

Kapitel 2

Dichteoperatoren zur Beschreibung offener Systeme

2.1 Erste Einführung von Dichteoperatoren

Alle Systeme, welche in den Naturwissenschaften betrachtet werden, sind offene Systeme. Wenn wir irgend etwas in der Natur beschreiben wollen, müssen wir die Welt in zwei Teile separieren: In das System, das wir eigentlich beschreiben möchten, und seine Umgebung, d. h. den Rest der Welt. Die Umgebungseffekte führen unter anderem zu Relaxationseffekten und zu spektroskopischen Linienverbreiterungen. Um die Einführung von Dichteoperatoren zu motivieren, untersuchen wir, wie die Beschreibung aussieht, wenn wir auch die Umgebung des Systems in die Betrachtung einbeziehen.

Das uns interessierende System sei durch den Hilbertraum $\mathcal{H}_1$ mit dem inneren Produkt $\langle \cdot | \cdot \rangle$ charakterisiert. Der Rest der Welt sei durch den Hilbertraum $\mathcal{H}_2$ mit dem inneren Produkt $\langle \cdot | \cdot \rangle_2$ beschrieben. Das Gesamtsystem betrachten wir als abgeschlossen, es ist charakterisiert durch das Tensorprodukt $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Dieser Hilbertraum wird erzeugt durch die Gesamtheit aller Linearkombinationen von Produktfunktionen $\varphi \otimes \Phi$ mit $\varphi \in \mathcal{H}_1$ und $\Phi \in \mathcal{H}_2$. Die Funktionen im Hilbertraum eines quantenmechanischen Systems nennt man Zustandsvektoren. Für Produktfunktionen ist das innere Produkt $\langle \cdot | \cdot \rangle_{1,2}$ von $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}_2$ gegeben durch

$$\langle \varphi \otimes \Phi | \varphi' \otimes \Phi' \rangle_{1,2} = \langle \varphi | \varphi' \rangle_1 \cdot \langle \Phi | \Phi' \rangle_2.$$

Beispiel: $L_2(\mathbb{R}, dx) \otimes L_2(\mathbb{R}, dy) = L_2(\mathbb{R}^2, dx dy)$

Wähle als $\mathcal{H}_1$ den Hilbertraum aller quadratisch integrierbaren komplexwertigen Funktionen über der reellen Achse $\mathbb{R}$ mit dem inneren Produkt

$$\langle \varphi | \varphi' \rangle_1 := \int_{\mathbb{R}} \varphi(x)^* \varphi'(x) dx.$$

Analog wählen wir für $\mathcal{H}_2$ den Hilbertraum aller quadratisch integrierbaren Funktionen über $\mathbb{R}$ mit dem inneren Produkt

$$\langle \Phi | \Phi' \rangle_2 := \int_{\mathbb{R}} \Phi(y)^* \Phi'(y) dy.$$

Dann ist $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ gleich dem Hilbertraum aller quadratisch integrierbaren Funktionen über der Ebene $\mathbb{R}^2$ mit dem inneren Produkt

$$\langle \mathcal{E} | \mathcal{E}' \rangle_{1,2} := \int \mathcal{E}(x, y)^* \mathcal{E}'(x, y) dx dy.$$

Eine Funktion $\mathcal{E} \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ heisst eine Produktfunktion, wenn sie von der Form

$$\mathcal{E}(x, y) = \varphi(x)\Phi(y) \quad \text{mit } \varphi \in \mathcal{H}_1, \Phi \in \mathcal{H}_2$$

ist. In diesem Fall schreiben wir $\mathcal{E} = \varphi \otimes \Phi$. Das innere Produkt von Produktvektoren ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle \varphi \otimes \Phi \mid \varphi' \otimes \Phi' \rangle_{1,2} &= \int_{\mathbb{R}^2} dx dy \varphi(x)^* \Phi(y)^* \varphi'(x) \Phi'(y) \\ &= \int_{\mathbb{R}} dx \varphi(x)^* \varphi'(x) \cdot \int_{\mathbb{R}} dy \Phi(y)^* \Phi'(y) = \langle \varphi \mid \varphi' \rangle_1 \cdot \langle \Phi \mid \Phi' \rangle_2. \end{aligned}$$

Natürlich ist nicht jede quadratisch integrierbare Funktion über $\mathbb{R}^2$ eine Produktfunktion,

$$\mathcal{E} \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \quad \text{impliziert nicht} \quad \mathcal{E}(x, y) = \varphi(x)\Phi(y).$$

Jedoch kann jede Funktion $\mathcal{E} \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ als Linearkombination (von allenfalls unendlich vielen) Produktfunktionen dargestellt werden.

Allgemein ist der Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer Observablen $\hat{A}$ gegeben durch

$$\langle A \rangle = \langle \mathcal{E} \mid \hat{A} \mathcal{E} \rangle_{1,2},$$

wobei $\mathcal{E}$ der Zustandsvektor der Welt ist. Natürlich kennen wir $\mathcal{E}$ nicht, aber wir interessieren uns auch nicht für beliebige Observable, sondern nur für die Observablen unseres ausgewählten Systems. Eine solche Systemobservable $\hat{A}$ ist dadurch charakterisiert, dass sie nur auf die Vektoren des Hilbertraumes $\mathcal{H}_1$ in nichttrivialer Weise agiert. Um diesen Sachverhalt mathematisch auszudrücken, wählen wir für den Hilbertraum $\mathcal{H}_1$ eine beliebige orthonormierte Basis $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots\}$

$$\langle \varphi_j \mid \varphi_k \rangle_1 = \delta_{jk},$$

und ebenso für den Hilbertraum $\mathcal{H}_2$ eine beliebige orthonormierte Basis $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots\}$,

$$\langle \Phi_j \mid \Phi_k \rangle_2 = \delta_{jk}.$$

Damit können wir den Weltvektor $\mathcal{E}$ entwickeln

$$\mathcal{E} = \sum_{n,m} c_{nm} \varphi_n \otimes \Phi_m$$

mit Entwicklungskoeffizienten

$$c_{nm} = \langle \varphi_n \otimes \Phi_m \mid \mathcal{E} \rangle_{1,2}.$$

Eine Observable $\hat{A}$ ist dann genau eine Systemobservable, falls gilt

$$\hat{A}\mathcal{E} = \sum_{n,m} c_{nm}(\hat{A}\varphi_n) \otimes \Phi_m,$$

d. h. falls $\hat{\hat{A}} = \hat{A} \otimes \hat{1}$. Für den Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer Systemobservablen $\hat{A}$ bezüglich des normierten Weltvektors $\mathcal{E}$ gilt damit

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &:= \langle \mathcal{E} | \hat{\hat{A}} \mathcal{E} \rangle_{1,2} \\ &= \sum_{n,m} \sum_{r,s} c_{nm}^* c_{rs} \langle \varphi_n \otimes \Phi_m | (\hat{A}\varphi_r) \otimes \Phi_s \rangle_{1,2} \\ &= \sum_{n,m} \sum_{r,s} c_{nm}^* c_{rs} \langle \varphi_n | \hat{A}\varphi_r \rangle_1 \cdot \langle \Phi_m | \Phi_s \rangle_2 \\ &= \sum_n \sum_r \sum_m c_{nm}^* c_{rm} A_{nr}, \end{aligned}$$

wobei wir die Matricelemente A_{nr} durch

$$A_{nr} := \langle \varphi_n | \hat{A}\varphi_r \rangle_1$$

eingeführt haben. Als weitere Abkürzung führen wir die Matricelemente D_{rn} durch

$$D_{rn} := \sum_m c_{nm}^* c_{rm}$$

ein, welche über die Gleichung

$$D_{rn} = \langle \varphi_r | \hat{D}\varphi_n \rangle_1$$

auch einen, lediglich auf dem Hilbertraum $\mathcal{H}_1$ agierenden Operator $\hat{D}$ definieren. Dieser Operator wird der *Dichteoperator* des Teilsystems mit dem Hilbertraum $\mathcal{H}_1$ genannt. Damit können wir für den Erwartungswert einer beliebigen Systemobservablen $\hat{A}$ schreiben

$$\langle A \rangle = \sum_{n,r} D_{rn} A_{nr}.$$

In Verallgemeinerung der Begriffsbildung der Matrixrechnung definieren wir eine Spur für Operatoren, so dass gilt

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\hat{A}\hat{D}).$$

Bemerkung: Zur Definition der Spur eines Operators

Es sei $\hat{M}$ ein beliebiger linearer Operator eines endlichdimensionalen Hilbertraumes $\mathcal{H}$. Die Spur $\text{Sp}(\hat{M})$ von $\hat{M}$ ist definiert durch

$$\text{Sp}(\hat{M}) = \sum_n \langle \varphi_n | \hat{M} \varphi_n \rangle$$

wobei $\{\varphi_n\}$ eine beliebige orthonormale Basis für $\mathcal{H}$ ist. Es ist nicht schwer zu zeigen, dass $\text{Sp}(\hat{M})$ von der gewählten Basis unabhängig ist, und dass gilt

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\hat{A}\hat{B}) &= \text{Sp}(\hat{B}\hat{A}) \\ \text{Sp}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) &= \text{Sp}(\hat{B}\hat{C}\hat{A}) = \text{Sp}(\hat{C}\hat{A}\hat{B}). \end{aligned}$$

Für unendlich-dimensionale Hilberträume ist die Definition ganz analog, allerdings sind zusätzlich noch Existenz- und Konvergenzfragen zu diskutieren.

Die eben angestellten Überlegungen erlauben uns, den Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer Systemobservablen $\hat{A}$ bezüglich des Weltvektors $\mathcal{E}$

$$\langle A \rangle = \langle \mathcal{E} | \hat{A} \mathcal{E} \rangle_{1,2}$$

durch Grössen auszudrücken, welche die Freiheitsgrade der Umgebung des Systems *nicht* mehr enthalten.

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\hat{A}\hat{D}).$$

Dabei sind sowohl $\hat{A}$ als auch $\hat{D}$ Operatoren, welche nur auf die Vektoren des Hilbertraumes $\mathcal{H}_1$ wirken. Die Tatsache, dass wir $\hat{D}$ aus dem Weltvektor $\mathcal{E}$ berechnen können, ist nicht sonderlich interessant, da wir den Weltvektor $\mathcal{E}$ prinzipiell nie kennen. Jedoch zeigt unsere Herleitung, dass das Erwartungswertspostulat für sogenannte abgeschlossene Systeme

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} \Psi \rangle_1 \quad \text{mit} \quad \Psi \in \mathcal{H}_1$$

eine sozusagen nie gerechtfertigte Approximation ist. *Ein offenes System kann nie durch einen Zustandsvektor Ψ beschrieben werden, denn es besitzt keinen!* Ein System hat dann und nur dann einen Zustandsvektor Ψ , wenn der Weltvektor $\mathcal{E}$ eine Produktfunktion der Form

$$\mathcal{E} = \Psi \otimes \Phi \quad \text{mit} \quad \|\Phi\|_1 = \|\Phi\|_2 = 1$$

ist. In diesem Fall gilt

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{E} \mid \hat{A} \mathcal{E} \rangle_{1,2} &= \langle \Psi \otimes \Phi \mid (\hat{A} \Psi) \otimes \Phi \rangle_{1,2} \\ &= \langle \Psi \mid \hat{A} \Psi \rangle_1 \cdot \langle \Phi \mid \Phi \rangle_2 \\ &= \langle \Psi \mid \hat{A} \Psi \rangle_1.\end{aligned}$$

Dieses Resultat können wir auch in der Form

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\hat{A} \hat{P}_\Psi)$$

schreiben, wobei $\hat{P}_\Psi$ der Projektionsoperator auf den Zustand Ψ ist,

$$\hat{P}_\Psi \varphi := \langle \Psi \mid \varphi \rangle_1 \Psi \quad \text{für alle } \varphi \in \mathcal{H}_1.$$

Beweis

Wähle eine orthonormale Basis $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots\}$ für $\mathcal{H}_1$, so dass $\varphi_1 = \Psi$. Dann gilt

$$\hat{P}_\Psi \varphi_n = \langle \varphi_1 \mid \varphi_n \rangle \varphi_1 = \delta_{1,n} \Psi.$$

Berechnen wir in dieser Basis die Spur von $\hat{A} \hat{P}_\Psi$, so folgt:

$$\text{Sp}(\hat{A} \hat{P}_\Psi) = \sum_n \langle \varphi_n \mid \hat{A} \hat{P}_\Psi \varphi_n \rangle_1 = \langle \varphi_1 \mid \hat{A} \varphi_1 \rangle_1 = \langle \Psi \mid \hat{A} \Psi \rangle_1.$$

Die Voraussetzung, dass der Weltvektor $\mathcal{E}$ ein simpler Produktvektor $\Psi \otimes \Phi$ sein soll, besagt, dass es keinerlei Korrelationen zwischen dem gewählten System und seiner Umgebung gibt – eine reichlich phantastische Annahme! In diesem Idealfall spielen Umwelteffekte überhaupt keine Rolle und der Zustandsvektor Ψ repräsentiert die grösstmögliche Kenntnis über den Zustand des Systems. Aus historischen Gründen spricht man auch von einem *reinen Zustand*. *Offene Systeme sind nie in reinen Zuständen*, sie können daher nicht durch Zustandsvektoren beschrieben werden. Offene Systeme sind mit ihrer Umgebung korreliert und müssen daher mit Dichteoperatoren beschrieben werden.

2.2 Formale Eigenschaften von Dichteoperatoren

In der heuristischen Einleitung haben wir den Dichteoperator $\hat{D}$ durch die Entwicklungskoeffizienten $c_{nm} = \langle \varphi_n \otimes \Phi_m \mid \mathcal{E} \rangle_{1,2}$ des Weltvektors $\mathcal{E}$ definiert,

$$D_{rn} = \langle \varphi_r \mid \hat{D} \varphi_n \rangle_1 := \sum_m c_{nm}^* c_{rm}.$$

Aus dieser Definition folgt sofort, dass für jeden Vektor $\varphi \in \mathcal{H}_1$ gilt $\langle \varphi \mid \hat{D} \varphi \rangle_1 \geq 0$.

Beweis

Wir können $\varphi \in \mathcal{H}_1$ nach der orthonormalen Basis $\{\varphi_j\}$ von $\mathcal{H}_1$ entwickeln

$$\varphi = \sum_j d_j \varphi_j \quad \text{mit} \quad d_j := \langle \varphi_j \mid \varphi \rangle_1 \in \mathbb{C}.$$

Damit folgt

$$\begin{aligned}\langle \varphi | \hat{D} \varphi \rangle_1 &= \sum_j \sum_k d_j^* d_k \langle \varphi_j | \hat{D} \varphi_k \rangle_1 = \sum_j \sum_k \sum_m d_j^* d_k c_{km}^* c_{jm} \\ &= \sum_n \left| \sum_j d_j^* c_{jn} \right|^2 \geq 0 \quad \text{Q. E. D.}\end{aligned}$$

Aus der Normierung des Weltvektors $1 = \|\mathcal{E}\|^2 = \sum_{n,m} |c_{nm}|^2$ folgt $\sum_n D_{nn} = 1$, d. h. $\text{Sp}(\hat{D}) = 1$. Im folgenden werden wir nicht weiter von dem hypothetischen Weltvektor $\mathcal{E}$ sprechen, übernehmen aber von der heuristischen Herleitung von $\hat{D}$ aus $\mathcal{E}$ die formalen Eigenschaften der Positivität und der Normierung. Da wir nun nicht mehr ausdrücklich von der Umgebung eines offenen Systems sprechen, bezeichnen wir den Systemhilbertraum $\mathcal{H}_1$ der Einfachheit halber kurz mit $\mathcal{H}$. Damit erhalten wir folgende, vom Weltvektor $\mathcal{E}$ unabhängige Definition eines Dichteoperators:

Definition – Dichteoperator

Ein Dichteoperator eines quantenmechanischen Systems (mit dem assoziierten Hilbertraum $\mathcal{H}$) ist ein nichtnegativ-definiter Operator mit der Spur 1.

Das heisst, $\hat{D}$ ist ein Dichteoperator, falls

- (i) $\hat{D}$ ein linearer Operator auf $\mathcal{H}$ ist,
- (ii) $\hat{D} \geq 0$,
- (iii) $\text{Sp}(\hat{D}) = 1$.

