

Chapter 7

Zur Struktur der Quantenmechanik

7.1 Der quantenmechanische Hilbert–Raum

Linearer Zustandsraum

Die quantenmechanischen Zustände bilden einen *linearen Raum*. Beispiel sind die bisher diskutierten 1-Teilchen Zustände $\psi(\vec{x}, t)$.

- Superpositionsprinzip

Sind ψ_1 und ψ_2 physikalisch realisierbare Zustände, so ist es auch

$$\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2, \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$$

- Elementarteilchen

Das Superpositionsprinzip gilt für identische Elementarteilchen. Als solche lassen sich z.B. Elektronen und Neutronen nicht überlagern

- Produktraum

Die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms ist durch das Produkt $\psi = \psi_p \cdot \psi_e$ der Proton-Wellenfunktion ψ_p , und der des Elektrons, ψ_e , gegeben. Für Produktzustände gilt wiederum das Superpositionsprinzip.

- Vielteilchenzustände

Es gibt mehr als nur ein Elektron in der Welt. Die entsprechenden Vielteilchenzustände haben wohl definierte Symmetrien, das ist u.A. der Stoff der Quantenmechanik-2 (Spin-Statistik Theorem). Vielteilchenzustände bilden ebenfalls einen linearen Raum.

Skalarprodukt

Im Raum der Zustände ist durch

$$(\psi_2, \psi_1) = \int dx^3 \psi_2^*(\vec{x}, t) \psi_1(\vec{x}, t), \quad (\psi, \psi) > 0,$$

ein *Skalarprodukt* definiert. Es ist

- antilinear im ersten Argument $(\lambda \psi_1, \psi_2) = \lambda^* (\psi_1, \psi_2),$

- linear im zweiten Argument, $(\psi_1, \lambda\psi_2) = \lambda(\psi_1, \psi_2)$
- hermitisch $(\psi_2, \psi_1) = (\psi_1, \psi_2)^*$
- positiv definit $(\psi, \psi) \geq 0$
mit $(\psi, \psi) = 0 \Leftrightarrow \psi = 0.$

Norm

Mathematisch wird der Raum der Zustände durch das Skalarprodukt (ψ_1, ψ_2) zu einem *normierten Raum*, mit der Definition der

- Norm: $\|\psi\| \equiv +\sqrt{(\psi, \psi)}$

Meistens schreiben wir für die Norm $\|\psi\|$ von ψ auch einfach $|\psi|$.

Konvergenz von Folgen

Euklidischen kann man mittels der Norm die *Konvergenz* einer Folge $\{\psi_n, n = 1, \dots\}$ definieren:

$$\{\psi_n, n = 1, \dots\} \quad \text{konvergent gegen } \psi, \text{ falls } \lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_n - \psi\| = 0.$$

Cauchy Folgen

Die Folge $\{\psi_n, n = 1, \dots\}$ heißt *Cauchy-Folge*, falls für beliebiges $\epsilon > 0$ ein $N(\epsilon)$ existiert, so daß

$$\|\psi_{n_1} - \psi_{n_2}\| < \epsilon, \quad \text{für } n_1, n_2 > N(\epsilon).$$

Vollständige Räume

Falls zu jeder Cauchy-Folge im Raum ein Grenzelement gehört (wie im $\mathbb{R}^n$), so heißt der Raum *vollständig*.

Der Raum der stetigen Funktionen ist nicht vollständig. Jedoch kann man zeigen (Riesz-Fischer), daß der Raum der quadratintegrablen Funktionen vollständig ist. Physikalische Räume müssen vollständig sein.

Hilbert-Raum

Ein vollständiger Vektorraum mit Skalarprodukt heißt *Hilbert-Raum* $\mathcal{H}$.

Dichte Untermengen

Eine Untermenge des Hilbert-Raumes heißt *dicht* in $\mathcal{H}$, falls die Menge aller Grenzelemente $\mathcal{H}$ selbst ist.

Separable Hilbert-Räume

Gibt es abzählbare Untermengen, die dicht sind, so heißt $\mathcal{H}$ *separabel*.

Quantenmechanische Hilberträume sind separabel.

In der Praxis bedeutete das, dass es eine abzählbare Basis gibt.

7.1.1 Operatoren

Selbstadjungierte Operatoren

Ein *selbstadjungierter Operator*

$$\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}, \quad (\mathbf{a}^\dagger \psi_1, \psi_2) = (\psi_1, \mathbf{a} \psi_2), \quad \forall \psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H},$$

hat reelle Eigenwerte.

Postulat

Physikalischen Größen wie Ort, Impuls, Drehimpuls, Energie, etc. entsprechen selbstadjungierte Operatoren im Hilbertraum. Die Eigenwerte der der Operatoren bilden das “Spektrum” der möglichen Meßwerte.

