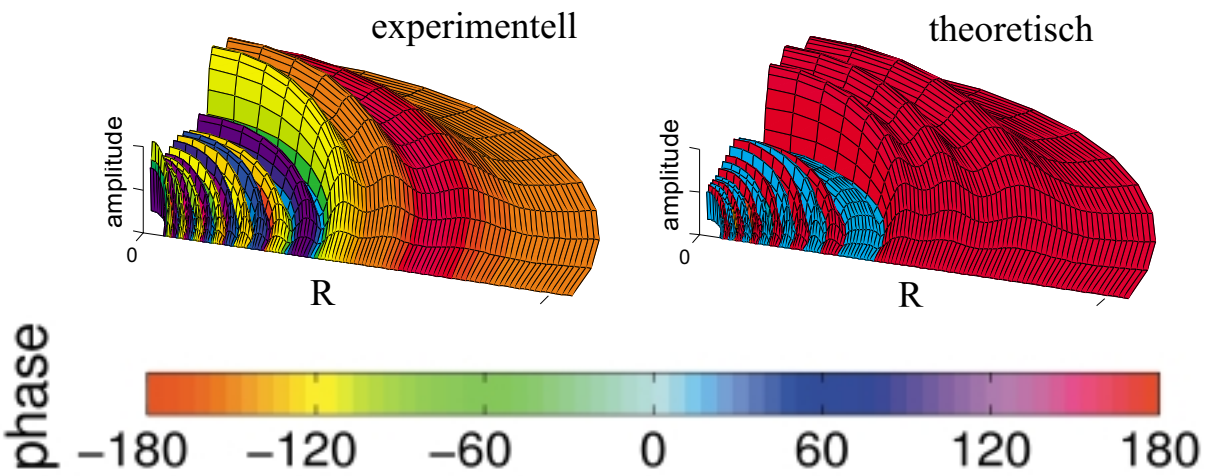
BBPCAX 101 (8) 1083-1196 (1998)
ISSN 0005 – 9021
No. 3 – Mai 2001

3/2001

BUNSENMAGAZIN

DEUTSCHE BUNSEN-GESELLSCHAFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE



- Aspekte
  Messung von Orbitalen und Schrödinger-Katzen
- Leitartikel
  PCCP: News and Future Developments
- Unterricht
  Zum Stand der Studienreform in der Chemie

IMPRESSUM

Bunsen-Magazin,
Heft 3 Jahrgang 3

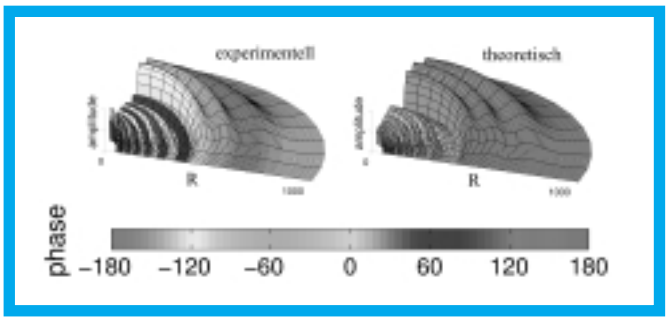
Herausgeber:
Vorstand der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Hans-Jürgen Leuchs
Jürgen Troe
Wolfgang Grünbein

Kuratorium:
Helmut Baumgärtel
Dieter Distler
Gerhard Ertl
Friedrich Hensel
Heinz-Georg Wagner

Redaktion:
Peter C. Schmidt
Institut für Physikalische Chemie
Technische Universität Darmstadt
Petersenstr. 20
D-64287 Darmstadt
Tel: 0 61 51/16 27 07
Fax: 0 61 51/16 60 15
E-Mail: bunsen@pc.chemie.tu-darmstadt.de

Geschäftsführer der Deutschen Bunsen-Gesellschaft:
Dr. Heinz Behret
Varrentrappstr. 40–42
D-60486 Frankfurt
Tel: 0 69/7 91 72 01
Fax: 0 69/7 91 74 50
E-Mail: h.behret@bunsen.de
Internet: http://www.bunsen.de

Technische Herstellung:
Brönners Druckerei Breidenstein GmbH
Brüningstraße 580
D-65929 Frankfurt am Main
Tel: 0 69/26 00-100
Fax: 0 69/26 00-196
E-Mail: c.vey@broenner-umschau.de



Zum Titelbild:

Experimentell gemessene (links) und gemäß experimenteller Präparation berechnete (rechts) Wellenfunktion $\Psi(R) = |\Psi| \cdot e^{i\varphi}$ eines p_z-angeregten Valenzelektrons in einem Caesiumatom. R (in Å) ist der Abstand des Elektrons vom Cs-Kern. Gezeigt ist die Amplitude $|\Psi|$ in der x-z-Ebene mit farbcodierter Phase φ. Nach Weinacht et al., siehe Ref. 9 des Artikels von W. H. Eugen Schwarz

Leitartikel

PCCP: News and Future Developments
Susan Appleyard 57

Aspekte

Messung von Orbitalen und Schrödinger-Katzen
W. H. Eugen Schwarz 59

Unterricht

Zum Stand der Studienreform in der Chemie
Helga Dunken 70

Preise

Wilhelm-Jost-Vorlesung 2001
Konrad G. Weil 71

Tagungen

Physical Chemistry in Confining Geometries: From Single Molecules to Mesoscopic Systems
Gerhard H. Findenegg 72

Bücher 74

Nachrichten

Personalia 76
Veranstaltungen/Events 77
Ankündigungen
Wilhelm-Jost-Gedächtnisvorlesung 78
80. Bunsen-Kolloquium 79
82. Bunsen-Kolloquium 80
Joint Meeting 2001 – Venedig 81
9. Meeting on Optics of Liquid Crystals 82

PCCP

Beiträge der Diskussionstagung: Physical Chemistry in Confining Geometries: From Single Molecules to Mesoscopic Systems 83

Zeitschrift für Physikalische Chemie

Inhalt Heft 3/2001 83

GDCh 84

Anzeigen U3

Messung von Orbitalen und Schrödinger-Katzen

W. H. Eugen Schwarz

Wissenschaftler sind auch nur Menschen: Auf philosophische unentscheidbare Fragen geben sie des öfteren sichere eindeutige Antworten. Dafür als Beispiel hier die Frage: „Existieren Wellenfunktionen?“, mit der durchaus diskutablen Antwort: „Natürlich Ja“. Und auf längst entschiedene Fragen geben sie oft falsche Antworten. Dafür als Beispiel hier die Frage: „Kann man Wellenfunktionen messen?“, mit der häufigen, falschen Antwort: „Natürlich nein“. Und schließlich die Frage: „Kann man eine gewünschte Wellenfunktion ingenieurmäßig herstellen?“, mit der schon richtigen Antwort: „Mit etwas Mühe wohl“.

Aussagen über die Existenz von Wellenfunktionen werden vom gewählten philosophischen Standpunkt beeinflusst. Gemessene Wellenfunktionen findet man in der Literatur ([1], siehe Kap. 4); sie stimmen schon ganz gut mit der Vorausberechnung überein (siehe Umschlagbild). Der uns durch unsere sinnlichen Scheuklappen noch direkt zugängliche Ausschnitt der Welt beeinflusst unseren ‚gesunden Menschenverstand‘. Die durch die Quantentheorie beschriebene ganze Realität ist aber reich an kontraintuitiven, theoretisch teils vorausgesehenen Phänomenen. ‚Schrödinger-Katzen‘ z. B. wurden tatsächlich gemessen. Die inzwischen möglich gewordene gezielte Konstruktion von Wellenfunktionen könnte technisch nutzbare Wege zu bindungsselektiver chemischer Reaktionskontrolle, zu Quantencomputern, Quantentelekommunikation und Quantenkryptographie eröffnen; im Science-Fiction-Bereich wird Teleportation sogar schon ‚genutzt‘.

Einführung

1.1. Gibt es Wellenfunktionen?

Zu zentralen Problemen der Wissenschaftsphilosophie gehören Fragen, was die wirkliche Realität sei, ob wir sie überhaupt erkennen können, und was das bedeutet. Seit Jahrhunderten, ja seit Jahrtausenden gibt es dazu gegensätzliche, wohlbegründete **Standpunkte**. So etwa: „Wirklich“ seien die – zumindest wohl dem Anschein nach – wahrgenommenen Einzeldinge (‚Realismus‘). Oder: „Wirklich“ seien die – womöglich nur erdachten – Allgemeinbegriffe und Naturgesetzlichkeiten, die in den Einzelphänomenen aufscheinen (‚Idealismus‘). Diese zweifelbehafteten Formulierungen beleuchten schon die offenbare, vielfältige Problematik, und entsprechend gibt es viele Standpunkte. Eher den erstgenannten Richtungen neigten Demokritos von Abdera/Nordgriechenland (ca. –460 bis –370), Wilhelm von Ockham/Südengland (ca. +1280 bis +1348) oder Max Planck (1858 bis 1947), zeitweise Albert Einstein (1879 bis 1955) sowie Erwin Schrödinger (1887 bis 1961) zu, mehr den zweitgenannten Richtungen Platon von Athen (–427 bis –347), Thomas von Aquino/Mittelitalien (+1225 bis +1274) oder Werner Heisenberg (1901 bis 1976).

Umfragen bei Kollegen zum Thema „Existieren Wellenfunktionen wirklich?“ fallen ebenfalls unterschiedlich aus. Die Mehrheit von ihnen antwortet ohne zu zögern mit einem skrupellosen „Ja“. Damit wäre entschieden: Ein Elektron *ist* in Wirklichkeit ein Materiefeld $\Psi(\vec{x})$ im dreidimensionalen Raum, dessen zwei reelle Komponenten nach den Rechenregeln für komplexe Zahlen[1)] umzuformen sind. D. h., Ψ ist nicht bloß der virtuelle „Katalog“ aller zu erwartenden Messergebnisse. Ob diese Konsequenz mit der Antwort „Ja“ auch bewusst gemeint ist, scheint mir nicht sicher. Belassen wir es aber bei der ‚idealistisch-realistischen‘ Annahme.

