Hund'sche Paradoxon

In der klassischen Betrachtungsweise führt das Modell des Doppelmuldenpotentials zu keinerlei konzeptionellen Schwierigkeiten; die beiden Energieminima beschreiben plausiblerweise die tatsächlich angenommenen Konfigurationen bei hinreichend niedriger Energie des Systems.

Wie bereits dargestellt, stößt man in der quantenmechanischen Betrachtung dagegen unmittelbar auf das Problem, daß diejenigen Konfigurationen, die den Enantiomeren entsprechen (d.h. bei denen sich die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in genau einer Potentialmulde befindet), keine Paritätseigenzustände sind und somit auch keine Eigenzustände des symmetrischen Doppelmuldenpotentials sein können. Als präparierte Zustände wären sie nicht stabil. Synonym ausgedrückt sorgt natürlich schon der Tunneleffekt dafür, daß eine solchermaßen einseitig gesetzte Startwellenfunktion mit der Zeit über den gesamten zulässigen Ortsraum zerfließt. Dieser Umstand also, daß chirale Moleküle niemals in Energieeigenzuständen zu sein scheinen, wird als *Hund'sches Paradoxon* bezeichnet [4]; dieses besteht seit nunmehr über 70 Jahren.

3.2 Eigenschaften des Doppelmuldenpotentials

Da das Doppelmuldenpotential für das Hund'sche Paradoxon das zentrale Modellsystem darstellt, soll im Folgenden zunächst auf seine typischen quantenmechanischen Eigenschaften eingegangen werden.

3.2.1 Quantenmechanische Behandlung

Betrachtet man das Doppelmuldensystem als Zweiniveausystem mit der (anti-)symmetrisierten Linearkombination aus den beiden äquivalenten Enantiomerzuständen $|L\rangle$, $|R\rangle$, so ergeben sich als Näherung für die ersten quantenmechanischen Zustände:

$$\begin{aligned} \text{Grundzustand: } |\psi_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle + |R\rangle); \\ \text{1. angeregter Zustand: } |\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle - |R\rangle); \end{aligned} \quad (3.1)$$

$|L\rangle$ und $|R\rangle$ entsprechen hier den genäherten Grundzuständen in den Einzelmulden (Abb. 3.5). Obige Näherung wird dadurch gerechtfertigt, daß bei hinreichend hoher

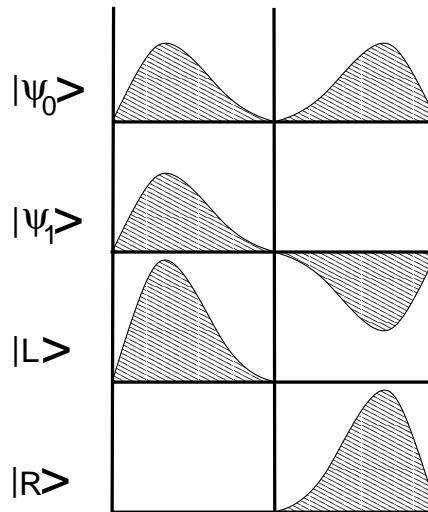


Abbildung 3.5: Genäherte Lösungen des Doppelmuldenpotentials als Linearkombinationen der Lösungen der Einzelmulden (schematisch).

Energiebarriere – und um genau solche Systeme geht es in dieser Arbeit – die Energieaufspaltung extrem klein ist, was wiederum bedeutet, daß in Störungsrechnung die Beimischung höherer Zustände unbedeutend wird. Außerdem besitzen diese Zustände die korrekte Parität. Mit dem allgemeinen Ansatz für die Zeitentwicklung

$$|\psi(t)\rangle = a(t)|\psi_0\rangle + b(t)|\psi_1\rangle \quad (3.2)$$

läßt sich die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von einem Enantiomer auf das andere angeben:

Sei der Anfangszustand

$$|\psi(t=0)\rangle \stackrel{!}{=} |L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle) \quad \Rightarrow \quad a(0) = b(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad ,$$

dann ergibt sich für die Amplitude des Übergangs auf $|R\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle R|\psi(t)\rangle &= \langle R|U(t)|\psi(0)\rangle = \langle R|e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\psi_0 + \psi_1\rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{1}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{E_0+E_1}{2}t} \cdot \left[e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{E_0-E_1}{2}t} - e^{+\frac{i}{\hbar}\frac{E_0-E_1}{2}t} \right] \\ &= ie^{-\frac{i}{\hbar}\frac{E_0+E_1}{2}t} \cdot \sin\left(\frac{E_1 - E_0}{2\hbar}t\right).\end{aligned}$$

Also gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit von beispielsweise $|L\rangle \rightarrow |R\rangle$:

$$P_{L \rightarrow R} = |\langle R|\psi(t)\rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{E_1 - E_0}{2\hbar}t\right) = \frac{1}{2}\left(1 - \cos\left(\frac{E_1 - E_0}{\hbar}t\right)\right); \quad (3.3)$$

Damit ergibt sich bekanntermaßen ein periodisches Hin- und Hertunneln mit der Tunnelfrequenz

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \quad (\text{mit } \Delta E := E_1 - E_0). \quad (3.4)$$

Tatsächlich wird aber ein solches periodisches Tunneln bei den typischen chiralen Molekülen (z.B. Dextrose) nicht beobachtet; andererseits gibt es natürlich Moleküle, bei denen dieses Tunneln wohlbekannt ist. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Ammoniakmolekül (NH_3), dessen Inversionsschwingung von 23,87GHz zum Betrieb eines Masers verwendet werden kann (z.B. [15]). Ammoniak kann nun zwar schon von seiner Konfiguration her nicht chiral sein, aber eine chirale, ammoniak-ähnliche Konfiguration (z.B. NHDT) ist denkbar.

3.2.2 Das Doppelmuldenpotential in der Bohm'schen Interpretation

Der tiefere Ursprung der in dieser Arbeit behandelten Problematik ist im Grunde der Tunneleffekt; ohne den Tunneleffekt gibt es kein Hund'sches Paradoxon. Der Tunneleffekt als typisch quantenmechanisches Phänomen scheint mit der Vorstellung von klassischen Trajektorien unvereinbar zu sein; dennoch gibt es eine faszinierende quantenmechanische Interpretation, die beides vereint: Die Bohm'sche Interpretation fußt zwar auf der Schrödinger-Gleichung, und ihre Ergebnisse sind grundsätzlich die selben; überaus interessant ist aber deren unterschiedliche Sichtweise der „Quantenwelt“.

In diesem Kapitel soll deshalb ein kurzer Blick auf diese Facette der Quantenmechanik geworfen werden, die auch viele weitere interessante Aspekte wie „Quantenchaos“ und „quantenmechanischer Meßprozeß“ (z.B. [16]) bereithält.

Wie in Anhang A.2 gezeigt, ist in der Bohm'schen Interpretation ein System vollständig determiniert durch seinen Anfangs-Ort *und* seine Anfangs-Wellenfunktion (die hier die Rolle einer „Führungswelle“ spielt). Aus der sich zeitlich entwickelnden Wellenfunktion ergibt sich additiv zum klassischen Potential ein zusätzliches orts- und zeitabhängiges Quantenpotential; in diesem Gesamtpotential bewegt sich dann die Systemtrajektorie klassisch.

Beispiel: Kohärente Zustände beim harmonischen Oszillator

Um einen ersten Eindruck davon zu erhalten, kann man einen eindimensionalen harmonischen Oszillator betrachten, in dem ein kohärenter Zustand (ein Gauß'sches Wellenpaket) hin- und her oszilliert. Wird die Wellenfunktion in der Form $\psi = R(x)e^{iS(x)}$ formuliert, dann gilt beim harmonischen Oszillator für einen kohärenten Zustand (siehe z.B. [17]):

$$R = e^{-(\frac{x - \langle x \rangle}{2\sigma})^2}; \quad \text{mit } \sigma^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

Damit ergibt sich für das Quantenpotential Q :

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{R''}{R} = \frac{\hbar\omega}{2} - \frac{1}{2}m\omega^2(x - \langle x \rangle)^2.$$

Das Gesamtpotential lautet also:

$$V + Q = \frac{\hbar\omega}{2} + m\omega^2x\langle x \rangle - \frac{1}{2}m\omega^2\langle x \rangle^2.$$

Schließlich soll das Gauß-Packet oszillieren:

$$\langle x \rangle(t) = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \cos(\omega t);$$

damit wird das Gesamtpotential zeitabhängig:

$$V + Q = \sqrt{\hbar\omega} \sqrt{2m\omega^2} \cdot x \cos(\omega t) - \frac{\hbar\omega}{2} \cos(2\omega t).$$

Es handelt sich also um eine Gerade mit periodisch veränderlicher Steigung und Höhe (Abb. 3.6). Während für einen Eigenzustand das Gesamtpotential stets konstant verläuft (siehe Anhang A.2), balanciert – sozusagen – in diesem Fall ein „Bohm'scher Dämon“ den Systempunkt auf einer Geraden hin und her, wobei deren Höhe stets so gewählt ist, daß die Gesamtenergie konstant bleibt.

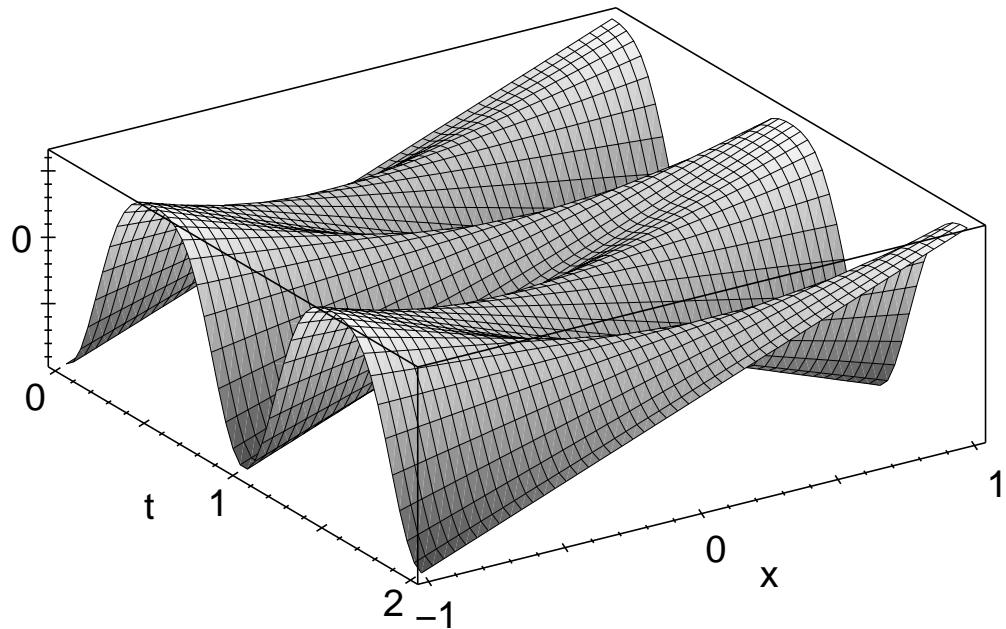


Abbildung 3.6: Gesamtpotential aus Summe von klassischem und Quantenpotential bei einem oszillierenden Gauß-Packet in einem harmonischen Oszillatoren.
(Mit $\omega = 1, \hbar = 1, 2m = 1$)

Das Doppelmuldenpotential in Bohm'scher Sichtweise

Nun kann man sich daran machen, einen analogen Fall für ein Doppelmuldenpotential zu berechnen.

Dies wurde numerisch durchgeführt unter Verwendung des von Goldberg, Schey und Schwartz [18] beschriebenen Algorithmus, mit dem beliebige Startwellenfunktionen in beliebigen Potentialen zeitlich entwickelt werden können.

Im folgenden Beispiel wurde als Startzustand in der linken Mulde ein näherungsweise kohärentes Wellenpaket, das (fast) nicht oszilliert und rechts ein ebensolches, aber oszillierendes, eingesetzt und die zeitliche Entwicklung berechnet (siehe Abb. 3.7). Konkret wurde als Doppelmuldenpotential ein Potential der Form

$$V(x) = V_0 \cdot 32(8x^4 - x^2)$$

gewählt; es besitzt seine Minima bei $(\pm 1/4, -V_0)$. V_0 entspricht also auch der Höhe des Potentialwalls.

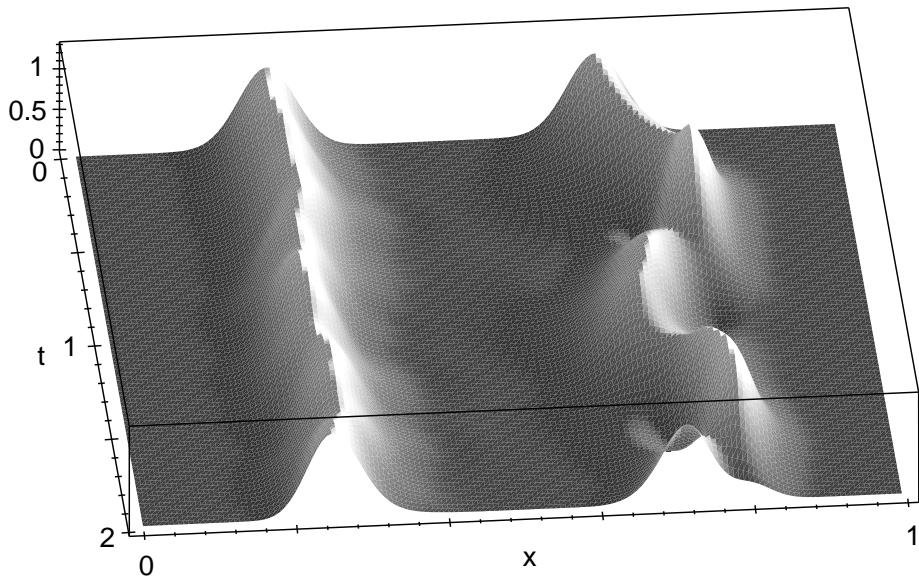


Abbildung 3.7: Die zeitliche Entwicklung einer Wellenfunktion im Doppelmuldenpotential. Als Startwellenfunktion wurde in der linken und rechten Mulde je ein näherungsweise kohärenter Zustand eingesetzt, in der rechten Mulde allerdings vom Muldenminimum versetzt, um eine Oszillation zu erreichen. Die Zeit ist in Einheiten der klassischen Oszillationsdauer angegeben.

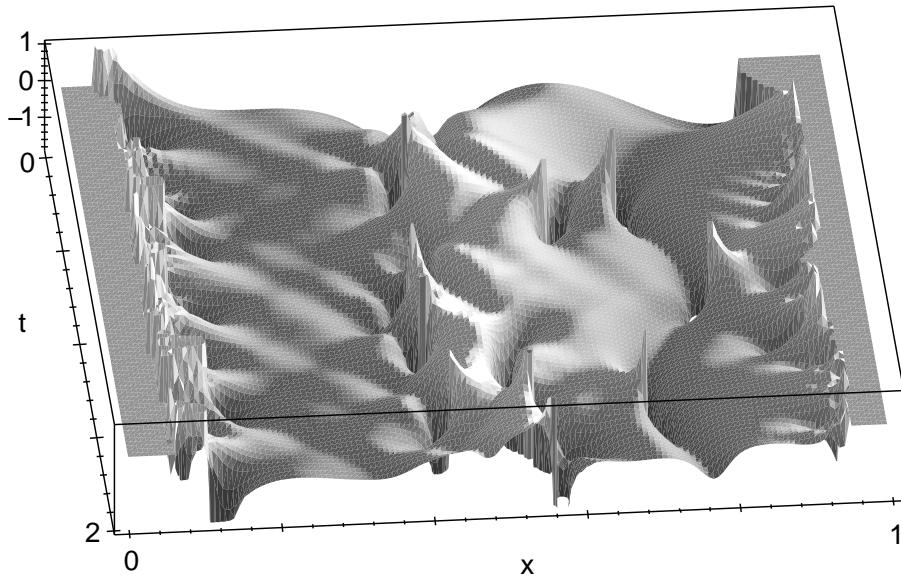


Abbildung 3.8: Das zu der Wellenfunktion in Abb. 3.7 korrespondierende Gesamtpotential aus Summe von klassischem und Quantenpotential. (An Stellen, an denen die für die Berechnung nötige Wellenfunktion zu kleine Werte annimmt, wurde im Plot der Funktionswert auf Null gesetzt.) Die Zeit ist in Einheiten der klassischen Oszillationsdauer angegeben.

In der numerischen Berechnung wurde $\hbar = 1, m = 1/2$ gesetzt und $V_0 = 2000$ verwendet; in Einheiten der Grundzustandsenergie E_0 in einer Mulde ausgedrückt, bedeutet das bei diesem Potential $V_0 \approx 5.59E_0$ (generell gilt hier: $V_0/E_0 = \sqrt{V_0}/8$). Der trennende Potentialwall ist also hier relativ hoch; die Tunneldauer τ in Einheiten der Oszillationsdauer in einer Mulde T beträgt hier $\tau \approx 3 \cdot 10^5 T$.

Abb. 3.8 zeigt das zugehörige Quantenpotential. Wie man sieht, ist von dem hohen Wall des klassischen Potentials, der die Wellenpakete trennt, nicht mehr viel übrig, so daß Trajektorien ohne Verletzung des Energiesatzes von einer Mulde in die andere laufen können, was letztlich dem Tunneln entspricht.

3.2.3 Exakte Lösung eines Doppelmuldenpotentials

Abschließend zu diesem Kapitel soll noch ein Beispiel für ein Doppelmuldenpotential mit seiner *exakten* Lösung für die ersten beiden Zustände angegeben werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse erhält man durch eine interessante Methode von A. Caticha, die im Anhang A.1 dargestellt ist.

Angewandt auf ein Doppelmuldenpotential lassen sich interesseranterweise die Energieaufspaltung ϵ und ein „Asymmetrieparameter“ b frei wählen.

Dazu schreibt man die stationäre Schrödingergleichung als

$$\psi_n'' + (\epsilon_n - u(x))\psi_n = 0,$$

mit ϵ_n als umnormierte Energieniveaus und $u(x)$ als umnormiertes Potential, und definiert

$$\phi(x) := \arctan(ax) + b; \quad \epsilon := \epsilon_1 - \epsilon_0. \quad (3.5)$$

Mit dem Potential

$$u(x) = \frac{a^2}{(1 + a^2x^2)^2} + \frac{\epsilon^2}{4a^2}(1 + a^2x^2)\phi^2(x) - 2\epsilon ax\phi(x) - \frac{\epsilon}{2} + \epsilon_0, \quad (3.6)$$

das ein Doppelmuldenpotential darstellt, lauten die ersten beiden (nicht normierten) exakten Wellenfunktionen:

$$\psi_0(x) \sim (1 + a^2x^2)^{\frac{\epsilon}{6a^2} + \frac{1}{2}} \exp \left\{ \epsilon \left[-\frac{x}{2a}\phi(x) \left(1 + \frac{a^2}{3}x^2 \right) + \frac{1}{12}x^2 \right] \right\} \quad (3.7)$$

$$\psi_1(x) \sim \phi(x)\psi_0(x). \quad (3.8)$$

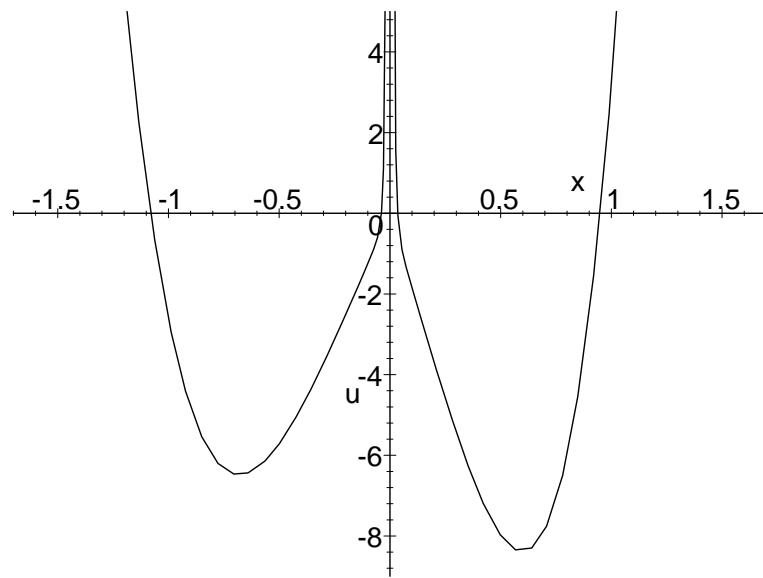


Abbildung 3.9: Das Potential gemäß Gleichung (3.6).

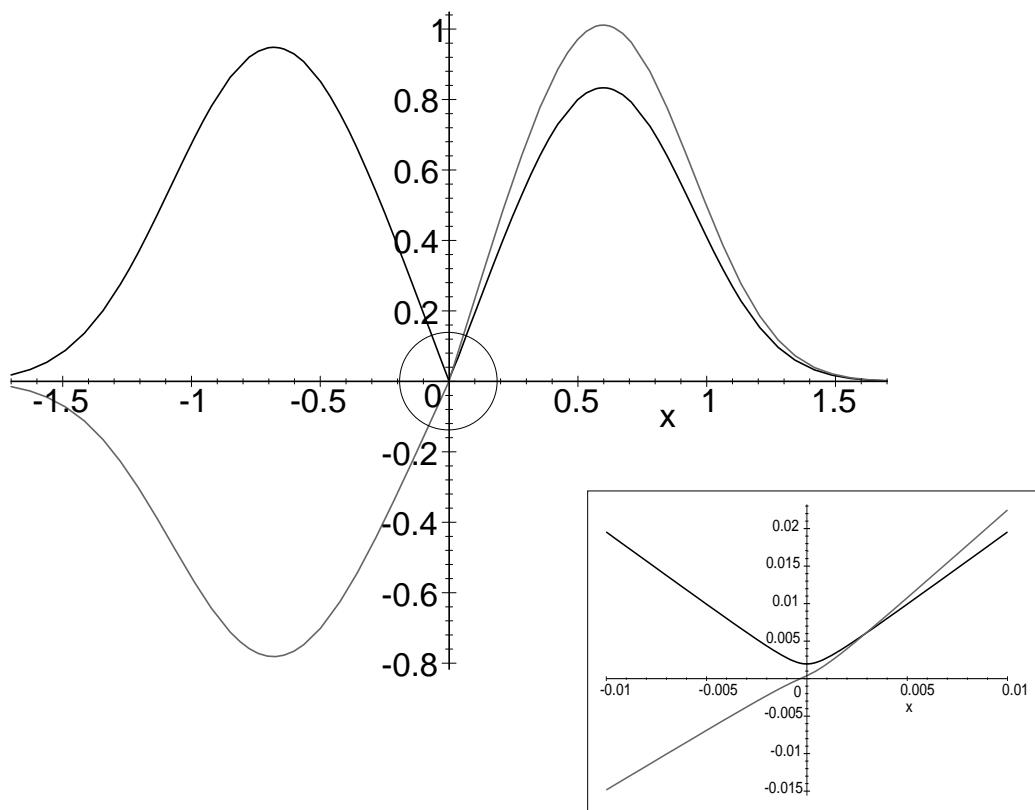


Abbildung 3.10: Die Wellenfunktionen gemäß Gleichungen (3.7), (3.8): Grundzustand schwarz dargestellt, erster angeregter grau.