Diskrete Spektren

Bei endlich-dimensionalen Matrizen (wie z.B. beim Drehimpuls) ist das Spektrum “diskret”, d.h. es gibt nur endlich viele verschiedene Eigenwerte und die zugehörigen Eigenvektoren liegen im Hilbertraum.

Kontinuierliche Spektren

Bei Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum sind die Eigenfunktionen nicht quadratintegrabel, im eigentlichen Sinne bilden diese daher keinen Hilbertraum.

- Ein Beispiel ist der Impuls-Operator,

$$\mathbf{P}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx_j}, \quad j = 1, 2, 3, \quad e_p(\vec{x}) = \frac{e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}.$$

- Mathematisch lässt sich das Problem der nicht-Integrabilität mittels einer Grenzwert-Betrachtung lösen. Man betrachtet zuerst ein endlichen Volumen V , mit integrierbaren Eigenfunktionen

$$e_p(\vec{x}) = \frac{e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}/\hbar}}{\sqrt{V}},$$

und lässt das Volumen dann via $V \rightarrow \infty$ nach unendlich gehen.

- Ein begrenztes physikalisches Volumen ist zu einem unendlich tiefen Potentialtopf äquivalent. Das hat eine abzählbare Basis zur Folge, wie wir in Abschnitt ?? gesehen haben.

Der Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ wird z.B. in der Festkörperphysik eingehend diskutiert.

Nicht-entartete Eigenfunktionen

In der Quantenmechanik benutzt man im Allgemeinen nicht eine beliebige orthogonale Basis, sondern eine welche der physikalischen Problemstellung angepasst ist, also den relevanten Observablen. D.h. man betrachtet einen selbstadjungierten Operator $\mathbf{A}$, mit

$$\mathbf{A} u_j = a_j u_j, \quad a_j \in \mathbb{R}.$$

Sind die Eigenwerte nicht entartet, d.h. gehört zu jedem a_j , $j_1 = 1, 2, \dots$, genau ein eindimensionaler Eigenvektorraum mit Eigenfunktion u_j . Die Eigenfunktionen u_j bilden daher eine i.A. gut brauchbare orthogonale Basis,

Entartete Eigenfunktionen

In der Regel werden die Eigenwerte eines Operators $\mathbf{A}$ jedoch entartet sein. Dann sucht man einen zweiten, physikalisch relevanten, Operator $\mathbf{B}$, der mit $\mathbf{A}$ kommutiert,

$$\mathbf{A} \mathbf{B} = \mathbf{B} \mathbf{A} .$$

Man kann dann die Eigenvektoren von $\mathbf{B}$ so wählen, daß diese gleichzeitig Eigenvektoren von $\mathbf{A}$ sind,

$$\mathbf{B} u_{jl} = b_{jl} u_{jl}, \quad \text{mit} \quad \mathbf{A} u_{jl} = a_j u_{jl}, \quad \forall l .$$

Im Allgemeinen werden zu einem Eigenwert a_j von $\mathbf{A}$ verschiedene b_{jl} gehören, mit Eigenvektoren $u_{j,l}$, d.h. die ursprüngliche Entartung wird reduziert.

Vollständiger Satz von kommutierenden Observablen

Man setzt das Verfahren so lang fort, bis man einen Satz $(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots)$ von selbstadjungierten Operatoren mit folgenden Eigenschaften hat:

- Je zwei der selbstadjungierten Operatoren kommutieren miteinander.
- Alle diese selbstadjungierten Operatoren haben gemeinsamen Eigenvektoren $u_{j,l,\dots}$.
- Jeder Eigenvektor $u_{j,l,k,\dots}$ ist eindeutig durch den Satz $(a_j, b_{jl}, c_{jlk}, \dots)$ von Eigenwerten bestimmt.
- Verschiedene $u_{j,l,\dots}$ sind zueinander orthogonal und bilden ein *vollständiges System*, d.h. jedes $\psi \in \mathcal{H}$ läßt sich nach den u_α entwickeln:

$$\psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} u_{\alpha}, \quad c_{\alpha} = (u_{\alpha}, \psi), \quad \alpha = (j, l, \dots) ,$$

wobei α ein Multi-Index ist.

Man nennt die $\{\mathbf{A}, \mathbf{B}, \dots\}$ einen *vollständigen Satz von kommutierenden Observablen*. Für das Wasserstoff-Atom ist

$$\mathbf{A} = \mathbf{H}, \quad \mathbf{C} = \vec{\mathbf{L}}^2, \quad \mathbf{D} = \mathbf{L}_3, \quad \mathbf{E} = \mathbf{S}_3$$

vollständigen Satz kommutierender Variablen.