1.2. Sind Wellenfunktionen messbar?

Umfragen zum Thema „Kann man Wellenfunktionen messen?“ liefern als Antwort bei den meisten Chemikern und selbst bei erstaunlich vielen Physikern und Naturphilosophen ein klares „Nein! Nur den Betrag, d. h. die Teilchen-Dichte, kann man messen.“ Diese Antwort ist aus mehreren Gründen frappierend. Für den Experimentator z. B., weil sie seit vielen Jahren durch eine ganze Reihe von **Experimenten** widerlegt ist [1] (s. u. Kap. 4). Das zu wissen erfordert aber detaillierte Literaturkenntnis. Aber mehr noch aus Analogiegründen: Beim elektromagnetischen Feld müsste man dann ja sagen, es existiert zwar, aber messen kann man weder die elektrischen oder magnetischen Feldstärken noch die Potentiale (d. h. weder Messbarkeit von Kraft und Energie einer Probeladung im Feld noch mit einer Hall-Sonde), messen kann man nur Energiedichte, Poyntingvektor, Lichtintensität. Für einen echten ‚Theoretiker der objektiven Realität‘ ist obige Antwort noch frappierender. Kann es in grundlegender Naturwissenschaft etwas **wirklich geben**, das man gar nicht messen kann? Kann eine nichtmessbare Größe *die* zentrale Bedeutung in *der* universalen, fundamentalen Theorie der Realität haben? Das nach Wilhelm von Ockham benannte Rasiermesser, das alles Überflüssige wegschneidet, sollte dann das nichtnachweisbare Konzept der Wellenfunktion schon längst exzidiert haben.

Im folgenden Abschnitt wird die klassische und die quantenmechanische Beschreibung von Realität rekapituliert. Dabei werden Aspekte der Messbarkeit quantenmechanischer Beschreibungsgrößen diskutiert. Im dritten Abschnitt veranschaulichen wir graphisch die diversen quantenmechanischen Beschreibungsmöglichkeiten. Beispiele gemessener quantenmechanischer Zustandsbeschreibungen, z. B. „Wellenfunktionen“, werden im vierten Abschnitt erläutert. Auf den experimentellen Nachweis besonders ungewöhnlicher Sorten realer Zustände wird im letzten, fünften Abschnitt eingegangen.

Prof. Dr. W. H. Eugen Schwarz
Theoretische Chemie
Universität Siegen
D-57068 Siegen
E-Mail: schwarz@chemie.uni-siegen.de

1) *Ein Spin wird der Einfachheit halber hier nicht berücksichtigt; sonst hätten wir es mit einem ‚4-komponentigen‘ quaternionischen Feld statt mit einem ‚2-komponentigen‘ komplexen Feld zu tun.*

Zustandsbeschreibungen

2.1. Klassische Näherung

Spezielle Zustände, und zwar besonders die von makroskopischen Objekten, erscheinen uns ‚klassisch'; eine klassische Zustandsbeschreibung ist i. a. für alle experimentelle Genauigkeiten absolut ausreichend. Den Bewegungszustand eines Massepunktes (ohne Spin) gibt man dabei am besten als Zeitfunktion eines konjugierten Variablenpaares (a, b) an. Zum Beispiel zur Zeit t_o durch einen 3-dimensionalen Ortsvektor $a = \vec{x}_o$ und einen 3-dimensionalen Impulsvektor $b = \vec{p}_o$, bei Beschreibung der Zeitabhängigkeit als Kurve, Trajektorie $\{\vec{x}(t), \vec{p}(t)\}$, beides im 6-dimensionalen **Phasenraum.**

Allgemein ist die zu einer gewählten Variablen a konjugierte Variable b über die Energiefunktion H (Hamiltonian) gegeben durch

$$db/dt = -(\partial H/\partial a)\text{, d. h. } b = -\int_{to} d\tau \cdot (\partial H/\partial a) \quad . \qquad (1)$$

Der *klassische Determinismus*, wirke er sich ‚langfristig vorhersagbar' oder ‚chaotisch' aus, wird durch die naturgesetzliche Vorausbestimmung der zeitlichen Änderung der betrachteten Variablen a ausgedrückt, gemäß der Newtonschen Gleichung etwa:

$$da(t)/dt = +(\partial H/\partial b)\text{, d.h. } a(t) = +\int_{to}^{t} d\tau \cdot (\partial H/\partial b) \quad . \qquad (2)$$

Zur eindeutigen Lösung des Gleichungssystems (1),(2), d. h. zur Vorhersage der Bewegung eines Massepunktes, $\{\vec{x}(t), \vec{p}(t)\}$, sind 2 genaue Messungen, etwa von $\vec{x}(t_o)$ und von $\vec{p}(t_o)$, erforderlich. $\{\vec{x}(t_o), \vec{p}(t_o)\}$ ist ein *Punkt* im Phasenraum, der den gesamten Bewegungszustand, also die Phasenraumkurve $\{\vec{x}(t), \vec{p}(t)\}$, festgelegt. Bei einfachen periodischen Vorgängen, Schwingungen ergeben sich einfache, geschlossene *Kurven*, siehe *Fig. 1*, rechts.

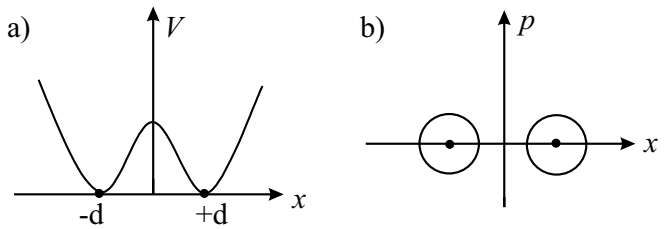


Fig. 1a). Eindimensionales Doppelminimumpotential V und b) zwei alternative Trajektorien im Phasenraum für ein Teilchen, in klassischer Beschreibung in der einen oder in der anderen der beiden Mulden.

Betrachtet man ein zusammengesetztes System von vielen separierbaren, gleichartigen Teilchen, etwa einen Molekülschwarm in einem Gasvolumen, in einem Flüssigkeitstropfen oder in einem Molekularstrahl, kann man über die vielen Punkte $\{\vec{x}(t_o), \vec{p}(t_o)\}$ zur Zeit t_o im Phasenraum mitteln, und man bekommt für das Ensemble die 6-dimensionalen klassischen *Verteilungsfunktionen* $p_{kl}(\vec{x}, \vec{p}; t_o)$.

2.2. Quantenmechanische Zustandsbeschreibungen

2.2.1. Die klassische Physik liefert in vielen Situationen, besonders für ‚größere' aus der Realität ‚herausgeschnittene' Objekte, eine sehr brauchbare Beschreibung. Davon abweichendes ‚Quanten'-Verhalten erfordert eine allgemeinere, fundamental neue Theorie. Inzwischen weiß man, dass auch **‚klassisches Verhalten' im Rahmen der Quantenmechanik** verstanden werden kann. Und zwar, wenn man berücksichtigt, dass gerade meso- und makroskopische Objekte nicht als von ihrer Umgebung entkoppelt betrachtet werden dürfen (Emergenz klassischer Objekte in der Quanten-Welt, [2]).

Die quantenmechanische Beschreibung ist diejenige Theorie der Realität (oder das formale Rechenrezept dafür, je nach Ihrem Standpunkt), welche(s) bis heute *alle* physikalischen Experimente immer genau vorhergesagt bzw. genau reproduziert hat. Jedenfalls im Rahmen der bekannten (statistischen und systematischen) Messgenauigkeiten und im Rahmen der Rechengenauigkeiten (*Fig. 2*). Und zwar auch in denjenigen Nano- und Subnano-Bereichen, wo die klassische Näherung i. a. nicht mehr ausreicht. Problem ist allerdings, dass man an der vorderen Front der Forschung weder die systematischen Fehler des Experiments noch die Fehler der theoriegeleiteten Rechnung schon kennt; sie werden erst im Nachhinein im Laufe der wissenschaftlich-technischen Entwicklung klar.

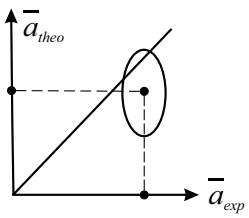


Fig. 2. Die quantentheoretisch korrekt berechneten Werte $\bar{a}_{theo}$ sollten mit den korrekt experimentell bestimmten Werten $\bar{a}_{exp}$ genau übereinstimmen. Wegen der Mess- und der Berechnungs-Fehler liegen zwar die $\bar{a}_{exp}/\bar{a}_{theo}$-Punkte nicht genau auf der 45°-Geraden, aber die Fehlerbereichs-Scheiben schneiden sich immer mit ihr.

Nun hat sich 100 Jahre nach der Einführung der Planckschen Konstanten und 75 Jahre nach der Erfindung oder Entdeckung der Quantenmechanik (je nach Ihrem Standpunkt) durch Heisenberg und Schrödinger diese Theorie zur unter den wissenschaftlichen Experten allgemein anerkannten [3] Fundamentaltheorie entwickelt. Das ist allerdings vielen Experimentalwissenschaftlern, den nicht auf Quantentheorie spezialisierten Naturwissenschaftlern, auch vielen Naturphilosophen und Erkenntnistheoretikern noch nicht voll bewusst. So finden Experimente, die die „bizarren" Vorhersagen der Quantentheorie wieder einmal bestätigen, ein verwundertes, womöglich interessiertes Allgemeinpublikum. Derartige Experimente zeichnen sich regelmäßig durch experimentelle Delikatesse aus und sind damit auch für den Fachtheoretiker ein Genuss (siehe unten).

2.2.2. Nach der **Quantentheorie** benötigt man zur vollständigen Zustandsbeschreibung *eines* Massepunktes nicht die Bestimmung von zwei Variablen, d. h. etwa von einem konjugierten Variablen-Paar (a,b); es reicht schon *eine* Variable. Aber da die Variablen eines Massepunktes im allgemeinen keinen scharfen Wert *haben*, muss man schon für *einen* Massepunkt ihre ganze Werte-*Verteilung* messen, etwa durch wiederholte Messungen an genau gleichartig und in allen

Details präparierten Objekten. Nach der Heisenbergschen Relation gilt für die Standard-Streuungen Δ von konjugierten Variablenpaaren (*a*,*b*)

$$\Delta a \cdot \Delta b \approx n \cdot \hbar \geq \tfrac{1}{2} \cdot \hbar \quad , \tag{3}$$

wobei im Falle von reinen Zuständen in einfachen Potentialen (Kastenpotential, harmonisches Oszillatorpotential, Coulombpotential) *n* die Quantenzahl des betrachteten Zustands ist; im Doppelminimumpotential ist *n* der halbe Abstand der Mulden (in atomaren Einheiten), usw.