Dabei ist ϕ die wesentliche Funktion, die bei der hier zugrundeliegenden Methode „erraten“ werden muß ; alles andere ergibt sich dann daraus. Mit Blick auf Gleichung (3.8) wird damit auch die (schon vorweggenommene) Bedeutung des Parameters b klar: bei einem symmetrischen Potential verhält sich ψ_0 symmetrisch und ψ_1 antisymmetrisch; dazu muß die Funktion ϕ antisymmetrisch sein. Jede Abweichung davon – mittels des Parameters b – führt zu einer Aufhebung der Symmetrie im System.

In Abb. 3.9 und 3.10 sind das Potential und die ersten beiden Wellenfunktionen für die Parameter $a = 1000, b = 0.3, \epsilon_0 = 0, \epsilon = 0.005$; es wurde hier also bereits ein asymmetrisches Potential gewählt.

Mit diesem nützlichen und eleganten Verfahren werden in Kap. 5.2.4 exemplarisch weitere interessante Eigenschaften des Doppelmuldenpotentials untersucht.

Es scheint schließlich noch der Bemerkung wert, daß auf diese Weise analytisch exakte Wellenfunktionen erhalten werden können zu einem System, das klassisch wohl nicht exakt gelöst werden kann – zunächst eine erstaunliche Tatsache! Die Antwort liegt sicherlich in der banalen Feststellung, daß nur zwei Eigenzustände eben nicht die vollständige Lösung eines quantenmechanischen Problems darstellen.

Kapitel 4

Nichtstandard–Ansätze als Kontrast

Eine Reihe von Faktoren haben zum Auftreten des Hund'schen Paradoxons geführt; an erster Stelle ist hier natürlich die Forderung nach Paritätserhaltung zu nennen. Außerdem zählt sicherlich auch die Born–Oppenheimer–Näherung hierzu, da sie ja letztendlich zum Doppelmuldenpotential geführt hat (und natürlich auch in gewisser Weise eine klassische Vorstellung von Molekülen suggeriert).

Um diese Punkte etwas herauszuarbeiten sollen in diesem Kapitel zwei unterschiedliche Lösungsansätze diskutiert werden: Im ersten Ansatz (Kap. 4.1) wird eine nichtlineare Schrödingergleichung vorgestellt, bei der grundsätzlich die Parität keine Erhaltungsgröße ist, im zweiten (Kap. 4.2) wird die Born–Oppenheimer–Näherung nicht angewandt, sondern ein anderer Wellenfunktionsansatz gewählt. Wie sich zeigt, tritt in beiden Fällen das Hund'sche Paradoxon nicht auf.

4.1 Schrödingergleichung mit logarithmischer Nichtlinearität

Die Quantenmechanik in ihrer Standardform birgt gewisse konzeptionelle Schwierigkeiten: Das Problem des Meßprozesses, das Zerlaufen von Wellenpaketen, das Problem der Übertragung nichtlinearer Dynamik aus der klassischen Mechanik in die Quantenmechanik [19][20], etc. Deshalb haben u.a. bereits in den 70er Jahren die polnischen Physiker I. Bialynicki–Birula und J. Mycielski nach Zusatztermen in der Schrödinger–Gleichung [21] gesucht.

An eine solchermaßen modifizierte Schrödingergleichung müssen zentrale Forderungen gestellt werden:

- primär muß die lineare Schrödingergleichung für mikroskopische Systeme als Grenzfall enthalten sein;
- ebenso soll im makroskopischen Grenzfall die klassische Dynamik reproduziert werden;
- vor allem aber müssen nicht-wechselwirkende Teilsysteme nach wie vor separabel sein, um nicht die Wellenfunktion des Universums lösen zu müssen.

Diese Forderungen schränken die mögliche Form eines nichtlinearen Zusatzterms bereits maßgeblich ein; schon allein die Forderung nach Separabilität legt einen Logarithmusterm $\ln|\psi|^2$ nahe, sodaß eine nichtlineare Schrödingergleichung formuliert werden kann als:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) - b \cdot \ln(|\psi|^2) \right\} \psi, \quad (4.1)$$

mit $b > 0$ als Steuerparameter für die Nichtlinearität.

Diese Gleichung hat u.a. die folgenden wichtigen Eigenschaften:

- Lösungen können normiert werden und es gilt Normerhaltung mit der gewohnten Wahrscheinlichkeitsinterpretation; eine Normänderung der Wellenfunktion um einen Faktor a kann durch einen zeitabhängigen Phasenfaktor

$$e^{i\frac{b}{\hbar} \ln a^2 t}$$

kompensiert werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi a e^{i\alpha t}) = [H - b \ln |\psi|^2 - b \ln a^2] \psi a e^{i\alpha t}; \implies \alpha = \frac{b}{\hbar} \ln a^2;$$

insbesondere unterscheidet sich die normierte Wellenfunktion nur durch eine globale Phase

$$e^{i\frac{b}{\hbar} \ln(|\psi|^2) t};$$

generell stellt Multiplikation einer Lösung mit einem globalen Phasenfaktor wieder eine Lösung dar;

- das Energiefunktional

$$\langle \psi | H - b \ln |\psi|^2 | \psi \rangle$$

stellt eine Erhaltungsgröße dar; für einen nicht explizit zeitabhängigen Hamiltonian lässt sich in gewohnter Weise die Zeit in (4.1) abseparieren, wodurch dann für stationäre Zustände

$$\psi(x, t) = \psi(x, 0) e^{-i\omega t},$$

mit in gewohnter Weise $\hbar\omega = E$) gilt;

- mit Ausnahme der Energie (siehe oben) werden Meßgrößen als Erwartungswerte der zugehörigen hermiteschen Operatoren repräsentiert;
- wie schon erwähnt, führt die logarithmische Nichtlinearität nicht zur Korrelation unabhängiger Teilsysteme; ein Produktansatz $\psi = \psi_1 \psi_2$ führt wegen $\ln(\psi_1 \psi_2) = \ln(\psi_1) + \ln(\psi_2)$ zu Separation des Problems;
- Linearkombination von Lösungen stellen allerdings im allgemeinen nur dann noch Lösungen dar, wenn deren Überlapp verschwindet (bzw. Näherungslösungen, wenn der Überlapp klein ist);
- wie sich zeigt, sind stabile Solitonenlösungen (von den Autoren „Gaußonen“ genannt) möglich:
für ein freies Teilchen ($V = 0$) erhält man nach Abseparation der Zeit die Eigenwertgleichung

$$[H - b \ln |\psi|^2] \psi = E\psi;$$

setzt man hier als Wellenfunktion besagtes „Gaußon“,

$$\text{d.h. } \psi = e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}},$$

ein, erhält man genau die Situation des harmonischen Oszillators aus der linearen Quantenmechanik;¹ man kann sich unschwer davon überzeugen, daß diese Lösung stabil ist;²

- Lösungen dieser nichtlinearen Schrödinger-Gleichung sind i.A. *keine* Eigenfunktionen des Paritätsoperators.

¹Allerdings muß noch eine selbstkonsistente Wahl der Parameter getroffen werden:

$$b = \frac{1}{2} \hbar\omega.$$

² Um die Stabilität zu zeigen, betrachtet man einfach die Wirkung eines um die Breite $\Delta\sigma$ veränderten Gaußons; der dem Potential entsprechende Term lautet dann $bx^2/(\sigma + \Delta\sigma)$, zu dem wiederum die

4.1.1 Nichtlineare Schrödingergleichung und Chiralität

Speziell die eben erwähnte Tatsache, daß die Parität nicht erhalten ist, läßt bereits vermuten, daß in dieser nichtlinearen Theorie auch das Hund'sche Paradoxon nicht existiert.

Wie z.B. in [20], [19], [22] hinlänglich beschrieben, entwickelt sich der Grundzustand des Systems ab einem gewissen Wert dieses Parameters tatsächlich zunehmend hin zu einem einseitig lokalisierten Zustand. In Abb. 4.1 (aus [19]) ist dieses Verhalten gezeigt. Dieses Ergebnis wurde erhalten mittels (numerischer) Minimierung des Energiefunktional

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \Delta \psi dx + \int V |\psi|^2 dx - b \int |\psi|^2 \ln |\psi|^2 dx. \quad (4.2)$$

Das beschriebene Verhalten des Systems wird verständlich, wenn man sich die entgegengesetzte Wirkung der Terme in Gleichung (4.2) klarmacht:

- Der Laplace-Operator im Term der kinetischen Energie beschreibt die Krümmung der Wellenfunktion; dessen Minimierung führt also zu einem Auseinanderlaufen, bzw. Glättung der Wellenfunktion.
- Ganz anders dagegen der Logarithmusterm: Formal entspricht der Ausdruck

$$-\int \rho \ln \rho dx \quad \left(\text{mit } \rho := |\psi|^2, \text{ und damit } \int \rho dx = 1 \right)$$

einer mittleren Information oder einer Entropie, die dann – wie aus der Statistik bekannt – maximal ist, wenn ρ eine konstante Funktion darstellt; eine Minimierung dieses Ausdrucks wird umgekehrt ein Zusammenziehen von ρ , d.h. Lokalisierung, zur Folge haben.

Welcher Term in seiner Wirkung überwiegt, hängt ganz offensichtlich von der Größe des Nichtlinearitätsparameters b ab.

In [19] ist eine elegante Abschätzung des kritischen Wertes von b angegeben: Ange nommen wird dabei wieder der Grenzfall einer hohen Barriere, d.h. mit der Möglichkeit

Eigenfunktion

$$e^{\frac{-x^2}{2\sigma(\sigma+\Delta\sigma)}} \hat{=} e^{\frac{-x^2}{2(\sigma+\Delta'\sigma)^2}}$$

gehört. Man findet so näherungsweise $\Delta'\sigma = \Delta\sigma/2$, d.h. das durch den Logarithmus-Term induzierte Potential verändert seine Breite nie in dem Maß wie die Wellenfunktion, was dazu führt, daß bei Abweichungen die Breite um einen Mittelwert schwankt.

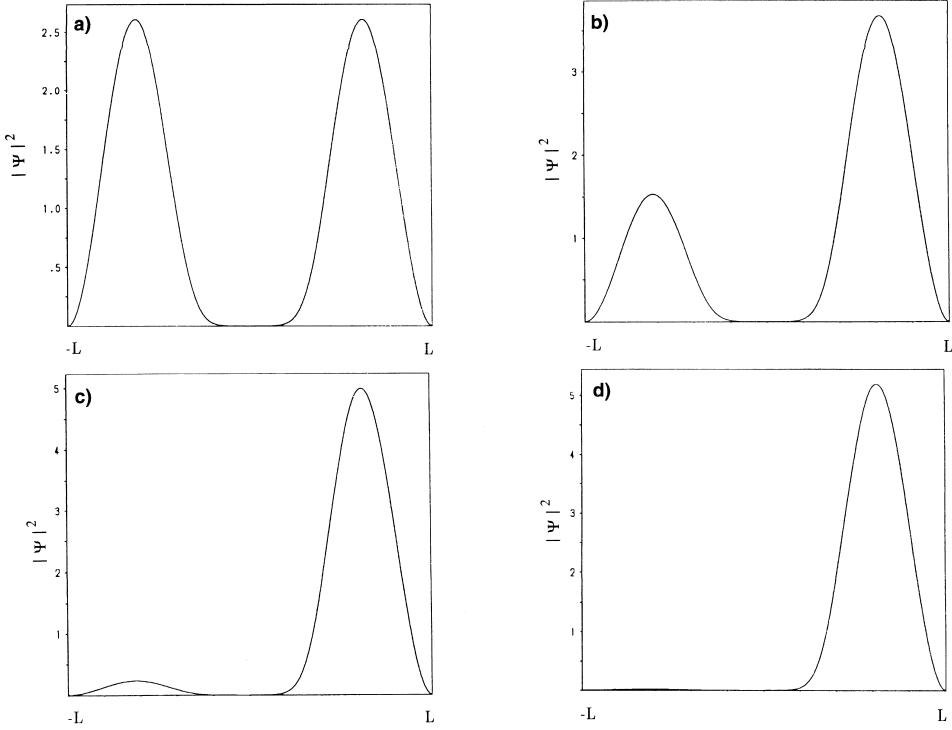


Abbildung 4.1: Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion eines Doppelmuldenpotentials für verschiedene Werte des Nichtlinearitätsparameters (aus [19]): a) $b = 0.18\delta_{\text{krit}}$, b) $b = 0.71\delta_{\text{krit}}$, c) $b = 1.0\delta_{\text{krit}}$, d) $b = 2.0\delta_{\text{krit}}$ (mit $\delta_{\text{krit}} := \delta/(2 \ln 2)$, siehe Text).

einer Linearkombination der chiralen Zustände ψ_r und ψ_l aus Grundzustand ψ_0 und erstem angeregten ψ_1 nach Art von Gleichung (3.1). Man betrachtet dazu näherungsweise die Differenz der Energie von Grundzustand und z.B. einem rechtslokalisierten Zustand $E(\psi_r) - E(\psi_0)$ gemäß Gleichung (4.2) und berechnet dann den kritischen Wert b_{krit} , bei dem dieser Ausdruck negativ wird, da dann der Übergang zu den chiralen Zuständen erfolgt. Die Energie für den rechtslokalisierten Zustand lautet:

$$E(\psi_r) = E_{\text{lin}}(\psi_r) - b \int |\psi_r|^2 \ln |\psi_r|^2 dx.$$

Mit obiger Annahme gilt

$$|\psi_r|^2 = \frac{1}{2} [|\psi_0|^2 + |\psi_1|^2 - 2\Re\psi_0^*\psi_1]$$

und für die Potentialhälften ($[-L, 0], [0, +L]$) einzeln:

$$\text{links: } \psi_0 = +\psi_1, \quad \text{rechts: } \psi_0 = -\psi_1.$$

Damit erhält man für den Logarithmus-Term:

$$\int_{-L}^0 |\psi_r|^2 \ln |\psi_r|^2 dx = \int_{-L}^0 0 dx + \int_0^{+L} 2|\psi_0|^2 \ln(2|\psi_0|^2) dx = \int_{-L}^{+L} |\psi_0|^2 \ln(2|\psi_0|^2) dx,$$

wobei im letzten Schritt verwendet wurde, daß ψ_0 eine gerade Funktion ist. Für die gesuchte Differenz findet man also:

$$E(\psi_r) - E(\psi_0) = E_{\text{lin}}(\psi_r) - E_{\text{lin}}(\psi_0) - b \ln 2.$$

Mit der Definition $\delta := E_{\text{lin}}(\psi_1) - E_{\text{lin}}(\psi_0)$ und unter Verwendung von $E_{\text{lin}}(\psi_r) = (E_{\text{lin}}(\psi_0) + E_{\text{lin}}(\psi_1))/2$ erhält man schließlich

$$E(\psi_r) - E(\psi_0) = \frac{1}{2}\delta - b \ln 2 \quad (! < 0).$$

Als Abschätzung für den kritischen Wert von b (in Relation zu Energie) findet man so:

$$b_{\text{krit}} > \frac{\delta}{2 \ln 2}.$$

Es muß betont werden, daß der Parameter b die Rolle einer Konstanten spielt, statt die eines Kontrollparameters, auch wenn er in der obigen Behandlung als solcher verwendet wurde. Welchen Wert diese Konstante besitzen könnte, ist noch völlig offen; bislang gibt es nur Abschätzungen nach oben: Bialynicki–Birula und Mycielski versuchten dessen Größenordnung abzuschätzen über Gaußonen–Radien in Relation zur typischen Größenordnung an der Grenze zwischen mikroskopischen und makroskopischen Objekten; sie erhielten so den Wert $b \approx 10^{-12}$ eV. Gemäß experimenteller Befunde [23] liegt dieser Wert jedoch um mindestens drei Größenordnungen darunter: $b \leq 3.3 \cdot 10^{-15}$ eV.

4.2 Ein parametrisches Modell für Chiralität

Unter dieser Bezeichnung soll nun ein Ansatz (siehe auch [24]) vorgestellt werden, der die Molekülwellenfunktion anders als die Born–Oppenheimer–Näherung approximiert. Um den Unterschied deutlich zu machen soll hier kurz das Wesentliche der Born–Oppenheimer–Näherung, wie es auch in der Standard–Literatur (z.B. [25]) zu finden ist, wiederholt werden (es gibt dazu in neuerer Zeit auch Erweiterungen, z.B. [26]):

Voraussetzung ist, daß der Hamiltonian des Gesamtsystems sich schreiben läßt als

$$H = T_n + V_n(x_n) + T_e + V_e(x_e) + U(x_e, x_n); \quad (4.3)$$

(x_n, x_e) bezeichnen die Koordinaten, T_n, T_e die kinetische, $V_n(x_n), V_e(x_e)$ die potentielle Energie der Kerne bzw. der Elektronen, $U(x_e, x_n)$ die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen). Die synonym gebrauchte sog. adiabatische Näherung besteht darin, die Kernkonfigurationen x_n zur Berechnung der Elektronenwellenfunktion als feste Parameter zu betrachten (dies rechtfertigt sich aus der Beobachtung, daß die Geschwindigkeiten der Elektronen drei Größenordnungen über denen der Atomrümpfe liegen). Für die Elektronen-Zustände ϕ gilt mit dieser Näherung

$$\{T_e + V_e(x_e) + U(x_e, x_n)\}\phi(x_e, x_n) = E_e(x_n)\phi(x_e, x_n). \quad (4.4)$$

Wird als Schrödinger-Gleichung für die Zustände ψ der Kerne

$$\{T_n + V_n(x_n) + E_e(x_n)\}\psi(x_n) = E\psi(x_n) \quad (4.5)$$

gewählt, dann löst der Produktansatz $\Psi(x_e, x_n) := \psi(x_n)\phi(x_e, x_n)$ die Schrödinger-Gleichung des Gesamtsystems

$$H\Psi(x_e, x_n) = E\Psi(x_e, x_n). \quad (4.6)$$

Die Kerne spüren also von den Elektronen nur ein effektives Potential $E_e(x_n)$.

In der Näherung, die dagegen hier dargestellt werden soll, wird die Wellenfunktion angesetzt als $|\Psi\rangle = |N\rangle|e\rangle$, wobei $|N\rangle$ der Anteil der Wellenfunktion für die Kerne, $|e\rangle$ der für die Elektronenkonfiguration ist. Dementsprechend seien die beiden *Enantiomere* repräsentiert durch $|\Psi_i\rangle = |N_i\rangle|e_i\rangle$, $i = 1, 2$. Die gesamte Wellenfunktion wird daraus kombiniert in der Weise:

$$|\Psi\rangle \stackrel{!}{=} (\cos(\alpha)|N_1\rangle + e^{i\phi}\sin(\alpha)|N_2\rangle) \times (\cos(\alpha)|e_1\rangle + e^{i\phi}\sin(\alpha)|e_2\rangle), \quad (4.7)$$

mit dem „Formparameter“ α und einem Phasenparameter ϕ . Zur Vereinfachung für das Folgende werden Terme verschiedener Konfigurationen vernachlässigt, also $\langle N_1|N_2\rangle = 0 = \langle N_1|H|N_2\rangle$; diese Vereinfachung wird dadurch gerechtfertigt, daß sich die verschiedenen Enantiomere in mindestens einer Konfigurationsdimension um die Größenordnung der Molekülabmessung unterscheiden, was zu verschwindendem Überlapp der Wellenfunktionen führt.

Für die Gesamtenergie ergibt sich dann:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = (\cos(\alpha)\langle e_1 | + e^{-i\phi}\sin(\alpha)\langle e_2 |) H_{\text{eff}} (\cos(\alpha)|e_1\rangle + e^{i\phi}\sin(\alpha)|e_2\rangle) \quad (4.8)$$

mit dem effektiven Hamiltonian aus der Kernkonfiguration für die Elektronen:

$$H_{\text{eff}} := \cos^2 \alpha \langle N_1 | H | N_1 \rangle + \sin^2 \alpha \langle N_2 | H | N_2 \rangle. \quad (4.9)$$

Bemerkenswert ist hier, daß der Formparameter α sowohl in den elektronischen Zuständen, als auch in H_{eff} auftritt.