Unterräume

Sei $M \subset \mathcal{H}$ ein Unterraum des Hilbertraumes $\mathcal{H}$ und $M_{\perp}$ das orthogonale Komplement von M ,

$$(\psi_M, \psi_{M_{\perp}}) = 0, \quad \forall \psi_M \in M, \quad \forall \psi_{M_{\perp}} \in M_{\perp} .$$

Wie M ist auch $M_{\perp}$ ein Unterraum von $\mathcal{H}$, d.h. ein separabler Hilbertraum, d.h. abgeschlossen und vollständig.

Jeder Vektor $\psi \in \mathcal{H}$ läßt sich eindeutig in zwei Komponenten ψ_M und $\psi_{M_{\perp}}$ zerlegen:

$$\psi = \psi_M + \psi_{M_{\perp}}, \quad \psi_M \in M, \quad \psi_{M_{\perp}} \in M_{\perp} .$$

Projektionsoperatoren

Der *Projektionsoperator* $\mathbf{P}_M$ auf den Unterraum M wird via

$$\mathbf{P}_M \psi = \psi_M \quad \forall \psi \in \mathcal{H}$$

definiert. Somit gilt

$$\mathbf{P}^2 \psi = \mathbf{P} \mathbf{P} \psi = \mathbf{P} \psi_M = \psi_M, \quad \mathbf{P} \psi_{M^\perp} = 0.$$

Umgekehrt projiziert $\mathbf{1} - \mathbf{P}_M$ auf $M^\perp$. Projektionsoperatoren $\mathbf{P}$ haben folgende Eigenschaften:

- Idempotent $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$
- Selbstadjungiert $\mathbf{P}^\dagger = \mathbf{P}$
Seien ψ_1, ψ_2 beliebig, dann gilt

$$(\psi_2, \mathbf{P}_M \psi_1) = (\psi_{2M} + \psi_{2M^\perp}, \psi_{1M}) = (\psi_{2M}, \psi_{1M}) = (\mathbf{P}_M \psi_2, \psi_1).$$

- Die Eigenwerte sind 1 und 0
Sei $\mathbf{P} \psi = \lambda \psi$, dann ist

$$\mathbf{P}^2 \psi = \lambda^2 \psi = \mathbf{P} \psi = \lambda \psi, \quad \lambda^2 = \lambda, \quad \lambda = 1, 0,$$

da $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$. Die Eigenvektoren zu $\lambda = 1$ sind die Elemente von M , die zu $\lambda = 0$ die in $M^\perp$.

- Kommutationsregeln
Zwei Projektionsoperatoren auf die Unterräume M_1 und M_2 , $\mathbf{P}_1$ und $\mathbf{P}_2$, kommutieren i.A. nicht. Falls M_1 orthogonal zu M_2 ist, dann hat man jedoch

$$\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_1 = 0.$$

Innere- und äußere Produkte

Als Beispiel betrachten wir mit $\mathcal{H}$ einen n -dimensionaler Vektorraum. A sei eine hermitesche Matrix mit nicht entarteten Eigenwerten a_j und Eigenvektoren

$$u_j = \begin{pmatrix} c_1(j) \\ \vdots \\ c_n(j) \end{pmatrix} \quad c_i(j) \text{ komplex}$$

Nach Voraussetzung gilt

$$u_j^\dagger u_k = (c_1^*(j), \dots, c_n^*(j)) \begin{pmatrix} c_1(k) \\ \vdots \\ c_n(k) \end{pmatrix} = \sum_i c_i^*(j) c_i(k) = \delta_{jk}$$

für die entsprechenden Skalarprodukte. Das Skalarprodukt wird auch “inneres Produkt” genannt. Dem gegenüber entsprechen Projektionsoperatoren einem “äußeren Produkt”,

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_j = u_j u_j^+ &= \begin{pmatrix} c_1(j) \\ \vdots \\ c_n(j) \end{pmatrix} (c_1^*(j), \dots, c_n^*(j)) \\ \text{(keine Summation über } j) & \\ &\equiv \begin{pmatrix} c_1(j)c_1^*(j) & \cdots & c_1(j)c_n^*(j) \\ \vdots & & \vdots \\ c_n(j)c_1^*(j) & \cdots & c_n(j)c_n^*(j) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Man verifiziert

$$\mathbf{P}_j u_k = (u_j u_j^+) u_k = u_j (u_j^+ u_k) = \delta_{jk} u_j,$$

sowie

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_j \mathbf{P}_k &= u_j u_j^+ \cdot u_k u_k^+ = u_k \delta_{jk} u_j^+ = \delta_{jk} u_j u_j^+ \\ &= \delta_{jk} \mathbf{P}_j. \end{aligned}$$

Die allgemeinen Schreibweisen für das innere-/äußere Produkt zwischen zwei Vektoren $\mathbf{a}/\mathbf{b}$ sind

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} \quad \mathbf{a} \otimes \mathbf{b} = \mathbf{a} \mathbf{b}^\dagger$$

Das Ergebnis des inneren-/äußeren Produkts ist ein Skalar/Matrix.