Die Gleichung (3) gilt auch bei Optischer Nahfeld-Raster-Mikroskopie (SNOM). Die Ortsunschärfe der Messung kann hier zwar wesentlich kleiner sein als die Wellenlänge des eingekoppelten Lichts. Danach aber den möglichen Zusammenbruch der Quantenmechanik zu vermuten [21] erscheint verfrüht, denn die Impulsverschmierung an der Mikroskop-Spitze muss natürlich auch berücksichtigt werden.

2.3. Wellenfunktionen und Dichtekerne im Orts- oder im Impulsraum

2.3.1. Die komplexe Zustands- oder **„Wellenfunktion“** eines maximal spezifizierten, sogenannten *reinen* Zustands bezüglich der Variablen *a*, nämlich $\Psi(a)$, legt zugleich die Beschreibungsfunktion Φ bezüglich der konjugierten Variable *b* durch Fouriertransformation fest[2]:

$$\Phi(b) = \int da \cdot \Psi(a) \cdot e^{iab} \tag{4}$$

Der *quantenmechanische Determinismus* legt die zeitliche Änderung der Zustandsfunktion gesetzmäßig fest, als Analogon zu Gl. (2) etwa in Gestalt der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

$$\mathrm{d}\Psi(a;t)/\mathrm{d}t = -i/\hbar \cdot \hat{H}\,\Psi(a;t)\,, \text{ d.h. } \Psi(a;t) = -i/\hbar \cdot \int^{t} d\tau \cdot \hat{H}\Psi(a;\tau) \quad . \tag{5}$$

2.3.2. Die Werteverteilungen (**„Dichten“**) wiederholter Messungen an ganz gleichartig präparierten Objekten sind gegeben durch

$$R(a) = |\Psi(a)|^2 \quad \text{und} \quad P(b) = |\Phi(b)|^2 \quad . \tag{6}$$

Die Messung von zwei komplementären (reell-positiven) **Dichten**, etwa von Ortsdichte $R(\vec{x})$ und Impulsverteilung $P(\vec{p})$, reicht aber noch nicht aus, um die (im allgemeinen Fall komplexe) Wellenfunktion Ψ zu bestimmen, und damit zugleich *alle* Eigenschaften des Systems. Ψ besteht aus zwei Anteilen, etwa der Amplitude und der Phase (φ) :

$$\Psi(a) = +\sqrt{R(a)} \cdot e^{i\varphi(a)} \quad . \tag{7}$$

D. h., wenn man die Elektronendichte im Ortsraum, $R(\vec{x})$, gemessen hat, lässt sich die Phase $\varphi(\vec{x})$ nicht aus der Impulsverteilung $P(\vec{p})$ ermitteln. Allerdings liefern *R* und *P* durchaus verschiedene Informationen über das System, und damit kann die Phase nicht mehr ganz beliebig angesetzt werden. Dies Problem stellt sich besonders bei Mehrelektronensystemen, wenn man aus gemessenen Elektronendichteverteilungen (z. B. durch Röntgenbeugung) Wellen- und Orbital-Funktionen extrahieren möchte, und zwar ohne oder auch mit Verwendung gemessener Impulsverteilungen (z. B. durch Comptonstreuung)[3].

2.3.3. Aus Gründen des mathematischen Formalismus, der physikalischen Gesetzmäßigkeit wie des Anschlusses an die klassische Mechanik geht man von den Wellenfunktionen ($\Psi(a)$ oder $\Phi(b)$) zu den faktorisierenden, produktartigen[4] **Dichtekernen** über:

$$\rho(a', a'') = \Psi(a') \cdot \Psi^*(a'') \quad , \tag{8}$$
$$\pi(b', b'') = \Phi(b') \cdot \Phi^*(b'') \quad . \tag{9}$$

Statt der klassischen Beschreibung eines elementaren Teilchens durch einen Punkt (oder eine Zeit-Kurve) im 6-dimensionalen Phasenraum haben wir jetzt, wegen der Heisenbergschen Unschärfe-Verschmierung (3), eine Beschreibung durch eine quantenmechanisch verschmierte Funktion in ebenfalls 6 Variablen, etwa $\rho(\vec{x}', \vec{x}'')$. Die 6-dimensionalen Dichtekerne ρ (bezüglich *a*) oder π (bezüglich *b*) sind wegen Gl. (4) durch doppelte Fouriertransformation miteinander verknüpft[2]:

$$\pi(b', b'') = \int da' \cdot da'' \cdot \rho(a', a'') \cdot e^{i(a'b' - a''b'')} \quad . \tag{10}$$

[2] *Im Folgenden werden der Einfachheit halber alle Normierungskonstanten und Einheitenkonventionen außer Acht gelassen, d.h. das Gleichheitszeichen bedeutet häufig ‚proportional‘ bis auf eine Einheiten- oder Normierungs-Konstante. Insbesondere wird meistens die Plancksche Konstante h/2π = ħ = ‚eine atomare Einheit‘ nicht explizit hingeschrieben.*

[3] *Dies versuch(t)en etwa Massa oder Jayatilaka et al. [4], wobei der teilweise Erfolg auf dem Einspeisen vernünftig gewählter Fit-Wellenfunktionen, d.h. bekannter theoretischer Rechenresultate, beruht. Die Probleme haben etwa Weyrich et al. [5] im Falle der Verwendung von gemessenen Orts- und Impulsverteilungen klar herausgearbeitet. Die prinzipielle Problematik wurde von Harriman, Schwarz et al. beleuchtet [6].*

[4] *Das Ensemble der wiederholt gemessenen voll-spezifizierten Systeme wird durch eine voll-spezifizierende Wellenfunktion dargestellt. Nicht vollständig spezifizierte, so genannte gemischte Zustände von Einzelteilchen-Ensembles werden durch nicht-faktorisierende, allgemeine Dichtekerne ρ (bzw. Dichte-Matrizen D) der Form*

$$\rho(a', a'') = \sum_{mn} \Psi_n(a') \cdot D_{nm} \cdot \Psi_m^*(a'') = \sum_n \tilde{\Psi}_n(a') \cdot \tilde{D}_{nn} \cdot \tilde{\Psi}_n^*(a'') \tag{12}$$

beschrieben. Die Indizes der Dichtematrizen beziehen sich auf willkürlich gewählte Basis-Funktionen, oder auch auf weniger willkürlich gewählte Eigen-Funktionen bzw. deren Quantenzahlen; und die Variablen in den Dichtekernen entsprechend auf δ-Funktionen. Offensichtlich gilt

$$D_{nm} = D_{mn}^* \quad \text{und} \quad \rho(a', a'') = \rho^*(a'', a') \quad . \tag{13}$$

Dabei können die Funktionen $\tilde{\Psi}_n$ in Gl. (12) verschiedene, im Ensemble vorkommende Systemzustände beschreiben. Oder die Systeme des untersuchten Ensembles können gar nicht als von der ‚Umgebung‘ isoliert betrachtet werden. Es sind Teilsysteme, und die Ψ sind alle verschiedenen Orthogonal-Projektionen aus der Gesamtwellenfunktion von System und Umgebung.

Die Wahrscheinlichkeitsdichten R bzw. P der Variablen-Werte a bzw. b sind wegen der Gln. (6) und (8,9) gegeben als ‚Diagonalwerte' der Dichtekerne:

$$R(a) = \rho(a' = a\,,\, a'' = a) \quad , \quad P(b) = \pi(b' = b\,,\, b'' = b) \quad . \tag{11}$$

Zwischen den beiden Dichten P und R besteht aber leider keine direkte Beziehung mehr wie zwischen π und ρ, Gl. (10).

2.4. Wigner- und Husimi-Funktionen im Phasenraum

Die Quantenmechanik gewährt eine reichere Vielfalt von äquivalenten Beschreibungsmöglichkeiten als die klassische Mechanik. Damit ermöglicht die Quantenmechanik nicht nur die Beschreibung, sondern auch die Veranschaulichung des größeren Bereichs der gesamten (makro-, mikro- und subnano-skopischen) Wirklichkeit. So kann man alternativ zu $\rho(a',a'')$ und $\pi(b',b'')$ eine kontinuierliche Vielfalt von in $(a\,,b)$ gemischten Größen definieren. Sie können in gewissem Sinne als verschiedene quantenmechanische Verallgemeinerungen der klassischen Phasenraumdichte angesehen werden.

2.4.1 Die **Wignerfunktion**

$$W(a\,,b) \;=\; \int d\gamma \cdot \rho(a-\gamma\,,\, a+\gamma) \cdot e^{2ib\gamma} \;=\; \int d\gamma \cdot \pi(b-\gamma\,,\, b+\gamma) \cdot e^{-2ia\gamma} \tag{14}$$

liefert bei ‚Projektion' direkt die Wahrscheinlichkeitsdichten der konjugierten Messgrößen $R(a)$ und $P(b)$:

$$R(a) = \int db \cdot W(a\,,b) \quad , \quad P(b) = \int da \cdot W(a\,,b) \quad . \tag{15}$$

Aus der Wignerfunktion kann man recht bequem die Dichtekerne erhalten, z. B.

$$\rho(a',a'') \;=\; \int db \cdot W(\tfrac{1}{2}\cdot(a'+a'')\,,\, b) \cdot e^{i(a'-a'')b} \quad , \tag{16}$$

und daraus die Wellenfunktion(en), z. B. bei einem reinen Zustand gemäß

$$\rho(a',a'') \;=\; \Psi_n(a') \cdot \Psi_n^*(a'') \quad . \tag{17}$$

Als Folge der Heisenberg-Relation kann aber die Wignerfunktion selbst nicht direkt als Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, da sie zwar wegen der Gln. (13) und (14) immer reell, aber nicht überall positiv ist. Erst nach ‚tomographischer' Integration über einen Schnitt durch die $(a\,,b)$-Ebene erhält man positive Wahrscheinlichkeiten, wie etwa nach den Gln. (15). Als ‚hinkendes' Beispiel sei die radiale Ladungsdichte des Chlorid-Ions erwähnt, die integriert –1 liefert, fast überall negativ ist, aber innerhalb des Kernvolumens stark positiv.