Mathematische Erläuterungen

Ein Operator $\hat{D}$ auf einem Hilbertraum $\mathcal{H}$ heisst positiv definit, falls $\langle \varphi | \hat{D} \varphi \rangle > 0$, und nichtnegativ definit, falls $\langle \varphi | \hat{D} \varphi \rangle \geq 0$ für alle $\varphi \in \mathcal{H}$. Dafür schreibt man auch $\hat{D} > 0$ resp. $\hat{D} \geq 0$. Man zeige als Übungsaufgabe, dass $\hat{D} \geq 0$ impliziert $\hat{D} = \hat{D}^*$. Das heisst: Dichteoperatoren sind selbstadjungiert.

Falls der Hilbertraum $\mathcal{H}$ unendlichdimensional ist, braucht die Spur eines Operators nicht zu existieren. Die Klasse der Operatoren aus $\mathcal{B}(\mathcal{H})$, welche eine wohldefinierte Spur haben, heisst die Spurklasse. Ein nichtnegativ definiter Operator $\hat{D}$ aus $\mathcal{B}(\mathcal{H})$, der Menge der beschränkten Operatoren über $\mathcal{H}$, gehört zur Spurklasse, wenn die Reihe $\sum_n \langle \varphi_n | \hat{D} \varphi_n \rangle$ für mindestens eine orthonormierte Basis $\{\varphi_n\}$ von $\mathcal{H}$ konvergiert.

Die heuristischen Diskussionen der vorangegangenen Abschnitte motivieren folgendes Postulat:

Postulat – Zustände von offenen Quantensystemen

Ein Zustand eines offenen quantenmechanischen Systems mit dem Hilbertraum $\mathcal{H}$ wird durch einen Dichteoperator $\hat{D}$ auf $\mathcal{H}$ dargestellt,

$$\hat{D} \in \mathcal{B}(\mathcal{H}), \quad \hat{D} \geq 0, \quad \text{Sp}(\hat{D}) = 1.$$

Der Erwartungswert einer Observablen $\hat{A} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ ist gegeben durch

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp}(\hat{D}\hat{A}).$$

Mathematische Bemerkung

Das Produkt eines Operators aus der Spurklasse mit einem beschränkten Operator gehört gleichfalls zur Spurklasse. Somit ist für jede beschränkte Observable $\hat{A} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ der Erwartungswert $\text{Sp}(\hat{D}\hat{A})$ wohldefiniert und endlich.

Aus der Operatortheorie ist bekannt, dass Operatoren der Spurklasse ein rein diskretes Spektrum haben. Somit können wir das Eigenwertproblem eines Dichteoperators $\hat{D}$ schreiben als

$$\hat{D}\Psi_n = d_n\Psi_n, \quad \Psi_n \in \mathcal{H},$$

wobei wir die Eigenvektoren Ψ_n von $\hat{D}$ orthonormiert wählen dürfen

$$\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \delta_{nm}.$$

Die Eigenwerte d_n von $\hat{D}$ sind gegeben durch $\langle \Psi_n | \hat{D}\Psi_n \rangle$, und da $\hat{D}$ nichtnegativ definit ist, gilt

$$d_n \geq 0.$$

Aus der Relation $\text{Sp}(\hat{D}) = \sum_n \langle \Psi_n | \hat{D}\Psi_n \rangle = 1$ folgt $\sum_n d_n = 1$, und damit

$$0 \leq d_n \leq 1.$$

Oftmals ist es bequem, durch die Definition

$$\hat{P}_n\varphi = \langle \Psi_n | \varphi \rangle \Psi_n \text{ für alle } \varphi \in \mathcal{H}$$

einen *Projektionsoperator* $\hat{P}_n$ einzuführen. In der Diracschen Notation schreibt man

$$\hat{P}_n | \varphi \rangle = | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \varphi \rangle \text{ für alle } \varphi \in \mathcal{H}$$

oder

$$\hat{P}_n = | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n |.$$

Aus dieser Definition folgt leicht, dass $\hat{P}_n$ ein selbstadjungierter und idempotenter Operator ist:

$$\hat{P}_n = \hat{P}_n^*, \quad \hat{P}_n = \hat{P}_n^2.$$

Mit der Orthonormalität der Eigenvektoren von $\hat{D}$ folgt weiter für jeden Vektor $\varphi \in \mathcal{H}$

$$\begin{aligned} \hat{P}_m \hat{P}_n \varphi &= \hat{P}_m \{ \langle \Psi_n | \varphi \rangle \Psi_n \} = \langle \Psi_n | \varphi \rangle \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle \Psi_m \\ &= \delta_{mn} \langle \Psi_n | \varphi \rangle \Psi_n = \delta_{mn} \hat{P}_n \varphi, \end{aligned}$$

so dass folgende Operatorengleichung gilt

$$\hat{P}_m \hat{P}_n = \delta_{mn} \hat{P}_n.$$

Die Eigenvektoren von $\hat{D}$ bilden ein *vollständiges* Orthonormalsystem, d. h. jeder Vektor $\varphi \in \mathcal{H}$ kann nach den Eigenvektoren entwickelt werden

$$\varphi = \sum_n \langle \Psi_n | \varphi \rangle \Psi_n,$$

was wir auch schreiben können als

$$\varphi = \sum_n \hat{P}_n \varphi,$$

oder in Operatorenform

$$\hat{1} = \sum_n \hat{P}_n.$$

Weiter gilt für jeden Vektor $\varphi \in \mathcal{H}$

$$\hat{D} \varphi = \hat{D} \sum_n \langle \Psi_n | \varphi \rangle \Psi_n = \sum_n d_n \langle \Psi_n | \varphi \rangle \Psi_n = \sum_n d_n \hat{P}_n \varphi$$

oder in Operatorform

$$\hat{D} = \sum_n d_n \hat{P}_n.$$

Diese Darstellung von $\hat{D}$ ist zum Eigenwertproblem von $\hat{D}$ äquivalent und heisst die *Spektraldarstellung* des Dichteoperators.

Resultat – Spektraldarstellung eines Dichteoperators

Jeder Dichteoperator $\hat{D}$ erlaubt die Darstellung

$$\hat{D} = \sum_n d_n \hat{P}_n$$

wobei d_n die Eigenwerte von $\hat{D}$

$$0 \leq d_n \leq 1, \quad \sum_n d_n = 1,$$

und $\hat{P}_n$ die Projektionsoperatoren auf die Eigenvektoren Ψ_n von $\hat{D}$ sind

$$\hat{P}_n \varphi = \langle \Psi_n | \varphi \rangle \Psi_n \quad \text{für jedes } \varphi \in \mathcal{H}.$$

Dabei gilt

$$\begin{aligned} \hat{P}_n &= \hat{P}_n^* = \hat{P}_n^2, \\ \hat{P}_n \hat{P}_m &= \delta_{mn} \hat{P}_n, \\ \sum_n \hat{P}_n &= \hat{1}. \end{aligned}$$

Mit der Spektraldarstellung des Dichteoperators kann man bequem *Funktionen* des Dichteoperators definieren. Es sei $x \mapsto f(x)$ eine reellwertige oder komplexwertige Funktion der reellen Variablen $x \in \mathbb{R}$. Dann definiert man die Funktion $f(\hat{D})$ durch

$$f(\hat{D}) := \sum_n f(d_n) \hat{P}_n.$$

Wegen $\text{Sp}(\hat{P}_n) = 1$ gilt

$$\text{Sp}\{f(\hat{D})\} = \sum_n f(d_n).$$

Aufgabe

Es sei f ein Polynom N -ten Grades,

$$f(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \cdots + c_N x^N.$$

Man zeige, dass die Definition von $f(\hat{D})$ mit der Spektralzerlegung von $\hat{D}$ das Resultat

$$f(D) = c_0 \hat{1} + c_1 \hat{D} + c_2 \hat{D}^2 + \cdots + c_N \hat{D}^N$$

liefert.

2.3 Zur Interpretation von Dichteoperatoren

Wir betrachten ein quantenmechanisches System mit dem zugehörigen Hilbertraum $\mathcal{H}$. Es seien $\hat{D}_1$ und $\hat{D}_2$ zwei Dichteoperatoren dieses Systems, d. h.

$$\hat{D}_i \in \mathcal{B}(\mathcal{H}), \quad \hat{D}_i \geq 0, \quad \text{Sp}(\hat{D}_i) = 1, \quad i = 1, 2.$$

Dann ist jede konvexe Linearkombination

$$\hat{D} := p\hat{D}_1 + (1-p)\hat{D}_2, \quad 0 \leq p \leq 1,$$

wieder ein Dichteoperator des betrachteten Systems, d. h. es gilt

$$\hat{D} \in \mathcal{B}(\mathcal{H}), \quad \hat{D} \geq 0, \quad \text{Sp}(\hat{D}) = 1.$$

Etwas allgemeiner gilt: Jede konvexe Linearkombination von Dichteoperatoren $\hat{D}_1, \hat{D}_2, \dots$ mit den Gewichten $p_1, p_2, \dots$ ist wieder ein Dichteoperator $\hat{D}$

$$\hat{D} = \sum_i p_i \hat{D}_i, \quad 0 \leq p_i \leq 1, \quad \sum_i p_i = 1.$$

Das heisst: *Dichteoperatoren kann man mischen*. Oder in der Sprechweise der Mathematiker: Die Gesamtheit aller Dichteoperatoren eines Quantensystems bildet eine *konvexe Menge*.

Lässt sich ein Dichteoperator als nichttriviale konvexe Linearkombination von verschiedenen Dichteoperatoren schreiben, so sagt man, dass dieser Dichteoperator einen *gemischten Zustand* repräsentiere. Ist eine solche Zerlegung nicht möglich, so spricht man von einem *reinen Zustand*. Die präzise Formulierung lautet

Definition – Gemischte und reine Zustände

- (i) Ein Dichteoperator $\hat{D} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ repräsentiert genau dann einen *gemischten* Zustand, wenn es mindestens zwei verschiedene Dichteoperatoren $\hat{D}_1, \hat{D}_2 \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$, $\hat{D}_1 \neq \hat{D}_2$, und eine Zahl p mit $0 < p < 1$ gibt, derart dass

$$\hat{D} = p\hat{D}_1 + (1-p)\hat{D}_2.$$

- (ii) Ein Dichteoperator $\hat{D} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ repräsentiert genau dann einen *reinen* Zustand, wenn eine Zerlegung von $\hat{D}$ in zwei Dichteoperatoren $\hat{D}_1, \hat{D}_2 \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ notwendigerweise trivial ist, d. h. wenn die Gleichung

$$\hat{D} = p\hat{D}_1 + (1-p)\hat{D}_2 \quad \text{mit } 0 < p < 1$$

impliziert $\hat{D}_1 = \hat{D}_2 = \hat{D}$.

Man kann reine Zustände direkt durch den Dichteoperator allein charakterisieren, denn es gilt der folgende Satz:

Satz – Charakterisierung reiner Zustände

Ein Zustand ist genau dann rein, wenn der zugehörige Dichteoperator $\hat{D}$ ein Projektor ist

$$\hat{D} = \hat{D}^2.$$

Äquivalent dazu ist die Aussage: Ein Zustand ist genau dann rein, wenn der zugehörige Dichteoperator $\hat{D}$ die folgende Beziehung erfüllt:

$$\text{Sp}(\hat{D}) = \text{Sp}(\hat{D}^2)$$

Beweis

Wir formulieren zunächst einen nützlichen *Hilfssatz*: Es seien $\hat{D}_1$ und $\hat{D}_2$ zwei beliebige Dichteoperatoren. Dann gilt

$$\text{Sp}(\hat{D}_1 \hat{D}_2) \leq 1,$$

wobei das Gleichheitszeichen dann und nur dann gilt, wenn

$$\hat{D}_1 = \hat{D}_2 \quad \text{und} \quad \hat{D}_1 = \hat{D}_1^2, \quad \hat{D}_2 = \hat{D}_2^2.$$

Beweis des Hilfssatzes

(a) $(\hat{A} \mid \hat{B}) := \text{Sp}(\hat{A}^* \hat{B})$ erfüllt alle Postulate eines inneren Produkts, also gilt die Schwarzsche Ungleichung

$$|(\hat{A} \mid \hat{B})|^2 \leq (\hat{A} \mid \hat{A})(\hat{B} \mid \hat{B})$$

mit dem Gleichheitszeichen genau dann, wenn $\hat{A}$ zu $\hat{B}$ proportional ist. Damit folgt sofort der erste Teil des Hilfssatzes.

(b) Wenn $1 \geq d_1 \geq d_2 \geq \dots \geq 0$ die Eigenwerte eines Dichteoperators $\hat{D}$ sind, dann gilt $\text{Sp}(\hat{D}^2) = \sum_n d_n^2$. Mit $\sum_n d_n = 1$ impliziert $\sum_n d_n^2 = 1$, dass $d_1 = 1$ und $d_n = 0$ für $n > 1$. Also gilt $\hat{D}^2 = \hat{D}$, Q. E. D.

Beweis des Satzes

(a) Jeder Dichteoperator hat eine Spektralzerlegung

$$\hat{D} = \sum_n d_n \hat{P}_n, \quad 1 \geq d_1 \geq d_2 \geq \dots \geq 0$$

mit den Eigenwerten d_n und den Projektoren $\hat{P}_n$. Also gilt die konvexe Zerlegung

$$\hat{D} = p_1 \hat{D}_1 + p_2 \hat{D}_2 \quad \text{mit} \\ p_1 = d_1, \quad \hat{D}_1 = \hat{P}_1$$

und

$$p_2 = (1 - d_1), \quad \hat{D}_2 = \frac{1}{1 - d_1} \{d_2 \hat{P}_2 + d_3 \hat{P}_3 + \dots\}.$$

Falls $\hat{D}$ einen reinen Zustand repräsentiert, muss diese Zerlegung trivial sein, d. h. $d_2 = d_3 = \dots = 0$ und $d_1 = 1$, also ist $\hat{D} = \hat{P}_1$ ein Projektor, Q. E. D.

(b) Falls $\hat{D}$ ein Projektor ist, $\hat{D} = \hat{D}^2$, dann gilt $\text{Sp}(\hat{D}^2) = 1$. Existiert eine konvexe Zerlegung von $\hat{D}$

$$\hat{D} = p \hat{D}_1 + (1 - p) \hat{D}_2 \quad \text{mit} \quad 0 < p < 1,$$

dann folgt aus $\text{Sp}(\hat{D}^2) = 1$

$$p^2 \text{Sp}(\hat{D}_1^2) + (1 - p)^2 \text{Sp}(\hat{D}_2^2) + 2p(1 - p) \text{Sp}(\hat{D}_1 \hat{D}_2) \\ \leq p^2 + (1 - p)^2 + 2p(1 - p) = 1$$

wobei das Gleichheitszeichen gemäss dem Hilfssatz dann und nur dann gilt, wenn $\hat{D}_1 = \hat{D}_2$, sodass jede konvexe Zerlegung von $\hat{D}$ trivial ist, Q. E. D.

Die Terminologie „gemischter Zustand“ ist aus der Alltagserfahrung und der Denkweise der klassischen Physik entnommen, ist aber für quantenmechanische Situationen denkbar unangemessen. Zwar ist es richtig, dass gemischte quantenmechanische Zustände durch Mischen aus reinen Zuständen erzeugt werden können. Im Gegensatz zu klassischen Mischungen können aber quantenmechanische Mischungen auf unendlich viele Arten in grundverschiedene reine Komponenten zerlegt werden. Während man in einer klassischen Situation durch Analyse der Mischung die reinen Komponenten bestimmen kann, ist dies in der Quantenmechanik prinzipiell unmöglich.

Beispiel

Wähle $\dim(\mathcal{H}) = 2$ und definiere folgende Dichteoperatoren

$$D_1 := \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}, \quad D_2 := \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 1 \end{pmatrix} \\ D_3 := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad D_4 := \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

mit $D_j = D_j^* = D_j^2$ und $\text{Sp}(D_j) = 1$, ($j = 1, 2, 3, 4$). Es gilt

$$D := \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} D_1 + \frac{1}{2} D_2 = \frac{3}{4} D_3 + \frac{1}{4} D_4.$$

Das heisst: Die Kenntnis eines gemischten Zustandes legt die reinen Zustände, aus denen der Dichteoperator zusammen gesetzt werden *kann*, nicht eindeutig fest.