Entartete Eigenräume

Ist a_j entartet, mit zugehörigen orthonormalen Eigenvektoren $u_{j,s}$, wobei $s = 1, \dots, m_j$, dann lautet der Projektionsoperator auf den Eigenvektorraum

$$\mathbf{P}_j = \sum_{s=1}^{m_j} u_{j,s} \otimes u_{j,s}$$

Spektraldarstellung

Sei $\mathbf{A}$ ein selbstadjungierter Operator mit den Eigenwerten a_j , möglicherweise entartet, und zugehörigen Eigenvektoren u_j , die einen Unterraum M_j aufspannen. Weiterhin seien $\mathbf{P}_j$ die Projektionsoperatoren auf die Unterräume M_j , mit

$$\mathbf{P}_j \mathbf{P}_k = \mathbf{P}_k \mathbf{P}_j = \delta_{jk} \mathbf{P}_j \quad \sum \mathbf{P}_j = \mathbf{1}.$$

Man nennt dann

$$\mathbf{A} = \sum_j a_j \mathbf{P}_j$$

$$\mathbf{A} u_j = a_j u_j$$

die *Spektraldarstellung* von $\mathbf{A}$.

Operatorfunktionen

In seiner Spektraldarstellung ist ein Operator diagonal. Daher kann man Funktionen eines Operators $\mathbf{A}$ via

$$f(\mathbf{A}) = \sum_j f(a_j) \mathbf{P}_j$$

definieren.

7.1.2 Dirac Notation

Die Spektraldarstellung

$$\begin{aligned} \mathbf{A} u_j &= a_j u_j & u_j^+ u_k &= \delta_{jk} & u_j u_j^+ &= \mathbf{P}_j \\ \mathbf{A} &= \sum_j a_j \mathbf{P}_j & \sum_j \mathbf{P}_j &= \mathbf{1} \end{aligned}$$

gilt für alle selbstadjungierten Operatoren, auch für solche mit kontinuierlichem Spektrum.

Dirac hat in diesem Zusammenhang eine *formale Schreibweise* entwickelt, die diesem nicht-trivialen Sachverhalt Rechnung trägt:

$$\begin{aligned} u_j &\equiv |a_j\rangle & u_j^+ &\equiv \langle a_j| \\ u_j^+ u_k &\equiv \langle a_j | a_k \rangle & u_j u_j^+ &= |a_j\rangle \langle a_j| \\ \mathbf{A} &= \sum_j a_j |a_j\rangle \langle a_j| & \sum_j |a_j\rangle \langle a_j| &= \mathbf{1} \\ (\psi, \mathbf{A} \psi) &= \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle \end{aligned}$$

Man bezeichnet mit

- $\langle a|$ (“bra”) den zu
- $|a\rangle$ (“ket”) dualen Vektor und
- $\langle a_j | a_j \rangle$ als “bracket”.

Wichtig ist:

$$\text{Der Zustand } |a\rangle \text{ ist Basis-unabhängig.}$$

Darstellung der Identität

Die Summe der Projektionsoperatoren über eine vollständige Basis ist die Einheitsmatrix,

$$\sum_j |a_j\rangle \langle a_j| = \mathbf{1} = \int_a |a\rangle \langle a|,$$

welche sowohl für discrete wie für kontinuierliche Spektren gilt (oder für kombinierte).

Spektraldarstellung

Die Orthonormierung für diskrete und kontinuierliche Eigenwerte a_j und a schreibt sich als

$$\langle a_i | a_j \rangle = \delta_{i,j}, \quad \langle a' | a \rangle = \delta(a' - a).$$

Ein selbstadjungierter Operator $\mathbf{A}$ kann sowohl ein kontinuierliches wie ein diskretes Spektrum haben, mit der Spektraldarstellung

$$\mathbf{A} = \underbrace{\int da \, a |a\rangle\langle a|}_{\text{kontinuierliches Spektrum}} + \underbrace{\sum_j a_j |a_j\rangle\langle a_j|}_{\text{diskretes Spektrum}}$$

Für das Wasserstoffatom sind die gebundenen Zustände mit $E < 0$ Teil des diskreten Spektrums, die Streuzustände mit $E \geq 0$ bilden das kontinuierliche Spektrum.