2.4.2. Die überall positive **Husimifunktion** ist definiert als die echte Wahrscheinlichkeit, einen minimal verschmierten, d. h. gaussartigen Quantenzustand mit den mittleren konjugierten Variablenwerten (a,b) zu finden:

$$H(a\,,b) \;=\; \int d\gamma' \cdot d\gamma'' \cdot \rho(\gamma',\gamma'') \cdot \exp - [\tfrac{1}{2}(\gamma'-a)^2 + \tfrac{1}{2}(\gamma''-a)^2 + i(\gamma'-\gamma'') \cdot b] \tag{18}$$

$$= \int d\gamma' \cdot d\gamma'' \cdot W(\gamma',\gamma'') \cdot \exp\; -[(\gamma'-a)^2 + (\gamma''-b)^2] \quad . \tag{19}$$

Dementsprechend ist die Husimifunktion auch der direkten Messung zugänglich. Leider ist die Transformation von der Husimifunktion zu Dichtekern und Wellenfunktion recht kompliziert und numerisch wenig stabil. D. h. kleine Fehler in der Husimifunktion führen i. a. zu riesigen Fehlern in der Wellenfunktion. Die verschiedenen Dichtekerne, z. B. ρ oder π, ebenso die verschiedenen gemischten Funktionen, z. B. W oder H, sind aber gleichwertige, äquivalente Beschreibungsmittel der Realität im 6-dimensionalen Beschreibungsraum für den Zustand eines Punkt-Teilchens im 3-dimensionalen Ortsraum.

Modellbeispiele

3.1. Wellenfunktionen

Als ein Beispiel beschreiben wir nun den tiefsten Quantenzustand in einem Doppelminimumpotential (*Fig. 1a*). Bei gasförmigem NH_3 *ist* jedes einzelne Proton in *beiden* Mulden. Das bewirkt die Tunnelverschmierung durch die Inversionsbarriere hindurch. Die geometrische Symmetrie dieses strukturell nichtklassischen Moleküls ist D_{3h} (*Fig. 3*, links). Die Orts-Wellenfunktion für die eindimensionale Inversionsmode besteht aus zwei nur schwach gekoppelten, gaußartigen Anteilen mit gleicher oder entgegengesetzter Phase (*Fig. 4a,c*). Als ‚schematische' Modell-Wellenfunktionen für einen Muldenabstands-Parameterwert $d = 2$ nehmen wir dementsprechend[2)]

$$\Psi_\pm(x) \;=\; \Psi_l \pm \Psi_r = e^{-\frac{1}{2}\cdot(x-d)^2} \pm e^{-\frac{1}{2}\cdot(x+d)^2} = e^{-\frac{1}{2}\cdot x^2} \cdot \begin{cases} \cosh(d\cdot x) \\ \sinh(d\cdot x) \end{cases} \tag{20}$$

Ψ_l und Ψ_r sind in der linken bzw. rechten Mulde lokalisierte Oszillatorfunktionen. Ψ_- hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem ersten angeregten Zustand in einer einzelnen Mulde.

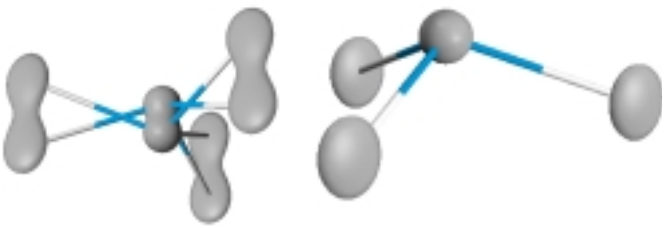


Fig. 3. Räumliche Modelle einer nichtklassischen (links, mit Punktgruppensymmetrie D_{3h}, etwa NH_3) und einer quasi-klassischen Struktur (rechts, Symmetrie C_{3v}, etwa PH_3).

Die Pendants zu $\Psi_\pm$ im Impulsraum sind

$$\Phi_\pm(p) \;=\; e^{-\frac{1}{2}\cdot p^2} \cdot \begin{cases} \cos(d\cdot p) \\ \sin(d\cdot p) \end{cases} \quad , \tag{21}$$

siehe *Fig. 4 b,d*. Frappierend ist der große Unterschied bei kleinen Impulswerten p. Wegen der schwachen Kopplung zwischen den beiden Mulden hätte man vielleicht sehr ähnliche $\Phi_\pm$ erwarten können. (Entsprechendes gilt auch für die Impulsdichten π, *Fig. 5*, rechts.) Die beiden zeitstationären, energetisch fast entarteten $\pm$ Zustände weisen im Falle des NH_3 die geringe Tunnelaufspaltung von $\Delta E_\pm$ = 0,01 kJ/mol ~ 0,8 cm^{-1} auf.

3.2. Dichten und Dichtekerne

Über den gestrichelten Diagonalen $x' = x''$ und $p' = p''$ in Fig. 5 findet man die (immer positiven) Dichteverteilungen der Messwerte x und p, $R(x)$ und $P(p)$, gemäß den Modell-Formeln[2)]

$$\rho_{\pm}(x\,,x) \;=\; R_{\pm}\,(x) \;=\; e^{-x^2}\cdot\,[\cosh(2\cdot d\cdot x)\pm 1] \quad , \qquad (22)$$

$$\pi_{\pm}(p\,,p) \;=\; P_{\pm}\,(p) \;=\; e^{-p^2}\cdot\,[1\pm\cos(2\cdot d\cdot p)] \quad . \qquad (23)$$

Die in der Ortsdarstellung gezeigten Wellenfunktionen Ψ (*Fig. 4a,c*) und Dichtekerne ρ (*Fig. 5a,c*) sind für die beiden Zustände (+ und –) in ähnlicher Weise über die beiden Mulden quantenmechanisch delokalisiert. Außerdem tritt wegen der Heisenberg-Unschärfe Verschmierung im Ortsraum über jede Mulde ein, in den hier gezeigten tiefsten Quantenzuständen mit Maxima in den Muldenzentren. In energetisch höheren Zuständen ergeben sich ringförmige Wellen im Bereich der klassischen Trajektorien um das Muldenzentrum herum (*Fig. 1b*), vergl. z. B. unten die *Fig. 11* und *12*.

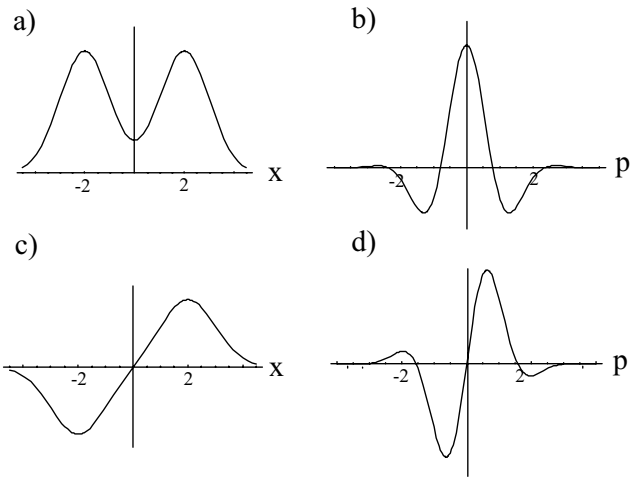


Fig. 4. Zustandsfunktionen für ein Modellsystem im Doppelminimumpotential; links: $\Psi(x)$ im Ortsraum, rechts: $\Phi(p)$ im Impulsraum; oben: gerader Grundzustand, unten: ungerader Zustand .

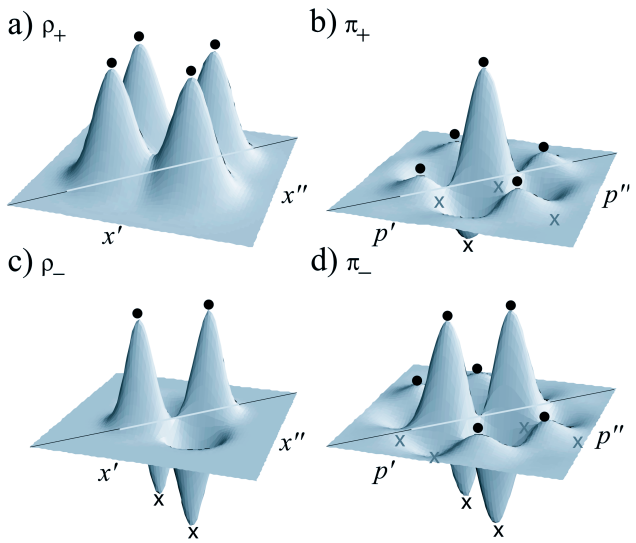


Fig. 5. Dichtekerne der delokalen reinen „Quanten"-Zustände; links: $\rho(x',x'')$ in Ortsdarstellung, rechts: $\pi(p',p'')$ in Impulsdarstellung; oben: gerader Zustand, unten: ungerader Zustand. Die Maxima und Minima sind durch • bzw. x angedeutet.

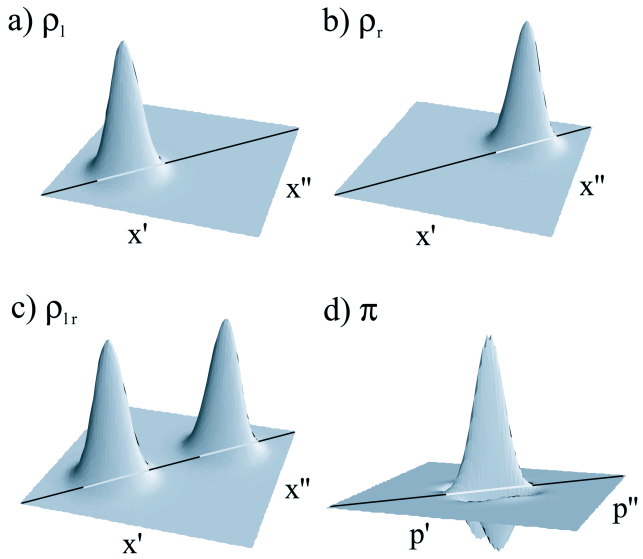


Fig. 6. Dichtekerne ρ der lokalen „quasiklassischen" Zustände eines Teilchens in a) der linken oder in b) der rechten Mulde und c) eines gemischten Ensembles, in Ortsdarstellung; d) der gleichartige Realteil der Impulsdarstellung π aller drei Fälle.

Die beiden verschiedenen Möglichkeiten quantenmechanischer Kopplung zu kohärenter Delokalisierung des Systems über die zwei Mulden spiegelt sich in den außerdiagonalen Extrema (Maxima oder Minima) der Orts-Dichtekerne sowie in den recht verschiedenen Topologien der Impuls-Dichtekerne wieder (*Fig. 5*).

