

Chiralität und Chaos

**Optische Aktivität und HUND'sches Paradoxon
in einem nichtlinearen dynamischen System**

Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
an der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Richard Weindl
aus
Vilsbiburg
2002

Promotionsgesuch eingereicht am: 22.05.2002

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

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. K. F. Renk

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Obermair

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Prettl

3. Prüfer: Prof. Dr. A. Schäfer

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2002

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
2 Eine kurze Geschichte der optischen Aktivität	5
2.1 Optisches Drehvermögen	5
2.2 Molekulare Dissymmetrie	9
2.3 Stereochemie	11
3 Theorien der optischen Aktivität	15
3.1 Molekulare Theorien	16
3.2 Elektronische Theorien	18
3.2.1 Theorie der schraubenförmigen Oszillatoren	20
3.2.2 Klassische Theorie der gekoppelten Oszillatoren	25
3.2.3 Quantenmechanische Einelektronentheorie	37
3.3 HUND'sches Paradoxon	49

Inhaltsverzeichnis

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System	55
4.1 Teilchendynamik auf einem Helikoid	57
4.2 Wechselwirkung mit Licht	65
4.2.1 Antreibende Kraft in generalisierten Koordinaten	65
4.2.2 Ableitung der Dämpfungsterme	68
4.2.3 Zirkulare Doppelbrechung	69
4.3 Numerische Ergebnisse und Diskussion	73
4.3.1 Übergang von regulärer zu chaotischer Dynamik	73
4.3.2 Rotationsdispersion	86
4.3.3 Bewertung der Resultate	99
5 Zusammenfassung und Ausblick	101
Literaturverzeichnis	107

Tabellenverzeichnis

2.1	Wichtige Begriffe und Zusammenhänge der Stereochemie	13
2.2	Verwandte Phänomene zur natürlichen optischen Aktivität	14
3.1	Molekulare Theorien der optischen Aktivität	16
3.2	Elektronische Theorien der optischen Aktivität	19
3.3	Erlaubte optisch aktive elektromagnetische Übergänge beim CONDON-Modell	48
3.4	Lösungsansätze zur Klärung des HUND'schen Paradoxons	52

Abbildungsverzeichnis

2.1	Drehung der Polarisationsebene als Folge zirkularer Doppelbrechung nach FRESNEL	8
2.2	Spiegelbildliche, enantiomorphe Kristalle von Natriumammoniumtartrat .	10
2.3	Zwei enantiomorphe Formen des Moleküls von optisch aktivem Butylalkohol $C_2H_5CH_3CHOH$ (sek.-Butanol)	12
3.1	Einfluss einer schraubenförmigen Umgebung auf die Teilchendynamik nach DRUDE	21
3.2	Schnitte längs der z -Achse durch eine Äquipotentialfläche $V = \text{const}$ des CONDON-Potentials	44
3.3	Konstruktion der chiralen Zustände $ L\rangle$ und $ R\rangle$ für ein symmetrisches Doppelmuldenpotential	51
4.1	Teilchenbewegung auf einem Helikoid	58
4.2	POINCARÉ-Schnitte zweier HAMILTON-Systeme zu verschiedenen Startwerten	62
4.3	Übergang von regulärer zu chaotischer Dynamik bei Verkleinerung der Ganghöhe λ	64
4.4	LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Ganghöhe λ	64
4.5	Zerlegung der Horizontalkomponente $\vec{F}_x^{\text{ex}} = F_x^{\text{ex}} \cdot \hat{x}$ der angreifenden Kraft in radialen (ρ -) und vertikalen (z -) Anteil.	66

Abbildungsverzeichnis

4.6	Phasenportraits und zugehöriger Zeitverlauf der Ortskoordinate ρ für unterschiedliche Ganghöhe λ	74
4.7	LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Zeit für verschiedene Startwerte	75
4.8	LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Amplitude F bei festgehaltener Ganghöhe λ bzw. Frequenz ω	77
4.9	LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Frequenz ω bei abnehmender Ganghöhe λ	78
4.10	LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Frequenz ω für verschiedene Kombinationen von Amplitude F und Ganghöhe λ	79
4.11	LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Frequenz ω bei links- und rechts-zirkularer Anregung	81
4.12	LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Amplitude F bei links- und rechts-zirkularer Anregung	82
4.13	Kritische Amplitude F_c als Funktion der Ganghöhe λ und der Frequenz ω (3d)	83
4.14	Übergang regulär \leftrightarrow chaotisch im Parameterraum (ω, λ, F) bei vorgegebener Feldamplitude F	84
4.15	Übergang regulär \leftrightarrow chaotisch im Parameterraum $(\omega, \lambda, F = 1)$ für verschiedene Federkonstanten $\zeta = \omega_0^2$	85
4.16	Kritische Amplitude F_c in Abhängigkeit von der Ganghöhe λ (2d)	87
4.17	Steigung $f(\omega) = F_c/\lambda$ als Funktion der Frequenz ω	88
4.18	Übergang regulär \leftrightarrow chaotisch im Parameterraum $(\omega, \lambda, F \leq 1)$ für die Gruppen minimaler und maximaler Steigung F_c/λ	88
4.19	Kritische Amplitude F_c als Funktion der Ganghöhe λ und der Frequenz ω für die Fälle minimaler und maximaler Steigung $f(\omega)$	89
4.20	Übergang regulär \leftrightarrow chaotisch im Parameterraum $(\omega, \lambda, F \leq 1)$ für die Wechselwirkung mit links- und rechts-zirkularem Licht	90
4.21	Betrag des Drehwinkels ϑ in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz ω für verschiedene Mittelungsdauern T	91

Abbildungsverzeichnis

4.22 Betrag des Drehwinkels ϑ in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz ω für abnehmende Ganghöhe λ	92
4.23 Betrag von ϑ in Abhängigkeit von ω für abnehmende Ganghöhe λ (Fortsetzung)	93
4.24 Betrag von ϑ in Abhängigkeit von ω für abnehmende Ganghöhe λ (Fortsetzung)	94
4.25 Vergleich der „Rotationsdispersion“ zu verschiedenen Ganghöhen λ	96
4.26 Rotationsdispersion des chiralen Modellmoleküls für $\lambda = 0,1$ im Vergleich zu Theorie und Experiment	98

*„Es sei daran erinnert, dass alle Dinge und Lebewesen
(außer Vampiren natürlich)
einschließlich aller Moleküle ein Spiegelbild besitzen.“*

Lehrbuch der organischen Chemie

[Mor-1986]

1 Einführung

Vor gut 75 Jahren, am 23. März 1927, reichte WERNER HEISENBERG bei der *Zeitschrift für Physik* eine Arbeit mit dem Titel *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik* ein, in der er zum ersten Mal seine berühmte Unschärferelation formulierte. Sie bildet neben NILS BOHRS Komplementaritätsprinzip (erstmals aufgestellt im Juli 1927) und MAX BORNS statistischer Interpretation der SCHRÖDINGER'schen Wellenfunktion (Juli 1926) eine der Kernaussagen der so genannten *Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik*, die in ihrer Gesamtheit das moderne physikalische Weltbild dauerhaft revolutioniert hat, in ihren Teilespekten aber vom Zeitpunkt ihres Entstehens an bis heute umstritten ist. So ist nach wie vor ungeklärt, wie man sich den Kollaps der Wellenfunktion eines Quantenobjekts bei Messung einer Observablen – also die instantane Reduktion der allgemeinen, aus allen möglichen Quantenzuständen durch Superposition gebildeten Wellenfunktion auf einen Eigenzustand des der Observablen zugeordneten Operators – in seinem *dynamischen* Ablauf vorzustellen hat,¹ während die anfangs ebenfalls angezweifelte Existenz des vorausge-

¹ Um zu erläutern, dass eine abrupte Zustandsänderung *als solche* (wie die eines Wellenkollapses) durchaus denkbar ist, griff selbst HEISENBERG, der eigentlich ein Verfechter einer konsequenten Revision der physikalischen Begriffe war und Unanschaulichkeit zum Prinzip erhob (vgl. [Hei-1935, Hei-1949]), auf eine sehr bildhafte Sprache zurück (sinngemäß zitiert nach [Fie-2002]): Die Situation eines Quantenobjekts vor der Messung sei vergleichbar einem hungrigen Menschen; er beschließt, in ein Lokal zu gehen (ein Experiment zu machen) und besitzt auf dem Weg dorthin eine vage, verschwommene Vorstellung einer Vielzahl von Speisen, die seinen Hunger stillen könnten (Superpositionszustand). Im Lokal angekommen, liest er die Speisenkarte (Beginn des Messprozesses, Kollaps) mit einer endlichen, diskreten Anzahl von konkreten Gerichten (Eigenwertspektrum) und entscheidet sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit für eines davon (Messwert, Ende des Messprozesses).

1 Einführung

setzten Superpositionszustands mittlerweile experimentell nachgewiesen ist (siehe z. B. [Prt-1995, Mon-1996]).

Daher erscheint es umso kurioser, dass die gleiche Quantenmechanik, deren seltsame „Sowohl-als-auch“-Zustände ERWIN SCHRÖDINGER im populären Bild seiner halb toten, halb lebendigen Katze angeprangert hat [Scr-1935], umgekehrt Situationen zulässt, in denen „Entweder-oder“-Zustände realisiert sind, wo man Superpositionen erwartet hätte. FRIEDRICH HUND stellte genau dieses Verhalten bereits 1927 bei chiralen Molekülen fest, die dadurch charakterisiert sind, dass sie in händigen, zueinander spiegelbildlichen Formen, den so genannten Enantiomeren, existieren,² wovon in der Natur meistens nur eine vertreten ist – aber eben keinesfalls der (quantenmechanisch erwartete) Überlagerungszustand beider.

Die endgültige Klärung dieses als *Hund'sches Paradoxon* bezeichneten Phänomens steht bis heute aus, obwohl die Forschungsarbeit besonders der letzten dreißig Jahre einige wichtige Lösungsansätze hervorgebracht hat, auf die ich im Kapitel 3.3 genauer eingehen werde. Ihnen allen ist der Versuch gemein, durch Modifikation der Modellierung chiraler Moleküle oder der physikalischen Grundgleichungen direkt auf die Erzeugung stabiler chiraler Konfigurationen Einfluss zu nehmen. Auch diese Arbeit will zur Auflösung des Paradoxons einen Beitrag leisten; doch möchte ich das Problem auf einem anderen, indirekten Weg angehen, indem ich nicht die chiralen Zustände selbst, sondern eine physikalische Eigenschaft eines chiralen Modellmoleküls untersuche, die Chiralität notwendig voraussetzt, nämlich seine optische Aktivität. Die Konzentration auf diese Fähigkeit chiraler Substanzen, die Polarisationsebene des sie durchstrahlenden Lichts zu drehen, bietet zwei Vorteile:

Zum einen erlaubt sie, die Analyse des theoretisch wichtigen, aber abstrakten Übergangs zwischen chiralem und achiralem Zustand durch die Untersuchung des Übergangs optisch aktiv ↔ inaktiv mittels des messbaren Drehwinkels der Polarisationsebene zu ersetzen.

² Daher die Bezeichnung *chiral* von griechisch $\chi\varepsilon\iota\rho$ für Hand.

Zum zweiten gibt es sowohl eine klassische als auch eine quantenmechanische Theorie der optischen Aktivität, die beide gleichberechtigt nebeneinander stehen und Ausdruck der besonderen Zwischenstellung sind, die chirale Moleküle bezüglich ihrer physikalischen Beschreibung einnehmen. Der interessante Punkt daran ist, dass das HUND'sche Paradoxon ja nur quantenmechanisch definiert ist, klassisch dagegen keine Rolle spielt, was zu der Frage führt, wie überhaupt der Übergang chiral \leftrightarrow achiral bzw. optisch aktiv \leftrightarrow inaktiv klassisch vonstatten geht.

Da dies in den klassischen Beschreibungen der optischen Aktivität unbeantwortet bleibt, stelle ich in dieser Arbeit ab Kapitel 4 ein klassisches Minimalmodell eines chiralen Moleküls vor, dessen Bindungselektronen in ihrer Bewegung auf eine zweidimensionale, schraubenförmig verdrillte Mannigfaltigkeit eingeschränkt sind, und untersuche ein derartiges geladenes Teilchen hinsichtlich seiner optischen Aktivität bei Einstrahlung einer linear polarisierten Lichtwelle. Die „Stärke“ der Chiralität wird dabei über einen einzigen Kontrollparameter, der die Helizität der Schraubenfläche steuert, variiert. Es zeigt sich, dass die optische Aktivität in eindeutiger Weise mit der Chaotizität der Teilchendynamik korrespondiert, d. h. der Übergang chiral nach achiral entspricht in dem Modell dem Wechsel von einer chaotischen zu einer regulären Dynamik und umgekehrt. Die Verknüpfung von chaotischem Verhalten, das typisch für die nichtlineare klassische Mechanik ist, mit der Optik chiraler Strukturen könnte ein neuer Schlüssel zum Verständnis des HUND'schen Paradoxons sein.

Um den Boden für die vorgeschlagene Modellierung zu bereiten und ihre Leistungsfähigkeit im Vergleich zu den bestehenden Modellvorstellungen zur optischen Aktivität einzuordnen, führe ich im Kapitel 3 die entsprechenden molekularen und elektronischen Theorien ein, von denen diejenige von DRUDE (im Ergebnis), vor allem aber die klassische BORN'sche und die quantenmechanische ROSENFELD-/CONDON-Theorie die wichtigsten Konzepte beinhalten; ich werde sie daher ausführlich darstellen.

1 Einführung

Beginnen möchte ich die Arbeit jedoch mit einem Rückblick in Kapitel 2 auf die reichhaltige Forschungsgeschichte zu optischer Aktivität und Chiralität, anhand derer ich die für das Verständnis grundlegenden Begriffe und Sachverhalte vorstellen werde: Sie fängt bei HUYGENS' Untersuchung der Doppelbrechung von Licht Ende des 17. Jahrhunderts an und findet mit der Gründung des neuen Fachzweigs der Stereochemie in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ein nur vorläufiges Ende insofern, als dass seither die *Existenz* chiraler Moleküle sicher von niemandem bestritten wird. Die Frage nach dem *Warum* ist aber nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung, wie diese Arbeit zeigt, oder etwas salopper ausgedrückt: Wenn auch im Lichte der heutigen Experimente SCHRÖDINGERS Katze im paradoxen Sinne tot ist – HUND lebt.

2 Eine kurze Geschichte der optischen Aktivität

Materie, die linear polarisiertes Licht praktisch ungeschwächt und ohne Änderung des Polarisationszustandes, aber mit gedrehter Polarisationsrichtung passieren lässt, heißt *optisch aktiv*. Zeigt sie dieses Verhalten unabhängig vom Einfluss äußerer elektrischer oder magnetischer Felder, spricht man genauer von *natürlicher* optischer Aktivität.¹ So kurz und prägnant diese Definition erscheinen mag, so weit reicht die Forschungsgeschichte des Phänomens zurück und so lange ist die Liste der Wissenschaftler, die diese gestaltet haben.

2.1 Optisches Drehvermögen

Die Reihe der Forscher beginnt bei dem Niederländer CH. HUYGENS,² der 1690 in seinem Buch *Treatise on Light* die Gesetzmäßigkeiten von Reflexion und Brechung des Lichts im Rahmen der von ihm geschaffenen Wellentheorie untersucht und dabei auch auf die – erstmals von ihm so bezeichnete – *Doppelbrechung* bei Island-Calcit, einem

¹ Andere Bezeichnungen lauten *Rotationspolarisation* oder, vor allem im angelsächsischen Sprachgebrauch, *optische Rotationsstärke*; die gebräuchliche Abkürzung ist ORD.

² CHRISTIAAN HUYGENS, 1629–1695

2 Eine kurze Geschichte der optischen Aktivität

großen Kalkspatkristall, eingeht [Huy-1912].³ Bei diesem Vorgang spaltet sich (in heutiger Sprechweise) der auf den Kristall einfallende Lichtstrahl in zwei in unterschiedliche Richtung laufende, linear polarisierte Strahlen mit zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen auf. HUYGENS schließt zwar aufgrund seiner Experimente auf einen gegenüber dem Eingangsstrahl veränderten Wellenzustand der austretenden Strahlen, findet aber keine befriedigende wellentheoretische Erklärung. Eine präzisere Beschreibung dieses neuen Zustands gelingt erst dem französischen Forscher E. L. MALUS,⁴ der 1810 dafür den Terminus *Polarisation* prägt, nachdem er sie in einer Reihe von Experimenten nicht nur bei doppelbrechenden Substanzen, sondern auch bei an Glas- und Wasserflächen reflektierten oder gebrochenen Strahlen festgestellt und somit als universelle Eigenschaft des Lichts identifiziert hat [Mal-1810].⁵

MALUS veröffentlicht seine Ergebnisse beim Institute de France, bei dem im Jahr darauf, am 11. August 1811, eine Abhandlung eingeht, die gleichsam die Geburtsstunde der optischen Aktivität markiert: Der Astronom D. F. J. ARAGO⁶ beschreibt darin seine Versuche mit durch Reflexion polarisiertem Sonnenlicht, dessen Polarisationsebene beim Durchgang durch eine Quarzplatte in Abhängigkeit der Farbe verschieden stark gedreht wird [Ara-1811]. Er entdeckt damit neben der Rotationspolarisation auch die Rotationsdispersion, ohne selber aber zwischen beiden Erscheinungen zu unterscheiden.

Den entscheidenden Durchbruch im Verständnis dieser neuen Effekte erzielen J. B. BIOT⁷ und A. FRESNEL⁸. BIOT berichtet in fünf grundlegenden Artikeln aus den Jahren 1812 bis 1838 über eine Fülle neuer Ergebnisse seiner detaillierten Versuche zur optischen Aktivität, die im Wesentlichen bis heute ihre Gültigkeit bewahrt haben [Bio-1812/38]:

Er weist nicht nur qualitativ die Abhängigkeit des optischen Drehvermögens von der Far-

³ Der Effekt selber wurde 1669 von ERASMUS BARTHOLINUS entdeckt.

⁴ ETIENNE LOUIS MALUS, 1775–1812

⁵ Die genaue Relation zwischen Reflexion und Polarisierung beschrieb D. BREWSTER 1815 in dem nach ihm benannten Gesetz.

⁶ DOMINIQUE FRANÇOIS JEAN ARAGO, 1786–1853

⁷ JEAN BAPTISTE BIOT, 1774–1862

⁸ AUGUSTIN FRESNEL, 1788–1827

be des Lichts und der Dicke des durchstrahlten Mediums nach, sondern formuliert mit seinem empirisch gefundenen *Gesetz der reziproken Quadrate*,

$$\vartheta \sim \lambda^{-2}, \quad (2.1)$$

den entsprechenden quantitativen Zusammenhang (ϑ : Drehwinkel pro Länge, λ : Lichtwellenlänge);⁹ er entdeckt eine zweite Form von Quarz, die bei Hintereinanderschalten mit der bekannten ersten Form zu einer – bei Wahl gleicher Plattendicken vollständigen – Kompensation der Drehung führt; er stellt mittels dieser neu gefundenen Kompensationsmethode optische Aktivität nicht nur bei kristallinen Stoffen, sondern auch bei organischen Verbindungen wie Terpentin oder Lösungen von Kampfer und Rohrzucker fest und schließt daraus auf eine universelle Gültigkeit seines Gesetzes; schließlich führt er die bis heute verwendete Definition des spezifischen Drehvermögens einer Lösung ein (ϑ : Drehwinkel in Grad, ρ : Dichte/Konzentration der Lösung in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, d : vom Licht zurückgelegte Wegstrecke in dm, T : Temperatur, λ : Lichtwellenlänge):

$$[\vartheta]_{\lambda}^T = \frac{\vartheta}{\rho \cdot d}. \quad (2.2)$$

Zur gleichen Zeit versucht FRESNEL in einer Reihe von Arbeiten die Natur der von MALUS beschriebenen Polarisation des Lichts zu ergründen [Fre-1866]. 1821 kommt er nach Auswertung von Interferenzexperimenten zum Schluss, dass Licht Schwingungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und zur Polarisationsebene ausführen müsse, und erkennt, dass sich gewöhnliches Licht aus vielen, in verschiedenen Richtungen polarisierten Wellen zusammensetzt. Dies führt ihn zur Entdeckung neuer Polarisationszustände, die er als *zirkular* und *elliptisch polarisiert* bezeichnet und die sich nun zwanglos als Folge der Phasen- und Amplitudenunterschiede der Teilstrahlen erklären lassen (1822). Seine Superpositionstheorie erlaubt es FRESNEL insbesondere einen Mechanismus der optischen Aktivität anzugeben, den er *zirkulare Doppelbrechung* nennt (Abb. 2.1):

⁹ Die Ableitung dieser Beziehung ist umso bemerkenswerter, als BIOT mangels einer Quelle monochromatischen Lichts die Wellenlängen lediglich schätzen konnte [Low-1964].

2 Eine kurze Geschichte der optischen Aktivität

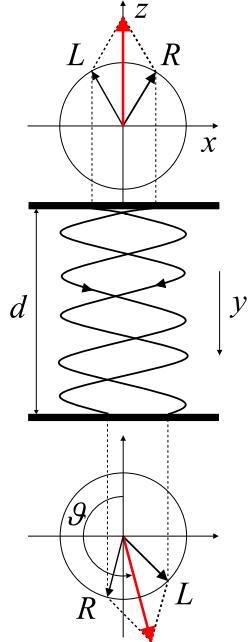


Abb. 2.1: Drehung der Polarisationsebene als Folge zirkularer Doppelbrechung nach FRESNEL.

Die rechts-zirkulare Welle hat eine kleinere Wellenlänge und damit eine größere Brechzahl, $n_R > n_L$. Dies führt nach Gl. (2.3) zu einem negativen Drehwinkel ϑ , die Substanz heißt dann nach Konvention *linksdrehend*.

Ein linear polarisierter Lichtstrahl der Wellenlänge λ lässt sich stets aus zwei zueinander entgegengesetzt zirkular polarisierten Teilstrahlen L und R gleicher Amplitude zusammengesetzt denken. Passiert ein derartiger Strahl ein optisch aktives Medium und nimmt man an, dass seine Teilstrahlen darin verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten v_L und v_R besitzen, überlagern sich diese nach Austritt aus dem Medium zwar wieder zu einem linear polarisierten Strahl, doch ist seine Polarisationsrichtung gegenüber dem Eingangsstrahl gemäß folgender Beziehung gedreht ($n_{L/R}$: polarisationsabhängige Brechzahl, d : Dicke des Mediums, c : Vakuumlichtgeschwindigkeit):¹⁰

$$\vartheta = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_R) d, \quad n_{L/R} = \frac{c}{v_{L/R}}. \quad (2.3)$$

¹⁰ Die Differenz $n_L - n_R$ selbst wird ebenfalls als zirkulare Doppelbrechung bezeichnet. Sie ist typischerweise von der Größenordnung 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$, was bei einer Weglänge von 1 dm und dem üblicherweise verwendeten Licht der Natrium-D-Linie ($\lambda = 589$ nm) der Drehung der Polarisationsebene um ca. 1 Win kelgrad entspricht.

Den Grund für die nichtverschwindende Brechzahldifferenz vermutet FRESNEL in der Struktur der durchstrahlten Substanz und führt als Beispiel eine „schraubenförmige Molekulanordnung“ an, die mit zirkular polarisiertem Licht je nach Drehsinn der Schraube unterschiedlich wechselwirke.¹¹ Mit der 1825 formulierten Hypothese des helikalen Kristallaufbaus, die erst 1914 von W. H. BRAGG mittels Röntgenstrukturanalyse experimentell bestätigt wird [Bra-1914], ebnet FRESNEL einer Erforschung der strukturellen Ursachen der optischen Aktivität den Weg, die maßgeblich von L. PASTEUR¹² geprägt ist.

2.2 Molekulare Dissymmetrie

PASTEUR kann sich auf zwei weitere wichtige Vorarbeiten neben der FRESNELS stützen: R. J. HAÜY¹³, Begründer der Kristallographie, identifiziert zu Beginn des 19. Jahrhunderts zwei Kristallformen von Quarz, die sich durch keine räumliche Transformation zur Deckung bringen lassen, sondern sich wie Bild und Spiegelbild verhalten; J. F. W. HERSCHEL¹⁴ erkennt den Zusammenhang dieser Entdeckung mit BIOTS Versuchen zur Rotationspolarisation von Quarz [Her-1822]. Die volle Bedeutung der Symmetrieeigenschaften optisch aktiver Stoffe klärt PASTEUR im Rahmen kristallographischer Untersuchungen von Salzen der Weinsäure (Tartraten), darunter das optisch inaktive Natriumammoniumsalz der Traubensäure, das als Gemisch zweier zueinander spiegelbildlicher Kristallsorten vorliegt (Abb. 2.2). Nachdem er mit Hilfe von Lupe und Pinzette die beiden Formen in mühevoller Handarbeit (!) voneinander getrennt hat, erweisen sich die jeweiligen wässrigen Lösungen als optisch aktiv, wobei die spezifischen Drehungen von gleichem Betrag, aber entgegengesetztem Vorzeichen sind. Daraus und aus weiteren Experimenten schließt PASTEUR zweierlei [Pas-1848]:

¹¹ Vgl. hierzu Abschnitt 3.2.1 auf Seite 20.

¹² LOUIS PASTEUR, 1822–1895

¹³ RENÉ JUST HAÜY, 1743–1822

¹⁴ JOHN FREDERIC WILLIAM HERSCHEL, 1792–1871

2 Eine kurze Geschichte der optischen Aktivität

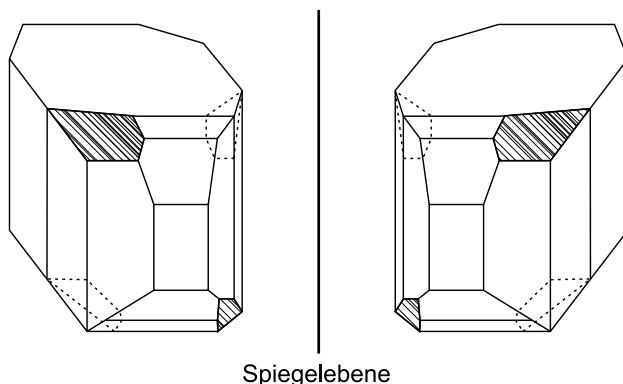


Abb. 2.2: Spiegelbildliche, enantiomorphe Kristalle von Natriumammoniumtartrat. Die volle Kristallsymmetrie wird durch fehlende Oberflächenstücke (gestrichelt markiert) gebrochen, die mit tatsächlich vorhandenen Flächenstücken (schraffiert) korrespondieren, so dass die beiden Formen nicht mehr kongruent sind.

Optische Aktivität setzt die Existenz zweier spiegelbildlicher, nicht deckungsgleicher Erscheinungsformen des drehenden Stoffes voraus, die als zueinander *enantiomorph* bezeichnet werden und mit Ausnahme des optischen Drehvermögens chemisch und physikalisch identisch sind.¹⁵ Er gibt diesem Symmetrieverhalten den Namen *Dissymmetrie*, der heute durch den synonymen Begriff *Chiralität*¹⁶ (Händigkeit) ersetzt ist. Darüber hinaus ist Dissymmetrie nicht allein auf Kristallstrukturen wie Quarz beschränkt, sondern – weil PASTEUR ja Lösungen untersucht hat – ein Merkmal der optisch aktiven Moleküle selber (molekulare Dissymmetrie).

Insgesamt findet PASTEUR vier Arten von Weinstein: eine linkshändige *L*-Form (optisch aktiv); eine rechtshändige *R*-Form (aktiv); die so genannte *razemische* Form¹⁷, bestehend aus einer gleichverteilten Mischung beider Enantiomere (inaktiv); schließlich eine nicht dissymmetrische *meso*-Form (inaktiv).¹⁸ Ausschlaggebend für optische Aktivität

¹⁵ Dagegen stellte PASTEUR durchaus Unterschiede in der Häufigkeit des Auftretens der beiden Formen fest, je nachdem, ob die chemische Darstellung im Labor oder durch die Natur erfolgt (vgl. hierzu auch [Jan-1991]).

¹⁶ Die Bezeichnung Chiralität wurde erstmals 1893 von Lord KELVIN benutzt.

¹⁷ Von lateinisch *racemus* für Traube.

¹⁸ Dass zu einer großen Entdeckung neben Instinkt und Fleiß auch etwas Glück gehört, zeigt die Tatsache, dass PASTEUR seine Ergebnisse bei Natriumammoniumtartrat nur finden konnte, weil dieses zufällig eines von den lediglich zehn Salzen ist, das in heterogener *L*- und *R*-Form kristallisiert und damit eine manuelle Entrazemisierung ermöglicht, und das auch nur bei Temperaturen unter 28 °C.

ist offenbar die räumliche Anordnung der Molekülkonstituenten. PASTEUR vertieft diese Einsicht in nachfolgenden theoretischen Arbeiten durch Angabe von dissymmetrischen Molekülmodellen, die etwa die Form eines irregulären Tetraeders oder die bereits von FRESNEL vorgeschlagene Schraubenstruktur aufweisen [Pas-1860].¹⁹ Damit legt er den Grundstein für die Entwicklung der Stereochemie, für die in der Folgezeit hauptsächlich J. A. LE BEL²⁰ und H. J. VAN'T HOFF²¹ verantwortlich zeichnen.

2.3 Stereochemie

Die beiden Chemiker LE BEL und VAN'T HOFF greifen PASTEURS Idee des irregulären Tetraeders auf und machen sie in verallgemeinerter Form – VAN'T HOFF unter dem Begriff *asymmetrisches Kohlenstoffatom* – zum Kernstück ihrer 1874 unabhängig voneinander veröffentlichten Theorien der organischen Verbindungen [Bel-1874, Hof-1877]. Nach LE BEL gilt für den Zusammenhang von chemischer Konstitution und optischer Aktivität das fundamentale Prinzip, dass das betreffende Molekül keine Symmetrieebene besitzen darf. Ist diese Regel in beliebiger Weise gebrochen – etwa im Fall eines planaren Moleküls oder der von PASTEUR entdeckten meso-Form des Weinsteins²² –, folgt automatisch der Verlust des optischen Drehvermögens.

Für VAN'T HOFF ist die Dreidimensionalität organischer Moleküle ihre diesbezüglich bestimmende Eigenschaft; er gelangt nach Analyse einer Vielzahl von Kohlenstoffverbindungen zu der grundsätzlichen Implikation, dass die spezielle Konstitution des asymmetrischen C-Atoms eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten von optischer Aktivität ist (Abb. 2.3). Das Konzept des asymmetrischen C-Atoms²³ ist damit zum generischen Modell eines optisch aktiven Moleküls erhoben und mit dieser

¹⁹ Beide Typen sind, wie spätere experimentelle Überprüfung gezeigt hat, in chiralen Molekülen realisiert.

²⁰ JOSEPH ACHILLE LE BEL, 1847–1930

²¹ HENRICUS JACOBUS VAN'T HOFF, 1852–1911

²² Die meso-Form ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Molekülgruppe die gleichen Atome wie das Restmolekül besitzt und infolgedessen die eine Hälfte des Moleküls zum Spiegelbild des anderen wird.

²³ Weinstein enthält beispielsweise pro Molekül zwei asymmetrische Kohlenstoffatome.

2 Eine kurze Geschichte der optischen Aktivität

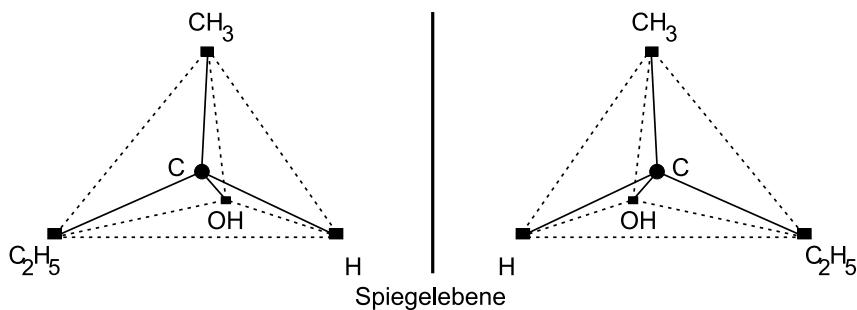


Abb. 2.3: Zwei enantiomorphe Formen des Moleküls von optisch aktivem Butylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3\text{CHOH}$ (sek.-Butanol). Es repräsentiert ein typisches Beispiel einer asymmetrischen Kohlenstoffverbindung, in der das zentrale C-Atom von vier verschiedenen Molekülgruppen umgeben ist.

stereochemischen Einordnung von BIOTS Rotationspolarisation das im Wesentlichen letzte und entscheidende Element in der empirischen Klassifikation des Phänomens gefunden, deren wichtigsten Begriffe in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind.

Nach wie vor fehlt dagegen eine allgemeine Antwort auf die Frage, wie es zu den unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der zirkularen Lichtwellen innerhalb eines optisch aktiven Mediums kommt, die nach FRESNEL zur Drehung der Polarisationsebene führen. Diese erscheint umso dringlicher, als inzwischen weitere, der natürlichen optischen Aktivität verwandte Erscheinungen entdeckt worden sind (siehe Tabelle 2.2).

Das Interesse der Forscher konzentriert sich daher auf die Ausarbeitung entsprechender Theorien, die sich in zwei Klassen unterteilen lassen: Zum einen in die Gruppe der *Molekül- oder Polarisierbarkeitstheorien*, die ganz konkret auf die genannten stereochemischen Aspekte chiraler Moleküle eingehen und hier nur kurz angesprochen werden sollen; zum anderen in die Klasse der *elektronischen oder Oszillatortheorien*, die ohne Bezug auf bestimmte Moleküle in abstrakter Weise die Wechselwirkungen der atomaren Teilchen behandeln und dadurch zwar weniger anschaulich sind, aber wesentlich umfassendere und exaktere Ergebnisse als die molekularen Theorien liefern – mit ihnen befasst sich deshalb der Großteil des nächsten Kapitels.

Isomere	Verbindungen mit gleicher chemischer Summenformel, aber verschiedenem physikalischen und chemischen Verhalten
Stereoisomere	Isomere mit übereinstimmenden Atombindungen, aber verschiedener räumlicher Atomanordnung
Konfiguration	Anordnung der Atome oder Atomgruppen, die ein bestimmtes Stereoisomer charakterisiert (mit Ausnahme der → Konformationen)
Konformation	Anordnung der Atome oder Atomgruppen eines Stereoisomers, die durch Drehung um Einfachbindungen ineinander übergehen können
Konformere	Stereoisomere in Konformationen, die bestimmten Energieminima entsprechen. Sie lassen sich im Gegensatz zu den anderen Stereoisomeren leicht und schnell ineinander umwandeln, weil dazu keine kovalenten Bindungen aufgebrochen werden müssen.
Diastereomere	Stereoisomere, die nicht spiegelbildlich zueinander sind. Sie besitzen ähnliche, aber nicht identische chemische und unterschiedliche physikalische Eigenschaften.
Enantiomere ≡ optische Isomere	Stereoisomere, die spiegelbildlich zueinander sind. Sie stimmen in allen chemischen Eigenschaften mit Ausnahme der Reaktivität gegenüber optisch aktiven Verbindungen und in allen physikalischen Eigenschaften mit Ausnahme der Drehrichtung ihres optischen Drehvermögens überein.
Razemat	Optisch inaktives Gemisch, das von jedem Enantiomer gleich viele Moleküle aufweist.
Chiralität ≡ Dissymmetrie	Symmetrieeigenschaft, die besagt, dass die betreffenden Moleküle sich nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen lassen. Sie ist notwendige und hinreichende Bedingung für die Existenz von Enantiomeren sowie notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für optische Aktivität. Chirale Moleküle besitzen weder Symmetrieebene noch -zentrum, aber durchaus Drehsymmetrie.
Asymmetrie	Fehlen jeglicher Symmetrieelemente
Chiralitätszentrum ≡ asymmetrisches C-Atom	C-Atom mit vier unterschiedlichen Liganden (Molekülgruppen). Dabei gilt: Besitzt das Molekül <i>ein</i> Chiralitätszentrum, ist es sicher chiral; besitzt es <i>mehrere</i> Chiralitätszentren, kann es chiral sein, muss aber nicht. Umgekehrt besitzen viele chirale Moleküle Chiralitätszentren, sie müssen aber nicht.
meso-Verbindung	Achirale und damit optische inaktive Verbindung trotz vorhandener Chiralitätszentren

Tab. 2.1: Wichtige Begriffe und Zusammenhänge der Stereochemie (vgl. [Mor-1986]).

2 Eine kurze Geschichte der optischen Aktivität

Dichroismus	J. B. BIOT 1815	Licht verschiedener Wellenlängen wird in Abhängigkeit von Schwingungs- und Ausbreitungsrichtung bezüglich der kristallographischen Hauptachsen unterschiedlich stark absorbiert. Resultat ist eine Farbänderung je nach Durchstrahl- und Beobachtungsrichtung; speziell bei optisch einachsigen Kristallen spricht man von <i>Dichroismus</i> (zwei Hauptfarben), allgemein von <i>Pleochroismus</i> .
zirkularer Dichroismus (CD)	W. HAIDINGER bei Quarz 1847; A. COTTON bei Weinsteinlösungen 1895	Verschieden starke Absorption von links- und rechtszirkularem Licht in einem optisch aktiven Medium führt zu elliptischer Polarisierung der transmittierten Wellen.
magnetische optische Aktivität	M. FARADAY 1845	Drehung ϑ (pro Länge) der Polarisationsrichtung von Licht beim Durchgang durch ein isotropes Medium <i>langs</i> eines Magnetfelds der Stärke \mathbf{H}_{\parallel} . Dabei gilt: $\vartheta \sim \mathbf{H}_{\parallel} $. Magnetische und natürliche optische Aktivität muss man streng auseinander halten, weil die bestimmenden physikalischen Größen sich in ihrem Transformationsverhalten bei Symmetrieroberationen (auf das es entscheidend ankommt) grundsätzlich unterscheiden (siehe hierzu Kap. 3.2.3, Fußnote 21, S. 42 und [Bar-1991]).
COTTON-MOUTON-Effekt	A. COTTON, H. MOUTON 1907	Doppelbrechung von Licht der Wellenlänge λ bei Einwirkung eines zur Strahlrichtung <i>senkrechten</i> Magnetfeldes \mathbf{H}_{\perp} . Für die Differenz von ordentlicher (n_o) und außerordentlicher (n_e) Brechzahl gilt: $n_e - n_o \sim \lambda \cdot \mathbf{H}_{\perp}^2$.
KERR-Effekt	J. KERR 1875	Doppelbrechung von Licht der Wellenlänge λ bei Einwirkung eines zur Strahlrichtung senkrechten elektrischen Feldes \mathbf{E}_{\perp} . Hier gilt entsprechend dem COTTON-MOUTON-Effekt $n_e - n_o \sim \lambda \cdot \mathbf{E}_{\perp}^2$, nur ist der KERR-Effekt deutlich größer.