Ortsdarstellung

Wir betrachten den Ortsoperator $\mathbf{Q}$, hier der Einfachheit halber in einer Dimension:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}|x\rangle &= x|x\rangle & \mathbf{Q} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x|x\rangle\langle x| \\ \langle x'|x\rangle &= \delta(x' - x) \\ \langle x'|\mathbf{Q}|x\rangle &= x \delta(x' - x) \end{aligned}$$

Die Entwicklung eines Zustandes $|\psi\rangle$ nach den Eigenzuständen des Ortsoperators ist dementsprechend

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int dx \, \psi(x) |x\rangle \\ \langle x'|\psi\rangle &= \int dx \, \psi(x) \langle x'|x\rangle = \psi(x') \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ entspricht also der *Orts-Darstellung* von ψ . Man spricht auch von der *Schrödinger-Darstellung* des Zustandes $|\psi\rangle$.

Impulsdarstellung

Für jeden Zustand $|p\rangle$ gilt

$$|p\rangle = \left(\int dx' |x'\rangle\langle x'| \right) |p\rangle = \int dx' \langle x'|p\rangle |x'\rangle.$$

Sei nun $|p\rangle$ Eigenvektor des Impulsoperators $\mathbf{P}$. Es gilt

$$\langle x|P|p\rangle = p\langle x|p\rangle, \quad \mathbf{P}\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x), \quad \langle x|p\rangle = c e^{ixp/\hbar}.$$

Die Normierungskonstante bestimmt man mit Hilfe von $\int dp |p\rangle\langle p| = \mathbf{1}$ aus

$$\begin{aligned} \delta(x - x') &= \langle x|x'\rangle = \int dp \langle x|p\rangle\langle p|x'\rangle = |c|^2 \int dp e^{ip(x - x')/\hbar} \\ &= |c|^2 2\pi\hbar \delta(x - x'), \end{aligned}$$

mit $c = (2\pi\hbar)^{-1/2}$. Somit haben wir

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ixp/\hbar}$$

Entwickelt man die Basisvektoren $|p\rangle$ nach den Basisvektoren $|x\rangle$, so sind die ebenen Wellen $\langle x|p\rangle$ die Entwicklungskoeffizienten.

Energiedarstellung

Die Basisvektoren $|E\rangle$, die Eigenvektoren von $\mathbf{H}$, lassen sich als Linearkombination der $|x\rangle$ darstellen, mit $\langle x|E\rangle = u_E(x)$ als Entwicklungskoeffizienten:

$$|E\rangle = \int dx \langle x|E\rangle |x\rangle = \int dx u_E(x) |x\rangle$$

Die $u_E(x)$ sind die Matrix-Elemente einer unitären Transformation von der Basis $\{|x\rangle\}$ zu der Basis $\{|E\rangle\}$, denn aus $\langle x'|x\rangle = \delta(x' - x)$ folgt

$$\begin{aligned} \langle E'|E\rangle &= \int dx' dx u_{E'}^*(x') \langle x'|u_E(x)|x\rangle \\ &= \int dx' dx u_{E'}^*(x') u_E(x) \delta(x' - x) \\ &= \int dx u_{E'}^*(x) u_E(x) = \delta(E' - E). \end{aligned}$$

In der *Energie-Darstellung*, auch *Heisenberg-Darstellung* genannt, ist der Hamilton-Operator nach Konstruktion diagonal:

$$\langle E'|\mathbf{H}|E\rangle = E\langle E'|E\rangle = E\delta(E' - E).$$

Matrixelemente in der Energiedarstellung

Die Matrixelemente des Ortsoperators in der Energiedarstellung sind durch

$$\begin{aligned} \langle E'|\mathbf{Q}|E\rangle &= \int dx \langle E'|\mathbf{Q}|x\rangle \langle x|E\rangle \\ &= \int dx x \langle E'|x\rangle \langle x|E\rangle = \int dx u_{E'}^*(x) x u_E(x) \end{aligned}$$

gegeben, die des Impulsoperators durch

$$\langle E'|\mathbf{P}|E\rangle = \int dp \tilde{u}_{E'}^*(p) p \tilde{u}_E(p), \quad \tilde{u}_E(p) = \langle p|E\rangle.$$

7.2 Dichte-Matrix

Statistische Überlagerung von Zuständen

In vielen Fällen –z.B. bei atomaren Teilchen in einem Strahl, bzw. bei der Thermodynamik von quantenmechanischen Systemen– weiß man nicht, in genau welchem Zustand sich ein System befindet. Dafür lassen sich die Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, das System in einem bestimmten Zustand anzutreffen.

