

Chiral Molecules - a Superselection Rule Induced by the Radiation Field

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

PETER PFEIFER

Dipl. Chem. ETH

born April 19, 1946
citizen of Zürich and Andelfingen (ZH)

accepted on the recommendation of

Prof. H. Primas, referee

Prof. Dr. K. Hepp, co-referee

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem sogenannten Paradoxon der optischen Isomeren, d.h. mit dem Problem, weshalb so viele Molekeln niemals in einem Eigenzustand des zugehörigen (Coulomb-) Hamiltonoperators der freien Molekel vorgefunden werden, sondern stets nur in einer von zwei (der Links- bzw. Rechts-händigkeit entsprechenden) Klassen von symmetriegebrochenen, chiralen Zuständen, wobei zwei solche Zustände, die nicht zur selben Klasse gehören, durch eine Superauswahlregel getrennt sind. Diese Verletzung des uneingeschränkten Superpositionsprinzips ist das eigentliche Hauptmerkmal des Paradoxons, und es wird gezeigt, dass die ungenügende Beachtung dieses Sachverhaltes der Hintergrund der meisten Unzulänglichkeiten früherer Erklärungsversuche ist.

Wir stellen eine Lösung des Problems vor, die von der Tatsache ausgeht, dass bei chiralen Molekeln eine zweifache Fastentartung der untersten Eigenzustände (insbesondere des Grundzustandes) der freien Molekel diese Eigenzustände derart empfindlich auf äussere Störungen macht, dass eine physikalisch relevante Beschreibung solcher Molekeln wesentlich deren Umgebung miteinbeziehen muss. Eine minimale Umgebung findet sich im Strahlungsfeld, wie es von der Molekel selbst erzeugt wird. Entsprechend - und mit speziellem Augenmerk auf die beiden untersten molekularen Energieniveaus - konstruieren wir ein (im Prinzip aus der Quantenoptik wohlbekanntes) ein-Spin/viel-Bosonen-Modell für die an den transversalen Teil des elektromagnetischen Feldes gekoppelte Molekel. Eine ausführliche Untersuchung dieses Modell-Hamiltonoperators

zeigt, dass die Wechselwirkung mit dem Feld die Fastentartung des Grundzustandes der freien Molekel auf folgende Weise in eine strikte Entartung, verbunden mit einer von der Infrarot-Singularität des elektromagnetischen Feldes herrührenden Superauswahlregel, zu überführen vermag:

- (a) Je nachdem, ob die Differenz zwischen den beiden molekularen Energie-Niveaus einen bestimmten Wert (der durch den Hamiltonoperator der betreffenden freien Molekel fixiert ist) übersteigt oder nicht, weist das Gesamtsystem Molekel plus Strahlungsfeld einen oder zwei Grundzustände auf, die von Produktform sind und deren Feldanteile kohärente Zustände sind. Dies ergibt einen oder zwei effektive ("wahre") molekulare Grundzustände, welche ohne weitere Bezugnahme auf das Feld der Molekel zugeschrieben werden können.
- (b) Gibt es zwei effektive molekulare Grundzustände, so ist einer das räumliche Spiegelbild des anderen, und Superpositionen dieser zwei Zustände sind physikalisch nicht realisierbar, da sich Superpositionen der entsprechenden Feldzustände nicht als physikalische Zustände auf der quasilokalen Algebra der Feldobservablen erweisen (vorausgesetzt, dass elektrische Dipolübergänge zwischen den beiden zugrundeliegenden Eigenzuständen der freien Molekel erlaubt sind). Typisches Beispiel: Alanin.
- (c) Falls es bloss einen effektiven molekularen Grundzustand gibt, so ist dieser identisch mit dem achiralen Grundzustand der freien Molekel. Typisches Beispiel: Isotopensubstituierter Ammoniak NHDT.

Numerische Abschätzungen dieser scharfen Trennlinie zwischen

chiralen und achiralen Molekeln ergeben eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden.