

Zur Theorie des Tunneleffekts eines Teilchens im Doppelminimumpotential

JÜRGEN BRICKMANN* und HERBERT ZIMMERMANN

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Abteilung für Theoretische Organische Chemie

(Z. Naturforsch. **23 a**, 11–18 [1968]; eingegangen am 1. September 1967)

Es wurde die Bewegung eines Teilchens untersucht, das sich in einem Doppelminimumpotential bewegt und durch Tunneleffekt von einer zur andern Mulde gelangen kann. Die Verweilzeiten des Teilchens in den Potentialmulden (a) und (b) wurden für symmetrische und unsymmetrische Doppelminimumpotentiale berechnet.

Zunächst wurden die Eigenlösungen eines Systems untersucht, bei dem ein Übergang des Teilchens zwischen den Mulden unmöglich ist. Dieses entkoppelte System lässt sich durch einen Hamilton-Operator \mathcal{H}^0 beschreiben, der sich vom Hamilton-Operator \mathcal{H} des Doppelminimumproblems durch eine Teilchensperre T im Maximum der Potentialbarriere unterscheidet. \mathcal{H}^0 setzt sich aus zwei kommutierenden Operatoren $\mathcal{H}^{(a)}$ und $\mathcal{H}^{(b)}$ zusammen, deren Eigenfunktionen jeweils nur über einen der Bereiche (a) oder (b) nichtverschwindende Amplituden aufweisen. Ein Eigenzustand von \mathcal{H}^0 beschreibt somit ein Teilchen, das mit Sicherheit in einer der Mulden anzutreffen ist. Das gilt ebenso für eine beliebige statistische Mischung der Eigenzustände von $\mathcal{H}^{(a)}$ oder $\mathcal{H}^{(b)}$. Damit kann für eine Gesamtheit von N_0 Teilchen eine Anfangsbedingung formuliert werden, nach der zu einer bestimmten Zeit t_0 sämtliche Teilchen z. B. in der Mulde (a) lokalisiert sind. Die zeitliche Änderung der statistischen Mischung wird nicht durch den Hamilton-Operator \mathcal{H}^0 , sondern durch \mathcal{H} bestimmt. Damit nimmt bei Anwendung des \mathcal{H} -abhängigen, unitären Operators $U(t, t_0)$ auf den statistischen Anfangszustand die Wahrscheinlichkeit $W^{(b)}(t)$, ein Teilchen für $t > t_0$ in der Mulde (b) zu finden, einen endlichen Wert an. Die Zeit t' , nach der $W^{(b)}(t)$ erstmal seinen zeitlichen Mittelwert $\bar{W}^{(b)}$ annimmt, ist dann charakteristisch für die Teilchenbewegung zwischen den Mulden. Die wahrscheinliche Verweilzeit $\tau^{(a)}$ eines Teilchens in der Mulde (a) ist dann näherungsweise zu $\tau^{(a)} = t'/\bar{W}^{(b)}$ gegeben. Die Beziehung stimmt im Falle eines symmetrischen Doppelminimumpotentials mit früheren Rechnungen überein. Im Falle unsymmetrischer Potentiale ist sie zur Bestimmung von Verweilzeiten besser geeignet als die quasiklassische Methode.

Die Bewegung eines Teilchens in einem Doppelminimumpotential (s. Abb. 1) ist für eine Reihe physikalischer und chemischer Probleme von Bedeutung. Bei vielen Prozessen wird die Geschwindigkeit, mit der sich ein Teilchen von einer zur andern Mulde eines Doppelminimumpotentials bewegt, vorwiegend durch den Tunneleffekt bestimmt. Das gilt unter anderem für die Inversion des Ammoniakmoleküls¹, für die Bewegung von Protonen im Doppelminimumpotential von Wasserstoffbrückenbindungen^{2–7} sowie für Protonenübertragungen bei be-

stimmten chemischen Reaktionen^{3–8}, für die wir uns besonders interessierten. Die Leitfähigkeit des Eises wird durch die Tunnelgeschwindigkeit von Protonen in Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt^{9–13}. Brückenbindungen spielen auch in vielen biologischen Systemen eine wichtige Rolle. Möglicherweise hängen die Mutationsrate und die Entstehung von Tumoren mit dem Tunneleffekt von Protonen in den Wasserstoffbrückenbindungen der Basenpaare in der DNS-Doppelhelix zusammen⁷.

* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation über das Thema „Zur Theorie des Tunneleffekts eines Teilchens im Doppelminimumpotential“ des Dipl.-Phys. JÜRGEN BRICKMANN.

¹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1960, S. 221.

² Zusammenfassende Darstellung: H. ZIMMERMANN, Angew. Chem. **76**, 1 [1964]; Intern. Edit. **3**, 157 [1964].

³ H. ZIMMERMANN u. J. RUDOLPH, Angew. Chemie **77**, 65 [1965]; Intern. Edit. **4**, 40 [1965].

⁴ J. BRICKMANN u. H. ZIMMERMANN, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **70**, 157 [1966].

⁵ J. BRICKMANN u. H. ZIMMERMANN, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **70**, 521 [1966].

⁶ J. BRICKMANN u. H. ZIMMERMANN, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **71**, 160 [1967].

⁷ Zusammenfassende Darstellung: P. O. LÖWDIN in Advances in Quantum Chemistry, Vol. II, Academic Press, New York-London 1965, S. 213.

⁸ R. P. BELL, The Proton in Chemistry, Methuen, London 1959.

⁹ M. EIGEN, L. DE MAEYER u. H.-CH. SPATZ, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **68**, 19 [1964].

¹⁰ Zusammenfassende Darstellung: N. RIEHL in Energy Transfer in Radiation Processes, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966, S. 95.

¹¹ B. BULLEMER u. N. RIEHL, Solid State Communications **4**, 447 [1966].

¹² H. ENGELHARDT u. N. RIEHL, Phys. Kondens. Materie **5**, 73 [1966].

¹³ B. BULLEMER u. N. RIEHL, Phys. Lett. **22**, 411 [1966].



Bei allen diesen Systemen stellt sich die Frage, wie lange ein Teilchen definierter Energie im Mittel in einer Mulde verweilt, bevor es ohne Energiezufuhr in die andere Mulde tunneln. Wir nennen diese Zeit die Verweilzeit τ in der Mulde.

Eine Reihe von Autoren hat versucht, die Verweilzeit mit Hilfe quasiklassischer Methoden abzuschätzen^{7,14-16}. Sie gingen dabei von der Voraussetzung aus, daß sich das Teilchen innerhalb der Mulde klassisch verhält, also etwa im eindimensionalen Fall Oszillationen zwischen den klassischen Umkehrpunkten mit einer Frequenz ν ausführt. ν ist im allgemeinen eine Funktion der Energie. Anschaulich gesehen trifft das Teilchen ν -mal pro Zeiteinheit gegen die Barriere. Kennt man nun den Durchlaßkoeffizienten D der Barriere, dann läßt sich aus ν und D die Tunnelrate $g = \nu D$ ermitteln. g ist die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, mit der das Teilchen aus der Mulde tunneln. Die Verweilzeit τ ergibt sich zu

$$\tau = 1/g = 1/\nu D. \quad (1)$$

Das skizzierte quasiklassische Verfahren erscheint einleuchtend und wurde vielfach verwendet. Es führt jedoch bei der Bestimmung der Verweilzeiten eines Teilchens in den Mulden eines Doppelminimumpotentials zu falschen Ergebnissen, wie früher von uns am Beispiel eines symmetrischen Doppelminimumpotentials gezeigt wurde⁴.

Nach einem andern Verfahren können die Verweilzeiten eines Teilchens in den Mulden eines symmetrischen Doppelminimumpotentials aus der Energiedifferenz ΔE zwischen benachbarten geraden und ungeraden Zuständen bestimmt werden. Auf Grund einfacher quantenmechanischer Überlegungen^{4,17-19} gilt

$$\tau = \hbar/(2\Delta E). \quad (2)$$

Leider läßt sich die Methode nicht ohne weiteres auf unsymmetrische Doppelminimumpotentiale ausdehnen. Gerade diese sind aber von besonderem Interesse, da sie in der Natur häufig vorkommen.

Im folgenden soll ein Formalismus entwickelt werden, der es gestattet, sowohl bei symmetrischen als auch bei unsymmetrischen Doppelminimumpotentialen die Verweilzeiten τ des Teilchens in den Mulden zu bestimmen.

¹⁴ B. E. CONVAY, J. O'M. BOCKRIS u. H. LINTON, J. Chem. Phys. **24**, 834 [1965].

¹⁵ D. P. BELL, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **139**, 466 [1933].

¹⁶ I. WEISS, J. Chem. Phys. **41**, 1120 [1964].

1. Formulierung des Anfangswertproblems

Ein Teilchen läßt sich quantenmechanisch bekanntlich durch eine Wellenfunktion bzw. ein Wellenpaket $\Phi(\mathbf{r}, t)$ beschreiben. Die Bewegung eines solchen Pakets in einem Potential $V(\mathbf{r})$ wird durch den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \quad (3)$$

bestimmt. $\Phi(\mathbf{r}, t)$ muß der zeitabhängigen Wellengleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, t) = \mathcal{H} \Phi(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

genügen. Ist $\Phi(\mathbf{r}, t)$ zu einer bestimmten Zeit $t = t_0$ bekannt, so läßt sich das Verhalten des Systems durch Gl. (4) für alle Zeiten $t > t_0$ bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit dW , das durch $\Phi(\mathbf{r}, t)$ repräsentierte Teilchen zur Zeit t_1 in einem differentiellen Bereich $d\mathbf{r}$ um den Punkt \mathbf{r} anzutreffen, ist durch

$$dW = \Phi^*(\mathbf{r}, t_1) \Phi(\mathbf{r}, t_1) d\mathbf{r} \quad (5)$$

gegeben.

Nehmen wir an, daß $\Phi(\mathbf{r}, t)$ zur Zeit $t = t_0$ nur im Ortsbereich (a) von Null verschieden sei, so werden wir das Teilchen zu dieser Zeit mit Sicherheit in diesem Bereich antreffen. Die Wahrscheinlichkeit $W(t_1)$, das Teilchen zu einer späteren Zeit t_1 in einem zweiten Ortsbereich (b) vorzufinden, ist dann durch Gl. (4) und (5) eindeutig bestimmt. Wenn (a) und (b) durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt sind und die Gesamtenergie $E = E[\Phi]$ des Teilchens kleiner ist als die Höhe V_{\max} des Potentialwalls, gibt $W(t_1)$ die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Teilchen im Zeitintervall $t_1 - t_0$ von (a) nach (b) getunnelt ist.

Aus den Gln. (4) und (5) ist zu ersehen, daß $W(t_1)$ sowohl von \mathcal{H} als auch von der speziellen Wahl des Wellenpakets zur Zeit $t = t_0$ abhängt. Prinzipiell ist die Wahl dieser „Anfangsbedingung“ nur dadurch eingeschränkt, daß $\Phi(\mathbf{r}, t)$ quadratintegrierbar sein muß. In der speziellen Anwendung empfiehlt es sich jedoch, nur solche Initialfunktionen zu verwenden, die einer vernünftigen physikalischen Ausgangssituation entsprechen. Ein freies Teilchen z. B., das auf eine Potentialbarriere trifft, wird meist durch

¹⁷ H. EYRING, J. WALTER u. G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, John Wiley and Sons, New York-London 1954, S. 310.

¹⁸ G. W. WHELAND, Resonance in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, New York-London 1955, S. 611.

¹⁹ P. O. LÖWDIN, Rev. Mod. Phys. **35**, 724 [1963].

eine Gauß-Funktion dargestellt²⁰⁻²². Beim radioaktiven Zerfall wird ein α -Teilchen, das sich in der effektiven Potentialmulde des Kerns zur Zeit $t = t_0$ aufhält, durch eine Einmuldenfunktion beschrieben, die außerhalb des Kernbereichs verschwindet²³. Im folgenden soll gezeigt werden, daß auch für die Bewegung eines Teilchens in einem Doppelminimumpotential geeignete Anfangsbedingungen gewählt werden können, die es ermöglichen, Aussagen über die Verweilzeit τ in den beiden Mulden zu machen.

Die Eigenwerte des Hamilton-Operators \mathcal{H} , der zum Doppelminimumproblem gehört, seien diskret und nicht entartet. Die Lösungen $|\varphi_m\rangle$ der Eigenwertgleichung

$$\mathcal{H}|\varphi_m\rangle = \varepsilon_m|\varphi_m\rangle \quad (6)$$

mögen eine vollständige Hilbert-Raumbasis bilden, d.h. der Orthonormalitätsbedingung

$$\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{mn} \quad (7)$$

und der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m| = 1 \quad (8)$$

genügen. Die zeitliche Entwicklung des Systems wird durch den unitären Operator

$$U(t, t_0) = \exp\{-(i/\hbar)\mathcal{H}(t - t_0)\} \quad (9)$$

bestimmt.

Wird das betrachtete Teilchen zur Zeit $t = t_0$ durch einen der kets $|\varphi_m\rangle$ beschrieben, dann ändert sich sein Zustand zeitlich nicht und es ist unmöglich, etwas über die Bewegung des Teilchens von (a) nach (b) auszusagen. $|\varphi_m\rangle$ ist kein geeigneter Initialzustand. Als Anfangszustände eignen sich aber offenbar diejenigen, die das System annehmen würden, wenn ein Teilchenübergang zwischen den Mulden nicht möglich wäre. In dieser Darstellung sind die Initialzustände Eigenzustände eines Hamilton-Operators \mathcal{H}^0 , der sich von \mathcal{H} durch eine Teilchensperre T unterscheidet.

$$\mathcal{H}^0 = \mathcal{H} + T. \quad (10)$$

Die möglichen Initialzustände ergeben sich dann als stationäre Lösungen der Eigenwertgleichung

$$\mathcal{H}^0|\psi_m\rangle = E_m|\psi_m\rangle. \quad (11)$$

Für den Fall der eindimensionalen Bewegung läßt sich T leicht konstruieren. Das Maximum V_{\max} der

²⁰ L. A. MAC COLL, Phys. Rev. **40**, 621 [1932].

²¹ L. JANOSSY, Acta Phys. Acad. Hung. Sci. **2**, 171 [1952].

²² T. E. HARTMAN, J. Appl. Phys. **33**, 3427 [1962].

Potentialbarriere liege bei $x = 0$. Errichtet man an dieser Stelle eine zusätzliche Barriere T_A , die den Teilchenübergang zwischen den Mulden (a) und (b) einschränkt, dann zeigt der Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_A^0 = \mathcal{H} + T_A \quad (12)$$

nahezu das gewünschte Verhalten (s. Abb. 1). Um den Verlauf des Potentials im Bereich der Mulden möglichst wenig zu verändern, setzen wir die Barriere in der Form

$$T_A = \frac{\hbar^2}{2m} A \delta(x) \quad (13)$$

an, wobei A ein positiver Parameter und $\delta(x)$ die Diracsche Deltafunktion ist. Wie man leicht zeigen kann, verschwindet der Durchlaßkoeffizient D_A der Barriere T_A für ebene Materiewellen bei A gegen unendlich (s. Anhang A). Die gesuchten Initialzustände $|\psi_m\rangle$ lassen sich dann aus den Lösungen $|\psi_m(A)\rangle$ der Eigenwertgleichung

$$\mathcal{H}_A^0|\psi_m(A)\rangle = E_m(A)|\psi_m(A)\rangle \quad (14)$$

durch den Grenzübergang

$$|\psi_m\rangle = \lim_{A \rightarrow \infty} |\psi_m(A)\rangle \quad (15)$$

gewinnen. Wir können somit die Teilchensperre T formal als Grenzübergang

$$T = \lim_{A \rightarrow \infty} T_A \quad (16)$$

darstellen.