Nun soll dafür die Grundzustandsenergie berechnet werden; hierfür werden die folgenden Definitionen und Feststellungen getroffen:

$$\begin{aligned} E &:= \langle e_1 | \langle N_1 | H | N_1 \rangle | e_1 \rangle &= \langle e_2 | \langle N_2 | H | N_2 \rangle | e_2 \rangle; \\ &\quad \langle e_2 | \langle N_1 | H | N_1 \rangle | e_2 \rangle &= \langle e_1 | \langle N_2 | H | N_2 \rangle | e_1 \rangle; \\ \lambda e^{i\phi_0} &:= \langle e_1 | \langle N_1 | H | N_1 \rangle | e_2 \rangle &= \langle e_1 | \langle N_2 | H | N_2 \rangle | e_2 \rangle; \quad (\lambda \in \mathbb{R}) \\ \mu &:= \langle e_2 | \langle N_1 | H | N_1 \rangle | e_2 \rangle - E; \\ \sigma &:= \langle e_1 | e_1 \rangle &= \langle e_2 | e_2 \rangle; \end{aligned}$$

Diese so definierten Größen stellen Parameter dar, die durch das jeweilige Molekül vorgegeben sind. Der Grundzustand ergibt sich dann durch Minimierung der Energie

$$E(\alpha, \phi) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{E + \frac{1}{2}\mu \sin^2(2\alpha) + \lambda \sin(2\alpha) \cos(\phi + \phi_0)}{1 + \sigma \sin(2\alpha) \cos(\phi + \phi_0)} \quad (4.10)$$

nach den noch freien Parametern α, ϕ .

Die Lage dieser Energieminima (in der α - ϕ -Ebene) hängt nun sehr stark von den anderen Molekülparametern ab; insbesondere lassen sich zwei Fälle qualitativ unterscheiden:

- Minimum bei $\alpha = 0, \pm\pi/2$; dies entspricht nach (4.7) einem chiralen Zustand (Bild 4.2);
- Minimum bei $\alpha = \pm\pi/4, \pm3\pi/4$ (in Abhängigkeit von ϕ , Bild 4.3), was nach (4.7) einen achiralen Zustand charakterisiert.

Dieser Ansatz könnte also *in diesem Kontext* Antwort geben auf die Frage nach chiraler Stabilität; der offenkundige Unterschied zwischen tunnelnden und stabilen chiralen Systemen kommt hier nicht in quantitativer, sondern tatsächlich in qualitativer Weise zum Ausdruck.

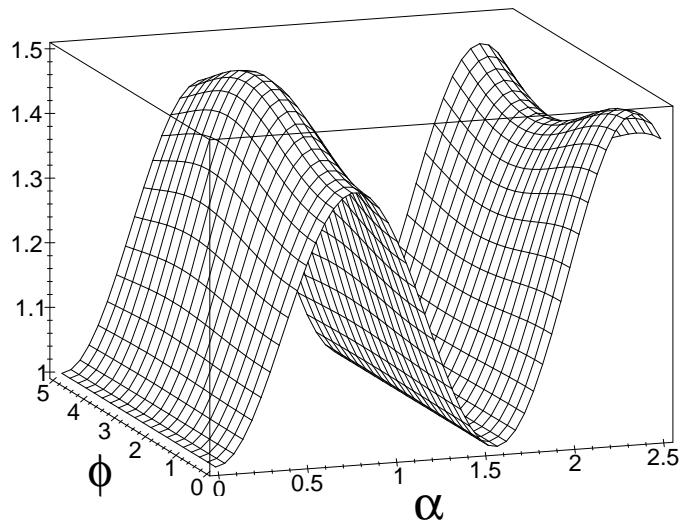


Abbildung 4.2: Energiefläche für die Parameter: $\mu = 0.9, \lambda = 0.1, \sigma = 0.1$.

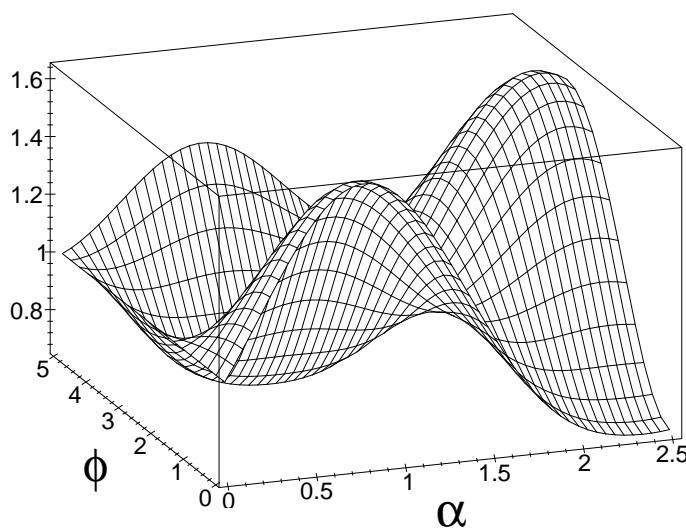


Abbildung 4.3: Energiefläche für die Parameter: $\mu = 0.4, \lambda = 0.6, \sigma = 0.1$.

Kapitel 5

Ein einzelnes System

Es ist sicherlich naheliegend zunächst Lösungsansätze für ein isoliertes Einzelsystem zu prüfen, bevor mögliche externe Einflüsse mit in Betracht gezogen werden.

5.1 Lösungsvorschlag von F. Hund

Friedrich Hund selbst ging von der Vorstellung eines Doppelmuldenpotentials aus und versuchte den sich ergebenden Widerspruch mit einem sicherlich plausiblen Ansatz, der auch in neuerer Zeit in erweiterter Form diskutiert wurde [27], aufzulösen: er nahm an, daß bei den real vorkommenden chiralen Molekülen die Tunnelzeiten so lange sind, daß sie jenseits beobachtbarer Zeiträume liegen, und sie damit als solche zumindest stabil scheinen. Daß dies durchaus begründet ist, zeigt die folgende einfache Abschätzung:

Betrachtet man dazu im einfachsten Fall ein Doppelmuldenpotential in Form eines unendlich tiefen Potentialtopfes mit einer stufenförmigen Barriere in der Mitte (Bild 5.1), dann läßt sich die Tunnelfrequenz leicht angeben.

Allgemein kann nach der WKB–Methode (z.B. [28]) die Energieaufspaltung genähert werden als

$$\Delta E = \frac{2\hbar}{T} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_D |p| dx}, \quad (5.1)$$

wobei T die (klassische) Umlaufzeit in einem der beiden Einzeltöpfe bezeichnet, und das Integral im Exponenten über die Barrierenbreite D zu nehmen ist, mit:

$$T = 2m \cdot \int_L \frac{dx}{|p|}; \quad |p| = \sqrt{2m(E - V(x))} = \text{const.}$$

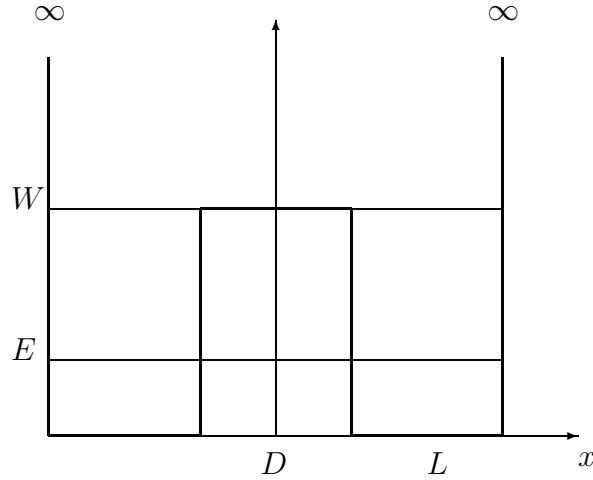


Abbildung 5.1: Das Doppelmuldenpotential im Potentialtopfmodell.

Für die Energie kann näherungsweise das Spektrum eines einfachen unendlich tiefen Potentialtopfes genommen werden:

$$E_n \approx \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 n^2}{L^2}; \quad \Rightarrow \quad T \approx \frac{2mL^2}{\hbar\pi n};$$

weiterhin ergibt sich sofort:

$$\int_D |p| dx = \sqrt{2m(W - E_n)} D.$$

Damit wird (mit $E = E_1$) die Tunnelzeit zu

$$\tau = \frac{2\pi}{\Omega} = 2\pi \frac{\hbar}{\Delta E} = \pi T e^{+\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(W-E)} D} \quad (5.2)$$

und die Energieaufspaltung

$$\Delta E = \frac{2\hbar}{T} e^{-\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(W-E)} D}. \quad (5.3)$$

Die Abhängigkeit der Tunnelzeit τ (bzw. der invertierten Energieaufspaltung) von den hauptsächlichen Parametern „Höhe“ W und „Dicke“ D der Barriere stellt sich zusammenfassend also dar wie folgt:

$$\tau \sim e^{\sqrt{\frac{W}{W_0}}}, \quad \tau \sim e^{\frac{D}{D_0}}. \quad (5.4)$$

Mit zunehmender Barriereförderhöhe und -dicke wird damit die Tunnelzeit in extremer Weise immer länger. In diesem Sinne erklärte auch Hund dieses Phänomen, indem

er annahm, daß bei chiralen Molekülen diese Tunnelzeiten eben beliebig lang sind, wodurch gewissermaßen ein stabiles System vorgetäuscht wird.

Gegen diese Erklärung können aber Einwände erhoben werden:

- Bei scheinbarer Stabilität durch lange Tunnelzeiten müssen zumindest chirale Anfangszustände vorgelegen haben; (was allerdings durchaus der Fall sein kann, wenn davon ausgegangen wird, daß in biologischen Systemen Moleküle einer bestimmten Chiralität synthetisiert werden.)¹
- Diese Systeme sollten dann aber auch in weiteren gemischten Zuständen oder im Grundzustand vorkommen. Oder anders ausgedrückt: Warum kann man durchaus ein kg rechtsdrehenden Zucker (Dextrose) kaufen, aber keine Mischung aus Dextrose und Laevulose oder ein kg von $1/\sqrt{2}(|\text{Dextrose}\rangle \pm |\text{Laevulose}\rangle)$ (frei nach H. Primas [29])?
- Ferner stellt sich die Frage nach dem „Spektrum“ von Systemen, die von ihrer Konfiguration chiral sein *könnten*: Im Sinne der Hund'schen Erklärung sind nur solche Moleküle bekannt, die sehr schnell, und solche, die unbeobachtbar langsam tunneln. Aber scheinbar existieren keine, die eine „mittlere“, endliche Tunnelzeit (s, h, d, y) besitzen. (Natürlich könnte eine mögliche Antwort darauf sein, daß etwaige endliche Tunnelzeiten zumindest „unwahrscheinlich“ sind; wegen der beschriebenen krassen Abhängigkeit der Tunneldauer von den Parametern Barrierenhöhe und -Breite ist der „passende“ Bereich im Raum dieser Parameter klein.)
- Schließlich bleibt in jedem Fall der Einwand, daß unter realen Bedingungen diese Moleküle immer einer Störung durch ihre Umgebung ausgesetzt sind. Es ist also zu fragen, wie stabil energetisch niedrige Zustände eines Doppelmuldenpotentials gegenüber äußeren zeitabhängigen Störungen sind (dieser Punkt wird in Kapitel 7 behandelt).

¹In [27] wird eine mögliche Erklärung für chirale Anfangspräparation gegeben: Moleküle haben unabhängig von der Frage ihrer Form eine gewisse Ausdehnung im Raum. Wird nun zu einem achiralen Molekül ein weiteres Atom hinzugefügt, das dieses Molekül chiral machen kann, dann liegt ein chiraler Zustand zumindest solange vor, bis dieses von außen kommende Atom nicht durch die Barriere des Moleküls getunnelt ist. Jedenfalls ergäben sich so durch die Bildung von Molekülen immer chirale Anfangszustände.

5.2 „Fast symmetrische“ Doppelmuldenpotentiale

Bei der Modellbildung zum Problem chiraler Moleküle werden zwar meist unterschiedliche Formen eines Doppelmuldenpotentials verwendet; allen ist jedoch gemeinsam, daß es sich hierbei um ein exakt symmetrisches Potential handelt.

Es läßt sich nun mit einigem Recht darüber spekulieren, ob dies tatsächlich so sein muß; so könnte ganz konkret die paritätsverletzende elektroschwache Wechselwirkung dazu führen, daß die beiden Enantiomere eben *nicht* äquivalent sind. Ohne hier näher darauf einzugehen, sei als Stichwort die Existenz der sog. neutralen schwachen Ströme als Prozesse der schwachen Wechselwirkung genannt (siehe z.B. [14]). (Um ein grobes Modell für diesen Mechanismus vor Augen zu haben, kann man sich ein chirales Molekül als ein System vorstellen, das seine Elektronen auf eine schraubenartige Bahn zwingt; wegen der Spin–Bahn–Kopplung ist der Elektronenspin bei einer Rechtsschraube vorzugsweise entgegen der Bewegungsrichtung orientiert, d.h. es handelt sich vor allem um linkshändige Elektronen; umgekehrt finden sich bei einer Linksschraube vorzugsweise rechtshändige Elektronen. Die Z–Kraft der schwachen Wechselwirkung macht aber gerade hier einen Unterschied, da das Vorzeichen der Wechselwirkung durch die Helizität der Teilchen bestimmt wird.)

Es liegt damit der Gedanke nahe, das Modell des Doppelmuldenpotentials dahingehend zu modifizieren, daß man von den beiden Mulden eine „leicht“ anhebt und die andere um den gleichen Betrag absenkt. Zum symmetrischen Potential wird also ein zeitlich konstanter Term ungerader Parität als Störung hinzugefügt.

Es muß allerdings gesagt werden, daß es bislang noch keinen experimentellen Hinweis für diese Annahme gibt, obwohl schon verschiedene Versuche unternommen wurden (z.B. [30]), eine Energiedifferenz zwischen den Enantiomeren mittels Laser–spektroskopie aufzulösen.

5.2.1 Grundlegende Eigenschaften

Eine einfache Störungsrechnung kann bereits die grundlegenden Eigenschaften eines leicht unsymmetrischen Potentials aufzeigen:

Änderung der Energieaufspaltung

Sind die einzelnen Mulden weit voneinander entfernt und/oder durch einen mächtigen Potentialwall getrennt, dann liegt quasi ein zwei–Niveau–System vor, und in die

Störungsrechnung gehen nur die ersten beiden Zustände ein. Die Energieaufspaltung zwischen diesen Zuständen wird extrem klein, so daß von Quasi-Entartung zwischen dem Grundzustand $|\psi_0\rangle$ und dem ersten angeregten Zustand $|\psi_1\rangle$ gesprochen werden kann. Dies wurde bereits im Kap. 5.1 gezeigt.

Die asymmetrische Komponente des Potentials soll klein sein und im Folgenden als Störung V aufgefaßt werden, mit H^0 als Hamiltonian des ungestörten symmetrischen Systems.

Wegen der Quasi-Entartung genügt der Ansatz für die Wellenfunktion:

$$|\psi\rangle := c_0|\psi_0\rangle + c_1|\psi_1\rangle; \quad \text{und} \quad (H^0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle;$$

Multiplikation von links mit $\langle\psi_0|$ bzw. $\langle\psi_1|$ führt zu (siehe auch [28])

$$\begin{aligned} c_0E_0 + c_1V_{01} &= c_0E; \\ c_1E_1 + c_0V_{10} &= c_1E; \end{aligned} \quad (\text{mit } V_{ij} := \langle\psi_i|V|\psi_j\rangle)$$

Da nach Voraussetzung die Störung V ungerade Parität hat, folgt sofort:

$$V_{00} = 0 = V_{11}; \quad V_{10} = V_{01}^* \neq 0.$$

Für nichttriviale Lösbarkeit obigen Gleichungssystems muß gelten:

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & V_{01} \\ V_{10} & E_1 - E \end{vmatrix} = 0; \quad \Rightarrow \quad E = \frac{E_1 + E_0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_0}{2}\right)^2 + |V_{01}|^2};$$

Die Energieaufspaltung verhält sich also wie (mit $\Delta_0E := E_1 - E_0$)

$$\Delta_0E \sqrt{1 + \left(\frac{2V}{\Delta_0E}\right)^2} \quad (5.5)$$

(Abb. 5.2). Ist die Störung V klein gegenüber der Energieaufspaltung ohne Störung Δ_0E , dann gilt näherungsweise:

$$\Delta E = \Delta_0E \left(1 + 2\left(\frac{V}{\Delta_0E}\right)^2\right); \quad (5.6)$$

die Aufspaltung bleibt dann also im Wesentlichen konstant, da die Störung sich erst in zweiter Ordnung bemerkbar macht.

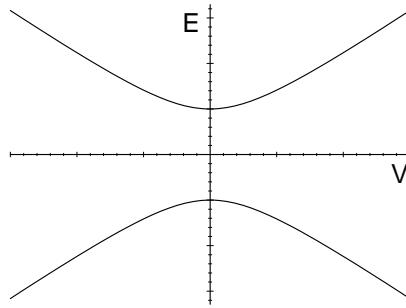


Abbildung 5.2: Generelle Abhängigkeit der Energieniveaus von der Größe der Störung V .

Verschiebung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Es soll nun in dieser Näherung abgeschätzt werden, was geschieht, wenn die beiden (ansonsten symmetrischen) Potentialhälften auf minimal unterschiedliches Niveau gebracht werden.

Für den gestornten Grundzustand gilt dann wieder bekanntermaßen:

$$\psi'_0 = \psi_0 + c \cdot \psi_1; \quad \text{mit } c := -\frac{\langle \psi_1 | V | \psi_0 \rangle}{\epsilon}.$$

Die Störung V des Hamiltonians sei nun konkret repräsentiert durch eine konstante Änderung des Potentials auf den beiden Hälften:

$$V := \begin{cases} -\frac{\Delta U}{2} & : \text{links;} \\ +\frac{\Delta U}{2} & : \text{rechts.} \end{cases}$$

In dieser zwei-Niveau-Näherung gilt aber (siehe Abb. 3.5)

$$+\psi_1 \approx +\psi_0 : \text{auf der linken Seite,} \quad (5.7)$$

$$+\psi_1 \approx -\psi_0 : \text{auf der rechten.} \quad (5.8)$$

Deshalb erhält man für den Faktor c der Beimischung des ersten angeregten zum Grundzustand:

$$c = +\frac{\Delta U}{2\epsilon}, \quad \text{und damit also} \quad \psi'_0 \sim \psi_0 + \frac{\Delta U}{2\epsilon} \cdot \psi_1.$$

Bereits hier wird ersichtlich, daß sich eine dramatische Systemnderung einstellen muß, sobald ΔU in die Größenordnung von ϵ kommt; bei $\Delta U = 2\epsilon$ liegt bereits die komplette Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der linken (tieferen) Halft.

Für die Differenz der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in beiden Hälften ergibt sich deshalb auf einfache Weise (siehe auch Abb. 5.3):

$$P_l - P_r = \frac{\frac{\Delta U}{\epsilon}}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta U}{\epsilon} \right)^2}; \quad (5.9)$$

Bemerkenswert scheint, daß diese Funktion linear (exakt mit der Steigung 1, da sich – wie oben gezeigt – die Energieaufspaltung ϵ erst in zweiter Ordnung ändert) in den Ursprung mündet, d.h. jede noch so kleine Störung macht sich linear in der Verschiebung der Wahrscheinlichkeit bemerkbar.

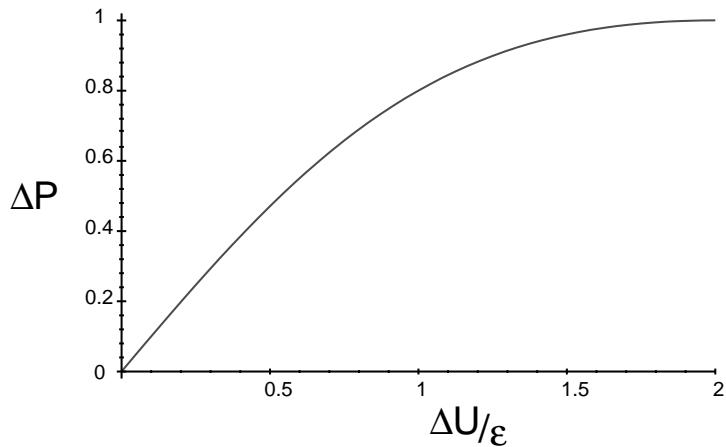


Abbildung 5.3: Die Differenz der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $\Delta P := P_l - P_r$ gemäß Gleichung (5.9).

5.2.2 Ein konkretes Modell

Mit einem sehr einfachen Modell eines Doppelmuldenpotentials läßt sich diese Frage der Verschiebung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten qualitativ leicht beantworten:

Dieses einfache Modell bestehe wieder aus einem unendlich tiefen Potentialtopf, dessen Hälften leicht unterschiedliches Niveau besitzen und voneinander durch eine δ -Funktions-förmige Barriere getrennt sind (Abb. 5.4).

Die Schrödinger-Gleichung hierfür lautet also:

$$\psi'' = (E - V(x))\psi; \quad \text{mit } V(x) = \begin{cases} -\Delta U; & -L < x < 0; \\ \lambda \cdot \delta(x); & x = 0; \\ +\Delta U; & 0 < x < +L; \\ +\infty; & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.10)$$

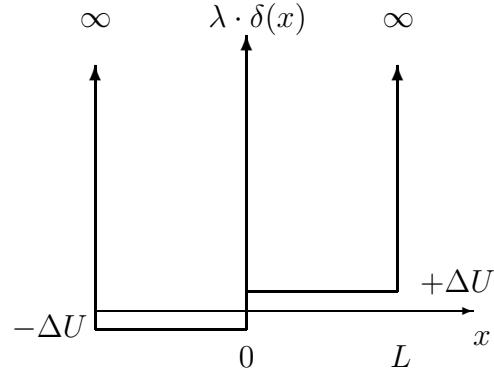


Abbildung 5.4: Das asymmetrische Doppelmuldenpotential im Potentialtopfmodell mit δ -Funktions-Barriere.

Aus der Integration der Schrödingergleichung folgt dann wegen der δ -Funktion ein Knick in der Wellenfunktion, bzw. ein Sprung in der ersten Ableitung:

$$\psi'_r(0) - \psi'_l(0) = \lambda\psi(0), \quad (5.11)$$

wobei $\psi_{l/r}$ die Wellenfunktion in der linken/rechten Potentialhälfte bezeichnet. Außerdem muß natürlich gelten

$$\psi_l(0) = \psi_r(0). \quad (5.12)$$

Als genereller Ansatz kann verwendet werden:

$$\begin{aligned} \psi_l &= A_l \sin(k_l(x + L)); \\ \psi_r &= A_r \sin(k_r(x - L)). \end{aligned}$$

Die hierin vorkommenden Wellenvektoren k_l, k_r lassen sich leicht bestimmen; mit den Gleichungen (5.11) und (5.12) ergeben sich die Bestimmungsgleichungen:

$$k_l^2 = k_r^2 + 2\Delta U; \quad (5.13)$$

$$k_l \cdot \cot(k_l L) + \sqrt{k_l^2 - 2\Delta U} \cdot \cot\left(\sqrt{(k_l^2 - 2\Delta U)L}\right) = -\lambda. \quad (5.14)$$

Mit diesem Ergebnis können die folgenden Grenzfallbetrachtungen angestellt werden.