Wird die Kohärenz zwischen den beiden Mulden durch Umgebungseinflüsse zerstört, entsteht ein in einer der beiden Mulden lokalisierter Zustand, Ψ_l oder Ψ_r (*Fig. 6*, oben). Das passiert schnell, wenn die Störeffekte groß im Vergleich zum Energie-Unterschied $\Delta E_{\pm}$ sind. Dies ist z. B. beim analogen PH_3 der Fall, speziell in Lösung: PH_3 ist ein klassisches „Dreibein" mit C_{3v}-Symmetrie (*Fig. 3*, rechts) und wird in jedem der beiden energetisch entarteten Grundzustände durch eine eingipflige Wellenfunktion bzw. einen eingipfligen Dichtekern beschrieben wie in *Fig. 6*, oben. Einem gemischten Ensemble entspricht der ‚gemischte', zweigipflig-diagonale Ortsdichtekern in *Fig. 6c*, während die Realteile der jetzt komplexen Impulsdichtekerne für alle 3 Fälle die gleiche Form haben (*Fig. 6d*). Die Zustandsunterschiede, die sich wegen der + oder – Symmetrie in ganz unterschiedlichen Erwartungswerten, z. B. Übergangsmomenten, manifestieren, werden durch die ganz unterschiedlichen Wellenfunktionen bzw. Dichtekerne, aber nur zu einem geringen Teil durch die (Orts- und Impuls-) Dichten wiedergegeben.

3.3. Phasenraumfunktionen

Die zugehörigen Wigner- und Husimi-Phasenraumfunktionen

$$W_{\pm}(x\,,p) \;=\; e^{-x^2}\cdot e^{-p^2}\cdot\,[e^{-2d}\cdot\cosh(2\cdot d\cdot x)\pm\cos(2\cdot d\cdot p)] \quad , \qquad (24)$$

$$H_{\pm}(x\,,p) \;=\; e^{-1/2\cdot x^2}\cdot e^{-1/2\cdot p^2}\cdot\,[\cosh(d\cdot x)\pm\cos(d\cdot p)] \qquad (25)$$

sind in den *Fig. 7* und *8* gezeigt. In x-Richtung haben alle Funktionen Maxima bei den beiden Potentialmuldenminima. Die Wigner-

funktionen haben dazu auf der Mitte der x-Achse ein positives Maximum bzw. ein negatives (!) Minimum. Auf der Impuls-Achse weisen die beiden Wignerfunktionen beträchtliche und unterschiedliche Strukturen mit weiteren Maxima und Minima auf, die die quantenmechanische Kopplung der beiden Orts-Wellenfunktions-Extrema mit gleicher bzw. entgegengesetzter Phase widerspiegelt. Die Wigner-Funktion stellt ja gemäß Gl. (14) die Fourieranalyse der Oszillationen im Dichtekern (quer zur Diagonalen) dar.

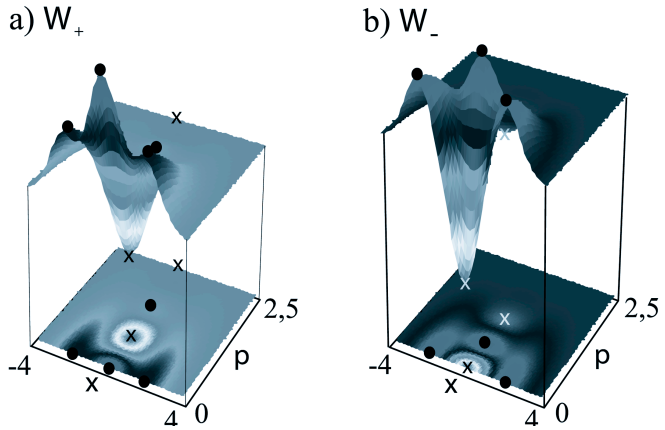


Fig. 7. Wigner-Funktionen $W_{\pm}$. Die Maxima und Minima sind durch • bzw. x angedeutet.

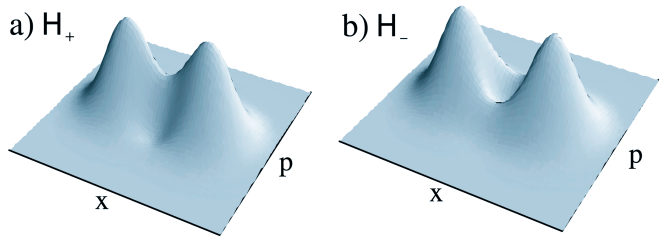


Fig. 8. Husimi-Funktionen $H_{\pm}$.

Im Gegensatz dazu sind die Husimifunktionen recht strukturlos, da sie gemäß Gl. (19) durch glättende Integration aus der Wignerfunktion erhältlich sind. D.h. die gut ausgeprägten Detail-Informationen in Wellenfunktion, Dichtekern und Wignerfunktion mit ihren ausgeprägten positiven und negativen Extrema sind in der ziemlich glatten, rein positiven Husimifunktion nur noch ‚versteckt' allenfalls als Schultern und schwache Mulden vorhanden. Nur wenn deren Zahlenwerte extrem genau gegeben sind, lassen sich die quantenmechanischen Informationen der Wellenfunktionen aus ihr durch (eine recht komplizierte) Rückfaltung wieder extrahieren. Dieser Nachteil ist erkauft für den Vorteil, dass die Husimifunktion eine Interpretation als anschauliche Wahrscheinlichkeitsverteilung erlaubt, und dass es experimentelle Techniken gibt, die Husimifunktion direkt zu messen [7]. Wignerfunktion, Dichtekerne, Dichtematrizen und Wellenfunktionen können dagegen erst durch Datentransformation aus den Messwerten erhalten werden.

Messung von quantenmechanischen Beschreibungs-Funktionen

4.1. Messprinzipien

In den letzten Jahrzehnten wurden diverse experimentelle Techniken entwickelt, die es seit über zehn Jahren erlauben, Quantenzustände von Photonen, Atomen und mehratomigen Molekülen im Detail zu präparieren, sie dann zeitlich entwickeln zu lassen, um anschließend den Quanten-Endzustand zu messen. Auf diese Weise hofft man, chemische Reaktionen bindungsselektiv zu induzieren, ungewöhnliche Quanteneffekte technisch zu nutzen (Quantencomputer, Quantenkryptographie, Quantentelekommunikation), aber auch die theoretisch vorausgesagten kontra-intuitiven Quantenphänomene der Realität experimentell zu realisieren und zu untersuchen. Insbesondere wird der ‚quantenmechanische Messprozess' und der damit zusammenhängende scheinbare ‚Kollaps der Wellenfunktion' dadurch besser verstanden. Zu den genannten Techniken gehört: die raum- und zeitartige Frequenz-, Intensitäts- und Phasen-Form von Laserpulsen gezielt zu präparieren, einzelne Atome in Paul-Fallen und Photonen in Spiegelkavitäten aufzubewahren, einzelne atomare Quantenzustände mit der Kernspinkopplung zu etikettieren, hochauflösende VIS-UV-, IR-, Mikro- und Radiowellen-Spektroskopie zu koppeln, und das auf Femtosekundenniveau.

Wie erwähnt, sind eine (oder auch zwei komplementäre) Dichtemessungen, etwa von $\rho(\vec{x})$ (und/oder $\pi(\vec{p})$) noch nicht ausreichend, um die quantenmechanischen Beschreibungsfunktionen zu rekonstruieren. Dieser Punkt wurde schon 1933 von Pauli angesprochen [8]. Wenn man dagegen eine kontinuierliche θ-Vielfalt von Variablen $(\vec{v}_\theta) = (cos\theta\cdot(\vec{x}) + sin\theta\cdot(\vec{p}))$ definiert (praktisch für ein paar zehn diskrete θ-Werte), und dann deren sämtliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen misst, kann man mit *tomographischen* Transformationsprogrammen die eine oder andere quantenmechanische Zustandsbeschreibung rekonstruieren. Dabei kann man von den Entwicklungen im technisch-medizinischen Bereich Gebrauch machen. Eine spezielle experimentelle Achtkanal-Analysetechnik liefert sogar die Husimifunktion direkt [7].

Aus der klassischen Wellenlehre wissen wir, dass man die Phaseninformation auch aus Interferenzeffekten erhalten kann, d. h. durch *holographische* Technik mittels einer Referenzwelle. Derzeit gibt es aber noch viele Genauigkeitsbeschränkungen, wenn man direkt oder aus den im Prinzip auch hinreichenden Phasenraumfunktionen die Wellenfunktionen generieren will, welche die kompaktesten Darstellungen eines Quantenzustands sind.

Im letzten Jahrzehnt sind eine ganze Reihe zumindest einfacher Systeme präpariert und vermessen worden, um den einen oder anderen quantenmechanischen Beschreibungstyp zu generieren. Untersuchte Systeme mit nur einem relevanten Freiheitsgrad oder einem (Quasi-) Teilchen (dessen Wellenfunktion oft Orbital genannt wird) sind: – ein Elektron im Feld eines Atomrumpfes; – die Ortsverteilung und Spinausrichtung eines Atoms im harmonischen Potential einer Paul-Falle; – der Bewegungszustand des Kern-Paares im Potential eines zweiatomigen Moleküls. Hierher gehören auch viele neuere physikochemische Arbeiten an zwei- und mehratomigen Molekülen, nicht zuletzt die mit dem Nobelpreis ausgezeichneten Arbeiten von Zewail, um nur einige Systeme zu nennen, die der Quantenkontrolle zugänglich sind [10].

4.2. Wellenfunktionen eines Valenzelektrons

Weinacht, Bucksbaum et al. [9] haben ein Caesiumatom durch mehrere Laserpulse vom 6s-Grundzustand partiell in einer Überlagerung von genau 8 energetisch benachbarten np_z-Rydbergzuständen präpariert. Das erzeugte valenzelektronische Wellenpaket wurde dann am äußeren Umkehrpunkt seiner radialen ‚Schwingungs'-Bewegung gemessen:

$$\Psi(x) = \sum c_n \cdot |np_z\rangle \quad , \quad \text{mit} \quad n = 25 \text{ bis } 32 \quad . \qquad (26)$$

Dazu wurde das gleiche Caesiumatom nochmals partiell durch einen geeignet geformten Laserpuls in einen rein reellen Referenz-Zustand angeregt. Durch drei Intensitätsmessungen von zustandsselektiven Feldionisationen des präparierten, des Referenz- und des Überlagerungs-Zustands können nicht nur die Beträge, sondern auch die Phasen der Mischungskoeffizienten c_n (siehe Tab. 1) bestimmt werden. Das so gemessene p_z-Orbital[5)] wurde in der *x-z*-Ebene dargestellt, wobei die komplexe Phase der Wellenfunktion farbcodiert ist (siehe *Umschlag-Bild, Fig. 9*). Der Unterschied zwischen den beiden Wellenfunktionsabbildungen von experimentellem Messergebnis (links) und quantentheoretisch berechneter Erwartung gemäß der Präparationsprozedur (rechts) spiegelt die Fehlersumme von experimenteller Zustandspräparation und experimenteller Wellenfunktionsmessung wider.

Tabelle 1

n	c_n
24	0.00 + 0.00 i
25	0.35 + 0.27 i
26	0.38 + 0.10 i
27	0.36 – 0.08 i
28	0.37 – 0.05 i
29	0.32 – 0.09 i
30	0.26 – 0.17 i
31	0.30 – 0.03 i
32	0.31 + 0.05 i
33	0.00 + 0.00 i

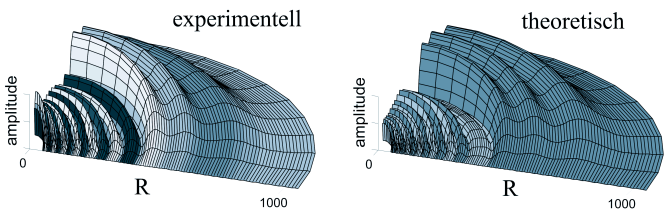


Fig. 9. (Umschlagbild) Experimentell gemessene (links) und gemäß experimenteller Präparation berechnete (rechts) Wellenfunktion $\Psi(R) = |\Psi| \cdot e^{i\varphi}$ eines p_z-angeregten Valenzelektrons in einem Caesiumatom. R (in Å) ist der Abstand des Elektrons vom Cs-Kern. Gezeigt ist die Amplitude $|\Psi|$ in der x-z-Ebene mit farbcodierter Phase φ. Nach Weinacht et al. [9].

4.3. Dichtematrizen und Wigner-Funktionen eines oszillierenden Atoms

Das rotierende Multipolfeld einer Paulfalle wirkt auf ein Ion wie ein anziehendes harmonisches Potential. Leibfried et al. [12] haben den Bewegungszustand eines $^9Be^+$-Ions in diesem Potential mit Radiofrequenzpulsen gesteuert und die zeitaufgelöste Fluoreszenz nach Laser-Pulsanregung gemessen. Der $^2S_{1/2}$-Zustand wird dabei noch zusätzlich mit der an die Elektronenspinrichtung gekoppelten Kernspinrichtung gekennzeichnet. Aus den gemessenen Zeitverläufen wurden durch ‚Entfaltung' die komplexen Dichtekerne und die reellen Wignerfunktionen rekonstruiert. In *Fig. 10* ist die Dichtematrix eines Schwingungszustands eines Be-Atoms gezeigt (reelle Betragswerte, in der Basis der Schwingungseigenzustände). Der Schwingungszustand ist offensichtlich die Überlagerung von Grundzustand und zweitem angeregten Zustand. In *Fig. 11* ist die aus Messungen rekonstruierte Phasenraum-Wignerfunktion des ersten angeregten Schwingungszustands eines Be-Atoms (in einer Paulfalle) wiedergegeben. Man beachte die zentrale *negative* Spitze dieser quantenmechanischen Quasiwahrscheinlichkeitsverteilung. Sie ist allerdings wegen der Messfehler wesentlich schwächer ausgeprägt als theoretisch erwartet (vergl. etwa *Fig. 7*).

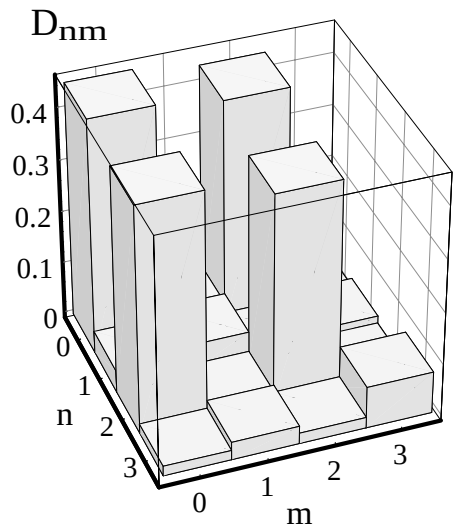


Fig. 10. Betrag der gemessenen Dichtematrix D_{nm} eines Überlagerungszustandes von zwei Vibrationseigenzuständen eines $^9Be^+$-Ions im harmonischen Potential einer Paul-Falle mit $|\Psi| = |v=0\rangle + |v=2\rangle$. Nach Leibfried et al. [12]. Man erkennt geringe Beimischungen anderer Vibrator-Eigenzustände $v \neq 0,2$, wegen der experimentellen Fehler sowohl bei der Zustandspräparation wie bei der Zustandsmessung.

[5)] *Auf Arbeiten dieser Art aus „Nature" würden übrigens die reißerischen Schlagzeilen wie „Electron Seen in Orbit" und „First Measurement of a Wavefunction" durchaus zutreffen. Irrigerweise waren diese Zitate aber auf eine womöglich fehlerhaft durchgeführte, womöglich fehlerhaft ausgewertete experimentelle Bestimmung einer etwas willkürlich definierten Differenz von zwei Ortsdichten, $\rho_{System}(\vec{x}) - \rho_{Referenz}(\vec{x})$, gemünzt [11].*

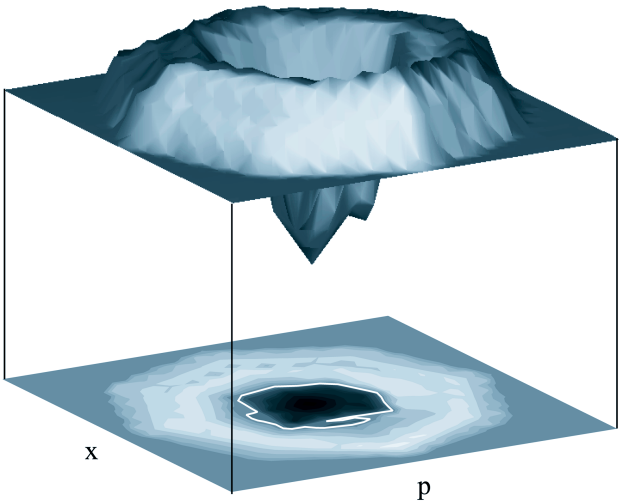


Fig. 11. Gemessene Wignerfunktion des ersten angeregten Schwingungszustands, $|\Psi| = |v=1\rangle$, eines Be^+-Ions in einer Paul-Falle, nach Leibfried et al. [12]. Man beachte den negativen Bereich der gemessenen Quasi-Wahrscheinlichkeitsfunktion.

4.4. Husimifunktionen eines zweiatomigen Moleküls

Die erste Phasenraumfunktion eines zweiatomigen Moleküls wurde schon vor über einem halben Dutzend Jahren experimentell ermittelt [13]. In *Fig. 12* ist die Husimifunktion eines Na_2-Moleküls dargestellt, die mit tomographischen Techniken aus der zeitaufgelösten Fluoreszenz gewonnen wurde.

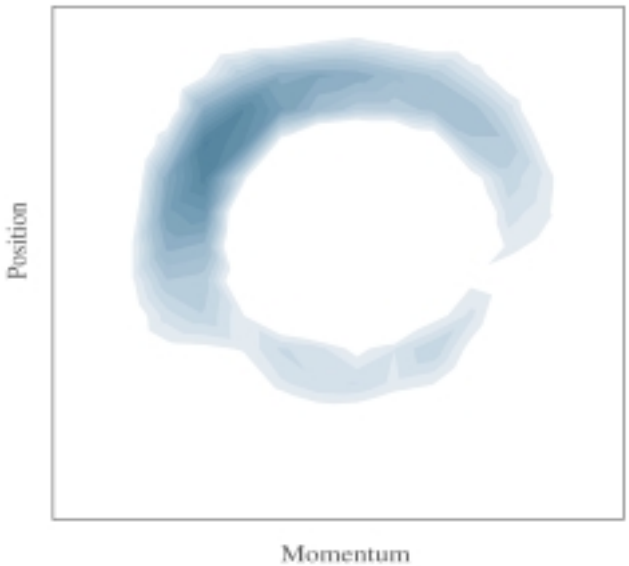


Fig. 12. Gemessene Husimifunktion eines Schwingungszustands eines Na_2-Moleküls, nach Dunn et al. [13].

Existenz von Schrödinger-Katzen

5.1 Das Superpositionsprinzip

Die quantenmechanische Theorie beruht auf ganz wenigen Grundprinzipien. Eines davon ist das Superpositionsprinzip: Zwei Wellenfunktionen Ψ_+ ,Ψ_- , die zwei verschiedene Zustände eines Systems beschreiben, können beliebig miteinander linear kombiniert werden. Sie ergeben dann weitere mögliche Zustände dieses Systems. Dabei ist die ‚willkürlich gewählte Basis' Ψ_+ ,Ψ_- quantenmechanisch zu jedem anderen Paar äquivalent. Als „burleskes" Beispiel für die damit verbundene Problematik hat Schrödinger 1935 [18] seine Katze erfunden (zunächst noch lebendig, beschrieben durch Ψ_+). Eine durch seltene radioaktive Zerfälle gesteuerte „Höllenmaschine" setzt (im statistischen Mittel nach einer Stunde) Blausäure frei. Wenn die Katze dann tot ist, würde sie durch Ψ_- beschrieben. Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion ist bei *naiver* Anwendung der Quantenmechanik

$$\Psi = \Psi_+ \cdot e^{-t/(2\tau)} + \Psi_- \cdot \sqrt{1-e^{-t/\tau}} \quad . \tag{27}$$

D. h., nach $t = \tau \cdot ln2$ liegt die Katze zu gleichen Teilen lebendig und tot vor, siehe *Fig. 13*. Und außerdem treten in der ‚Katzendichte' $|\Psi|^2$ ‚lebendig-tote' Interferenzterme auf. Das typische ist, „dass eine ursprünglich auf den Atombereich beschränke Unbestimmtheit sich in grobsinnliche Unbestimmtheit umsetzt" [18]. Derartige „Schrödinger-Katzen" waren in der makroskopischen Welt noch nie beobachtet worden, sondern nur die tote (Ψ_-) oder die lebendige Katze (Ψ_+). Ihre kohärenten Überlagerungen wie in Gl. (27) hatten Einstein, Schrödinger und andere seinerzeit zu intensiven Diskussionen angeregt. Heute wissen wir, dass die ubiquitären Wechselwirkungen mit der Umgebung, die sogenannten ‚Störungen', die verschiedenen Zustände von Katze und Umgebung quantenmechanisch koppeln. Betrachten wir allein die Katze, verschwinden die Quantenphänomene aus unserem Gesichtkreis. Und zwar umso schneller, je größer das als isoliert betrachtete System ist. Bei sorgfältigem Ausschluss solcher Wechselwirkungen lassen sich aber ‚kontra-intuitive' Materiezustände in atomaren, molekularen, mesoskopischen [2a] und fast makroskopischen [2b] Bereichen erzeugen. Insbesondere lässt sich der quantenmechanische Übergang von einem Überlagerungszustand wie (27) in einen klassisch beschreibbaren Zustand im Detail zeitlich verfolgen [2a].