Wie in Anhang B am Beispiel eines rechtwinkligen Doppelminimumpotentials gezeigt wird, kann die Gesamtheit der Eigenzustände von \mathcal{H}^0 in zwei Gruppen eingeteilt werden, bei denen die Amplituden Eigenfunktionen ψ_m entweder über den Bereich (a) oder (b) verschwinden. Der Hilbert-Raum, der durch die Basis der $|\psi_m\rangle$ aufgespannt wird, zerfällt somit in zwei einander fremde Unterräume $\mathcal{M}^{(a)}$ und $\mathcal{M}^{(b)}$, mit Zuständen, deren Amplituden jeweils im Bereich (a) oder (b) nichtverschwindende Werte annehmen. Bezeichnet man mit $P^{(a)}$ bzw. $P^{(b)}$ diejenigen Projektionsoperatoren, die auf $\mathcal{M}^{(a)}$ bzw. $\mathcal{M}^{(b)}$ projizieren, dann gilt mit

$$\left. \begin{array}{l} P^{(a)} + P^{(b)} = 1, \\ P^{(a)} P^{(b)} = P^{(b)} P^{(a)} = 0 \end{array} \right\} \quad (17)$$

²³ D. I. BLOCHINZW, Grundlagen der Quantenmechanik, H. Deutsch, Frankfurt (Main) 1963, S. 389.

für den Hamilton-Operator

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^0 &= (P^{(a)} + P^{(b)}) \mathcal{H}^0 (P^{(a)} + P^{(b)}) \\ &= P^{(a)} \mathcal{H}^0 P^{(a)} + P^{(b)} \mathcal{H}^0 P^{(b)} \\ &= \mathcal{H}^{(a)} + \mathcal{H}^{(b)}.\end{aligned}\quad (18)$$

\mathcal{H}^0 zerfällt damit in die Summe der kommutierenden „Einmuldenoperatoren“ $\mathcal{H}^{(a)}$ und $\mathcal{H}^{(b)}$.

2. Die Zeitabhängigkeit der Bewegung eines Teilchens im Doppelminimumpotential

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Teilchenbewegung im Doppelminimumpotential gehen wir zu einer Gesamtheit von N_0 gleichartigen, jedoch voneinander unabhängigen Systemen über. Wir betrachten das Problem vom Standpunkt der Statistik und tragen damit der Tatsache Rechnung, daß unsere Kenntnisse über ein einzelnes Teilchen unvollständig sind. Wir können im allgemeinen nur gewisse Wahrscheinlichkeiten p_1, p_2, p_3, \dots dafür angeben, daß der Zustand eines Teilchens durch die kets $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle \dots$ dargestellt wird. Besteht sich die betrachtete Gesamtheit im Gleichgewicht, dann sind die p_i stationär und wir können keine Aussagen über den zeitlichen Bewegungsablauf machen. Aus diesem Grunde betrachten wir

eine statistische Mischung, die möglichst weit vom Gleichgewichtszustand entfernt ist, deren Entropie thermodynamisch gesehen also ein Minimum hat. Aus der Geschwindigkeit, mit der sich die Gesamtheit dem Gleichgewichtszustand nähert, lassen sich dann Rückschlüsse auf die Verweilzeit eines Teilchens in einer Potentialmulde ziehen.

Die oben eingeführte statistische Mischung läßt sich durch einen statistischen Operator

$$\varrho = \sum_m |\psi_m\rangle p_m \langle \psi_m| \text{ mit } \sum_m p_m = \text{Spur}(\varrho) = 1 \quad (19)$$

darstellen²⁴. Ein relatives Entropieminimum kann man offenbar erreichen, wenn man fordert, daß sich zur Zeit $t = t_0$ sämtliche Teilchen entweder im Bereich der Mulde (a) oder (b) befinden. Damit wird der Zustand der Gesamtheit entweder durch die Eigenzustände von $\mathcal{H}^{(a)}$ oder $\mathcal{H}^{(b)}$ beschrieben. Wir beschränken uns im folgenden darauf, die Verweilzeit τ in der Mulde (a) zu bestimmen. Für die Mulde (b) gilt Analoges.

Der statistische Operator $\varrho^{(a)}(t_0)$ hat für den Fall, daß sich zur Zeit $t = t_0$ alle Teilchen in der Mulde (a) aufzuhalten, die Form

$$\left. \begin{aligned} \varrho^{(a)}(t_0) &= \sum_m^{(a)} |\psi_m\rangle p_m \langle \psi_m| \\ \text{mit } \sum_m^{(a)} p_m &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Der Index (a) am Summationszeichen von Gl. (20) soll andeuten, daß nur über die Eigenzustände von $\mathcal{H}^{(a)}$ zu summieren ist.