2.4 Ganzheitliche quantenmechanische Korrelationen^{##}

Die Dialektik von Ganzem und Teil ist in der Quantenmechanik viel komplizierter als in den klassischen physikalischen Theorien. Vor allen Dingen kann die Existenz isolierter Objekte nicht vorausgesetzt werden. In einer für die Naturerkenntnis fundamentalen Arbeit haben im Jahre 1935 Einstein, Podolsky und Rosen¹ auf die Tatsache hingewiesen, dass es in der Quantenmechanik ganzheitliche Korrelationen gibt, welche nicht auf irgendwelche Wechselwirkungen zurückgeführt werden können. Quantensysteme, die in der Vergangenheit einmal in Wechselwirkung standen, sind für alle Zukunft in ganzheitlicher Weise korreliert. Will man Widersprüche vermeiden, so darf man sich solche Systeme nicht mehr als aus wirklich existierenden Teilsystemen zusammengesetzt denken, selbst wenn diese aus klassischer Sicht räumlich voneinander getrennt wären. Nach Schrödinger ist dieses Phänomen das Charakteristikum der Quantenmechanik, „welches sie zur völligen Abwendung von der klassischen Denkweise zwingt“.² Mit Schrödinger nennen wir wechselwirkungsfreie Systeme in Korrelationszuständen *verschränkte Systeme*, die nicht durch direkte Wechselwirkungen verursachten Korrelationen in verschränkten Systemen *Einstein–Podolsky–Rosen–Korrelationen*, oder kurz *EPR–Korrelationen*.

Diese sogenannten Einstein–Podolsky–Rosen–Korrelationen reflektieren ganzheitliche Effekte, welche in den klassischen physikalischen Theorien unbekannt sind und uns daher auch heute noch sehr merkwürdig vorkommen. Die Tatsache, dass es in der Quantenmechanik neuartige ganzheitliche Korrelationen gibt, steht in engstem Zusammenhang mit der Tatsache, dass im Gegensatz zu allen klassischen Theorien *in der Quantenmechanik die Menge der Zustände, d. h. der Dichteoperatoren kein Simplex ist*. Damit ist folgendes gemeint.

Es seien $x_0, x_1, \dots, x_p$ unabhängige Punkte des euklidischen Raumes $\mathbb{R}^n$. Die Menge aller Punkte der Form

$$x = \sum_{i=0}^p \lambda_i x_i \quad \text{mit} \quad \sum_{i=0}^p \lambda_i = 1, \quad \lambda_i \geq 0,$$

heißt ein p -dimensionales *Simplex* mit den Ecken $x_0, x_1, \dots, x_p$. Für $p = 0$ ist das Simplex ein Punkt, für $p = 1$ eine Strecke, für $p = 2$ ein Dreieck, für $p = 3$ ein Tetraeder, etc.

Ein nichtreiner Zustand ρ kann dann und nur dann *eindeutig* in reine Zustände $\rho_1, \rho_2, \dots$ zerlegt werden,

$$\rho = p_1 \rho_1 + p_2 \rho_2 + \dots \quad \text{mit} \quad 0 \leq p_i \leq 1, \quad p_1 + p_2 + \dots = 1,$$

^{##}Anmerkung der Hg.: Dieses Kapitel sollte bei einem ersten Studium unbedingt überschlagen werden, da sehr vieles nicht erklärt und erst beim Studium weiterer Literatur verständlich wird.

¹ A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen: Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Physical Review*. **47**, 777–780 (1935).

² E. Schrödinger, Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik. *Naturwiss.* **23**, 807–812, 823–828, 844–849 (1935).

wenn die Menge aller Zustände ein *Simplex* ist. In diesem Falle können die Gewichte $p_1, p_2, \dots$ konsistent als Wahrscheinlichkeiten interpretiert werden: der Zustand ρ repräsentiert ein statistisches Gemisch und p_i ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System tatsächlich im Zustand ρ_i befindet. Nun gilt der Satz, dass die Menge aller Zustände einer Observablenalgebra genau dann ein Simplex ist, wenn die Algebra kommutativ ist. Das heisst: *nur in klassischen Theorien können nichtreine Zustände eindeutig in reine Zustände zerlegt werden und als statistische Gemenge interpretiert werden.* In Quantensystemen können nichtreine Zustände immer auf unendlich viele Arten in reine Zustände zerlegt werden. *Im Gegensatz zur klassischen Mechanik können somit in der Quantenmechanik nichtreine Zustände nicht konsistent als Gemische von reinen Zuständen interpretiert werden.* Daher ist die eingebürgerte Bezeichnung „gemischte Zustände“ für nichtreine Quantenzustände äusserst irreführend.

Leider wird in dem heute gängigen Jargon der Begriff „Zustand“ in mehreren begrifflich grundsätzlich verschiedenen Varianten benutzt, was Anlass zu vielen Missverständnissen und unfruchtbaren Kontroversen gibt. Wir unterscheiden daher zwischen *ontischen Zuständen* (welche sich auf die Eigenschaften individueller Systeme beziehen), *epistemischen Zuständen* (welche sich auf Resultate von Messungen an Systemen beziehen) und *systemtheoretischen Zuständen* (welche die Vergangenheit von Systemen beschreiben). Da in der Quantenmechanik epistemische Zustände durch lineare Erwartungswertfunktionale ausgedrückt werden, hat es sich in der mathematischen Physik leider eingebürgert, das Wort „Zustand“ auch als Synonym für den rein mathematischen Begriff „normiertes positives lineares Funktional“ zu benützen.

In einer ontischen Interpretation einer physikalischen Theorie beziehen sich die zeitlichen Aussagen auf die Eigenschaften der Systeme wie sie „an sich“ sind, d. h. ohne Berücksichtigung der Kenntnisnahme durch einen Beobachter. In einer epistemischen Interpretation beziehen sich die zeitlichen Aussagen der Theorie auf die Resultate von Messungen oder auf unser Wissen. Da eine ontische Interpretation der Quantenmechanik auf tiefliegende erkenntnistheoretische und mathematische Probleme führt, und da für viele Anwendungen eine epistemische Interpretation hinreichend ist, sind die traditionellen Interpretationen der Quantenmechanik epistemisch. Als epistemischen Zustandsbegriff verwenden die Experimentatoren fast ausnahmslos den *statistischen Zustand*, charakterisiert als Zusammenfassung der statistischen Eigenschaften einer grossen Zahl nach einem bestimmten Verfahren hergestellter physikalischer Systeme. Die Frage, ob es in der Quantenmechanik möglich ist, ontische Zustände einzuführen, wurde seit einem halben Jahrhundert oft und engagiert diskutiert, leider meist ohne die notwendige Sorgfalt. Der eigentliche Durchbruch kam durch die Entwicklung der Quantenlogik und durch die Einsicht, dass die Logik der Objekteigenschaften keineswegs die Regeln der klassischen Booleschen Logik befolgen muss.

Eigenschaften heissen *kontingent*, wenn sie den Objekten nur zeitweilig zukommen. Bei der Diskussion von Quantensystemen hat man sorgfältig zu unterscheiden zwischen den *potentiell möglichen* kontingenten Eigenschaften und den zu einem bestimmten Zeitpunkt *aktualisierten* kontingenten Eigenschaften. Die

potentiell möglichen kontingenten Eigenschaften aller von der *klassischen* Physik beschriebenen Systeme sind alle jederzeit aktualisiert. *Nichtklassische* Systeme wie Quantensysteme sind dagegen dadurch charakterisiert, dass die Menge aller potentiell möglichen kontingenten Eigenschaften des Systems grösser ist als die Menge der in einem bestimmten Zeitpunkt aktualisierten kontingenten Eigenschaften. Kontingente Eigenschaften, welche nicht gleichzeitig aktualisiert werden können, heissen *inkompatibel*. Berühmte Beispiele für inkompatible Eigenschaften sind etwa Ort und Impuls eines Elektrons, oder (mathematisch äquivalent) Frequenz und Zeitdauer eines elektrischen Signals.

Die Zusammenfassung aller in einem bestimmten Zeitpunkt t aktualisierten Eigenschaften eines individuellen Objekts heissen sein *ontischer Zustand*. Wie man empirisch feststellt, welche Eigenschaften aktualisiert sind und welche nicht, soll uns im Moment nicht kümmern.

Wegen der Unmöglichkeit, gemischte Quantenzustände eindeutig in ontische zu zerlegen, führt der allgemeine Formalismus der Komposition von Systemen in der Quantenmechanik zu völlig anderen und zunächst überraschenden Resultaten. Im Hilbertraumformalismus der traditionellen Quantenmechanik werden die Observablenalgebren $\mathcal{A}_A$, $\mathcal{A}_B$ durch die Algebren $\mathcal{B}(\mathcal{H}_A)$, $\mathcal{B}(\mathcal{H}_B)$ der beschränkten Operatoren über den Hilberträumen $\mathcal{H}_A$ resp. $\mathcal{H}_B$ realisiert. Das W^* -Tensorprodukt $\mathcal{A}_A \overline{\otimes} \mathcal{A}_B$ ist dann gleich der Algebra der beschränkten Operatoren über dem Hilbertraum $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$,

$$\mathcal{B}(\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B) = \mathcal{B}(\mathcal{H}_A) \overline{\otimes} \mathcal{B}(\mathcal{H}_B).$$

Der wichtige Punkt ist, dass das direkte Produkt $\mathcal{H}_A \times \mathcal{H}_B$ zwar im Tensorprodukt $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ enthalten ist (und dieses sogar erzeugt), dass aber $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ *viel* grösser ist als $\mathcal{H}_A \times \mathcal{H}_B$. Im Gegensatz zum klassischen Fall sind in der Quantenmechanik die meisten ontischen Zustände des Systems A & B nicht einfache Produkte von ontischen Zuständen der Teilsysteme A und B . Dieser mathematisch so einfache Sachverhalt hat bedeutsame erkenntnistheoretische Konsequenzen.

Beispiel

Im Hilbertraumformalismus der traditionellen Quantenmechanik können reine Zustände ρ durch einen Zustandsvektor $\Psi \in \mathcal{H}$ dargestellt werden,

$$\rho(\hat{A}) = \langle \Psi | \hat{A} \Psi \rangle,$$

wobei $\langle \cdot | \cdot \rangle$ das innere Produkt des Hilbertraumes $\mathcal{H}$ und A eine Observable ist. Es seien ϕ_1, ϕ_2 resp. χ_1, χ_2 zwei orthogonale Zustandsvektoren des Teilsystems A resp. B . Dann repräsentiert der Zustandsvektor

$$\Psi = c_1 \phi_1 \otimes \chi_1 + c_2 \phi_2 \otimes \chi_2, \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1,$$

einen reinen (und damit ontischen) Zustand des Gesamtsystems A & B , welcher für $c_1 \neq 0$ und $c_2 \neq 0$ nicht von Produktform ist. Das heisst, die Teilsysteme A und B haben beide keinen Zustandsvektor, d. h. sie haben keinen ontischen Zustand.

Die Teilsysteme A und B eines Quantensystems $A \& B$ sind dann und nur dann in reinen Zuständen, wenn das Gesamtsystem $A \& B$ in einem reinen normalen Produktzustand ist. Da reine Zustände die maximal mögliche Information repräsentieren, es aber reine Zustände gibt, welche nicht von Produktform sind, folgt, *dass in der Quantenmechanik Teilsysteme im allgemeinen keinen ontischen Zustand haben*. Zusammengesetzte Systeme $A \& B$, in welchen die Teilsysteme A und B keine ontische Beschreibung zulassen, nennen wir *verschränkt*. Da ontische Zustände beschreiben „wie die Dinge wirklich sind“, können wir in verschränkten Systemen den Teilsystemen keine unabhängige Existenz zuschreiben. Die einzigen *reinen* Zustände, welche frei von EPR-Korrelationen sind, sind die reinen Produktzustände. Etwas allgemeiner nennen wir einen beliebigen epistemischen Zustand ρ *EPR-korrelationsfrei*, wenn er sich als ein Gemisch von epistemischen Produktzuständen $\alpha_n \otimes \beta_n$ darstellen lässt, d. h. falls

$$\rho = \sum_n p_n \alpha_n \otimes \beta_n \quad \text{mit} \quad 0 \leq p_n \leq 1, \quad \sum_n p_n = 1.$$

In klassischen Theorien sind alle epistemischen Zustände von dieser Form, in der Quantenmechanik jedoch nicht. *Daher gibt es in klassischen Theorien keine verschränkten Systeme und keine EPR-Korrelationen*.

Nichtreine EPR-korrelationsfreie epistemische Zustände sind korreliert, jedoch sind die Korrelationen vom klassischen Typus und prinzipiell durch feinere Messungen reduzierbar. Wesentlich für das Verständnis von Quantensystemen ist die Tatsache, dass Quantenzustände im allgemeinen EPR-korreliert sind. EPR-korrelationsfreie Quantenzustände sind eine extreme Ausnahme. Falls ein Quantensystem in einem EPR-korrelationsfreien Anfangszustand präpariert wird, genügt die kleinste Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen, um im Laufe der Zeit EPR-Korrelationen zu erzeugen.

Wir nennen ein Teilsystem A eines Gesamtsystems $A \& B$ *aktualisiert*, wenn es sich in einem ontischen Zustand befindet. Da es in klassischen Systemen keine EPR-Korrelationen gibt, so sind beliebige Teilsysteme von klassischen Systemen immer aktualisiert. Vereint man dagegen zwei Quantensysteme A und B zu einem Quantensystem $A \& B$, so sind im allgemeinen weder A noch B in einem ontischen Zustand. In diesem Fall nennen wir A und B *potentiell mögliche Teilsysteme*. Solange das Gesamtsystem $A \& B$ verschränkt ist, d. h. solange die EPR-Korrelationen zwischen A und B nicht zerstört sind, so lange sind die potentiell möglichen Teilsysteme A und B nicht aktualisiert.

Die Tatsache, dass es in der Quantenmechanik potentiell mögliche, aber nicht aktualisierte Teilsysteme geben soll, hat einige Philosophen in Rage gebracht. Die merkwürdigen, vom klassisch-naturwissenschaftlichen Standpunkt aus absurd scheinenden Aussagen der Quantenmechanik bezüglich der Lokalisierbarkeit und der Trennbarkeit von Quantensystemen wurden aber experimentell überprüft und haben schlüssig ergeben, dass – genau entsprechend den Voraussagen der Quantenmechanik – elementare Objekte selbst bei räumlichen Abständen von makroskopischer Größenordnung sich nicht in jedem Fall voneinander unabhängig verhalten.

Damit sind diese von Einstein, Podolsky und Rosen im Jahre 1935 vorausgesagten quantenmechanischen ganzheitlichen Korrelationen in nichtwechselwirkenden Systemen heute experimentell verifiziert. Einige der interessantesten Experimente dieser Art wurden von der Pariser Forschungsgruppe um Alain Aspect durchgeführt.