5.2.3 Grenzfallbetrachtungen

Die Frage, die also behandelt werden soll, lautet: *Führt eine zunehmende Stärke des trennenden Potentialwalls – und damit verbunden einer verschwindenden Energieauf-*

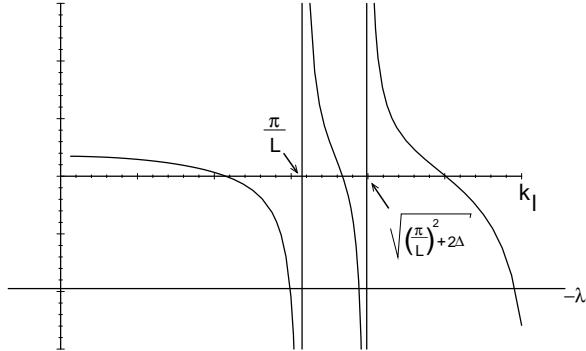


Abbildung 5.5: Die Bestimmungsgleichung gemäß Gleichung (5.14).

spaltung – dazu, daß das System immer empfindlicher auf einen Niveauunterschied zwischen beiden Seiten reagiert? Deshalb soll im Folgenden der Grenzfall

- einer sehr starken Barriere und
- eines winzigen Niveauunterschiedes zwischen beiden Seiten,

oder anders ausgedrückt:

$$\lambda \gg 1[\text{m}^{-1}], \quad \Delta U \ll 1[\text{m}^{-2}] \quad (5.15)$$

untersucht werden.

Für den Grundzustand, d.h. für den kleinsten Wert der Lösungen aus Gleichung (5.14), nähert sich k_l dann asymptotisch an den Wert π/L an, so daß man schreiben kann:

$$k_l \stackrel{!}{=} \frac{\pi}{L}(1 - \kappa); \quad \Rightarrow \quad k_r = \sqrt{k_l^2 - 2\Delta U} \approx \frac{\pi}{L} \left(1 - \kappa - \Delta U \frac{L^2}{\pi^2} \right). \quad (5.16)$$

Der Parameter κ beschreibt hier also eine kleine Abweichung des k -Vektors von dem des unendlich tiefen (einfachen) Potentialtopfs.

Aus Gleichung (5.12) ergibt sich dann näherungsweise das Verhältnis für die Amplituden der Wellenfunktionsanteile auf den beiden Seiten:

$$\frac{A_l}{A_r} \approx - \left(1 + \frac{\Delta U}{\kappa} \frac{L^2}{\pi^2} \right), \quad (5.17)$$

was besagt, daß das Ergebnis im Wesentlichen von $\Delta U/\kappa$ bestimmt werden wird. Nun hängt aber κ nicht nur von λ , sondern auch von ΔU ab; setzt man Gleichung (5.16)

und (5.17) in (5.11) ein, erhält man in erster Näherung:

$$\kappa = \frac{1}{2(L\lambda + 2)} \left\{ 2 - \Delta U \frac{L^2}{\pi^2} (L\lambda + 2) + \sqrt{4 + \left(\Delta U \frac{L^2}{\pi^2} (L\lambda + 2) \right)^2} \right\} \quad (5.18)$$

$$\simeq \frac{1}{L\lambda} - \frac{\Delta U L^2}{2\pi^2} + \sqrt{\left(\frac{1}{L\lambda} \right)^2 + \left(\frac{\Delta U L^2}{2\pi^2} \right)^2}. \quad (5.19)$$

Man findet so also für den interessierenden Ausdruck in Gleichung (5.17):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta U}{\kappa} \frac{L^2}{\pi^2} &\simeq \left\{ \frac{\pi^2}{L^3 \lambda \Delta U} - \frac{1}{2} + \sqrt{\left(\frac{\pi^2}{L^3 \lambda \Delta U} \right)^2 + \frac{1}{4}} \right\}^{-1} \\ &= \frac{2}{a - 1 + \sqrt{a^2 + 1}} \quad \left(\text{mit } a := \frac{2\pi^2}{L^3 \lambda \Delta U} \right). \end{aligned}$$

Für $\lambda \gg 1/\Delta U$ divergiert dieser Ausdruck. Das bedeutet, daß sich im Grundzustand die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch bei sehr kleiner Niveaudifferenz ΔU zwischen den beiden Seiten durchaus krass nach einer Seite verschieben kann, wenn nur der trennende Potentialwall (d.h. λ) groß genug ist.

Damit dies, also

$$\frac{\Delta U L^2}{\kappa \pi^2} \gg 1,$$

eintritt, muß folglich gelten:

$$a = \frac{2\pi^2}{L^3 \lambda \Delta U} \ll 1.$$

Man erhält so als Bedingung für λ :

$$\lambda \gg \frac{2\pi^2}{L^3} \frac{1}{\Delta U},$$

oder, ausgedrückt nicht in atomaren Einheiten:

$$\lambda \gg \frac{\pi^2 \hbar^4}{2L^3 m^2} \frac{1}{\Delta U}. \quad (5.20)$$

Um sich nun darunter etwas vorstellen zu können, kann man berechnen, welche Tunnelzeit sich bei einem äquivalenten *symmetrischen* Doppelmuldenpotential bei diesem Wert von λ ergäbe.

Bei einem solchen symmetrischen Doppelmuldenpotential gilt für die Energieaufspaltung ϵ der untersten beiden Zustände:

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{m L^2} \frac{2}{\left(2 + \frac{\lambda^2 m}{\hbar^2} L \right)}.$$

Damit wird die Tunnelzeit T zu

$$T = \frac{2\pi\hbar}{\epsilon} = \frac{mL^2 (2 + \frac{\lambda 2m}{\hbar^2} L)}{\hbar\pi} \approx \frac{mL^3 \frac{\lambda 2m}{\hbar^2}}{\hbar\pi}.$$

Mit der Bedingung für große Werte von λ aus Gleichung (5.20) findet man schließlich die einfache Relation

$$T \gg \frac{\hbar}{\Delta U}.$$

Aus dem in der Literatur (z.B. H. Latal in [14]) angegebenen Ratenungleichgewicht von $10^{-14} Z^3 K_r$ (mit Z :Kernladungszahl, K_r :Korrekturfaktor ($\sim 3 - 10$)) für die unterschiedlichen Enantiomere lässt sich die Größenordnung von ΔU abschätzen:

$$\Delta U \approx 10^{-37} \text{ J} \quad \Rightarrow \quad T \gg 10^3 \text{ s}$$

Die Tunnelzeiten liegen also weit jenseits der Größenordnung von Stunden.

Dieses Ergebnis ist nun insofern bemerkenswert, als es einen Hinweis liefert, wie ein so winziger unsymmetrischer Einfluß wie ihn die schwache Wechselwirkung darstellt, einen doch entscheidenden Beitrag liefern kann.

Ein (stabiler) chiraler Zustand tritt demnach zwar nur bei Systemen mit sehr hoher Barriere ein, mit dem qualitativen Unterschied aber, daß dann der chirale Zustand zunehmend den tatsächlichen Grundzustand darstellt.

Daß sich dennoch Moleküle der jeweils anderen Händigkeit herstellen lassen, ist dazu natürlich kein Widerspruch; es handelt sich dann lediglich um den ersten angeregten Zustand mit minimal höherer Energie.

Bemerkenswert ist jedenfalls, daß offenbar zumindest alle untersuchten Aminosäuren in genau der Händigkeit vorkommen, die durch die schwache Wechselwirkung mittels eines energetisch tiefer liegenden Zustandes bevorzugt ist [31].

5.2.4 Ein analytisch exaktes Beispiel

Das elegante Verfahren, das bereits in Kap. 3.2.3 angewendet wurde, kann für die etwas abstrakte Abschätzung oben (Kap. 5.2.3) ein beeindruckendes Beispiel liefern. So lassen sich mit dieser Methode exakte analytische Ausdrücke für Potential und Wellenfunktionen gewinnen, an denen man die behaupteten Eigenschaften demonstrieren kann.

Grundlegend ist wieder eine geeignete Wahl einer Funktion ϕ , die eine Relation der ersten beiden Wellenfunktionen darstellt (siehe Anhang A.1):

$$\psi_1 = \phi\psi_0.$$

Schon daraus ist – mit Blick auf das grundsätzliche Aussehen von ψ_0 und ψ_1 – offensichtlich, daß die Funktion ϕ z.B. die Form des \arctan (wie in Gleichung 3.5 verwendet), oder des \tanh (wie in [32]) haben kann. Hier wird im folgenden die Verwendung des \tanh zitiert, da man durch die darin implizit enthaltenen Exponentialfunktionen zu Ausdrücken kommt, die analytisch handlicher sind.

Es soll also im nun folgenden gelten:

$$\phi = \tanh(ax) + b.$$

Wie bereits in Kap. 3.2.3 erläutert, kann mit dem Parameter b eine Asymmetrie des zu erhaltenden Potentials eingestellt werden.

Für die Hilfsfunktion χ , die diese Methode benötigt, ergibt sich so:

$$\begin{aligned} \chi &:= \frac{1}{2\phi'}(\phi'' + \epsilon\phi) = \\ &= -a \tanh(ax) + \frac{\epsilon}{4a} [\sinh(2ax) + 2b \cosh^2(ax)], \end{aligned}$$

woraus man gleich die Grundzustandswellenfunktion erhält:

$$\psi_0 \sim \exp\left(-\int_0^x \chi(\zeta) d\zeta\right) = \quad (5.21)$$

$$= \cosh(ax) \exp\left[-\frac{\epsilon}{4a^2} \left(\sinh^2(ax) + \frac{b}{2} \sinh(2ax) + abx\right)\right]. \quad (5.22)$$

Interessant ist zunächst das sich ergebende Potential:

$$\begin{aligned} u &= \chi^2 - \chi' + \epsilon_0 = \\ &= \frac{\epsilon^2}{16a^2} [\sinh(2ax) + 2b \cosh^2(ax)]^2 - \\ &\quad - \frac{\epsilon}{2} [3 \sinh^2(ax) + \cosh^2(ax) + 2b \sinh(2ax)] + a^2 + \epsilon_0. \end{aligned}$$

Die angenehmen Eigenschaften dieses Potentials werden in seiner Darstellung in Exponentialfunktionen sichtbar:

$$u = U^+ \cdot (e^{+4ax} - 2\gamma^+ e^{+2ax}) + \quad (5.23)$$

$$U^- \cdot (e^{-4ax} - 2\gamma^- e^{-2ax}) + \quad (5.24)$$

$$+ \frac{\epsilon^2}{32a^2} (3b^2 - 1) + a^2 + \epsilon_0 + \frac{\epsilon}{2}, \quad (5.25)$$

$$\text{mit } U^\pm := \left(\frac{\epsilon}{8a}(1 \pm b)\right)^2; \quad \gamma^\pm := 2 \frac{8a^2 \mp \epsilon b}{\epsilon(1 \pm b)}; \quad (5.26)$$

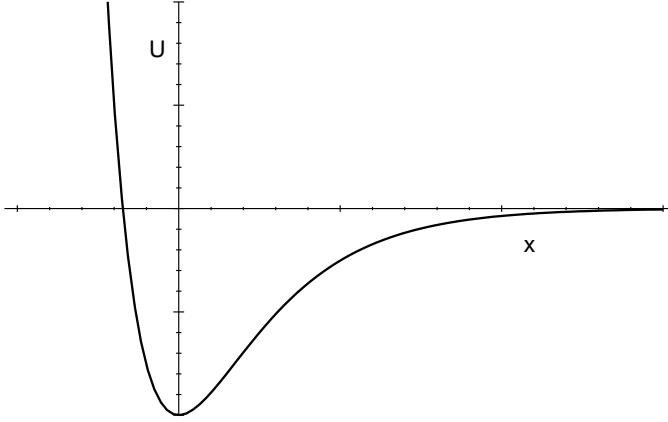


Abbildung 5.6: Morse–Potential.

Der additive Term (5.25) kann im folgenden vernachlässigt werden, bzw. kann wegen der freien Wählbarkeit von ϵ_0 definiert werden:

$$\epsilon_0 := -\frac{\epsilon^2}{32a^2}(3b^2 - 1) - a^2 - \frac{\epsilon}{2}.$$

Das Gesamtpotential besteht also aus den beiden äquivalenten Termen (5.23) und (5.24), die im Wesentlichen zueinander gespiegelte Funktionen darstellen. Terme dieser Art lassen sich immer auf die Form eines Morse–Potentials² bringen:

$$U^\pm \cdot (e^{\pm 4ax} - 2\gamma^\pm \cdot e^{\pm 2ax}) = U^\pm \cdot (\gamma^\pm)^2 \cdot (e^{\pm 4a(x-x_0)} - 2e^{\pm 2a(x-x_0)}) \quad (5.27)$$

$$\text{mit } x_0^\pm = \pm \frac{1}{2a} \ln \gamma^\pm. \quad (5.28)$$

Ein Morse–Potential in der Standard–Form

$$U_M(x) = D \cdot (e^{-4ax} - 2e^{-2ax})$$

ist in Abb. 5.6 gezeigt; es besitzt sein Minimum bei $\tilde{x} = 0$ mit $U_M(\tilde{x}) = -D$. Dementsprechend liegt das Minimum der verschobenen Funktionen bei $(x_0^\pm, -(\gamma^\pm)^2 U^\pm)$.

Allgemein ist von Potentialen der Form $U(x) = u_1 e^{-2x/x_0} + u_2 e^{-x/x_0}$ bekannt, daß sie zu quantenmechanisch lösbar Systemen führen (siehe z.B. [25], das Morse–Potential ist davon ein Spezialfall), so daß die Lösbarkeit hier nicht überrascht.

Mit der Summe der Terme (5.23), und (5.24) ergibt sich also ein Doppelmuldenpotential (Abb. 5.7) aus zueinander verschobenen/gespiegelten Morse–Potentialen.

²Das Morse–Potential wird auch gelegentlich definiert als $U_M := D \cdot (1 - e^{-a(r-r_0)})^2$ [25] und stellt eine empirische Funktion dar, um die potentielle Energie zweier Atome in Abhängigkeit von deren Abstand auszudrücken.

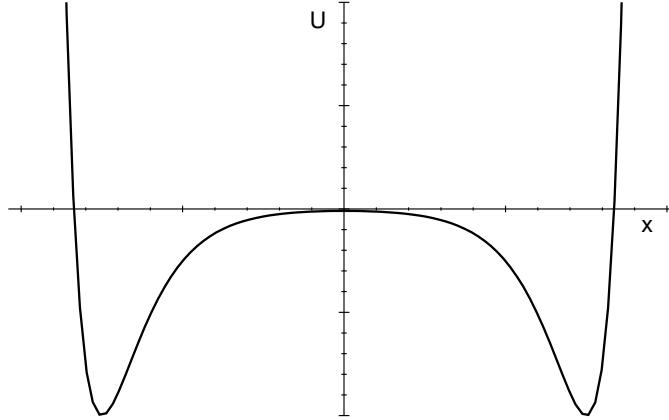


Abbildung 5.7: Doppelmuldenpotential als Summe zweier Morse–Potentiale.

Im Limes hinreichend großer Muldenabstände lässt sich der Überlapp der Morse–Potentiale vernachlässigen, und so erhält man für die Differenz der Muldentiefen:

$$\Delta U = U^+ \cdot (\gamma^+)^2 - U^- \cdot (\gamma^-)^2 = 2\epsilon b; \quad (5.29)$$

wie erwartet ist für $b = 0$ das Potential symmetrisch und also die Muldendifferenz verschwunden. Der gegenseitige Muldenabstand ergibt sich zu

$$\Delta x = x_0^+ - x_0^- = \frac{1}{2a} \ln(\gamma^+ \gamma^-). \quad (5.30)$$

Aus Gl. 5.30 lässt sich sofort die Energieaufspaltung in Abhängigkeit von b und Δx angeben:

$$\epsilon = \frac{16a^2}{\sqrt{4b^2 + (1-b^2)e^{2a\Delta x}}} \quad (5.31)$$

Für $b = 0$ findet man mit $\epsilon = 16a^2 e^{-a\Delta x}$ wieder die bekannte exponentielle Abhängigkeit von der Dicke des Potentialwalls gemäß Gleichung (5.4).

Bemerkenswert ist, daß für kleine Niveauunterschiede ΔU der Parameter b nicht notwendigerweise klein sein muß, gilt doch nach Gl. (5.29)

$$b = \frac{\Delta U}{2\epsilon}, \quad (5.32)$$

d.h. bei einer Niveauraufspaltung ϵ in der Größenordnung der Muldendifferenz ΔU wird b durchaus endlich.

Es macht deshalb Sinn, die Energieaufspaltung in Abhängigkeit von ΔU anstelle von b auszudrücken, und man findet:

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\Delta U^2}{4} + ((4a)^4 - \Delta U^2) e^{-2a\Delta x}}. \quad (5.33)$$

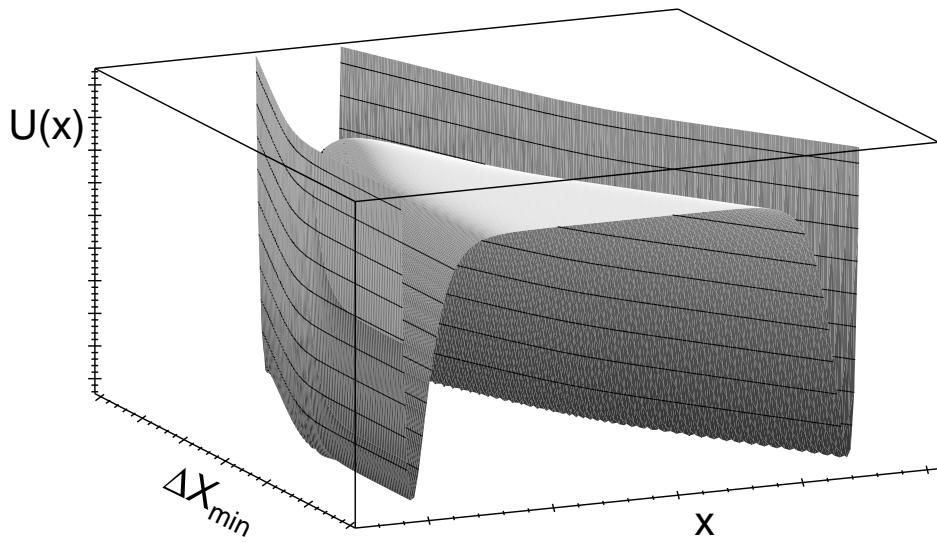


Abbildung 5.8: Das Potential in Abhängigkeit vom Ort (x) und dem gegenseitigen Abstand der Potentialmulden (DeltaX_min) bei konstantem ΔU . Es erfolgt keine Verformung der Einzelmulden.

Damit ist schließlich die Wellenfunktion im Grundzustand aus Gl. (5.22) in Abhängigkeit von den eigentlich interessanten Größen ΔU und Δx bekannt.

Es lassen sich nun in bequemer Weise diese maßgeblichen Parameter ΔU und Δx einstellen. Speziell kann direkt das Systemverhalten beobachtet werden, das sich ergibt, wenn die Tiefendifferenz der Mulden ΔU „klein“, aber konstant gehalten, und der Muldenabstand Δx vergrößert wird.

Man beachte, daß ΔU nicht nur die Differenz der Muldentiefen darstellt, sondern auch die Differenz der Amplituden der Morse–Potentiale (gemäß Gl. (5.27) und (5.29)); bei alleiniger Veränderung des Muldenabstands Δx erfolgt tatsächlich also nur eine gegenseitige Verschiebung der Morse–Potentiale, aber keine Verformung.

In Abb. 5.8 ist das Potential gezeigt, das sich ergibt bei „kleiner“, aber konstant gehaltener Differenz ΔU der Muldentiefen in Abhängigkeit vom Ort und vom Muldenabstand Δx . Abb. 5.9 zeigt das Betragsquadrat der Wellenfunktion im Grundzustand bei den identischen Parametereinstellung wie in Abb. 5.8; hier kann nun der wesentliche Effekt beobachtet werden: *Ab einem gewissen Muldenabstand Δx , d.h. ab einer gewissen „Kleinheit“ der Energieaufspaltung ϵ sammelt sich die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der Seite der minimal tieferen Mulde* – ein Ergebnis, das die allgemeinen Abschätzungen aus Kap. 5.2.3 in beeindruckender Weise demonstriert.