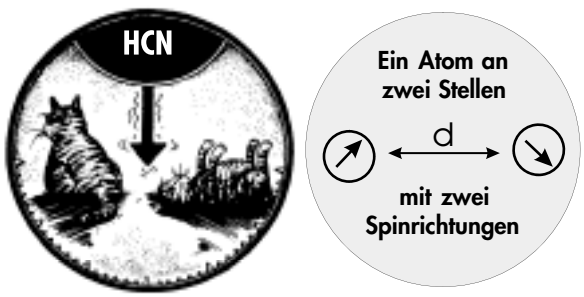


Fig. 13. Links: Schrödingers Katze (nach einer Zeichnung von R. Klein [14]); rechts: 'Schrödinger-Katzen-artiger' Zustand von einem $^9Be^+$-Ion in einer Paul-Falle, gleichzeitig an zwei verschiedenen Positionen (Abstand d im µm-Bereich) mit je verschiedener Spinausrichtung des 2s-Valenzelektrons und des Kerns.

5.2. Ein Elektron in einem Hybridzustand

Ein sehr gängiges, einfaches Beispiel für Überlagerung im atomaren Bereich ist ein Boratom mit einem 2p-Valenzelektron, das z. B. (etwa durch ein elektrisches Feld) längs der x-Achse ($2p_x$) oder längs der y-Achse ($2p_y$) ausgerichtet sein kann. Im Magnetfeld längs der z-Achse bekommen wir als einen stationären Zustand z. B. die Superposition $\Psi_+ = \Psi_{2px} + i \cdot \Psi_{2py}$. An diese Vorstellung sind wir teilweise schon gewöhnt worden. Ein anderes Beispiel ist der spin-bahn-gekoppelte Grundzustand der Atome der 3./13. Gruppe (B, Al, Ga, In, Tl); deren p-Zustand

$$\Psi p_{1/2} = (\Psi p_x \cdot \beta + i \cdot \Psi p_y \cdot \beta + \Psi p_z \cdot \alpha) / \sqrt{3} \qquad (28)$$

(α, β sind die beiden Spinfunktionen) hat eine kugelsymmetrische Dichte.

5.3. Ein Atom oder Molekül in zwei verschiedenen Zuständen und an zwei verschiedenen Stellen

Durch einen kurzen Laserpuls kann ein Atom oder Molekül vom Grundzustand Ψ_o *simultan* in die beiden quasistationären, energetisch benachbarten Zustände Ψ_+ und Ψ_- mit Energieabstand ΔE angeregt werden:

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \Psi_+ \cdot e^{+i \cdot \Delta E/2 \cdot t} + \Psi_- \cdot e^{-i \cdot \Delta E/2 \cdot t} \qquad (29) \\ &= \Psi_a \cdot \cos(\Delta E/2 \cdot t) + \Psi_b \cdot \sin(\Delta E/2 \cdot t) \quad , \end{aligned}$$

wo $\Psi_a = \Psi_+ + \Psi_-$ und $\Psi_b = i \cdot (\Psi_+ - \Psi_-)$ gesetzt wurde. Solche vielfach untersuchten Quantenschwebungs-(„Quanten-Beat“)-Zustände fluoreszieren mit oszillierender Intensität (*Fig. 14*), daher ihr Name:

$$I(t) = (\bar{I} + \Delta I \cdot \cos(\Delta E \cdot t)) \cdot e^{-\gamma t} \quad . \qquad (30)$$

An diese Quantenphänomene haben sich mittlerweile viele Spektroskopiker gewöhnt.

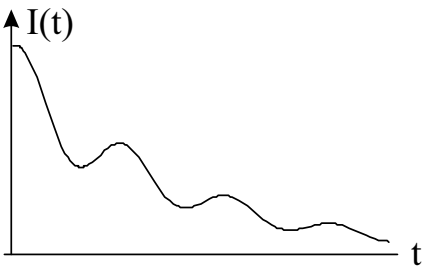


Fig. 14. Zeitlicher Verlauf I(t) der Fluoreszenzintensität eines energie-gemischten reinen Quantenbeat-Zustands.

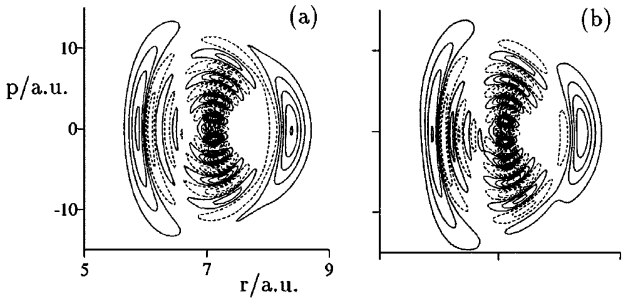


Fig.15. Gemessene (rechts) und berechnete (links) Wignerfunktion eines Schrödinger-Katzen-Zustands eines Na_2-Moleküls (2 Kernabstände), nach Leichtle et al. [15].

Ψ_a, Ψ_b können nicht nur elektronische, sondern auch Kern-Verteilungsfunktionen sein. Z. B. kann man durch 2 zeitverzögerte Laserpulse ein Molekül aus dem elektronisch-vibratorischen Grundzustand (hier $Na_2\,{}^1\Sigma_g^+$, $R_{Na\text{-}Na} \approx 3.1$ Å) in den elektronisch angeregten ${}^1\Sigma_u^+$-Zustand bringen, wobei das Molekül dann (zu einem bestimmten Zeitpunkt) simultan die zwei Kernabstände $R_{Na\text{-}Na} \approx 3.1$ Å und $R_{Na\text{-}Na} \approx 4.4$ Å aufweist (*Fig. 15*). Dort sind die gemäß experimenteller Präparation theoretisch zu erwartende und die holographisch nachgemessene Wignerfunktion dargestellt. Sie sind in recht guter Übereinstimmung. Die zu erwartenden +/– Oszillationen besonders im dazwischenliegenden *R*-Bereich sind sehr gut ausgeprägt.

In Paulfallen wurden einzelne Atome schon über mesoskopische Bereiche delokalisiert, wie in *Fig. 13*, rechts angedeutet [19]; siehe auch [2b].

5.4. Moleküle mit quantenmechanischem Übergang von nichteuklidischer zu euklidischer Struktur

Im gasförmigen Zustand liegt bei tiefer Temperatur und niedrigem Druck ein einzelnes NH_3-Molekül im Grundzustand (*Fig. 3*, links) mit stationärer Kernwellenfunktion $\Psi_+ = \Psi_l + \Psi_r$ in quantenmechanisch verschmierter Struktur vor. Durch *teilweise* Anregung um ΔE in den Zustand $\Psi_- = \Psi_l - \Psi_r$ kann man das Molekül in einen ‚klassischen‘ lokalisierten Zustand bringen, etwa in die linke Mulde:

$$\tfrac{1}{2}\Psi_+ + \tfrac{1}{2}\Psi_- = \Psi_l \quad . \qquad (31)$$

Der in erwähnter ‚Umgebung‘ nichtstationäre, ‚lokalisierte‘ Zustand oszilliert tunnelnd zwischen den beiden Potentialmulden gemäß

$$\Psi_l\,(t = 0) \rightarrow \Psi(t) = \Psi_l \cdot \cos(\Delta E/2 \cdot t) + \Psi_r \cdot \sin(\Delta E/2 \cdot t) \quad . \qquad (32)$$

Die Tunnel- oder Austauschfrequenz $\Delta E/\hbar$ der lokalen, nichtstationären Quantenzustände ist mit dem Energieunterschied ΔE der beiden delokalen, stationären Quantenzustände verknüpft. Daher die Sprechweise: Ψ_+ sei gegenüber Ψ_- um ΔE „austausch-gebunden“ oder „resonanz-stabilisiert“.

Bringt man NH_3-Gas bei Zimmertemperatur unter Druck, z. B. 100 Atmosphären, oder gar in eine Lösung, verlängert die Gas- oder Lösungsumgebung die Tunnelzeit exponentiell. NH_3 liegt dann als stationäres lokalisiertes Dreibein vor (*Fig. 3*, rechts). Ein delokaler Zustand Ψ_+ bzw. Ψ_- zerfällt gemäß der Quantenmechanik in dieser Umgebung exponentiell schnell in einen lokalen Zustand, Ψ_l oder Ψ_r. Das polare Dreibein wird durch das ‚Reaktionsfeld‘ der Umge-

bung in eine der beiden spiegelbildlichen Formen ‚eingefroren'. Deren Superpositionen sind unter Berücksichtigung der Umgebungseinflüsse quantenmechanisch zeitlich völlig instabil.

Bei chiralen Molekülen ist die Störung durch die Umgebung immer dominant. Alanin z. B. liegt selbst im Weltraum als doch ‚ziemlich gut isoliertes Einzelmolekül' trotzdem nur in einer der beiden ‚klassischen', lokalisierten Strukturen Ψ_D oder Ψ_L vor. Hier reicht schon die ubiquitäre 3K-Hintergrundstrahlung, um als Umgebungseffekt den delokalen quantenmechanisch isolierten Grundzustand $\Psi_+ = \Psi_D + \Psi_L$ (*Fig. 3*, links) in kürzester Zeit quantenmechanisch in ein chirales Molekül mit klassischer Struktur (*Fig. 3*, rechts) umzuwandeln. Daher wird gemäß Quantenmechanik der absolut isolierte ‚razemisch-nichtklassische' Grundzustand beim Ammoniak-Molekül, aber nie beim Alanin-Molekül beobachtet.