Das Experiment von Aspect

In einer für die Naturerkenntnis fundamentalen Arbeit haben im Jahre 1935 Einstein, Podolsky und Rosen auf die Tatsache hingewiesen, dass es in der Quantenmechanik ganzheitliche Korrelationen gibt, die nicht auf irgendwelche Wechselwirkungen zurückgeführt werden können. Will man Widersprüche vermeiden, so darf man sich solche Systeme nicht als aus wirklich existierenden Teilsystemen zusammengesetzt denken, selbst dann nicht, wenn diese – klassisch betrachtet – räumlich weit voneinander getrennt wären. Nach Schrödinger ist dieses Phänomen das Charakteristikum der Quantenmechanik, »welches sie zur völligen Abwendung von der klassischen Denkweise zwingt«. Der Weg zu einer von der Quantentheorie unabhängigen empirischen Überprüfung des ganzheitlichen Charakters der materiellen Welt wurde durch eine Idee von John Bell aus dem Jahre 1964 möglich.³

Ein genial konzipiertes Experiment von Alain Aspect und Mitarbeitern⁴ hat diese ganzheitlichen Quantenkorrelationen in räumlich separierten Systemen über jeden vernünftigen Zweifel experimentell nachgewiesen. Ein ^{40}Ca -Atom wird durch Absorption von Laserlicht in einen Zustand mit dem Gesamtdrehimpuls $J = 0$ angeregt. Dieser Zustand zerfällt in einer Doppelkaskade ($J = 0$) $\rightarrow$ ($J = 1$) $\rightarrow$ ($J = 0$) unter Emission von zwei Photonen der Wellenlängen $\lambda_1 = 422,7\text{ nm}$ und $\lambda_2 = 551,3\text{ nm}$. Die Erhaltungssätze für Impuls und Drehimpuls bringen es mit sich, dass – in der unzulässigen klassischen Sprechweise – die beiden Photonen in entgegengesetzten Richtungen davonfliegen und beide gleichartig zirkulär polarisiert sind (das heisst, entweder sind beide rechts- oder beide links-drehend). Lässt man ein zirkulär polarisiertes Photon durch einen linearen Polarisator gehen, so erhält man unabhängig von der Richtung des Polarisators eine 50-%-Chance für die Transmission und eine 50-%-Chance für die Absorption des Photons. Nun placiert man in beliebigem Abstand von der ^{40}Ca -Quelle für jedes der beiden in entgegengesetzten Richtungen emittierten Photonen einen linearen Polarisator mit einer Transmissionswahrscheinlichkeit von 50%, wobei die Polarisationsrichtung beliebig, aber für beide Polarisatoren gleich sei. Führt man das Experiment aus, so findet man im Widerspruch zum „gesunden Menschenverstand“, aber in voller Übereinstimmung mit den Voraussagen der Quantenmechanik, dass die beiden Photonen für jede Richtung der Polarisatoren immer perfekt korreliert sind. Das heisst folgendes: Wenn ein Photon von dem einen Polarisator durchgelassen wird, dann geht immer auch das andere Photon durch den anderen Polarisator. Wird hingegen ein Photon in einem Polarisator absorbiert, dann wird immer auch das andere Photon in dem anderen Polarisator absorbiert. Das Unerwartete ist dabei, dass dieses Resultat für jede gewählte Einstellung der Richtung der Polarisatoren zutrifft, und dass die Polarisatoren einen Abstand von mehreren Metern haben können. Doch Illusionen sterben nur langsam. Obwohl dieses Experiment die ganzheitliche Struktur der

³ J. S. Bell: On the Einstein Podolsky Rosen paradox, Physics (Long Island City, New York) **1** 195–200 (1964).

⁴ A. Aspect, J. Dalibard, G. Roger: Experimental test of Bell's inequalities using time-varying analyzers, Physical Review Letters **49**, 1804–1807 (1982); A. Aspect, P. Grangier, G. Roger: Experimental realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment. A new violation of Bell's inequalities, Physical Review Letters **49**, 91–94 (1982).

Materie beweist, haben Skeptiker immer noch argumentiert, dass das erste Photon, das bei einem Polarisator ankommt, dem zweiten Photon auf irgendeine geheimnisvolle Weise mitteilt, welche Polarisation es anzunehmen gedenke. Um solche Spekulationen ad absurdum zu führen, montierten Aspect und Mitarbeiter die beiden Polarisatoren je 6 Meter entfernt von der ^{40}Ca -Quelle, so dass ein Photon etwa 20 Nanosekunden Zeit braucht, um von der Quelle zum Polarisator zu kommen. Um irgendwelche Signalübermittlung zu verhindern, schalteten die Experimentatoren die Polarisatoren alle 10 Nanosekunden in eine andere Richtung. Resultat dieser Experimente: So wie es die Quantenmechanik voraussagt. Das heisst, heute muss man die aus klassischer naturwissenschaftlicher Sicht völlig unverständlichen ganzheitlichen quantenmechanischen Korrelationen als gesicherte empirische Tatsache akzeptieren.

Man kann die Sache drehen wie man will, sobald man in der Diskussion dieses Experiments von zwei Teilchen spricht, verwickelt man sich in logische Widersprüche. Das System, das aus klassischer Sicht aus zwei Teilchen zu bestehen scheint, ist in Tat und Wahrheit ein ungeteiltes Ganzes. Das Experiment von Aspect beweist unabhängig von der Annahme der Richtigkeit der Quantenmechanik, dass die materielle Welt nicht immer in räumlich separierbare Elemente der Realität zerlegt werden kann.

Einige Wissenschaftsjournalisten haben über diese erkenntnistheoretisch wichtigen Experimente unter Schlagzeilen wie „Im Mikrokosmos gibt es keine objektive Realität“ berichtet. Natürlich sind derartige Aussagen Unfug, obwohl es durchaus zutrifft, dass der intuitive Realitätsbegriff des Alltagslebens im Mikrokosmos nicht anwendbar ist. Die klassischen Naturwissenschaften benützen wesentlich philosophisches Gedankengut von René Descartes (1596–1650). Danach zerlegt das Subjekt die Welt in einfache Sachverhalte und betrachtet die objektive Welt einfach als Summe dieser elementaren Sachverhalte. Dagegen steht in der Quantenmechanik so etwas wie ein „Ding an sich“ nicht mehr zur Diskussion. Die Cartesische Epoche der Naturbeschreibung ist zu Ende, mit der Quantenmechanik hat eine neue Epoche der Naturphilosophie begonnen. Auch im Mikrokosmos gibt es eine objektive Realität, lediglich der Realitätsbegriff der klassischen Physik ist nicht mehr anwendbar.

Weiterführende Literatur

Zitierte Originalarbeiten:

E. Schrödinger, Discussion of probability relations between separated systems. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **31**, 555–563 (1935).

E. Schrödinger, Probability relations between separated Systems. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **32**, 446–452 (1936).

A. Aspect, Expériences basées sur les inégalités de Bell. *J. Phys.* **42**, C2-63–C2-80 (1981).

Eine vorzügliche zusammenfassende Darstellung von EPR-Experimenten samt einer Diskussion der philosophischen Implikationen findet sich in:

J. F. Clauser, A. Shimony, „Bell’s theorem: experimental tests and implications“. *Rep. Prog. Phys.* **41**, 1881–1927 (1978).

Für Details und weitere Literaturangaben vgl. auch:

H. Primas, Foundations of theoretical chemistry. In: *Quantum Dynamics of Molecules: The New Experimental Challenge of Theorists*. NATO Advanced Study Institutes Series, vol. 57, ed. by R. G. Woolley; Plenum, New York, NY 1980. pp. 39–113.
H. Primas, „Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism“. Springer, Berlin, 1981; 2.ed. 1983.

2.5 Die Shannontropie von Quantenzuständen

Denken wir uns ein Gemisch einer grossen Anzahl N von gleichartigen Quantensystemen, von welchen Np_i in dem durch den Dichteoperator $\hat{D}_i$ charakterisierten Zustand sind, dann repräsentiert $\hat{D} = \sum_i p_i \hat{D}_i$ den Dichteoperator dieses statistischen Ensembles. Die informationstheoretische Mischungsentropie für diesen Mischprozess ist

$$H(p_1, p_2, \dots) = -k \sum_i p_i \ln p_i.$$

Da der Dichteoperator eines gemischten Zustandes keine eindeutige Zerlegung in reine Zustände hat, ist die eben definierte Mischungsentropie nur eine Eigenschaft des betrachteten Mischungsprozesses, nicht aber des resultierenden gemischten Zustandes.

Beispiel

In Abschn. 2.3 haben wir vier Dichteoperatoren $\hat{D}_1, \hat{D}_2, \hat{D}_3, \hat{D}_4$ angegeben, für die gilt $\hat{D} = \frac{1}{2}\hat{D}_1 + \frac{1}{2}\hat{D}_2 = \frac{3}{4}\hat{D}_3 + \frac{1}{4}\hat{D}_4$. Es gilt

$$H(p_1, p_2) = -\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} = \ln 2 = 0,693 \dots,$$

$$H(p_3, p_4) = -\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} - \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} = \ln 4 - \frac{3}{4} \ln 3 = 0,562 \dots,$$

so dass

$$H(p_3, p_4) < H(p_1, p_2).$$

Man beachte, dass $H(p_1, p_2) = \ln 2$ die maximale Entropie ist, welche bei einer Mischung von zwei reinen Komponenten erreichbar ist (Gleichverteilung!).

Die Mischungsentropie ist aber dennoch geeignet, um eine intrinsische Entropie eines Quantenzustandes zu definieren. Dazu eliminieren wir die Abhängigkeit von den Mischungsverfahren, indem wir alle denkbaren Mischverfahren betrachten, welche zu dem gewünschten Zustand führen, und dem Zustand die kleinste mögliche Mischungsentropie zuschreiben. Das heisst, wir akzeptieren folgende Definition (dabei ist k eine passende positive Zahl, z. B. die Boltzmannkonstante):

Definition – Shannontropie eines Quantenzustands

Die Entropie $H(\hat{D})$ eines Quantenzustandes mit dem Dichteoperator $\hat{D}$ ist definiert als

$$H(\hat{D}) := \inf \left\{ -k \sum_i p_i \ln p_i \mid \hat{D} = \sum_i p_i \hat{D}_i, \hat{D}_i = \hat{D}_i^2, \right. \\ \left. 0 \leq p_i \leq 1, \sum_i p_i = 1 \right\}$$

wobei das Infimum über alle möglichen Zerlegungen von $\hat{D}$ in reine Zustände zu erstrecken ist.

Da reine Zustände nicht zerlegbar sind, folgt sofort, dass die Entropie reiner Zustände verschwindet. Andererseits ist bei einer echten Mischung die Mischungsentropie nie Null. Somit folgt:

Satz – Shannonentropie reiner Zustände

Ein Zustand mit dem Dichteoperator $\hat{D}$ ist dann und nur dann rein, wenn seine Entropie $H(\hat{D})$ verschwindet,

$$H(\hat{D}) = 0.$$

Unsere Definition der Entropie eines Quantenzustandes ist begrifflich in bester Ordnung, aber rechnerisch unbequem: Wir können nicht alle denkbaren Zerlegungen eines vorgegebenen Dichteoperators in Mischungen durchprobieren! Folgender Satz erledigt dieses Problem:

Satz – Expliziter Ausdruck für die Shannonentropie

Die Entropie $H(\hat{D})$ eines Quantenzustandes mit dem Dichteoperator $\hat{D}$ ist gegeben durch

$$H(\hat{D}) = -k \operatorname{Sp}(\hat{D} \ln \hat{D}).$$

Falls die Spur nicht existiert, setzt man $H(\hat{D}) = +\infty$.

Beweis

Es sei $\hat{D}$ ein Dichteoperator mit der beliebigen Zerlegung

$$\hat{D} = \sum_i p_i \hat{D}_i, \quad 0 \leq p_i \leq 1, \quad \sum_i p_i = 1$$

in Dichteoperatoren $\hat{D}_i$. Dann gilt folgende Ungleichung

$$-\operatorname{Sp}(\hat{D} \ln \hat{D}) \leq -\sum_i p_i \log p_i + \sum_i p_i \operatorname{Sp}(\hat{D}_i \ln \hat{D}_i).$$

welche wir hier aber nicht beweisen (Für einen Beweis vgl. z. B. A. Wehrl, Rev. Mod. Phys. **50**, 221–260 (1978), Eq. (2.3). Mit der Spektralzerlegung

$$\hat{D} = \sum_i d_i \hat{P}_i, \quad 0 \leq d_i \leq 1, \quad \sum_i d_i = 1$$

$$\hat{P}_i \hat{P}_j = \delta_{ij} \hat{P}_i, \quad \operatorname{Sp}(\hat{P}_i) = 1$$

erhalten wir $\hat{D} \ln \hat{D} = \sum_i \hat{P}_i d_i \ln d_i$ und damit $\text{Sp}(\hat{D} \ln \hat{D}) = \sum_i d_i \ln d_i$. Somit gilt

$$-\sum_i d_i \ln d_i \leq -\sum_i p_i \ln p_i + \sum_i p_i \text{Sp}(\hat{D}_i \ln \hat{D}_i) \leq -\sum_i p_i \ln p_i.$$

Damit folgt, dass das Infimum von $-\sum_i p_i \ln p_i$ genau für die Spektralzerlegung (d. h. für $p_i = d_i$ und $\hat{D}_i = \hat{P}_i$) angenommen wird.

Wichtige Eigenschaften der Entropie von Quantenzuständen

- (i) Sind $d_1, d_2, \dots$ die Eigenwerte des Dichteoperators $\hat{D}_1$, so ist die Shannontropie von $\hat{D}$ gegeben durch

$$H(\hat{D}) = -k \text{Sp}(\hat{D} \ln \hat{D}) = -k \sum_n d_n \ln d_n.$$

- (ii) Es gilt

$$0 \leq H(\hat{D}) \leq k \ln N,$$

wobei N die Dimension des zugrundeliegenden Hilbertraumes $\mathcal{H}$ ist,

$$N = \dim(\mathcal{H}) = 2, 3, \dots, \infty.$$

- (iii) *Reine Zustände haben die Entropie Null.*

- (iv) *Maximal chaotische Zustände*

Falls $\dim(\mathcal{H}) := N < \infty$, dann ist die Entropie maximal für den chaotischen Zustand mit dem Dichteoperator $\hat{D} = \frac{1}{N} \hat{1}$, und ist gleich $H_{\max} = k \ln(N)$. Für einen unendlich-dimensionalen Hilbertraum existiert kein maximal chaotischer Zustand.

- (v) *Die Entropie ist eine unitäre Invariante*

Es sei $\hat{U}$ ein beliebiger unitärer Operator und $\hat{D}_u = \hat{U} \hat{D} \hat{U}^*$ der mit $\hat{U}$ transformierte Dichteoperator $\hat{D}$. Dann gilt $H(\hat{D}) = H(\hat{D}_u)$.

- (vi) *Mischungssatz: Die Entropie ist strikte konkav*

Es seien $\hat{D}_1, \hat{D}_2, \dots$ beliebige Dichteoperatoren und p_1, p_2 beliebige Zahlen mit $0 \leq p_i \leq 1$ und $\sum_i p_i = 1$. Dann ist die Entropie des Gemisches nie kleiner als die gewogene Summe der Einzelentropien:

$$H\left(\sum_i p_i \hat{D}_i\right) \geq \sum_i p_i H(\hat{D}_i).$$

Dabei gilt das Gleichheitszeichen dann und nur dann, wenn $\hat{D}_i = \hat{D}_j$ für alle i und j mit $p_i \neq 0, p_j \neq 0$.

(vii) *Kleinsche Ungleichung* (O. Klein, Z. Phys. **72**, 767, 1931)

Es seien $\hat{D}_1$ und $\hat{D}_2$ zwei beliebige Dichteoperatoren über demselben Hilbertraum. Dann gilt

$$H(\hat{D}_1) \leq -k \operatorname{Sp}(\hat{D}_1 \ln \hat{D}_2)$$

wobei das Gleichheitszeichen dann und nur dann gilt, wenn $\hat{D}_1 = \hat{D}_2$.

Die Beweise der Aussagen (i) bis (v) sind ganz leicht und seien dem Leser als Übungsaufgaben überlassen.

Beweis des Mischungssatzes

Der Beweis beruht auf der elementaren Tatsache, dass die Funktion $x \mapsto f(x) := -x \ln x$ für $0 < x < \infty$ konkav ist, d. h. dass gilt

$$f(px + (1-p)y) \geq pf(x) + (1-p)f(y), \quad 0 \leq p \leq 1.$$

Denn $f'(x) = -\ln(x) - 1$, $f''(x) = -1/x < 0$ für $x \in \mathbb{R}^+$.