Schließlich kann noch ein Blick auf die Verschiebung der Wahrscheinlichkeiten

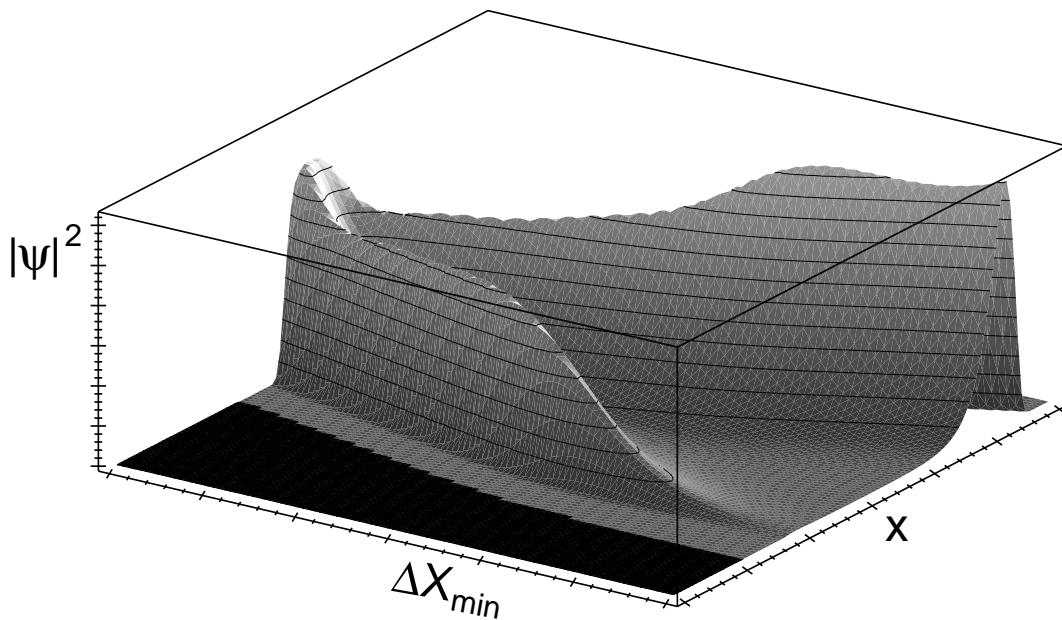


Abbildung 5.9: Das Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion in Abhängigkeit vom Ort (x) und dem gegenseitigen Abstand der Potentialmulden (DeltaX_min) bei konstant gehaltenem ΔU .

ΔP in Abhängigkeit von $\Delta U/\epsilon$ (d.h. vom Niveauunterschied in Einheiten der Energieaufspaltung) geworfen werden.

Das Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion (Gleichung (5.22)) konnte nicht analytisch integriert werden; so wurde lediglich eine numerische Integration durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 5.10 gezeigt. Der Parameter, der hier variiert und mittels dem der Wert von $\Delta U/\epsilon$ eingestellt wird, ist der Muldenabstand (bei konstant gehaltenem ΔU). Der Randwert $\Delta U/\epsilon = 2$ wird nur im Limes eines unendlichen Muldenabstandes erreicht (näherungsweise aber schon weit früher). Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis aus Gleichung (5.9), vgl. Abb. 5.3, überein.

Aber scheinbar ist hier der Zusammenhang strikt linear, d.h. konkret scheint hier zu gelten (mit Blick auf Gl. (5.32)) $\Delta P = b$. Analytisch konnte dies aber nicht gezeigt werden.

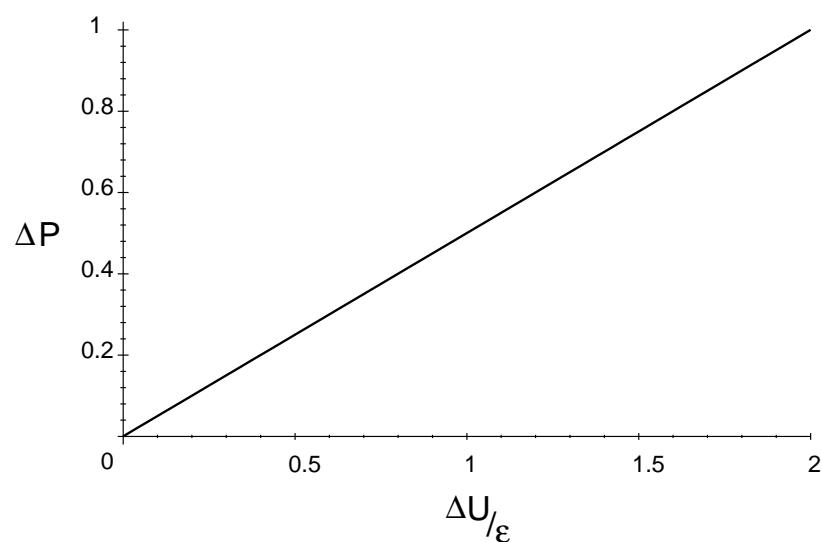


Abbildung 5.10: Die Differenz der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $\Delta P := P_l - P_r$ (numerisch).

Kapitel 6

Kopplungen gleichartiger Systeme

Da reale Moleküle meist im Kollektiv vorkommen, macht es Sinn nach möglichen Auswirkungen von gegenseitiger Wechselwirkung gleichartiger Doppelmuldensysteme zu fragen.

6.1 Das Doppelmuldenpotential als Spinor

Wie hinlänglich bekannt, kann ein Doppelmuldenpotential mit hinreichend hoher Potentialbarriere als Zweiniveausystem aufgefasst werden. In diesem Fall kann vorteilhaftweise von einem Formalismus Gebrauch gemacht werden, wie man ihn von Spin-1/2-Teilchen kennt (z.B. [22]).

Die Darstellung ist also identisch mit der eines Spins in einem äußeren Feld, und dementsprechend lässt sich der Hamiltonian eines isolierten Doppelmuldensystems schreiben als

$$H = -\epsilon\sigma_z,$$

wobei σ_z eine Pauli-Spinmatrix bezeichnet. Die Eigenzustände und Eigenwerte sind dann bekanntermaßen:

$$-\epsilon\sigma_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\epsilon \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (\text{entspricht dem Grundzustand})$$

$$-\epsilon\sigma_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = +\epsilon \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = E_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad (\text{entspricht dem 1. angeregten Zustand})$$

Ferner stellen offensichtlich die Eigenzustände des σ_x -Operators die chiralen Zustände dar:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_x \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = +\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \hat{=} |L\rangle,$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_x \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \hat{=} |R\rangle.$$

Als Erwartungswerte der Spinoperatoren findet man für den Spinvektor $\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix}$:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_x \rangle &= s_1^* s_2 + s_1 s_2^* = 2\Re(s_1^* s_2), \\ \langle \sigma_z \rangle &= |s_1|^2 - |s_2|^2. \end{aligned}$$

O.B.d.A können s_1, s_2 hier als reel angenommen und in normierter Weise mit einem Winkel parametrisiert werden:

$$\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{pmatrix},$$

woraus dann sofort für die quantenmechanischen Erwartungswerte folgt:

$$\langle \sigma_x \rangle = \sin 2\alpha, \quad \langle \sigma_z \rangle = \cos 2\alpha. \quad (6.1)$$

6.2 Die Kopplung zweier gleichartiger Systeme

Mit obigem Formalismus kann nun leicht untersucht werden, wie sich eine Kopplung zweier Doppelmuldensysteme (1) und (2) bezüglich ihrer chiralen Zustände auswirkt. In der einfachsten Weise kann diese Wechselwirkung als Produkt der Spinvektoren formuliert werden, was formal einer Spin–Spin–Wechselwirkung entspricht. Der Hamiltonian des Gesamtsystems lautet dann:

$$H = -\epsilon \sigma_z(1) - \epsilon \sigma_z(2) + g \sigma_x(1) \sigma_x(2),$$

g ist dabei der Parameter der Kopplungsstärke.

Der Erwartungswert der Energie hängt entsprechend (6.1) von zwei Winkeln, α für System (1) und β für System (2), ab:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\epsilon \left(\langle \sigma_z(1) \rangle + \langle \sigma_z(2) \rangle \right) + g \langle \sigma_x(1) \rangle \langle \sigma_x(2) \rangle \\ &= -\epsilon (\cos 2\alpha + \cos 2\beta) + g \sin 2\alpha \sin 2\beta. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist nun nach den beiden Winkeln zu minimieren. Da dieser offensichtlich π –periodisch ist, genügt es, lediglich das Intervall $[0, \pi]$ zu betrachten, alle weiteren Lösungen sind davon um ganzzahlige Vielfache von π verschoben.

Es zeigt sich, daß drei Fälle zu unterscheiden sind:

1. $|g/\epsilon| \leq 1$: Es gibt nur die Lösung $\alpha = \beta = 0$; der energetisch günstigste Zustand ist also der rein achirale, wie im Fall des isolierten Systems;
2. $g/\epsilon > +1$: Es gibt nun zwei Energieminima bei

$$\alpha = \pm \frac{1}{2} \arccos \frac{\epsilon}{g} \quad \text{und} \quad \beta = \pi \mp \frac{1}{2} \arccos \frac{\epsilon}{g},$$

woraus schließlich folgt:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_x(1) \rangle &= \sin \left(\pm \arccos \frac{\epsilon}{g} \right) = \pm \sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{g^2}}, \\ \langle \sigma_x(2) \rangle &= \sin \left(2\pi \mp \arccos \frac{\epsilon}{g} \right) = \mp \sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{g^2}}. \end{aligned}$$

Der rein achirale Zustand ist nun nicht länger der energetisch günstigste, sondern die Energieminima bewegen sich in Richtung der chiralen Zustände, wobei die beiden Einzelsysteme entgegengesetzt eingestellt sind (d.h. $\{|L(1)\rangle, |R(2)\rangle\}$ oder $\{|R(1)\rangle, |L(2)\rangle\}$);

3. $g/\epsilon < -1$: In analoger Weise ergeben sich hier die Winkel

$$\alpha = \beta = \pm \frac{1}{2} \arccos \left(-\frac{\epsilon}{g} \right),$$

und somit

$$\langle \sigma_x(1) \rangle = \langle \sigma_x(2) \rangle = \sin \left(\pm \arccos \left(-\frac{\epsilon}{g} \right) \right) = \pm \sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{g^2}}.$$

Die Einstellungen der beiden Einzelsysteme sind hier also identisch.

Insgesamt ergibt sich also das bekannte Bild eines Phasenübergangs (Abb. 6.1). Für den Kopplungsparameter existiert nach beiden Richtungen ein kritischer Wert, an dem eine Bifurkation stattfindet; der Grundzustand spaltet auf in zwei äquivalente Zustände, die sich mit zunehmender Kopplungsstärke immer weiter den chiralen Zuständen annähern. Der Unterschied zwischen chiralen und achiralen Zuständen ist hier in jedem Fall qualitativer Natur.

6.3 Zwei–Niveau–Systeme im Ensemble

Die bisherige Betrachtung gekoppelter Systeme beschränkte sich auf die gegenseitige Wechselwirkung zweier Systeme. Um nun zu einem realistischeren Modell zu gelangen,

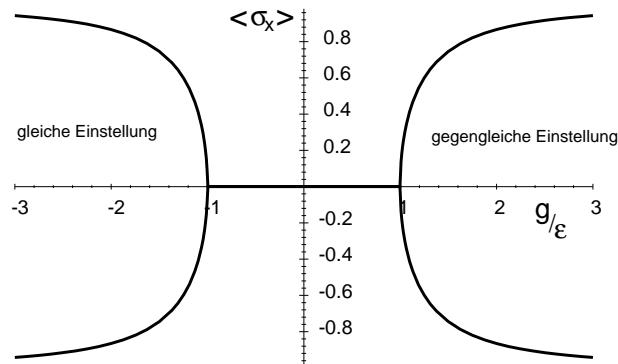


Abbildung 6.1: Mittelwert von σ_x für den Grundzustand (in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke) als „Maß für Chiralität“.

kann man das Verhalten eines ganzen Ensembles von Zwei–Niveau–Systemen betrachten, die miteinander in Wechselwirkung stehen.

Die Idee, Systeme mit Händigkeit unter dem Aspekt molekularer Wechselwirkungen im Ensemble zu betrachten, ist nicht völlig neu. Z.B. in [33] wird mit dynamischen Gleichungen nach Art des Gleichungssystems (7.2) gearbeitet und die Wechselwirkung durch einen nichtlinearen Zusatzterm berücksichtigt. Im Ergebnis führt dies zu einer gegebenenfalls stark einseitigen Besetzung einer Potentialmulde. In [34] wird ein Gas aus pyramidalen Molekülen hoher Dichte als Gitter von wechselwirkenden Zwei–Niveau–Systemen aufgefasst, wobei sich ebenfalls eine Lokalisation in einer Potentialmulde ergibt.

Im Folgenden soll nun ein statistischer Ansatz verwendet und also die Temperatur miteinbezogen werden.

Als Methode der Wahl bietet sich ein Vorgehen an, wie es ganz ähnlich aus der Theorie der Ferromagnetika bekannt ist: Es wird sozusagen in einer mean–field–Näherung die Wechselwirkung eines Ensemble–Mitglieds mit dem (zu bestimmenden) Mittelwert des restlichen Ensembles betrachtet. Mit einem selbstkonsistenten Ansatz kann dann dieser gesuchte Mittelwert (ähnlich einem Hartree–Fock–Verfahren) berechnet werden.

Der Hamiltonian, der die Kopplung eines Einzelsystems mit dem gemittelten Rest des Ensembles beschreibt, lautet dann analog zu Gleichung (6.2):

$$H = -\epsilon \langle \sigma_z \rangle + g \langle \sigma_x \rangle \overline{\langle \sigma_x \rangle};$$

dabei bezeichnet $\overline{\langle \sigma_x \rangle}$ den statistischen Mittelwert des Ensembles. In der Kopplungs- konstanten g sind hier auch gewisse Eigenschaften der Umgebung enthalten, z.B. die

mittlere Zahl der nächsten Nachbarn.

Dieser Ansatz ist natürlich interpretationsbedürftig. Da es sich hier um ein gesamtes Ensemble (sozusagen um eine ganze Packung Zucker) handelt, entspricht $g < 0$ einer Tendenz durch die Kopplung hin zu einer einheitlichen Händigkeit, während $g > 0$ eher zur Ausbildung eines Razemats führt. Aus technischen Gründen wurde für das Folgende $g < 0$ gewählt.

Wie gezeigt, können die quantenmechanischen Mittelwerte in diesem Formalismus vorteilhaft mit Hilfe eines Parameters angegeben werden (vgl. Gleichung (6.1)):

$$\langle \sigma_x \rangle = \sin 2\alpha, \quad \langle \sigma_z \rangle = \cos 2\alpha.$$

Die Ein-Teilchen-Zustandssumme für ein unbekanntes aber festes $\overline{\langle \sigma_x \rangle}$ lautet dann:

$$\begin{aligned} Z &= \int e^{-\beta(-\epsilon \langle \sigma_z \rangle + g \langle \sigma_x \rangle \overline{\langle \sigma_x \rangle})} d\Gamma = \int_0^{2\pi} e^{-\beta(-\epsilon \cos(2\alpha) + g \sin(2\alpha) \overline{\langle \sigma_x \rangle})} d\alpha = \\ &= \int_0^{2\pi} e^{a \cos(2\alpha) + b \sin(2\alpha)} d\alpha = \int_0^{2\pi} e^{a \cos(\alpha) + b \sin(\alpha)} d\alpha; \\ \text{mit } a &:= \beta\epsilon, \quad b := -g\beta \overline{\langle \sigma_x \rangle} \end{aligned}$$

Dieses Integral ist bekannt (z.B. aus [35]):

$$Z = 2\pi I_0(\sqrt{a^2 + b^2}); \quad \text{mit } I_\nu : \text{modifizierte Besselfunktionen.}$$

Der gesuchte Mittelwert (sozusagen die „mittlere Chiralität“) ergibt sich dann aus:

$$\overline{\langle \sigma_x \rangle} = \overline{\sin 2\alpha} = \frac{\partial}{\partial b} \ln Z = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \frac{I_1(\sqrt{a^2 + b^2})}{I_0(\sqrt{a^2 + b^2})}. \quad (6.2)$$

Gleichung (6.2) stellt natürlich noch keine Lösung dar, da b selbst wieder von $\overline{\langle \sigma_x \rangle}$ abhängt, sondern nur einen selbstkonsistenten Ansatz dafür. Die Lösungen können durch einen *gedachten* iterativen Prozeß gefunden werden: Ein (gewissermaßen beliebiger) Wert für $\overline{\langle \sigma_x \rangle}$ wird in die rechte Seite von Gleichung (6.2) eingesetzt und daraus ein neuer Mittelwert berechnet, der dann im jeweils nächsten Schritt wieder auf der rechten Seite eingesetzt wird. Die Grenzwerte, die sich nach einem solchen Iterationsprozeß – also einer Iteration der Form $f(f(f(\dots)))$ – einstellen, lassen sich unschwer finden: Wie auch in Kap. 7.3 ausgeführt, sind die Fixpunkte einer solchen Iteration immer die Schnittpunkte der iterierten Funktion mit der Winkelhalbierenden. In diesem

Fall lautet die iterierte Funktion also (siehe auch Abb. 6.2):

$$f(x) = \frac{b(x)}{\sqrt{a^2 + b^2(x)}} \frac{I_1(\sqrt{a^2 + b^2(x)})}{I_0(\sqrt{a^2 + b^2(x)})} = \quad (6.3)$$

$$= \frac{\gamma x}{\sqrt{1 + \gamma^2 x^2}} \cdot \frac{I_1(\beta \epsilon \sqrt{1 + \gamma^2 x^2})}{I_0(\beta \epsilon \sqrt{1 + \gamma^2 x^2})}; \quad \text{mit } \gamma := \frac{|g|}{\epsilon}. \quad (6.4)$$

Für das Folgende sollen hier einige Eigenschaften der modifizierten Besselfunktionen erwähnt werden, und da speziell die des Quotienten I_1/I_0 , der für das Folgende relevant ist (nach [36]):

1. $I'_0(z) = I_1(z); \quad I'_1(z) = I_0(z) - \frac{1}{z} I_1(z);$

speziell für reellwertige Argumente $z = x \in \mathbb{R}$ und positiv ganzzahlige Ordnung $\nu = n \in \mathbb{N}_0$ gilt:

2. $I_n(x) = \left(\frac{1}{2}x\right)^n \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2k}}{4^k k!(k+n)!}; \quad \Rightarrow \quad I_n(x) \geq 0 \quad (\text{für } x \geq 0);$

3. $I_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{x \cos \theta} \cdot \cos(n\theta) d\theta; \quad \Rightarrow \quad I_0(x) > I_1(x); \quad \Rightarrow \quad \frac{I_1(x)}{I_0(x)} < 1;$

4. für große Argumente gilt:

$$I_0(x) = \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \left(1 + \frac{1}{8x} + \frac{9}{2!(8x)^2} + \frac{9 \cdot 25}{3!(8x)^3} + \dots \right); \quad (6.5)$$

$$I_1(x) = \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \left(1 - \frac{3}{8x} - \frac{3 \cdot 5}{2!(8x)^2} - \frac{3 \cdot 5 \cdot 21}{3!(8x)^3} + \dots \right); \quad (6.6)$$

$$\Rightarrow \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{I_1}{I_0} = 1; \quad (6.7)$$

$$\text{bzw.: } \frac{I_1(x)}{I_0(x)} \approx \frac{8x - 3}{8x + 1}; \quad (\text{für } x \gg 1) \quad (6.8)$$

5. Der Ausdruck I_1/I_0 kann als Kettenbruch dargestellt werden:

$$\frac{I_1(x)}{I_0(x)} = \frac{1}{\frac{2}{x} + \frac{1}{\frac{4}{x} + \frac{1}{\frac{6}{x} + \frac{1}{\ddots}}}}; \quad (6.9)$$

hieraus folgt, daß für kleine Argumente $I_1(x)/I_0(x) \approx x/2$ gilt.

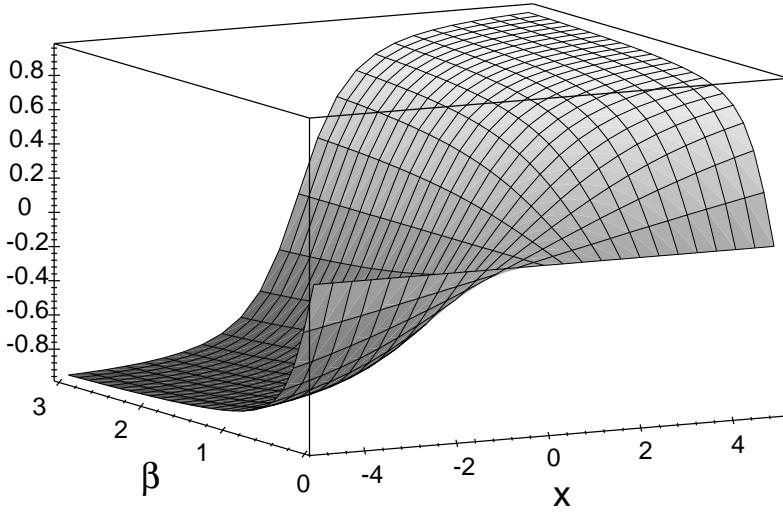


Abbildung 6.2: Die zu iterierenden Funktion gemäß Gleichung (6.4). Der Plot zeigt das prinzipielle Aussehen, konkret wurde $\gamma = 1$ und $\epsilon = 1$ gewählt. Mit zunehmendem Wert von β (d.h. mit abnehmender Temperatur) nimmt die Steigung bei $x = 0$ zu, was schließlich zu stabilen Fixpunkten bei $x \neq 0$ führen kann, da dort die Funktion im Wesentlichen waagerecht verläuft, siehe Text.

Sofort offensichtlich ist der Fixpunkt bei $\overline{\langle \sigma_x \rangle} = 0$ wegen $f(x = 0) = 0$ (Gleichung (6.4)). Ob es sich hierbei um einen stabilen oder instabilen Fixpunkt handelt, hängt von der Steigung der Funktion in diesem Punkt ab:

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} f \right|_{x=0} = \gamma \frac{I_1(\beta\epsilon)}{I_0(\beta\epsilon)}.$$

Eine wesentliche Systemänderung – ein Phasenübergang sozusagen – ist also zu erwarten, wenn gilt:

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} f \right|_{x=0} = 1. \quad (6.10)$$

Da, wie oben gezeigt, die Funktion I_1/I_0 im Intervall $[0, 1[$ lebt, lassen sich Lösungen dafür nur mit $\gamma > 1$ finden.

Die numerische Lösung von Gleichung (6.10) und deren Approximationen sind in Abb. 6.3 dargestellt. Erwartungsgemäß gibt es für $\gamma \leq 1$ keine Lösungen mit $\overline{\langle \sigma_x \rangle} \neq 0$; dies erinnert auch an das Ergebnis aus Kapitel 6.2.