5.5. ‚Dematerialisierte' Materie

Das ‚wellenartige' Verhalten von Photonen und von Elektronen ist durch Interferenzen, etwa am Doppelspalt, vielfältig belegt. Experimentelle Belege dazu gibt es inzwischen auch für Atome, kleine und sogar große Moleküle. Schickt man einzelne Fulleren-Moleküle (z. B. C_{60}) durch einen Doppelspalt, ohne den bestimmten Durchgang durch einen der beiden Spalte zu überprüfen, geht jedes Molekül durch beide Spalte, um dahinter mit sich selbst zu interferieren. Arndt et al. [16] fanden das in Fig. 16 gezeigte typische Intensitätsmuster nach Aufsummation vieler Einzelmoleküle über längere Zeit.

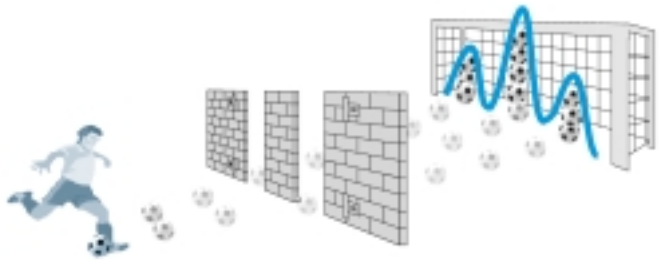


Fig. 16. Ein großes Molekül (hier C_{60}) geht gleichzeitig durch einen Doppelspalt und interferiert hinterher mit sich selbst; im Fußballtor die geglättete Messkurve nach Durchgängen vieler Einzelmoleküle. Nach Arndt et al. [16].

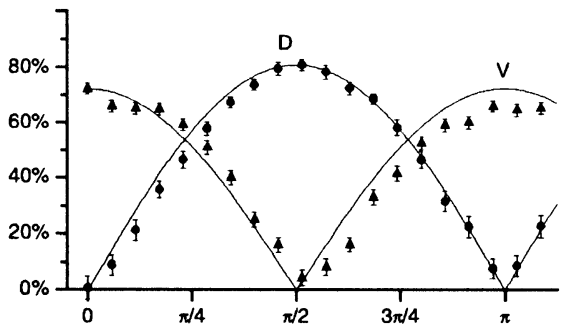


Fig. 17. Rückgang der Varianz des Interferenzmusters (V) bei einem Doppelspaltexperiment mit Rb-Atomen, wenn der Durchgang des Atoms durch einen der beiden Spalte mit der Sicherheit D bestimmt wird (Messpunkte und theoretische Kurven). Nach Rempe et al. [17]

Diese Beugungsmuster verschwinden kontinuierlich, wenn man mit kontinuierlich steigender Genauigkeit überprüft, durch welchen Spalt das Teilchen gegangen ist. Dies wurde von Rempe et al. [17] bei Rb-Atomen realisiert, indem der Durchgang durch einen der beiden Spalte mittels Kernspinumkehr durch Mikrowellen mit steigender Effizienz markiert wurde (*Fig. 17*).

Resumee

Die experimentellen Befunde der letzten Jahre und Jahrzehnte haben den zugänglichen Bereich dessen beträchtlich ausgeweitet, was wir für begründet für die Realität halten. Unsere Anschauung und unser gesunder Menschenverstand können sich nun daran trainieren, um so langsam die teils psychischen Barrieren abzubauen, die vor der Akzeptanz der quantenmechanischen Aussagen über die Wirklichkeit bestehen. Zu diesen Aussagen gehören sowohl die Möglichkeit für typisch quantenmechanisches Verhalten bei mesoskopischen Objekten als auch die Emergenz von effektiv klassischem Verhalten eines jeden umweltgestörten Objekts. In letzterem Fall muss das Gesamtsystem von herausgeschnittenem ‚Objekt' und real immer existierender Umgebung im Detail quantenmechanisch behandelt werden. Da dies seit etwa einer Generation erfolgt, könnte erwartet werden, dass die oben erwähnten und ähnliche Befunde und Fakten in kommenden Generationen von Naturphilosophen wie auch von Naturwissenschaftlern anderer Spezialisierung in ihren Weltbildern und ihren naturphilosophischen Konzepten berücksichtigt werden. Dies ist besonders im Zusammenhang mit der gerade entstehenden Disziplin einer Chemie-Philosophie [20] sehr wünschenswert.

Danksagungen: Der Autor dankt den Kollegen M. Arndt, G. von Bünau, M. Freyberger, E. Joos, M. Panthöfer, N. Psarros, W. Schleich, P. C. Schmidt und A. Woyke für konstruktive wie kritische Anmerkungen; insbesondere M. Arndt, P. Bucksbaum, M. Freyberger, W. M. Itano, W. Schleich, T. Weinacht, D. Wineland und A. Zeilinger für ihr vornehmlich experimentelles Bildmaterial; H. Poggel und M. Panthöfer für die Hilfe bei der Erstellung der Formeln und Graphiken; und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

[1] W. P. Schleich, M. Raymer: Quantum state preparation and measurement. Special issue of J. Mod. Opt. 1997, **44**(11/12):2021 – 2641; W. P. Schleich: Nature 1999, 397:207; und [1a]

[1a] M. Freyberger, P. Bardroff, C. Leichtle, G. Schrade, W. Schleich: Physics World 1997, **10**(11): 41

[2] D. Giulini, E. Joos, C. Kiefer, J. Kupsch, I.-O. Stamatescu, H. D. Zeh: Decoherence and the Appearance of a Classical World in Quantum Theory. Springer-Verlag, Berlin 1996; W. H. Zurek: Phys. Today 1991, **44**(10):36; und [2a] und [2b]

[2a] C. J. Myatt, B.E. King, Q. A. Turchette, C. A. Sackett, D. Kielpinski, W. M. Itano, C. Monroe, D. J. Wineland: Nature 2000, **403**:269; M. Brune, E. Hagley, J. Dreyer, X. Maître, A. Maali, C. Wunderlich, J. M. Raimond, S. Haroche: Phys. Rev. Lett. 1996, **77**:4887

[2b] J. R. Friedmann, V. Patel, W. Chen, S. K. Tolpygo, J. E. Lukens: Nature 2000, **406**:43

[3] A. Gruß: Bunsen-Magazin 2000, **3**:12; E. Lahr-Nilles: Physik. Blätter 2000, **56**(12):19 und weitere Artikel im gleichen Heft; R. Scharf: Physik. Blätter 2001, **57**(2):21

[4] L. Huang, L. Massa, J. Karle: J. Mol. Struct. 1999, **474**:9; Int. J. Quantum Chem. 1999, **73**:439; 1995, **29S**:371; W. L. Clinton, L. J. Massa: Phys. Rev. Lett. 1972, **29**:1363; D. Jayatilaka: Phys. Rev. Lett. 1998, **80**:798; D. Jayatilaka, D. J. Grimwood: Acta Cryst. A 2001, **57**:76,87

[5] H. Schmider, V. H. Smith, W. Weyrich: Trans. Amer. Cryst. 1990, **26**:125; Z. Naturforsch. A 1993, **48**:211,221

[6] J. E. Harriman: Phys. Rev. A 1986, **34**:29; Z. Naturforsch. A 1993, **48**:203; W. H. E. Schwarz, B. Müller: Chem. Phys. Lett. 1990, **166**:621; W. H. E. Schwarz, A. Langenbach, L. Birlenbach: Theoret. Chim. Acta. 1994, **88**:437

[7] M. Freyberger, K. Vogel, W. P. Schleich: Phys. Lett. A 1993, **176**:41

[8] W. Pauli: Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik, in Handbuch der Physik, 2. Aufl., Band 24/1, p.83. Springer, Berlin 1933

[9] T. C. Weinacht, J. Ahn, P. H. Bucksbaum: Phys. Rev. Let. 1998, 80:5508; Nature 1999, **397**:233

[10] B. Abel: Bunsenmagazin 1999, **1**:179; T. Brixner, G. Gerber: Phys.Bl.2001, **57(4)**:33

[11] C. J. Humphreys: Nature 1999, **401**:21; J. M. Zuo, M. Kim. M. O'Keeffe, J. C. H. Spence: Nature 1999, **401**:49 ; S. G. Wang, W. H. E. Schwarz: Angew. Chem. Int. Ed. 2000, **39**:1757,3794; Angew. Chem. 2000, 112:1827,3950

[12] D. Leibfried, D. M. Meekhof, B. E. King, W. M. Ito, D. J. Wineland: Phys. Rev. Lett. 1996, **77**:4281; siehe auch [1a]

[13] T. J. Dunn, I. A. Walmsley, S. Mukamel: Phys. Rev. Lett. 1995, **74**:884; siehe auch [1a]

[14] K. Baumann, R. U. Sexl, mit Zeichnungen von R. Klein: Die Deutungen der Quantentheorie. Vieweg, Braunschweig 1984

[15] C. Leichtle, W. P. Schleich, I. S. Averbukh, M. Shapiro: Phys. Rev. Lett. 1998, **80**:1418

[16] M. Arndt, O. Nairz, J. Voss-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw, A. Zeilinger: Nature 1999, **401**:680; siehe auch http://www.quantum.univie.ac.at/research/c60/

[17] G. Rempe: Ann. Phys. (Leipzig) 2000, 9:843; S. Dürr, T. Nonn, G. Rempe, Phys. Rev. Lett. 1998, **81**:5705

[18] E. Schrödinger: Naturwissenschaften 1935, **23**:807, §5

[19] C. Monroe, J. Bollinger: Phys. World 1997, **10**:37

[20] J. Schummer: Hyle (seit 1995); E. Scerri: Foundations of Chemistry (seit 1999); J. Schummer: Realismus und Chemie. Philosophische Untersuchungen der Wissenschaft von den Stoffen. Königshausen & Neumann, Würzburg 1996; N. Psarros: Die Chemie und ihre Methoden. Eine philosophische Betrachtung. Wiley-VCH, Weinheim 1999

[21] A. Afriat, F. Selleri: The Einstein, Podolsky, and Rosen Paradox, p. vi. Plenum, New York, 1999; J.R. Croca, in: Causality and Locality in Modern Physics and Astronomy, ed. S. Jeffers et al., p.1-19. Kluwer, Dordrecht, 1997.