Es sei nun $\{\varphi_n\}$ eine orthonormale Basis für den Hilbertraum $\mathcal{H}$, welche den Dichteoperator

$$\hat{D} = p\hat{D}_1 + (1-p)\hat{D}_2, \quad 0 \leq p \leq 1,$$

diagonalisiert. Somit gilt für jede Funktion f

$$\operatorname{Sp}\{f(\hat{D})\} = \sum_n f\{\langle \varphi_n | \hat{D} \varphi_n \rangle\}.$$

Mit der konkaven Funktion $x \mapsto f(x) := -x \ln x$ und der Beziehung

$$\langle \varphi_n | \hat{D} \varphi_n \rangle = p\langle \varphi_n | \hat{D}_1 \varphi_n \rangle + (1-p)\langle \varphi_n | \hat{D}_2 \varphi_n \rangle$$

folgt

$$f\{\langle \varphi_n | \hat{D} \varphi_n \rangle\} \geq pf\{\langle \varphi_n | \hat{D}_1 \varphi_n \rangle\} + (1-p)f\{\langle \varphi_n | \hat{D}_2 \varphi_n \rangle\}.$$

Da f konkav ist, gilt weiter für jeden Dichteoperator $\hat{D} = \sum_n d_n \hat{P}_n$

$$\begin{aligned} f\{\langle \varphi | \hat{D} \varphi \rangle\} &= f\left\{\left\langle \varphi \left| \sum_n d_n \hat{P}_n \varphi \right. \right\rangle\right\} = f\left\{\sum_n d_n \langle \varphi | \hat{P}_n \varphi \rangle\right\} \\ &\geq \sum_n f(d_n) \langle \varphi | \hat{P}_n \varphi \rangle \\ &= \langle \varphi | f(\hat{D}) \varphi \rangle, \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} \operatorname{Sp}\{f(\hat{D})\} &\geq \sum_n \{p\langle \varphi_n | f(\hat{D}_1) \varphi_n \rangle + (1-p)\langle \varphi_n | f(\hat{D}_2) \varphi_n \rangle\} \\ &= p \operatorname{Sp}\{f(\hat{D}_1)\} + (1-p) \operatorname{Sp}\{f(\hat{D}_2)\}. \end{aligned}$$

Das heisst

$$H\{p\hat{D}_1 + (1-p)\hat{D}_2\} \geq pH(\hat{D}_1) + (1-p)H(\hat{D}_2)$$

Q. E. D.

Beweis der Kleinschen Ungleichung

Aus der Taylorentwicklung der Exponentialfunktion folgt sofort

$$e^x \geq 1 + x \quad \text{für alle } x \in \mathbb{R},$$

wobei das Gleichheitszeichen dann und nur dann gilt, wenn $x = 0$. Mit $x = b - a$ folgt,

$$e^b \geq e^a + (b - a)e^a \quad \text{für alle } a, b \in \mathbb{R},$$

wobei das Gleichheitszeichen genau für $a = b$ gilt. Mit $a = \ln \alpha$ und $b = \ln \beta$ folgt

$$\beta \geq \alpha + \alpha \ln \beta - \alpha \ln \alpha, \quad \alpha > 0, \quad \beta > 0.$$

Somit gilt

$$f(\alpha, \beta) := \alpha \ln \alpha - \alpha \ln \beta - \alpha + \beta \geq 0 \quad \text{für alle } \alpha, \beta > 0,$$

wobei das Gleichheitszeichen genau für $\alpha = \beta$ gilt.

Es seien nun $\hat{A}$ und $\hat{B}$ zwei positive Operatoren der Spurklasse mit den Spektralzerlegungen

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_n \alpha_n \hat{A}_n, & \hat{B} &= \sum_m \beta_m \hat{B}_m, \\ \hat{A}_n \hat{A}_m &= \delta_{nm} \hat{A}_n, & \hat{B}_m \hat{B}_n &= \delta_{nm} \hat{B}_m \\ \text{Sp}\{\hat{A}_n\} &= 1, & \text{Sp}\{\hat{B}_m\} &= 1. \end{aligned}$$

Wir definieren einen Operator $f(\hat{A}, \hat{B})$ durch

$$f(\hat{A}, \hat{B}) := \sum_n \sum_m f(\alpha_n, \beta_m) \hat{A}_n \hat{B}_m.$$

Es gilt

$$\text{Sp}\{f(\hat{A}, \hat{B})\} = \sum_n \sum_m f(\alpha_n, \beta_m) \text{Sp}(\hat{A}_n \hat{B}_m) \geq 0,$$

da $\text{Sp}(\hat{A}_n \hat{B}_m) \geq 0$ und $f(\alpha_n, \beta_m) \geq 0$.

Beachten wir, dass

$$\begin{aligned} \sum_n \hat{A}_n &= 1, & \sum_n \alpha_n \hat{A}_n &= \hat{A}, & \sum_n (\alpha_n \ln \alpha_n) \hat{A}_n &= \hat{A} \ln \hat{A}, \\ \sum_n \hat{B}_n &= 1, & \sum_n \beta_n \hat{B}_n &= \hat{B}, & \sum_n (\ln \beta_n) \hat{B}_n &= \ln \hat{B}, \end{aligned}$$

so können wir den Operator $f(\hat{A}, \hat{B})$ explizit berechnen:

$$\begin{aligned} f(\hat{A}, \hat{B}) &= \sum_n \sum_m \{\alpha_n \ln \alpha_n - \alpha_n \ln \beta_m - \alpha_n + \beta_m\} \hat{A}_n \hat{B}_m \\ &= \sum_n (\alpha_n \ln \alpha_n - \alpha_n) \hat{A}_n \cdot \sum_m \hat{B}_m - \sum_n \alpha_n \hat{A}_n \cdot \sum_m (\ln \beta_m) \hat{B}_m + \sum_n \hat{A}_n \cdot \sum_m \beta_m \hat{B}_m \\ &= \hat{A} \ln \hat{A} - \hat{A} \ln \hat{B} - \hat{A} + \hat{B}. \end{aligned}$$

Also haben wir folgende Ungleichung bewiesen

$$\mathrm{Sp}\{\hat{A} \ln \hat{A} - \hat{A} \ln \hat{B} - \hat{A} + \hat{B}\} \geq 0.$$

Wählen wir für $\hat{A}$ und $\hat{B}$ Dichteoperatoren $\hat{D}_1$ und $\hat{D}_2$, so gilt $\mathrm{Sp}(\hat{D}_1) = \mathrm{Sp}(\hat{D}_2) = 1$, also

$$-\mathrm{Sp}\{\hat{D}_1 \ln \hat{D}_2\} \geq -\mathrm{Sp}\{\hat{D}_1 \ln \hat{D}_1\}$$

wobei das Gleichheitszeichen dann und nur dann gilt, wenn $\hat{D}_1 = \hat{D}_2$.

Diese auf Oskar Klein (Z. Phys. **72**, 767, 1931) zurückgehende Ungleichung besagt, dass die Entropie $H(\hat{D}_1)$ nie grösser ist als der Ausdruck $-k \mathrm{Sp}\{\hat{D}_1 \ln \hat{D}_2\}$, wobei $\hat{D}_2$ ein völlig beliebiger Dichteoperator ist.

2.6 Der Dichteoperator des kanonischen Ensembles

Um die Diskussion mathematischer Existenzfragen zu vermeiden, betrachten wir zunächst nur Quantensysteme mit einem *endlich*-dimensionalen Hilbertraum (z. B. Spinsysteme).

Der Erwartungswert U der Energie eines Quantensystems in einem durch den Dichteoperator $\hat{D}$ charakterisierten Zustand ist gegeben durch

$$U = \mathrm{Sp}(\hat{D}\hat{H}),$$

wobei $\hat{H}$ der Hamiltonoperator des Systems ist. Die Shannonentropie H eines solchen Systems ist gegeben durch

$$H = -k \mathrm{Sp}(\hat{D} \ln \hat{D}), \quad k > 0.$$

Gemäss den Prinzipien der Informationsthermostatik (vgl. Abschn. 1.10) ist das kanonische Ensemble charakterisiert durch einen Zustand maximaler Shannonentropie bei vorgegebenem Wert U des Erwartungswertes der Energie. Damit ergibt sich folgende Charakterisierung des kanonischen Ensembles in der Quantenmechanik:

Definition – Quantenmechanisches kanonisches Ensemble

Ein Dichteoperator $\hat{D}$ eines Quantensystems mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}$ heisst *kanonisch*, falls

- (i) der Erwartungswert $\mathrm{Sp}(\hat{D}\hat{H})$ der Energie gleich einer vorgegebenen Grösse U ist,
- (ii) die Shannonentropie $-k \mathrm{Sp}(\hat{D} \ln \hat{D})$ unter der Nebenbedingung $U = \mathrm{Sp}(\hat{D}\hat{H})$ maximal ist ($k > 0$).

In Analogie zu den Resultaten in Abschn. 1.10 mag man vermuten, dass die Lösung dieses Extremalproblems durch den folgenden Dichteoperator $\hat{D}_\beta$ gegeben ist

$$\hat{D}_\beta := Z_\beta^{-1} e^{-\beta \hat{H}}, \quad Z_\beta := \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}}) = \sum_i e^{-\beta E_i},$$

wobei sich die Summe in der Zustandssumme Z_β über alle Eigenwerte E_i des Hamiltonoperators $\hat{H}$ erstreckt, und β der Lagrangeparameter der Nebenbedingung $U = \text{Sp}(\hat{D}\hat{H})$ ist. Diese Vermutung ist richtig, aber direkt nicht ganz einfach zu beweisen, da wir von vorneherein nicht wissen, ob die beiden Operatoren $\hat{D}$ und $\hat{H}$ miteinander vertauschen. Ein strenger Beweis gelingt aber leicht mit Hilfe der Kleinschen Ungleichung.

Für zwei beliebige Dichteoperatoren $\hat{D}_1$ und $\hat{D}_2$ lautet die Kleinsche Ungleichung

$$-\text{Sp}(\hat{D}_1 \ln \hat{D}_1) \leq -\text{Sp}(\hat{D}_1 \ln \hat{D}_2).$$

Wir wählen $\hat{D}_1 = \hat{D}$ und $\hat{D}_2 = \hat{D}_\beta$, so dass mit $\ln \hat{D}_\beta = -\beta \hat{H} - \ln Z_\beta$ folgt:

$$H(\hat{D}) := -k \text{Sp}(\hat{D} \ln \hat{D}) \leq k\beta \text{Sp}(\hat{D}\hat{H}) + k \ln Z_\beta.$$

Die Zustandssumme Z_β können wir eliminieren durch die Einführung der Shannon-entropie von $\hat{D}_\beta$, welche wir mit S bezeichnen:

$$S := H(\hat{D}_\beta) = -k \text{Sp}(\hat{D}_\beta \ln \hat{D}_\beta) = k\beta \text{Sp}(\hat{D}_\beta \hat{H}) + k \ln Z_\beta.$$

Damit erhalten wir

$$H(\hat{D}) \leq k\beta \text{Sp}(\hat{D}\hat{H}) - k\beta \text{Sp}(\hat{D}_\beta \hat{H}) + S.$$

Falls die beiden Dichteoperatoren $\hat{D}$ und $\hat{D}_\beta$ denselben Energiemittelwert U liefern,

$$U = \text{Sp}(\hat{D}\hat{H}) = \text{Sp}(\hat{D}_\beta \hat{H}),$$

so gilt

$$S \geq H(\hat{D}).$$

Das heisst, unter allen Dichteoperatoren $\hat{D}$ mit dem Energieerwartungswert U hat der Dichteoperator $\hat{D}_\beta$ die grösste Shannonentropie. Q. E. D.

Resultat – Kanonischer Dichteoperator

Der kanonische Dichteoperator $\hat{D}_\beta$ eines Quantensystems mit Hamiltonoperator $\hat{H}$ und rein diskretem Spektrum $(E_1, E_2, \dots)$ ist gegeben durch

$$\hat{D}_\beta = Z_\beta^{-1} e^{-\beta \hat{H}}$$

Die zugehörige Zustandssumme ist

$$Z_\beta := \text{Sp}\{e^{-\beta \hat{H}}\} = \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

Die Shannonentropie $H(\hat{D}_\beta)$ des kanonischen Dichteoperators heisst die kanonische Entropie S

$$S := H(\hat{D}_\beta) = -k \text{Sp}(\hat{D}_\beta \ln \hat{D}_\beta) = k\beta U + k \ln Z_\beta.$$

Dabei ist U die innere Energie und $-\beta^{-1} \ln Z_\beta$ die Helmholtzsche freie Energie F ,

$$\begin{aligned} U &= \text{Sp}(\hat{D}_\beta \hat{H}), \\ F &= -\beta^{-1} \ln Z_\beta. \end{aligned}$$

Es gilt also die aus der Thermostatik bekannte Relation

$$F = U - TS,$$

wobei die absolute Temperatur $T = (k\beta)^{-1}$ durch den Lagrangeparameter β gegeben ist, $\beta \in \mathbb{R}$ und mithin

$$\begin{aligned} \beta F &= -\ln Z \\ Z &= \exp(-\beta F) \\ \hat{D} &= \exp\{-\beta(\hat{H} - F)\} \end{aligned}$$

Bemerkenswerterweise kann man allein aus der Kenntnis der Zustandssumme in Funktion der Temperatur alle thermodynamischen Funktionen berechnen. Es gilt:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} Z = \text{Sp} \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \hat{H}} \right\} = -\text{Sp} \left\{ \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \right\} = -Z \text{Sp} \{ \hat{H} \hat{D} \} = -ZU,$$

so dass

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Weiter gilt

$$S = k\beta(U - F) = -k\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + k \ln Z = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial T} + k \ln Z = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z).$$

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}, \quad S = k \frac{\partial (T \ln Z)}{\partial T}, \quad F = -kT \ln Z$$

Die Zustandssumme $\text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}})$ kann man in der Eigenbasis von $\hat{H}$

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

berechnen:

$$Z = \sum_n \langle \psi_n | e^{-\beta \hat{H}} | \psi_n \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

Somit genügt zur Berechnung sämtlicher thermodynamischer Funktionen die Kenntnis der Energieeigenwerte.

Falls der Hilbertraum endlich-dimensional ist, existiert $\text{Sp}\{\exp(-\beta \hat{H})\}$ für alle reellen Zahlen β , so dass kein Grund für eine Einschränkung der Temperatur T auf positive Zahlen besteht. In der Tat spielen *negative Temperaturen* für die Diskussion gewisser Experimente an Spinsystemen eine wichtige Rolle. Sobald jedoch die Lage- und Impulseigenschaften von Elektronen oder Atomkernen relevant werden, ist der Hilbertraum unendlich dimensional, und die Frage, ob die Spur von $\exp(-\beta \hat{H})$ überhaupt existiert, muss sorgfältig geprüft werden. Für alle uns interessierenden Systeme mit unendlich-dimensionalen Hilberträumen ist der Hamiltonoperator $\hat{H}$ nach unten beschränkt, aber nach oben unbeschränkt. In diesen Fällen existiert $\text{Sp}\{\exp(-\beta \hat{H})\}$ für negatives β nicht, so dass negative Temperaturen nicht auftreten können.

Resultat – Positive und negative Temperaturen

Für Quantensysteme mit einem *endlich-dimensionalen* Hilbertraum existiert der kanonische Dichteoperator sowohl für positive als auch für negative Temperaturen.

Für Quantensysteme mit einem *unendlich-dimensionalen* Hilbertraum existiert der kanonische Dichteoperator für negative Temperaturen nie.

Systeme mit negativer Temperatur können nicht im thermischen Gleichgewicht mit Quantensystemen mit nach oben unbeschränkten Hamiltonoperatoren existieren.

Anhang: Ein Variationsprinzip für die freie Energie

Im Beweis des Satzes über die Darstellung des kanonischen Dichteoperators hatten wir aus der Kleinschen Ungleichung die Ungleichung

$$-\text{Sp}(\hat{D} \ln \hat{D}) \leq \beta \text{Sp}(\hat{D} \hat{H}) + \ln Z_\beta$$

hergeleitet, wobei $\hat{D}$ ein beliebiger Dichteoperator war. Mit $\beta F = -\ln Z_\beta$ können wir dafür auch schreiben

$$F \leq \text{Sp}(\hat{D} \hat{H}) + \frac{1}{\beta} \text{Sp}(\hat{D} \ln \hat{D})$$

Diese Ungleichung für die freie Energie gilt für beliebige Versuchsdichteoperatoren $\hat{D}$, wobei das Gleichheitszeichen genau für $\hat{D} = \hat{D}_\beta$ angenommen wird.