Mit Hilfe der oben angegebenen Eigenschaften lässt sich leicht das Grenzwertverhalten dieser Lösung angeben:

- Für große Werte von $\beta\epsilon$ wird wegen Gleichung (6.8) die Bestimmungsgleichung (6.10) zu

$$\gamma \frac{8\beta\epsilon - 3}{8\beta\epsilon + 1} = 1; \quad \Rightarrow \quad \beta\epsilon = \frac{1}{2(\gamma - 1)}. \quad (6.11)$$

- Für kleine Werte von $\beta\epsilon$ (oder konkret im Grenzfall sehr kleiner Energieaufspaltungen ϵ) lässt sich mit Gleichung (6.9) die Bestimmungsgleichung approximieren zu

$$\gamma \frac{\beta\epsilon}{2} = 1 \quad \Rightarrow \quad \beta\epsilon = \frac{2}{\gamma}. \quad (6.12)$$

Die in Abb. 6.3 dargestellte Kurve nähert sich also nach beiden Seiten einer Hyperbel an.

Zur Verdeutlichung kann die Lösung aus Abb. 6.3 invertiert dargestellt, und direkt die Temperatur in Relation zur Kopplungsstärke angetragen werden (Abb. 6.4): ϵ dient dann sozusagen lediglich der Skalierung der aufgetragenen Größen.

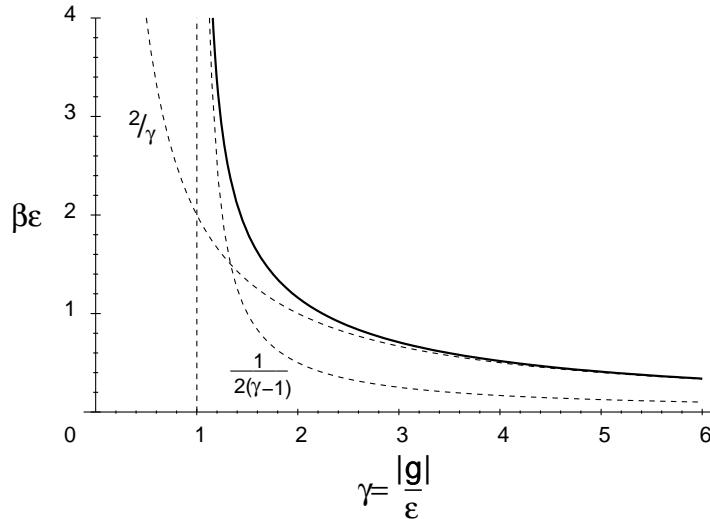


Abbildung 6.3: Die numerische Lösung der Abhängigkeit des Übergangs von einem achiralen zu einem chiralen System von der Kopplungskonstanten (in Einheiten der Energieaufspaltung). Zusätzlich eingezeichnet sind die Approximationen für große und kleine Werte von $\beta\epsilon$ gemäß den Gleichungen (6.11) und (6.12).

Wie man sieht, liefert also bereits dieses sehr einfache Modell ein „Chiralitäts-Szenario“: Es tritt ein qualitativer Unterschied zwischen chiralen und achiralen Molekülen auf, abhängig im Wesentlichen vom Parameter der zwischenmolekularen Kopplungsstärke.

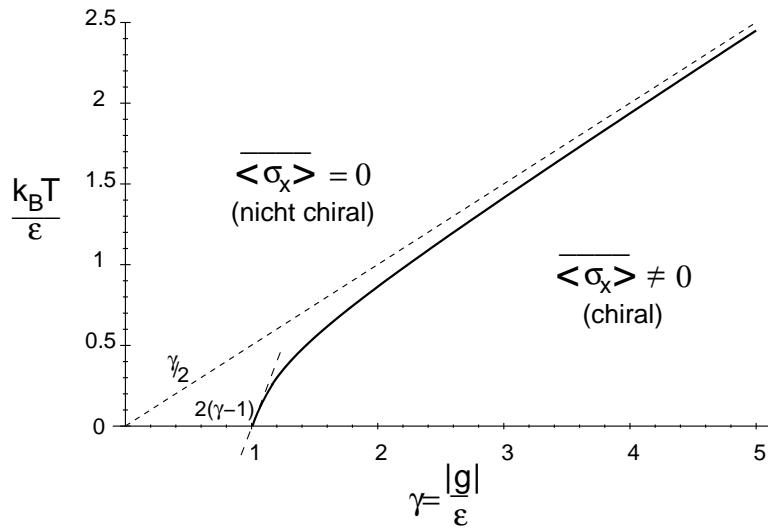


Abbildung 6.4: Zustandsdiagramm: Die inverse Darstellung von Abb. 6.3. Zusätzlich eingezeichnet sind die Approximationen für große und kleine Werte von $\beta\epsilon$ gemäß den Gleichungen (6.11) und (6.12).

Eine wesentliche Schwäche dieses einfachen Ansatzes muß natürlich erwähnt werden: Ensembles mit $g > 0$ (also entsprechend eine Razemat) ließen sich sicher analog durchrechnen; in jedem Fall würden sich aber die Komponenten eines solchen Razemates wegen ihrer Umgebungsabhängigkeit nie trennen lassen.

Kapitel 7

Kopplung mit der Umgebung

Chirale Moleküle, bzw. deren vereinfachte Modelle als vollständig isoliert im Raum zu betrachten birgt wohl immer die Gefahr der Übersimplifizierung. Deshalb sollen nun mögliche Einflüsse der Umgebung diskutiert werden.

7.1 Der Quanten–Zenon–Effekt

Einleitend zu diesem Kapitel soll eine interessante allgemeine Tatsache zitiert werden: Der Quanten–Zenon–Effekt¹ bezeichnet den Umstand, daß ein beliebiger Quantenzustand eines Systems (bei geringen Zustandsdichten) dauerhaft festgehalten werden kann, wenn häufig Zustandsmessungen an diesem System vorgenommen werden. Ein Kontakt eines Systems mit seiner Umgebung kann als ein solcher „permanenter Meßprozeß“ angesehen werden.

Der Effekt läßt sich ebenso einfach, wie allgemein abschätzen (z.B. [25]):

Sei ein System zu einer Zeit in einem beliebigen Zustand $|u\rangle$; die Wahrscheinlichkeit, daß es sich nach einer kurzen Zeitspanne t noch immer im gleichen Zustand befindet, ist dann:

$$\begin{aligned} P(t) &= |\langle u | e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | u \rangle|^2 = 1 - t^2 K + O(t^4); \\ \text{mit } K &:= \frac{1}{\hbar} \left(\langle u | H^2 | u \rangle - \langle u | H | u \rangle^2 \right). \end{aligned}$$

¹Dieser Begriff leitet sich ab vom bekannten Zenon–Paradoxon: Der antike griechische Held Achilles kann im Wettlauf mit einer Schildkröte, die einen Vorsprung hat, diese niemals einholen, denn jedesmal, wenn er den Ort erreicht, an dem die Schildkröte sich gerade befindet, ist diese bereits ein Stückchen weiter.

Werden nun im Zeitintervall $[0, t]$ N Messungen vorgenommen, dann folgt näherungsweise für die Wahrscheinlichkeit des Verharrens im Zustand $|u\rangle$:

$$P_N(t) \approx \left(1 - \frac{t^2}{N^2} K\right)^N \xrightarrow{N \gg 1} e^{-\frac{t^2}{N} K} \rightarrow 1.$$

Das System bleibt also bei sehr häufiger Messung immer im gleichen Zustand und kann auf diese Weise sozusagen „festgemessen“ werden. Dieser Effekt ist auch als „watchdog effect“ bekannt.

7.2 Chirale Präparation und Störung

Hier soll nun die Auswirkung von zeitabhängiger Störung auf ein Doppelmuldensystem diskutiert werden. Betrachtet werden dabei wieder nur die ersten beiden Zustände; dies ist vor allem durch die Frage motiviert, wie sich die Störungen auf einen chiralen Anfangszustand auswirken könnten.

7.2.1 Gerade Störung als Spezialfall

Zunächst soll dieses Problems mittels Störungsrechnung in der Art, wie sie auch in [27] durchgeführt wurde, hier gezeigt werden: Mittels eines Vorgehens (vgl. [27]²), wie es standardmäßig für zeitunabhängige Störung verwendet wird, lässt sich der Einfluß einer rein geraden Störung (d.h. $H'(x, t) = H'(-x, t)$) besonders leicht untersuchen.

Wie üblich wird die Dynamik durch eine Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H_0 |\psi\rangle + H' |\psi\rangle, \quad (7.1)$$

dabei bezeichnet H_0 den Hamiltonian des Doppelmuldenpotentials und H' eine beliebige zeitabhängige Störung. Für Energien hinreichend weit unterhalb der Potentialbarriere gilt wieder der Ansatz

$$|\psi\rangle = a(t) |\psi_0\rangle + b(t) |\psi_1\rangle.$$

Dies eingesetzt in (7.1) ergibt ein Differentialgleichungssystem für die zeitabhängigen Koeffizienten a und b , und so folgt nach kurzer Rechnung:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{i\hbar} \begin{pmatrix} E_0 + \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle & \langle \psi_0 | H' | \psi_1 \rangle \\ \langle \psi_1 | H' | \psi_0 \rangle & E_1 + \langle \psi_1 | H' | \psi_1 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \quad (7.2)$$

²In [27] wollen die Autoren eigentlich das explizit zeitabhängige Problem behandeln. Allerdings ist diese Art des Vorgehens im zeitabhängigen Fall nicht zulässig.

Die allgemeine Form hiervon ist $\dot{\vec{x}} = \mathcal{A}(t)\vec{x}$ und *würde für ein zeitunabhängiges H' gelöst durch*

$$\vec{x}(t) = e^{\mathcal{A}(t-t_0)}\vec{x}_0.$$

Ist allerdings – wie nach Voraussetzung – die Störung gerade, dann gilt

$$\langle \psi_0 | H' | \psi_1 \rangle = 0 = \langle \psi_1 | H' | \psi_0 \rangle$$

die Matrix \mathcal{A} ist also diagonal, und dann lässt sich Gleichung (7.2) einfach integrieren. Mit der Definition

$$\epsilon_i := E_i + \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t \langle \psi_i | H' | \psi_i \rangle dt; \quad (i = 0, 1); \quad (7.3)$$

lautet die Lösung

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\epsilon_0}{\hbar}(t-t_0)} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\epsilon_1}{\hbar}(t-t_0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix}. \quad (7.4)$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit auf einen Rechtszustand unter einer geraden Störung mit einem Linkszustand als Anfangszustand, ergibt sich

$$|\langle R | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{4} \left| e^{-i\frac{\epsilon_0}{\hbar}(t-t_0)} - e^{-i\frac{\epsilon_1}{\hbar}(t-t_0)} \right|^2 = \sin^2 \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{2\hbar}(t-t_0) \right). \quad (7.5)$$

Wegen $\langle \psi_1 | H' | \psi_1 \rangle = \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle$ zeigt sich

$$\epsilon_1 - \epsilon_0 = E_1 - E_0 + \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t (\langle \psi_1 | H' | \psi_1 \rangle - \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle) dt = E_1 - E_0.$$

Man erhält also genau das gleiche Verhalten, wie ohne Störung; Störungen gerader Parität wirken sich hier folglich generell nicht aus.

7.2.2 Allgemeine Behandlung der zeitabhängigen Störung

Es soll nun allgemeiner der Einfluß einer explizit zeitabhängigen Störung auf die untersten beiden Zustände eines Doppelmuldenpotentials untersucht werden. Wie schon oben, erfolgt dies in einer Behandlung als Zwei–Niveau–System.

Konkret wird dazu in Störungsrechnung das Matrixelement $\langle \psi_\alpha | U | \psi(t_0) \rangle$ des Übergangs eines Startzustandes $|\psi(t_0)\rangle$ auf einen Misch-Zustand

$$|\psi_\alpha\rangle := \cos \alpha \cdot |\psi_0\rangle + \sin \alpha \cdot |\psi_1\rangle$$

berechnet; U stellt den Zeitentwicklungsoperator gemäß $H = H_0 + H'$ dar, beinhaltet also bereits die Störung. Der Parameter α kann dann durchgestimmt und das Maximum gesucht werden. Vorteilhaft lässt sich hier eine Entwicklung der Störung in einer Dyson-Reihe vornehmen – ein Verfahren, wie es in der Standard-Literatur (z.B. [37]) beschrieben ist; der Vollständigkeit halber wird diese Technik hier skizziert:

Für einen Operator

$$V(t, t_0) := U_0^\dagger(t)U(t, t_0)U_0(t_0) \quad (U_0: \text{Zeitentwicklungsoperator gemäß } H_0)$$

gilt die Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} V(t, t_0) = \tilde{H}' V(t, t_0), \quad \text{wobei } \tilde{H}' := U_0^\dagger(t)H'(t)U_0(t); \quad (7.6)$$

dies wird gelöst mit

$$V(t, t_0) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{H}'(\tau) d\tau}, \quad (T: \text{Zeitordnungsoperator}),$$

oder ausgeschrieben (Dyson-Reihe):

$$V(t, t_0) = \mathbf{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{H}'(t_1) dt_1 + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{H}'(t_1) \tilde{H}'(t_2) + \dots \quad (7.7)$$

Nimmt man als Startzustand $|\psi(t_0)\rangle = 1/\sqrt{2} \cdot (|\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle) = |\text{L}\rangle$, dann lautet das Übergangsmatrixelement

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | U | \psi(t_0) \rangle &= \langle \psi_\alpha | U_0(t) V(t, t_0) U_0^\dagger(t_0) | \psi(t_0) \rangle = \\ &= \left(e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} \cos \alpha \langle \psi_0 | + e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} \sin \alpha \langle \psi_1 | \right) V(t, t_0) | \psi_0 \rangle \frac{e^{+\frac{i}{\hbar} E_0 t_0}}{\sqrt{2}} + \\ &+ \left(e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} \cos \alpha \langle \psi_0 | + e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} \sin \alpha \langle \psi_1 | \right) V(t, t_0) | \psi_1 \rangle \frac{e^{+\frac{i}{\hbar} E_1 t_0}}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Bis zur zweiten Ordnung entwickelt und ausgeschrieben lauten dann die Matrixelemente einzeln:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_\alpha | U | \psi_0 \rangle \approx & \\
& \cos \alpha \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_0(t-t_0)} - \\
& - \frac{i}{\hbar} \left[\cos \alpha \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_0(t-t_0)} \int_{t_0}^t H'_{00}(t_1) dt_1 + \sin \alpha \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} e^{+\frac{i}{\hbar} E_0 t_0} \int_{t_0}^t e^{+\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_0) t_1} H'_{10}(t_1) dt_1 \right] - \\
& \frac{1}{\hbar^2} \left[\cos \alpha \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_0(t-t_0)} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \left(H'_{00}(t_1) H'_{00}(t_2) + e^{-\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_0)(t_1 - t_2)} H'_{01}(t_1) H'_{10}(t_2) \right) + \right. \\
& \left. + \sin \alpha \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} e^{+\frac{i}{\hbar} E_0 t_0} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \left(e^{+\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_0) t_1} H'_{10}(t_1) H'_{00}(t_2) + e^{+\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_0) t_2} H'_{11}(t_1) H'_{10}(t_2) \right) \right] \\
\langle \psi_\alpha | U | \psi_1 \rangle \approx & \\
& \sin \alpha \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_1(t-t_0)} - \\
& - \frac{i}{\hbar} \left[\cos \alpha \cdot e^{+\frac{i}{\hbar} E_1 t_0} e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} \int_{t_0}^t e^{-\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_0) t_1} H'_{01}(t_1) dt_1 + \sin \alpha \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_1(t-t_0)} \int_{t_0}^t H'_{11}(t_1) dt_1 \right] - \\
& \frac{1}{\hbar^2} \left[\cos \alpha \cdot e^{+\frac{i}{\hbar} E_1 t_0} e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \left(e^{-\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_0) t_2} H'_{00}(t_1) H'_{01}(t_2) + e^{-\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_0) t_1} H'_{01}(t_1) H'_{11}(t_2) \right) + \right. \\
& \left. + \sin \alpha \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_1(t-t_0)} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \left(e^{+\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_0) t_1} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_0) t_2} H'_{10}(t_1) H'_{01}(t_2) + H'_{11}(t_1) H'_{11}(t_2) \right) \right]
\end{aligned}$$

In diesen Ausdrücken wurde die Abkürzung $H'_{i,j} := \langle \psi_i | H'(x, t) | \psi_j \rangle$ verwendet. Nun muß man sich für eine konkrete Form des Störoperators entscheiden. Es wurde hier verwendet:

$$H'(x, t) = w(x) \cos(\Omega t); \quad (7.8)$$

damit lassen sich alle Zeitintegrale in der Dyson–Entwicklung analytisch lösen; zugegebenermaßen ist hier die Verwendung einer harmonischen Funktion unter Umständen problematisch.

In dem sich ergebenden Ausdruck sind nun noch die Ortsintegrale $W_{ij} := \langle \psi_i | w(x) | \psi_j \rangle$ enthalten. Mit dem allgemeinen linearen Ansatz

$$w(x) = a \cdot x + b \quad (7.9)$$

können diese Ortsintegrale genähert werden:

$$W_{00} = W_{11} = b; \quad W_{10} = W_{01} \approx -\frac{L}{4}a; \quad (L : \text{mittlere Ausdehnung})$$

Damit ist im Grunde das gesuchte Übergangs-Matrixelement (bis in zweiter Ordnung) bekannt und kann nun für den Grenzfall verschwindender Energiedifferenzen $E_1 - E_0$ untersucht werden.

Der Ausdruck, der sich dafür ergibt ist ziemlich unhandlich und soll hier auch gar nicht wiedergegeben werden. Um zu einer Vereinfachung zu gelangen wurden den Konstanten „bequeme“ Werte zugewiesen:

$$t_0 = 0, \quad E_0 = 0, \quad \Omega = 1; \quad L = 1, \quad \hbar = 1,$$

so daß die Übergangswahrscheinlichkeit nur noch von den Variablen t und α und den Parametern a und b abhängt. Die Übergangswahrscheinlichkeit kann nun graphisch dargestellt werden. Es zeigt sich (durch Ableiten nach α), daß für rein gerade Störung ($a = 0$) oder für rein ungerade Störung ($b = 0$) die Extrema bei $\pm\pi/4$ bleiben, d.h. die Störung ist ohne Effekt; Für den geraden Fall ist dies natürlich in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Kapitel 7.2.1. Erst wenn $a \neq 0$ und $b \neq 0$ gewählt werden stellt sich ein zeitliches Oszillieren des „Mischwinkels“ α mit der Frequenz Ω der Störung ein, siehe Abb. 7.1.

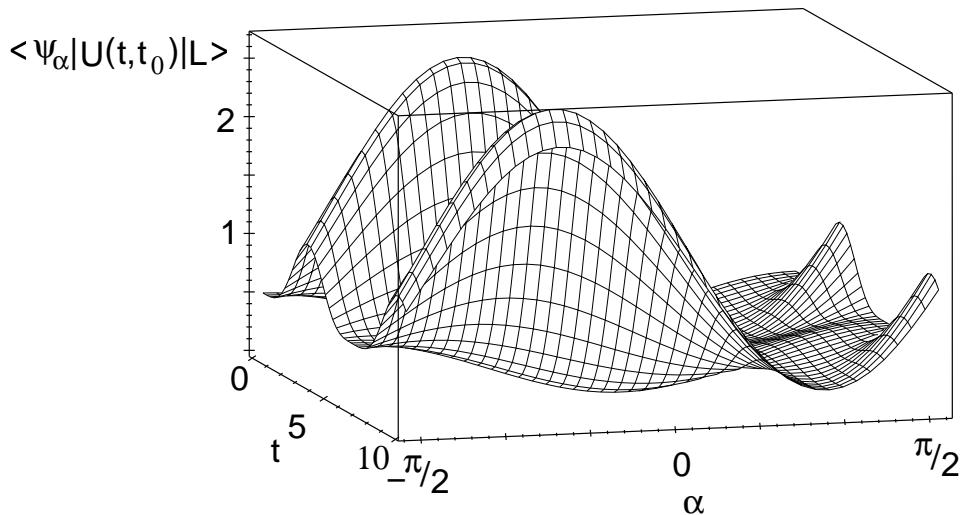


Abbildung 7.1: Das Betragsquadrat des Matrixelements $\langle \psi_\alpha | U(t, t_0) | L \rangle$. Da der Graph nicht normiert ist, ist lediglich die Form, speziell die Lage der Extrema in Abhängigkeit von dem Mischungswinkel α entscheidend. Für die Graphik wurde $a = 1, b = 1$ verwendet.

7.3 Das Doppelmuldenpotential in „wässriger Umgebung“

Ist – wie in dieser Arbeit – von chiralen Molekülen die Rede, hat man in erster Linie Biomoleküle im Blick. Biomoleküle sind aber nie isoliert in einem isotropen Raum – die Modellvorstellung, die wesentlich für das Paradoxon chiraler Moleküle sein könnte, sondern sie sind stets in einer Umgebung eingebettet. Diese Umgebung ist typischerweise Wasser. Es macht deshalb Sinn, zunächst den Blick auf den grundsätzlichen Einfluß wässriger Umgebung zu richten.

Die maßgebliche Besonderheit der wässrigen Umgebung ist wohl die Wasserstoffbrückenbindung³. Wasserstoffbrückenbindungen sind erheblich schwächer als kovalente Bindungen, sie zerfallen ständig und werden ständig neu gebildet. Dennoch ist ihr Einfluß so bedeutend, daß es beispielsweise keinen Sinn macht, Biomoleküle und deren Dynamik ohne den Einfluss ihrer wässrigen Umgebung zu simulieren (z.B. [38]).

Wasser ist in *diesem* Sinne also höchstens im Mittel eine isotrope Umgebung.