Tab. 2.2: Verwandte Phänomene zur natürlichen optischen Aktivität und ihre Entdecker.

3 Theorien der optischen Aktivität

Während LE BEL und VAN'T HOFF die Stereochemie begründen, erfährt das BIOT'sche Gesetz der Rotationsdispersion, dem schon BIOT selber lediglich näherungsweise Gültigkeit attestiert hat, eine zweimalige Modifikation: Zunächst erweitert V. VON LANG 1863 aufgrund verbesserter experimenteller Daten die Beziehung (2.1) um ein konstantes Glied, $\vartheta = A + B/\lambda^2$ [Lan-1863]. L. BOLTZMANN lehnt diese Ergänzung 1874 mit der Begründung ab, dass optische Aktivität ein rein wellenlängenabhängiger Effekt sei, der nur auftrete, wenn die Wellenlänge des Lichts und die Wechselwirkungsdistanz des Moleküls von vergleichbarer Größenordnung seien; daher müsse er für große Wellenlängen verschwinden [Bol-1874]. Alternativ schlägt er als verbesserte Formel eine Reihenentwicklung nach λ^{-2} vor (A, B, C, \dots sind Konstanten bezüglich λ , speziell bei BOLTZMANN gilt $A = 0$),

$$\vartheta = \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots , \quad (3.1)$$

eine systematische, tiefergehende Erklärung der optischen Aktivität bleibt aber auch erschuldig.

3 Theorien der optischen Aktivität

Entstehungsjahr	Verfasser	Theorieansatz	Referenz
1890	C. BROWN	Dissymmetrie aufgrund der verschiedenen Massen der Molekülgruppen. Der Ansatz wurde 1895 von WALDEN als zu vereinfachend widerlegt.	[Bro-1890] [Wal-1895]
1916	F. GRAY	Für ein Tetraedermodell mit äußerem elektrischen Feld werden die Wechselwirkungen der induzierten Dipolmomente berechnet. Das Modell liefert keine quantitativen, aber wichtige qualitative Ergebnisse.	[Gra-1916]
1927	M. R. DE MALLE-MANN	Dissymmetrie aufgrund der verschiedenen Polarisierbarkeiten der Molekülgruppen. Die berechneten optischen Drehwinkel stimmen in der Größenordnung mit den experimentell bestimmten Werten überein.	[Mam-1927]
1934	S. F. BOYS	Gel-Modell (Beschreibung im Haupttext)	[Boy-1934]

Tab. 3.1: Molekulare Theorien der optischen Aktivität.

3.1 Molekulare Theorien

Wie kann die Rotationsdispersion aus der Molekülstruktur abgeleitet werden? In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Ansätze zur Lösung dieses Problems zusammengestellt. Die Molekulartheorien funktionieren alle nach dem gleichen Prinzip: Zunächst wird ein dissymmetrisches Modellmolekül nach Vorgabe der Stereochemie konstruiert – in den genannten Theorien immer bestehend aus einem Zentralatom mit vier verschiedenen Liganden (asymmetrisches C-Atom). Der schwierige nächste Schritt beinhaltet die Berechnung der Wechselwirkung mit einem einfallenden elektrischen Feld, worin sich die Theorien in der Vorgehensweise unterscheiden. Hier sei nur diejenige des BOYS-Modells skizziert, das vergleichsweise gute quantitative Ergebnisse liefert.

BOYS betrachtet ein gelartiges, elastisches Medium, in das irreguläre Tetraeder mit je

vier verschiedenen Kugeln eingebettet und isotrop verteilt sind; es handelt sich zunächst um ein rein mechanisches Modell. Die Kugeln stellen Oszillatoren mit charakteristischen Eigenschwingungen dar, die durch den Einfall einer Welle zu Schwingungen angeregt werden und diese über das elastische Gel auf die jeweils benachbarten Kugeln übertragen. Aus der Überlagerung der sekundären Wellen aller Oszillatoren mit der Primärwelle resultiert eine Drehung der Schwingungsrichtung. BOYS identifiziert dann die Kugeln in dem Gel mit von einer Lichtwelle angeregten Atomgruppen bekannter Brechzahl und Dimension, errechnet mit Hilfe der MAXWELL'schen Gleichungen die Gesamtpolarisierbarkeit des Moleküls und erhält schließlich gemäß FRESNELS Theorie die spezifische Drehung¹ als Funktion experimentell zugänglicher Daten:

$$\vartheta = \frac{72900}{32\pi^2\lambda^2 MN_A^3} (n^2 + 5) (n^2 + 2) R_A R_B R_C R_D I. \quad (3.2)$$

Darin bedeuten M die Molmasse des Moleküls, N_A die Avogadro-Konstante, λ die Lichtwellenlänge, n die Brechzahl des Mediums, I eine Funktion der geometrischen Molekülgrößen und R_i die Mol-Refraktivitäten der Liganden ($i = A, B, C, D$), die durch

$$R_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \cdot \frac{M_i}{\rho_i} \quad (3.3)$$

definiert sind (n_i, M_i, ρ_i : Brechzahlen, Molmassen bzw. Dichten der Liganden).² Der Vergleich mit experimentellen Messergebnissen zeigt für einfache Moleküle eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit BOYS' Theorie, für komplexer gebaute Moleküle sind die Modellannahmen – das gilt für alle molekularen Theorien – jedoch nicht mehr zulässig. Eine allgemein gültige Beschreibung der Rotationsdispersion gelingt erst den elektronischen Theorien der optischen Aktivität.

¹ Der Unterschied zwischen *Drehungswinkel* und *spezifischer Drehung* ist im weiteren Verlauf ohne Belang, so dass für beide Größen der Einfachheit halber das Formelzeichen ϑ verwendet wird.

² Die Mol-Refraktivität R ist im sichtbaren Spektrum der Polarisation eines unpolaren Dielektrikums proportional, die durch die CLAUSIUS-MOSSOTTI-Beziehung bestimmt ist ($\text{dim } R = L^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.2 Elektronische Theorien

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick der wichtigsten elektronischen Theorien in chronologischer Reihenfolge, die mit der Fertigstellung der Quantentheorie im Jahr 1927 eine wesentliche Zäsur erfährt. Dieser Einschnitt ist aber hier, wie in Kapitel 1 bereits erläutert, nicht gleichzusetzen mit der Ablösung einer „falschen“ klassischen durch eine „richtige“ quantenmechanische Theorie; vielmehr erlaubt die Grenzstellung der Chiralität zwischen klassischer und quantischer Welt beiderseits adäquate Beschreibungen, an deren Reibungspunkten neue Fragestellungen wie das HUND’sche Paradoxon entstehen (siehe Abschnitt 3.3).

Gemeinsam ist den elektronischen oder Oszillatortheorien die Konzentration auf die Untersuchung der Dynamik bzw. der Energiezustände gebundener Elektronen im effektiven Potential der sie umgebenden atomaren Ladungsverteilung einer optisch aktiven Substanz und der daraus resultierenden Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld. Dagegen lässt die konkrete Umsetzung dieses Ansatzes sehr unterschiedliche Konzeptionen zu, wie am Beispiel dreier wichtiger Autoren gezeigt werden soll, deren theoretische Modelle und Vorhersagen grundlegend für das heutige Verständnis der optischen Aktivität sind:

P. DRUDE³ zwingt die Bindungselektronen auf schraubenförmige Bahnen (*Chiralität der Bewegungsmannigfaltigkeit*, siehe Abschnitt 3.2.1); M. BORN⁴ berechnet die Wechselwirkungskräfte der Molekülelektronen sowohl untereinander als auch mit dem einfalldenden Licht unter besonderer Beachtung der auftretenden Phasenbeziehungen (*Chiralität aufgrund von Kopplungseigenschaften*, siehe Abschnitt 3.2.2);⁵ schließlich ist bei E. U. CONDON⁶ die Rotationsdispersion Folge eines dissymmetrischen Zusatzterms im Molekülpotential (*Chiralität des Potentials*, siehe Abschnitt 3.2.3).

³ PAUL DRUDE, 1863–1906

⁴ MAX BORN, 1882–1970

⁵ C. W. OSEEN veröffentlichte zeitgleich und unabhängig von BORN eine analoge Theorie.

⁶ EDWARD U. CONDON, 1902–1974

3.2 Elektronische Theorien

Entstehungsjahr	Verfasser	Theorieansatz	Referenz
1896	P. DRUDE	Theorie der schraubenförmigen Oszillatoren	[Dru-1912]
1914	J. STARK	Valenzelektronentheorie: Chemische Bindung bewirkt anisotrope rückwirkende Kraft auf Valenzelektronen; die Elektronenwechselwirkung untereinander bleibt unberücksichtigt.	[Sta-1914]
1915/18	M. BORN C. W. OSEEN	Theorie der gekoppelten Oszillatoren	[Bor-1918] [Ose-1915]
1920	H. S. ALLEN	Magnetontheorie: Berücksichtigung der Wechselwirkung magnetischer Dipole statt elektrischer Punktladungen	[All-1920]
1927	F. HUND	Paradoxon der optischen Isomere: Frage nach der Existenz stabiler chiraler Moleküle im Rahmen einer quantenmechanischen Beschreibung	[Hun-1927]
1928	L. ROSENFELD	Erste quantenmechanische Theorie der optischen Aktivität auf Grundlage der klassischen BORN'schen Theorie	[Ros-1928]
1929	W. KUHN	Theorie der rechtwinklig angeordneten linearen Oszillatoren: Minimalmodell auf Basis der allgemeinen BORN'schen Theorie	[Kuh-1929]
1937	E. U. CONDON, W. ALTAR, H. EYRING	Einelektronentheorie	[Con-1937]
1937	J. G. KIRKWOOD	Zusammenführung der vereinfachten quantenmechanischen ROSENFELD-/KUHN-Theorie mit den Molekulartheorien von GRAY, DE MALLEMAN und BOYS	[Kir-1937]
1956/62	W. MOFFITT A. MOSCOWITZ J. A. SCHELLMAN et al.	Quantenmechanische Näherungslösungen der allgemeinen ROSENFELD-Gleichungen	[Mof-1956] [Mos-1962] [Sce-1962]
1962	I. TINOCO	Allgemeine Theorie der optischen Aktivität auf Basis des Ansatzes von KIRKWOOD	[Tin-1962]
1964	I. TINOCO, R. W. WOODY	Exakte quantenmechanische Lösungen für das spezielle Modell eines freien Elektrons auf einer Schraubenbahn	[Tin-1964]

Tab. 3.2: Elektronische Theorien der optischen Aktivität. (Die durch Fettdruck hervorgehobenen Beiträge werden im Haupttext ausführlich beschrieben.)

3.2.1 Theorie der schraubenförmigen Oszillatoren

Ausgangspunkt des DRUDE-Modells ist der klassische Ansatz der Dispersionstheorie, nach dem man die Bewegung der Bindungselektronen um ihre stabile Ruhelage unter dem Einfluss des äußeren elektrischen Feldes einer elektromagnetischen Welle untersucht. Die Gleichgewichtslagen sind durch das Minimum des Bindungspotentials bestimmt, von dem für die betrachteten kleinen Auslenkungen nur die führenden Glieder bis zweiter Ordnung berücksichtigt werden brauchen. Fasst man noch alle dissipativen Effekte in einem geschwindigkeitsproportionalen Term zusammen, führt dieser Ansatz zur bekannten Differentialgleichung des harmonischen, gedämpften und getriebenen Oszillators für ein Elektron der Masse m und der Ladung e ,

$$m\ddot{r}_i + \beta\dot{r}_i + kr_i = eE_i \quad (i = x, y, z), \quad (3.4)$$

worin β einen Reibungsparameter, k die Kopplungskonstante des harmonischen Potentials und E_i die i -te Komponente des elektrischen Feldvektors bedeuten. Nach DRUDE muss sich im Falle eines optisch aktiven Moleküls dessen Dissymmetrie in der zugehörigen Bewegungsgleichung widerspiegeln: Die Auslenkung r_i dürfe, so argumentiert er, nicht nur von der Kraft am Ort des Teilchens, sondern müsse auch von den Kraftkomponenten in unmittelbarer Nachbarschaft abhängen, weil Dissymmetrie nur eine Eigenschaft des umgebenden Raumes sein könne. Als typische und zugleich einfachste chirale Struktur wählt DRUDE die Schraube und leitet mittels folgender Überlegung die geforderten zusätzlichen Kraftterme ab (hier für die x -Komponente bei rechtsgewundenem Schraubensinn gezeigt, $x \parallel$ Schraubenachse, vgl. Abb. 3.1):

- Die positive x -Komponente E_x des elektrischen Feldes treibt das Teilchen an jeder Position in positive x -Richtung.
- $+E_y$ führt auf der Oberseite der Schraube zu einem Beitrag in negativer x -Richtung, auf der Unterseite zu einem Beitrag in positiver Richtung, insgesamt also zu einer zusätzlichen Kraft in x -Richtung proportional $-\partial E_y / \partial z$.

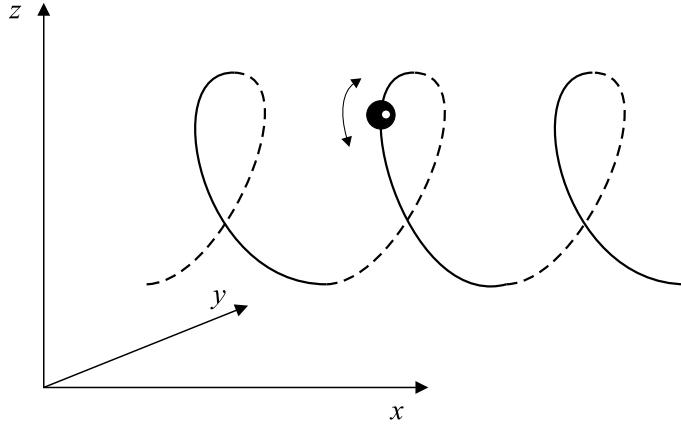


Abb. 3.1: Einfluss einer schraubenförmigen Umgebung auf die Teilchendynamik nach DRUDE ($f' < 0$).

- Entsprechend lenkt $+E_z$ das Teilchen auf der Schraubenvorderseite in negative x -Richtung, auf der Rückseite in positive x -Richtung aus, was einer zusätzlichen Kraft in x -Richtung proportional $+\partial E_z / \partial y$ gleichkommt.

Die Berücksichtigung der durch die Dissymmetrie bedingten Differentialquotienten von $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ ergibt die gegenüber (3.4) modifizierten Bewegungsgleichungen des chiralen Modellmoleküls

$$m\ddot{x} + \beta\dot{x} + kx = e \left[E_x + f' \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \right] \quad (x, y, z \text{ zyklisch}),$$

bzw.

$$m\ddot{y} + \beta\dot{y} + ky = e (\mathbf{E} - f' \cdot \nabla \times \mathbf{E}),$$
(3.5)

in denen die Größe f' den Grad der Dissymmetrie und ihr Vorzeichen den Drehsinn der Schraube festlegt: $f' < 0$ Rechtsschraube, $f' > 0$ Linksschraube.

In der weiteren Rechnung betrachtet DRUDE ein isotropes Gemisch derartiger Oszillatoren,⁷ setzt für \mathbf{r} und \mathbf{E} zeitlich periodische Lösungsfunktionen an und erhält unter Verwendung der MAXWELL'schen Gleichungen und der Einschränkung, dass Licht- und

⁷ Dieses Gemisch wird aus allen schwingungsfähigen Teilchen (Atomen und Elektronen) des Moleküls gebildet.

3 Theorien der optischen Aktivität

Oszillatoreigenfrequenzen hinreichend verschieden voneinander sind, die erweiterte Wellengleichung⁸

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\varepsilon \mathbf{E} - 2f \cdot \nabla \times \mathbf{E}) = 0. \quad (3.6)$$

Darin sind die *Dielektrizitätszahl* ε und der *Dissymmetrieparameter* f charakteristische Molekülgrößen und Funktionen der Wellenlänge (c_j : Oszillatorkonstanten, λ_j : Eigenwellenlänge des j -ten Oszillators, λ : Lichtwellenlänge):

$$\varepsilon = 1 + \sum_j \frac{c_j}{k_j \left(1 - \frac{\lambda_j^2}{\lambda^2}\right)}, \quad (3.7)$$

$$f = \sum_j \frac{f'_j c_j}{k_j \left(1 - \frac{\lambda_j^2}{\lambda^2}\right)}; \quad (3.8)$$

für $f = 0$ folgt aus Gl. (3.6) sofort die herkömmliche Wellengleichung im Dielektrikum.

Im Falle ebener Wellen, die sich in z -Richtung mit der Geschwindigkeit v fortpflanzen,

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{pmatrix} E_x^0 \\ E_y^0 \\ 0 \end{pmatrix} \exp \left[i\omega \left(t - \frac{z}{v} \right) \right] \quad (3.9)$$

führt Einsetzen in die verallgemeinerte Wellengleichung (3.6) zu dem Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon - \frac{c^2}{v^2} \right) E_x^0 - i \cdot 2\omega \frac{f}{v} \cdot E_y^0 &= 0, \\ i \cdot 2\omega \frac{f}{v} \cdot E_x^0 + \left(\varepsilon - \frac{c^2}{v^2} \right) E_y^0 &= 0, \end{aligned} \quad (3.10)$$

⁸ Der Faktor 2 bei f in Gl. (3.6) röhrt von dem Einfluss der durch die Schraubenbewegung induzierten magnetischen Beiträge zur Auslenkung her.

wodurch die Geschwindigkeiten,

$$\varepsilon - \frac{c^2}{v_L^2} = -2\frac{\omega f}{v_L} \Rightarrow v_L = \left(+\frac{\omega f}{c^2} + \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\omega^2 f^2}{c^2} + \varepsilon} \right)^{-1}, \quad (3.11)$$

$$\varepsilon - \frac{c^2}{v_R^2} = +2\frac{\omega f}{v_R} \Rightarrow v_R = \left(-\frac{\omega f}{c^2} + \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\omega^2 f^2}{c^2} + \varepsilon} \right)^{-1},$$

und die Amplituden der Wellen,

$$E_x^0 = -iE_y^0 \Rightarrow \mathbf{E}^L(z, t) = E_x^0 \begin{pmatrix} \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{v_L} \right) \right] \\ -\sin \left[\omega \left(t - \frac{z}{v_L} \right) \right] \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

$$E_x^0 = +iE_y^0 \Rightarrow \mathbf{E}^R(z, t) = E_x^0 \begin{pmatrix} \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{v_R} \right) \right] \\ +\sin \left[\omega \left(t - \frac{z}{v_R} \right) \right] \\ 0 \end{pmatrix},$$

bestimmt sind. Die Lösungen von Gl. (3.6) sind also links- und rechts-zirkulare Wellen gleicher Phase, aber verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit v_L bzw. v_R . Die Superposition beider Wellen ergibt daher eine linear polarisierte Welle, deren Polarisationsebene sich längs der Fortpflanzungsrichtung \mathbf{z} um einen Winkel ϑ dreht, der für gegebenes z aus dem Amplitudenverhältnis der Gesamtwellen resultiert und dessen Vorzeichen von der Differenz der Geschwindigkeiten v_L und v_R abhängt:

$$\begin{aligned} \frac{E_y^{\text{ges}}}{E_x^{\text{ges}}} &= \frac{E_y^L(z, t) + E_y^R(z, t)}{E_x^L(z, t) + E_x^R(z, t)} = \frac{-\sin [\omega(t - z/v_L)] + \sin [\omega(t - z/v_R)]}{\cos [\omega(t - z/v_L)] + \cos [\omega(t - z/v_R)]} = \\ &= \tan \left[\frac{\omega z}{2} \left(\frac{1}{v_L} - \frac{1}{v_R} \right) \right] =: \tan \vartheta. \end{aligned} \quad (3.13)$$

3 Theorien der optischen Aktivität

Da zum einen die Brechzahl über $n = c/v$ definiert ist, zum anderen wegen der Gln. (3.11)

$v_L^{-1} - v_R^{-1} = 2\omega f/c^2$ gilt, folgt mit $\lambda = 2\pi c/\omega$ für den Drehwinkel:

$$\vartheta = \frac{\pi z}{\lambda} (n_L - n_R) = 4\pi^2 \frac{f}{\lambda^2} z. \quad (3.14)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (3.14) ist der bereits von FRESNEL abgeleitete Ausdruck für die zirkulare Doppelbrechung (vgl. Gl. (2.3)), der zweite Term beschreibt nach Einsetzen von Gl. (3.8) die Rotationsdispersion pro Länge (setze $z = 1$)

$$\vartheta = 4\pi^2 \sum_j \frac{f'_j c_j}{k_j (\lambda^2 - \lambda_j^2)} \quad (3.15)$$

für Wellenlängen λ außerhalb der Absorptionsbanden der optisch aktiven Substanz. Gilt sogar $\lambda \gg \lambda_j$, ergibt sich aus Gl. (3.15) bei gänzlicher Vernachlässigung der λ_j das BIOT'sche Dispersionsgesetz (mit $B = 4\pi^2 \sum_j f'_j c_j / k_j$)

$$\vartheta = \frac{B}{\lambda^2} \quad (3.16)$$

bzw. bei Entwicklung nach Potenzen von λ^{-2} die BOLTZMANN-Formel

$$\vartheta = \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6} + \dots, \quad (3.17)$$

vgl. Gln. (2.1) und (3.1).

Die DRUDE-Formel (3.15) ist bis heute in jedem Lehrbuch über ORD-Spektroskopie zu finden. Sie ist seit ihrer Aufstellung in zahlreichen Experimenten verifiziert worden, darunter auch eine explizite Bestätigung der Modellierung durch K. F. LINDMAN, der die Rotationsdispersion von makroskopischen schraubenförmigen Metalldrahtresonatoren detailliert untersucht hat [Lin-1920/25].

Trotzdem stößt das Modell selber auf Kritik: W. KUHN moniert eine unzulässige Vereinfachung bei der Ableitung der Formel, ohne die das Molekül aus seiner Sicht optisch inaktiv bleiben sollte [Kuh-1933]; BORN hält die ganze Idee der erzwungenen helikalnen

Bahnen für zu konstruiert und durch nichts gerechtfertigt und schlägt daher eine eigene Theorie der optischen Aktivität vor, für die keinerlei ad-hoc-Annahmen benötigt werden.

3.2.2 Klassische Theorie der gekoppelten Oszillatoren

BORNS Theorie aus den Jahren 1915/18⁹ gelingt es erstmals, die *makroskopischen* Kenngrößen optischer Phänomene – wie Brechung, Doppelbrechung, Dispersion, Rotationspolarisation und -dispersion, Zirkulardichroismus – auf *mikroskopische* Eigenschaften und Größen zurückzuführen.¹⁰ Ihr allgemeingültiger Charakter erlaubt die richtige qualitative Vorhersage grundsätzlicher optischer Gesetzmäßigkeiten in vielen Fällen (z. B. für isotrope Substanzen, Flüssigkristalle oder künstlich erzeugte Anisotropie beim KERR-Effekt), macht sie aber gleichzeitig unübersichtlich und aufgrund des Auftretens zahlreicher abstrakter Parameter quantitativ schwer überprüfbar. Nicht zuletzt dient ihr theoretischer Ansatz als Grundlage für die meisten Quantentheorien der optischen Aktivität. Wegen ihrer herausragenden Bedeutung möchte ich die BORNSche Theorie in diesem Abschnitt genauer erläutern und ihre Ergebnisse darstellen, auf die im späteren Teil dieser Arbeit zurückgegriffen wird.

Die Grundidee sei vornweg erläutert: BORN betrachtet eine Substanz bestehend aus gleichartigen Molekülen, die jeweils durch ein System geladener Teilchen repräsentiert werden, das mit einer Lichtwelle wechselwirkt und wofür verallgemeinerte, gegenüber der herkömmlichen Dispersionstheorie in zweifacher Hinsicht modifizierte Schwingungsgleichungen gelten:

- Die Ladungsträger sind mechanisch miteinander gekoppelt, d. h. Verschiebung eines Teilchen in eine bestimmte Richtung bewirkt im Allgemeinen sowohl eine Ver-

⁹ BORN überarbeitete seinen ersten Entwurf von 1915 drei Jahre später, weitere Ergänzungen erfuhr die Theorie durch LANDÉ, GANS und nochmal BORN [Lan-1918, Gan-1926, Bor-1935].

¹⁰ Hierin unterscheidet sie sich von den Molekulartheorien, in die gemessene Polarisierbarkeiten der einzelnen Atomgruppen eingehen.

3 Theorien der optischen Aktivität

schiebung dieses Teilchens in eine andere Richtung als auch eine Verrückung der übrigen Teilchen.

- Das Verhältnis zwischen Abstand der Teilchen und Wellenlänge wird in erster Ordnung berücksichtigt, d. h. Phasenunterschiede der erzeugten Teilwellen gehen in die Rechnung ein.

Die Moleküle sind in der Substanz im gasförmigen oder flüssigen Zustand im Allgemeinen anisotrop verteilt, wobei höchstens eine Vorzugsrichtung, aber eine beliebige Verteilung bezüglich dieser Richtung angenommen wird. Mittelt man gemäß dieser Verteilung die aus den Dispersionsgleichungen bestimmten elektrischen Dipolmomente über alle möglichen Lagen, erhält man nach Multiplikation mit der Teilchenzahldichte die Polarisation als Funktion der wirkenden Feldstärke, mit Hilfe derer schließlich über die MAXWELL'schen Gleichungen die gesuchten optischen Parameter berechnet werden können.

Ableitung und Lösung der Dispersionsgleichungen

Für ein elektrisch neutrales Molekülsystem von s schwingungsfähigen Ladungsträgern der Massen m_k und der Ladung q_k ($k = 1, \dots, s$; $\sum_{k=1}^s q_k = 0$), die einem durch den Molekülverband gegebenen Potentialkraftfeld ausgesetzt sind (Reibungskräfte seien vernachlässigt), lauten die Bewegungsgleichungen

$$m_k \ddot{\mathbf{u}}_k + \sum_{k'=1}^s \bar{\mathbf{K}}_{kk'} \mathbf{u}_{k'} = \mathbf{F}_k. \quad (3.18)$$

Die in den Gln. (3.18) auftretenden Größen haben folgende Bedeutung:

- $\mathbf{u}_k = (u_k^x, u_k^y, u_k^z)$ bezeichnet den Vektor der Auslenkungen des k -ten Teilchens aus der Gleichgewichtslage $\mathbf{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ bezüglich eines im Molekül festgelegten Koordinatenursprungs.

- Die Komponenten der Matrix $\bar{K}_{kk'}$,

$$\bar{K}_{kk'}^{ij} = q_k \frac{\partial^2 U}{\partial r_k^i \partial r_{k'}^j} \quad (i, j = x, y, z), \quad (3.19)$$

bilden die pro Teilchenpaar (k, k') neun „Federkonstanten“ des für genügend kleine Auslenkungen harmonischen Potentials $U(\mathbf{r})$, wobei $U(\mathbf{r}_k) = 0$ gewählt ist und der Gradient für die Ruhelagen verschwindet, $\nabla U|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_k} = 0$.

- $\mathbf{F}_k = (F_k^x, F_k^y, F_k^z)$ ist der Vektor der auf das k -te Teilchen angreifenden äußeren Kraft, der im Falle einer Lichtwelle mit der Frequenz ω durch das effektive elektrische Feld mit der Amplitude \mathbf{E}_k^* und der Brechzahl $n = |\mathbf{n}|$ gegeben ist:¹¹

$$\mathbf{F}_k(\mathbf{r}, t) = q_k \mathbf{E}_k^* \exp \left[-i \left(\omega t - \frac{\omega}{c} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_k \right) \right]. \quad (3.20)$$

Die Welle läuft dabei mit der Geschwindigkeit c/n in Richtung von \mathbf{n} (c : Vakuumlichtgeschwindigkeit).

Da thermische Einflüsse in der durch ω bestimmten Zeitskala als konstant angesehen werden können, erhält man stationäre Lösungen der Differentialgleichung (3.18) der Form

$$\mathbf{u}_k = \frac{\mathbf{w}_k}{\sqrt{m_k}} \exp \left[-i \left(\omega t - \frac{\omega}{c} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_k \right) \right], \quad (3.21)$$

die nach Einsetzen in Gl. (3.18) zu Bestimmungsgleichungen für die Amplituden \mathbf{w}_k führen (mit $K_{kk'} := \bar{K}_{kk'} / \sqrt{m_k m_{k'}}$)

$$\omega^2 \mathbf{w}_k - \sum_{k'=1}^s K_{kk'} \mathbf{w}_{k'} \exp \left[i \frac{\omega}{c} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r}_{k'} - \mathbf{r}_k) \right] = -\frac{q_k}{\sqrt{m_k}} \mathbf{E}_k^*. \quad (3.22)$$

Die Gleichungen (3.22) stellen verallgemeinerte Dispersionsgleichungen dar, in denen sich die geforderte Berücksichtigung von Kopplung und Phasenbeziehung der Teilchen

¹¹ Die effektive, auf das Teilchen wirkende Feldstärke \mathbf{E}^* ist von der reinen Lichtwellenfeldstärke \mathbf{E} zu unterscheiden, vgl. hierzu Seite 31.

3 Theorien der optischen Aktivität

niederschlägt. Um sie zu lösen, beschränkt sich BORN auf eine Entwicklung der vollständigen Lösungsfunktion bis in lineare Ordnung, $\mathbf{w}_k = \mathbf{w}_k^0 + \mathbf{w}_k^1$, deren Teillösungen \mathbf{w}_k^0 und \mathbf{w}_k^1 in einem zweistufigen Näherungsverfahren bestimmt werden können:

- **Lösung 0. Ordnung:**

$$\mathbf{w}_k^0 = \sum_{j=1}^{3s} \frac{Q_j^0}{\omega_j^2 - \omega^2} \mathbf{g}_{kj}, \quad (3.23)$$

worin \mathbf{g}_{kj} die $3s^2$ orthonormierten Eigenfunktionen der homogenen Gleichungen

$$\omega^2 \mathbf{w}_k^{0,\text{hom}} - \sum_{k'=1}^s K_{kk'} \mathbf{w}_{k'}^{0,\text{hom}} = 0, \quad (3.24)$$

$$\sum_{k=1}^s \mathbf{g}_{kj} \mathbf{g}_{kj'} = \delta_{jj'}, \quad (3.25)$$

mit den zugehörigen $3s$ Eigenfrequenzen ω_j sind und

$$Q_j^0 = \left[\sum_{k=1}^s \frac{q_k}{\sqrt{m_k}} \mathbf{g}_{kj} \right] \cdot \mathbf{E}^* =: \mathbf{p}_j^{\text{hom}} \cdot \mathbf{E}^* \quad (3.26)$$

gleich dem Produkt der Feldstärke \mathbf{E}^* mit der Größe $\mathbf{p}_j^{\text{hom}}$ ist, die dem molekularen elektrischen Dipolmoment der freien Schwingung mit der Frequenz ω_j entspricht.

- **Lösung 1. Ordnung:**

$$\mathbf{w}_k^1 = \sum_{j=1}^{3s} \frac{Q_j^1}{\omega_j^2 - \omega^2} \mathbf{g}_{kj}, \quad (3.27)$$

$$\text{mit } Q_j^1 = -i \frac{\omega}{c} \sum_{k,k'=1}^s \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r}_{k'} - \mathbf{r}_k) \sum_{j'=1}^{3s} \frac{Q_j^0}{\omega_{j'}^2 - \omega^2} \mathbf{g}_{kj} K_{kk'} \mathbf{g}_{k'j'}. \quad (3.28)$$

Mit den Amplituden \mathbf{w}_k ist aber auch das elektrische Moment \mathbf{p} unter Einwirkung der Lichtwelle bestimmt, für das man nach Einführung des Vektors

$$\mathbf{R}_{jj'} = \sum_{k=1}^s \mathbf{r}_k (\mathbf{g}_{kj} \cdot \mathbf{g}_{kj'}) \quad (3.29)$$

und einigen Umformungen als Ergebnis eine komplizierte Funktion der Lichtfrequenz, Eigenfrequenzen und -funktionen sowie der Ortsvektoren und des effektiven Feldes erhält:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{p} &= \mathbf{p}^0 + \mathbf{p}^1 = \\
 &= \sum_{k=1}^s \frac{q_k}{\sqrt{m_k}} (\mathbf{w}_k^0 + \mathbf{w}_k^1) = \sum_{k=1}^s \frac{q_k}{\sqrt{m_k}} \sum_{j=1}^{3s} \frac{Q_j^0 + Q_j^1}{\omega_j^2 - \omega^2} \mathbf{g}_{kj} = \\
 &= \sum_{j=1}^{3s} \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \cdot \left\{ \mathbf{p}_j^{\text{hom}} (\mathbf{p}_j^{\text{hom}} \cdot \mathbf{E}^*) + \frac{i\omega}{c} \sum_{j'=1}^{3s} [\mathbf{E}^* \times (\mathbf{p}_j^{\text{hom}} \times \mathbf{p}_{j'}^{\text{hom}})] (\mathbf{n} \cdot \mathbf{R}_{jj'}) \right\}. \tag{3.30}
 \end{aligned}$$

Mittlere elektrische Polarisierung und Definition der *optischen Parameter*

Die Gesamtpolarisation des Molekülgemisches berechnet sich aus dem Produkt der Zahl N der Moleküle pro Volumen mit dem über die räumliche Verteilung der Molekülachsen gemittelten Dipolmoment \mathbf{p} ,

$$\mathbf{P} = N \bar{\mathbf{p}}. \tag{3.31}$$

Die hierbei vorausgesetzte einachsige Anisotropie ist durch eine allgemeine, vom thermodynamischen Zustand der Substanz abhängige Verteilungsfunktion $V(\theta)$ gekennzeichnet, die die Wahrscheinlichkeit $V(\theta) \sin \theta d\theta$ dafür angibt, dass die mit \mathbf{a} bezeichnete Molekülhauptachse einen Winkel zwischen θ und $\theta + d\theta$ mit der gegebenen räumlichen Vorzugsrichtung (o. B. d. A. $\parallel \mathbf{z}$) einschließt. Eine richtungsabhängige Größe $G(\theta)$ besitzt demnach den Mittelwert

$$\overline{G} = \int_0^\pi G(\theta) V(\theta) \sin \theta d\theta, \tag{3.32}$$

insbesondere muss gelten

$$\int_0^\pi V(\theta) \sin \theta d\theta = 1. \tag{3.33}$$

Wendet man das Mittelungsgesetz (3.32) auf die Dipolmomente in Gl. (3.30) an, lassen

3 Theorien der optischen Aktivität

sich alle auftretenden Mittelwerte durch die beiden Anisotropiefaktoren

$$f_1 = \frac{\overline{3\cos^2 \theta} - 1}{2} \quad \text{und} \quad f_2 = \overline{\cos \theta} \quad (3.34)$$

ausdrücken, die Werte zwischen 0 und 1 annehmen können und deren Extremwerte nach Gl. (3.32) die Grenzfälle der möglichen Verteilungstypen markieren:¹²

- isotrope Verteilung $\Rightarrow V(\theta) = \text{const.} = \frac{1}{2} \Rightarrow f_1 = f_2 = 0$;
- vollständige Ausrichtung in z -Richtung $\Rightarrow V(\theta) \sin \theta \hat{=} \delta(\theta) \Rightarrow f_1 = f_2 = 1$.

Die Polarisation (3.31) ergibt sich dann aus dem Produkt einer (selbstadjungierten) Parametermatrix A mit der effektiven Feldstärke E^* ,

$$P = A E^*, \quad (3.35)$$

$$A = \begin{pmatrix} h & ip'n_z & i(qn_x - pn_y) \\ -ip'n_z & h & i(pn_x + qn_y) \\ -i(qn_x - pn_y) & -i(pn_x + qn_y) & h' \end{pmatrix}, \quad (3.36)$$

in dem A die physikalische Bedeutung eines Polarisierbarkeitsstensors zukommt, in dessen Komponenten die fünf reellen Parameter h, h', p, p', q und bei den Nichtdiagonalelementen zusätzlich die Brechzahlen n_x, n_y, n_z eingehen. Die Parameter hängen selbst wiederum vom Anisotropiegrad und von charakteristischen Funktionen der Frequenz ab,

$$\begin{aligned} h &= \Phi - \frac{1}{2}f_1(\Phi' - \Phi), \\ h' &= \Phi + f_1(\Phi' - \Phi), \\ p &= \Psi - \frac{1}{2}f_1(\Psi' - \Psi), \quad (0 \leq f_1, f_2 \leq 1) \\ p' &= \Psi + f_1(\Psi' - \Psi), \\ q &= f_2 X, \end{aligned} \quad (3.37)$$

¹² Die z -Achse lässt sich immer so festlegen, dass $f_1, f_2 \geq 0$ gilt.

die formal übereinstimmen, aber verschiedene Koeffizienten aufweisen:

$$\begin{aligned}
 \Phi &= \frac{N}{3} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\varphi_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, & \varphi_j &= |\mathbf{p}_j^{\text{hom}}|^2, \\
 \Phi' &= N \sum_{j=1}^{3s} \frac{\varphi'_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, & \varphi'_j &= (\mathbf{p}_j^{\text{hom}} \cdot \mathbf{a})^2, \\
 \Psi &= \frac{N\omega}{3c} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\psi_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, & \psi_j &= \sum_{j'=1}^{3s} (\mathbf{p}_j^{\text{hom}} \times \mathbf{p}_{j'}^{\text{hom}}) \cdot \mathbf{R}_{jj'}, \\
 \Psi' &= N \frac{\omega}{c} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\psi'_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, & \psi'_j &= \sum_{j'=1}^{3s} ((\mathbf{p}_j^{\text{hom}} \times \mathbf{p}_{j'}^{\text{hom}}) \cdot \mathbf{a}) (\mathbf{R}_{jj'} \cdot \mathbf{a}), \\
 X &= \frac{N\omega}{3c} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\chi_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, & \chi_j &= \sum_{j'=1}^{3s} [(\mathbf{p}_j^{\text{hom}} \times \mathbf{p}_{j'}^{\text{hom}}) \times \mathbf{R}_{jj'}] \cdot \mathbf{a}.
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

Aus den Größen Φ, Φ', Ψ, Ψ' und X lassen sich aufgrund ihrer Struktur und Allgemeingültigkeit alle optischen Eigenschaften des Molekülsystems ableiten, weshalb sie als *optische Parameter* bezeichnet werden. Dabei legen Φ und Φ' , wie die folgende Betrachtung der Wechselwirkung mit Licht zeigen wird, die gewöhnlichen Brechungseigenschaften fest (*Parameter der Brechung*), während die optische Aktivität von Ψ, Ψ' und X abhängt (*Parameter der Aktivität*).

Wechselwirkung mit Licht und Rotationsdispersion

Im dichten Medium setzt sich das am Ort des schwingenden Teilchens wirksame elektrische Feld \mathbf{E}^* aus dem Feld der Lichtwelle \mathbf{E} und der durch die Umgebung bestimmten Polarisation \mathbf{P} zusammen (LORENTZ-Beziehung),

$$\mathbf{E}^* = \mathbf{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0} \mathbf{P}. \tag{3.39}$$

3 Theorien der optischen Aktivität

Weiterhin gelten die MAXWELL'schen Gleichungen

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.40)$$

für die elektrische Verschiebungsdichte $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, die magnetische Feldstärke \mathbf{H} und die magnetische Flussdichte $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$. Im Falle einer Lichtwelle mit einer zeitlichen und räumlichen Abhängigkeit proportional $\exp[-i(\omega t - \frac{\omega}{c} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r})]$ führt Elimination von \mathbf{D} und \mathbf{H} zu einem Ausdruck für \mathbf{P} ,

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} (n^2 - 1) - \epsilon_0 \mathbf{n} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}), \quad (3.41)$$

der sich bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems¹³ in der Form

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} n^2 \cos^2 \theta - 1 & 0 & -n^2 \sin \theta \cos \theta \\ 0 & n^2 - 1 & 0 \\ -n^2 \sin \theta \cos \theta & 0 & n^2 \sin^2 \theta - 1 \end{pmatrix} \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad \mathbf{n} = n \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (3.42)$$

schreiben lässt. Andrerseits gilt nach den Gln. (3.35) und (3.36)

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} h & ip'n \cos \theta & iq'n \sin \theta \\ -ip'n \cos \theta & h & ip'n \sin \theta \\ -iq'n \sin \theta & -ip'n \sin \theta & h' \end{pmatrix} \mathbf{E}^*. \quad (3.43)$$

Eliminiert man daher mit Hilfe der Gl. (3.39) \mathbf{E}^* und \mathbf{P} aus den Gln. (3.42) und (3.43), erhält man die gewünschte Bestimmungsgleichung für das elektrische Feld \mathbf{E} der Licht-

¹³ Die angenommene Rotationssymmetrie des Molekülsystems um die der Vorzugsachse parallelen z -Achse erlaubt eine Festlegung der Koordinatenachsen so, dass \mathbf{n} in der x - z -Ebene liegt.

welle,

$$\begin{pmatrix} \varepsilon - n^2 \cos^2 \theta & i\delta' n \cos \theta & n \sin \theta (n \cos \theta + i\eta) \\ -i\delta' n \cos \theta & \varepsilon - n^2 & i\delta n \sin \theta \\ n \sin \theta (n \cos \theta - i\eta) & -i\delta n \sin \theta & \varepsilon' - n^2 \sin^2 \theta \end{pmatrix} \varepsilon_0 \mathbf{E} = 0, \quad (3.44)$$

worin fünf neue, makroskopische optische Konstanten definiert sind, die mit den entsprechenden Komponenten des Polarisierbarkeitstensors \mathbf{A} , Gl. (3.36), in Beziehung stehen:¹⁴

- die *Dielektrizitäts- oder Permittivitätszahlen*

$$\varepsilon = \frac{3 + 2h/\varepsilon_0}{3 - h/\varepsilon_0} \quad \text{und} \quad \varepsilon' = \frac{3 + 2h'/\varepsilon_0}{3 - h'/\varepsilon_0}, \quad (3.45)$$

die verantwortlich für Brechung und Doppelbrechung des Lichts sind (CLAUSIUS-MOSSOTTI-Beziehung) und deren Wurzeln im Wesentlichen die ordentliche (n_o) bzw. außerordentliche (n_e) Brechzahl bilden;

- die *Elliptizität*

$$\delta = \frac{9/\varepsilon_0}{(3 - h/\varepsilon_0)(3 - h'/\varepsilon_0)} p, \quad (3.46)$$

die das Verhältnis der Teilamplituden elliptisch polarisierter Wellen bestimmt;

- die *zirkulare Doppelbrechung*

$$\delta' = \frac{9/\varepsilon_0}{(3 - h/\varepsilon_0)^2} p', \quad (3.47)$$

welche die Rotationsstärke der Substanz festlegt, und

¹⁴ Dazu werden bei der Lösung des Gleichungssystems (3.43) Terme quadratischer Ordnung in p , p' und q vernachlässigt. (Diese Parameter entspringen ja den Gliedern erster Ordnung der Näherungslösung von Gl. (3.22) und sind deshalb klein gegenüber h und h' .)

3 Theorien der optischen Aktivität

- ein Korrekturparameter

$$\eta = \frac{9/\varepsilon_0}{(3 - h/\varepsilon_0)(3 - h'/\varepsilon_0)} q, \quad (3.48)$$

der einen geringfügigen Beitrag zu n_e liefert.

Die Rückführung dieser bekannten optischen Konstanten auf die molekularen Größen der Gln. (3.37) und (3.38) erlaubt eine Fülle von grundlegenden Aussagen über Auftreten und Ausformung der optischen Phänomene einschließlich der Bestätigung der in Abschnitt 2.3 beschriebenen stereochemischen Befunde. Insbesondere ist die Kopplung der Teilchen in BORNS Theorie eine notwendige Voraussetzung für das Drehvermögen eines Mediums. Denn nimmt man beispielsweise an, dass das Teilchen k^* ungekoppelt ist und unabhängig von Umgebungseinflüssen etwa in x -Richtung schwingt, verschwinden in der Kopplungsmatrix (3.19) alle Komponenten bis auf $\bar{K}_{k^*k^*}^{xx}$, so dass es unter den Lösungen der Gl. (3.24) eine i -te Lösung $\mathbf{g}_{k^*i} = (g_{k^*i}^x, 0, 0)$, $g_{k^*i}^x = 1$, mit der Eigenfrequenz ω_i gibt, zu der die anderen $s - 1$ Teilchen ($k \neq k^*$) nichts beitragen, $\mathbf{g}_{ki} = 0$, während für die restlichen $3s - 1$ Lösungen mit $j \neq i$ das Teilchen k^* wegen der Orthogonalität keinen Beitrag zur x -Komponente liefert, $g_{k^*j}^x = 0$. Dann ist aber die Normierungsgleichung (3.25) für $i \neq j$ bereits gliedweise null, weshalb der Vektor \mathbf{R}_{ij} (Gl. (3.29)) verschwindet und damit die Beiträge ψ_i, ψ'_i und χ_i der i -ten Lösung zu den Parametern der Aktivität ebenfalls zu null werden (Gln. (3.38)).

Im Grenzfall völlig entkoppelter, isotrop gebundener Teilchen gleicher Masse und Ladung $m_k \equiv m$, $q_k \equiv q$ (z. B. bei Vernachlässigung der Kern- gegenüber der Elektronenbewegung) verschwinden Ψ, Ψ' und X vollständig und mit ihnen unabhängig von der Wahl der Anisotropiefaktoren die Parameter p, p' und q (Gln. (3.37)). Weil infolge der fehlenden Vorzugsrichtung außerdem $\Phi = \Phi'$ gilt, folgt $h = h' = \Phi$, d. h., der Polarisierbarkeits-tensor A wird auf die skalare molekulare Polarisierbarkeit $h / (N\varepsilon_0) =: \alpha$ reduziert. Für diese erhält man nach den Gln. (3.38), (3.26), (3.25) den aus der gewöhnlichen Disper-

sionstheorie bekannten Ausdruck¹⁵

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{\Phi}{\varepsilon_0 N} = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_{j=1}^s \frac{|\mathbf{p}_j^{\text{hom}}|^2}{\omega_j^2 - \omega^2} = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^s \frac{\left(\frac{q_k}{\sqrt{m_k}} \mathbf{g}_{kj} \right)^2}{\omega_j^2 - \omega^2} = \\
 &= \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \sum_{j=1}^s \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \underbrace{\sum_{k=1}^s \mathbf{g}_{kj}^2}_{=1} = \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \sum_{j=1}^s \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2}.
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

Die Rotationsdispersion ist bei Vorliegen einer isotropen Substanz, für die man die z -Achse frei wählen und deswegen $\theta = 0$ setzen kann, leicht zu berechnen: Das Gleichungssystem (3.44) vereinfacht sich zu

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon - n^2) E_x + i\delta' n E_y &= 0, \\
 -i\delta' n E_x + (\varepsilon - n^2) E_y &= 0, \\
 E_z &= 0,
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

dessen Lösungen wiederum¹⁶ zirkular polarisierte Wellen $E_x = \pm iE_y$ mit den zugehörigen (genäherten) Brechzahlen

$$n_{L/R} \equiv n_{\mp} = \sqrt{\varepsilon} \pm \frac{\delta'}{2} \tag{3.51}$$

sind, die sich aus der mittleren Brechzahl $\sqrt{\varepsilon}$ und der zirkularen Doppelbrechung $\delta' = n_L - n_R$ zusammensetzen. Damit ergibt sich wegen $f_1 = f_2 = 0$ (Isotropie) für die spezifische Drehung nach den Gln. (2.3), (3.47), (3.37) und (3.38) die Beziehung

$$\begin{aligned}
 \vartheta &= \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_R) = \frac{\omega}{2c} \delta' = \frac{\omega}{2c} \cdot \frac{9/\varepsilon_0}{(3 - h/\varepsilon_0)^2} p' = \\
 &= \frac{\omega}{2c} \cdot \frac{9/\varepsilon_0}{(3 - \Phi/\varepsilon_0)^2} \Psi,
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

¹⁵ Wegen der angenommenen Isotropie fällt der Faktor 1/3 bei Φ weg, die obere Summationsgrenze wird s .

¹⁶ Vgl. DRUDE-Theorie, Gln. (3.12).

3 Theorien der optischen Aktivität

$$\text{mit } \Psi = \frac{N\omega}{3c} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\psi_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, \quad \Phi = \frac{N}{3} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\varphi_j}{\omega_j^2 - \omega^2},$$

die im Falle kleiner Frequenzen $\omega^2 \ll \omega_j^2$ je nach Näherungsgrad in die bekannten Dispersionsformeln von DRUDE (3.15), BOLTZMANN (3.17) und BIOT (3.16) übergeht.

Im Hinblick auf die spätere Verwendung seien noch explizit die Dispersionsfunktionen für den Drehwinkel ϑ und die Brechzahl $n = \sqrt{\varepsilon}$ eines verdünnten Dielektrikums ($\varepsilon \approx 1$, etwa für ein Gas) bei Beschränkung auf eine einzige Absorptionsbande ω_0 angefügt. Die Frequenzabhängigkeit des Drehwinkels folgt sofort aus Gl. (3.52)¹⁷

$$\vartheta_0 = \frac{9}{2c^2} \cdot \frac{C_\psi \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) \left(3 - \frac{C_\varphi}{\omega_0^2 - \omega^2}\right)^2}, \quad (3.53)$$

$$\text{mit } C_\psi := \frac{N}{3\varepsilon_0} \psi_0, \quad C_\varphi := \frac{N}{3\varepsilon_0} \varphi_0.$$

Zur Ableitung von n_0 führt Gl. (3.49) einerseits zu

$$\alpha_0 = \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (3.54)$$

andererseits gilt nach Gl. (3.45)

$$h_0 = 3\varepsilon_0 \frac{\varepsilon^{(0)} - 1}{\varepsilon^{(0)} + 2} \approx \varepsilon_0 (\varepsilon^{(0)} - 1) \stackrel{!}{=} \varepsilon_0 N \alpha_0 \Rightarrow$$

$$(3.55)$$

$$n_0 = \sqrt{\varepsilon^{(0)}} = \sqrt{1 + N \alpha_0}$$

und mit Gl. (3.54) insgesamt

$$n_0 = \sqrt{1 + \frac{Nq^2}{m\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}}. \quad (3.56)$$

¹⁷ Sind die Eigenfrequenzen ω_j r -fach entartet, $\omega_{j_1} = \omega_{j_2} = \dots = \omega_{j_r} =: \omega_0$, ist ψ_0 die Summe der $\psi_{j_1}, \dots, \psi_{j_r}$; analog gilt $\varphi_0 = \sum_{l=1}^r \varphi_{j_l}$.

3.2.3 Quantenmechanische Einelektronentheorie

Der große theoretische Erfolg und Einfluss der BORN'schen Abhandlung führt in den Jahren nach ihrer Veröffentlichung zu einer Art „Alleinvertretungsanspruch“ des Konzepts der gekoppelten Oszillatoren als einzige zulässige Begründung der optischen Aktivität (siehe z. B. [Kuh-1933]). Um diesem Diktum entgegenzutreten, stellen CONDON, ALTAR und EYRING 1937 eine Arbeit vor, in der sie zunächst beweisen, dass bereits ein einzelnes Elektron, wenn es sich in einem dissymmetrischen Potential bewegt, die entsprechenden Effekte zeigt; anschließend untersuchen sie mögliche Realisierungen eines derartigen Potentials in Molekülen. Da CONDON sein Modell quantenmechanisch behandelt, möchte ich in diesem Abschnitt zugleich die quantentheoretischen Aspekte der optischen Aktivität darlegen.

ROSENFELD-Gleichungen

Die erstmals von dem BORN-Schüler L. ROSENFELD formulierte Quantentheorie der natürlichen optischen Aktivität aus dem Jahr 1928 nimmt den allgemeinen HAMILTON-Operator (ohne Spin) für ein geladenes Teilchen (Masse m , Ladung q , kanonischer Impuls \mathbf{p}) im elektromagnetischen Feld zum Ausgangspunkt, das durch das skalare Potential ϕ und das Vektorpotential \mathbf{A} gekennzeichnet ist,

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi. \quad (3.57)$$

Identifiziert man das Teilchen mit dem k -ten Elektron eines Moleküls, verwendet die COULOMB-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ und vernachlässigt für kleine Strahlungsintensitäten den \mathbf{A}^2 -Term, lässt sich der Molekülhamiltonian als Summe eines elektrostatischen Anteils H_0 und eines als zeitlich periodische Störung aufzufassenden Anteils H' schreiben, jeweils summiert über alle Elektronen ($q_k \equiv e$, $\mathbf{p}_k = -i\hbar\nabla_k$):

$$H_{\text{mol}} = H_0 + H' = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 + e\phi \right) + \left(i\frac{\hbar e}{m} \sum_k \mathbf{A}(\mathbf{r}_k) \cdot \nabla_k \right). \quad (3.58)$$

3 Theorien der optischen Aktivität

Das Problem wird also störungstheoretisch behandelt, wobei für die Ableitung der optischen Aktivität ganz analog zur klassischen Theorie BORNS die Berücksichtigung der Ortsabhängigkeit der Lichtwellenphasen entscheidend ist. Dies ist gewährleistet, wenn man $\mathbf{A}(\mathbf{r}_k)$ um den Ursprung bis in lineare Ordnung von \mathbf{r}_k entwickelt,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_k) = \mathbf{A}(0) + (\mathbf{r}_k \cdot \nabla|_{\mathbf{r}_k=0}) \mathbf{A}(\mathbf{r}_k), \quad (3.59)$$

so dass man nach einigen Umformungen und bei Beschränkung auf isotrope Substanzen¹⁸ für H' den Ausdruck

$$H' = i \frac{\hbar e}{m} \sum_k \left[\mathbf{A}(0) \cdot \nabla_k + \frac{1}{2} (\nabla|_{\mathbf{r}_k=0} \times \mathbf{A}(0)) \cdot (\mathbf{r}_k \times \nabla_k) \right] \quad (3.60)$$

erhält. Für den vollständigen, durch die Gln. (3.58) und (3.60) bestimmten Hamiltonian H_{mol} muss im nächsten Schritt die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_{\text{mol}}\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (3.61)$$

gelöst werden. Hierzu interpretiert man die Wellenfunktion ψ als Superposition der stationären Lösungen $\psi_n^{(0)}$ zum HAMILTON-Operator H_0 (Energieeigenwert $E_n^{(0)}$ zur Eigenfunktion $|n\rangle$) mit zeitabhängigen Koeffizienten $c_n(t)$,

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_n c_n(t) \psi_n^{(0)}, \\ \psi_n^{(0)} &= |n\rangle \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t\right), \end{aligned} \quad (3.62)$$

und bekommt nach Einsetzen in Gl. (3.61) und kurzer Rechnung die für kleine Oszilla-

¹⁸ Ohne diese Einschränkung kommt in H' ein weiterer Term hinzu, der für isotrope Medien bei der notwendigen Mittelung über alle Molekülorientierungen verschwindet.

tionen gültigen genäherten Lösungen 1. Ordnung

$$\begin{aligned}\psi_n^{(1)} &= \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} c_m(t) \psi_m^{(0)}, \\ c_m(t) &= c_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar} \int dt' \left[\int dt' \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} \right].\end{aligned}\quad (3.63)$$

Mit Hilfe der Wellenfunktionen $\psi_n^{(1)}$ aus Gl. (3.63) ist man jetzt in der Lage, die eigentlich interessierenden physikalischen Größen – in unserem Fall die elektrischen und magnetischen Dipolmomente – in Form der zeitlichen Erwartungswerte im Zustand $|n\rangle$ der zugehörigen Observablen \mathbf{G} zu bestimmen,

$$\langle \mathbf{G} \rangle_{nn} = \int dt'' \psi_n^{(1)*} \mathbf{G} \psi_n^{(1)}, \quad (3.64)$$

die von der Störung H' abhängen und eine räumliche Orientierung bezüglich der Feldvektoren der Lichtwelle besitzen. Ihre vollständige Berechnung ist sehr aufwändig, weshalb ich nur auf die wesentlichen Zwischenergebnisse hinweisen möchte:

- a) Der Zeitmittelwert $\langle \mathbf{G} \rangle_{nn}$ hängt zunächst vom stationären Erwartungswert $\langle n|\mathbf{G}|n \rangle$ und den Übergangsmatrixelementen $\langle m|\mathbf{G}|n \rangle$ ab.
- b) Für eine beliebige sinusförmige zeitliche Periodizität von H' ist $\langle \mathbf{G} \rangle_{nn}$ zudem eine Funktion der Matrixelemente $\langle m|H'|n \rangle$ und $\langle m|\partial H'/\partial t|n \rangle$ sowie der Übergangsfrequenzen $\omega_{nm} = (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar$, $m \neq n$.
- c) Wählt man speziell H' aus Gl. (3.60) mit $\mathbf{A}(0) \sim \cos(\omega t)$, lassen sich die in b) genannten Übergangssamplituden ihrerseits schreiben als Matrixelemente $\langle m|\mathbf{p}|n \rangle$ bzw. $\langle m|\mathbf{m}|n \rangle$ des elektrischen bzw. magnetischen Dipolmoments, die durch $\mathbf{p} = e \sum_k \mathbf{r}_k$ und $\mathbf{m} = \frac{e}{2m} \sum_k \mathbf{r}_k \times \mathbf{p}_k$ definiert sind.
- d) Räumliche Mittelung über alle Orientierungen liefert einen zusätzlichen Faktor $1/3$, außerdem verschwindet $\langle n|\mathbf{G}|n \rangle$ (Abwesenheit von Permanentmomenten vorausgesetzt).

3 Theorien der optischen Aktivität

Die elektrischen und magnetischen Felder hängen über die Beziehungen

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, & \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} &= -\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} \stackrel{\text{c)}{=} \omega^2 \mathbf{A}, \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A}, & \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= \nabla \times \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.65)$$

mit dem Vektorpotential \mathbf{A} zusammen, so dass insgesamt für den räumlich gemittelten Erwartungswert von \mathbf{G} im Zustand $|n\rangle$ folgt (\Re : Realteil, \Im : Imaginärteil):

$$\begin{aligned} \overline{\langle \mathbf{G} \rangle}_{nn} &= \frac{2}{3\hbar} \sum_{m \neq n} \frac{1}{\omega_{nm}^2 - \omega^2} \cdot \\ &\cdot \left[\omega_{nm} \Re(\langle n|\mathbf{G}|m\rangle \langle m|\mathbf{p}|n\rangle) \mathbf{E} - \Im(\langle n|\mathbf{G}|m\rangle \langle m|\mathbf{p}|n\rangle) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right. \\ &\left. + \omega_{nm} \Re(\langle n|\mathbf{G}|m\rangle \langle m|\mathbf{m}|n\rangle) \mathbf{B} - \Im(\langle n|\mathbf{G}|m\rangle \langle m|\mathbf{m}|n\rangle) \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right]. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Damit ergeben sich für die Fälle $\mathbf{G} = \mathbf{p}$ und $\mathbf{G} = \mathbf{m}$ die so genannten ROSENFELD-Gleichungen

$$\begin{aligned} \overline{\langle \mathbf{p} \rangle}_{nn} &= \alpha_n \varepsilon_0 \mathbf{E} - \gamma_n \varepsilon_0 \mathbf{B} + \varepsilon_0 \beta_n \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \overline{\langle \mathbf{m} \rangle}_{nn} &= \kappa_n \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} + \gamma_n \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \beta_n \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \end{aligned} \quad (3.67)$$

in denen die (induzierten) mittleren elektrischen und magnetischen Momente über vier Koeffizienten mit \mathbf{E} und \mathbf{B} verknüpft sind, nämlich über die elektrische (α_n) und magnetische (κ_n) Polarisierbarkeit und den Parameter β_n der optischen Aktivität; γ_n bewirkt lediglich eine Korrektur höherer Ordnung und darf vernachlässigt werden:

$$\begin{aligned}
 \alpha_n &= \frac{2}{3h\varepsilon_0} \sum_{m \neq n} \frac{\nu_{nm}}{\nu_{nm}^2 - \nu^2} \cdot |\langle n|\mathbf{p}|m\rangle|^2, \\
 \kappa_n &= \frac{2\mu_0}{3h} \sum_{m \neq n} \frac{\nu_{nm}}{\nu_{nm}^2 - \nu^2} \cdot |\langle n|\mathbf{m}|m\rangle|^2, \\
 \gamma_n &= \frac{2}{3h\varepsilon_0 c} \sum_{m \neq n} \frac{\nu_{nm}}{\nu_{nm}^2 - \nu^2} \cdot \Re(\langle n|\mathbf{p}|m\rangle\langle m|\mathbf{m}|n\rangle), \\
 \beta_n &= \frac{1}{3\pi h\varepsilon_0} \sum_{m \neq n} \frac{1}{\nu_{nm}^2 - \nu^2} \cdot \Im(\langle n|\mathbf{p}|m\rangle\langle m|\mathbf{m}|n\rangle).
 \end{aligned} \tag{3.68}$$

Polarisation und Magnetisierung stellen sich demnach in der quantenmechanischen Behandlung als Funktionen der elektrischen und magnetischen Dipolübergänge der molekularen Quantenzustände mit der aus der klassischen Rechnung bekannten Frequenzabhängigkeit dar.¹⁹ Die zwei wichtigen Größen

$$f_{nm} := \frac{8\pi^2 m}{3e^2 h} \nu_{nm} |\langle n|\mathbf{p}|m\rangle|^2 \quad \rightarrow \quad \alpha_n = \frac{e^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m} \sum_{m \neq n} \frac{f_{nm}}{\nu_{nm}^2 - \nu^2} \tag{3.69}$$

und

$$R_{nm} := \Im(\langle n|\mathbf{p}|m\rangle\langle m|\mathbf{m}|n\rangle) \quad \rightarrow \quad \beta_n = \frac{1}{3\pi h\varepsilon_0} \sum_{m \neq n} \frac{R_{nm}}{\nu_{nm}^2 - \nu^2} \tag{3.70}$$

werden als *Oszillatorstärke* f_{nm} bzw. *Rotationsstärke* R_{nm} des Übergangs $|n\rangle$ nach $|m\rangle$ bezeichnet und erfüllen die KUHN-THOMAS-Summenregel $\sum_{m \neq n} f_{nm} = Z_e$ (= Gesamtzahl der Molekülelektronen) und die CONDON-Summenregel $\sum_{m \neq n} R_{nm} = 0$.

¹⁹ Die Ableitung in der gezeigten Form gilt nur für Frequenzen $|\nu_{nm} - \nu| \gg 0$. In der Nähe der Absorptionsbanden, $\nu_{nm} \simeq \nu$, verschmieren die scharfen Energien der Anregungszustände zu (für kleine Übergangsamplituden) quasistationären Zuständen endlicher Lebensdauer, die spontane Emission zeigen können. Dies lässt sich formal durch den Übergang zu komplexwertigen Energien in Gl. (3.62) berücksichtigen, was in der klassischen Behandlung der Hinzunahme eines Reibungsterms entspricht.

3 Theorien der optischen Aktivität

Aus den ROSENFELD-Gleichungen ergibt sich nach Einsetzen in die MAXWELL'schen Gleichungen analog der klassischen Ableitung die spezifische Drehung

$$\vartheta \sim N\nu^2 \sum_{m \neq n} \frac{R_{nm}}{\nu_{nm}^2 - \nu^2}. \quad (3.71)$$

Der Vergleich mit der dort erhaltenen Beziehung Gl. (3.52) zeigt, dass die Rotationsstärke R_{nm} mit dem BORN'schen Koeffizienten ψ_j des Aktivitätsparameters Ψ korrespondiert und (da außerhalb der Absorptionsbande $\Phi \approx \text{const.}$) für die zirkulare Doppelbrechung $\delta' \sim \nu \cdot \beta_n$ gilt.²⁰

Die Aufgabe besteht nun darin, Molekülmodelle zu finden, für die R_{nm} (im Allgemeinen beschränkt man sich auf R_{0m} entsprechend der wichtigen Übergänge aus dem Grundzustand) nicht für alle n, m verschwindet. Noch ohne jegliche Rechnung ist dabei aus der Struktur von R_{nm} , Gl. (3.70), ersichtlich, dass ein solches Modell keine Spiegel-, Drehspiegel- oder Inversionssymmetrie aufweisen darf, also chiral sein muss: Da \mathbf{p} ein polarer, \mathbf{m} als Vektorprodukt dagegen ein axialer Vektor ist, transformiert das Produkt $\mathbf{p} \cdot \mathbf{m}$ unter einer derartigen Symmetrieroberung nach $-\mathbf{p} \cdot \mathbf{m}$ (d. h. es verhält sich wie ein Pseudoskalar) und muss deshalb bei Vorliegen einer der genannten Symmetrien verschwinden.²¹

Chirales Potential nach CONDON

Eine einfache Möglichkeit, dieser Forderung gerecht zu werden, besteht in der Hinzunahme eines dissymmetrischen Terms V_{chir} zum bekannten harmonischen Bindungspotential V_{harm} ,

$$V = V_{\text{harm}} + V_{\text{chir}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 c_i x_i^2 + A x_1 x_2 x_3, \quad c_i \in \mathbb{R}, \quad (3.72)$$

²⁰ Aus $\sum_{m \neq n} R_{nm} = 0$ folgt nach Gl. (3.71) sofort $\vartheta = 0$ für $\nu = 0$ und $\nu \rightarrow \infty$.

²¹ Ohne Erläuterung sei angemerkt, dass im Unterschied zum Pseudoskalar $\mathbf{p} \cdot \mathbf{m}$, der die *natürliche* optische Aktivität bestimmt, die relevante Kenngröße der *magnetischen* optischen Aktivität (FARADAY-Effekt) ein axialer Vektor ist; beide besitzen darüber hinaus verschiedene Symmetrie bezüglich Zeittransformationen (siehe hierzu [Bar-1991]).

wodurch die hohe Symmetrie von V_{harm} auf eine bloße Drehsymmetrie mit zweizähligen Drehachsen (so genannte D_2 -Symmetrie) reduziert wird. Die Bedeutung des Koeffizienten A in dem zunächst rein formal eingeführten Zusatzpotential V_{chir} wird anschaulich klar, wenn man die Äquipotentialflächen $V = \text{const}$ und deren Schnitte senkrecht zur x_k -Achse durch einen beliebigen festgehaltenen Punkt $x_k = \text{const} =: X_k$ betrachtet ($i, j, k \in \{1, 2, 3\}$ und paarweise verschieden),

$$\frac{1}{2}c_i x_i^2 + \frac{1}{2}c_j x_j^2 + AX_k x_i x_j = V - \frac{1}{2}c_k X_k^2 = \text{const}_k. \quad (3.73)$$

Der gemischte Term auf der linken Seite von Gl. (3.73) lässt sich wegtransformieren, indem man auf das um die x_k -Achse gedrehte Koordinatensystem

$$\begin{pmatrix} x'_i \\ x'_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_k & \sin \delta_k \\ -\sin \delta_k & \cos \delta_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ x_j \end{pmatrix} \quad (3.74)$$

mit den entsprechend modifizierten Kopplungskonstanten

$$c'_{i/j} := c_{i/j} \cos^2 \delta_k + c_{j/i} \sin^2 \delta_k \pm A X_k \sin(2\delta_k) \quad (3.75)$$

übergeht und den Drehwinkel δ_k durch die Bedingung

$$\tan(2\delta_k) = \frac{2AX_k}{c_i - c_j} \quad (3.76)$$

festlegt. Die Schnittgleichung (3.73) lautet dann im gestrichenen System

$$\frac{1}{2}c'_i x'^2_i + \frac{1}{2}c'_j x'^2_j = \text{const}_k \quad (3.77)$$

und beschreibt Ellipsen, deren Achsen gegenüber den Koordinatenachsen x_i und x_j um den Winkel $\delta_k = \delta(X_k)$ verdreht sind. Der Parameter A steuert nach Gl. (3.76) für $c_i \neq c_j$ den Grad und die Richtung dieser Verdrillung der Äquipotentialflächen und führt somit

3 Theorien der optischen Aktivität

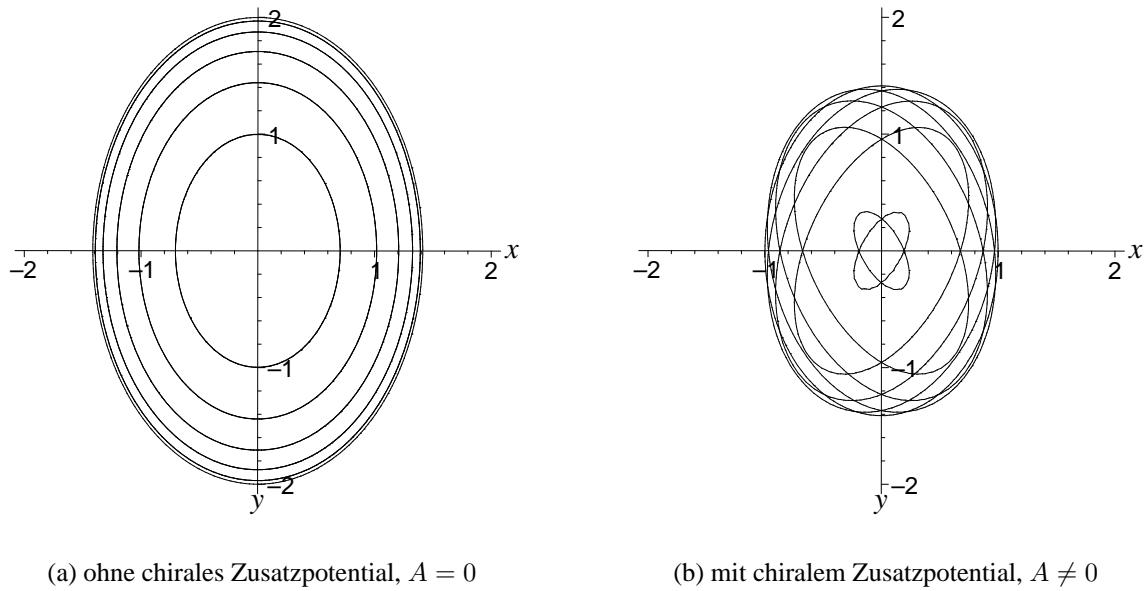


Abb. 3.2: Schnitte längs der z -Achse durch eine Äquipotentialfläche $V = \text{const}$ des CONDON-Potentials (3.72) für $x_1 \equiv x, x_2 \equiv y, x_3 \equiv z$ und mehreren Werten von $X_3 \equiv Z$.

den *topologischen*, „chiralitätsstiftenden“ Charakter von V_{chir} unmittelbar vor Augen (siehe Abb. 3.2).²²

Seine *physikalische* Begründung erschließt sich durch die Analyse der Potentialverhältnisse in einem konkreten chiralen Molekül, etwa der Einfachbindung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Umfeld der benachbarten Molekülgruppen: Kann man bei Abwesenheit der Nachbarwechselwirkung das Potential noch genähert rotationssymmetrisch um die Bindungsachse (= x_k -Achse mit $c_i = c_j$) auffassen, bewirkt die Berücksichtigung der COULOMB-Kräfte der Ligandenladungen zwar in 0. und 1. Ordnung lediglich eine Verschiebung der Energieskala bzw. der Gleichgewichtslagen; sie führt dagegen in 2. Ordnung zu einer Aufhebung der Rotationssymmetrie ($c_i \neq c_j$) und in 3. Ordnung zum charakteristischen $x_i x_j x_k$ -Term in V , Gl. (3.72).

²² Im Fall $c_i = c_j$ gilt nach Gl. (3.76) unabhängig von X_k $|\delta_k| = \pi/4$, so dass die Dissymmetrie des vollen Potentials V aufgehoben wird.

Optische Aktivität

Es bleibt zu zeigen, dass ein Elektron sich im CONDON-Potential tatsächlich optisch aktiv verhält. Dazu interpretiert man V_{chir} als Störung und betrachtet die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E\psi \quad (3.78)$$

zunächst für den Fall $V = V_{\text{harm}}$ des rein harmonischen Potentials. Gl. (3.78) ist wegen der Additivität von V_{harm} separabel und wird daher durch einen Produktansatz mit den bekannten eindimensionalen Wellenfunktionen $|n_i\rangle$ des harmonischen Oszillators gelöst:

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}^0 \equiv |n_1 n_2 n_3\rangle_0 = |n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle, \quad (3.79)$$

mit

$$\langle \xi_i | n_i \rangle \equiv \varphi_{n_i}(\xi_i) = \frac{\mathcal{H}_{n_i}(\xi_i)}{\sqrt{2^{n_i} n_i!} \sqrt{\pi}} \exp(-\xi_i^2/2), \quad i = 1, 2, 3; \quad (3.80)$$

die HERMITE-Polynome n_i -ter Ordnung sind dabei durch

$$\mathcal{H}_{n_i}(\xi_i) = \frac{1}{2^{n_i} n_i!} \exp(\xi_i^2/2) \frac{d^{n_i}}{d\xi_i^{n_i}} \exp(-\xi_i^2/2) \quad (3.81)$$

definiert, worin die $\xi_i := x_i/a_i$ mit der Einheitslänge $a_i = \sqrt{\hbar/m\nu_i}/2\pi$ skalieren und $\nu_i = \sqrt{c_i/m}/2\pi$ die Oszillatoreigenfrequenzen bedeuten.

Die Energieeigenwerte 0. Ordnung ergeben sich aus der Summe der Einzelenergien

$$E_{n_1 n_2 n_3}^0 = \sum_{i=1}^3 h\nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.82)$$

und werden zusammen mit ihren Eigenzuständen $|n_1 n_2 n_3\rangle_0$ in Störungstheorie 1. Ordnung folgendermaßen verbessert (mit der Abkürzung $(n) := n_1 n_2 n_3$):²³

²³ Obwohl wegen der geforderten Dissymmetrie die c_i und damit die ν_i paarweise verschieden sind, könnten die Energien (3.82) entartet sein; davon sei hier abgesehen.

3 Theorien der optischen Aktivität

$$E_{(n)}^1 = E_{(n)}^0 + {}_0\langle(n)|V_{\text{chir}}|(n)\rangle_0, \quad (3.83)$$

$$|(n)\rangle_1 = |(n)\rangle_0 + \sum_{(n) \neq (n')} \frac{{}_0\langle(n')|V_{\text{chir}}|(n)\rangle_0}{E_{(n)}^0 - E_{(n')}^0} |(n')\rangle_0.$$

Die Berechnung der in Gl. (3.83) auftretenden Matrixelemente wie auch der Rotationsstärke $R_{(n)(n')}$ (Gl. (3.70)) vereinfacht sich sehr wegen der für die Oszillatoreigenfunktionen gültigen Rekursionsformeln für die Orts- und Impulsoperatoren ξ_i und \mathbf{p}_i ²⁴

$$\begin{aligned} \xi_i |n_i\rangle &= \sqrt{\frac{n_i+1}{2}} |n_i+1\rangle + \sqrt{\frac{n_i}{2}} |n_i-1\rangle, \\ \frac{a_i}{i\hbar} |\mathbf{p}_i\rangle &= \sqrt{\frac{n_i+1}{2}} |n_i+1\rangle - \sqrt{\frac{n_i}{2}} |n_i-1\rangle. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Zum einen verschwinden nämlich aufgrund der Orthogonalität der $|n_i\rangle$ von den Störampituden bis auf

$${}_0\langle(n)|Ax_1x_2x_3|(n')\rangle_0 = \frac{A}{\sqrt{8}} \prod_{i=1}^3 a_i \sqrt{\max(n_i, n'_i)}, \quad n'_i = n_i \pm 1, \quad (3.85)$$

alle, darunter insbesondere auch die Energiekorrektur 1. Ordnung in Gl. (3.83); zum anderen läuft die Auswertung der $R_{(n)(n')}$ wegen $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$ und $\mathbf{m} = e/2m \cdot \mathbf{l} = e/2m \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ auf die Berechnung der Orts- und Bahndrehimpulsamplituden ${}_0\langle(n)|\xi_i|(n')\rangle_0$ und ${}_0\langle(n)|\xi_j \mathbf{p}_k - \xi_k \mathbf{p}_j|(n')\rangle_0$ (i, j, k zyklisch) hinaus, von denen gemäß den Formeln (3.84)

²⁴ Die Relationen (3.84) sind in der Darstellung der Operatoren in zweiter Quantisierung mit den Leiteroperatoren b und b^\dagger sofort evident: $\xi_i = \sqrt{1/2} (b_i^\dagger + b_i)$, $(a_i/i\hbar) \mathbf{p}_i = \sqrt{1/2} (b_i^\dagger - b_i)$.

nur folgende übrig bleiben:

$$\begin{aligned} {}_0\langle n_i n_j n_k | x_i | n'_i n'_j n'_k \rangle_0 &= \frac{a_i}{\sqrt{2}} \sqrt{\max(n_i, n'_i)} \delta_{n_j n'_j} \delta_{n_k n'_k}, \\ {}_0\langle n_i n_j n_k | l_i | n'_i n'_j n'_k \rangle_0 &= \frac{\hbar a_j a_k}{i} \left[\mp \frac{1}{a_j^2} \pm \frac{1}{a_k^2} \right] \sqrt{\max(n_j, n'_j) \max(n_k, n'_k)} \delta_{n_i n'_i}. \end{aligned} \quad (3.86)$$

Das wesentliche Merkmal der Beziehungen (3.86) ist der Umstand, dass in den ungestörten Zuständen für elektrische Übergänge die Änderung jeweils *einer* Quantenzahl, dagegen für magnetische Übergänge die gleichzeitige Änderung *zweier* Quantenzahlen erforderlich ist. Nichtverschwindende Störamplituden gibt es schließlich nach Gl. (3.85) bei Änderung aller *drei* Quantenzahlen. Daraus folgt zweierlei:

- Das Produkt beider Matrixelemente und damit die Rotationsstärke ist im rein harmonischen Fall stets null, wie es aus den eingangs erwähnten Symmetriegründen auch sein muss.
- Rotationsstärken $R_{(n)(n')} \neq 0$ existieren sehr wohl für Übergangsamplituden, die mit Zuständen 1. Ordnung gebildet werden. Denn diese besitzen neben dem zugehörigen Zustand 0. Ordnung nach Gl. (3.83) Linearkombinationen von Korrekturständen 1. Ordnung mit wegen Gl. (3.85) dreifach geänderten Quantenzahlen. Wirkt auf sie der Ortsoperator, erhöht oder erniedrigt er jeweils eine Quantenzahl um eins, woraus in einigen Fällen Zustände mit insgesamt gegenüber dem Zustand 0. Ordnung zweifach geänderten Quantenzahlen resultieren. Damit besitzt aber der betreffende Übergang $(n) \rightarrow (n')$ nach den Gln. (3.86) auch als Drehimpulsübergang 0. Ordnung eine nichtverschwindende Amplitude: p trägt in 1. Ordnung, m in 0. Ordnung zur optischen Aktivität bei. Entsprechend sind umgekehrt Übergänge mit elektrischen Beiträgen 0. Ordnung und magnetischen Beiträgen 1. Ordnung möglich.²⁵

²⁵ $R_{(n)(n')}$ ist in beiden Fällen von vergleichbarer Größenordnung, nicht aber die Oszillatormenge $f_{(n)(n')}$, (Gl. (3.69)), die allein durch den elektrischen Dipolübergang bestimmt ist.