Die zeitliche Änderung von $\varrho^{(a)}(t_0)$ wird durch den unitären Operator $U(t, t_0)$ Gl. (9) bestimmt.

$$\varrho^{(a)}(t) = e^{-(i/\hbar) \mathcal{H}(t-t_0)} \varrho^{(a)}(t_0) e^{-(i/\hbar) \mathcal{H}(t-t_0)}. \quad (21)$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (6), (8) und (20) ergibt sich aus (21)

$$\varrho^{(a)}(t) = \sum_i \sum_j^{(a)} |\varphi_i\rangle \left(\sum_m^{(a)} \langle \varphi_i | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \varphi_j \rangle p_m e^{(i/\hbar)(\epsilon_i - \epsilon_j)(t-t_0)} \right) \langle \varphi_j |. \quad (22)$$

Die Wahrscheinlichkeit $W^{(b)}(t)$, ein Teilchen für $t > t_0$ in der Mulde (b) anzutreffen, ist gleich der Wahrscheinlichkeit, einen beliebigen Eigenzustand von $\mathcal{H}^{(b)}$ vorzufinden; diese Wahrscheinlichkeit ist gleich dem Erwartungswert des Projektionsoperators $P^{(b)}$, der auf $\mathcal{M}^{(b)}$ projiziert.

$$W^{(b)}(t) = \langle P^{(b)} \rangle = \text{Spur}(\varrho^{(a)}(t) P^{(b)}); \quad (23)$$

$P^{(b)}$ ergibt sich dabei zu²⁵

$$P^{(b)} = \sum_n^{(b)} |\psi_n\rangle \langle \psi_n|. \quad (24)$$

Die Summation in Gl. (24) ist nur über Eigenzustände von $\mathcal{H}^{(b)}$ zu erstrecken. $W^{(b)}(t)$ folgt schließlich aus den Gleichungen (22) bis (24) zu

$$W^{(b)}(t) = \sum_i \sum_j^{(a)} \sum_m^{(b)} \sum_n^{(b)} \langle \psi_n | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \psi_n \rangle p_m e^{(i/\hbar)(\epsilon_i - \epsilon_j)(t-t_0)}. \quad (25)$$

²⁴ A. MESSIAH, Quantum Mechanics, Vol. I, North-Holland-Publishing-Company, Amsterdam 1962, S. 331.

²⁵ A. MESSIAH, ibid., S. 262.

Da Gl. (25) die Zeitabhängigkeit der Teilchenbewegung im Doppelminimumpotential beschreibt, soll sie im folgenden näher diskutiert werden. Zunächst führen wir folgende Abkürzungen ein:

$$\sum_m^{(a)} \sum_n^{(b)} \langle \psi_n | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \psi_n \rangle p_m = W_{ij} e^{i\lambda_{ij}} \quad (26)$$

mit $W_{ij} = \left| \sum_m^{(a)} \sum_n^{(b)} \langle \psi_n | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \psi_n \rangle p_m \right|$. (27)

Damit wird aus Gl. (25)

$$W^{(b)}(t) = \sum_i \sum_j W_{ij} e^{(i/\hbar)(\varepsilon_i - \varepsilon_j)(t - t_0) + i\lambda_{ij}}. \quad (28)$$

Da die Projektion von $\varrho^{(a)}(t_0)$ auf $\mathcal{M}^{(b)}$ verschwindet, ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsfunktion $W^{(b)}(t_0)$ erwartungsgemäß

$$W^{(b)}(t_0) = \sum_i \sum_j W_{ij} e^{i\lambda_{ij}} = 0. \quad (29)$$

Unter Berücksichtigung der Phasenbeziehungen

$$\lambda_{ij} = -\lambda_{ji} \quad (30) \quad \text{und} \quad \lambda_{ii} = 0 \quad (31)$$

nimmt Gl. (28) folgende Form an:

$$W^{(b)}(t) = \sum_i W_{ii} + 2 \sum_i \sum_{j < i} W_{ij} \cos \left[\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{\hbar} (t - t_0) + \lambda_{ij} \right]. \quad (32)$$

Daraus ergibt sich der zeitliche Mittelwert $\bar{W}^{(b)}$ von $W^{(b)}(t)$ unter Berücksichtigung von Gl. (29) zu

$$\bar{W}^{(b)} = \sum_i W_{ii} = -2 \sum_i \sum_{j < i} W_{ij} \cos \lambda_{ij}. \quad (33)$$

3. Bestimmung der mittleren Verweilzeit eines Teilchens in den Mulden des Doppelminimumpotentials

Die zeitlichen Mittelwerte der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in den Mulden (a) oder (b) anzutreffen, sind nach Gl. (24) $\bar{W}^{(a)}$ und $\bar{W}^{(b)}$ mit

$$\bar{W}^{(a)} + \bar{W}^{(b)} = 1. \quad (34)$$

Damit halten sich von der betrachteten statistischen Mischung aus N_0 Systemen im Mittel

$$\bar{N}^{(a)} = N_0 \bar{W}^{(a)} \quad \text{und} \quad \bar{N}^{(b)} = N_0 \bar{W}^{(b)} \quad (35)$$

Teilchen in (a) und (b) auf. Die durch den statistischen Operator $\varrho^{(a)}(t)$ Gl. (22) beschriebene Gesamtheit von N_0 Teilchen verfügt zur Zeit $t = t_0$ über ein relatives Maximum an Ordnung, das durch die Wahl der Anfangsbedingung erzeugt wird. Aus diesem Grunde ist $W^{(b)}(t_0)$ die größtmögliche Abweichung von $\bar{W}^{(b)}$. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion $W^{(b)}(t)$ kann sich somit für $t > t_0$ nur dem zeitlichen Mittelwert $\bar{W}^{(b)}$ nähern. Diejenige Zeit t' , nach der $W^{(b)}(t)$ erstmals $\bar{W}^{(b)}$ erreicht, ist offenbar ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich die Gesamtheit dem Gleichgewichtszustand nähert. Von der betrachteten statistischen Mischung aus N_0 Systemen halten sich

demnach nach der Zeit t' im Mittel $\bar{N}^{(b)} = N_0 \bar{W}^{(b)}$ Teilchen in der Mulde (b) auf. Da sich zur Zeit $t = t_0$ Teilchen nur in (a) befunden haben, (b) dagegen leer war, kann für kleine Zeiten der rückläufige Teilchentransport von (b) nach (a) vernachlässigt werden und

$$\bar{W}^{(b)} = \bar{N}^{(b)} / N_0 \quad (36)$$

gibt näherungsweise den Bruchteil der Teilchen an, die in der Zeit t' von (a) nach (b) gelangt sind. Da sich im Muldenbereich (a) im zeitlichen Mittel $\bar{N}^{(a)}$ Teilchen aufhalten, werden in der Zeit t' von (a) nach (b) durchschnittlich $\Delta N_{a \rightarrow b} = \bar{N}^{(a)} \bar{W}^{(b)}$ Teilchen befördert. Bezogen auf die Zeiteinheit erhält man

$$\frac{\Delta N_{a \rightarrow b}}{\Delta t} = \bar{N}^{(a)} \cdot \bar{W}^{(b)} / t' \quad (37)$$

oder beim Übergang vom Differenzenquotienten zum Differentialquotienten

$$\frac{dN_{a \rightarrow b}}{dt} = \bar{N}^{(a)} \cdot \bar{W}^{(b)} / t'. \quad (38)$$

Die rechte Seite von Gl. (38) ist in dieser Näherung konstant.

Diejenige Zeit $\tau^{(a)}$, in der $\bar{N}^{(a)}$ Teilchen von (a) nach (b) gelangt sind, ergibt sich durch Integration

von Gl. (38) zu

$$\tau^{(a)} = t' / \bar{W}^{(b)}. \quad (39)$$

In dieser Zeit gelangt im Mittel jedes Teilchen einmal von (a) nach (b). Wir nennen $\tau^{(a)}$ die mittlere Verweilzeit eines Teilchens in der Mulde (a) in bezug auf den statistischen Operator $\varrho^{(a)}(t_0)$. Da der rückläufige Teilchentransport im Zeitintervall t' vernachlässigt wurde, stellt Gl. (39) eine obere Grenze für die wahren Verweilzeiten dar.

4. Anwendung auf symmetrische und schwach unsymmetrische Doppelminimumpotentiale

Um die oben gewonnenen Beziehungen anschaulich zu machen, wenden wir den Formalismus auf die Bestimmung der Verweilzeiten eines Teilchens in den Mulden eines symmetrischen oder schwach unsymmetrischen Doppelminimumpotentials an. Wir beschränken uns dabei auf die eindimensionale Bewegung. Der Potentialwall, der beide Mulden voneinander trennt, möge sehr groß sein, während sich die beiden Minima energetisch nur unwesentlich unterscheiden sollen (s. Abbildung). In diesem Fall lassen sich die Eigenfunktionen φ_1 und φ_2 zu den untersten zwei Eigenwerten ε_1 und ε_2 des Hamilton-Operators \mathcal{H} näherungsweise durch eine Linear-

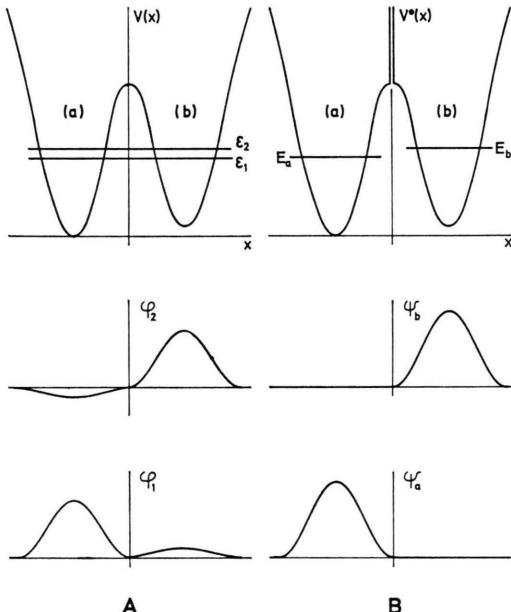


Abb. 1. A) Potential $V(x)$ und Eigenfunktionen zu den untersten Energiezuständen von \mathcal{H} . B) Potential $V^0(x) = V(x) + T$ und Eigenfunktionen zu den untersten Energiezuständen von \mathcal{H}^0 (schematisch).

kombination der Schwingungsgrundzustände ψ_a von $\mathcal{H}^{(a)}$ und ψ_b von $\mathcal{H}^{(b)}$ darstellen.

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\approx c_1 \psi_a + c_2 \psi_b, \\ \varphi_2 &\approx -c_2 \psi_a + c_1 \psi_b. \end{aligned} \quad (40)$$

Unter der Voraussetzung, daß die beiden Projektionsoperatoren

$$P_{ab} = |\psi_a\rangle\langle\psi_a| + |\psi_b\rangle\langle\psi_b| \quad (41)$$

$$\text{und} \quad P_{12} = |\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| + |\varphi_2\rangle\langle\varphi_2| \quad (42)$$

in erster Näherung gleich sind, folgt unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad (43)$$

aus Gl. (40)

$$\begin{aligned} \psi_a &\approx c_1 \varphi_1 - c_2 \varphi_2, \\ \psi_b &\approx c_2 \varphi_1 + c_1 \varphi_2. \end{aligned} \quad (44)$$

Ist das System zur Zeit $t = t_0$ durch den statistischen Operator $\varrho^{(a)}(t_0) = |\psi_a\rangle p_a \langle\psi_a|$ Gl. (20) mit $p_a = 1$ charakterisiert, dann ergibt sich nach Gl. (32) für $t_0 = 0$ näherungsweise

$$W^{(b)}(t) = 2 c_1^2 c_2^2 \left(1 - \cos \left[\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\hbar} t \right] \right) \quad (45)$$

$$\text{und} \quad \bar{W}^{(b)} = 2 c_1^2 c_2^2. \quad (46)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß die vorkommenden Wellenfunktionen reell sind. Die Zeit t' , nach welcher $W^{(b)}(t)$ erstmals gleich $\bar{W}^{(b)}$ ist, ergibt sich als Lösung von

$$\cos \left[\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\hbar} t' \right] = 0 \quad (47)$$

$$\text{zu} \quad t' = \hbar / 4(\varepsilon_2 - \varepsilon_1). \quad (48)$$

Die mittlere Verweilzeit $\tau^{(a)}$ wird damit nach den Gln. (39), (46) und (48):

$$\tau^{(a)} = \frac{\hbar}{8 c_1^2 c_2^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}. \quad (49)$$

Für den Fall eines symmetrischen Doppelminimumpotentials sind die Koeffizienten c_1 und c_2 aus Symmetriegründen

$$c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}. \quad (50)$$

Damit wird aus Gl. (49)

$$\tau^{(a)} = \frac{\hbar}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}. \quad (51)$$

Diese Beziehung steht in Übereinstimmung mit Gl. (2), die bereits früher auf anderem Wege gefunden wurde. Bei schwach unsymmetrischen Doppelminimumpotentiale ist Gl. (49) eine gute Ab-

schätzung für die obere Grenze der Verweilzeit des Teilchens in einer der Mulden.

Der im vorstehenden beschriebene Formalismus wurde auf die Bewegung von Protonen im Doppelminimumpotential von Wasserstoffbrückenbindungen angewandt. Die Verweilzeiten der Teilchen, die zwischen den Potentialmulden (a) und (b) tunneln können, wurden in Abhängigkeit von den Potentialparametern bestimmt²⁶. Die Resultate dieser Modellrechnungen sollen an anderer Stelle wiedergegeben werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE, Herrn Prof. Dr. W. WILD und Herrn Prof. Dr. P. O. LÖWDIN für viele anregende Diskussionen. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für eine Sachbeihilfe sehr zu Dank verpflichtet.

Anhang A

Durchlaßkoeffizient D_A der Potentialbarriere T_A

Eine ebene Materiewelle der Amplitude 1, die von negativen x -Werten kommt, möge auf die Potentialbarriere

$$T_A = \frac{\hbar^2}{2m} A \delta(x) \quad (A1)$$

treffen. Sie wird mit der Amplitude A_D durchgelassen, mit A_R reflektiert. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung dieses Problems hat die Form

$$\begin{aligned} \varphi^{(a)}(x) &= e^{ikx} + A_R e^{-ikx} & \text{für Bereich (a)} \quad (x \leq 0) \\ \varphi^{(b)}(x) &= A_D e^{ikx} & \text{für Bereich (b)} \quad (x \geq 0) \end{aligned} \quad (A2)$$

mit $k^2 = 2m\varepsilon/\hbar^2$. ε ist Teilchenenergie. Die Amplituden A_R und A_D lassen sich aus den Randbedingungen

$$\left. \begin{aligned} \varphi^{(a)}(0) &= \varphi^{(b)}(0), \\ \frac{d}{dx} \varphi^{(b)}(0) - \frac{d}{dx} \varphi^{(a)}(0) &= A \varphi^{(a)}(0) \end{aligned} \right\} \quad (A3)$$

bestimmen. Für A_D ergibt sich

$$A_D = 1/(1 + A/2k). \quad (A4)$$

Der Durchlaßkoeffizient D_A der beschriebenen Potentialbarriere ist das Verhältnis der Amplitudenquadrate von durchgelassener zu einfallender Welle

$$D_A = |A_D|^2 = 1/(1 + (A/2k)^2). \quad (A5)$$

Bei festgehaltenem k wird für A gegen unendlich die Barriere auch für quantenmechanische Teilchen undurchlässig.