Es soll nun der Versuch unternommen werden, den oben beschriebenen Einfluß von Wasser auf ein chirales Molekül zu untersuchen. Da es in dieser Arbeit um eine ganz allgemeine Fragestellung und nicht um ein konkretes Molekül geht, kann auch das hierfür verwendete Modell nur sehr grob sein:

Im hier zu betrachtenden Modellsystem handelt es sich wieder um das in Kapitel 5.2 verwendete Doppelmuldenpotential mit δ -Funktions-förmiger Barriere. Um nun den Einfluss der am Molekül gewissermaßen zerrenden Wasserstoffbrückenbindungen einzubeziehen, soll noch angenommen werden, daß die Potentialniveaus auf den beiden Seiten sich sozusagen „federnd“ heben oder senken können, je nachdem wieviel Aufenthaltswahrscheinlichkeit über ihnen lastet (Abb. 7.2). In diesem Fall bleibt die Energie

³ Das Wassermolekül besteht bekanntermaßen aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen. Aufgrund der wesentlich höheren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Wasserstoff werden die Elektronen der Wasserstoffatome tendenziell in Richtung des Sauerstoffatoms gezogen, was dazu führt, daß die Ladungsschwerpunkte des Wassermoleküls sich nicht mehr decken. Das Sauerstoffatom erhält in der Folge eine negative, die Wasserstoffatome eine positive Partialladung, was zu der bekannten Polarität des Wassermoleküls führt. In guter Näherung läßt sich die Form des Wassermoleküls als Tetraeder beschreiben, bei dem in zwei Ecken die Wasserstoffatome sitzen, in den anderen beiden die Wolken negativer Ladung der freien Elektronenpaare und in der Mitte das Sauerstoffatom.

Aufgrund der Polarität ist nun elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen untereinander oder mit hydrophilen, funktionellen Gruppen anderer Moleküle möglich. Dieses Phänomen bezeichnet man als *Wasserstoffbrückenbindung*.

natürlich nicht erhalten, was aber bei der Vorstellung eines „dissipativen“ Einflusses der Umgebung durchaus Sinn macht.

Der Ansatz für dieses Modell ist demnach der gleiche wie in Kapitel 5.2, nur eben ohne Betrachtung des Grenzfalls (5.15), insbesondere aber mit einem durchaus endlichen Niveauunterschied beider Mulden. Formal und vom Prinzip her besteht hier natürlich auch eine große Ähnlichkeit zur Schrödinger-Gleichung mit logarithmischem Korrekturterm, wie sie in Kap. 4.1 vorgestellt wurde; dort bewirkte der Term $-\ln(|\psi|^2)$, aufgefaßt als Zusatzterm zum Potential, eine entsprechende wellenfunktionsabhängige Potentialabsenkung. Außerdem ist natürlich ganz offensichtlich, daß in diesem Ansatz ebenfalls die *Parität nicht erhalten* bleibt.

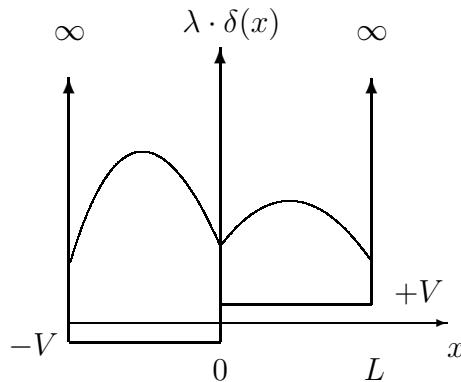


Abbildung 7.2: Modellvorstellung: Das asymmetrische Doppelmuldenpotential im Potentialtopfmodell mit δ -Funktions-Barriere und endlich großen Niveauunterschieden je nach Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Entsprechend erhält man 4 Gleichungen (für die 4 Unbekannten, nämlich die Amplituden A_l, A_r und Wellenvektoren k_l, k_r auf beiden Seiten):

$$k_l^2 = k_r^2 + \frac{2m}{\hbar^2}(V_r - V_l); \quad (7.10)$$

$$A_l \sin(Lk_l) - A_r \sin(Lk_r) = 0; \quad (7.11)$$

$$A_l k_l \cos(Lk_l) + A_r k_r \cos(Lk_r) + \frac{2m}{\hbar^2} A_r \sin(Lk_l) = 0; \quad (7.12)$$

$$\underbrace{\frac{A_l^2}{2k_l}(Lk_l - \sin(Lk_l) \cos(Lk_l))}_{m_l} + \underbrace{\frac{A_r^2}{2k_r}(Lk_r - \sin(Lk_r) \cos(Lk_r))}_{m_r} = 1; \quad (7.13)$$

m_l und m_r bezeichnet dabei gewissermaßen die mittlere Masse in der linken bzw. rechten Hälfte.

Nimmt man vereinfachend an, daß sich die Potentialniveaus auf beiden Seiten

zueinander antisymmetrisch verschieben, also $V_r \stackrel{!}{=} -V_l =: V$, ergibt sich

$$k_l^2 + k_r^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_l + E - V_r) = \frac{2m}{\hbar^2}2E;$$

Damit erhält man für die k -Vektoren:

$$k_l^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E + V); \quad k_r^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V);$$

Auch die Amplituden lassen sich aus (7.11) und (7.13) sofort berechnen:

$$A_l^2 = \left\{ \frac{1}{2k_l} (Lk_l - \sin(Lk_l) \cos(Lk_l)) + \frac{\sin^2(Lk_l)}{\sin^2(Lk_r)} \frac{1}{2k_r} (Lk_r - \sin(Lk_r) \cos(Lk_r)) \right\}^{-1},$$

woraus sich auch gleich der Ausdruck für A_r ergibt.

Für die mittlere Massenverteilung kann man dies umschreiben zu

$$m_l = \frac{1}{1 + W}, \quad m_r = \frac{W}{1 + W},$$

mit

$$W := \frac{\sin^2(Lk_l)}{\sin^2(Lk_r)} \frac{k_l}{k_r} \frac{(Lk_r - \sin(Lk_r) \cos(Lk_r))}{(Lk_l - \sin(Lk_l) \cos(Lk_l))}.$$

Schließlich lässt sich als Massenungleichgewicht definieren:

$$\mu := m_l - m_r = \frac{1 - W}{1 + W}.$$

Für die wichtigsten Ausdrücke und deren Abhängigkeiten bis hierher kann also zusammengefaßt werden:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu(W), \\ W &= W(k_l, k_r), \\ k_{l,r} &= k_{l,r}(V). \end{aligned}$$

Wie nicht anders zu erwarten, bestimmt letztendlich allein die Potentialanhebung/-absenkung das Massenungleichgewicht μ .

Die Rechnung bislang gilt für ein statisches Potentialtopfmodell. Um die oben beschriebene Dynamik der massenabhängigen Niveauänderung zu berücksichtigen, bietet sich ein iterativer Weg an: Zuerst wird die Massenverteilung berechnet, daraus dann die Niveauhöhen $\pm V$, woraus dann wieder eine neue Massenverteilung folgt, usw..

In der einfachsten Weise lässt sich dies realisieren in der Form:

$$V_{n+1} = f \cdot \mu(V_n), \quad (7.14)$$

wobei n die Iterationsschritte bezeichnet. Wichtig ist hier der neue Parameter f , über den die „Nachgibigkeit“ des Potentials eingestellt wird.

Die interessierenden Fixpunkte bei solchen Iterationen sind stets die Schnittpunkte der zu iterierenden Funktion mit der Winkelhalbierenden. Ist der Betrag der Steigung der Funktion an diesen Schnittpunkten kleiner als 1, handelt es sich um anziehende, stabile Fixpunkte, andernfalls um abstoßende, instabile. Damit wird nun die Form der Funktion $\mu(V)$ wichtig (Abb. 7.3).

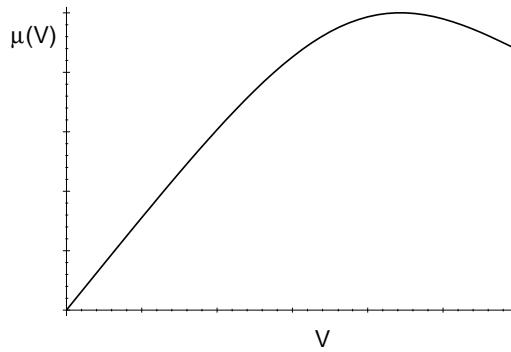


Abbildung 7.3: Prinzipielle Form der zu iterierenden Funktion $\mu(V)$.

Wie sich zeigt, beginnt die Funktion $\mu(V)$ am Ursprung mit einer Rechtskrümmung, der Parameter f wirkt dabei skalierend. Die Fixpunkte (bei kleinen Startwerten von V) lassen sich dann aber sofort ersehen:

- Bei kleinen Werten von f ist die Steigung der Funktion am Ursprung klein und es gibt somit nur einen stabilen Fixpunkt bei $V = 0$;
- bei Vergrösserung von f wird irgendwann ein kritischer Wert f_{krit} erreicht, ab dem $V = 0$ instabil wird und es einen neuen stabilen Fixpunkt bei $V \neq 0$ gibt.

Insgesamt zeigt sich also ein Verhalten, das typisch ist für Phasenübergänge (Abb. 7.4).

Es ergeben sich so also tatsächlich zwei qualitativ unterschiedliche Szenarien: Tunnelnde achirale ($f < f_{\text{krit}}$) und stabile chirale ($f > f_{\text{krit}}$) Systeme.

7.3.1 Numerische Behandlung

Um die obigen skizzenhaften Überlegungen etwas zu untermauern, wird nun ein solches System numerisch behandelt.

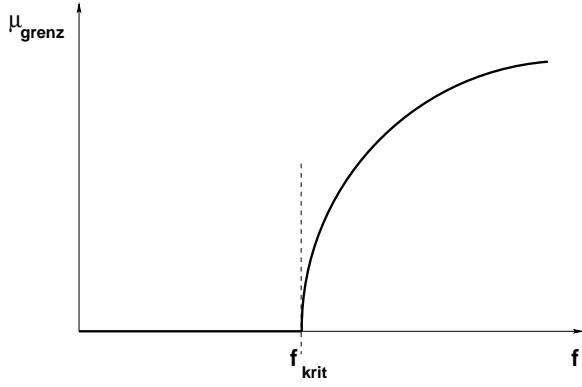


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung des Grenzwertverhaltens.

Betrachtet wird für diesen Zweck nun ein Doppelmuldensystem der Form

$$V(x) = V_0(8x^4 - x^2 + bx). \quad (7.15)$$

Der Parameter b bestimmt die Asymmetrie und soll von der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdifferenz bzw. Massendifferenz $\mu = m_l - m_r$ beider Seiten des Potentials abhängen. In der Berechnung wurde er gewählt als

$$b = f\mu, \quad (7.16)$$

wobei f analog zu (7.14) der Parameter der „Nachgibigkeit“ bzw. der Response des Potentials ist. Dieser lineare Ansatz wird auch durch die Ergebnisse von Kap. 5.2 nahegelegt.

Als Startwellenfunktion wurde der genäherte Grundzustand gewählt. Dazu wurden die Einzelmulden jeweils durch einen harmonischen Oszillatoren genähert und die Summe der dafür kohärenten Funktionen

$$\psi = e^{-\sqrt{\frac{V_0}{2}}(x \pm \frac{1}{4})^2}$$

verwendet (natürlich wieder mit $\hbar = 1, 2m = 1$).

Kritisch ist der Faktor V_0 in (7.15); er bestimmt das Verhältnis von Barriereförderung W zur Grundzustandsenergie E_0 in einer Mulde:

$$\frac{W}{E_0} = \frac{\sqrt{V_0}}{32\sqrt{2}}.$$

Zur Durchführung der Simulation ist es außerdem wichtig, eine Vorstellung von den auftretenden Zeitskalen zu bekommen. Es macht deshalb Sinn, die Tunnelzeit für

dieses Potential (mit $b = 0$) abzuschätzen; dies gelingt unschwer mit der schon in Kap. 5.1 erwähnten WKB–Näherung (Gleichungen (5.1)ff):

Die Höhe des Grundzustands liegt bei

$$V(x_{1,2}) = -\frac{V_0}{32} + \sqrt{2V_0},$$

daraus ergeben sich die Umkehrpunkte in der positiven Mulde:

$$x_{1,2} = \sqrt{\frac{1}{16} \mp \frac{1}{4} \left(\frac{4}{V_0}\right)^{1/4}},$$

und der (klass.) Impuls

$$p = \sqrt{\left| \sqrt{2V_0} - \frac{V_0}{32} - V_0(8x^4 - x^2) \right|},$$

sodaß sich die (klass.) Umlaufzeit T

$$T = \int_{x_0}^{x_1} \frac{1}{p(x)} dx$$

und schließlich die Tunnelzeit τ

$$\tau = \pi T e^{+\int_{-x_0}^{+x_0} |p(x)| dx}$$

angeben läßt.

In der Simulation wurde eine Barrierenhöhe $W = 3E_0$ gewählt, was zugegebenenmaßen nicht sehr hoch liegt; beschränkt wurde sie jedoch durch die Bedingung, daß die Tunnelzeit für die Simulation natürlich absehbar und endlich bleiben muß. Die verwendete Simulationsdauer lag noch eine Größenordnung über der Tunnelzeit.

Gestartet wurde mit einer winzigen Asymmetrie im Potential (d.h. mit einem Wert von $b \approx 0$) und dann für einen jeweils festen Wert von f die Zeitentwicklung der Wellenfunktion berechnet und der Wert von b gemäß Gleichung (7.16) aktualisiert. Nach einer gewissen Einschwingzeit wurde schließlich das mittlere zeitliche Massenungleichgewicht beider Potentialhälften berechnet.

Vorteilhaft läßt sich hier wieder der von Goldberg, Schey und Schwartz [18] beschriebene Algorithmus anwenden, allerdings in für unser Problem modifizierter Form, um das zeitlich nicht konstante Potential mit zu berücksichtigen.

Es muß hier betont werden, daß das beschriebene System in einem Zustand simuliert wurde, der natürlich nicht dem Grundzustand entspricht. Entsprechend „dynamisch“ stellt sich auch das Verhalten dar: Für kleine Werte von f zeigt sich lediglich

eine Tendenz des Schwerpunkts zu einer der beiden Seiten des Potentials; zu *welcher* Seite diese Tendenz zeigt, scheint stochastisch, d.h. sensitiv von den Systemparametern, der Startsituation, den numerischen Gegebenheiten, etc. abzuhängen (Abb. 7.5).

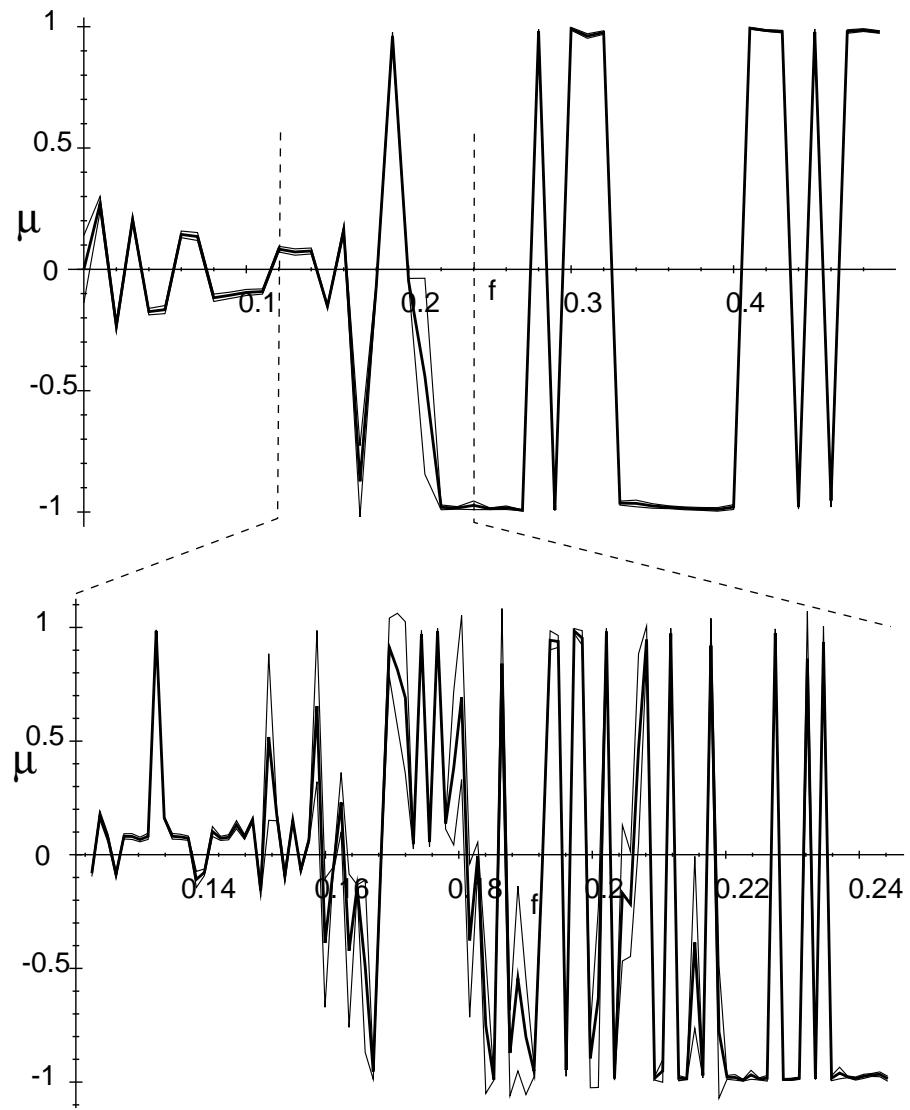


Abbildung 7.5: Typischer Verlauf der mittleren zeitlichen Massendifferenz μ in Abhängigkeit von f . Die beiden dünnen Linien kennzeichnen die mittlere Fluktuation.

Trägt man jedoch den Betrag dieser Richtungstendenz gegen den Parameter f auf, zeichnet sich das Verhalten deutlich ab: Es zeigt sich von Anfang an (d.h. bei bereits sehr kleinen Werten von f) eine Richtungstendenz ab, die bemerkenswerterweise mit zunehmenden f abnimmt. Es scheint sich dann eine „instabile“ Zone anzuschliessen,

die schließlich in einen Bereich mündet, in dem sich das System wohl vollkommen für eine Seite entschieden hat (Abb. 7.6) – ein Verhalten, wie es im Grunde typisch für einen Phasenübergang ist.

Daß bereits für kleine Werte von f eine solche Tendenz besteht, ist natürlich ein wesentlicher Unterschied zu einem Phasenübergang nach Art wie er in Abb. 7.4 gezeigt ist; dies kann aber auch als Indiz dafür gewertet werden, daß die Potentialresponse tatsächlich komplizierter ist, als in Gleichung (7.16) angesetzt wurde.

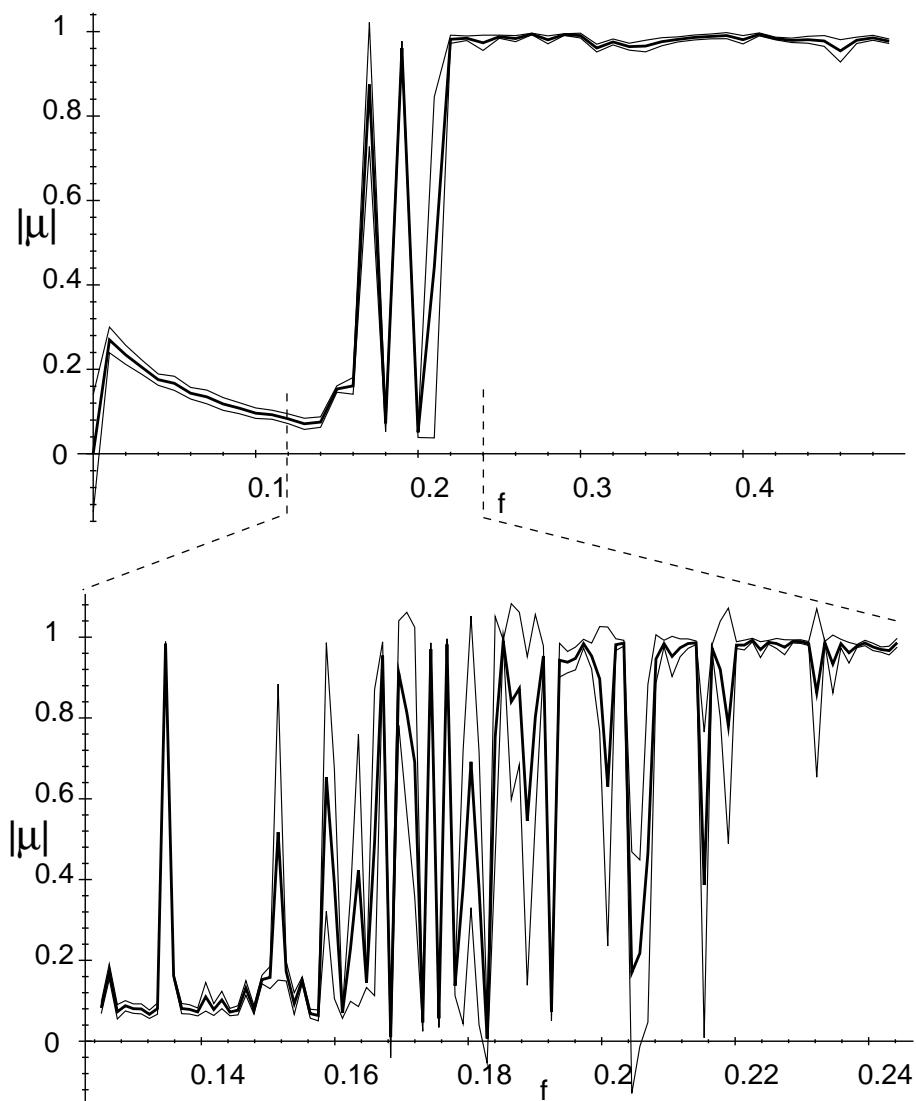


Abbildung 7.6: Entsprechender Verlauf des Betrags der mittleren zeitlichen Massendifferenz μ in Abhängigkeit von f . Die beiden dünnen Linien kennzeichnen die mittlere Fluktuation.

Zusammenfassend zeigt sich also, daß es tatsächlich einen kritischen Wert von f zu geben scheint, oberhalb dessen sich das System nahezu vollständig für eine Seite entschieden hat, während unterhalb dieses kritischen Wertes nur eine Tendenz zu einer Seite zu erkennen ist.

Schließlich kann man auch noch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit selbst darstellen und ein solches „Umkippen“ des Systems direkt beobachten. In Abb. 7.7 ist dies exemplarisch dargestellt.

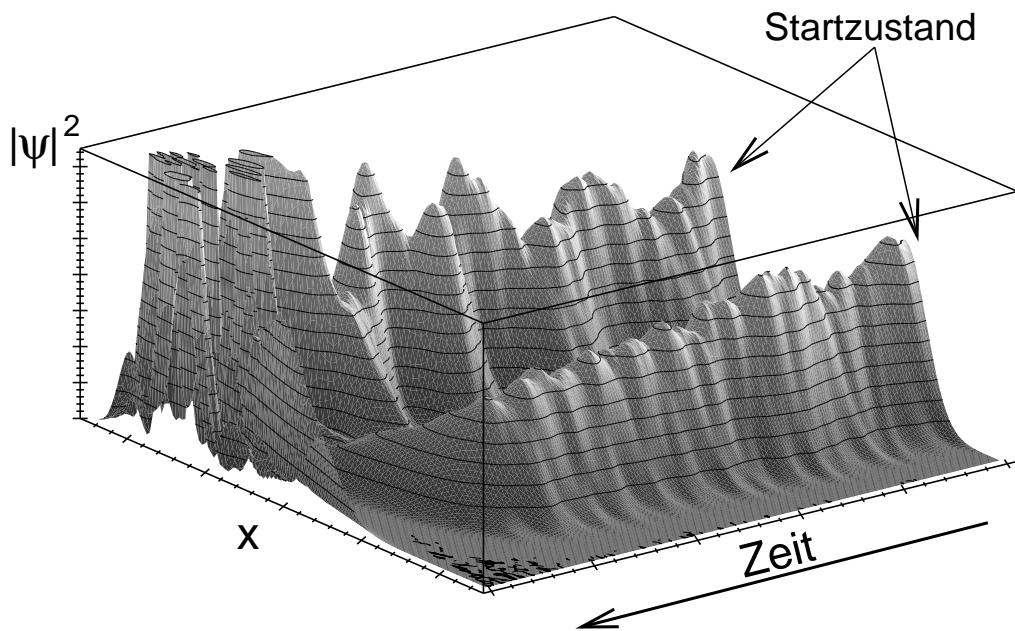


Abbildung 7.7: Beispiel für einen in der beschriebenen Weise instabilen Systemverlauf. Angefangen von einem (fast-)symmetrischen Startzustand vergrößert sich das Ungleichgewicht auf beiden Seiten bis zum völligen Umkippen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Schlußbetrachtung

In dieser Arbeit wurde zunächst das Phänomen der Chiralität von Molekülen vorgestellt und auf die Frage eingegangen, die durch die offensichtlich reale Existenz solcher chiralen Moleküle aufgeworfen wird.

Es war im Wesentlichen Ziel dieser Arbeit mögliche Lösungsansätze zu untersuchen, und zwar konkret im Rahmen der Standard-Quantenmechanik. Dies war motiviert durch die Tatsache, daß im Bereich der Molekülphysik diese Standard-Quantenmechanik sich außerordentlich bewährt hat, und sich konsequenterweise deshalb auch Auflösungsmöglichkeiten des Hund'schen Paradoxons innerhalb dieses Kontextes finden lassen sollten.

Dennoch – oder gerade deshalb – erscheint es sinnvoll, einen kurzen Blick auf Ansätze zu werfen (Kapitel 4), die von den bekannten Pfaden der Standard-Quantenmechanik etwas abweichen; wie sich zeigt, ergeben sich dort Lösungen auf relativ natürliche Weise.

Nach der Darstellung des zugrundeliegenden Problems wurden die möglichen Lösungsansätze – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – in drei Gruppen unterteilt (wobei diese Einteilung freilich so nicht zwingend ist):

Die erste Gruppe umfaßt die „konventionelle“ Herangehensweise an das Problem: Eine Reduktion auf ein eindimensionales Doppelmuldenpotential. Ausgehend vom ersten Lösungsansatz durch F. Hund selbst und dessen Diskussion wurden Variationen am reinen Modell des Doppelmuldenpotentials vorgenommen: Das Doppelmuldenpotential erweist sich bei hoher Potentialbarriere – der Grenzfall, der für die betrachteten

Systeme in Frage kommt – als überaus sensitiv bezüglich kleinster systematischer Unsymmetrien. Deren etwaiger Ursprung ist freilich gesondert zu diskutieren, unter dieser Voraussetzung könnte dieser Umstand aber eine mögliche Antwort liefern, da sich dann die Eigenzustände in der minimal tieferen Mulde lokalisiert zeigen.

Die zweite Gruppe beinhaltet Kopplungen gleichartiger Systeme: Unter der Voraussetzung einer hohen Energiebarriere kann man das Doppelmuldensystem als reines Zwei–Niveau–System betrachten, was einen einfachen Formalismus zuläßt, wie er von Spinsystemen her bekannt ist. Dieser wurde dann verwendet, um den thermodynamischen Gleichgewichtszustand eines ganzen Ensembles von wechselwirkenden Systemen solcher Art zu bestimmen. So konnte gezeigt werden, daß tatsächlich eine „kollektive Chiralität“ auftreten kann; dies ist im Wesentlichen abhängig von der Relation zwischen Kopplungsstärke und Energieaufspaltung.

In der dritten Gruppe der Lösungsansätze wurde das chirale System sozusagen als offen aufgefaßt und der Einfluss der Umgebung betrachtet; hier deutet sich an, daß die Zustände in einem Doppelmuldenpotential erstaunlich stabil gegenüber Störungen von außen sind. Schließlich wurde noch in einem ad–hoc–Ansatz ein „starker“ Einfluß der Umgebung in Betracht gezogen; dies geschah mittels Einführung einer angenommenen Selbstverstärkung von Ungleichgewichten der Wellenfunktion zwischen „rechts“ und „links“. Die dazu angestellten numerischen Untersuchungen zeigten ein Szenario auf, in dem tatsächlich parameterabhängig zwischen Chiralität und Nicht–Chiralität unterschieden werden kann.

Wirklich abschließend erledig konnte das Hund'sche Paradoxon in dieser Arbeit nicht werden, denn es wurde nicht *die* überzeugende Lösung angegeben, die das Problem in der einen und einzigen Weise aus der Welt schafft, wie man das so gerne hätte. Dennoch läßt sich sicherlich festhalten: So verschieden die einzelnen Lösungsansätze auch immer sind, sie haben im Grunde doch alle eines gemeinsam: Sobald man nämlich von dem idealisierten Bild des reinen Doppelmuldenpotentials auch nur in irgendeiner Form abweicht, tun sich plötzlich Lösungen auf. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß das Doppelmuldenpotential – unser zentrales Modellsystem – in gewisser Weise eine Über–Idealisierung darstellt.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz, der in dieser Arbeit (bis auf quasi-klassische Ansätze) nicht näher verfolgt wurde, ist sicherlich die Betrachtung des Übergangs von Quanten- zu klassischer Mechanik, und da wohl konkret die Theorie der Dekohärenz¹.

¹Die Aussage, die die Theorie der Dekohärenz macht, lautet grobgesprochen, daß selbst kleinste Wechselwirkungen aus der Umgebung, die realistischerweise nie völlig ausgeschlossen werden können, zum Zerfall – zur Dekohärenz – genau derjenigen Superpositionen von Zuständen führen, die klassisch unvereinbar sind.

Anhang A

A.1 Konstruktion analytischer Lösungen

Der „Normalfall“ in der Quantenmechanik ist, daß ein Hamiltonian, und da insbesondere ein ortsabhängiges Potential, vorgegeben ist, und dazu Eigenwerte und Eigenfunktionen gesucht sind. Häufig kommt es aber auf die genaue Form des Potentials gar nicht an; typischerweise ist nur deren genereller Charakter relevant. So wurden beispielsweise auch in dieser Arbeit die verschiedensten Variationen eines Doppelmuldenpotentials verwendet.

Dieser Umstand läßt sich nutzen, um den umgekehrten Weg zu gehen: Ausgehend von „gesickt geratenen“ Wellenfunktionen kann das zugehörige Potential exakt gefunden werden (nach [32]).

Hierbei wird von der allgemeinen Form der Schrödinger–Gleichung ausgegangen:

$$\psi_n''(x) + (\epsilon_n - u(x))\psi_n(x) = 0; \quad (\text{A.1})$$

zusätzlich sei eine Funktion $\phi(x)$ bekannt, für die gelten soll:

$$\psi_1 \stackrel{!}{=} \phi\psi_0. \quad (\text{A.2})$$

Die ersten beiden Wellenfunktionen ψ_0 und ψ_1 (in der Form von Gleichung (A.2)) in die Schrödinger–Gleichung (A.1) eingesetzt ergeben:

$$\phi\psi_0'' + (\epsilon_0 - u(x))\phi\psi_0 = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$\phi''\psi_0 + 2\phi'\psi_0' + \phi\psi_0'' + (\epsilon_1 - u(x))\phi\psi_0 = 0. \quad (\text{A.4})$$

Die Differenz der Gleichungen (A.3) und (A.4) stellt bezüglich ψ_0 eine Differentialgleichung erster Ordnung dar:

$$\phi''\psi_0 + 2\phi'\psi_0' + \phi\psi_0'' + (\epsilon_1 - \epsilon_0)\phi\psi_0 = 0,$$

oder anders ausgedrückt:

$$\psi'_0 + \chi\psi_0 = 0, \quad \text{mit} \quad \chi := \frac{1}{2\phi'}(\phi'' + \epsilon\phi); \quad (\text{wobei } \epsilon := \epsilon_1 - \epsilon_0) \quad (\text{A.5})$$

Gleichung (A.5) kann trivial gelöst werden:

$$\psi_0(x) = \psi_0(0) \exp\left(-\int_0^x \chi dx\right). \quad (\text{A.6})$$

Um auf die Potentialfunktion u zu kommen, wird diese Lösung wieder in Gleichung (A.1) eingesetzt; mit Hilfe von Gleichung (A.5) findet man schließlich

$$u = \chi^2 - \chi' + \epsilon_0. \quad (\text{A.7})$$

Damit hat man nun alle Bestandteile, um das „Kochrezept“ für analytisch exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung angeben zu können:

1. ϕ und ϵ vorgeben; aus der groben Vorstellung der Form der ersten beiden Wellenfunktionen lässt sich oft ϕ unschwer erraten, die Energiedifferenz ϵ ist ohnehin frei wählbar;
2. daraus lässt sich χ berechnen mit:

$$\chi = \frac{1}{2\phi'}(\phi'' + \epsilon\phi);$$

3. dann ergibt sich sofort das Potential u :

$$u = \chi^2 - \chi' + \epsilon_0$$

4. und die Wellenfunktionen:

$$\psi_0 \sim \exp\left(-\int_0^x \chi dx\right); \quad \psi_1 = \phi\psi_0.$$

A.2 Bohm'sche Interpretation der Quantenmechanik

Hier soll nun eine Kurzfassung der Herleitung der Bohm'schen Mechanik dargelegt werden; es ist offensichtlich, daß diese Thematik in diesem Rahmen nur oberflächlich gestreift werden kann.

Die Grundlage dieses Ansatzes ist die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(x) \psi, \quad (\text{A.8})$$

weshalb die *Ergebnisse* der Bohm'schen Theorie stets identisch mit denen der „Standard“-Quantenmechanik sind.

Um nun zu der signifikant verschiedenen Interpretation zu gelangen folgen wir hier der Herleitung von Bohm selbst (speziell [39]).

Ganz allgemein kann für eine komplexwertige Wellenfunktion ψ ohne Einschränkung angesetzt werden:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = R(\mathbf{x}, t) e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{x}, t)}, \quad \text{mit } R \in \mathbb{R}_0^+, S \in \mathbb{R}. \quad (\text{A.9})$$

Wird dies in die Schrödinger-Gleichung (A.8) eingesetzt und nach Real- und Imaginärteil aufgespalten, erhält man zwei Gleichungen für die Funktionen R und S :

- Aus dem Realteil wird:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + V - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R} = 0;$$

betrachtet man diese Gleichung im klassischen Limes, d.h. $\hbar \rightarrow 0$, dann wird ihre Interpretation sehr einfach: Es handelt sich um die aus der klassischen Mechanik bekannte Hamilton-Jakobi-Gleichung für eine Wirkungsfunktion S . Der hier vernachlässigte Term

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R} =: Q \quad (\text{A.10})$$

muß dann interpretiert werden als *quantenmechanischer Zusatzterm* Q zum Potential.

- Aus dem Imaginärteil erhält man die Gleichung

$$\frac{\partial R}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla R \cdot \nabla S + \frac{1}{2m} R \cdot \nabla^2 S = 0. \quad (\text{A.11})$$

Mit der gewohnten Wahrscheinlichkeitsinterpretation des Betragsquadrats der Wellenfunktion

$$P := |\psi|^2 = R^2$$

wird Gleichung (A.11) zu

$$\frac{\partial}{\partial t} P + \nabla \left(\frac{1}{m} \nabla S \cdot P \right) = 0;$$

dies ist aber gerade eine Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsflußdichte

$$J := -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*),$$

wie sie aus der Standard–Quantenmechanik bekannt ist (unter Verwendung des Ansatzes (A.9)). Noch deutlicher zeigt sich dieser Zusammenhang in der obigen Interpretation der Funktion S als klassische Wirkung: Dann gilt $\nabla S = \mathbf{p}$ bzw. $1/m \nabla S = \mathbf{v}$ und Gleichung (A.11) lautet damit schließlich

$$\frac{\partial}{\partial t} P + \nabla(\mathbf{v} P) = 0,$$

was ganz offensichtlich eine Kontinuitätsgleichung für P darstellt.

Kurzgefaßt kann aus diesen einfachen Rechnungen der überraschende Schluß gezogen werden, daß auch mikroskopische Systeme noch nach klassischen Gesetzen (Hamilton–Jakobi–Gleichung) berechnet werden können, wenn ein quantenmechanischer Zusatzterm zum klassischen Potential berücksichtigt wird. Ein quantenmechanisches System ist demnach vollständig determiniert durch eine Startwellenfunktion, die sich zeitlich gemäß der Schrödinger–Gleichung entwickelt, *und* einen Startpunkt im Ortsraum, ab dem der zeitliche Verlauf *längs einer Trajektorie* verläuft (unter Einbeziehung des Gesamtpotentials $V + Q$).

Von der physikalischen Beschreibung her ist damit die Situation eines quantenmechanischen Teilchens in einem klassischen Potential und einem „ ψ –Feld“ ganz ähnlich der eines elektrisch geladenen Teilchens in einem klassischen Potential und unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes, das sich gemäß der Maxwell–Gleichungen entwickelt.

Zusammengefaßt besteht die Bohm’sche Interpretation also aus folgenden drei Annahmen, die gegenseitig konsistent sind, und wegen deren Signifikanz soll hier aus dem Original [39] zitiert werden: Die Annahmen bestehen darin,

1. *That the ψ –field satisfies Schrödinger’s equation.*

2. *That the particle momentum is restricted to $\mathbf{p} = \nabla S(\mathbf{x})$*
3. *That we do not predict or control the precise location of the particle, but we have, in practice, a statistical ensemble with probability density $P(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2$. The use of statistics is, however, not inherent in the conceptual structure, but merely a consequence of our ignorance of the precise initial conditions of the particle.*

Interessant ist schließlich zu betrachten, wie sich unter diesem Aspekt die Situation für stationäre Zustände darstellt:

Im stationären Fall gilt $R = R(\mathbf{x})$ und $S = S(t)$; dies eingesetzt in die stationäre Schrödinger-Gleichung ergibt

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 R = (E - V(\mathbf{x}))R,$$

woraus folgt

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 R}{R} = Q = E - V(\mathbf{x}).$$

Das Gesamtpotential $V+Q = E$ ist damit also konstant, und es gilt $\mathbf{v} = 1/m \nabla S(t) = 0$.

Literaturverzeichnis

- [1] F. HUND. *Geschichte der Quantentheorie*. B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 2. Auflage, 1975.
- [2] B. WIESMANN. *Chirale Moleküle – Zur Erklärung der Stabilität optischer Isomere aus fundamentalen Wechselwirkungen*. Dissertation, Universität Regensburg, 2000.
- [3] N. A. CAMPBELL. *Biologie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1997.
- [4] F. HUND. *Z. Phys.* **43**, 805–826 (1927).
- [5] J. E. SAFRA (ED.). *Encyclopædia Britannica*. Encyclopædia Britannica, Inc., Chicago, 15. Auflage, 1997.
- [6] D. K. KONDEPUDI, R. J. KAUFMAN und N. SINGH. *Science* **250**, 975–976 (1990).
- [7] S. MASON. *Nature* **314**, 400–401 (1985).
- [8] D. K. KONDEPUDI und G. W. NELSON. *Nature* **314**, 438–441 (1985).
- [9] R. G. WOOLLEY. *J. Am. Chem. Soc.* **100:4**, 1073–1078 (1978).
- [10] H. L. SCHLÄFER und G. GLIEMANN. *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1980.
- [11] F. REINHARDT und H. SOEDER (EDS.). *dtv-Atlas zur Mathematik*. Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 8. Auflage, 1990.
- [12] CH. KOLLER. Ein klassisches Modell für die Dynamik chiraler Moleküle. Zulassungsarbeit, 1993.
- [13] R. BILLER. Ein klassisches Modell für die Dynamik chiraler Moleküle. Zulassungsarbeit, 1993.

- [14] R. JANOSCHEK (ED.). *Chirality – From Weak Bosons to the α -Helix*. Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [15] F. KNEUBÜHL. *Repetitorium der Physik*. Teubner-Verlag, Stuttgart, 1982.
- [16] H. L. G. GEIGER. *Quantenmechanik ohne Paradoxa*. Dissertation, Universität Regensburg, 1998.
- [17] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU und F. LALOË. *Quantum Mechanics*. Wiley, New York, 2. Auflage, 1977.
- [18] A. GOLDBERG, H. M. SCHEY und J. L. SCHWARTZ. *Am. J. Phys.* **35:3**, 177–186 (1967).
- [19] A. KOSCHANY, J. KUFFER, G. M. OBERMAIR und K. PLESSNER. *Phys. Lett. A* **185**, 412–416 (1993).
- [20] A. E. KOSCHANY. *Chaos, Chaologie – Quantenchaos?* Dissertation, Universität Regensburg, 1993.
- [21] I. BIALYNICKI-BIRULA und J MYCIELSKI. *Ann. Phys.* **100**, 62 (1976).
- [22] J KUFFER. *Chirale Moleküle – Stabilität in einer nichtlinearen Wellenmechanik*. Dissertation, Universität Regensburg, 1997.
- [23] R. GÄHLER, A. G. KLEIN und A. ZEILINGER. *Phys. Rev. A* **23**, 1661 (1981).
- [24] V. M. PÉREZ-GARCÍA, I. GONZALO und J. L. PÉREZ-DÍAZ. *Phys. Lett. A* **167**, 377–382 (1992).
- [25] W. GREULICH (HRSG.). *Lexikon der Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1998.
- [26] F. M. FERNANDEZ. *Phys. Rev. A* **50**, 2953–2959 (1994).
- [27] B. R. FISCHER und P. MITTELSTAEDT. *Phys. Lett. A* **147**, 411–416 (1990).
- [28] L.D. LANDAU. *Quantenmechanik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1985.
- [29] H. PRIMAS. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*. Springer Verlag, Berlin, 1981.
- [30] CH. DAUSSY, A. MARREL, A. AMY-KLEIN, C. T. NGUYEN, CH. J. BORDE und CH. CHARDONNET. *Phys. Rev. Lett.* **83:8**, 1554–1557 (1999).

- [31] S. F. MASON und G. E. TRANTER. *Proc. R. Soc. A* **397**, 45 (1985).
- [32] A. CATICHA. *Phys. Rev. A* **51**:4, 4264–4267 (1995).
- [33] A. VARDI. *J. Chem. Phys.* **112**, 8743–8746 (2000).
- [34] G. JONA-LASINIO, PRESILLA C. und TONINELLI C. Environment induced localization and superselection rules in a gas of pyramidal molecules. To be published, 7 2001.
- [35] I. GRADSTEIN und I. M. RYSHIK. *Summen-, Produkt- und Integraltafeln*. Harri Deutsch Verlag, Thun, 1. Auflage, 1981.
- [36] M. ABRAMOWITZ und I. A. STEGUN (EDS.). *Handbook of Mathematical Functions*. National Bureau of Standards, Washington, 10. Auflage, 1972.
- [37] R. J. JELITTO. *Quantenmechanik II*. AULA–Verlag, Wiesbaden, 2. Auflage, 1984.
- [38] M. GERSTEIN und M. LEVITT. *Spektrum der Wissenschaft* **1999**:2, 46–51 (1999).
- [39] D. BOHM. *Phys. Rev.* **85**, 166–179 (1952).
- [40] I. N. BRONSTEIN, K. A. SEMENDJAJEW, G. MUSIOL und H. MÜHLIG. *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Thun, 2. Auflage, 1995.

Dank

Als erstes möchte ich mich bedanken bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Gustav Obermair für die außergewöhnlich freie Atmosphäre an seinem Lehrstuhl und vor allem für die viele Geduld, die er meiner Arbeit gegenüber aufbrachte.

Großen Dank schulde ich auch Johannes Simon, Rupert Faltermeier und vor allem Jakob Lamey für die bereitwillige Hilfe bei der Korrektur in der Endphase der Arbeit.

Hier ist auch der richtige Ort, auf das herzlichste meinen Eltern zu danken, die mir eine lange Ausbildung ermöglichten und mich auf jede nur denkbare Weise unterstützten.

Danken möchte ich auch meiner Lebensgefährtin, Kirstin Varnecke, für die ausdauernde moralische Unterstützung trotz der wirklich zahllosen Wochenenden, die dieser Arbeit zum Opfer fielen, während ich ansonsten voll berufstätig war.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Arbeitgebern, Frau und Herrn Dr. Neumaier, die meine „Nebenbeschäftigung“ nicht nur tolerierten, sondern auch unterstützten – speziell in der heutigen Zeit ist dies sicherlich nicht selbstverständlich!