3 Theorien der optischen Aktivität

$(n_1, n_2, n_3) \rightarrow$	Typ	Frequenz	Polarisation in
$(n_1 \pm 1, n_2, n_3)$	stark elektrisch	$ \pm \nu_1 $	x_1 -Richtung
	stark elektrisch	$ \pm \nu_2 $	x_2 -Richtung
	stark elektrisch	$ \pm \nu_3 $	x_3 -Richtung
$(n_1, n_2 \pm 1, n_3 \mp 1)$	stark magnetisch	$ \pm \nu_2 \mp \nu_3 $	x_1 -Richtung
	stark magnetisch	$ \pm \nu_1 \mp \nu_3 $	x_2 -Richtung
	stark magnetisch	$ \pm \nu_1 \mp \nu_2 $	x_3 -Richtung
$(n_1, n_2 \pm 1, n_3 \pm 1)$	schwach magnetisch	$ \pm \nu_2 \pm \nu_3 $	x_1 -Richtung
	schwach magnetisch	$ \pm \nu_1 \pm \nu_3 $	x_2 -Richtung
	schwach magnetisch	$ \pm \nu_1 \pm \nu_2 $	x_3 -Richtung

Tab. 3.3: Erlaubte optisch aktive elektromagnetische Übergänge $(n) \rightarrow (n')$ beim CONDON-Modell mit $R_{(n)(n')} \neq 0$. Für die Übergangsfrequenzen gelte o. B. d. A. $\nu_1 > \nu_2 > \nu_3$; die oberen Vorzeichen bezeichnen Absorptions-, die unteren Emissionsvorgänge (vgl. [Cal-1971]).

Die genaue Analyse der Gln. (3.86) ergibt maximal 18 erlaubte optisch aktive Absorptions- und Emissionsübergänge (6 elektrische, 12 magnetische), die in Tabelle 3.3 zusammengefasst sind.

In der Gesamtbilanz erweist sich das CONDON-Modell als ebenso leistungsfähig wie die von BORN und OSEEN initiierten reinen Kopplungstheorien und rehabilitiert somit den von dessen Vertretern als unzureichend kritisierten Einteilchenansatz. In beiden Beschreibungen spielt die intramolekulare Wechselwirkung der für sich genommen achiralen Molekülkonstituenten die entscheidende Rolle als Generator der optischen Aktivität, und in beiden Fällen wird dieser Einfluss störungstheoretisch berücksichtigt – dies aber in unterschiedlicher Weise: BORN betont die Wirkung der induzierten *elektrodynamischen* Felder, CONDON fasst die zusätzlichen Kräfte summarisch zu einem chiralen *elektrostatischen* Potential zusammen.

3.3 HUND'sches Paradoxon

Mit der Etablierung der erfolgreichen Erklärungsmodelle von BORN, ROSENFELD und CONDON scheint sich in der Folgezeit das Interesse an der physikalischen Erforschung der optischen Aktivität auf den Ausbau und die Verfeinerung dieser Theorien zu beschränken, während die prinzipiellen Aspekte als gelöst gelten (vgl. Tabelle 3.2, S. 19). Erst als man einige Jahre nach Entdeckung der chiralen, paritätsverletzenden schwachen Kernkraft einen kausalen Zusammenhang mit der Physik chiraler Moleküle vermutet, erinnert man sich an ein merkwürdiges Phänomen, das F. HUND bereits 1927 – also noch vor der Quantentheorie ROSENFELDS – zur Diskussion gestellt hat und das erneut die Frage nach dem Ursprung der Chiralität aufwirft.²⁶

In seiner knappsten Formulierung lautet das von HUND so bezeichnete *Paradoxon der optischen Isomere*: Warum existieren stabile chirale Moleküle? Der scheinbare Widerspruch liegt darin, dass die zeitlich stabilen Energieeigenzustände ψ_{\pm} chiraler Moleküle, bezogen auf ein der Symmetrie des Problems angepasstes Doppelmuldenpotential V , achiral sind. Hingegen sind die in den Potentialmulden lokalisierten, aus den Eigenzuständen präparierten händigen Superpositionen $\psi_{L/R}$ nicht stationär und können durch die Potentialbarriere hindurchtunneln, so dass ein Enantiomer fortwährend zwischen Links- und Rechtskonfiguration hin- und herschwingen müsste.

Betrachtet man nämlich das Doppelmuldensystem als Zweiniveausystem aus symmetrischem Grundzustand $|0+\rangle$ und erstem angeregten antisymmetrischen Zustand $|0-\rangle$ – dies ist für genügend hohe Potentialbarrieren wegen der dann im Vergleich zu den nächsthöheren Niveaus sehr kleinen Energieaufspaltung $\varepsilon := E_- - E_+$ zwischen $|0-\rangle$ und $|0+\rangle$ zulässig –²⁷ ist die Gesamtwellenfunktion eine Linearkombination dieser Energieeigen-

²⁶ Hier ist allein der physikalische, strukturelle Ursprung gemeint; parallel dazu möchte man aber auch – unter anderem angestoßen von der als Contergan-Skandal bekannt gewordenen pharmakologischen Katastrophe in der Bundesrepublik anfangs der sechziger Jahre – mehr über die biologische Herkunft und physiologische Wirksamkeit chiraler Moleküle erfahren (siehe hierzu [Kuf-1997, Jan-1991]).

²⁷ HUND schätzt ε ab, indem er die Potentialmulden harmonisch nähert, und erhält als Ergebnis einen exponentiellen Abfall mit der Barrierenhöhe V_0 : $\varepsilon \sim \sqrt{\hbar\omega_h V_0} \exp(-V_0/\hbar\omega_h)$ (ω_h : Oszillatorenigenfrequenz).

3 Theorien der optischen Aktivität

zustände mit zeitabhängigen Koeffizienten (vgl. Abb. 3.3),

$$|\psi(t)\rangle = a(t)|0+\rangle + b(t)|0-\rangle, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1, \quad (3.87)$$

und unterliegt (für zeitunabhängigen HAMILTON-Operator H) der unitären Zeitentwicklung

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)|\psi(0)\rangle. \quad (3.88)$$

Setzt man $a(0) = b(0) = 1/\sqrt{2}$, ergibt sich mit $\overline{E} := (E_+ + E_-)/2$

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} (|0+\rangle + |0-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-\frac{i}{\hbar}E_+ t} |0+\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}E_- t} |0-\rangle \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}\overline{E}t} \left(e^{+\frac{i}{2\hbar}\varepsilon t} |0+\rangle + e^{-\frac{i}{2\hbar}\varepsilon t} |0-\rangle \right). \end{aligned} \quad (3.89)$$

Soll das Molekül nach der Zeit $t + T$ wieder dieselbe Konfiguration besitzen, muss daher

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \left| \langle \psi(t+T) | \psi(t) \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}\overline{E}(-T)} \left(e^{+\frac{i}{2\hbar}\varepsilon(-T)} + e^{-\frac{i}{2\hbar}\varepsilon(-T)} \right) \right|^2 = \\ &= \frac{1}{4} \left| 2 \cos\left(\frac{\varepsilon T}{2\hbar}\right) \right|^2 = \cos^2\left(\frac{\varepsilon T}{2\hbar}\right) \end{aligned} \quad (3.90)$$

gelten, woraus für die Periodendauer T und die Tunnelfrequenz ω folgt:

$$\frac{\varepsilon T}{2\hbar} = \pi \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\hbar}{\varepsilon} \quad \text{bzw.} \quad \omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}; \quad (3.91)$$

diese theoretisch erwartete Tunnelschwingung widerspricht aber der experimentellen Beobachtung.

Quantentechnisch gesehen drückt sich in dem Paradoxon der Umstand aus, dass der zugrunde liegende Molekülhamiltonian mit dem Paritätsoperator vertauscht, weil sein kinetischer Anteil nur von den Impulsquadraten, sein COULOMB-Potential nur vom Abstands-

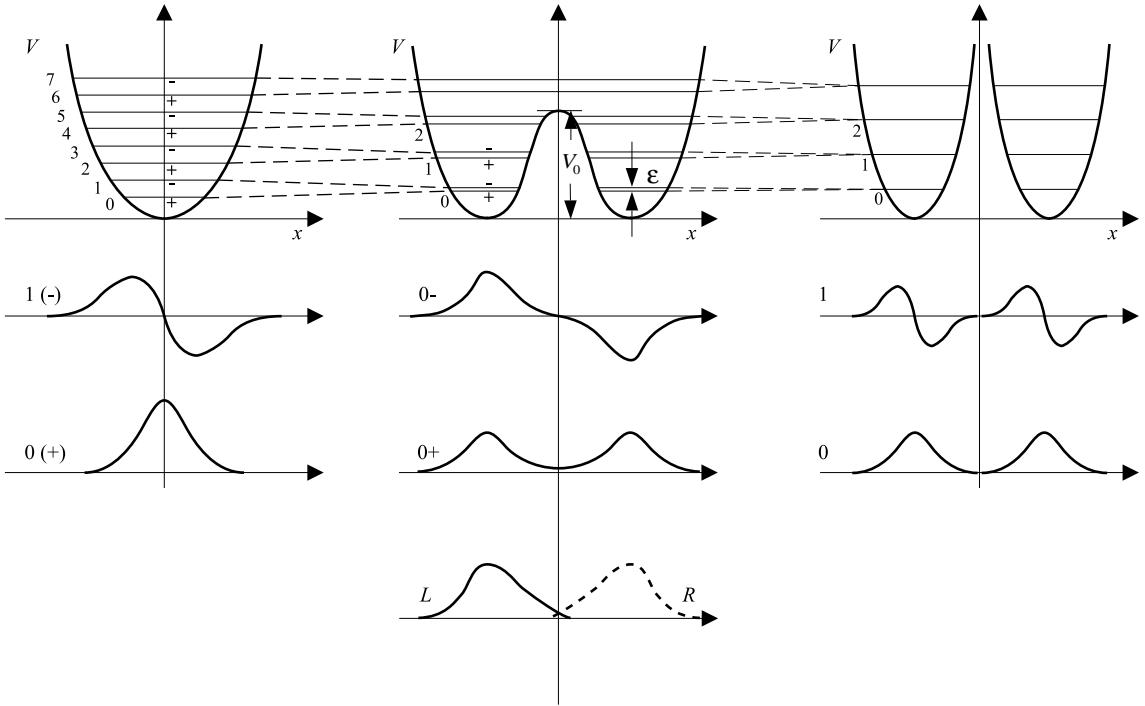


Abb. 3.3: Konstruktion der chiralen Zustände $|L\rangle$ und $|R\rangle$ aus den Energieeigenzuständen $|0+\rangle$ und $|0-\rangle$ für ein symmetrisches Doppelmuldenpotential V in Zweiniveaunäherung (nach [Bar-1991]). Im Bild ist die paarweise energetische Angleichung gerader und ungerader Zustände in den Potentialmulden angedeutet, bis im Grenzfall einer unendlich hoher Potentialbarriere V_0 die Energieniveaus vollständig entarten, $\varepsilon = 0$.

$|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0+\rangle + |0-\rangle)$ und $|R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0+\rangle - |0-\rangle)$ sind nicht stationär, sondern gehen zeitlich periodisch ineinander über: $|L\rangle = |\psi(t = n \cdot T)\rangle$, $|R\rangle = |\psi(t = (2n + 1) \cdot T/2)\rangle$, mit $n \in \mathbb{N}_0$, T : Periodendauer nach Gl. (3.91).

betrag der Ladungsträger abhängt. Folglich sind die Energieeigenzustände zugleich Paritätseigenzustände und damit gerade oder ungerade Funktionen definierter Parität. Diese haben aber (optisch aktive) chirale Moleküle per definitionem nicht, da sie in Form von Bild und nichtkongruentem Spiegelbild existieren.²⁸

Hier kann nun die eingangs erwähnte elektroschwache Kraft auf elegante Weise Abhilfe schaffen, weil durch ihren Einfluss die Paritätserhaltung des HAMILTON-Operators

²⁸ Es gibt durchaus chirale Moleküle wie etwa das Ammoniakderivat NHDT, für die das HUND'sche Paradoxon gegenstandslos ist, die also der Standard-Quantenmechanik gehorchen – nur sind diese optisch inaktiv. BARRON führt in diesem Zusammenhang die Begriffe *wahre* und *falsche* Chiralität ein und zeigt anhand allgemeiner Symmetriebetrachtungen, dass Observablen ungerader Parität (wie der pseudoskalare Rotationswinkel) notwendig nur in gemischten Paritätszuständen (wie $|L\rangle$ und $|R\rangle$) nichtverschwindende Erwartungswerte besitzen [Bar-1991].

3 Theorien der optischen Aktivität

Entstehungsjahr	Verfasser	Charakterisierung	Referenz
1927	F. HUND	De-facto-Stabilität aufgrund sehr großer Lebensdauer bzw. sehr kleiner Tunnelfrequenz der chiralen Zustände bei genügend hoher Potentialbarriere	[Hun-1927]
1974 1978 1979	M. A. BOUCHIAT R. A. HARRIS et al. D. W. REIN et al.	Stabile chirale Zustände infolge der Paritätsverletzung der für die Molekülchemie maßgeblichen elektroschwachen Wechselwirkung	[Bou-1974] [Har-1978] [Rei-1979]
1978	M. SIMONIUS	Zeitliche Stabilisierung chiraler Zustände durch wiederholte Wechselwirkung mit einem Quantenteilchen	[Sim-1978]
1979 1994 2000	E. B. DAVIES A. KOSCHANY et al. A. VARDI	Stabile chirale Zustände als mögliche Lösungen einer nichtlinearen SCHRÖDINGER-Gleichung	[Dav-1979] [Kos-1994] [Var-2000]
1980 2000	P. PFEIFER B. WIESMANN	Ableitung einer Superauswahlregel, die achirale Zustände chiraler Moleküle verbietet, bei Berücksichtigung des quantisierten elektromagnetischen Strahlungsfeldes	[Pfe-1980] [Wie-2000]
1990 2001	B. R. FISCHER et al. H. SCHACHNER	Stabilität der chiralen Zustände im Rahmen der Standard-Quantenmechanik: Bestätigung der von HUND vorgeschlagenen Lösung bzw. Modifikation des HUND'schen Modellsystems	[Fib-1990] [Sca-2001]
1991	J. L. PÉRES-DIAZ et al.	Stabile chirale Zustände durch schraubenförmiges Störpotential	[Per-1991]

Tab. 3.4: Lösungsansätze zur Klärung des HUND'schen Paradoxons.

auf fundamentaler Ebene außer Kraft gesetzt wird. Dies gelingt auch rechnerisch, wie Arbeiten von R. A. HARRIS oder D. W. REIN – bei letzterem auf Basis des CONDON-Modells – zeigen (vgl. Tabelle 3.4): Berücksichtigt man die Paritätsverletzung in Form eines Störterms V_{PV} im Hamiltonian H_0 des Doppelmuldenpotentials, erhält man zunächst eine Energieaufspaltung $\delta_{PV} := \frac{1}{2}\langle L|V_{PV}|L\rangle = -\frac{1}{2}\langle R|V_{PV}|R\rangle$ zwischen den chiralen Zuständen $|L\rangle$ und $|R\rangle$. Daraus folgt für das Zweiniveausystem insgesamt ein modifizierter Energieunterschied $\Delta E = \sqrt{\varepsilon^2 + \delta_{PV}^2}$ der Eigenzustände zu $H_0 + V_{PV}$, die im Falle $\varepsilon^2 \ll \delta_{PV}^2$ gegen $|L\rangle$ und $|R\rangle$ streben.

Trotz erheblichen Messaufwands steht eine experimentelle Bestätigung dieser Vorhersagen aber bis heute aus (siehe hierzu [Qua-1988, Dau-1999]).²⁹ Gilt sogar umgekehrt $\varepsilon^2 \gg \delta_{PV}^2$, überwiegt also die Tunnelaufspaltung die Aufspaltung aufgrund der Paritätsverletzung deutlich, bleibt die Frage nach der Stabilität der chiralen Konfigurationen unbeantwortet. Auf HUND selber, der von der Existenz paritätsverletzender Wechselwirkungen nichts wissen konnte, geht der eher heuristische Lösungsvorschlag zurück, für reale chirale Moleküle eine genügend hohe Potentialbarriere anzunehmen, was nach dem in Fußnote 27, S. 49, angegebenen Zusammenhang mit ε und nach Gl. (3.91) entsprechend hohe Tunnelperioden T zur Folge hat; eine für alle praktische Zwecke ausreichende Stabilität wäre somit gewährleistet.

Einwände gegen HUNDS Lösung betreffen vor allem die Präparation und Auszeichnung der chiralen Zustände gegenüber den anderen möglichen Superpositionen³⁰ sowie die Vernachlässigung von Wechselwirkungen mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld und von anderen Umgebungseinflüssen; Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die wichtigsten Alternativvorschläge.

Insgesamt sind die Versuche, das HUND'sche Paradoxon aufzuklären, dadurch gekennzeichnet, dass sich Vorzüge und Nachteile jeweils die Waage halten, aber mit unterschied-

²⁹ Der Grund hierfür liegt im extrem kleinen, spektroskopisch schwer aufzulösenden Anteil von δ_{PV} an der Gesamtenergie E (abhängig vom untersuchten Molekül in der Größenordnung $10^{-14} < \delta_{PV}/E < 10^{-20}$).

³⁰ H. PRIMAS hat dieses Problem zugespitzt formuliert [Pri-1981]: „Warum können wir im Kaufhaus *L*-Alanin ($|L\rangle$), *R*-Alanin ($|R\rangle$) und deren Razemate ($|L\rangle\langle L| + |R\rangle\langle R|$) kaufen, nicht aber die kohärenten Superpositionen $|L\rangle + |R\rangle$ und $|L\rangle - |R\rangle$?“

3 Theorien der optischen Aktivität

licher Rollenverteilung auftreten: Entweder überzeugen die zugrunde liegenden Annahmen, während die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen nicht immer zwingend sind (etwa bei HUND, HARRIS/REIN); oder aber die Modellannahmen sind sehr restriktiv (z. B. bei PFEIFER, DAVIES) oder ad hoc gegeben (z. B. KOSCHANY), dafür führen diese unweigerlich zur Auflösung des Paradoxons. Eine vergleichsweise ausgewogene Lösung bietet in meinen Augen der Ansatz von PÉREZ-DIAZ, der mit wenigen plausiblen Grundannahmen (zylindersymmetrisches Potential plus schraubenförmiges Störpotential für das äußerste Molekülelektron) stabile, gegenüber den symmetrischen Zuständen energetisch abgesenkte chirale Grundzustände erhält, falls die Kernmassen genügend groß sind. Doch auch für diesen wie für alle anderen genannten Fälle existiert (noch) kein „experimentum crucis“, das den Ausschlag für die eine oder andere Theorie geben könnte. Die Suche nach neuen Zugängen zu diesem Problem erscheint daher nach wie vor legitim – einem davon ist der restliche Teil dieser Arbeit gewidmet.

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

Die bisherige Diskussion der molekularen Dissymmetrie, die als mikroskopische Eigenschaft sich makroskopisch in der optischen Aktivität solcher Moleküle niederschlägt, hat gezeigt, dass unter der Prämisse der Existenz chiraler Moleküle sowohl klassische als auch quantenmechanische Theorien gleichberechtigte Vorhersagen über das optische Verhalten dieser Moleküle liefern, dass aber die Gültigkeit der Prämisse selbst quantenmechanisch nicht verstanden ist (HUND'sches Paradoxon). Die Idee, die der in diesem Kapitel durchgeführten Analyse eines neuen chiralen Modellmoleküls zugrunde liegt, ist es, diesen einseitigen Erklärungsnotstand dadurch aufzuheben, dass man die Frage nach der Existenz eines chiralen Moleküls – die sich klassisch nicht stellt – ersetzt durch die Frage, wie sich der Übergang von einem achiralen zu einem chiralen und damit notwendig von einem optisch inaktiven zu einem aktiven Molekül vollzieht – was klassisch sehr wohl zu beantworten ist. Dadurch gewinnt man nicht nur die optische Aktivität als griffige, messbare Kontrollgröße dieses Übergangs, sondern die Möglichkeit, sich dem HUND'schen Paradoxon auf dem Umweg über die klassische Physik anzunähern und deren spezifisches Instrumentarium auszunutzen.

Die hier vorgeschlagene Modellierung eines chiralen Moleküls, die wesentlich durch die Nichtlinearität ihrer Grundgleichungen charakterisiert ist, macht von beiden genannten Aspekten Gebrauch und weist darüber hinaus Merkmale auf, in denen sich Erkenntnisse

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

über alle drei in Kapitel 3 besprochenen Modelltypen widerspiegeln:

- Sie übernimmt von DRUDE das Konzept der Chiralität der Bewegungsmannigfaltigkeit, auf der die Dynamik eines geladenen Teilchens in einem harmonischen Bindungspotential untersucht wird. Das Modell besitzt damit ebenfalls eine intrinsisch dissymmetrische Struktur unabhängig von der Umgebung, ist aber aufgrund der Wahl einer Schraubenfläche (*Helikoid*) statt einer Schraubenlinie (*Helix*) weniger restriktiv.¹
- Die Annahme der helikalen Bewegung eines einzelnen optisch aktiven Teilchens wird durch die CONDON-Theorie gerechtfertigt, in der ein dreidimensionales, physikalisch begründetes chirales Potential zu schraubenförmig verdrillten Äquipotentialflächen führt, deren Flächen kleinster Energie in eben dieser Weise die Teilchenbewegung beeinflussen.
- Das Modell ist optimal auf die Analyse des Übergangs von achiralem zu chiralem Zustand ausgelegt, da hierzu lediglich ein einziger Steuerparameter, nämlich die Ganghöhe der Schraube, verändert werden muss – ein Vorteil vor allem gegenüber der abstrakten Theorie BORNS, die aber als klassische Standardtheorie der optischen Aktivität eine wichtige Rolle für die Bewertung des Modells spielt. Das CONDON-Modell besitzt zwar ebenfalls nur einen Kontrollparameter für die Chiralität, ist aber in der technischen Handhabung wegen seiner Dreidimensionalität gegenüber dem Helikoid-System benachteiligt.

Im folgenden Abschnitt werde ich zunächst das mechanische Modell im Einzelnen beschreiben und die Ergebnisse zur Teilchenbewegung auf einer Schraubenfläche bei Abwesenheit äußerer Felder rekapitulieren, die ich in einer früheren Untersuchung gefunden habe [Wei-1995]. In Abschnitt 4.2 wird durch Einbeziehung der Wechselwirkung des (jetzt geladenen) Teilchens mit dem Strahlungsfeld das System zu einem chiralen Modellmolekül erweitert und dessen optisches Verhalten numerisch berechnet. Die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 4.3.

¹ Vgl. hierzu auch [Tin-1964], Tabelle 3.2, S. 19.

4.1 Teilchendynamik auf einem Helikoid

Wir betrachten ein Teilchen der Masse m , das sich zunächst ohne Einfluss äußerer Felder in einem dreidimensionalen harmonischen Potential der Form

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2m} (c_x x^2 + c_y y^2 + c_z z^2) \quad (4.1)$$

mit den Federkonstanten c_x , c_y und c_z bewegt. Durch Einführung der chiralen Zwangsbedingungen

$$x = \rho \cos \left(2\pi \frac{z}{z_0} \right) \quad \text{und} \quad y = \pm \rho \sin \left(2\pi \frac{z}{z_0} \right) \quad (4.2)$$

werden die vorher unabhängigen Koordinaten x und y mit der dritten Koordinate z verknüpft und damit der ursprünglich dreidimensionale Konfigurationsraum auf eine zweidimensionale, schraubenförmig verdrillte Untermannigfaltigkeit reduziert:² Das Teilchen läuft auf einem Helikoid der Ganghöhe z_0 im Abstand $|\rho| = \sqrt{x^2 + y^2}$ zur Schraubenachse z , dessen Drehsinn über das Vorzeichen in Gl. (4.2) festgelegt wird (+: rechtssinnige Schraube, -: linkssinnige Schraube; siehe Abb. 4.1).³

Nach Transformation der kinetischen Energie T ,

$$T(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{m}{2} [\dot{\rho}^2 + (k^2 \rho^2 + 1) \dot{z}^2] = T(\rho, \dot{\rho}, \dot{z}), \quad (4.3)$$

$$k := \frac{2\pi}{z_0}, \quad (4.4)$$

und der potentiellen Energie mV (das Potential sei rotationssymmetrisch bezüglich der z -Achse, $c_x = c_y =: c_\rho$),

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2m} [c_\rho (x^2 + y^2) + c_z z^2] = \frac{1}{2m} (c_\rho \rho^2 + c_z z^2) = V(\rho, z), \quad (4.5)$$

² Die Bedingungen (4.2) kennzeichnen den Übergang von kartesischen zu Zylinderkoordinaten $(x, y, z) \rightarrow (\rho, \varphi, z)$ mit z -abhängigem Polarwinkel $\varphi = \varphi(z)$.

³ Das Helikoid ist die einfachste Schraubenfläche und dadurch ausgezeichnet, dass jede Schnittlinie mit einer Ebene, welche die z -Achse enthält, eine zu dieser Achse senkrechte Gerade ist [Lam-1996].

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

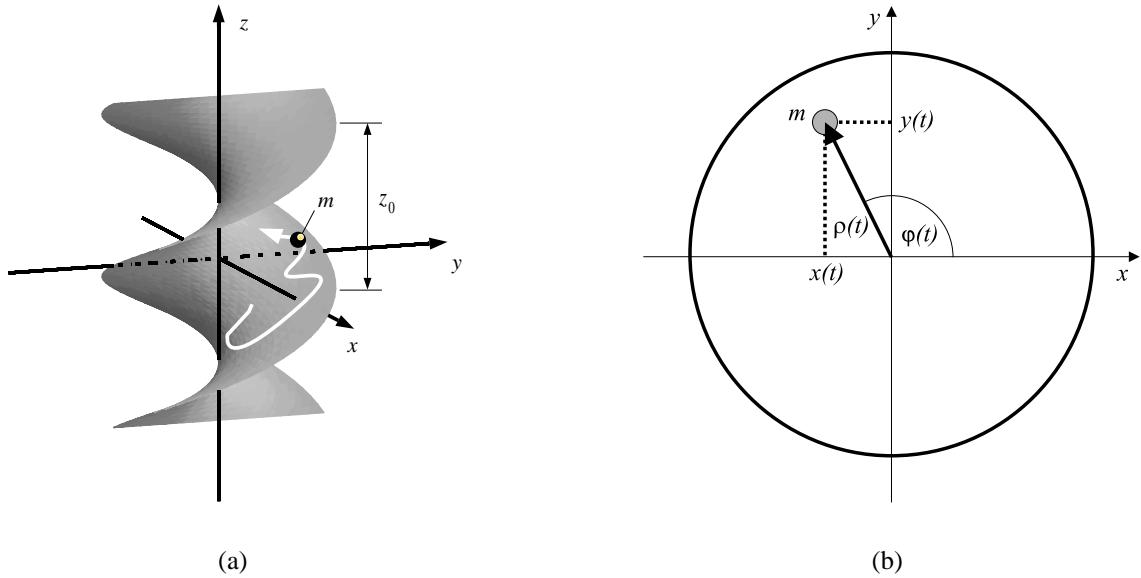


Abb. 4.1: Teilchenbewegung auf einem Helikoid. **(a)** Räumliche Darstellung, Ganghöhe z_0 (Rechtsschraube); **(b)** Projektion von (a) auf die x - y -Ebene, wobei $\varphi(t) = 2\pi z(t)/z_0$, $\rho(t)^2 = x(t)^2 + y(t)^2$.

auf die neuen generalisierten Koordinaten erhält man für die LAGRANGE-Funktion L des autonomen Systems

$$\begin{aligned} L(\rho, z, \dot{\rho}, \dot{z}) &= T(\rho, \dot{\rho}, \dot{z}) - mV(\rho, z) = \\ &= \frac{m}{2} [\dot{\rho}^2 + (k^2 \rho^2 + 1) \dot{z}^2] - \frac{1}{2} (c_\rho \rho^2 + c_z z^2). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Die zugehörige HAMILTON-Funktion H lautet nach Einführung der kanonisch konjugierten Impulse $p_\rho = \partial L / \partial \dot{\rho} = m\dot{\rho}$ und $p_z = \partial L / \partial \dot{z} = m(k^2 \rho^2 + 1)\dot{z}$

$$\begin{aligned} H(p_\rho, p_z, \rho, z) &= T(\rho, \dot{\rho}(p_\rho), \dot{z}(p_z, \rho)) + mV(\rho, z) = \\ &= \frac{1}{2m} \left[p_\rho^2 + \frac{1}{k^2 \rho^2 + 1} p_z^2 \right] + \frac{1}{2} (c_\rho \rho^2 + c_z z^2), \end{aligned} \quad (4.7)$$

was sich auch in Form einer Summe aus einem harmonischen Anteil H_0 und einer Störung

H_{chir}^k ausdrücken lässt, in der die Funktion von k als Chiralitätsparameter unmittelbar ersichtlich ist:⁴

$$H = H_0 + H_{\text{chir}}^k,$$

$$\text{mit } H_0 := \frac{1}{2m} (p_\rho^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} (c_\rho \rho^2 + c_z z^2) \quad (4.8)$$

$$\text{und } H_{\text{chir}}^k := -\frac{1}{2m} \cdot \frac{k^2 \rho^2 p_z^2}{k^2 \rho^2 + 1};$$

insbesondere verschwindet erwartungsgemäß H_{chir}^k für $k = 0$, da dies nach Gl. (4.4) eine divergierende Ganghöhe $z_0 \rightarrow \infty$ und somit den Grenzübergang zu einer zweidimensionalen *ebenen* Bewegung bedeutet.

In Hinblick auf die spätere numerische Analyse ist es zweckmäßig, für den weiteren Verlauf der Betrachtung auf dimensionslose Variablen überzugehen, da dadurch die Zahl der Systemparameter auf das zur Beschreibung der physikalischen Situation relevante Maß minimiert wird. Führt man also eine beliebige, aber feste Konstante $s \neq z_0 \in \mathbb{R}$ mit der Dimension einer Länge ein⁵ und wählt für die Transformationsgleichung der Ortsvektoren die durch Gl. (4.4) nahegelegte Vorschrift

$$\mathbf{r} \rightarrow \frac{2\pi}{s} \mathbf{r}, \quad (4.9)$$

erhält man durch Einsetzen in Gl. (4.8) für die Impulse und Energien konsistent

$$\mathbf{p} \rightarrow \frac{2\pi}{s\sqrt{mc_\rho}} \mathbf{p}, \quad H \rightarrow \frac{4\pi^2}{s^2 c_\rho} H \quad (4.10)$$

⁴ Da die Zwangsbedingungen (4.2) skleronom, also nicht explizit zeitabhängig sind, stimmt H mit der Gesamtenergie des Systems überein.

⁵ Die Wahl $s = z_0$ hätte die Elimination des Chiralitätsparameters k zur Folge und damit den Verlust der Möglichkeit, den Grad der Verdrillung der Schraubenfläche zu steuern.

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

und für die Systemzeit t die Regel

$$t \rightarrow \omega_0 t, \quad \omega_0 := \sqrt{\frac{c_\rho}{m}}, \quad (4.11)$$

die sicherstellt, dass die Koordinatentransformation kanonisch ist.⁶ Definiert man noch in Einklang mit [Wei-1995] über

$$k = \frac{2\pi}{z_0} \rightarrow 2\pi \cdot \left(\frac{2\pi}{s} z_0 \right)^{-1} = \frac{s}{z_0} =: \frac{1}{\lambda} \quad (4.12)$$

die skalierte Ganghöhe⁷ λ sowie die relative Federkonstante $\zeta := c_z/c_\rho$, ergibt sich für die HAMILTON-Funktion (4.8) in dimensionslosen Variablen der Ausdruck

$$H = H_0 + H_{\text{chir}}^\lambda,$$

$$\text{mit } H_0 = \frac{1}{2} (p_\rho^2 + p_z^2 + \rho^2 + \zeta z^2) \quad (4.13)$$

$$\text{und } H_{\text{chir}}^\lambda = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\rho^2 p_z^2}{\rho^2 + \lambda^2}.$$

Mit Hilfe der kanonischen Gleichungen für die generalisierten Orte und Impulse $\dot{q}_i = \partial H / \partial p_i$ und $\dot{p}_i = -\partial H / \partial q_i$, $i = \rho, z$, lassen sich mittels der HAMILTON-Funktion (4.13) die Bewegungsgleichungen des Teilchens aufstellen, die ein System von gekoppelten, nichtlinearen, gewöhnlichen Differentialgleichungen 1. Ordnung mit dem Kopplungsparameter λ bilden:

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= p_\rho, & \dot{p}_\rho &= - \left[1 - \left(\frac{p_z \lambda}{\rho^2 + \lambda^2} \right)^2 \right] \cdot \rho, \\ \dot{z} &= \frac{\lambda^2}{\rho^2 + \lambda^2} \cdot p_z, & \dot{p}_z &= -\zeta z. \end{aligned} \quad (4.14)$$

⁶ Kanonische Koordinatentransformationen lassen die Struktur der kanonischen Bewegungsgleichungen unverändert.

⁷ λ transformiert analog dem Drehwinkel der natürlichen optischen Aktivität wie ein Pseudoskalar, vgl. Abschnitt 3.2.3.

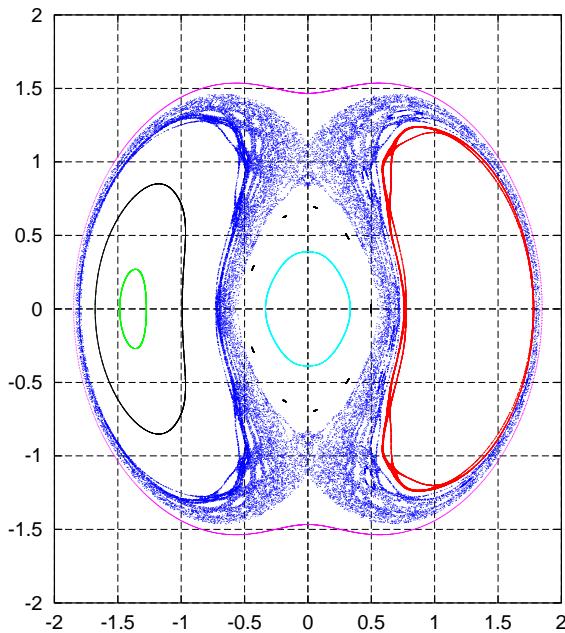
Lediglich in den Grenzfällen verschwindender und unendlicher Ganghöhe werden diese Gleichungen integriabel, weil sie dann entkoppeln: $\lambda \rightarrow \infty$ beschreibt die bereits erwähnte Aufhebung der Verdrillung entsprechend $k = 0$ in den alten Variablen und führt zu den bekannten Bewegungsgleichungen des (für $\zeta \neq 0$) anisotropen zweidimensionalen harmonischen Oszillators; die Wahl $\lambda = 0$ bewirkt, dass die Teilchenbewegung längs der z -Richtung unterdrückt und auf eine eindimensionale harmonische Schwingung in ρ -Richtung reduziert wird. Für endliche λ sind dagegen die Gln. (4.14) nicht analytisch lösbar, doch kann man aus der Struktur des HAMILTON-Systems (4.13) zumindest wichtige qualitative Aussagen zum dynamischen Verhalten ablesen:

- Da das Vorzeichen von λ gemäß den Gln. (4.12) und (4.2) den Drehsinn des Helikoids festlegt, λ aber in H quadratisch vorkommt, geht diese Information dem Modellsystem verloren. Folglich können die in Abschnitt 4.3 behandelten Messungen an diesem System nur über die *Beträge* der Messgrößen Auskunft leisten.
- Die HAMILTON-Funktion selber ist wegen des ausschließlich quadratischen Auftretens ihrer dynamischen Variablen invariant bezüglich Achsenpiegelung, Raumspiegelung und Zeitumkehr, also bezüglich Symmetrieoperationen, die nur einen Vorzeichenwechsel leisten; sie ändert sich hingegen bei Koordinatenaustausch, worin sich dynamisch die Auszeichnung der z -Achse als Schraubenachse ausdrückt.
- Die genauere Analyse der chiralen Störung H_{chir}^λ in [Wei-1995] zeigt, dass sich ihr Einfluss auf das Systemverhalten durch die Gleichung (E : Gesamtenergie)

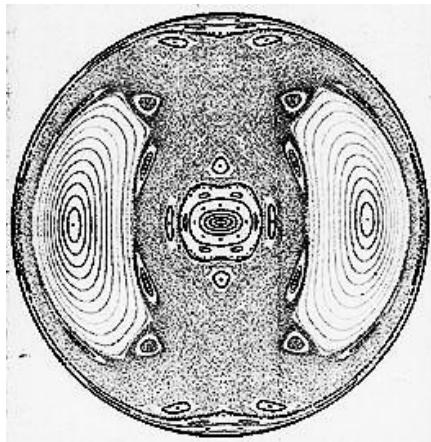
$$\left| \frac{H_{\text{chir}}^\lambda}{E} \right| \leq \frac{1}{2} \cdot \frac{E}{\lambda^2} \leq 1 \quad (4.15)$$

abschätzen lässt und somit nicht von der Ganghöhe des Helikoids allein, sondern vom Verhältnis der Systemenergie E zu λ abhängt. Dieses Ergebnis erscheint durchaus plausibel, denn bei festgehaltenem λ bedeutet eine größere Energie auch einen größeren mittleren Abstand des Teilchens vom Schwingungszentrum, so dass sich die Krümmung der Zwangsfläche stärker bemerkbar macht.