Um mit dieser Ungleichung praktisch etwas anfangen zu können, müssen wir einen Dichteoperator suchen, für den wir $\ln \hat{D}$ berechnen können. N.N. Bogoljubov hat vorgeschlagen, als Versuchsdichteoperator ein anderes kanonisches Ensemble mit dem Dichteoperator $\hat{D}_0 := Z_0^{-1} \exp(-\beta \hat{H}_0)$ zu wählen, wobei $\hat{H}_0$ ein beliebiger selbstadjungierter Operator ist, und

$$Z_0 := \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0}), \quad F_0 := -\beta^{-1} \ln Z_0.$$

Mit $\hat{D} = \hat{D}_0$ und $\ln \hat{D}_0 = -\beta \hat{H}_0 + \beta F_0$ folgt damit die Bogoljubovsche Ungleichung

$$F \leq \langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle_0 + F_0$$

wobei $\langle \cdot \rangle_0$ der Erwartungswert bezüglich des Dichteoperators $\hat{D}_0$ ist:

$$\langle \hat{A} \rangle_0 = \text{Sp}(\hat{D}_0 \hat{A}) = Z_0^{-1} \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{A}).$$

Aufgabe: Das Variationsprinzip für die Energie des Grundzustandes

Wir nehmen an, dass der Eigenwert E_1 des Grundzustandes von $\hat{H}$ nicht entartet ist. Man zeige, dass für $T \rightarrow +0$ sich die Bogoljubovsche Ungleichung auf das Variationsprinzip der Quantenmechanik

$$E_1 \leq \langle \phi | \hat{H} \phi \rangle$$

reduziert, wobei ϕ die normierte Eigenfunktion des Grundzustandes von $\hat{H}_0$ ist.

Aufgabe: Die Peierlssche Ungleichung

Man beweise die Peierlssche Ungleichung (R. E. Peierls, Phys. Rev. **54**, 918, 1938):

$$F \leq -\frac{1}{\beta} \ln \sum_n e^{-\beta \epsilon_n}$$

wobei ϵ_n das n -te Diagonalelement von $\hat{H}$ bezüglich eines beliebigen vollständigen oder unvollständigen Orthonormalsystems $\{\varphi_n\}$, $\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$ ist, d. h. $\epsilon_n = \langle \varphi_n | \hat{H} \varphi_n \rangle$.

2.7 Erstes Beispiel: Das kanonische Ensemble für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System

Wir betrachten ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System in einem zeitlich konstanten externen Magnetfeld $\mathbf{B}$. Damit ist der Hamiltonoperator $\hat{H}$ des Systems gegeben durch

$$\hat{H} = -\gamma \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}},$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis und $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3)$ der Spinoperator ist. Wir legen die Richtung des Magnetfeldes in die z -Richtung, $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, so dass

$$\hat{H} = -\gamma B \hat{S}_3.$$

Der Operator $\hat{S}_3$ kann als diagonale (2×2) -Matrix dargestellt werden

$$\hat{S}_3 = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

so dass

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \varepsilon \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & +1 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \varepsilon := \hbar \gamma B.$$

Somit hat das Eigenwertproblem $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$ die Lösungen

$$\psi_1 = \alpha := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad E_1 = -\frac{1}{2} \varepsilon.$$

$$\psi_2 = \beta := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad E_2 = +\frac{1}{2} \varepsilon.$$

Äquivalent dazu ist die Spektralzerlegung von $\hat{H}$:

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^2 E_n P_n \quad \text{mit} \quad \hat{P}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Im folgenden werden wir bei allen Auswertungen annehmen $\varepsilon > 0$. (Im Falle $\varepsilon < 0$ ersetze man β durch $-\beta$.)

Die kanonische *Zustandssumme* Z ist gegeben durch

$$Z = \text{Sp}\{e^{-\beta\hat{H}}\} = \sum_{n=1}^2 e^{-\beta E_n} = e^{\beta\varepsilon/2} + e^{-\beta\varepsilon/2}.$$

Pro memoria

$$\cosh(x) := \frac{1}{2}\{e^x + e^{-x}\}$$

$$\sinh(x) := \frac{1}{2}\{e^x - e^{-x}\}$$

$$\tanh(x) := \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1}$$

und damit folgt

$$Z = 2 \cosh(\beta\varepsilon/2)$$

Der *kanonische Dichteoperator* $\hat{D} := Z^{-1} \exp(-\beta\hat{H})$ ergibt sich zu

$$\hat{D} = \frac{1}{2 \cosh(\beta\varepsilon/2)} = \begin{pmatrix} e^{\beta\varepsilon/2} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\varepsilon/2} \end{pmatrix}.$$

Die Spektralzerlegung $\hat{D} = \sum_{n=1}^2 p_n \hat{P}_n$ ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeiten p_1, p_2

$$p_1 = \frac{e^{\beta\varepsilon/2}}{2 \cosh(\beta\varepsilon/2)} = \frac{1}{1 + \exp(-\beta\varepsilon)},$$

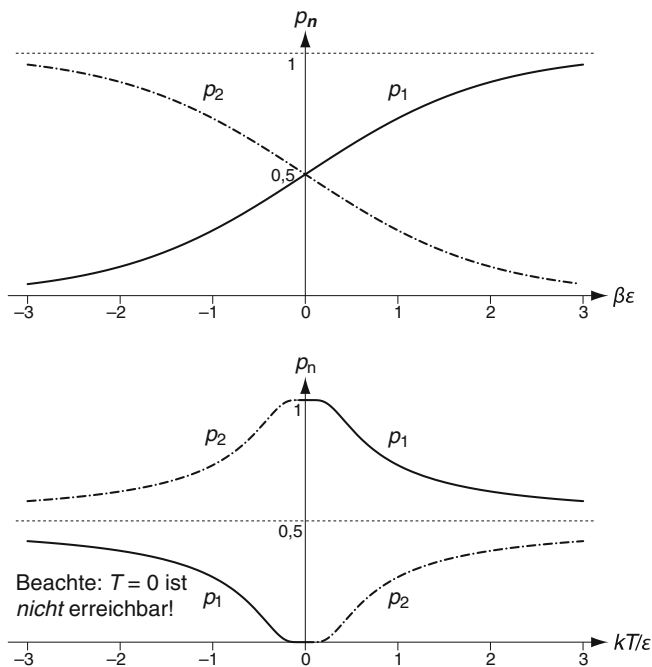
$$p_2 = \frac{e^{-\beta\varepsilon/2}}{2 \cosh(\beta\varepsilon/2)} = \frac{1}{1 + \exp(+\beta\varepsilon)},$$

Offensichtlich gilt

$$\begin{aligned} \lim_{\beta \rightarrow +\infty} p_1 &= 1, & \lim_{\beta \rightarrow +\infty} p_2 &= 0 \\ \lim_{\beta \rightarrow -\infty} p_1 &= 0, & \lim_{\beta \rightarrow -\infty} p_2 &= 1 \\ \lim_{\beta \rightarrow \pm 0} p_1 &= \frac{1}{2}, & \lim_{\beta \rightarrow \pm 0} p_2 &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

so dass ($\beta = 1/kT$):

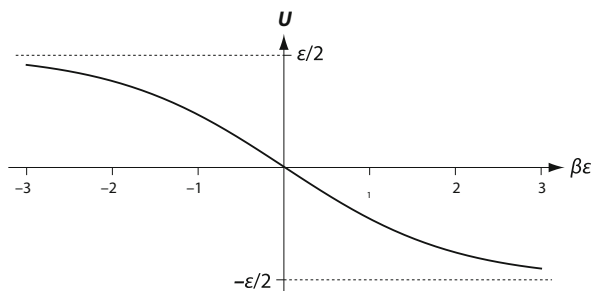
$\lim_{T \rightarrow +0} \hat{D} = \hat{P}_1 = \alpha\rangle\langle\alpha $	Grundzustand
$\lim_{T \rightarrow -0} \hat{D} = \hat{P}_2 = \beta\rangle\langle\beta $	Maximalzustand („ceiling state“)
$\lim_{T = \pm\infty} \hat{D} = \frac{1}{2}\hat{1}$	chaotischer Zustand

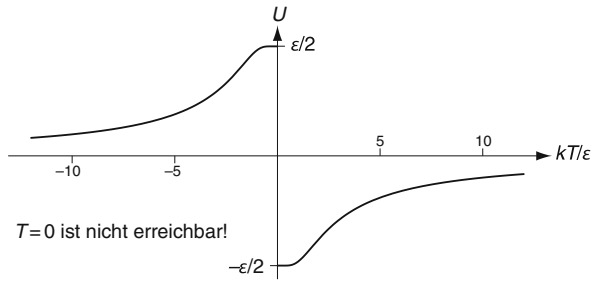


Die *innere Energie* U ist gegeben durch $U = \text{Sp}(\hat{D}\hat{H})$ oder

$$U = \sum_{n=1}^2 E_n p_n = -\frac{1}{2}\epsilon(p_1 - p_2) = -\frac{1}{2}\epsilon \frac{e^{\beta\epsilon/2} - e^{-\beta\epsilon/2}}{2 \cosh(\beta\epsilon/2)} = -\frac{1}{2}\epsilon \tanh(\beta\epsilon/2)$$

$$U = -\frac{\epsilon}{2} \tanh(\beta\epsilon/2).$$





Die Entropie S ist gegeben durch

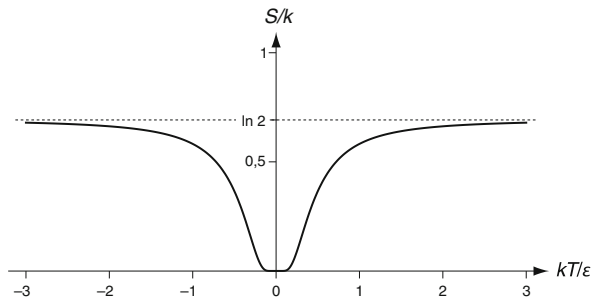
$$\begin{aligned}
 S &:= -k \operatorname{Sp}\{\hat{D} \ln \hat{D}\} = -k \sum_{n=1}^2 p_n \ln p_n \\
 &= -k \left\{ p_1 \ln \frac{e^{\beta\epsilon/2}}{2 \cosh(\beta\epsilon/2)} + p_2 \ln \frac{e^{-\beta\epsilon/2}}{2 \cosh(\beta\epsilon/2)} \right\} \\
 &= k(p_1 + p_2) \ln\{2 \cosh(\beta\epsilon/2)\} - k \frac{\beta\epsilon}{2} (p_1 - p_2).
 \end{aligned}$$

Mit $p_1 + p_2 = 1$ und $2 \cosh(\beta\epsilon/2) = e^{\beta\epsilon/2} + e^{-\beta\epsilon/2} = e^{\beta\epsilon/2}(1 + e^{-\beta\epsilon})$ folgt:

$$\begin{aligned}
 S &= k \ln\{1 + e^{-\beta\epsilon}\} + k(p_1 + p_2) \frac{\beta\epsilon}{2} - k(p_1 - p_2) \frac{\beta\epsilon}{2} \\
 &= k \ln\{1 + e^{-\beta\epsilon}\} + k\beta\epsilon \frac{1}{1 + e^{+\beta\epsilon}}
 \end{aligned}$$

$$S/k = \ln(1 + e^{-\beta\epsilon}) + \frac{\beta\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}} = \ln(1 + e^{+\beta\epsilon}) + \frac{-\beta\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}}$$

Man beachte, dass die Entropie nur vom Absolutbetrag, nicht aber vom Vorzeichen der Temperatur abhängt!



Es ist von Interesse, die *Entropie als Funktion der inneren Energie* zu betrachten. Dazu benützen wir die Beziehung

$$S/k = -p_1 \ln p_1 - p_2 \ln p_2,$$

und drücken p_1, p_2 durch die innere Energie U aus

$$U = p_1 E_1 + p_2 E_2 = -\frac{\varepsilon}{2} p_1 + \frac{\varepsilon}{2} p_2.$$

Mit $p_1 + p_2 = 1$ folgt

$$U = \frac{\varepsilon}{2}(2p_2 - 1),$$

so dass

$$p_2 = \frac{1}{2} + U/\varepsilon, \quad p_1 = \frac{1}{2} - U/\varepsilon.$$

Damit folgt

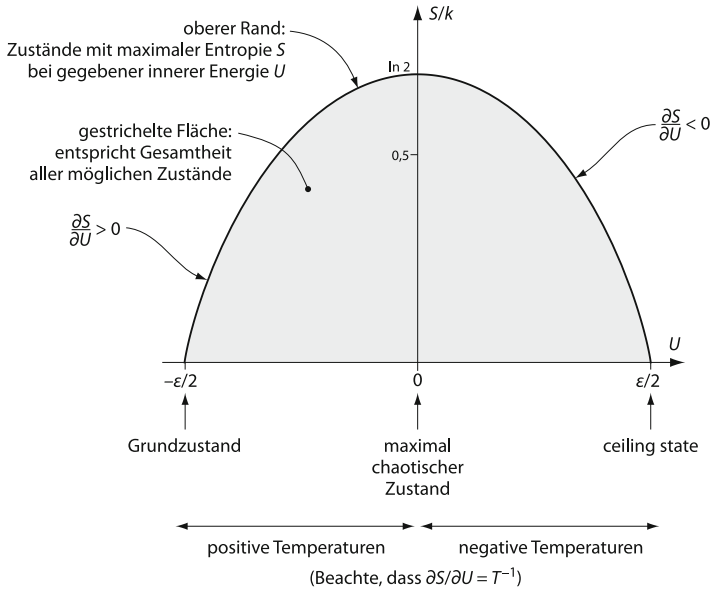
$$S/k = -\left(\frac{1}{2} - \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln\left(\frac{1}{2} - \frac{U}{\varepsilon}\right) - \left(\frac{1}{2} + \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{U}{\varepsilon}\right),$$

mit $-\frac{\varepsilon}{2} \leq U \leq \frac{\varepsilon}{2}$.

Die *freie Energie* $F = -\beta^{-1} \ln Z$ ist in unserem Beispiel gegeben durch

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln\{2 \cosh(\beta\varepsilon/2)\}.$$

Für $\beta\varepsilon/2 \gg 0$ gilt $2 \cosh(\beta\varepsilon/2) \approx e^{\beta\varepsilon/2}$, $F \approx -\varepsilon/2$
 Für $\beta\varepsilon/2 \ll 0$ gilt $2 \cosh(\beta\varepsilon/2) \approx e^{-\beta\varepsilon/2}$, $F \approx +\varepsilon/2$
 Für $\beta = 0$ gilt $2 \cosh(\beta\varepsilon/2) = 2$, $F \approx -\beta^{-1} \ln 2$.



Für die Grenzfälle $T \rightarrow +0$, $T \rightarrow \pm\infty$, $T \rightarrow -0$ ergibt sich

T	U	F	S	Zustand
$+0$	$-\varepsilon/2$	$-\varepsilon/2$	0	Grundzustand
$\pm\infty$	0	$-kT \ln(2)$	$k \ln 2$	max. chaotischer Zustand
-0	$+\varepsilon/2$	$+\varepsilon/2$	0	ceiling state

Natürlich gilt immer $F = U - TS$.

Die *spezifische Wärme* $C := \partial U / \partial T$ hängt direkt mit den Energiefluktuationen σ_E zusammen (vgl. Abschn. 1.10)

$$\sigma_E^2 := \sum_n p_n (E_n - U)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C.$$

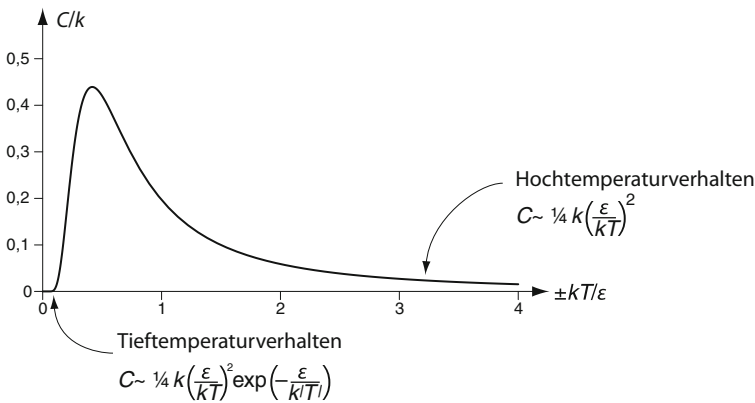
Mit $U = -\frac{\varepsilon}{2} \tanh(\beta\varepsilon/2)$ und $d \tanh(x)/dx = \{\cosh(x)\}^{-2}$ findet man:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{1}{2kT^2} \frac{(\varepsilon/2)^2}{\cosh^2(\beta\varepsilon/2)}.$$

$$C = \frac{1}{kT^2} \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\varepsilon/2kT)}$$

$$\sigma_E^2 = \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\varepsilon/2kT)}$$

Man beachte, dass C und σ_E nicht vom Vorzeichen der Temperatur abhängen: *die spezifische Wärme ist für alle Temperaturen nicht negativ.*



Für die Energiefluktuationen gilt:

$$\lim_{T \rightarrow \pm 0} \sigma_E = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow \pm \infty} \sigma_E = \varepsilon/2$$

Man beachte, dass $\lim_{T \rightarrow \pm 0} = \varepsilon/2$ und $\lim_{T \rightarrow \pm \infty} = 0$ gilt.