Anhang B

Teilchenbewegung im rechtwinkligen Doppelminimumpotential

Der Unterschied von \mathcal{H} und \mathcal{H}^0 kann am einfachsten am Beispiel eines Teilchens der Masse m erläutert werden, das sich in einem Potential $V_A(x)$ bewegt, das abschnittsweise konstant ist und bei dem die Potentialbarriere die Form T_A (s. Anhang A) hat.

$$V_A(x) = \begin{cases} \infty & \text{für } x < a \\ 0 & \text{für } a \leq x < 0 \quad (\text{Bereich (a)}) \\ \frac{\hbar^2}{2m} A \cdot \delta(x) & \text{für } x = 0 \\ V_0 & \text{für } 0 < x \leq b \quad (\text{Bereich (b)}) \\ \infty & \text{für } x > b. \end{cases} \quad (B1)$$

Die Lösungen der zugehörigen Schrödinger-Gleichung lassen sich bekanntlich in der Form

$$\begin{aligned} \varphi^{(a)}(x) &= A_1 e^{-ik_1 x} + B_1 e^{ik_1 x} & (\text{Bereich (a)}), \\ \varphi^{(b)}(x) &= A_2 e^{-ik_2 x} + B_2 e^{ik_2 x} & (\text{Bereich (b)}) \end{aligned} \quad (B2)$$

mit

$$k_1^2 = 2m\varepsilon/\hbar^2, \quad k_2^2 = 2m(\varepsilon - V_0)/\hbar^2 \quad (B3)$$

darstellen. ε ist die Gesamtenergie des Teilchens. Die Koeffizienten A_1, A_2, B_1, B_2 lassen sich bis auf den Normierungskoeffizienten N aus den Randbedingungen

$$\varphi^{(a)}(a) = \varphi^{(b)}(b) = 0, \quad \varphi^{(a)}(0) = \varphi^{(b)}(0), \quad \frac{d}{dx} \varphi^{(b)}(0) - \frac{d}{dx} \varphi^{(a)}(0) = A \varphi^{(a)}(0) \quad (B4)$$

²⁶ J. BRICKMANN, Dissertation, Technische Hochschule, München 1967.

und der Quantisierungsbedingung²⁶

$$\Lambda = k_1 \operatorname{ctg} k_1 a - k_2 \operatorname{ctg} k_2 b \quad (B5)$$

$$\text{zu } A_1 = N \frac{1 - \exp(2i k_2 b)}{1 - \exp(-2i k_1 a)}, \quad B_1 = N \frac{1 - \exp(2i k_2 b)}{1 - \exp(2i k_1 a)}, \quad A_2 = -N \exp(2i k_2 b), \quad B_2 = N. \quad (B6)$$

bestimmen.

Durch die Gln. (B5) und (B6) sind die Eigenzustände von \mathcal{H} vollständig charakterisiert. Im Grenzfall Λ gegen unendlich geht \mathcal{H} in \mathcal{H}^0 über.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Teilchens $W^{(a)}$ bzw. $W^{(b)}$ im Bereich (a) oder (b) ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} W^{(a)} &= \int_a^0 \varphi^{(a)*}(x) \varphi^{(a)}(x) dx = -2a |N|^2 \frac{1 - \cos 2k_2 b}{1 - \cos 2k_1 a}, \\ W^{(b)} &= \int_0^b \varphi^{(b)*}(x) \varphi^{(b)}(x) dx = 2b |N|^2. \end{aligned} \quad (B7)$$

Das Verhältnis r_Λ von $W^{(a)}$ zu $W^{(b)}$ wird damit

$$r_\Lambda = \frac{W^{(a)}}{W^{(b)}} = \left| \frac{a}{b} \frac{\sin^2 k_2 b}{\sin^2 k_1 a} \right|. \quad (B8)$$

Führt man den Grenzübergang für Λ gegen unendlich durch, dann muß nach Gl. (B5) entweder $\operatorname{ctg}(k_1 a)$ oder $\operatorname{ctg}(k_2 b)$ gegen unendlich gehen. Das bedeutet aber, daß entweder $|k_1 a|$ oder $|k_2 b|$ gleich $n\pi$ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) wird. Daraus folgt

$$r_\infty = \lim_{\Lambda \rightarrow \infty} r_\Lambda = \begin{cases} 0 & \text{für } |b_2 b| = n\pi, \\ \infty & \text{für } |k_1 a| = n\pi. \end{cases} \quad (B9)$$

Damit ist entweder $W^{(a)}$ oder $W^{(b)}$ gleich Null und die Eigenfunktionen von \mathcal{H}^0 zerfallen in zwei Gruppen, von denen jede nur solche Funktionen enthält, die genau in einem der Bereiche (a) oder (b) nichtverschwindende Amplituden haben.