Zustände und Wahrscheinlichkeiten

Es sei

- $\mathbf{A} = (\mathbf{A}_1, \dots, \mathbf{A}_g)$
ein vollständiger Satz von kommutierenden, selbstadjungierten Operatoren,

- $\{|u_j\rangle, j = (j_1, \dots, j_g)\}$
die entsprechenden Eigenvektoren,
- $\mathbf{P}_j$
die Projektionsoperatoren auf die von den u_j aufgespannten, 1-dimensionalen Unterräume und
- w_j , mit $\sum_j w_j = 1$,
die Wahrscheinlichkeit dafür, das System im Zustand u_j zu finden.

Damit lässt sich der *Dichte-Operator*

$$\rho = \sum_j w_j \mathbf{P}_j = \sum_j w_j |u_j\rangle \langle u_j|$$

definieren. Er hat u.a. folgende Eigenschaften:

$$\rho^+ = \rho, \quad \rho |u_j\rangle = w_j |u_j\rangle, \quad \langle u_j | \rho | u_k \rangle = \delta_{jk} w_j.$$

Die $|u_j\rangle$ sind also Eigenfunktionen von ρ zum Eigenwert w_j . Die Dichte-Matrix ist normiert,

$$\sum_j \langle u_j | \rho | u_j \rangle \equiv \text{Sp}(\rho) = \sum_j w_j = 1.$$

Aus $w_j^2 \leq w_j$ folgt zudem

$$\text{Sp}(\rho^2) = \sum_j w_j^2 \leq 1.$$

Reine und gemischte Zustände

Falls das System sich mit Sicherheit in dem Zustand u_j befindet, d. h. falls $w_j = 1$ und $w_k = 0$ für $k \neq j$, so ist ρ ein Projektionsoperator:

$$\rho = \mathbf{P}_j, \quad \rho^2 = \rho.$$

Umgekehrt folgt aus $\rho^2 = \rho$ und $\text{Sp}(\rho) = 1$, dass ρ Projektionsoperator auf einen 1-dimensionalen Unterraum ist. Man sagt dann, das System befinde sich in einem

- *reinen Zustand*, falls $\rho^2 = \rho$ und in einem
- *gemischten Zustand*, falls $\rho^2 \neq \rho$.

Die Dichte Matrix eines reinen Zustandes lässt sich immer als

$$\rho = |\psi\rangle \langle \psi|, \quad \rho^2 = |\psi\rangle \underbrace{\langle \psi | \psi \rangle}_{=1} \langle \psi| = |\psi\rangle \langle \psi|$$

schreiben, mit einem geeigneten normierten Zustand $|\psi\rangle$. Ein Beispiel für einen gemischten Zustand ist

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| + |\phi\rangle\langle\phi| ,$$

mit $|\psi\rangle \neq c|\phi\rangle$.

Boltzman-Verteilung

Prominentes Beispiel für eine Dichte-Matrix ist der Fall eines quantenmechanischen Systems in einem Wärmebad der Temperatur T . Die einzelnen Zustände sind dann entsprechend ihres Boltzmann-Gewichtes besetzt:

$$\rho(\mathbf{H}, T) = \frac{e^{-\mathbf{H}/kT}}{\text{Sp}\left(e^{-\mathbf{H}/kT}\right)} = \sum_j |a_j\rangle \frac{e^{-a_j/kt}}{\sum_i e^{-a_i/kt}} \langle a_j|$$

Erwartungswerte

Der Erwartungswert $\langle \mathbf{A} \rangle_\rho$ eines Operators $\mathbf{A}$ in einem durch die Dichte-Matrix ρ beschriebenen Systems ist

$$\langle \mathbf{A} \rangle_\rho = \sum_k a_k w_k = \sum_k a_k \langle a_k | \rho | a_k \rangle = \sum_k \langle a_k | \rho \mathbf{A} | a_k \rangle = \text{Sp}(\rho \mathbf{A}) .$$

Also

$$\langle \mathbf{A} \rangle_\rho = \text{Sp}(\rho \mathbf{A}) = \text{Sp}(\mathbf{A} \rho)$$

Dieser Ausdruck ist Basis-unabhängig.

7.2.1 Beispiel: Spin-1/2-Teilchen

Wir betrachten einen Strahl von Teilchen mit Spin $\hbar/2$. Derartige Systeme bestehen in der Regel aus N unabhängig voneinander erzeugten Teilchen (d.h. “inkohärenten” Teilchen), von denen für jedes einzelne der Spin durch eine 2-komponentige Wellenfunktion $\chi = c_+ \chi_+ + c_- \chi_-$ beschrieben wird.