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System



(a) chirales Modellmolekül



(b) Wasserstoffatom im Magnetfeld

Abb. 4.2: POINCARÉ-Schnitte zweier HAMILTON-Systeme zu verschiedenen Startwerten:

(a) Chirales Modellmolekül mit der HAMILTON-Funktion (4.13) bei festgehaltener Energie $E = 1.82$ und Ganghöhe $\lambda = 1.6$; Ordinate: p_ρ , Abszisse: ρ .

(b) Hochangeregtes Wasserstoffatom in einem starken Magnetfeld mit der HAMILTON-Funktion $H = \frac{1}{2} (p_\mu^2 + p_\nu^2) - \epsilon (\mu^2 + \nu^2) + \frac{1}{8} (\mu^4 \nu^2 + \mu^2 \nu^4)$. Aufgetragen sind als Ordinate ν und als Abszisse p_ν , wobei μ, ν, p_μ, p_ν die generalisierten Koordinaten sind und $\epsilon = E (B/B_0)^{-2/3}$ eine skalierte Energie ist, mit E : Gesamtenergie, B/B_0 : skalierte magnetische Flussdichte; nach [Gut-1992, Win-1987].

In beiden Schnittbildern sind die stabilen KAM-Tori deutlich zu erkennen.

Wertet man die nichtlinearen Differentialgleichungen (4.14) numerisch aus,⁸ stellt man anhand der Zeitentwicklung zunächst fest, dass die stetige Verringerung der Ganghöhe zwischen den Grenzen $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$ für einen Wechsel von harmonischen Schwingungen zu chaotischer Bewegung sorgt, wobei sich dieser Übergang bereits im regulären Regime durch charakteristische Oszillationen der Schwingungsebene ankündigt, deren Häufigkeit mit wachsender Verdrillung zunimmt. Betrachtet man zur detaillierten Untersuchung dieses Verhaltens zweidimensionale POINCARÉ-Schnitte durch den vierdimensionalen Phasenraum, auf denen die Durchstoßpunkte der Teilchentrajektorie festgehalten sind, offenbaren sich die generischen Eigenschaften chaotischer HAMILTON-Systeme, zu deren wichtigsten die sensitive Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen und die Existenz von Inseln der Stabilität im chaotischen Regime, den so genannten KAM-Tori,⁹ gehören, wie sie Abb. 4.2 (a) zeigt.¹⁰

Die einzelnen Stadien des Übergangs von regulärer zu chaotischer Dynamik werden gerade in der Veränderung dieser Tori in Zahl und Form besonders augenscheinlich; in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen endet sie schließlich mit der völligen Auflösung in einen stochastisch überdeckten Bereich des Phasenraums (siehe Abb. 4.3). Der in Abb. 4.4 dargestellte Verlauf des LJAPUNOV-Exponenten σ als Funktion der Ganghöhe λ untermauert dieses Übergangsszenario auch quantitativ (vgl. Abschnitt 4.3.1).

⁸ Für diese wie für die folgenden numerischen Berechnungen wurde der isotrope Fall $\zeta = 1$ gewählt, um die durch die Dissymmetrie verursachten Abweichungen im dynamischen Verhalten möglichst deutlich sichtbar zu machen; dies bedeutet aber keine grundsätzliche Einschränkung.

⁹ Dieses KAM-Theorem ist nach A. N. KOLMOGOROV, der es 1954 aufgestellt hat, sowie V. I. ARNOLD und J. MOSER, die es 1962 unabhängig voneinander bewiesen haben, benannt und an mehrere Bedingungen gebunden, die das HAMILTON-System erfüllen muss (vgl. [Wei-1995]).

¹⁰ In diesem Zusammenhang möchte ich auf die strukturelle Ähnlichkeit des POINCARÉ-Schnitts der Abb. 4.2 (a) mit demjenigen aus (b) hinweisen, aus der trotz der Verschiedenheit der zugehörigen physikalischen Probleme eine gewisse, ebenfalls typische Universalität chaotischer Systeme hervorgeht.

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

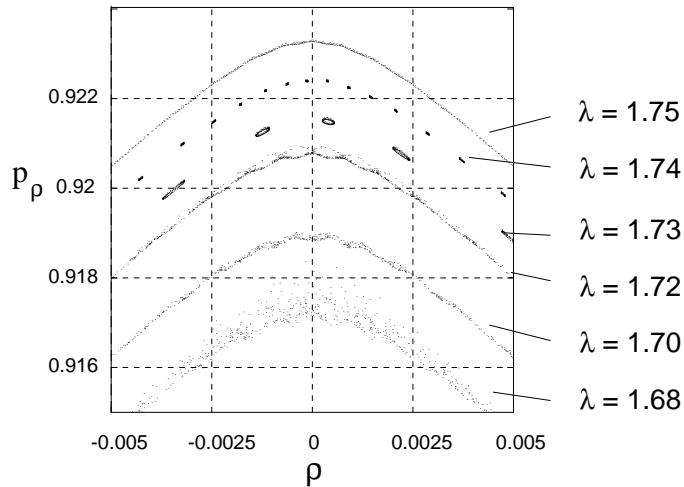


Abb. 4.3: Übergang von regulärer zu chaotischer Dynamik bei Verkleinerung der Ganghöhe λ in der Nähe des Phasenraumpunkts $(\rho, p_\rho) = (0, 1)$ der Abb. 4.2 (a) für die Startwerte $(\rho, p_\rho, z, p_z) = (1, 0, 1, 0)$, $E = 1$. Ausgehend von einer geschlossenen Kurve (typisch für quasiperiodisches Verhalten) entstehen viele kleine KAM-Tori, deren Zahl bei gleichzeitigem Anstieg der Torusgröße abnimmt, bis alle Tori zerstört sind und die Trajektorie nur noch ein stochastisches Punktmuster hinterlässt.

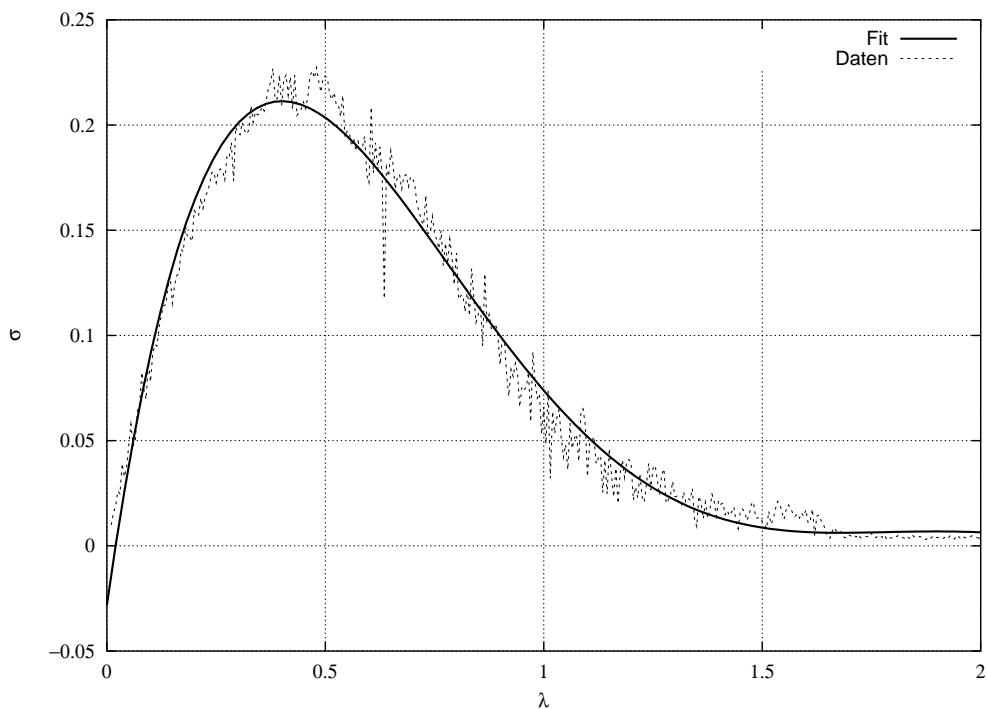


Abb. 4.4: LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Ganghöhe λ . Die durchgezogene Linie gibt den geglätteten Verlauf durch die numerisch berechneten Datenpunkte wieder. σ nimmt unterhalb $\lambda \approx 1.7$ signifikant positive Werte an und markiert dadurch den Übergang zu einer chaotischen Dynamik entsprechend dem in Abb. 4.3 gezeigten Verhalten.

4.2 Wechselwirkung mit Licht

Um unser bisher rein mechanisches HAMILTON-System zu einem Modell eines chiralen Moleküls zu erweitern, in dem ein Elektron durch das äußere elektrische Feld \mathbf{E}^{ex} einer Lichtwelle zu erzwungenen Schwingungen angeregt wird, denken wir uns das Teilchen mit einer Ladung q versehen und ergänzen die Bewegungsgleichungen (4.14) für den feldfreien Fall um eine zeitlich periodische Kraft $\mathbf{F}^{\text{ex}} = q\mathbf{E}^{\text{ex}}$. Dazu ist aber erst eine Anpassung der Komponenten dieser Kraft an die chirale Topologie erforderlich, die in Abschnitt 4.2.1 erfolgt. Außerdem ist es sinnvoll, Reibungsverluste – wie sie real etwa durch Abstrahlung elektromagnetischer Wellen entstehen – in Gestalt einer geschwindigkeitsabhängigen Dämpfung zu berücksichtigen, damit divergierende Resonanzspitzen vermieden werden. Die hierfür nötigen generalisierten Reibungskräfte werden in Abschnitt 4.2.2 berechnet. Das so erweiterte Modellsystem soll in Abschnitt 4.2.3 gemäß dem FRESNEL'schen Mechanismus der zirkularen Doppelbrechung auf seine optische Aktivität hin geprüft werden, indem wir die Einstrahlung links- und rechts-zirkular polarisierten Lichts simulieren und numerisch die Brechzahldifferenz $n_L - n_R$ bestimmen.

4.2.1 Antreibende Kraft in generalisierten Koordinaten

Gesucht wird die radiale (F_{ρ}^{ges}) und vertikale (F_z^{ges}) Komponente einer äußeren Kraft \mathbf{F}^{ex} , die vom elektrischen Feld einer o. B. d. A. in y -Richtung laufenden Lichtwelle verursacht wird,

$$\mathbf{F}^{\text{ex}} = \begin{pmatrix} F_x^{\text{ex}} \\ 0 \\ F_z^{\text{ex}} \end{pmatrix}. \quad (4.16)$$

Die Zerlegung beschränkt sich bei dieser Wahl auf die x -Komponente der Kraft und ist in den Abbildungen 4.5 (a)–(c) illustriert.

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

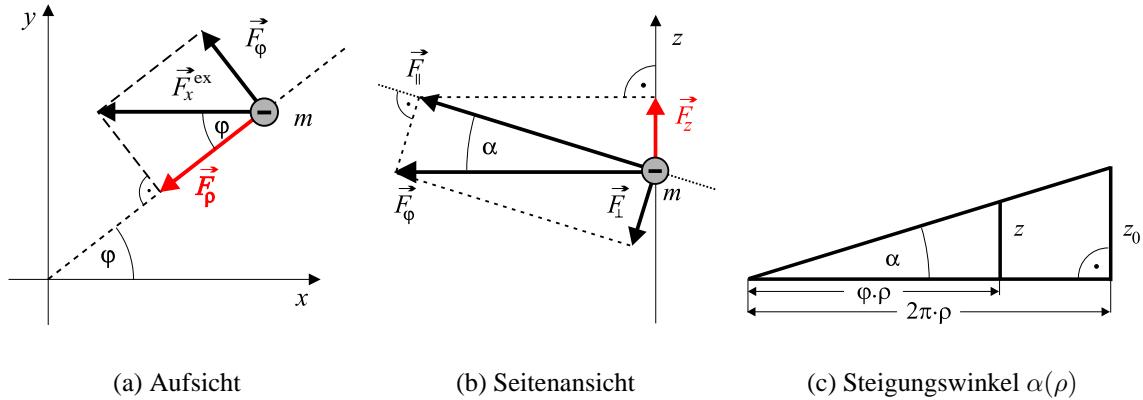


Abb. 4.5: Zerlegung der Horizontalkomponente $\vec{F}_x^{\text{ex}} = F_x^{\text{ex}} \cdot \hat{x}$ der angreifenden Kraft in radialen (ρ -) und vertikalen (z -) Anteil.

Nach Abb. 4.5 (a) lässt sich F_x^{ex} zunächst unter Berücksichtigung der transformierten chiralen Zwangsbedingungen (Gln. (4.2), (4.12)) in radialer und azimutaler Richtung aufteilen,

$$F_\rho = F_x^{\text{ex}} \cos \varphi = F_x^{\text{ex}} \cos \frac{z}{\lambda}, \quad (4.17)$$

$$F_\varphi = F_x^{\text{ex}} \sin \varphi = F_x^{\text{ex}} \sin \frac{z}{\lambda}.$$

Die Kraft F_φ senkrecht zur radialen Richtung besitzt einen zur Zwangsfläche normalen Anteil F_\perp , der ohne Wirkung bleibt, während die Parallelkomponente F_\parallel für nichtverschwindenden Steigungswinkel α des Helikoids einer zusätzlichen Kraft in z -Richtung gleichkommt (Abb. 4.5 (b)):

$$F_z = F_\parallel \sin \alpha = F_\varphi \cos \alpha \sin \alpha. \quad (4.18)$$

Da α selbst wieder von ρ abhängt und bei Einbeziehung der Transformationsregeln (4.9) und (4.12) die Bedingung

$$\tan \alpha = \frac{z}{\varphi \rho} = \frac{z_0}{2\pi \rho} \quad \rightarrow \quad \frac{\lambda s}{2\pi \cdot \frac{s}{2\pi} \rho} = \frac{\lambda}{\rho} \quad (4.19)$$

erfüllt (Abb. 4.5 (c)), kann man den trigonometrischen Term in Gl. (4.18) zu

$$\cos \alpha \sin \alpha = \frac{\tan \alpha}{1 + \tan^2 \alpha} = \frac{\lambda/\rho}{1 + \lambda^2/\rho^2} = \frac{\rho\lambda}{\rho^2 + \lambda^2} \quad (4.20)$$

umschreiben und erhält mit Gl. (4.17) die endgültige Zerlegung der x -Komponente der angreifenden Kraft

$$F_\rho = F_x^{\text{ex}} \cos \frac{z}{\lambda}, \quad (4.21)$$

$$F_z = F_x^{\text{ex}} \sin \frac{z}{\lambda} \cdot \frac{\rho\lambda}{\rho^2 + \lambda^2}.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Wellenlänge des Lichts die Molekülausdehnung $2\rho_{\max}$ deutlich übersteigt, dürfen wir die wirkende Kraft als räumlich konstant annehmen, so dass sich für die gesamte, zeitlich periodische Kraft mit der Amplitude (4.16) und der Frequenz ω im Falle einer beliebig polarisierten Welle die radialen und vertikalen Komponenten

$$F_\rho^{\text{ges}}(t) = F_x^{\text{ex}} \cos \frac{z}{\lambda} \cdot \cos(\omega t + \delta), \quad (4.22)$$

$$F_z^{\text{ges}}(t) = F_x^{\text{ex}} \frac{\rho\lambda}{\rho^2 + \lambda^2} \sin \frac{z}{\lambda} \cdot \cos(\omega t + \delta) + F_z^{\text{ex}} \cdot \cos(\omega t)$$

ergeben. Setzen wir $F_x^{\text{ex}} = F_z^{\text{ex}} =: F^{\text{ex}}$ und den Phasenunterschied $\delta = \delta_{L/R} = \mp \frac{\pi}{2}$, stellen die Beziehungen (4.22) die Zerlegung für links- bzw. rechts-zirkular polarisiertes Licht dar.

4.2.2 Ableitung der Dämpfungsterme

Eine von der Geschwindigkeit \mathbf{v} abhängige Reibungskraft \mathbf{R} längs der Bewegungsrichtung eines Teilchens der Form (β : Reibungsparameter, r_i : kartesische Koordinaten)

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= -\beta \mathbf{v} = -\beta v \cdot \frac{\mathbf{v}}{v} =: -h(v) \cdot \frac{\mathbf{v}}{v}, \\ v^2 &= \sum_i \dot{r}_i^2, \end{aligned} \quad (4.23)$$

behandelt man im Rahmen des LAGRANGE-Formalismus mit Reibung¹¹ am besten, indem man eine so genannte *Dissipationsfunktion*

$$D = \int_0^v h(v') dv' \quad (4.24)$$

definiert, aus der man die generalisierten Reibungskräfte R_i durch partielle Ableiten nach den generalisierten Geschwindigkeiten gewinnt (bei unserer Modellierung $i = \rho, z$),

$$R_i = -\frac{\partial D}{\partial \dot{q}_i}; \quad (4.25)$$

sie lautet in unserem Fall mit den Gln. (4.23) und (4.24)

$$D = \int_0^v \beta v' dv' = \frac{1}{2} \beta v^2. \quad (4.26)$$

Setzt man darin die mittels der Vorschrift (4.12) transformierte Geschwindigkeit v ein, für die nach Gl. (4.6)

$$v^2 = \frac{2T}{m} = \dot{\rho}^2 + (k^2 \rho^2 + 1) \dot{z}^2 \rightarrow \dot{\rho}^2 + \left(\frac{\rho^2}{\lambda^2} + 1 \right) \dot{z}^2 \quad (4.27)$$

¹¹ Vgl. z. B. [Kuy-1993].

gilt, ergibt sich für die Dissipationsfunktion unseres Problems der Ausdruck

$$D = \frac{1}{2}\beta \left[\dot{\rho}^2 + \left(\frac{\rho^2}{\lambda^2} + 1 \right) \dot{z}^2 \right] \quad (4.28)$$

und gemäß den Gln. (4.25) und (4.14) für die Komponenten von \mathbf{R} schließlich

$$\begin{aligned} R_\rho &= -\frac{\partial D}{\partial \dot{\rho}} = -\beta \dot{\rho} = -\beta p_\rho \\ R_z &= -\frac{\partial D}{\partial \dot{z}} = -\beta \left(\frac{\rho^2}{\lambda^2} + 1 \right) \dot{z} = -\beta \left(\frac{\rho^2}{\lambda^2} + 1 \right) \frac{\lambda^2}{\rho^2 + \lambda^2} p_z = -\beta p_z. \end{aligned} \quad (4.29)$$

4.2.3 Zirkulare Doppelbrechung

Mit Hilfe der Beziehungen (4.22) und (4.29) sind wir jetzt in der Lage, die vollständigen Differentialgleichungen des erweiterten Molekülmodells auf Basis des ursprünglichen Systems (4.14) anzugeben, wobei wir uns auf die Wechselwirkung mit zirkular polarisiertem Licht konzentrieren:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}^{L/R} &= p_\rho^{L/R}, \\ \dot{z}^{L/R} &= \frac{\lambda^2}{\rho^{L/R} + \lambda^2} \cdot p_z^{L/R}, \\ \dot{p}_\rho^{L/R} &= - \left[1 - \left(\frac{p_z^{L/R} \lambda}{(\rho^{L/R})^2 + \lambda^2} \right)^2 \right] \cdot \rho^{L/R} - \beta p_\rho^{L/R} \pm F^{\text{ex}} \cos \frac{z^{L/R}}{\lambda} \cdot \sin(\omega t), \\ \dot{p}_z^{L/R} &= -\zeta z^{L/R} - \beta p_z^{L/R} \pm F^{\text{ex}} \frac{\rho^{L/R} \lambda}{(\rho^{L/R})^2 + \lambda^2} \sin \frac{z^{L/R}}{\lambda} \cdot \sin(\omega t) + F^{\text{ex}} \cos(\omega t). \end{aligned} \quad (4.30)$$

Da die Bewegungsgleichungen nach Hinzufügen der neuen Terme weiterhin nicht analytisch lösbar sind,¹² wir aber zur Kontrolle der optischen Aktivität des Systems die zirku-

¹² Darüber hinaus spielt das Vorzeichen von λ , obwohl die Gleichung für $\dot{p}_z^{L/R}$ die Ganghöhe auch in linearer

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

lare Doppelbrechung $n_L - n_R$ ermitteln wollen, müssen wir die Brechzahlen als Funktion der numerisch zugänglichen Größen ausdrücken. Dazu betrachten wir für N solcher chiraler Oszillatoren pro Volumen die beiden MAXWELL-Gleichungen¹³

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \text{und} \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (4.31)$$

wobei wir die Stromdichte \mathbf{j} mit dem Produkt aus Ladungsdichte Nq und der Teilchengeschwindigkeit \mathbf{v} identifizieren, $\mathbf{j} = Nq\mathbf{v}$, und \mathbf{E} und \mathbf{B} die elektromagnetischen Feldgrößen der in Abschnitt 4.2.1 behandelten, in y -Richtung laufenden Lichtwelle sind. Bilden wir die Rotation der ersten Gleichung in (4.31), erhalten wir auf der linken Seite des Gleichheitszeichens wegen $\nabla \cdot \mathbf{E}(y) = 0$ (da $\mathbf{E} \perp \mathbf{y}$)¹⁴ den Term $-\nabla^2 \mathbf{E}$; auf der rechten Seite dürfen Zeit- und Ortsdifferentiation vertauscht werden, so dass Einsetzen der zweiten MAXWELL-Gleichung zum Ausdruck $-\mu_0 \cdot \partial \mathbf{j} / \partial t - c^{-2} \cdot \partial^2 \mathbf{E} / \partial t^2$ führt; insgesamt gilt also die Wellengleichung

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t}. \quad (4.32)$$

Diese Gleichung muss komponentenweise für die Feldstärke der zirkularen Wellen erfüllt sein. Wählen wir analog den Gleichungen (3.12) für die z -Komponente die periodische Abhängigkeit

$$E_z^{L/R}(y, t) \sim \cos \left(\omega \left(t - \frac{n_{L/R}}{c} y \right) \right) \quad (4.33)$$

($c \cdot n_{L/R}^{-1} = v_{L/R}$ sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der links- bzw. rechts-polarisierten Welle) und setzen $E_z^{L/R}$ in Gl. (4.32) ein, bekommen wir mit $\partial j_z / \partial t = Nq\ddot{z}$ als Bestimmungsgleichung für die Brechzahlen

$$-n_{L/R}^2 \cdot E_z^{L/R} + E_z^{L/R} = \frac{c^2 \mu_0 N q \ddot{z}}{\omega^2} \quad (4.34)$$

Ordnung enthält, für die Dynamik weiterhin keine Rolle, weil es durch die nachgeschaltete Sinusfunktion kompensiert wird.

¹³ Es gelte wieder die Bedingung $\varepsilon \approx 1$ für ein verdünntes Medium, vgl. Abschnitt 3.2.2, S. 36.

¹⁴ $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ steht nicht in Widerspruch zur MAXWELL'schen Gleichung $\nabla \cdot \mathbf{D} = Nq$ (\mathbf{D} elektrische Verschiebungsdichte), da $\mathbf{E} \not\parallel \mathbf{D}$ auch für ε nahe eins gilt.

und mit $c^2 = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1}$

$$n_{L/R} = \sqrt{1 - \frac{Nq}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\ddot{z}}{\omega^2 E_z^{L/R}}}, \quad (4.35)$$

oder mit den Bedingungen und Bezeichnungen des Abschnitts 4.2.1 und der Gln. (4.30)

$$n_{L/R} = \sqrt{1 - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\ddot{z}^{L/R}}{\omega^2 F^{\text{ex}} \cos(\omega t)}}. \quad (4.36)$$

Im Grenzfall verschwindender Verdrillung $\lambda \rightarrow \infty$ entkoppeln die Bewegungsgleichungen (4.30): Das Teilchen schwingt in z -Richtung frequenzgleich mit dem angelegten Feld, folglich gilt $\ddot{z}^{L/R} \sim -\omega^2 z^{L/R}$. Außerhalb der Absorptionsbanden darf man die Reibung vernachlässigen, man kann daher den zweiten Term in Gl. (4.36) durch die Polarisierbarkeit α_0 ausdrücken (\mathfrak{p} : Dipolmoment),

$$\frac{Nq^2}{\varepsilon_0} \frac{\ddot{z}^{L/R}(t)}{\omega^2 F^{\text{ex}}(t)} = -\frac{Nq^2}{\varepsilon_0} \frac{z^{L/R}(t)}{F^{\text{ex}}(t)} \simeq -\frac{Nq}{\varepsilon_0} \frac{qz^{L/R}}{qE^{\text{ex}}} = -\frac{N\mathfrak{p}}{\varepsilon_0 E^{\text{ex}}} = -N\alpha_0, \quad (4.37)$$

und erhält die bereits in Abschnitt 3.2.2, Gln. (3.55) und (3.56), gefundene, drehsinnunabhängige Dispersionsbeziehung für die Brechzahl ($m = 1, \omega_z = \sqrt{\zeta}$):

$$n_0 = \sqrt{1 + N\alpha_0} = \sqrt{1 + \frac{Nq^2}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_z^2 - \omega^2}}. \quad (4.38)$$

Die Berechnung der zirkularen Doppelbrechung für beliebige λ wird dadurch vereinfacht, dass man wegen $Nq^2/(\varepsilon_0 \omega^2) \ll 1$ (für verdünnte Medien)¹⁵ die Wurzel in Gl. (4.36)

¹⁵ Nimmt man $N \ll (2z_{\max})^{-3}$ an (nicht dicht gepackte Moleküle) und berücksichtigt die Ortsabhängigkeit der Federkonstanten $\zeta = \omega_z^2 = q^2/(8\pi\varepsilon_0 z^3)$ (Ableitung der COULOMB-Kraft), ist

$$\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 \omega^2} = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 \omega_z^2} \frac{\omega_z^2}{\omega^2} \ll \frac{q^2 \cdot 8\pi\varepsilon_0 z^3}{8z_{\max}^3 \varepsilon_0 \cdot q^2} \frac{\omega_z^2}{\omega^2} = \pi \frac{z^3}{z_{\max}^3} \frac{\omega_z^2}{\omega^2}$$

proportional zum Raumerfüllungsgrad; die Annahme ist daher für die üblichen, nicht zu großen Frequenzabstände gerechtfertigt und wird auch durch die experimentell gemessene Größenordnung $\sim 10^{-6}$ von Δn bestätigt.

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

entwickeln darf,

$$\sqrt{1 - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\ddot{z}^{L/R}}{\omega^2 F^{\text{ex}}(t)}} \approx 1 - \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0} \frac{\ddot{z}^{L/R}}{\omega^2 F^{\text{ex}}(t)}, \quad (4.39)$$

woraus für die Brechzahldifferenz folgt:

$$\begin{aligned} \Delta n(t) &= n_L(t) - n_R(t) = -\frac{Nq^2}{2\varepsilon_0} \cdot \frac{\ddot{z}^L(t) - \ddot{z}^R(t)}{\omega^2 F^{\text{ex}} \cos(\omega t)} = C(\omega) \frac{\Delta \ddot{z}(t)}{\cos(\omega t)}, \\ C(\omega) &:= -\frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 F^{\text{ex}}} \cdot \frac{1}{\omega^2}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Mittelt man noch über k Schwingungsperioden τ ,¹⁶ ist mit

$$\Delta n_\lambda \equiv \sqrt{\left\langle (\Delta n(t))^2 \right\rangle_T} = C(\omega) \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T \left(\frac{\Delta \ddot{z}(t)}{\cos(\omega t)} \right)^2 dt}, \quad T = k\tau, \quad (4.41)$$

eine Systemgröße definiert, die ein quantitatives Maß für die Rotationsdispersion des chiralen Modellmoleküls in Abhängigkeit der Ganghöhe λ darstellt. Der Wert der Beschleunigungsdifferenz $\Delta \ddot{z}(t)$ lässt sich numerisch aus den Bewegungsgleichungen (4.30) bestimmen¹⁷,

$$\begin{aligned} \dot{z}^{L/R} &= -\frac{2\lambda^2 \rho \dot{\rho}}{(\rho^2 + \lambda^2)^2} p_z + \frac{\lambda^2}{\rho^2 + \lambda^2} \dot{p}_z = \frac{\lambda^2}{\rho^2 + \lambda^2} \cdot \\ &\cdot \left[F^{\text{ex}} \cos(\omega t) - \frac{1}{\rho^2 + \lambda^2} \left(2\rho p_\rho p_z \mp F^{\text{ex}} \lambda \rho \sin \frac{z}{\lambda} \cdot \sin(\omega t) \right) - \beta p_z - \zeta z \right], \end{aligned} \quad (4.42)$$

so dass sich für den Betrag des Drehwinkels nach Gl. (2.3) ergibt:

$$\vartheta \sim \omega \cdot \Delta n_\lambda. \quad (4.43)$$

¹⁶ Aus rechentechnischen Gründen habe ich statt dem arithmetischen (\bar{x}) das quadratische Mittel (x_{quad}) verwendet, wofür nach einem Satz von CAUCHY die Relation $x_{\min} \leq \bar{x} \leq x_{\text{quad}} \leq x_{\max}$ gilt. Da an dem Modell, wie bereits früher erwähnt, nur Beträge der durch λ bestimmten Größen gemessen werden können, geht durch diese Wahl keine Information verloren.

¹⁷ Die Indizes L/R sind bei den dynamischen Variablen der rechten Seite zwecks besserer Übersichtlichkeit weggelassen.

4.3 Numerische Ergebnisse und Diskussion

Mit Ausnahme der analytischen Grenzfälle $\lambda \rightarrow \infty$ und $\lambda = 0$ ist man für die Lösung der Bewegungsgleichungen (4.30) auf numerische Integrationsverfahren angewiesen, die für eine vorgegebene Anfangskonstellation $(\rho(0), p_\rho(0), z(0), p_z(0))$ die zugehörigen Phasenraumtrajektorien in Abhängigkeit der Kraft F ($\equiv F^{\text{ex}}$), der Frequenz ω , des Reibungsparameters β , der relativen Federkonstanten ζ und der Ganghöhe λ liefern. Da das System jetzt dissipativ ist, bleibt im Gegensatz zum autonomen System des Abschnitts 4.1 das anfängliche Phasenraumvolumen nicht erhalten, sondern zieht sich langfristig auf eine beschränkte Untermenge zusammen.¹⁸ Diese als *Attraktoren* bezeichneten asymptotischen Mengen liefern eine anschauliche Beschreibung der dynamischen Situation; ihre Betrachtung soll daher, ohne die Diskussion zu vertiefen, an den Anfang dieses Abschnitts gestellt werden. Aus den Trajektorien lässt sich weiterhin der LJAPUNOV-Exponent σ des Systems bestimmen, der als wichtiger quantitativer Indikator von deterministischem Chaos die maßgebliche Messgröße in den folgenden Untersuchungen darstellt. Der nächste Abschnitt befasst sich daher systematisch mit dem Einfluss der genannten Systemparameter auf σ ,¹⁹ bevor wir im Abschnitt 4.3.2 die Rotationsdispersion mit Hilfe der in 4.2.3 abgeleiteten Formeln berechnen.

4.3.1 Übergang von regulärer zu chaotischer Dynamik

Phasenportraits

Das Langzeitverhalten von dissipativen Systemen ist im Allgemeinen durch die Existenz von drei Attraktortypen charakterisiert:

- *Fixpunkte*, an denen das System verharrt, wenn es sie einmal erreicht hat. Sie kommen in unserem System des getriebenen Oszillators nicht vor.

¹⁸ Der Satz von LIOUVILLE über die zeitliche Konstanz des Phasenraumvolumens gilt hier also nicht.

¹⁹ Auf eine Variation des rein molekülspezifischen Reibungsparameters habe ich verzichtet und $\beta = 0,05$ gesetzt.

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

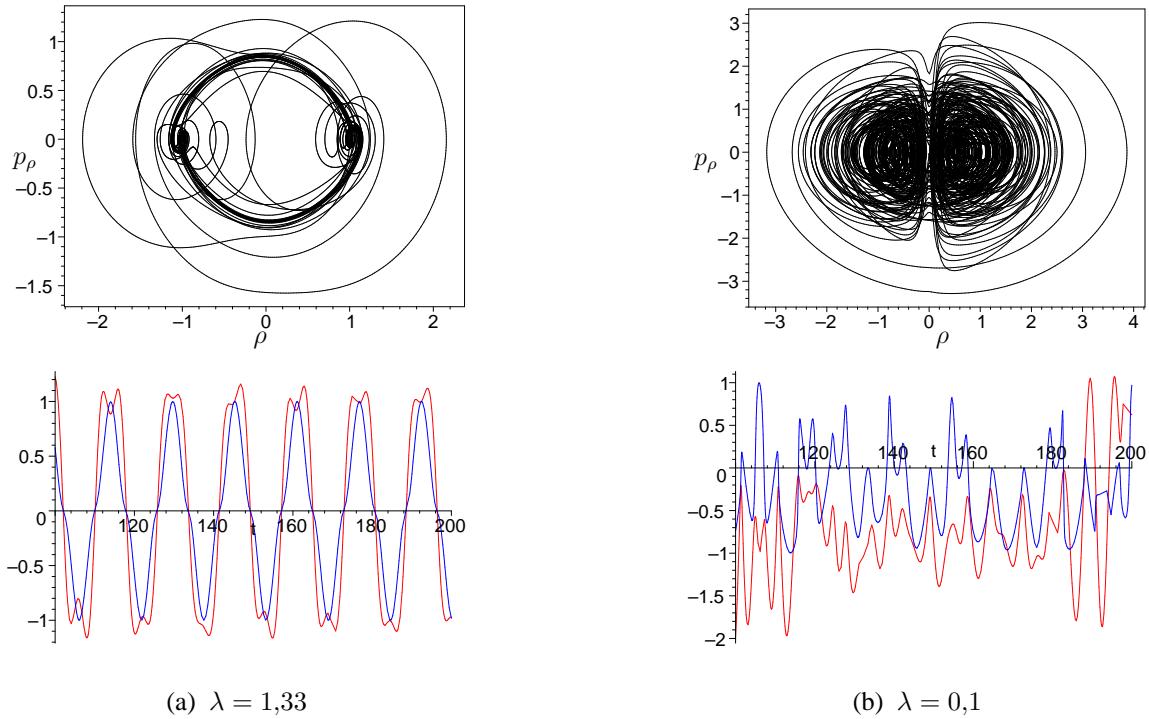


Abb. 4.6: Phasenportraits und zugehöriger Zeitverlauf der Ortskoordinate ρ für unterschiedliche Ganghöhen λ . In die unteren Graphen ist zusätzlich zur erzwungenen Schwingung $\rho(t)$ (rot) die (effektive) treibende Kraft F_ρ (blau) eingetragen ($\omega = 0,4$; $\zeta = 1$; $F = 1$).

- *Grenzzyklen*, auf die sich viele Trajektorien mit unterschiedlichen Startwerten zu bewegen und darauf periodisch laufen.
- *Seltsame Attraktoren*, auf denen die Dynamik sensitiv von den Anfangsbedingungen abhängt, also chaotisch ist. Sie werden auf lange Sicht dicht von den Trajektorien überdeckt.

Abb. 4.6 zeigt für zwei typische Situationen die so genannten *Phasenportraits* der Variablen ρ unseres chiralen Modellsystems, in denen die Impuls- gegen die zugehörige Ortskoordinate aufgetragen ist. Es sind deutlich die Fälle, bei denen sich nach einer Einschwingzeit stabile Grenzzyklen abzeichnen, von den chaotischen, aperiodischen Szenarien unterscheidbar, bei denen die Trajektorien innerhalb des Attraktors in unvorhersagbarer Weise verlaufen. Den Phasenportraits sind die Zeitverläufe der erregenden Kraft F_ρ und der erregten Schwingungsamplitude ρ zur Seite gestellt, die das geschilderte Verhalten unterstreichen.

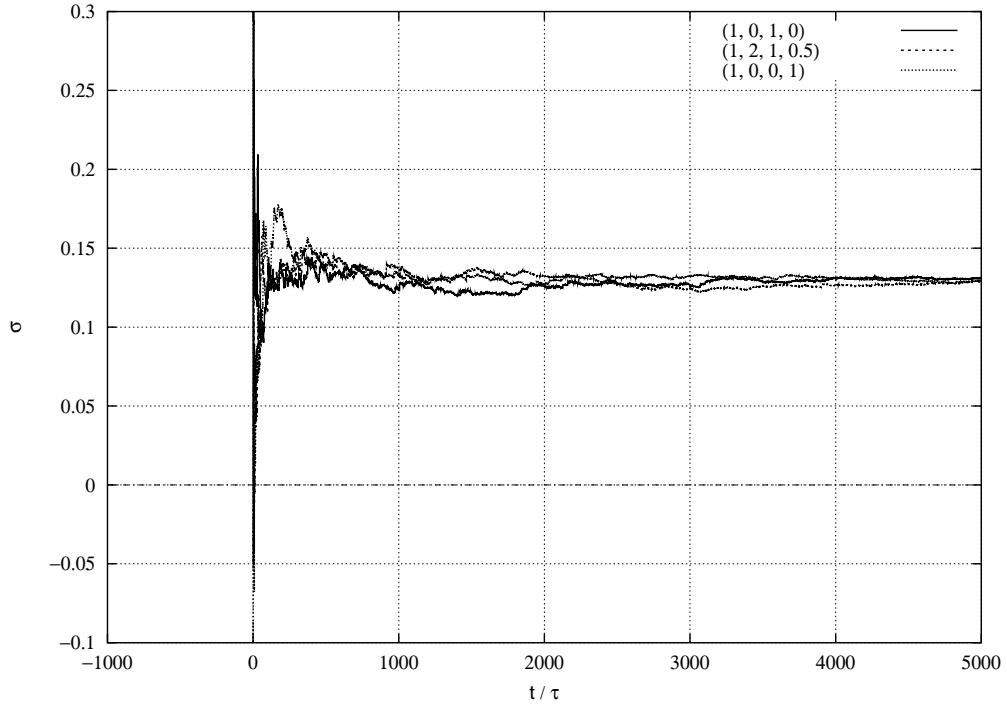


Abb. 4.7: LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Zeit t für verschiedene Startwerte $(\rho(0), p_\rho(0), z(0), p_z(0))$ ($\lambda = 0,4; \omega = 0,5; F = 1; \zeta = 1$). $\sigma(t)$ pendelt sich nach einer Zeit $t \approx 5000$ unabhängig von der Ausgangskonfiguration bei dem stabilen Wert $\sigma = 0,13$ ein (τ : Periode der ungestörten ρ -Eigenschwingung).