2.8 Zweites Beispiel: Das kanonische Ensemble für einen harmonischen Oszillator

Wir betrachten einen eindimensionalen harmonischen Oszillator mit dem Konfigurationsraum $\mathbb{R}$. Für die quantenmechanische Beschreibung wählen wir die Schrödingerdarstellung. Das heisst, wir arbeiten im Hilbertraum $\mathcal{H} = L_2(\mathbb{R}, dx)$ der

komplexwertigen, quadratisch integrierbaren Funktion über dem Konfigurationsraum $\mathbb{R}$. Wie üblich definieren wir den Ortsoperator $\hat{Q}$ und den Impulsoperator $\hat{P}$ als Schrödingerpaar

$$\begin{aligned}\{\hat{Q}\Psi\}(x) &= x\Psi(x) \\ \{\hat{P}\Psi\}(x) &= \frac{\hbar}{i}d\Psi(x)/dx\end{aligned}$$

für alle „gutmütigen“ Funktionen $\Psi \in \mathcal{H}$.

Der Hamiltonoperator eines harmonischen Oszillators mit der Masse m und Kraftkonstante f ist dann gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{P}^2 + \frac{f}{2}\hat{Q}^2,$$

was wir bequemlichkeitshalber schreiben als

$$\hbar\hat{H} = \frac{\varepsilon}{2}\{\lambda^{-2}\hat{P}^2 + \lambda^2\hat{Q}^2\},$$

wobei $\varepsilon := \hbar\sqrt{f/m}$, $\lambda := m^{1/4}f^{1/4}$.

Die Lösungen der Schrödingergleichung $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ sind wohlbekannt

$$\begin{aligned}E_n &= \varepsilon\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \\ \Psi_n(x) &= \lambda^{1/2}\hbar^{-1/4}\varphi_n(\lambda\hbar^{-1/2}x), \quad x \in \mathbb{R}, \quad n = 0, 1, 2, \dots.\end{aligned}$$

Dabei sind φ_n die Hermiteschen Orthonormalfunktionen,

$$\varphi_n := (\sqrt{\pi}2^n n!)^{-1/2}e^{-x^2/2}H_n(x),$$

wobei die Hermiteschen Polynome H_n durch die folgende erzeugende Funktion definiert sind

$$\exp(-s^2 + 2xs) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(x).$$

d. h.

$$H_n(x) = \{\partial \exp(-s^2 + 2xs)/\partial s\}_{s=0}$$

Für die Zustandssumme Z_β folgt, falls $\beta > 0$

$$\begin{aligned} Z_\beta &:= \text{tr} \left\{ e^{-\beta H} \right\} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta \varepsilon/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon n} \\ &= e^{-\beta \varepsilon/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon/2} - e^{-\beta \varepsilon/2}} \end{aligned}$$

$$Z_\beta = \frac{e^{-\beta \varepsilon/2}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \varepsilon/2)}$$

Somit gehört $e^{-\beta \hat{H}}$ zur Spurklasse, so dass der kanonische Dichteoperator $\hat{D}_\beta$ gegeben ist durch:

$$\hat{D}_\beta = 2 \sinh(\beta \varepsilon/2) \exp\{-\beta \hat{H}\}$$

Mit den in Abschn. 2.6 hergeleiteten Relationen

$$\begin{aligned} S &:= -k \text{tr}(\hat{D}_\beta \ln \hat{D}_\beta), \\ U &:= \text{tr}(\hat{D}_\beta \hat{H}), \\ F &:= U - \frac{1}{k\beta} S, \end{aligned}$$

und den daraus sich ergebenden Beziehungen

$$\begin{aligned} \beta F &= -\ln Z, \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = k\beta(U - F), \quad \beta = 1/kT \\ U &= kT^2 \frac{\partial \ln Z_\beta}{\partial T} = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial \ln Z_\beta}{\partial \beta}. \end{aligned}$$

und der Abkürzung

$$v := \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1}$$

folgt damit

$$\begin{aligned}
U &= \frac{\varepsilon}{2} \coth(\beta\varepsilon/2) = \varepsilon \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \\
F &= \frac{\varepsilon}{2} + \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \\
&= \frac{\varepsilon}{2} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \nu) \\
&= -\frac{1}{2\beta} \ln\{\nu(\nu + 1)\} \\
S/k &= (1 + \nu) \ln(1 + \nu) - \nu \ln(\nu) \\
&= \ln(1 + \nu) + \nu\varepsilon\beta.
\end{aligned}$$

Da der Grundzustand des quantenmechanischen harmonischen Oszillators nicht entartet ist, approximiert der kanonische Zustand bei tiefen Temperaturen den Grundzustand. „Tiefe Temperatur“ heisst hier, dass die thermische Energie kT viel kleiner ist als die Oszillatorenergie $\varepsilon = \hbar\omega$, $kT \ll \varepsilon$. In der Tat gilt

$$\begin{aligned}
\lim_{T \rightarrow 0} U &= \lim_{T \rightarrow 0} F = \frac{1}{2}\varepsilon, \\
\lim_{T \rightarrow 0} S &= 0, \\
\lim_{\beta \rightarrow \infty} \hat{D}_\beta &= \hat{P}_0 \quad \text{mit} \quad \hat{P}_0\phi = \langle \Psi_0 | \phi \rangle \Psi_0 \quad \text{für alle } \phi \in \mathcal{H}.
\end{aligned}$$

Für sehr hohe Temperaturen, d. h. für $kT \gg \varepsilon$, wird $\beta\varepsilon \ll 1$ und $\nu \approx (\beta\varepsilon)^{-1} \gg 1$. Damit folgt

$$\begin{aligned}
U &\approx \frac{1}{\beta} = kT && \text{für } kT \gg \varepsilon, \\
F &\approx -\frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{1}{\beta\varepsilon}\right) = kT \ln\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) && \text{für } kT \gg \varepsilon, \\
S/k &= \ln\left(\frac{1}{\beta\varepsilon}\right) + 1 = \ln\left(\frac{ekT}{\hbar\omega}\right) && \text{für } kT \gg \varepsilon.
\end{aligned}$$

Die Aussage $U = kT$ entspricht dem Äquipartitionstheorem der klassischen statistischen Mechanik. Dieses Resultat ist kein Zufall. Das Korrespondenzrezept erlaubt in der statistischen Thermodynamik eine recht präzise Fassung: Wenn formal ein physikalisches System sowohl klassisch als auch quantenmechanisch beschrieben werden kann, dann darf man erwarten, dass die quantenmechanische kanonische Beschreibung für genügend hohe Temperaturen in die klassische kanonische Beschreibung übergeht.

Im Falle des harmonischen Oszillators kann man diese Behauptung leicht in allen Details analysieren. In der klassischen statistischen Mechanik ist die kanonische

Wahrscheinlichkeitsdichte $w : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^+$ eine normierte positive Funktion über dem Phasenraum Ω des betrachteten Systems

$$w(p, q) := \frac{1}{Z_{\text{kl}}} \exp\{-\beta H(p, q)\},$$

$$w(p, q) \geq 0, \quad \int_{\Omega} w(p, q) \frac{dp dq}{h} = 1.$$

Dabei ist $(p, q) \mapsto H(p, q)$ die klassische Hamiltonfunktion, Z_{kl} das klassische Zustandsintegral

$$Z_{\text{kl}} := \int_{\Omega} \exp\{-\beta H(p, q)\} \frac{dp dq}{h},$$

und h eine im Rahmen der rein klassischen Physik unbestimmte positive Konstante der Dimension von pq , d. h. einer Wirkung. Für den harmonischen Oszillator ist die Hamiltonfunktion gegeben durch

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} f q^2, \quad p, q \in \mathbb{R},$$

wobei die Kreisfrequenz ω durch $\omega = \sqrt{f/m}$ gegeben ist. Der Phasenraum Ω des harmonischen Oszillators ist gleich $\mathbb{R} \times \mathbb{R} = \mathbb{R}^2$, so dass die klassische Zustands-
summe gegeben ist durch

$$Z_{\text{kl}} = \int_{\mathbb{R}^2} \frac{dp dq}{h} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} p^2 - \frac{\beta f}{2} q^2 \right\}.$$

Mit dem Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2\sigma^2} dx = \sigma \sqrt{2\pi}$$

folgt sofort

$$Z_{\text{kl}} = \frac{2\pi}{h\beta\omega}.$$

Damit ist die kanonische Wahrscheinlichkeitsdichte eines klassischen harmonischen Oszillators

$$\begin{aligned}
 w(p, q) &= \frac{h\beta\omega}{2\pi} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} p^2 - \frac{\beta f}{2} q^2 \right\} \\
 &= \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\sigma_p \sigma_q} \exp \left\{ -p^2/2\sigma_p^2 - q^2/2\sigma_q^2 \right\}
 \end{aligned}$$

eine bivariate Gaußsche Wahrscheinlichkeitsdichte mit den Mittelwerten Null und den Varianzen σ_p^2 und σ_q^2 ,

$$\begin{aligned}
 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{dp dq}{h} p w(p, q) &= \int_{\mathbb{R}^2} \frac{dp dq}{h} q w(p, q) = 0, \\
 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{dp dq}{h} p^2 w(p, q) &:= \sigma_p^2 = \frac{m}{\beta}, \\
 \int_{\mathbb{R}^2} \frac{dp dq}{h} q^2 w(p, q) &:= \sigma_q^2 = \frac{1}{\beta f}.
 \end{aligned}$$

Die mittlere Energie U_{kl} eines klassischen harmonischen Oszillators bezüglich eines kanonischen Zustandes der Temperatur $1/k\beta$ ergibt sich zu

$$\int_{\mathbb{R}^2} \frac{dp dq}{h} H(p, q) w(p, q) = \frac{1}{2m} \sigma_p^2 + \frac{f}{2} \sigma_q^2 = \frac{1}{\beta} = kT$$

und entspricht dem Wert des quantenmechanischen harmonischen Oszillators bei hoher Temperatur, $kT \gg \varepsilon$. Die klassische Entropie S_{kl} ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 S_{\text{kl}} &:= -k \int_{\mathbb{R}^2} \frac{dp dq}{h} w(p, q) \ln\{w(p, q)\} \\
 &= -k \int_{\mathbb{R}^2} \frac{dp dq}{h} w(p, q) \left\{ -\ln(Z_{\text{kl}}) - \frac{p^2}{2\sigma_p^2} - \frac{q^2}{2\sigma_q^2} \right\} \\
 &= k \ln \left(\frac{2\pi}{h\beta\omega} \right) + k,
 \end{aligned}$$

oder

$$S_{\text{kl}}/k = \ln \left(\frac{2\pi e}{h\beta\omega} \right) = \ln \left(\frac{e}{\beta\omega} \right) + \ln \left(\frac{2\pi}{h} \right).$$

Vergleicht man dieses Resultat mit der quantenmechanischen Entropie bei hoher Temperatur, $kT \gg \varepsilon$,

$$S/k \approx \ln \left(\frac{e}{\hbar \beta \omega} \right) = \ln \left(\frac{e}{\beta \omega} \right) + \ln \left(\frac{1}{\hbar} \right),$$

so findet man Übereinstimmung bis auf eine additive Konstante. Wünscht man volle Übereinstimmung, so muss man das im Rahmen rein klassischer Überlegungen nicht bestimmbare elementare Phasenvolumen h gleich der Planck'schen Konstante $h = 2\pi\hbar$ setzen. In der Thermostatik wird die an sich willkürliche additive Konstante der Entropie unter Benützung des dritten Hauptsatzes normiert:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Ein solches Vorgehen ist in der klassischen statistischen Mechanik nicht möglich, denn *in der klassischen statistischen Mechanik ist der dritte Hauptsatz nicht gültig*, denn es ist

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{\text{kl}} = -\infty.$$

Die klassische statistische Mechanik ergibt für sehr hohe Temperaturen dieselben Resultate wie die quantenstatistische Mechanik, aber für tiefe Temperaturen gibt die klassische statistische Mechanik grundsätzlich falsche Resultate.

2.9 Anhang: Einige Hilfsmittel aus der Funktionalanalysis[#]

Für eine ausführlichere Diskussion vergleiche man M. Reed, B. Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics*, Vol. 1, Academic Press, New York, NY, 1972.

Banachräume

Ein Vektorraum $\mathcal{V}$ über den komplexen Zahlen $\mathbb{C}$ heisst ein *normierter Raum*, falls es eine Funktion $\langle \cdot | \cdot \rangle : \mathcal{V} \rightarrow \mathbb{R}$ gibt mit den Eigenschaften:

- (i) $\|\varphi\| \geq 0$ für alle $\varphi \in \mathcal{V}$, wobei $\|\varphi\| = 0$ genau dann, wenn $\varphi = 0$,
- (ii) $\|c\varphi\| = |c| \cdot \|\varphi\|$ für alle $\varphi \in \mathcal{V}$, $c \in \mathbb{C}$,
- (iii) $\|\varphi + \chi\| \leq \|\varphi\| + \|\chi\|$ für alle $\varphi, \chi \in \mathcal{V}$.

Die Funktion $\langle \cdot | \cdot \rangle$ heisst eine Norm.

Wenn jede Cauchyfolge in einem normierten Raum $\mathcal{V}$ konvergiert d. h. wenn $\mathcal{V}$ *vollständig* ist, dann heisst $\mathcal{V}$ ein *Banachraum*. Dabei heisst eine Folge $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ in $\mathcal{V}$ eine *Cauchyfolge*, falls es für jedes $\varepsilon > 0$ eine ganze Zahl N gibt, derart dass

$$\|\varphi_n - \varphi_m\| < \varepsilon \quad \text{für alle } n, m > N.$$

Eine Folge $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ in $\mathcal{V}$ konvergiert gegen ein Element $\varphi \in \mathcal{V}$, falls

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|\varphi - \varphi_n\| = 0.$$

Hilberträume

Ein Vektorraum über den komplexen Zahlen $\mathbb{C}$ heisst Prähilbertraum, falls es eine Funktion $\langle \cdot | \cdot \rangle : \mathcal{V} \times \mathcal{V} \rightarrow \mathbb{C}$ gibt, mit den Eigenschaften:

- (i) $\langle \varphi | \varphi \rangle \geq 0$ für alle $\varphi \in \mathcal{V}$, wobei $\langle \varphi | \varphi \rangle = 0$ genau dann, wenn $\varphi = 0$.
- (ii) $\langle \varphi | c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 \rangle = c_1 \langle \varphi | \chi_1 \rangle + c_2 \langle \varphi | \chi_2 \rangle$ für alle $\varphi, \chi_1, \chi_2 \in \mathcal{V}, c_1, c_2 \in \mathbb{C}$.
- (iii) $\langle \varphi | \chi \rangle = \langle \chi | \varphi \rangle^*$.

Die Funktion $\langle \cdot | \cdot \rangle$ heisst ein *inneres Produkt*. Jedes innere Produkt induziert eine Norm $\|\cdot\|$ durch

$$\|\varphi\|^2 := \langle \varphi | \varphi \rangle.$$

Ein Prähilbertraum, der bezüglich der durch das innere Produkt induzierten Norm vollständig ist, heisst *Hilbertraum*.

Orthonormale Basen eines Hilbertraumes

Ein Satz $\{\varphi_j\}$ von Elementen φ_j eines Hilbertraumes $\mathcal{H}$ heisst *orthonormiert*, falls $\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = \delta_{jk}$. Ein maximaler orthonormaler Satz von Elementen heisst eine *orthonormale Basis*. Alle orthonormalen Basen eines Hilbertraums haben dieselbe Mächtigkeit, sie heisst die *Dimension* des Hilbertraums. Hilberträume mit abzählbaren Basen heissen *separable Hilberträume*. Hilberträume derselben Mächtigkeit sind isomorph.