Die allgemeinste hermitesche 2×2 -Matrix mit der Spur 1 hat die Form

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_3 & P_1 - iP_2 \\ P_1 + iP_2 & 1 - P_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (\mathbf{1} + \vec{P} \cdot \vec{\sigma})$$

wobei $\vec{P} = (P_1, P_2, P_3)$ der *Polarisationsvektor* ist und die σ_j die Pauli-Matrizen sind,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

mit

$$\sigma_i^2 = \mathbf{1}, \quad \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} ,$$

wobei letzters die Anti-Kommutationsrelationen für Fermionen sind. Die Spur ist zyklisch, $\text{Sp}(AB) = \text{Sp}(BA)$ was mit obigen Anti-Kommutationsrelationen zu

$$\text{Sp}(\sigma_i \sigma_j) = \text{Sp}(\sigma_j \sigma_i) = -\text{Sp}(\sigma_i \sigma_j) = 0, \quad \text{für } i \neq j$$

führt.

Reine Zustände

Es gilt

$$(\vec{P} \cdot \vec{\sigma})^2 = \sum_i P_i^2 \sigma_i^2 + \sum_{i < j} P_i P_j (\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i) = \sum_i P_i^2 = \|\vec{P}\|^2$$

und damit

$$\rho^2 = \frac{1}{4} (1 + \|\vec{P}\|^2 + 2\vec{P} \cdot \vec{\sigma}).$$

Mit $\text{Sp}(\sigma_j) = 0$ erhalten wir somit

$$\boxed{\text{Sp}(\rho^2) = \frac{1}{2} (1 + \|\vec{P}\|^2)} \quad (\text{Sp}(\rho^2) \leq 1) \Leftrightarrow (\|\vec{P}\|^2 \leq 1).$$

Für die Darstellung der Dichte-Matrix muss also der Polarisationsvektor $\vec{P}$ innerhalb des Einheitskreises liegen, und auf dem Einheitskreis,

$$\boxed{\|\vec{P}\|^2 = 1, \quad \rho^2 = \rho}$$

für einen *reinen Zustand*.

Polarisierung

Experimentell ist man an den Erwartungswert $\langle \vec{n} \cdot \mathbf{S} \rangle_\rho$ des Spinoperators $\mathbf{S}$ entlang einer gegebenen Polarisierungachse $\vec{n}$ interessiert, wobei $\|\vec{n}\| = 1$ ist. Mit $\text{Sp}(\sigma_i) = 0$ und $\sigma_i^2 = 1$ erhalten wir

$$\langle \vec{n} \cdot \mathbf{S} \rangle_\rho = \frac{\hbar}{4} \sum_{i,j} \text{Sp}(n_i \sigma_i (\mathbf{1} + p_j \sigma_j)) = \frac{\hbar}{4} \sum_i n_i p_i \text{Sp}(\sigma_i^2) = \frac{\hbar}{2} \sum_i n_i p_i,$$

wobei wir zudem $\text{Sp}(\sigma_i \sigma_j) = 0$ für $i \neq j$ verwendet haben, also

$$\boxed{\langle \vec{n} \cdot \mathbf{S} \rangle_\rho = \frac{\hbar}{2} \vec{n} \cdot \vec{P}} \quad \mathbf{S} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$$

Man nennt $\vec{n} \cdot \vec{P}$ heißt den Polarisationsgrad des Strahles in Richtung $\vec{n}$. Experimentell von Relevanz sind u.a. die folgende Fälle:

- $\vec{P} = 0$

Der Strahl ist bezüglich jeder Richtung unpolarisiert.

- $\vec{P} = \vec{n}$

Der Strahl befindet sich in einem reinen Zustand und ist vollständig in Richtung $\vec{n}$ polarisiert.

- $\vec{P} = (0, 0, P_3)$

Der Strahl ist nur in 3-Richtung polarisiert; falls $P_3 = 1$, dann handelt es sich um einen reinen Zustand, alle Spins zeigen nach oben.

Im allgemeinen hängt ρ von den 3 reellen Parametern P_i ab, d.h. man braucht 3 unabhängige Messungen, um ρ zu bestimmen.

7.3 Unschärfe-Relationen

Mittlere Schwankungen

Für ein quantenmechanisches System, welches durch eine Dichte-Matrix

$$\rho = \sum_j w_j |u_j\rangle\langle u_j|$$

beschrieben wird, sind wir an den mittleren Schwankungen ΔA und ΔB ,

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \mathbf{A}^2 \rangle - \langle \mathbf{A} \rangle^2}$$

$$\Delta B = \sqrt{\langle (\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \mathbf{B}^2 \rangle - \langle \mathbf{B} \rangle^2}$$

interessiert. Sowohl $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$ und $\mathbf{B} = \mathbf{B}^\dagger$ seien Observable, also selbstadjungiert. Dann ist auch

- $\mathbf{AB} + \mathbf{BA}$ selbstadjungiert und $\langle u_j | \mathbf{AB} + \mathbf{BA} | u_j \rangle$ reel,
- $i(\mathbf{AB} - \mathbf{BA})$ selbstadjungiert und $\langle u_j | i(\mathbf{AB} - \mathbf{BA}) | u_j \rangle$ reell.