LJAPUNOV-Exponenten

Der (positive) LJAPUNOV-Exponent σ ist ein Maß für die zeitliche Rate, mit der zwei zum Zeitpunkt $t = 0$ eng benachbarte Trajektorien eines chaotischen Systems exponentiell auseinanderlaufen. Zwei wichtige Eigenschaften machen ihn zur universellen und zuverlässigen Kenngröße für den Übergang von einer regulären zu einer chaotischen Teilchenbewegung: Er ist invariant unter beliebigen, diffeomorphen Koordinatentransformationen, und er nimmt für einen gegebenen Startpunkt praktisch unabhängig von Größe und Richtung der anfänglichen Abweichung der Trajektorien den gleichen, maximal möglichen Wert an [Kos-1993].²⁰ In unserem Fall des gedämpften, getriebenen Oszillators spielt zudem die Wahl der Startwerte keine Rolle, da nach einer gewissen Einschwingzeit die Eigenschwingung des Systems abgeklungen ist und nur noch die von außen aufgeprägte Be-

²⁰ Diese Eigenschaften erleichtern die numerische Berechnung von σ sehr, die in dieser Arbeit nach dem von G. BENETTIN et al. vorgeschlagenen Verfahren gemäß folgender Beziehung durchgeführt worden

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

wegung übrig bleibt; Abb. 4.7 belegt dieses Verhalten für drei willkürlich festgelegte Anfangswerte und ansonsten gleicher Systemkonfiguration.

Wie beeinflussen Amplitude und Frequenz der einfallenden Welle die Teilchendynamik? Eine erste Antwort liefert Abb. 4.8, in deren Graphen die LJAPUNOV-Exponenten gegen die Amplitude F aufgetragen sind, wobei einmal die Ganghöhe, einmal die Frequenz festgehalten und die jeweils andere Größe variiert worden ist.

Beiden Darstellungen ist gemein, dass der Wechsel von negativem zu positivem Vorzeichen von σ in Richtung zunehmender Amplitude stattfindet. Das entspricht durchaus der Erwartung, da eine ansteigende Amplitude F wegen $F \sim \sqrt{E}$ eine Zunahme der Schwingungsenergie E bedeutet und damit nach Gl. (4.15) auch der Einfluss der chiralen Störung im HAMILTON-Operator wächst. Besonders gut wird dieser Zusammenhang in Abb. 4.8 (b) sichtbar: Der Quotient aus kritischer Amplitude F_c , für die das Bewegungsverhalten umschlägt, und zugehöriger Ganghöhe λ beträgt in allen Fällen ca. 0,75, es gilt also offenbar $F_c \sim \lambda$. Weit weniger klar einzuordnen ist die Frequenzabhängigkeit des Übergangs (Abb. 4.8 (a)), doch zeigt sich zumindest, dass im Bereich der Eigenfrequenz $\omega = 1$ der ungestörten Schwingung σ für alle Amplituden negativ ist, das Teilchen somit immer regulär schwingt.²¹ Die Graphen der Abb. 4.9 unterstreichen dieses Verhalten. In ihnen ist σ gegen ω für sechs Werte von λ bei konstanter Amplitude F aufgetragen; wegen der Proportionalität von F_c und λ , die in Abb. 4.10 nochmal verdeutlicht wird, ist in dieser Darstellung das Übergangsszenario praktisch vollständig erfasst, das durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

- Der Anteil an Frequenzen, bei denen die Dynamik chaotisch ist, nimmt monoton mit der Verringerung der Ganghöhe zu. Dabei zeigen die Fälle 4.9 (a) und (b), dass

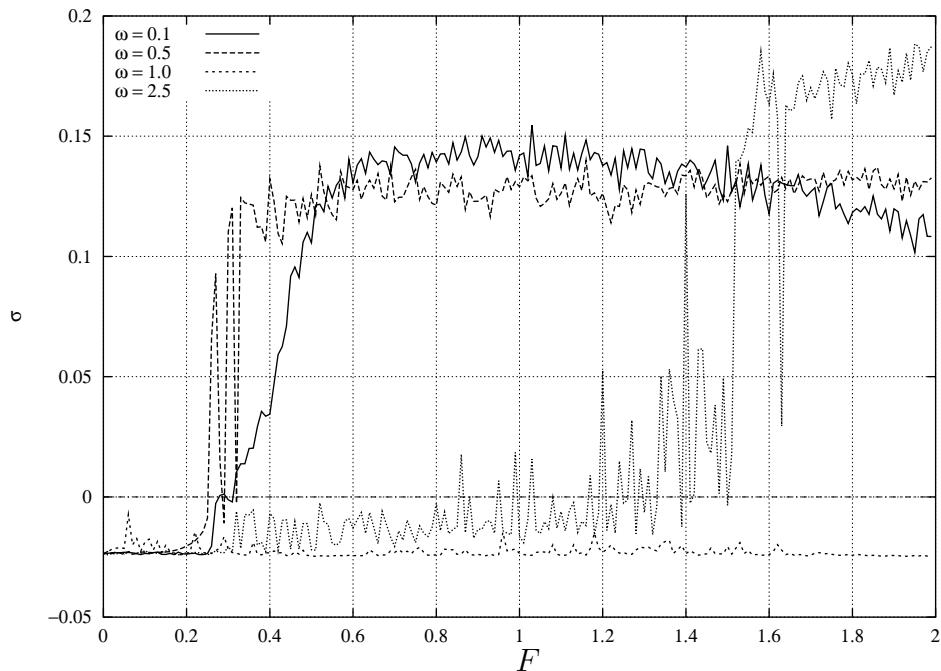
sind [Ben-1976, Ste-1994]:

$$\sigma_N(\mathbf{x}_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{d_0 \rightarrow 0} \frac{1}{N t_0} \sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{d_i}{d_0} \right), \quad (4.44)$$

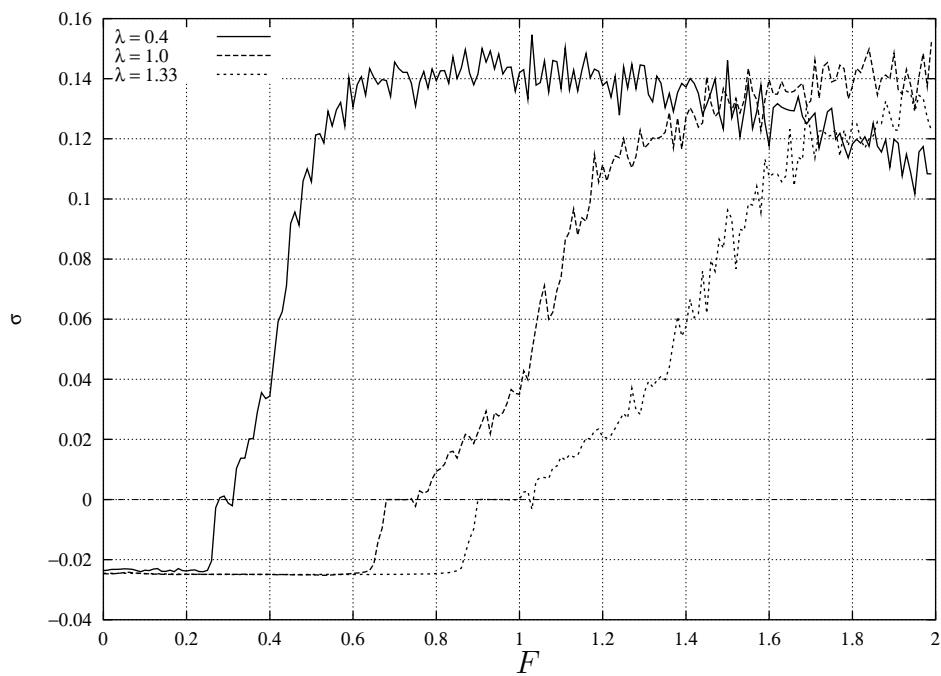
mit d_0 : Anfangsabstand der Trajektorie und d_i : Abstand nach der Zeit $i \cdot t_0$.

²¹ Das bleibt auch so für $F > 2$.

4.3 Numerische Ergebnisse und Diskussion



(a) $\lambda = 0.4$



(b) $\omega = 0.1$

Abb. 4.8: LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Amplitude F bei festgehaltener Ganghöhe λ
 (a) bzw. Frequenz ω (b) ($\zeta = 1$).

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

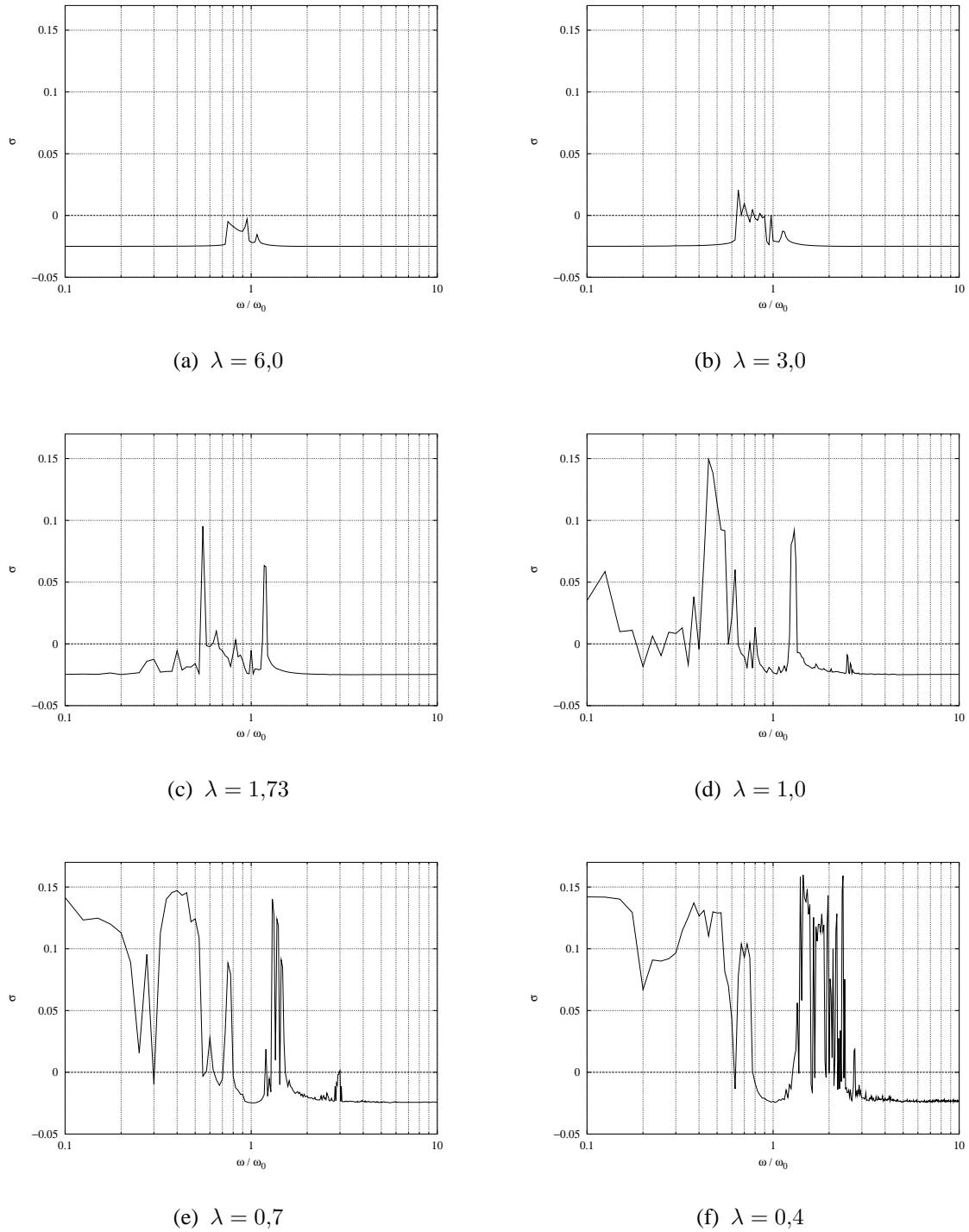


Abb. 4.9: LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Frequenz ω bei abnehmender Ganghöhe λ ($F = 1, \zeta = 1$). Die Frequenz ist in Einheiten von $\omega_0 \equiv \omega_\rho$, der Frequenz der ungestörten ρ -Eigenschwingung, angegeben (halblogarithmische Auftragung).

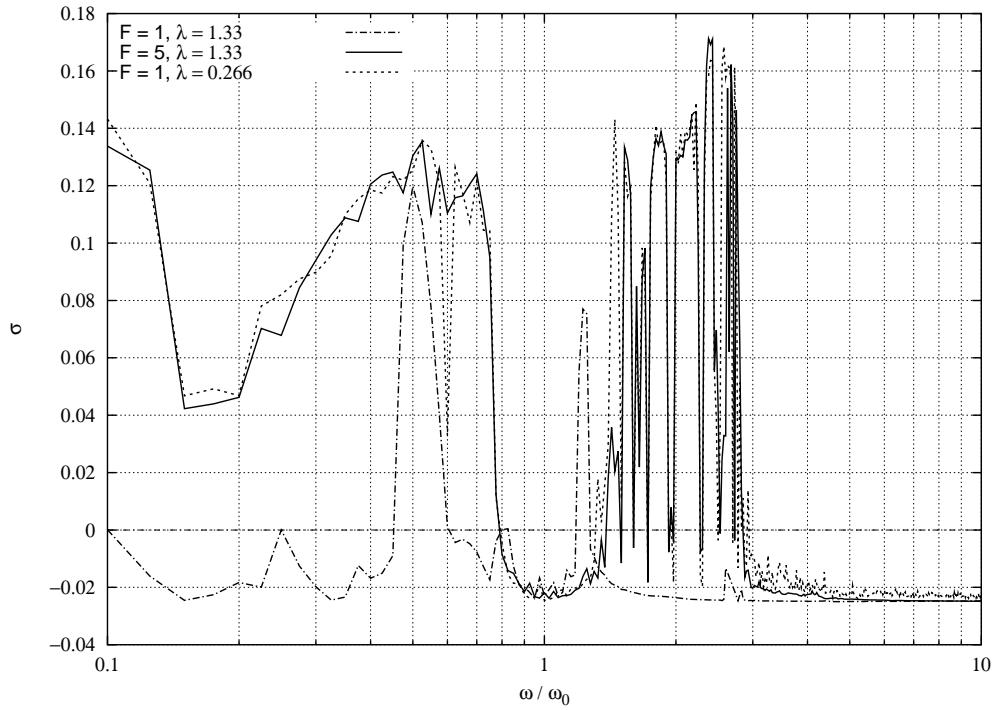


Abb. 4.10: LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Frequenz ω für verschiedene Kombinationen von Amplitude F und Ganghöhe λ . Bei gleichem Verhältnis F/λ nehmen die Kurven einen annähernd gleichen Verlauf ($\zeta = 1$).

eine Grenze λ_G für λ mit $3 < \lambda_G < 6$ existieren muss, oberhalb deren ausschließlich reguläre Bewegung für alle Frequenzen vorliegt. Bemerkenswert erscheint mir dabei, dass das System auch für diesen Fall $\infty > \lambda > \lambda_G$ dissymmetrisch bleibt, d. h., unser chirales Molekül zeigt nicht *automatisch*, sondern nur *potenziell* Chaos, analog der Bewertung der Chiralität realer Moleküle in Kapitel 2.3 als notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für optische Aktivität.

- Die Bereiche positiver LJAPUNOV-Exponenten bilden sich für abnehmende λ beiderseits der Eigenfrequenz $\omega = 1$ gleich stark, wenn auch unterschiedlich schnell aus, sie unterscheiden sich aber in ihrer Geschlossenheit: Die Größe der Frequenzintervalle, innerhalb deren chaotische Dynamik vorliegt, nimmt für $\omega < 1$ beständig zu, bis im Falle $\lambda = 0,4$ ein fast durchgehend zusammenhängendes Gebiet $\sigma > 0$ entsteht. Dagegen zeigen die Graphen für $\omega > 1$ einen zunehmenden Frequenzbereich mit rasch alternierendem Vorzeichen von σ und einer Grenze $\omega_G(\lambda)$, oberhalb

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

deren das Teilchen stabil regulär schwingt. In unmittelbarer Umgebung um die Eigenfrequenz bildet sich, wie erwähnt, eine reguläre Zone unabhängig von λ aus.

- Ganzzahlige Vielfache der Eigenfrequenz sind nicht ausgezeichnet; die durch die chirale Störung bewirkte Zerstörung des harmonischen Verhaltens scheint bestätigt. Am auffallendsten ist noch das Maximum im Bereich der halben Eigenfrequenz.

Ebenso wie im feldfreien Fall zeigt sich also bei Einfluss einer äußeren periodischen Kraft der Frequenz ω ein bezüglich der Änderung der Ganghöhe λ weicher Übergang von regulärer zu chaotischer Dynamik, während die Variation des neuen Systemparameters ω auch abrupte Wechsel zulässt. Noch offen ist die Beantwortung der Frage, ob das System unterschiedlich mit einer links- und rechts-zirkularen Welle wechselwirkt. Die Graphen der Abbildungen 4.11 und 4.12 weisen auf ein derartiges, selektives Verhalten im chaotischen Regime der Dynamik hin, wobei die Abweichungen mit der Chaotizität zunehmen und signifikant sind angesichts der Tatsache, dass die zirkulare Doppelbrechung prinzipiell ein Effekt geringer Größenordnung ist.

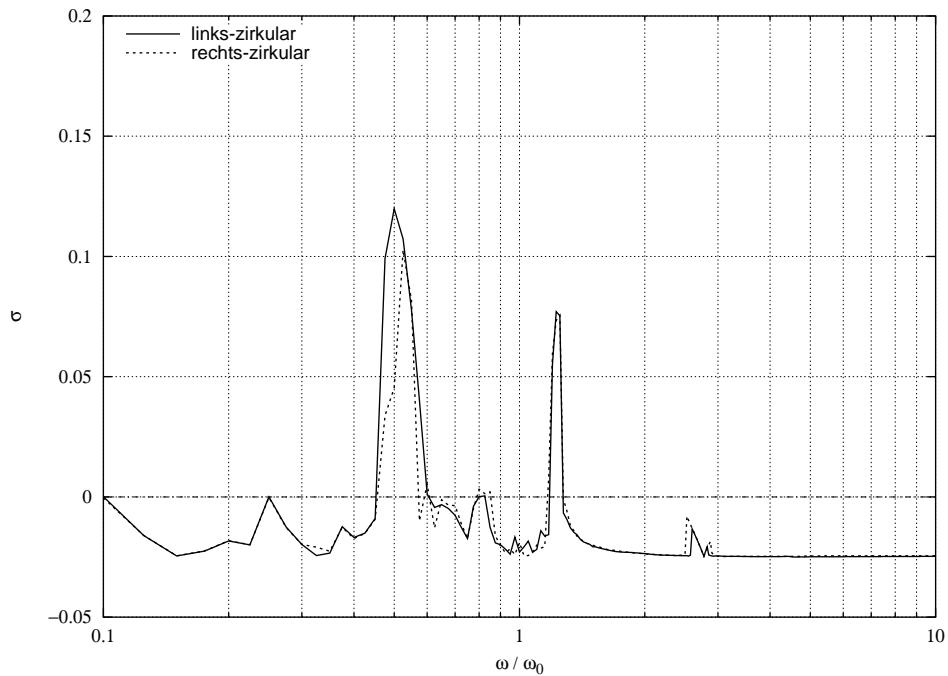
Parameterraum (ω, λ, F)

Um die Situation am Übergangspunkt von negativem zu positivem LJAPUNOV-Exponenten genauer zu studieren, betrachten wir im Folgenden die kritische Amplitude F_c dieses Vorzeichenwechsels als Funktion der Anregungsfrequenz ω und der Ganghöhe λ . Abb. 4.13 zeigt diese numerisch berechnete Abhängigkeit für den Fall $\zeta = 1$ in Form einer zweidimensionalen Untermannigfaltigkeit des dreidimensionalen Parameterraums (ω, λ, F) , welche die „chaotischen“ Parameterkombinationen oberhalb davon von den „regulären“ unterhalb trennt; der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Flächen für $\omega < 1$ und $\omega > 1$ separat erstellt.²²

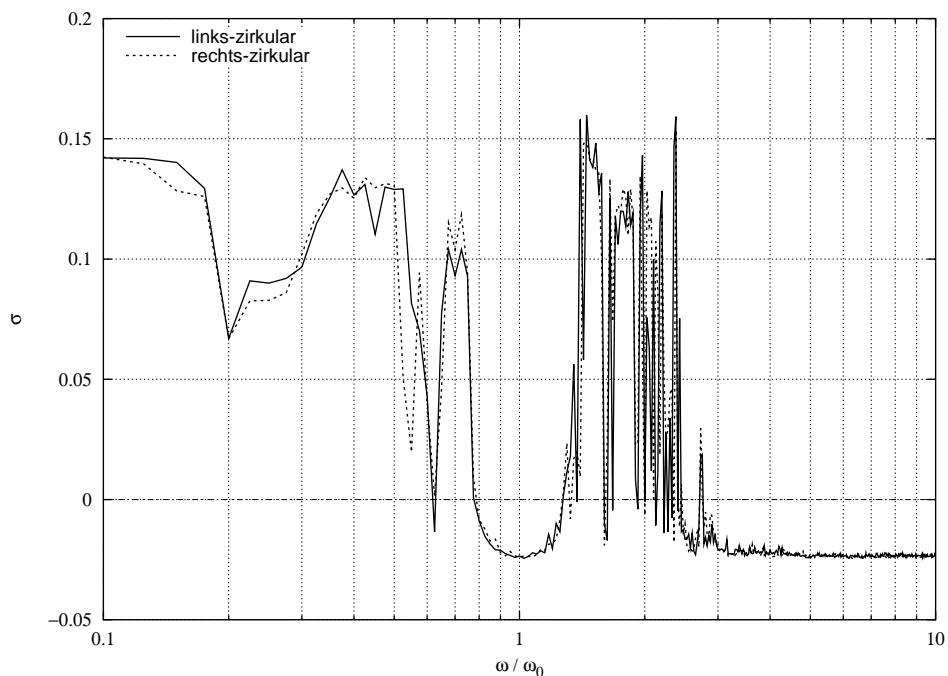
Die schwarz gekachelten Flächen $F_c = 10$ repräsentieren die Fälle, in denen die Rechnungen keinen Vorzeichenwechsel ergeben haben, gleichbedeutend einer regulären Dy-

²² Man kann sich diese Darstellung als dreidimensionalen Schnitt an der Stelle $\sigma = 0$ im erweiterten, vierdimensionalen Parameterraum $(\omega, \lambda, F, \sigma)$ vorstellen, ebenso wie die vorangegangenen Abbildungen 4.8–4.12 zweidimensionale Schnitte für paarweise festgehaltene Werte von ω , λ und F sind.

4.3 Numerische Ergebnisse und Diskussion



(a) $\lambda = 1,33$



(b) $\lambda = 0,4$

Abb. 4.11: LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Frequenz ω bei links- und rechts-zirkularer Anregung im Falle mittlerer (a) und starker (b) Verdrillung des Helikoids ($F = 1$, $\zeta = 1$).

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

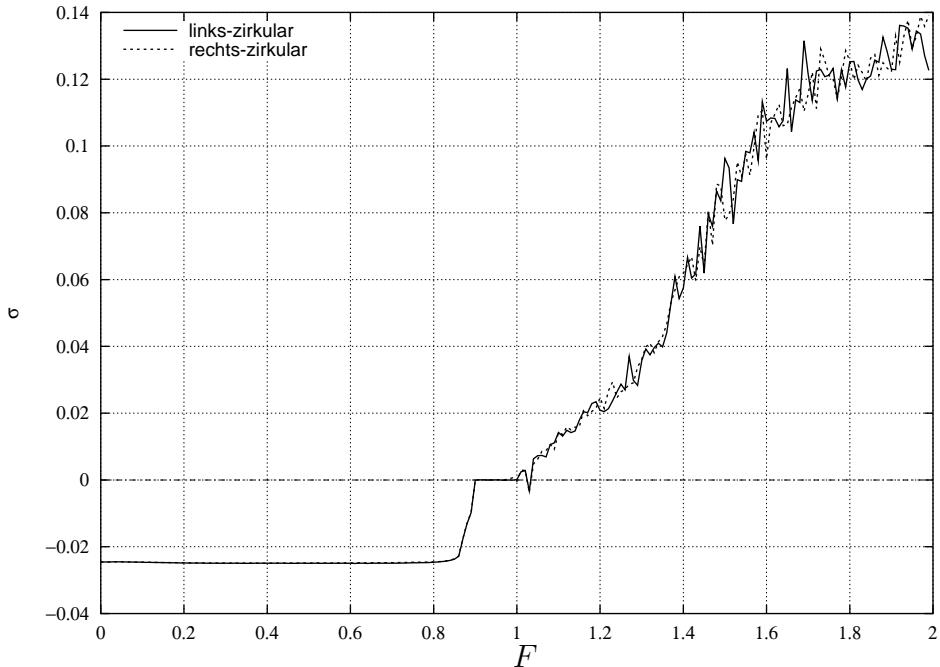


Abb. 4.12: LJAPUNOV-Exponent σ als Funktion der Amplitude F bei links- und rechts-zirkularer Anregung ($\lambda = 1,33$; $\omega = 0,1$; $\zeta = 1$).

namik für alle gegebenen Tupel (ω, λ) . Anhand der Höhenlinien (Linien gleicher kritischer Amplitude) lassen sich gut der gleichmäßige, frequenzabhängige Anstieg von F_c mit der Ganghöhe λ sowie die regulären Bereiche um die Frequenz $\omega = 1$ erkennen. Noch anschaulicher wird der Übergang, wenn wir uns die Amplitude F der eingestrahlten Welle fest vorgegeben denken, was einem Schnitt parallel zur (ω, λ) -Ebene durch dieses F gleichkommt; Abb. 4.14 zeigt solche Schnitte für drei Werte von F . Es fällt auf, dass der Anteil der chaotischen Gebiete erwartungsgemäß mit steigender Amplitude zunimmt, dass aber ihre Form im Wesentlichen erhalten bleibt – ein Beleg für die gegenseitige Korrelation der Parameter. Darüber hinaus ist festzustellen, dass neben den großen zusammenhängenden Bereichen immer auch kleine Inseln entgegengesetzter Dynamik auftauchen: für $\omega < 1$ reguläre Löcher im chaotischen Regime, für $\omega > 1$ umgekehrt.

Wie ändert sich das Bild, wenn man die Bedingung $\zeta = 1$ des isotropen Potentials fallen lässt und damit zu anderen Eigenfrequenzen ω_z der ungestörten z -Oszillation übergeht?

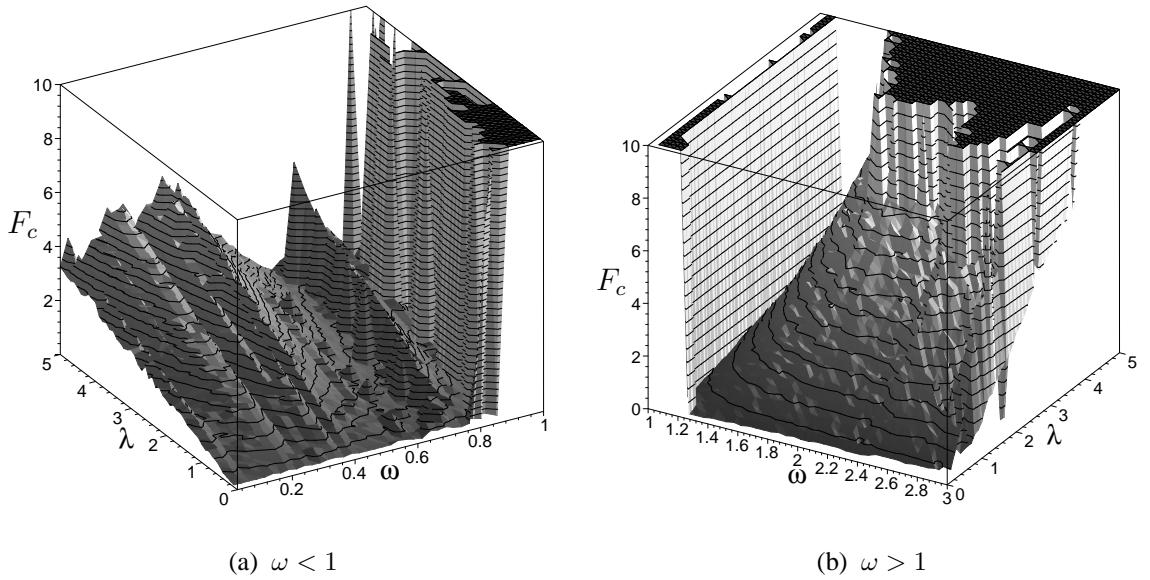


Abb. 4.13: Kritische Amplitude F_c als Funktion der Ganghöhe λ und der Frequenz ω . Für Amplituden $F < F_c$ schwingt das Teilchen regulär, für $F > F_c$ bewegt es sich chaotisch ($\zeta = 1$).

Die Unterteilung in chaotische und reguläre Gebiete bleibt erhalten, wie Abb. 4.15 zeigt, sie scheinen sich lediglich in Richtung der neuen Eigenfrequenzen zu verschieben, mit Ausnahme der regulären Zone um $\omega = 1$: sie tritt für $\zeta = 0,25$ und $\zeta = 2,25$ nach wie vor auf, während die entsprechenden Intervalle um $\omega = \sqrt{\zeta}$ nun Gebiete maximaler chaotischer Ausdehnung sind. Die Ursache für dieses differenzierte Verhalten liegt vermutlich darin, dass die zweite Eigenfrequenz der ρ -Schwingung unverändert bei $\omega_\rho = 1$ liegt. Da keine grundsätzlichen Unterschiede im Wechselverhalten gegenüber dem isotropen Fall zu erkennen sind, kehren wir wieder zu diesem zurück und konzentrieren uns auf die genaue Analyse der kritischen Amplitude.

In Abb. 4.16 (a) sind sämtliche Werte von $F_c(\omega, \lambda)$ auf die F_c - λ -Ebene projiziert, wobei die Frequenzen durch abgestufte Grautöne unterschieden sind. Der Versuch, die Punkte gemäß dem vermuteten linearen Zusammenhang von F_c und λ durch Geraden zu verbinden, scheitert zunächst. Sortiert man jedoch die Gesamtpunktmenge, indem man benachbarte Punkte²³ zu einer Untermenge A , die restlichen zu einer Untermenge B zusam-

²³ Als benachbart gelten Punkte, die innerhalb eines definierten F_c -Intervalls liegen; es werden also zu große

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

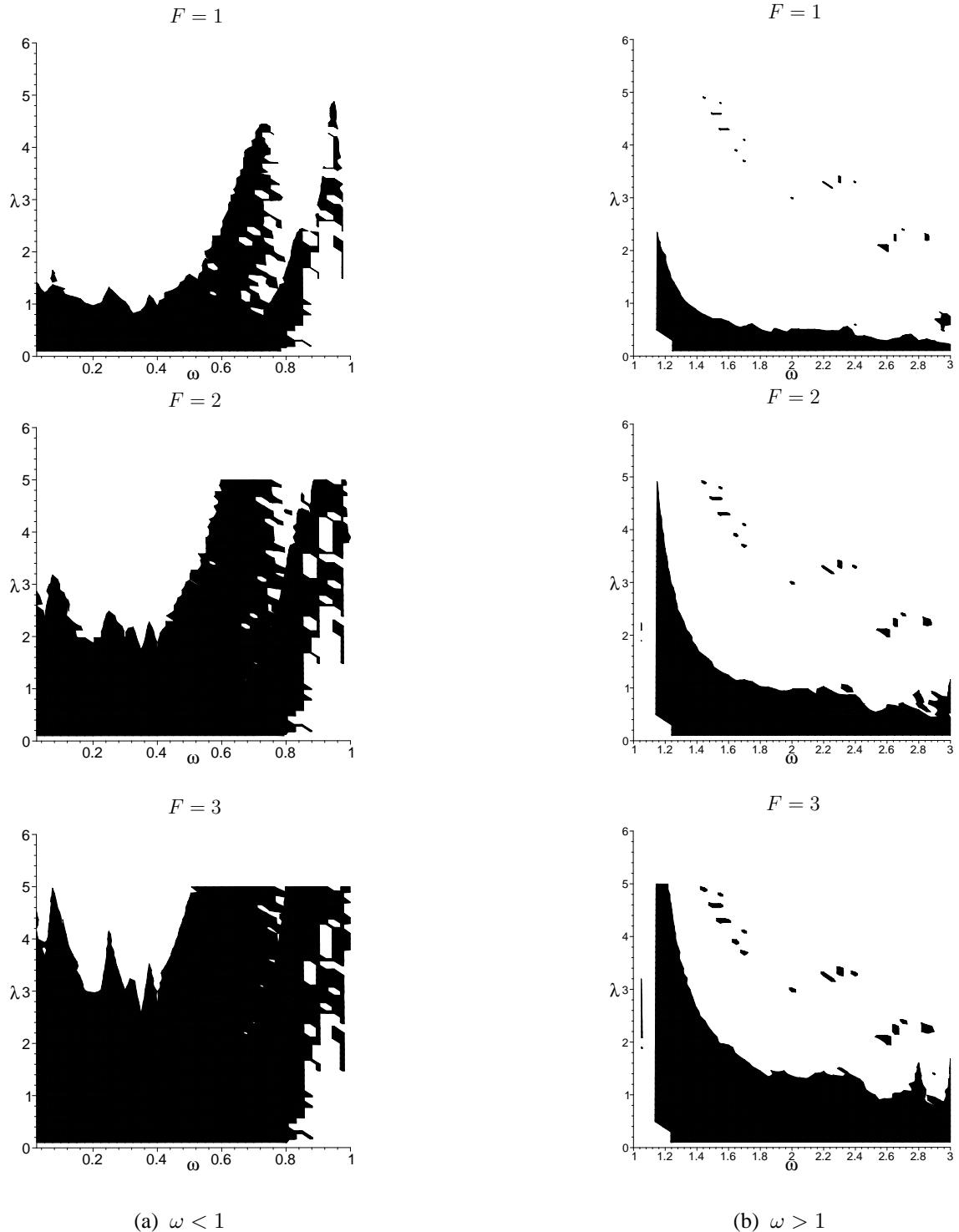


Abb. 4.14: Übergang regulär \leftrightarrow chaotisch im Parameterraum (ω, λ, F) bei vorgegebener Feldamplitude F (weiß: reguläres Regime – schwarz: chaotisches Regime; $\zeta = 1$).

4.3 Numerische Ergebnisse und Diskussion

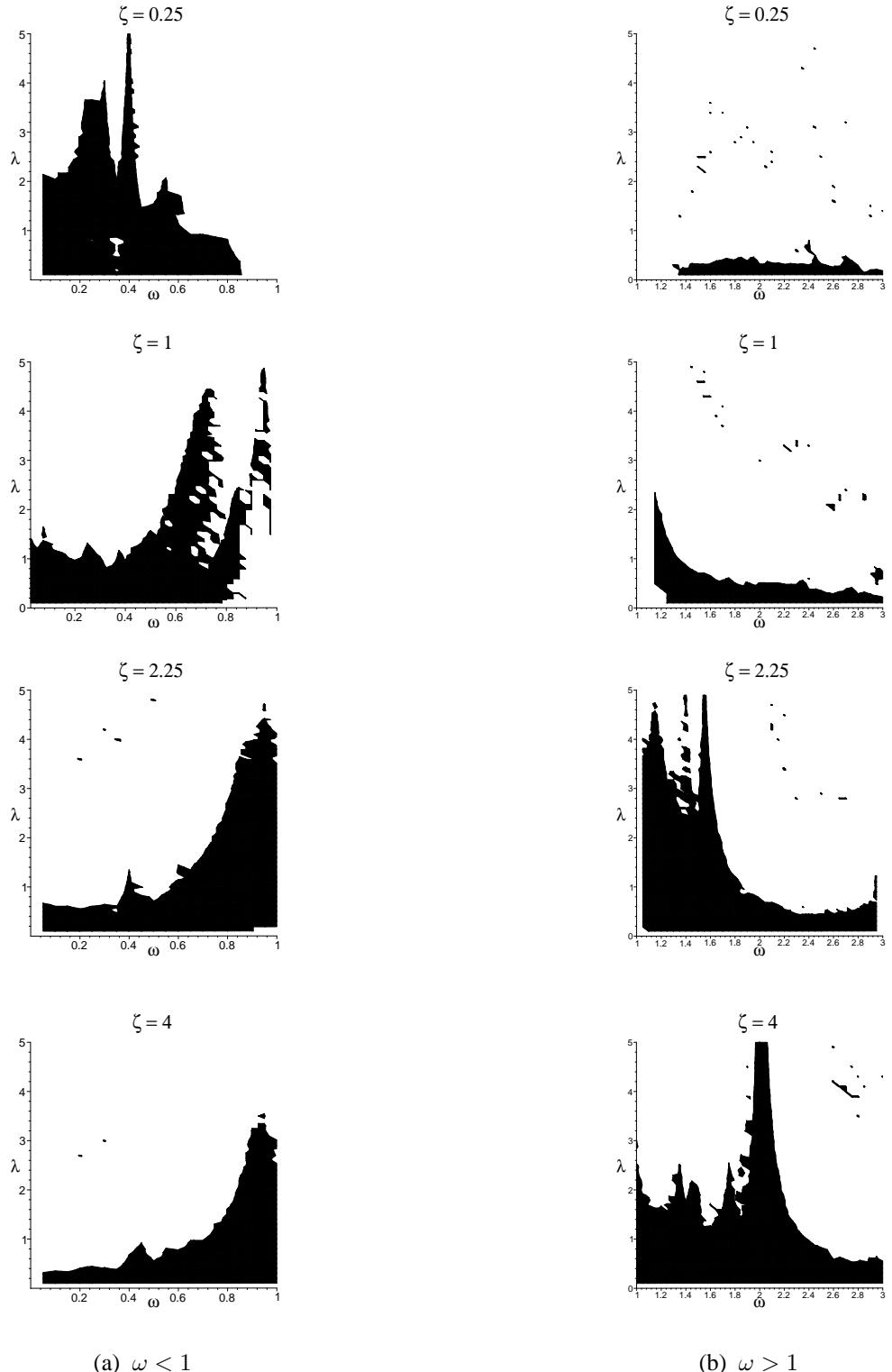


Abb. 4.15: Übergang regulär \leftrightarrow chaotisch im Parameterraum $(\omega, \lambda, F = 1)$ für verschiedene Federkonstanten $\zeta = \omega_z^2$ (ω_z : Eigenfrequenz der ungestörten z -Schwingung).