Es sei $\{\varphi_j\}$ eine orthonormale Basis für $\mathcal{H}$. Dann kann jedes Element $\chi \in \mathcal{H}$ in eine Fourierreihe

$$\chi = \sum_j \langle \varphi_j | \chi \rangle \varphi_j$$

entwickelt werden, wobei die Parsevalsche Gleichung gilt:

$$\|\chi\|^2 = \sum_j |\langle \chi | \varphi_j \rangle|^2.$$

Die Algebra $\mathcal{B}(\mathcal{H})$ aller beschränkten Operatoren eines Hilbertraumes $\mathcal{H}$

Eine lineare Transformation $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ von einem Hilbertraum $\mathcal{H}$ in $\mathcal{H}$ mit der Eigenschaft

$$\sup_{\varphi \in \mathcal{H}} \frac{\|\hat{A}\varphi\|}{\|\varphi\|} < \infty, \quad \varphi \neq 0.$$

heisst ein *beschränkter linearer Operator* der Norm $\|\hat{A}\|$, wobei

$$\|\hat{A}\| := \sup_{\varphi \in \mathcal{H}} \frac{\|\hat{A}\varphi\|}{\|\varphi\|}, \quad \varphi \neq 0.$$

Die Menge aller beschränkten linearen Operatoren eines Hilbertraums $\mathcal{H}$ bezeichnen wir mit $\mathcal{B}(\mathcal{H})$, sie ist eine *Algebra* unter der üblichen Operatorenmultiplikation und gleichzeitig ein Banachraum mit der Operatornorm $\|\cdot\|$, also eine *Banachalgebra* (Für die Gelehrten: sogar eine C^* -Algebra, eine W^* -Algebra sowie ein Faktor vom Typ I).

Der Banachraum $\mathcal{B}_1(\mathcal{H})$ aller nuklearen Operatoren eines Hilbertraumes $\mathcal{H}$

Es sei $\hat{A}$ ein selbstadjungierter linearer beschränkter Operator mit rein diskretem Spektrum. Es seien $\{a_n\}$ die Eigenwerte von $\hat{A}$ mit den Multiplizitäten $\{g_n\}$. Falls die Reihe $\sum_n g_n |a_n|$ konvergiert, dann sagt man, $\hat{A}$ gehöre zur Spurklasse und definiert die *Spur* (englisch: trace) von $\hat{A}$ durch

$$\text{tr}(\hat{A}) := \sum_n g_n a_n, \quad \hat{A} = \hat{A}^* \in \mathcal{B}(\mathcal{H}),$$

wobei voraussetzungsgemäss

$$\sum_n g_n |a_n| < \infty,$$

so dass $\text{tr}(\hat{A}) < \infty$. Diese Definition kann leicht auf nichtselbstadjungierte Operatoren verallgemeinert werden, denn jeder Operator $\hat{A} \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ kann in zwei selbstadjungierte Operatoren $\hat{A}'$ und $\hat{A}''$ zerlegt werden:

$$\hat{A} = \hat{A}' + i\hat{A}'' \quad \text{mit} \quad \hat{A}' := \frac{1}{2}(\hat{A} + \hat{A}^*), \quad \hat{A}'' = \frac{i}{2}(\hat{A}^* - \hat{A}).$$

Falls sowohl $\hat{A}'$ als auch $\hat{A}''$ zur Spurklasse gehören, dann definiert man die Spur von $\hat{A}$ als

$$\mathrm{tr}(\hat{A}) := \mathrm{tr}(\hat{A}') + i \mathrm{tr}(\hat{A}'').$$

Die sogenannte Spurnorm $\|\cdot\|_1$ ist definiert als

$$\|\hat{A}\|_1 := \mathrm{tr} \left\{ \sqrt{\hat{A}^* \hat{A}} \right\}.$$

Die Menge aller Operatoren aus $\mathcal{B}(\mathcal{H})$ mit endlicher Spurnorm heisst die Spurklasse $\mathcal{B}_1(\mathcal{H})$

$$\mathcal{B}_1(\mathcal{H}) := \{\hat{A} \in \mathcal{B}(\mathcal{H}) \mid \|\hat{A}\|_1 < \infty\}.$$

Die Elemente aus $\mathcal{B}_1(\mathcal{H})$ heissen *nukleare Operatoren*. Der Vektorraum $\mathcal{B}_1(\mathcal{H})$ mit der Spurnorm $\|\cdot\|_1$ ist ein Banachraum. Da Produkte, Linearkombinationen und Adjungierte von nuklearen Operatoren wiederum nuklear sind, ist $\mathcal{B}_1(\mathcal{H})$ sogar eine Banach-* -Algebra.⁵

Für jeden Operator aus der Spurklasse existiert die Spur und sie kann analog zur Spur endlicher Matrizen in einer *beliebigen* orthonormierten Basis $\{\varphi_n\}$ für $\mathcal{H}$ berechnet werden als

$$\mathrm{Sp}(\hat{A}) = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \varphi_n \mid \hat{A} \varphi_n \rangle, \quad \hat{A} \in \mathcal{B}_1(\mathcal{H}).$$

Man beachte, dass eine *basisunabhängige* Spur nur für Operatoren aus der Spurklasse $\mathcal{B}_1(\mathcal{H})$ definiert werden kann.

Das Produkt eines beschränkten Operators mit einem nuklearen Operator ist nuklear, d. h.

$$\begin{aligned} &\text{falls} \quad \hat{A} \in \mathcal{B}(\mathcal{H}) \quad \text{und} \quad \hat{N} \in \mathcal{B}_1(\mathcal{H}) \\ &\text{dann gilt} \quad \hat{A}\hat{N} \in \mathcal{B}_1(\mathcal{H}) \quad \text{und} \quad \hat{N}\hat{A} \in \mathcal{B}_1(\mathcal{H}), \end{aligned}$$

somit ist $\mathcal{B}_1(\mathcal{H})$ ein zweiseitiges Ideal von $\mathcal{B}(\mathcal{H})$.⁶

⁵ Anmerkung der Hg.: Eine Algebra heisst eine *-Algebra $\mathcal{A}$ (sprich: Stern-Algebra), falls es eine Involution $*$: $\mathcal{A} \rightarrow \mathcal{A}$, d. h. eine Abbildung mit $(A^*)^* = A$ gibt, so dass für beliebige Elemente $A, B \in \mathcal{A}$ und eine beliebige komplexe Zahl λ gilt $(A + B)^* = A^* + B^*$, $(\lambda A)^* = \lambda^* A^*$ und $(AB)^* = B^* A^*$.

⁶ Anmerkung der Hg.: Ein Ideal in einer Algebra $\mathcal{A}$ ist eine Unteralgebra $\mathcal{I} \subset \mathcal{A}$ mit den Eigenschaften $\mathcal{I}\mathcal{A} \subseteq \mathcal{I}$ und $\mathcal{A}\mathcal{I} \subseteq \mathcal{I}$.

Tensorprodukte

Die Zusammensetzung zweier Quantensysteme mit zugehörigen Hilberträumen $\mathcal{H}_A$, $\mathcal{H}_B$ führt zu einem Gesamtsystem mit dem Hilbertraum $\mathcal{H}$, wobei $\mathcal{H}$ durch das sogenannte Tensorprodukt von $\mathcal{H}_A$ mit $\mathcal{H}_B$ gegeben ist, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$.

Zunächst rekapitulieren wir kurz den Formalismus der Tensorproduktbildung. Gegeben seien zwei separable Hilberträume $\mathcal{H}_A$ und $\mathcal{H}_B$, mit den inneren Produkten $\langle \cdot | \cdot \rangle_A$ und $\langle \cdot | \cdot \rangle_B$. Es sei $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots\}$ eine orthonormale Basis für $\mathcal{H}_A$ und $\{\beta_1, \beta_2, \dots\}$ eine orthonormale Basis für $\mathcal{H}_B$.

Definition des Tensorprodukts $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ zweier Hilberträume $\mathcal{H}_A$, $\mathcal{H}_B$: Wir betrachten die Paare (α_j, β_k) als orthonormierte Basisvektoren eines neuen Hilbertraumes $\mathcal{H} := \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ und schreiben

$$(\alpha_j, \beta_k) = \alpha_j \otimes \beta_k.$$

Der Hilbertraum $\mathcal{H}$ besteht aus allen Vektoren Ψ der Form

$$\Psi = \sum_{j,k} c_{jk} \alpha_j \otimes \beta_k, \quad c_{jk} \in \mathbb{C} \quad \text{mit} \quad \sum_{j,k} |c_{jk}|^2 < \infty.$$

In $\mathcal{H}$ wird das innere Produkt zweier Vektoren

$$\Psi = \sum_{j,k} c_{jk} \alpha_j \otimes \beta_k, \quad \Phi = \sum_{j,k} d_{jk} \alpha_j \otimes \beta_k$$

definiert durch

$$\langle \Psi | \Phi \rangle := \sum_{j,k} c_{jk}^* d_{jk}, \quad \|\Psi\|^2 = \sum_{j,k} |c_{jk}|^2.$$

Satz (hier ohne Beweis): Der oben definierte Hilbertraum $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ mit dem inneren Produkt ist unabhängig von den gewählten Basen $\{\alpha_j\}$ und $\{\beta_k\}$.

Definition des Tensorprodukts $\varphi \otimes \chi$ von zwei Vektoren φ , χ : Es sei $\varphi \in \mathcal{H}_A$, $\chi \in \mathcal{H}_B$ mit

$$\varphi = \sum_j c_j \alpha_j, \quad \chi = \sum_k d_k \beta_k.$$

Dann ist $\varphi \otimes \chi$ definiert durch

$$\varphi \otimes \chi := \sum_j \sum_k c_j d_k \alpha_j \otimes \beta_k$$

und es gilt

$$\langle \varphi \otimes \chi \mid \varphi' \otimes \chi' \rangle = \langle \varphi \mid \varphi' \rangle_A \langle \chi \mid \chi' \rangle_B.$$

Warnung: Nicht alle Elemente von $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ sind demnach von der Form $\varphi \otimes \chi$. Diese sehr speziellen Elemente $\varphi \otimes \chi$ von $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ heissen *Produktvektoren*.

Definition des Tensorproduktes $\hat{A} \otimes \hat{B}$ zweier Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$: Es seien $\hat{A} \in \mathcal{B}(\mathcal{H}_A)$, $\hat{B} \in \mathcal{B}(\mathcal{H}_B)$ beschränkte Operatoren. Dann definieren wir einen Operator $\hat{A} \otimes \hat{B} \in \mathcal{B}(\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B)$, das „Tensorprodukt von $\hat{A}$ mit $\hat{B}$ “ durch

$$\{\hat{A} \otimes \hat{B}\}\Psi = \sum_{j,k} c_{jk} (\hat{A}\alpha_j) \otimes (\hat{B}\beta_k)$$

wobei

$$\Psi := \sum_{j,k} c_{jk} \alpha_j \otimes \beta_k.$$

Warnung: Nicht alle Operatoren in $\mathcal{B}(\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B)$ haben die Form $\hat{A} \otimes \hat{B}$!

Rechenregeln:

$$\begin{aligned} (\hat{A} + \hat{B}) \otimes (\hat{C} + \hat{D}) &= \hat{A} \otimes \hat{C} + \hat{A} \otimes \hat{D} + \hat{B} \otimes \hat{C} + \hat{B} \otimes \hat{D} \\ (\hat{A} \otimes \hat{B})(\hat{C} \otimes \hat{D}) &= \hat{A}\hat{C} \otimes \hat{B}\hat{D} \\ \text{tr}(\hat{A} \otimes \hat{B}) &= \text{tr}_A(\hat{A}) \text{tr}_B(\hat{B}), \quad \hat{A} \in \mathcal{B}_1(\mathcal{H}_A), \quad \hat{B} \in \mathcal{B}_2(\mathcal{H}_B). \end{aligned}$$

MATLAB-Übungen

Die Menge aller (2×2) -Dichteoperatoren lässt sich im dreidimensionalen Raum $\mathbb{R}^3$ darstellen, so dass jeder Dichteoperator genau einem Vektor $\mathbf{b} = (b_1, b_2, b_3)$ entspricht, wobei die Norm des Vektors $\mathbf{b}$ die Bedingung $\sqrt{b_1^2 + b_2^2 + b_3^2} \leq 1$ erfüllt. Diese Darstellung wird mittels der Definition

$$D = \frac{1}{2}(1 + b_1\sigma_1 + b_2\sigma_2 + b_3\sigma_3)$$

implementiert, wobei die folgenden Matrizen benutzt werden:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \sigma_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} & 1 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Für einen vorgegebenen Dichteoperator D lassen sich die Komponenten von $\mathbf{b}$ bestimmen mittels

$$b_j = \text{Sp}(\sigma_j D), \quad j = 1, 2, 3.$$

Aufgabe 2.1: Man erstelle MATLAB-mfiles, die diese Korrespondenz durchführen, d.h. einem Vektor $\mathbf{b}$ einen Dichteoperator zuordnen und umgekehrt. Man stelle dann den entsprechenden Vektor graphisch als Element einer dreidimensionalen Kugel mit Radius 1 dar. *Hinweis:* Die Koordinaten einer Kugel werden mit dem MATLAB-Befehl `sphere.m` generiert, dessen Output-Variablen dann mittels `surf.m` geplottet werden können. Versieht man die geplottete Kugel mit einer Handle d ($d = \text{surf}(X, Y, Z)$), so lässt sich die Kugel mit dem Befehl `set(d, 'FaceAlpha', 0.6)` transparent machen. Ein weiterer nützlicher MATLAB-Befehl ist `cart2sph.m`, der kartesische Koordinaten in Kugelkoordinaten umrechnet. Umgekehrt werden Kugelkoordinaten mittels des MATLAB-Befehls `sph2cart.m` in kartesische Koordinaten umgerechnet. Der MATLAB-Befehl `trace.m` berechnet die Spur einer Matrix.

Aufgabe 2.2: Man erstelle ein MATLAB-mfile, das für einen gegebenen Dichteoperator D die Spektralzerlegung durchführt und die Spektralprojektoren berechnet. Man bestimme für D die entsprechenden Spektralprojektoren P_1 und P_2 , sowie die zugehörigen Vektoren $\mathbf{b}$, $\mathbf{b}_1$ und $\mathbf{b}_2$ im dreidimensionalen Raum. Man zeige sodann, dass die Spektralzerlegung auf eine Gerade führt, die die Punkte $\mathbf{b}$ und den Nullvektor $\mathbf{0}$ durchläuft. Die Vektoren $\mathbf{b}_1$ und $\mathbf{b}_2$ entsprechen denjenigen Punkten, bei denen diese Gerade auf die Kugeloberfläche trifft.

Aufgabe 2.3: Man erstelle ein MATLAB-mfile, das andere Zerlegungen als die Spektralzerlegung vorschlägt, und plote die entsprechenden Zerlegungen im dreidimensionalen Raum.

Aufgabe 2.4: Man zeige, dass *jede* Gerade durch den einem Dichteoperator entsprechenden Vektor $\mathbf{b}$ eine Zerlegung

$$D = \mu_1 Q_1 + \mu_2 Q_2$$

dieses Dichteoperators erzeugt. Die Projektoren Q_1 und Q_2 entsprechen dabei genau jenen Vektoren $\mathbf{b}_1$ und $\mathbf{b}_2$, bei denen die Gerade auf die Kugeloberfläche trifft. Man illustriere solche Situationen mittels eines MATLAB-mfiles.

Aufgabe 2.5: Man erstelle ein mfile, das die Entropie der Dichteoperatoren aus den entsprechenden Kugelkoordinaten ϑ , φ und r berechnet. Man zeige, dass die Entropie eines Dichteoperators nur von der radialen Koordinate r abhängt, und plote die r -Abhängigkeit der Entropie.



<http://www.springer.com/978-3-642-05186-9>

Offene Quantensysteme

Die Primas Lectures

Amann, A.; Müller-Herold, U.

2011, X, 239 S. 15 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-05186-9