Unschärferelation für reine Zustände

Aus der Schwarz'schen Ungleichung¹

$$\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \geq |\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle|^2$$

folgt

$$\begin{aligned} \langle u_j | \mathbf{A}^2 | u_j \rangle \langle u_j | \mathbf{B}^2 | u_j \rangle &= \langle u_j | \mathbf{A}^+ \mathbf{A} | u_j \rangle \langle u_j | \mathbf{B}^+ \mathbf{B} | u_j \rangle \geq |\langle u_j | \mathbf{A}^+ \mathbf{B} | u_j \rangle|^2 \\ &= \left| \frac{1}{2} \langle u_j | \mathbf{AB} + \mathbf{BA} | u_j \rangle - \frac{i}{2} \langle u_j | i(\mathbf{AB} - \mathbf{BA}) | u_j \rangle \right|^2 \\ &\geq \left| \frac{1}{2} \langle u_j | [\mathbf{A}, \mathbf{B}] | u_j \rangle \right|^2, \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt $|a + ib|^2 \geq |b|^2$ verwendet haben, welches für beliebige reelle a und b gilt. Ersetzt man $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$ durch

$$\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle, \quad \mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle,$$

so erhält man mit

¹Diese folgt aus $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \cos \varphi$, wobei φ der von $\mathbf{a}$ und $\mathbf{b}$ eingeschlossene Winkel ist.

$$\langle u_j | [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 | u_j \rangle \langle u_j | [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 | u_j \rangle \geq \left| \frac{1}{2} \langle u_j | [\mathbf{A}, \mathbf{B}] | u_j \rangle \right|^2$$

die *Unschärfe-Relation* für einen reinen Zustand.

Gemische Zustände

Wir fassen

$$u_j^{(A)} = \sqrt{w_j} \sqrt{\langle u_j | [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 | u_j \rangle}$$

und

$$u_j^{(B)} = \sqrt{w_j} \sqrt{\langle u_j | [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 | u_j \rangle}$$

als Komponenten der (unendlich dimensionalen) Vektoren

$$\vec{u}^{(A)} = (u_1^{(A)}, u_2^{(A)}, \dots) \quad \vec{u}^{(B)} = (u_1^{(B)}, u_2^{(B)}, \dots)$$

auf, auf die man ebenfalls die Schwarz'sche Ungleichung

$$||\vec{u}^{(A)}|| \cdot ||\vec{u}^{(A)}|| \geq |\vec{u}^{(A)} \cdot \vec{u}^{(A)}|^2$$

anwenden kann. Man erhält

$$\begin{aligned} ||\vec{u}^{(A)}|| \cdot ||\vec{u}^{(A)}|| &= \left(\sum_j w_j \langle u_j | [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 | u_j \rangle \right) \left(\sum_k w_k \langle u_k | [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 | u_k \rangle \right) \\ &\geq \left| \sum_k w_k \left(\langle u_k | [\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle]^2 | u_k \rangle \langle u_k | [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle]^2 | u_k \rangle \right)^{1/2} \right|^2 \\ &\geq \left| \frac{1}{2} \sum_k w_k \langle u_k | [\mathbf{A}, \mathbf{B}] | u_k \rangle \right|^2, \end{aligned}$$

und schließlich mit

$$(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} |\langle [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \rangle|$$

die *allgemeine Unschärfe-Relation* für zwei Operatoren im Zustand ρ .

Heisenberg'sche Unschärferelation

Für $\mathbf{A} = \mathbf{P}$ und $\mathbf{B} = \mathbf{Q}$ ist $[\mathbf{P}, \mathbf{Q}] = \hbar/i$, also

$$(\Delta P)(\Delta Q) \geq \frac{\hbar}{2}$$

Minimale Unschärfe

Wellenfunktionen $\psi(x)$, für welche Ort- und Impuls zugleich maximal scharf sind, nennt man Zustände *minimaler Unschärfe*. Beispiele sind

$$\psi(x) \sim e^{ip_0 x / \hbar} e^{-\gamma(x-x_0)^2 / (2\hbar)},$$

d.h. die Gaußschen Wellenpakete. Sie haben die Eigenschaft $(\Delta Q)(\Delta P) = \hbar/2$, wie wir in Abschnitt ?? gezeigt haben.