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

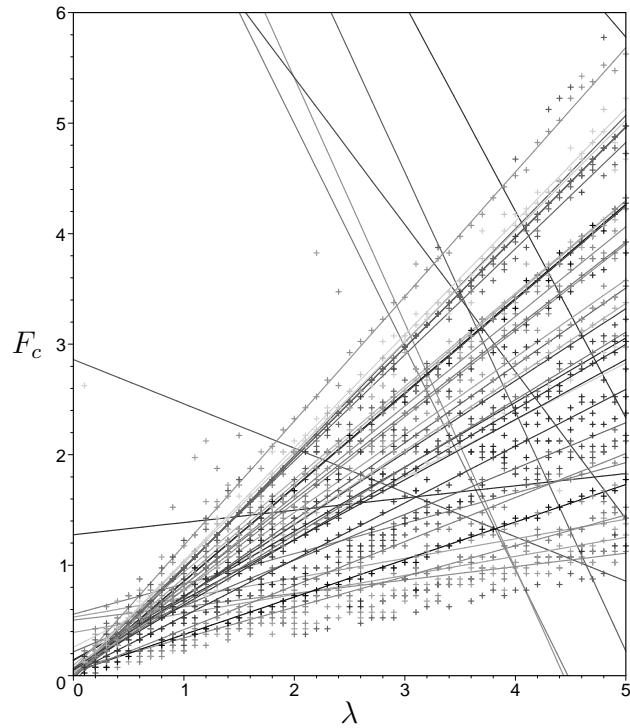
menfasst und außerdem die regulären Punkte $F_c = 10$ der erwähnten Inseln vernachlässigt, zeigen *beide* Gruppen in sehr guter Genauigkeit direkte Proportionalität (Abb. 4.16 (b), (c)). Die reale F_c -Mannigfaltigkeit der Abb. 4.13 lässt sich also aus zwei idealisierten Teilmannigfaltigkeiten nahezu perfekter F_c - λ -Linearität zusammensetzen, mit der Konsequenz, dass jeder Frequenz ω zwei Geraden verschiedener Steigung $f(\omega) := F_c/\lambda$ zuzuordnen sind. Fasst man wiederum die jeweils kleineren bzw. größeren dieser Geradensteigungen pro ω in getrennten Mengen zusammen, erhält man die in Abb. 4.17 dargestellten Frequenzkurven minimaler und maximaler Änderung der kritischen Amplitude mit der Ganghöhe, die sich im Gegensatz zur ursprünglichen Punktmenge relativ gut durch analytische Funktionen approximieren lassen.

Übertragen auf unsere bereits diskutierten (ω, λ) -Schnitte bedeutet dies eine Dreiteilung des Parameterraums in ein *rein* reguläres Gebiet (Durchschnitt der regulären Teilgebiete), ein *rein* chaotisches Gebiet (Durchschnitt der chaotischen Teilgebiete) und ein *Misch*-gebiet, das sich aus den Teilgebieten entgegengesetzter Charakteristik zusammensetzt (Abb. 4.18). Abb. 4.19 zeigt nochmal die vollständigen, gefitteten Teilmannigfaltigkeiten der kritischen Amplitude, die als Grenzflächen der gemessenen Daten aufzufassen sind. Die Aufteilung des Parameterraums nach dem dynamischen Verhalten ist gut in den Schnittbildern der Abb. 4.20 zu erkennen, in denen zudem die unterschiedliche Reaktion des Systems auf eine links- bzw. rechts-zirkulare Anregung deutlich sichtbar wird: Beide Fälle zeigen grundsätzlich gleiches, aber im Detail unterscheidbares Verhalten, das Voraussetzung für das Auftreten der Rotationsdispersion unseres chiralen Modellmoleküls ist, der wir uns nun zuwenden wollen.

4.3.2 Rotationsdispersion

Die numerische Berechnung der Rotationsdispersion erfolgt nach den Gln. (4.41) und (4.42) in zwei Schritten, die jeweils verfahrensbedingte Schwankungen in den Ergebnissen beinhalten. Bei der Mittelung über die Schwingungsperioden betrifft das die Vermei-

„vertikale“ Sprünge vermieden.



(a) Alle Werte

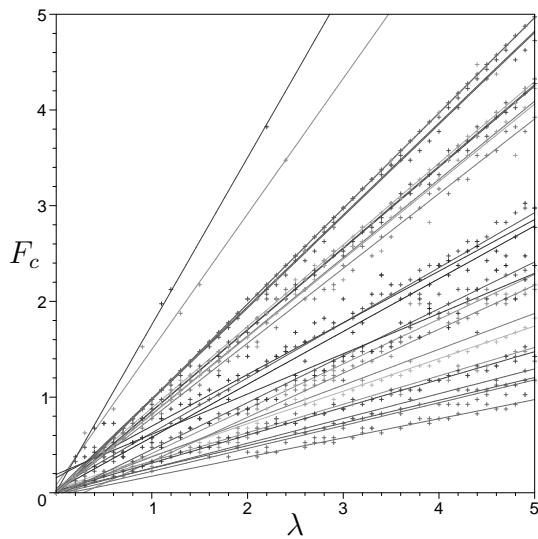
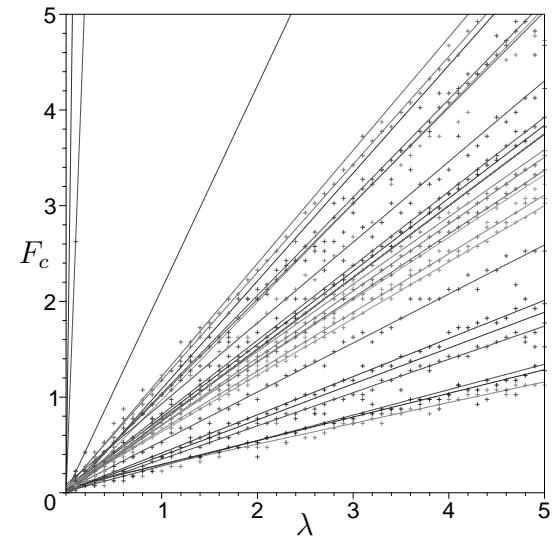

 (b) Wertemenge A

 (c) Wertemenge B

Abb. 4.16: Kritische Amplitude F_c in Abhängigkeit von der Ganghöhe λ . Während die Darstellung aller Wertepaare (λ, F_c) in (a) unstrukturiert erscheint, geht aus den Abbildungen (b) und (c), in denen sortierte Untermengen A und B aufgetragen sind (siehe Haupttext), ein eindeutig linearer Zusammenhang hervor ($\zeta = 1$).

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

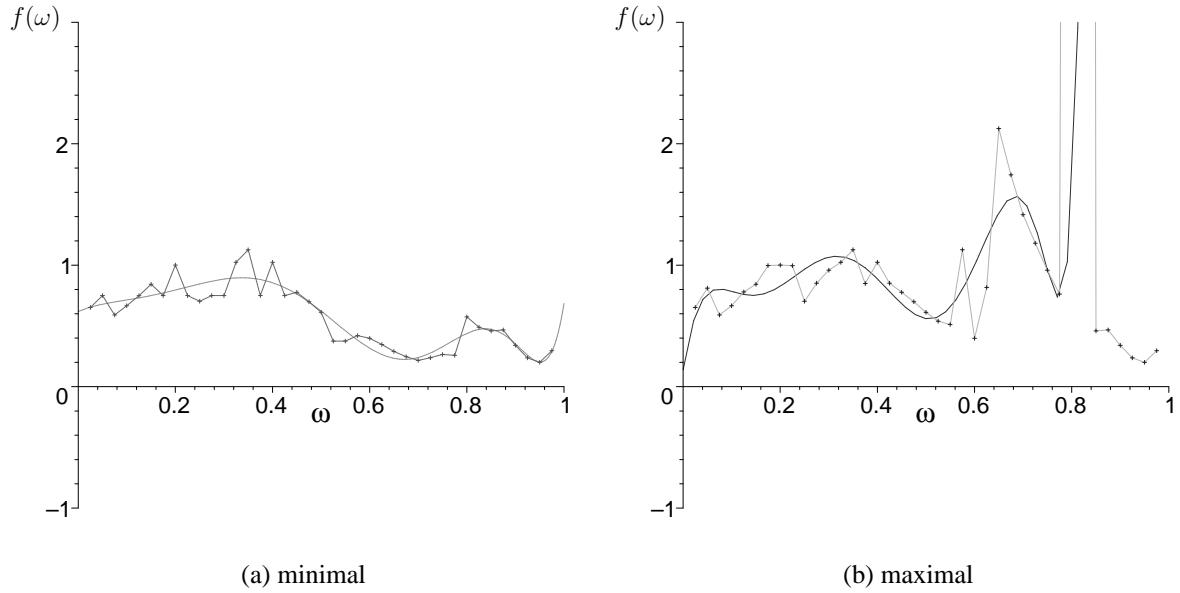


Abb. 4.17: Geradensteigung $f(\omega) = F_c/\lambda$ als Funktion der Frequenz ω . Dem Umstand entsprechend, dass zu den Mengen A und B gemäß Abb. 4.16 für jeweils gleiche Frequenzen verschiedene große Steigungen vorliegen, sind in (a) die minimalen, in (b) die maximalen Kurvenverläufe (original und geglättet) dargestellt.

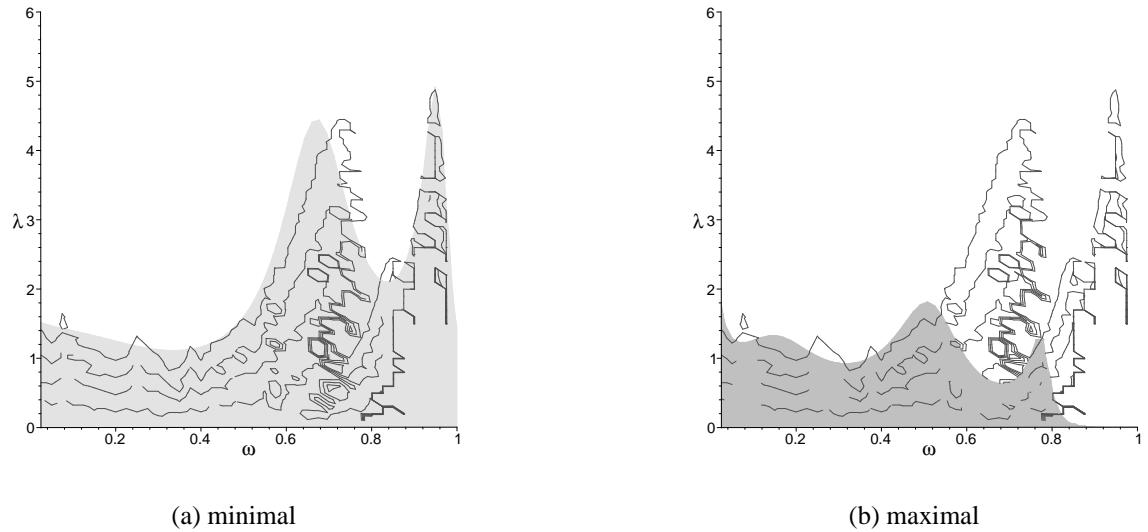


Abb. 4.18: Übergang regulär \leftrightarrow chaotisch im Parameterraum $(\omega, \lambda, F \leq 1)$ auf Basis der gefiteten Kurven der Abb. 4.17 für die Gruppen minimaler und maximaler Steigung $f(\omega)$ (weiß: reguläres Regime (Fit) – grau: chaotisches Regime (Fit) – schwarz: Linien gleicher Amplitude (Daten); $\zeta = 1$).

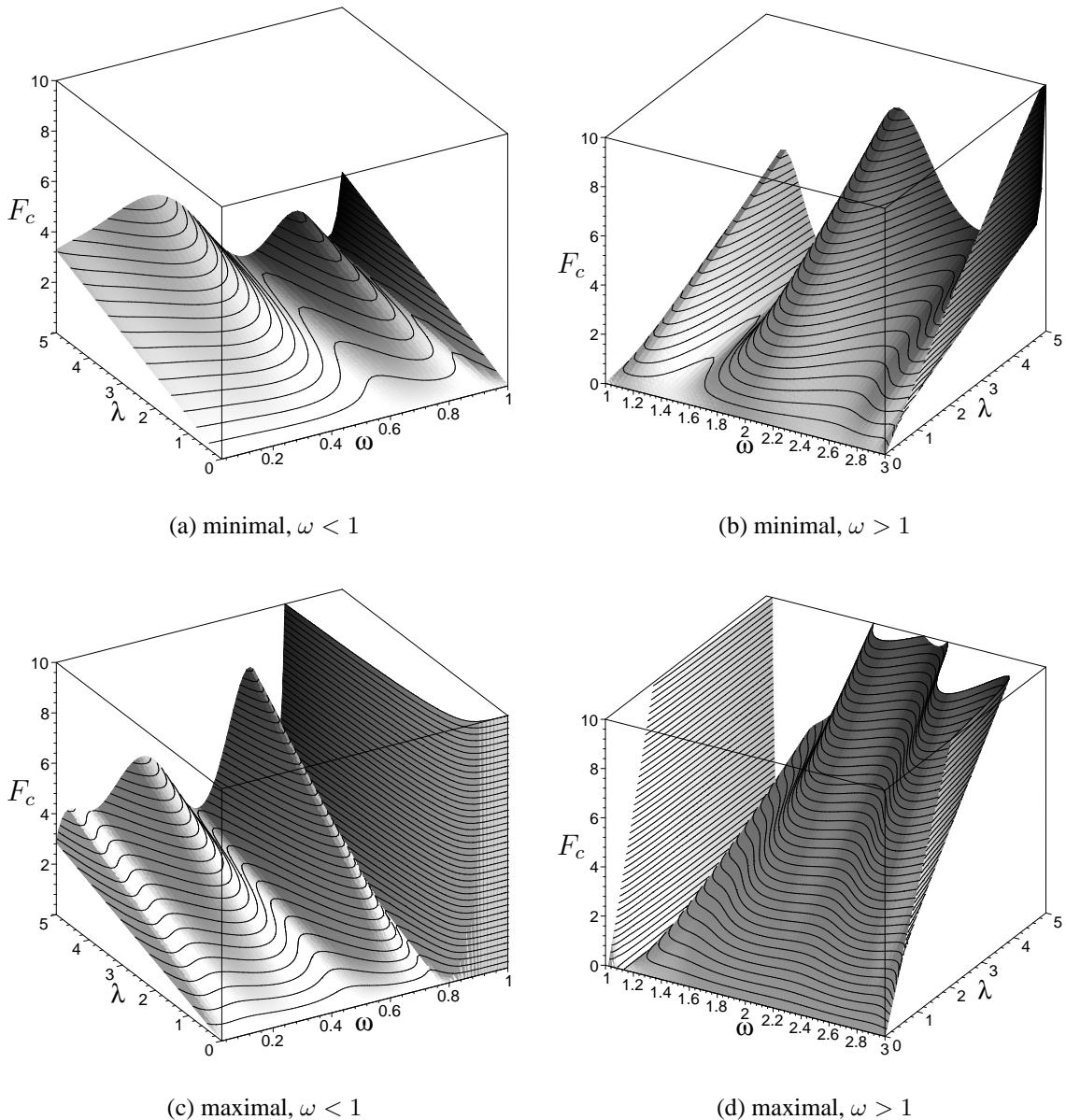


Abb. 4.19: Kritische Amplitude F_c als Funktion der Ganghöhe λ und der Frequenz ω für die Fälle minimaler und maximaler Steigung $f(\omega)$ (gefittet).

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

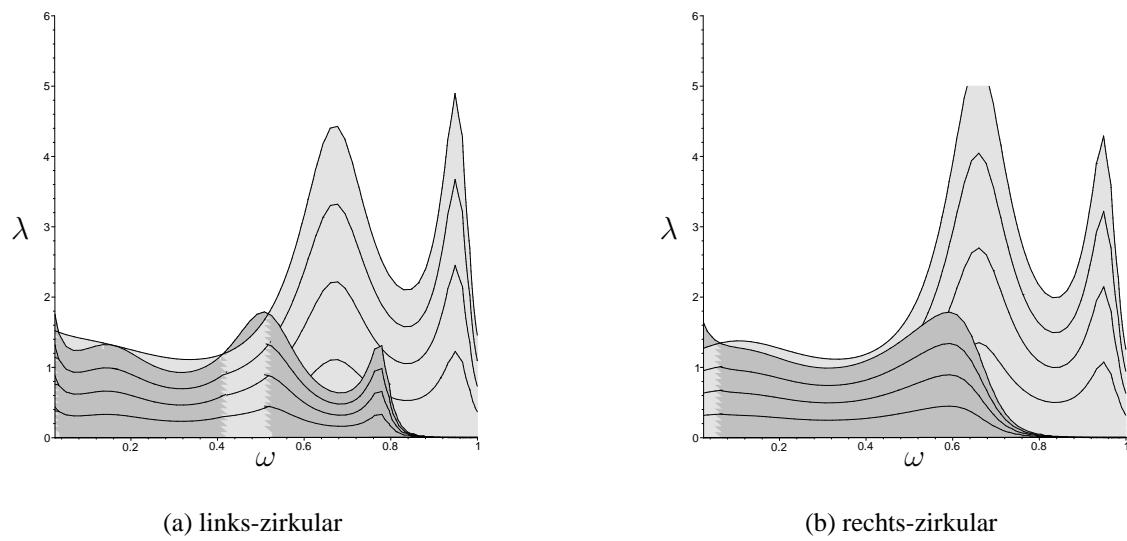


Abb. 4.20: Übergang regulär \leftrightarrow chaotisch im Parameterraum ($\omega, \lambda, F \leq 1$) nach Abb. 4.18 für die Wechselwirkung mit links- und rechts-zirkularem Licht (weiß: reguläres Regime – hellgrau: chaotisches Regime minimaler Steigung – dunkelgrau: chaotisches Regime maximaler Steigung – schwarz: Linien gleicher Amplitude).

dung von Divergenzen und die Wahl einer geeigneten Mittelungsdauer T . Abb. 4.21 zeigt aber am Beispiel verschieden großer T , dass die Rechnung zu stabilen, übereinstimmenden Resultaten führt. Größere Abweichungen sind bei der Bestimmung der Beschleunigungsdifferenz $\Delta \ddot{z}$ vor allem im empfindlichen chaotischen Regime der Dynamik festzustellen; sie sind in den Fehlerbalken der Abbildungen 4.22–4.24 wiedergegeben,²⁴ in denen der Betrag des Drehwinkels ϑ nach Gl. (4.43) für abnehmende Ganghöhe gegen die Frequenz aufgetragen ist.

ϑ nimmt zuerst im Bereich um die Eigenfrequenz $\omega = 1$ punktuell nichtverschwindende Werte an, deren Zahl mit kleinerer Ganghöhe vor allem für $\omega < 1$ wächst. Bei $\lambda = 0,7$, Abb. 4.23 (b), sind sämtliche Winkel für Frequenzen $\omega < 0,65$ ungleich null, während sich im Bereich $\omega > 1$ ein entsprechendes Intervall mit für sinkendes λ steigender Länge ausbildet; für große Frequenzen gilt stets $\vartheta = 0$. Vergleicht man diese Daten mit dem zugehörigen Schnittbild im Parameterraum $(\omega, \lambda, F = 1)$ der Abb. 4.14, ist eine

²⁴ Die Rechnungen habe ich auf zwei unterschiedlichen Computersystemen durchgeführt und gemittelt.

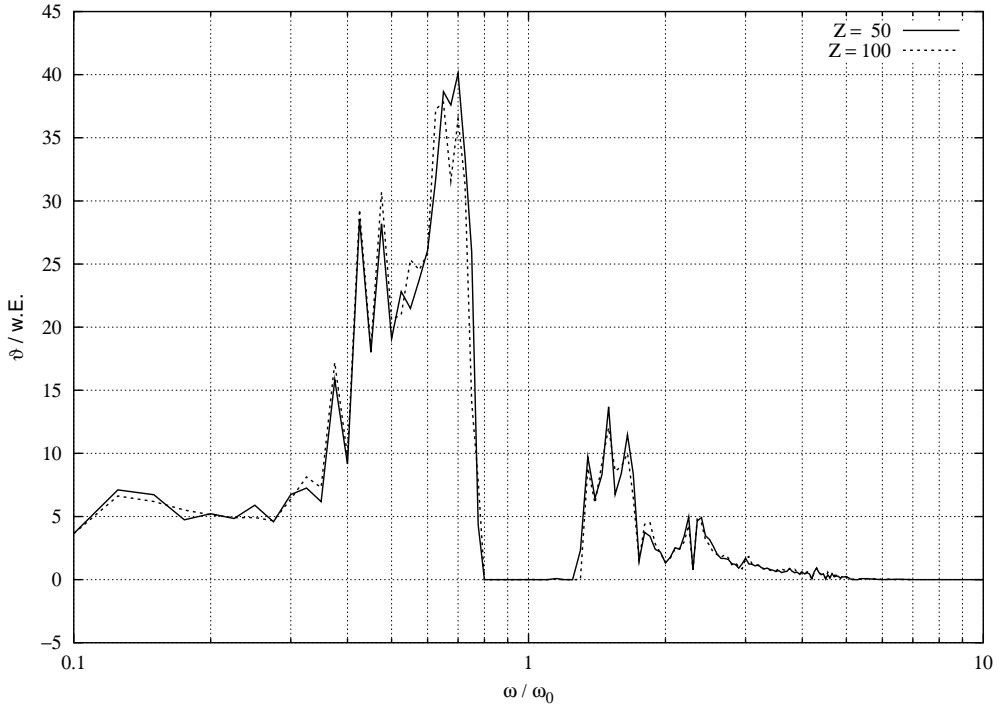


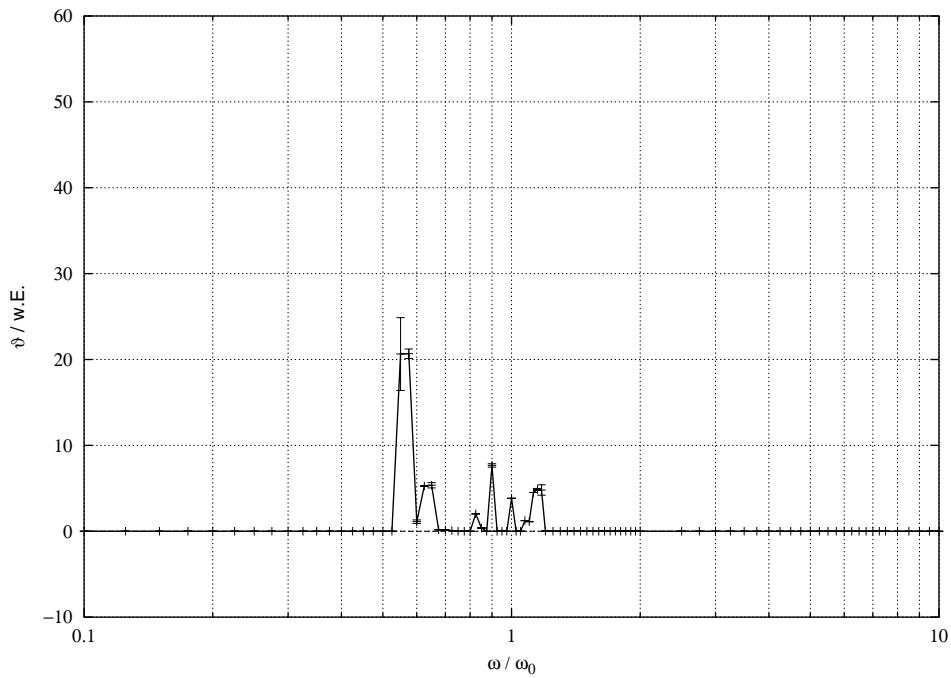
Abb. 4.21: Betrag des Drehwinkels ϑ in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz ω für verschiedene Mittelungsdauren $T \sim Z$ (halblogarithmische Auftragung, $\lambda = 0,1$; $F = 1$; $\zeta = 1$).

deutliche Korrelation zwischen dem Übergang regulär \leftrightarrow chaotisch und dem Auftreten eines Drehwinkel $\vartheta \neq 0$ ersichtlich. Der quantitative Verlauf dieser „Dispersion“ (die zunächst lediglich mathematischer Natur ist) gestaltet sich in Abhängigkeit der Ganghöhe unterschiedlich für Frequenzen ober- und unterhalb der Eigenfrequenz: für $\omega > 1$ sind die Kurven weitgehend „laminar“, d. h., zu kleineren λ gehören die größeren ϑ ; für $\omega < 1$ findet hingegen bei $\omega \approx 0,45$ eine Umkehrung dieses Verhaltens statt (Abb. 4.25).

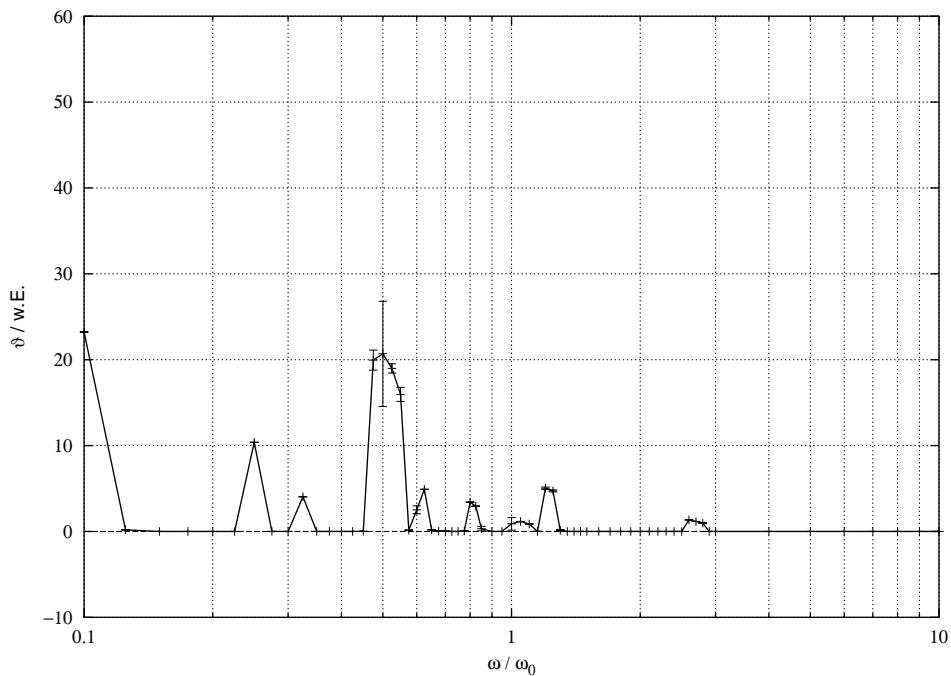
Gerade diese letzte Eigenschaft ist wichtig, will man die Frequenzabhängigkeit unseres Modells mit der physikalischen Rotationsdispersion realer Moleküle in Einklang bringen, von der wir aus Kapitel 3 wissen, dass ϑ für $\omega \rightarrow 0$ verschwinden muss. Für hinreichend kleine λ gelingt diese Anpassung erstaunlich gut, wie Abb. 4.26 für $\lambda = 0,1$ belegt. Neben der berechneten Dispersionskurve für das chirale Modellmolekül sind experimentell an Quarz und einer Weinsteinlösung gemessene Drehwinkel²⁵ einschließlich

²⁵ Obwohl wir bei der Ableitung in Abschnitt 4.2.3 den Fall eines verdünnten Mediums ($\varepsilon \approx 1$) angenommen haben, gilt außerhalb der Absorptionsbande der gezeigte parabelförmige Verlauf für viele optisch aktive

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System



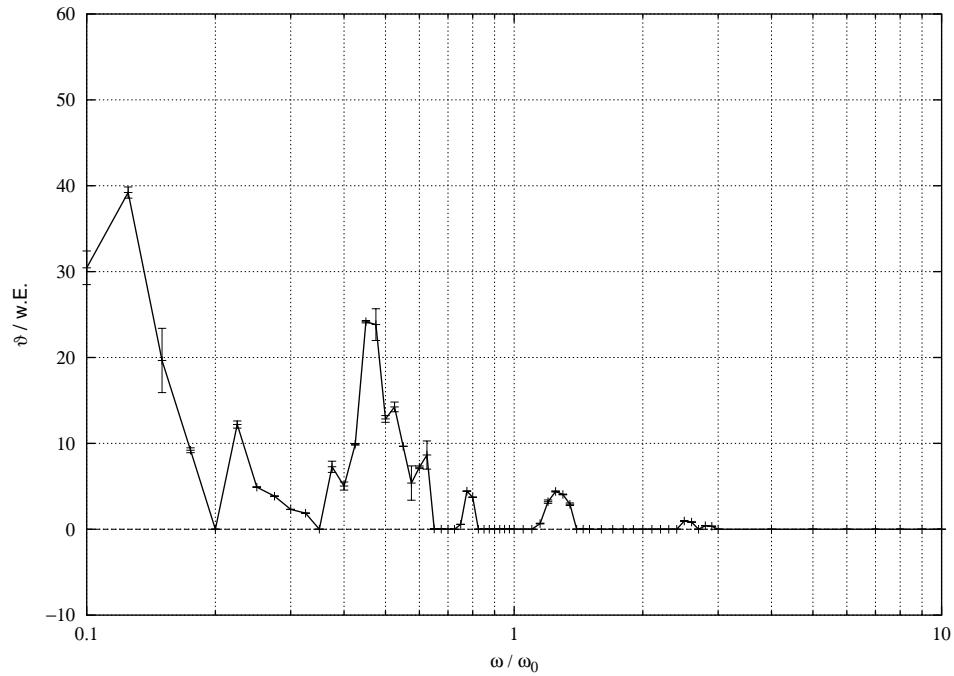
(a) $\lambda = 2.0$



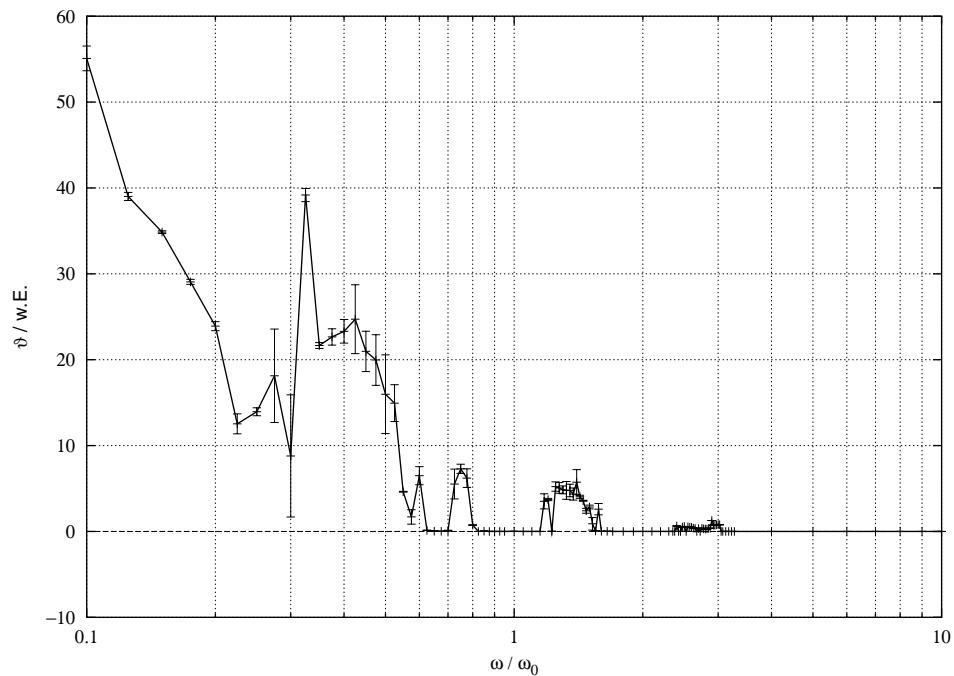
(b) $\lambda = 1.33$

Abb. 4.22: Betrag des Drehwinkels ϑ in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz ω für abnehmende Ganghöhe λ . Die Fehlerbalken geben Schwankungen aufgrund des numerischen Rechenverfahrens wieder ($F = 1$, $\zeta = 1$).

4.3 Numerische Ergebnisse und Diskussion



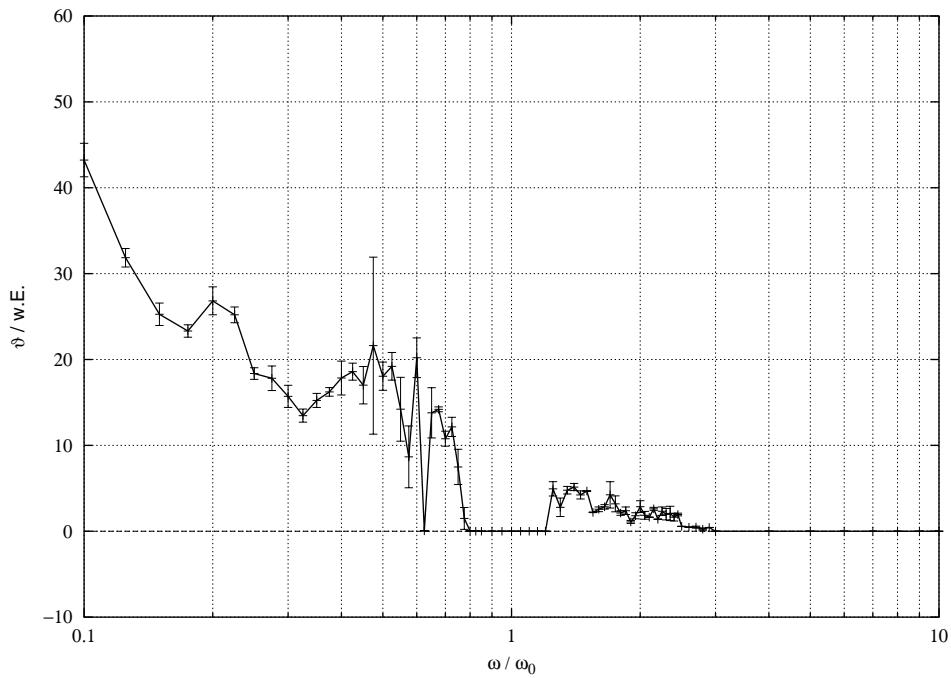
(a) $\lambda = 1.0$



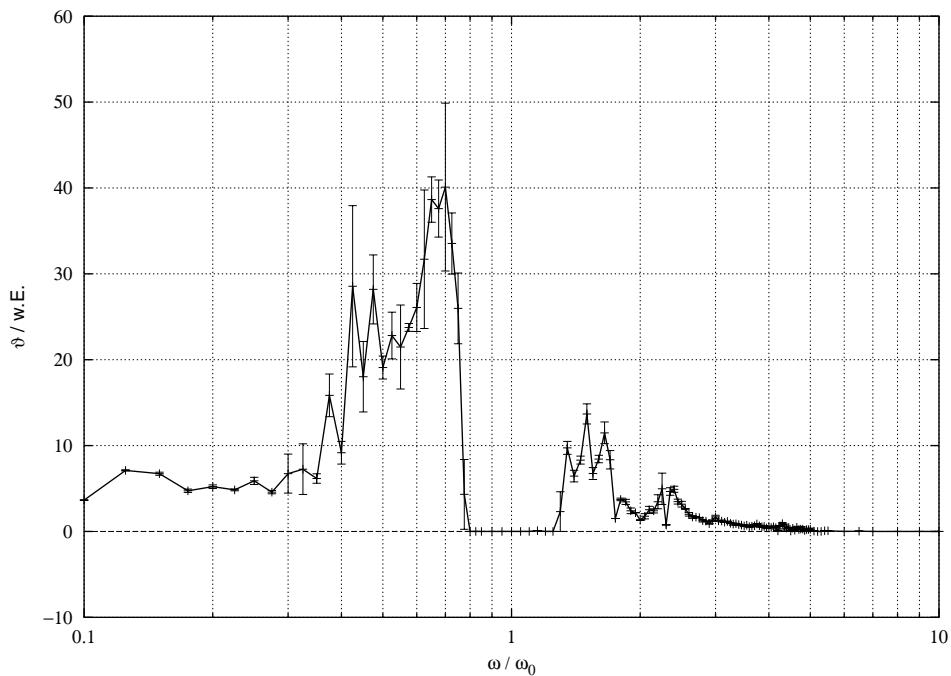
(b) $\lambda = 0.7$

Abb. 4.23: Betrag des Drehwinkels ϑ in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz ω für abnehmende Ganghöhe λ (Fortsetzung).

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System



(a) $\lambda = 0.4$



(b) $\lambda = 0.1$

Abb. 4.24: Betrag des Drehwinkels ϑ in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz ω für abnehmende Ganghöhe λ (Fortsetzung).

der daran angeglichenen Dispersionsformeln nach DRUDE (Gln. (3.15/3.16)) und BORN (Gl. (3.53)) dargestellt, bei letzterem allerdings für $\omega_0 = 0,8$. Um sicherzustellen, dass die Wahl $\lambda = 0,1$ nicht im Widerspruch zu den Voraussetzungen unserer Modellierung steht (hinreichend große Lichtwellenlänge $\bar{\lambda}$, nicht zu große Amplituden F), prüfen wir die Systemparameter auf ihre Konsistenz.²⁶

Geht man von einer Moleküldimension $\tilde{\rho}_{\max} \simeq 1 \text{ nm}$ aus und setzt diese mit der typischen Auslenkung im Modell von $\rho_{\max} = 1$ (dimensionslos) gleich, erhält man für die frei bestimmbare Skalenlänge s nach Gl. (4.9) den Wert $s = 2\pi \cdot 10^{-9} \text{ m}$ und somit für die reale Ganghöhe z_0 des Helikoids $z_0 = \lambda \cdot s = \lambda \cdot 2\pi \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Andrerseits beträgt die Eigenfrequenz $\tilde{\omega}_0 = \tilde{\omega}_\rho = \tilde{\omega}_z = \sqrt{c_\rho/m}$ für ein Elektron bei einem typischen Wert der Federkonstanten von $c_\rho \simeq 10^3 \text{ Nm}^{-1}$ $\tilde{\omega}_0 = 10^{16} \text{ s}^{-1}$, entsprechend einer Wellenlänge $\bar{\lambda}_0 = 10 \text{ nm}$; das Verhältnis $\kappa := \bar{\lambda}_0/z_0$ ergibt $\kappa \simeq 1,6 \cdot \lambda^{-1}$, d. h., für $\lambda = 1,6$ besitzen Eigenwellenlänge und Ausdehnung vergleichbare Größenordnung, $\kappa = 1$. Im Bereich $\bar{\lambda} \gg \bar{\lambda}_0$ der DRUDE-Näherung (optisches Spektrum) und für $\lambda = 0,1$ ist deshalb die Modellierung sicher gültig, wir beschränken uns bei der Analyse daher auf Frequenzen $\omega < 1$.

Für die verwendete Feldamplitude $F = 1$ lautet die Transformationsvorschrift analog den Regeln (4.9) und (4.10)

$$\tilde{F} \rightarrow \frac{2\pi}{sc_\rho} \cdot \tilde{F} = F = 1 \quad \Rightarrow \quad \tilde{F} = \frac{sc_\rho}{2\pi} \simeq \frac{1}{2\pi} \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ N}; \quad (4.45)$$

dies entspricht einer Lichtleistung \tilde{P} bei einer optischen Frequenz $\tilde{\omega}_L = 6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ($\hat{=} \bar{\lambda}_L = 500 \text{ nm}$) von

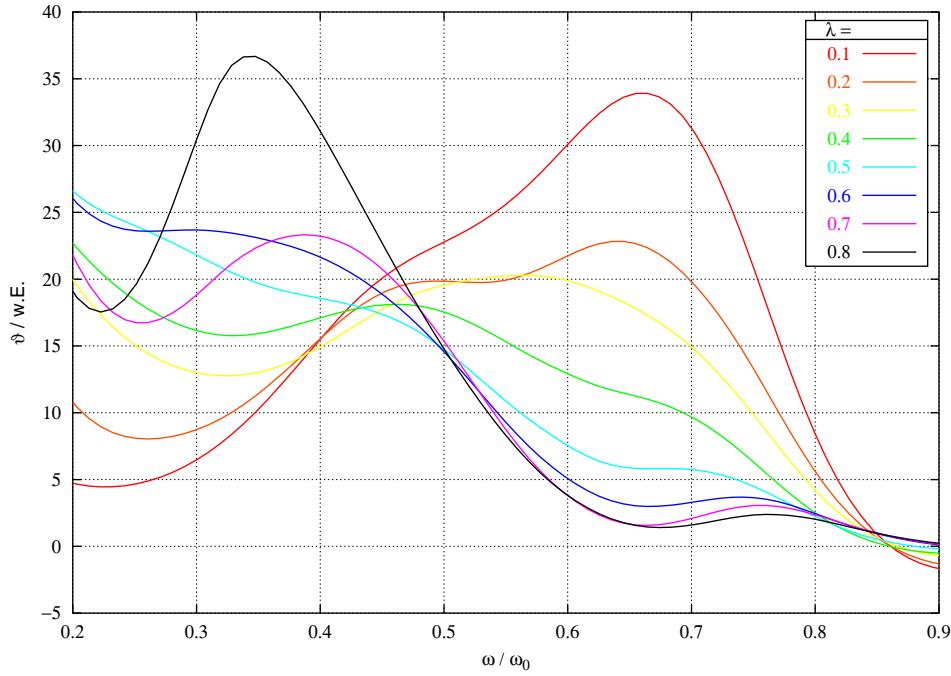
$$\tilde{P} \simeq \tilde{F} \cdot \tilde{\rho}_{\max} \cdot \tilde{\omega}_L = 1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-9} \cdot 6 \cdot 10^{14} \frac{\text{Nm}}{\text{s}} \simeq 0,1 \text{ W}, \quad (4.46)$$

der typischen Ausgangsleistung von Gas- oder Halbleiterlasern. Die geforderte Konsi-

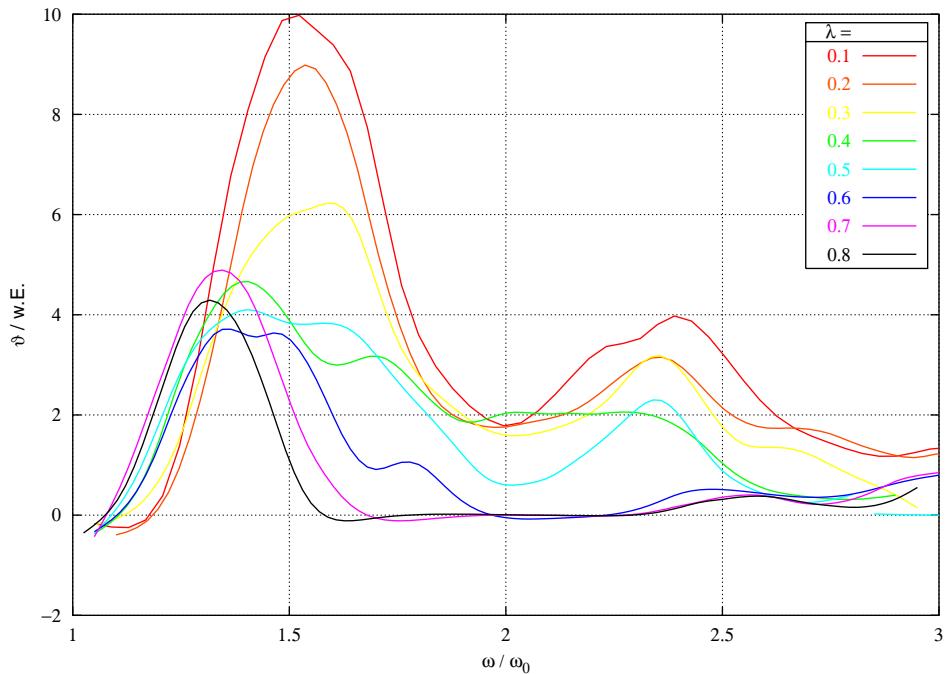
Stoffe unabhängig vom Aggregatzustand.

²⁶ TINOCO benutzt in seinem Schraubenmodell die gleichen Voraussetzungen (vgl. Tabelle 3.2, S. 19).

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System



(a) $\omega < 1$



(b) $\omega > 1$

Abb. 4.25: Vergleich der „Rotationsdispersion“ zu verschiedenen Ganghöhen λ . Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind geglättete Kurven der berechneten Daten aufgetragen ($F = 1, \zeta = 1$).

stenz der Modellparameter ist somit gewährleistet.

Die Graphen der Abb. 4.26 zeigen für $\omega < 0,5$ unter Berücksichtigung des hohen Abstraktionsgrads des Modells eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten und den theoretischen Vorhersagen. Nähert man sich der Absorptionsbande, reagiert die BORN-Funktion empfindlich auf die Wahl ihrer Koeffizienten C_ψ und C_φ , wobei folgende Aspekte zu beachten sind:

- Die Form, also der qualitative Verlauf der BORN- und der Modellkurve stimmen überein.
- Beide Funktionen verlieren mit der Annäherung an die Absorptionsbande an Aussagekraft, weil ihr Gültigkeitsbereich durch die Voraussetzungen ihrer Herleitungen eingeschränkt ist.
- Die Eigenfrequenzen der zugrundeliegenden Oszillatoren sind verschieden ($\omega_\rho = \omega_z = 1$, $\omega_0^{\text{Born}} = 0,8$).
- Allgemein gilt, dass die experimentell gemessenen Dispersionskurven in der Nähe der Absorptionsbanden sehr individuelle, für praktisch jede Substanz unterschiedliche Verläufe besitzen, so dass die theoretischen Vorhersagen grundsätzlich quantitativ unpräzise bleiben müssen.

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

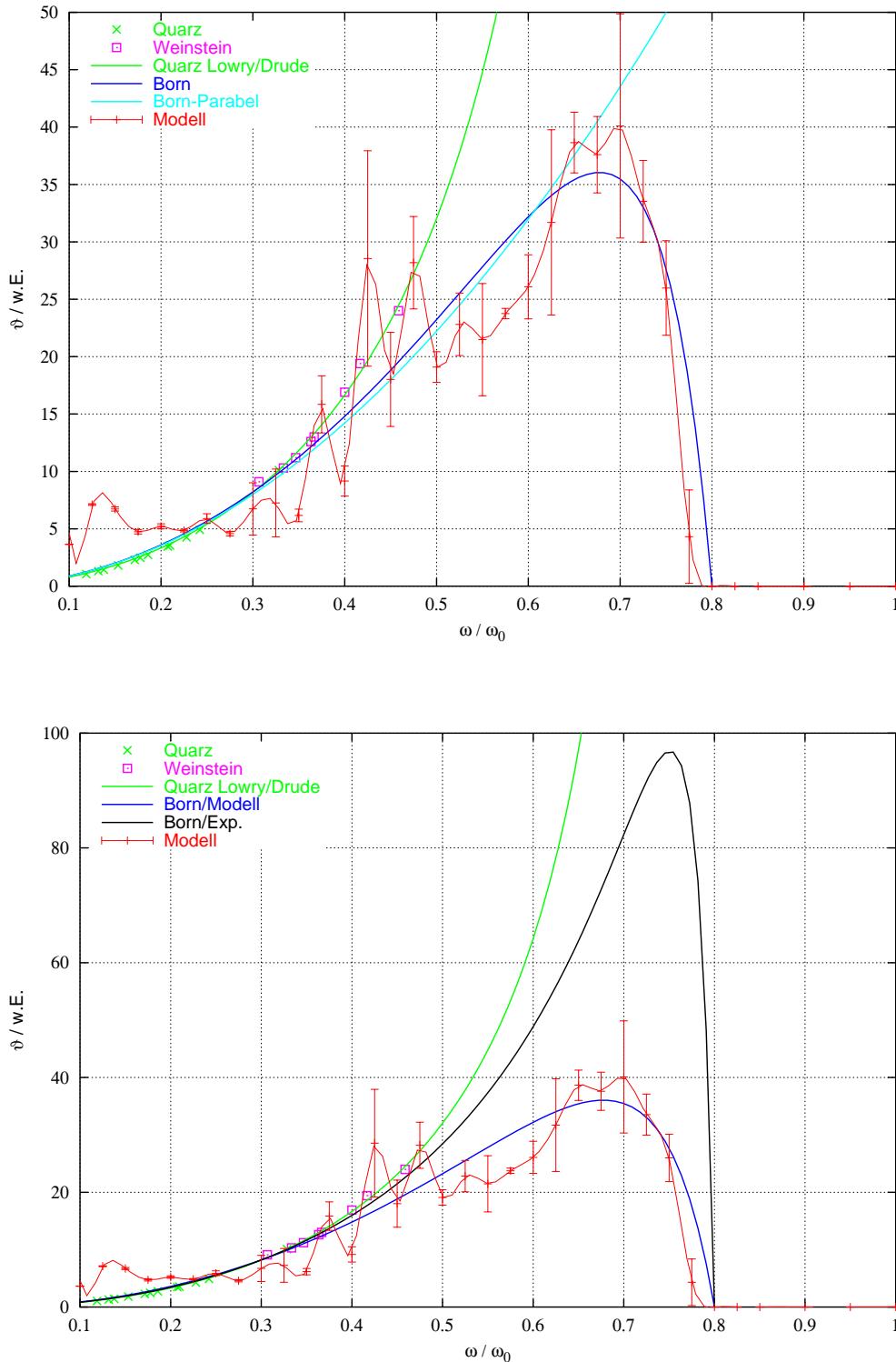


Abb. 4.26: Rotationsdispersion des chiralen Modellmoleküls für $\lambda = 0,1$ im Vergleich zu den Vorhersagen der Theorien DRUDES und BORNS sowie zu experimentellen Messdaten [Low-1964]. Im oberen Bild ist zusätzlich die Parabelnäherung der BORN-Funktion eingetragen, im unteren eine zweite, bezüglich der Messdaten optimierte BORN-Funktion ($F = 1, \zeta = 1$).

4.3.3 Bewertung der Resultate

Ein wichtiges Ergebnis des vorherigen Abschnitts ist die Erkenntnis, dass es die einfache, klassische Modellierung der Molekülbindung – ein geladenes Teilchen bewegt sich im harmonisch genäherten Bindungspotential – erlaubt, durch Hinzufügen einer intrinsischen Dissymmetrie – die Teilchenbewegung wird auf eine schraubenförmige Zwangsfäche der Ganghöhe λ eingeschränkt – die Eigenschaften eines chiralen, optisch aktiven Moleküls zu simulieren. Dabei ist entscheidend, dass die optische Aktivität nicht zwangsläufig aus der Helizität $\lambda < \infty$ des Konfigurationsraums des Teilchens folgt, sondern diese lediglich voraussetzt. Erst wenn die Verdrillung soweit fortgeschritten ist, dass die durch sie bedingten Nichtlinearitäten in den Bewegungsgleichungen für ein Umschlagen von regulärer zu chaotischer Dynamik sorgen, verhält sich das System optisch aktiv, reagiert also unterschiedlich auf ein links- und rechts-zirkular polarisiertes äußeres Wellenfeld der Stärke F .

Da die Dissymmetrie nur in Form gerader Funktionen der Ganghöhe in die Modellierung eingeht, können keine Aussagen über die Richtung des optischen Drehvermögens getroffen werden; seine Frequenzabhängigkeit lässt sich aber über die Variation von λ steuern und so auf die Rotationsdispersion $\vartheta(\omega)$ realer Moleküle abstimmen. Die auf diese Weise gefundene Wertekombination ($\lambda = 0,1; F = 1$) weist der Teilchenbewegung einen Platz tief im rein „chaotischen“ Bereich des dreifach unterteilten Parameterraums (ω, λ, F) zu, der zur anschaulichen Beschreibung des Übergangs von regulärer zu chaotischer Dynamik dient; die restlichen zwei Zonen repräsentieren Parameterkombinationen, die zu rein regulärer oder aber unbestimmter Bewegung führen. Die Ganghöhe λ spielt unter diesem Gesichtspunkt für dieses Modell eine ähnliche Rolle wie die Tunneldauer T (Gl. (3.91)) in HUNDs Lösungsvorschlag zum Paradoxon der optischen Isomere: Genügend kleine λ bzw. genügend große T implizieren stabile optische Aktivität, und beide Kenngrößen sind zwar theoretisch kontinuierlich veränderbar, praktisch aber nur in diskreten Werten realisiert.

4 Optische Aktivität in einem nichtlinearen dynamischen System

In diesem Zusammenhang möchte ich erneut auf den in Abschnitt 3.3 zitierten Lösungsansatz von A. KOSCHANY verweisen [Kos-1994], der eine stabile, langfristige Lokalisierung chiraler Quantenzustände erreicht, die einer um einen nichtlinearen, logarithmischen Term erweiterten SCHRÖDINGER-Gleichung entspringen ($a, b \in \mathbb{R}, b > 0$),

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) &= \left[H_{\text{lin}} - b \cdot \ln(a |\psi(\mathbf{r}, t)|^2) \right] \psi(\mathbf{r}, t), \\ H_{\text{lin}} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{4.47}$$

Nach KOSCHANY lässt sich dieser Wellengleichung formal eine klassische HAMILTON-Funktion zuordnen,²⁷ deren kanonische Gleichungen exakt mit den Differentialgleichungen übereinstimmen, die man durch Diskretisierung von Gl. (4.47) erhält [Kos-1993]. M. SCHWEINBERGER gelingt der Nachweis, dass dieses HAMILTON-System dauerhaftes Chaos zeigt, und zwar bei Überschreiten genau des gleichen kritischen Werts des Kontrollparameters b in (4.47), ab dem bei KOSCHANY die Lokalisierung des Grundzustands einsetzt [Scw-1993].²⁸

Auf der einen Seite haben wir also eine nichtlineare Quantenmechanik mit einer formalisierten HAMILTON-Funktion, auf der anderen Seite ein physikalisch begründbares, klassisches HAMILTON-System mit einer topologisch verursachten Nichtlinearität, die beide chaotische Dynamik mit der Chiralität von Molekülzuständen bzw. mit der darin begründeten optischen Aktivität von Molekülen verknüpfen – ein in meinen Augen beachtliches Argument dafür, im Rahmen rein elektromagnetischer Theorien²⁹ der Nichtlinearität der physikalischen Grundgleichungen über den Status der bloßen effektiven Wirksamkeit hinaus fundamentale Bedeutung beizumessen.

²⁷ Die zugehörigen generalisierten Koordinaten besitzen keinerlei physikalische Bedeutung.

²⁸ Dieser Übergang ist einem thermodynamischen Phasenübergang zweiter Ordnung vergleichbar [Kuf-1997].

²⁹ Darüber hinaus muss sicherlich der Einfluss der paritätsverletzenden schwachen Wechselwirkung berücksichtigt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist ein bis heute ungelöstes Problem, das so alt ist wie die physikalische Theorie, die dafür zuständig ist: Warum existieren chirale Moleküle stabil in einer definierten Links- oder Rechtskonfiguration und nicht in Superpositionszuständen oszillierender Parität, wie sie die Quantenmechanik fordert? Die auf den ersten Blick naheliegende Vermutung, das nach ihrem Begründer benannte HUND'sche Paradoxon sei lediglich ein Produkt der ihm zugrundeliegenden, zu vereinfachenden Beschreibung chiraler Zustände in einem symmetrischen Doppelmuldenpotential, übersieht den Umstand, dass der gleiche Ansatz für achirale Moleküle (etwa von Ammoniak) zu richtigen Vorhersagen führt (Ammoniakmaser). Wo aber beginnt, wo endet der Gültigkeitsbereich dieser Modellvorstellung, bis zu welchem „Grad von Chiralität“ funktioniert sie?

Genau an diesem Punkt setzt diese Arbeit an, indem sie sich auf den Übergang von achiralem zu chiralem Zustand konzentriert und dazu die Modellierung eines chiralen Moleküls entwirft, die diesem Zweck in idealer Weise angepasst ist:

- die *mathematisch-topologische* Dissymmetrie des Moleküls ist über einen einzigen Parameter kontinuierlich einstellbar;
- als Gradmesser der *physikalisch wirksamen* Dissymmetrie dient das molekulare optische Drehvermögen, d. h., der Wechsel von achiralem zu chiralem Zustand wird anhand des Übergangs von optisch aktivem zu inaktivem Verhalten gemessen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Infolge dieser Vorgehensweise rückt mit der optischen Aktivität ein physikalischer Gegenstand in den Mittelpunkt, der sich sowohl klassisch als auch quantentheoretisch beschreiben lässt und damit – neben seiner Funktion als chiraler Indikator – die Möglichkeit bietet, das quantenmechanische Paradoxon der optischen Isomere aus dem Blickwinkel der klassischen Physik zu betrachten.

Diesem Programm folgend, werden in Kapitel 2 zunächst die phänomenologischen und strukturellen Grundlagen der optischen Aktivität dargelegt, deren Erforschung praktisch vollständig im 19. Jahrhundert stattfand und hauptsächlich drei Phasen durchschritt: die Entdeckung des optischen Drehvermögens durch ARAGO, für das BIOT die grundsätzlichen qualitativen und quantitativen Gesetzmäßigkeiten sowie FRESNEL den noch immer gültigen Mechanismus der zirkularen Doppelbrechung fand; die kristallographischen Untersuchungen PASTEURS, der in der molekularen Dissymmetrie die entscheidende Ursache der optischen Aktivität erkannte; und die Entwicklung der Stereochemie durch LE BEL und VAN'T HOFF, welche die Erkenntnisse PASTEURS systematisch in das Gebäude der organischen Chemie einbauten und mit dem Konzept des asymmetrischen Kohlenstoffatoms den Grundtypus eines chiralen Moleküls definierten.

Der Großteil des Kapitels 3 ist der Beschreibung der verschiedenen Theorien gewidmet, die FRESNELS makroskopisches Funktionsprinzip der optischen Aktivität auf die molekularen Wechselwirkungen zurückzuführen versuchen und sich bezüglich ihres Ansatzes in zwei Klassen unterteilen lassen. Die molekularen Theorien übersetzen dabei direkt das Konzept des asymmetrischen C-Atoms in Irreguläre-Tetraeder-Modelle und berechnen hierfür die Rotationsdispersion als Funktion bekannter, experimentell bestimmbarer Größen, was nur für einfach gebaute Moleküle zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt.

Umfassendere und tiefere Einsichten versprechen die elektronischen Theorien, von denen die drei wichtigsten herausgegriffen werden: die älteste, anschauliche Theorie DRUDES, in die explizit eine helikale Struktur eingeht und deren Dispersionsgesetz bis heute praktische Bedeutung besitzt; die klassische, abstrakte Vierteilchentheorie BORNS, welche die

optische Aktivität mit der Kopplung der atomaren Oszillatoren und deren Phasenbeziehungen begründet; und die Einteilchentheorie CONDONS, die auf Basis der quantenmechanischen ROSENFELD-Theorie des optischen Drehvermögens beweist, dass entgegen der Annahme BORNS ein einzelnes Elektron optisch aktiv sein kann, wenn es dem Einfluss eines (physikalisch begründbaren) chiralen Potentials unterliegt.

Diesen im Ansatz verschiedenen, aber im Ergebnis gleichermaßen erfolgreichen Erklärungsmodellen der optischen Aktivität stellt der letzte Teilabschnitt von Kapitel 3 das Problem des HUND'schen Paradoxons gegenüber, indem zuerst die widersprüchlichen Konsequenzen der quantenmechanischen Beschreibung chiraler Moleküle diskutiert und anschließend die wichtigsten Ansätze zur Auflösung dieser Ungereimtheiten vorgestellt werden. Unter diesen Vorschlägen scheint der vielversprechendste die Einbeziehung der paritätsverletzenden schwachen Wechselwirkung zu sein, weil er die Chiralität auf die fundamentalen Naturgesetze zurückführt, doch ist seine experimentelle Überprüfung bislang nicht gelungen.

Aufgrund dieser Ausgangslage wird in Kapitel 4 ein Modellsystem eines chiralen Moleküls entwickelt, das Elemente der genannten Theorien der optischen Aktivität mit neuen Aspekten verbindet:

- Es handelt sich um einen klassischen harmonischen Oszillator, dem die chirale Struktur nicht wie bei CONDON durch ein äußeres dissymmetrisches Potential, sondern als innere Eigenschaft der Bewegungsmannigfaltigkeit aufgeprägt wird. Da für diese das zweidimensionale Helikoid anstelle der eindimensionalen Helix des DRUDE-Modells gewählt wird, sind die Bewegungsgleichungen nichtlinear.
- Dieses Einteilchenmodell wird – den Einfluss eines Strahlungsfelds simulierend – einer periodischen Kraft ausgesetzt und seine Dynamik mit Methoden der Chaostheorie untersucht, indem numerisch Phasenportraits und LJAPUNOV-Exponenten bestimmt werden.

In dem so definierten Modell wird aus den dynamischen Variablen die zirkulare Doppelbrechung berechnet und damit das Modellmolekül auf seine optische Aktivität geprüft.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die resultierende Rotationsdispersion wird mit den Aussagen der bekannten Theorien verglichen. Im Einzelnen lassen sich die Ergebnisse der numerischen Analyse in folgender Weise zusammenfassen:

- Die Dynamik des Systems ist regulär oder irregulär in Abhängigkeit der Ganghöhe λ des Helikoids, die somit als Kontrollparameter fungiert. Nur in den Grenzfällen $\lambda = 0$ und $\lambda \rightarrow \infty$ sind die Bewegungsgleichungen analytisch lösbar, da sie dann in die bekannten, entkoppelten Differentialgleichungen des zweidimensionalen harmonischen Oszillators übergehen.
- Ausgehend von dem Grenzfall $\lambda \rightarrow \infty$ verschwindender Verdrillung der Zwangsfäche gelangt man für abnehmende Ganghöhen $0 < \lambda < \infty$ und festgehaltene Werte der Amplitude F und der Anregungsfrequenz ω zu einer kritischen Parameterkombination (ω, λ, F_c) , für welche die reguläre Teilchendynamik in eine chaotische umschlägt. Für die kritische Amplitude existiert ein linearer Zusammenhang der Form $F_c = f(\omega) \cdot \lambda$; dem entspricht eine zweidimensionale Untermannigfaltigkeit im Parameterraum (ω, λ, F) des Systems, welche die Bereiche chaotischen von denen regulären Verhaltens trennt. Nimmt die Verdrillung weiter zu, vergrößert sich das chaotische Gebiet auf Kosten des regulären Bereichs.
- Die Steigungsfunktion $f(\omega)$ ist nicht eindeutig, vielmehr kann man der Frequenz zwei Tupel (λ, F_c) zuordnen, was insgesamt zu einer Dreiteilung des Parameterraums in eine rein chaotische, rein reguläre und eine Mischzone unbestimmten Einflusses auf die Dynamik führt.
- Nicht die Helizität der Bewegungsmannigfaltigkeit, wohl aber die auf ihr mögliche chaotische Dynamik generiert die optische Aktivität des Modellsystems, ausgedrückt durch eine nichtverschwindende zirkulare Doppelbrechung. Bei gegebener Amplitude F lässt sich wegen der Frequenzabhängigkeit des Verhältnisses F_c/λ die Ganghöhe empirisch so einstellen, dass eine Anpassung an den Verlauf der Rotationsdispersion realer Moleküle gelingt. Der Vergleich mit den Theorien DRUDES

und BORNS zeigt, dass trotz der konzeptionellen Unterschiede das betrachtete System im Rahmen der jeweiligen Gültigkeitsbereiche zu übereinstimmenden Vorhersagen führt.

Die gefundene Korrelation zwischen deterministischem Chaos und optischer Aktivität erscheint in Anbetracht der vergleichsweise simplen Modellierung durchaus bemerkenswert. Darüber hinaus leistet dieses Ergebnis einen Beitrag zur Klärung des HUND'schen Paradoxons insofern, als dass es Lösungsansätze stützt, die ebenfalls von Nichtlinearitäten in den physikalischen Grundgleichungen ausgehen. Der Schlussabschnitt von Kapitel 4 stellt in diesem Zusammenhang Verknüpfungspunkte dieser Arbeit mit dem Lösungsvorschlag von KOSCHANY et al. her: Auf Basis einer nichtlinearen SCHRÖDINGER-Gleichung werden darin chirale Molekülzustände mit lokalisierten quantenmechanischen Grundzuständen identifiziert, denen klassisch chaotische Zustände eines allerdings fiktiven HAMILTON-Systems entsprechen. Der Umstand, dass die vorliegende Arbeit vergleichbare Ergebnisse auf der Grundlage eines zwar modifizierten, aber doch bewährten klassischen Molekülmodells hervorbringt, liefert einen neuen Rechtfertigungsgrund für den ad-hoc-Ansatz KOSCHANYs.

Gerade die letztgenannten Überlegungen werfen Fragen auf, die das Feld der aktuellen und zukünftigen Forschungen auf diesem Gebiet umreißen. Die nächstliegende betrifft sicherlich die konkrete quantenmechanische Umsetzung des hier behandelten nichtlinearen HAMILTON-Systems, zumal es über die optischen Aspekte hinaus, die in dieser Arbeit im Vordergrund stehen, von großem Interesse ist zu erfahren, in welcher Form sich chaotische Effekte überhaupt in der Quantenmechanik niederschlagen. Zum allgemeinen Problem, dass aufgrund der Unitarität der Zeitentwicklung in der Standard-Quantenmechanik Chaos im herkömmlichen Sinn nicht möglich ist,¹ gesellt sich im Falle unseres chiralen Systems eine weitere Schwierigkeit: Eine eindeutige Formulierung der entsprechenden Quantenmechanik auf intrinsisch gekrümmten Mannigfaltigkeiten ist nämlich bislang nicht gelungen, da Uneinigkeit über die physikalische Relevanz der in der SCHRÖDINGER-

¹ Dies gilt zumindest für realistische Modelle, vgl. [Kos-1993].

5 Zusammenfassung und Ausblick

Gleichung auftretenden Zusatzterme herrscht. J. LAMEY behandelt diese Thematik in [Lam-1996] und im Rahmen seines Forschungsprojekts *Krümmungseffekte in der Quantenmechanik* in unserer Arbeitsgruppe am Lehrstuhl G. OBERMAIR. Ist erst einmal ein eindeutiges Quantisierungsverfahren gefunden, kann das betrachtete Helikoid-Modell als Testobjekt für den Vergleich von klassischer und Quantenmechanik von Nutzen sein, da man weiß, dass physikalische Systeme in beiden Beschreibungen in unterschiedlicher Weise auf die Geometrie des Raumes reagieren.

Unabhängig davon macht diese Arbeit gerade in Hinblick auf die BORN'sche Theorie deutlich, dass bei gezielter Fragestellung eine geeignete Modellierung den Verzicht auf Komplexität teilweise kompensieren und gleichzeitig über die Verknüpfung verschiedener physikalischer Disziplinen neue Einsichten in das vermeintlich wohlverstandene Phänomen der optischen Aktivität hervorbringen kann.

Literaturverzeichnis

- [All-1920] H. S. ALLEN, Phil. Mag., **40**, 426 (1920)
- [Ara-1811] D. F. J. ARAGO, Mém. Inst., **I**, 93 (1811)
- [Bar-1982] L. D. BARRON, *Molecular light scattering and optical activity*, Cambridge University Press (1982)
- [Bar-1991] L. D. BARRON, *Fundamental Symmetry Aspects of Molecular Chirality*, in:
P. G. MEZEY (Hrsg.), *New Developments in Molecular Chirality*, 1-55,
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991)
- [Bel-1874] J. A. LE BEL, Bull. Soc. Chim., **22**, 337 (1874)
- [Ben-1976] G. BENETTIN, L. GALGANI, J.-M. STRELCYN, Phys. Rev. **A 14**, 2338 (1976)
- [Bio-1812/38] J. B. BIOT, Mém. Inst., **I**, 1 (1812); Mém. Acad. Sci., **2**, 41, (1817); **13**, 39 (1835); **15**, 93 (1838); **16**, 229 (1838)
- [Bol-1874] L. BOLTZMANN, Pogg. Ann. Phys. Chem., Jubelband, 128 (1874)
- [Bor-1918] M. BORN, Ann. d. Phys., **55**, 177 (1918)
- [Bor-1935] M. BORN, Proc. Roy. Soc. Lon., **A 150**, 84 (1935)
- [Bou-1974] M. A. BOUCHIAT, C. C. BOUCHIAT, Phys. Lett. **B 48**, 111 (1974)

Literaturverzeichnis

- [Boy-1934] S. F. BOYS, Proc. Roy. Soc. Lon., **A 144**, 655 (1934)
- [Bra-1914] W. H. BRAGG, Proc. Roy. Soc. Lon., **A 89**, 575 (1914)
- [Bro-1890] C. BROWN, Proc. Roy. Soc. Edin., **17**, 181 (1890)
- [Cal-1971] D. J. CALDWELL, H. EYRING, *The Theory of Optical Activity*, Wiley, New York (1971)
- [Con-1937] E. U. CONDON, W. ALTAR, H. EYRING, J. Chem. Phys., **5**, 753 (1937)
- [Dau-1999] CH. DAUSSY, T. MARREL, A. AMY-KLEIN, C. T. NGUYEN, CH. J. BORDÉ, CH. CHARDONNET, Phys. Rev. Lett. **83**, 1554 (1999)
- [Dav-1979] E. B. DAVIES, Commun. Math. Phys. **64**, 191 (1979)
- [Dru-1912] P. DRUDE, E. GEHRKE (Hrsg.), *Lehrbuch der Optik*, 3. Aufl., 389, Hirzel, Leipzig (1912)
- [Fib-1990] B. R. FISCHER, P. MITTELSTAEDT, Phys. Lett. **A 147**, 411 (1990)
- [Fie-2002] E. P. FISCHER, entnommen einem Gespräch in der Fernsehsendung α -Forum vom 9.1.2002, Kanal BR- α , Bayerischer Rundfunk (2002)
- [Fre-1866] A. FRESNEL, Mém. No. XV–XXX, Vol. I; Mém. No. XL,XLVII, Vol. II, in:
Oeuvres complètes d'Augustin Fresnel (1866)
- [Gan-1926] R. GANS, Ann. d. Phys., **79**, 548 (1926)
- [Gra-1916] F. GRAY, Phys. Rev., **7**, 472 (1916)
- [Gut-1992] M. C. GUTZWILLER, Spekt. d. Wiss., **3**, Titelbild und S. 56f. (1992)
- [Guy-1890] P.-A. GUYE, C. R., **110**, 714 (1890)
- [Har-1978] R. A. HARRIS, L. STODOLSKY, Phys. Lett. **B 78**, 313 (1978)
- [Hei-1935] W. HEISENBERG, *Prinzipielle Fragen der modernen Physik*, (1935) in:
W. BLUM, H.-P. DÜRR, H. RECHENBERG (Hrsg.), *Werner Heisenberg. Gesammelte Werke*, Abt. C, Bd. I, 108, Piper, München (1984)

- [Hei-1949] W. HEISENBERG, *Die gegenwärtigen Grundprobleme der Atomphysik*, (1949) in:
W. BLUM, H.-P. DÜRR, H. RECHENBERG (Hrsg.), *Werner Heisenberg. Gesammelte Werke*, Abt. C, Bd. I, 341, Piper, München (1984)
- [Her-1822] J. F. W. HERSCHEL, Trans. Camb. Phil. Soc., **I** (1822)
- [Hof-1877] H. J. VAN'T HOFF, *Die Lagerung der Atome im Raume*, Vieweg, Braunschweig, (1877)
- [Hun-1927] F. HUND, Z. f. Phys., **43**, 806, (1927)
- [Huy-1912] CH. HUYGENS, *Treatise in Light*, Macmillan & Co, London (1912)
- [Hyl-1927] E. A. HYLLERAAS, Z. f. Phys., **44**, 871 (1927)
- [Jan-1991] R. JANOSCHEK, *Theories on the Origin of Biomolecular Homochirality*, in:
R. JANOSCHEK (Hrsg.), *Chirality – From Weak Bosons to the α -Helix*, Springer, Berlin (1991)
- [Kir-1937] J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys., **5**, 479 (1937)
- [Kos-1993] A. KOSCHANY, *Chaos, Chaologie – Quantenchaos?*, Diss., Universität Regensburg (1993)
- [Kos-1994] A. KOSCHANY, J. KUFFER, G. M. OBERMAIR, K. PLESSNER, Phys. Lett. **A 185**, 412 (1994)
- [Kuf-1997] J. KUFFER, *Chirale Moleküle. Stabilität in einer nichtlinearen Wellenmechanik*, Diss., Universität Regensburg (1997)
- [Kuh-1929] W. KUHN, Z. f. phys. Ch., **4**, 14 (1929)
- [Kuh-1933] W. KUHN, Z. f. phys. Ch., **20**, 325 (1933)
- [Kuy-1993] F. KUYPERS, *Klassische Mechanik*, 4. Aufl., 37–41, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993)

Literaturverzeichnis

- [Lam-1996] J. LAMEY, *Quantenmechanik bei schraubenförmiger Geometrie*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1996)
- [Lan-1918] A. LANDÉ, Ann. d. Phys., **56**, 225 (1918)
- [Lan-1863] V. VON LANG, Pogg. Ann. Phys. Chem., **119**, 74 (1863)
- [Lin-1920/25] K. LINDMAN, Ann. d. Phys., **63**, 621 (1920); **69**, 270 (1922); **74**, 541 (1924); **77**, 337 (1925)
- [Low-1964] T. M. LOWRY, *Optical Rotatory Power*, Dover Publications Inc., New York (1964)
- [Mal-1810] E. L. MALUS, Mém. Inst., **II** (1810)
- [Mam-1927] M. R. DE MALLEMANN, Rev. Gen. Sci., **38**, 453 (1927)
- [Mof-1956] W. MOFFITT, J. Chem. Phys., **25**, 467 (1956)
- [Mon-1996] C. MONROE, D. M. MEEKHOF, B. E. KING, D. J. WINELAND, Science, **272**, 1131 (1996)
- [Mor-1986] R. T. MORRISON, R. N. BOYD, *Lehrbuch der organischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1986)
- [Mos-1962] A. MOSCOWITZ, Adv. Chem. Phys., **4**, 67 (1962)
- [Ose-1915] C. W. OSEEN, Ann. d. Phys., **48**, 1 (1915)
- [Pas-1848] L. PASTEUR, A. c. P., **24**, 457 (1848)
- [Pas-1860] L. PASTEUR, A. c. R., **14**, 25 (1860)
- [Per-1991] J. L. PÉREZ-DIAZ, V. M. PÉREZ-GARCIA, I. GONZALO, Phys. Lett. **A 160**, 453 (1991)
- [Pfe-1980] P. PFEIFER, *Chiral molecules – a superselection rule induced by the radiation field*, Diss., Zürich (1980); Phys. Rev. **A 26**, 701 (1982)
- [Pri-1981] H. PRIMAS, *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, 12, Springer, Berlin (1981)

- [Prt-1995] D. E. PRITCHARD, M. S. CHAPMAN, T. D. HAMMOND, A. LENEF, J. SCHMIEDMAYER, R. A. RUBINSTEIN, E. SMITH, Phys. Rev. Lett. **75**, 3783 (1995)
- [Qua-1988] M. QUACK, Ang. Chem., **101**, 588 (1988)
- [Rei-1979] D. W. REIN, R. A. HEGSTROM, P. G. H. SANDARS, Phys. Lett. A **71**, 499 (1979)
- [Ros-1928] L. ROSENFELD, Z. f. Phys., **52**, 161 (1928)
- [Sca-2001] H. SCHACHNER, *Das Hund'sche Paradoxon. Weiterführende Ansätze der Standard-Quantenmechanik*, Diss., Universität Regensburg (2001)
- [Sce-1962] J. A. SCHELLMAN, P. ORIEL, J. Chem. Phys., **37**, 2114 (1962)
- [Scr-1935] E. SCHRÖDINGER, Naturwissenschaften, **23**, 807 (1935)
- [Scw-1993] M. SCHWEINBERGER, *Chirale Moleküle. Chaos und dynamische Lokalisierung in einer nichtlinearen Wellenmechanik*, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg (1993)
- [Sim-1978] M. SIMONIUS, Phys. Rev. Lett. **40**, 980 (1978)
- [Sta-1914] J. STARK, Jahrb. d. Radioakt., **11**, 194 (1914)
- [Ste-1994] W. -H- STEEB, *Chaos und Quantenchaos in dynamischen Systemen*, BI-Wiss.-Verlag, Mannheim, (1994)
- [Tho-1920] J. J. THOMSON, Phil. Mag., **40**, 426 (1920)
- [Tin-1962] I. TINOCO, Adv. Chem. Phys., **4**, 113 (1962)
- [Tin-1964] I. TINOCO, R. W. WOODY, J. Chem. Phys., **40**, 160 (1964)
- [Var-2000] A. VARDI, J. Chem. Phys., **112**, 8743 (2000)
- [Wal-1895] P. WALDEN, Z. f. phys. Chem., **17**, 245 (1895)
- [Wei-1995] R. WEINDL, *Hamilton'sches Chaos bei schraubenförmiger Geometrie. Ein Beitrag zur Theorie chiraler Systeme*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1995)

Literaturverzeichnis

- [Wie-2000] B. WIESMANN, *Chirale Moleküle. Zur Erklärung der Stabilität optischer Isomere aus fundamentalen Wechselwirkungen*, Diss., Universität Regensburg (2000)
- [Win-1987] D. WINTGEN, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **20**, L511 (1987)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bedanken

- bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Gustav Obermair*, der diese Arbeit durch seine Ideen angeregt, mir für ihre Durchführung viel Freiraum gelassen und sie dabei mit steter Bereitschaft zur Diskussion begleitet hat;
- bei *Jakob Lamey*, der als einer der „Chiralen“ am Lehrstuhl Obermair mit seiner Hilfsbereitschaft, seiner guten Laune, seinem wachen Interesse und nicht zuletzt durch die Versorgung mit Kaugummi und Obst zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat;
- bei *Johannes Simon* für seine ständige Bereitschaft zur unverzüglichen Hilfeleistung bei Fragen und Problemen aller Art und bei *Christian Forstner* für seine wertvollen Tipps und Tricks zum Thema Computer;
- bei *Florian Chmela* und *Gerhard Meier*, die es mit großem Zeitaufwand immer geschafft haben, die Lehrstuhl-EDV am Laufen zu halten;
- bei allen Mitgliedern des Lehrstuhls Obermair für die stets angenehme Atmosphäre in den zurückliegenden Jahren;
- bei meiner Freundin *Ulrike* für ihre große Geduld und Rücksichtnahme während der Promotionszeit und
- bei meinen Eltern, die nicht nur durch ihre finanzielle Unterstützung diese Arbeit erst ermöglicht haben.