VI.2.2 Phasenraumdichte

Im Fall eines realen Vielteilchensystems ist der mikroskopische Zustand nicht genau bekannt. Somit führt man eine Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_N(t,\{q^a\},\{p_a\})$ auf dem Phasenraum Γ („Phasenraumwahrscheinlichkeitsdichte“) ein, die wie üblich[19] nicht-negativ und normiert ist:

$$\rho_N(t,\{q^a\},\{p_a\}) \geq 0 \quad \forall t, q^a, p_a \quad \text{und} \quad \int \rho_N\big(\{q^a\},\{p_a\}\big)\,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V} = 1 \quad \forall t, \tag{VI.3}$$

wobei $\rho_N(t,\{q^a\},\{p_a\})\,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass sich der Mikrozustand zur Zeit t in einem infinitesimalen Volumenelement $\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}$ des Phasenraums um den Punkt $(\{q^a\},\{p_a\})$ befindet. Hier soll dieses Volumenelement ein uniformes Maß auf dem Phasenraum bilden, d.h.

$$\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V} = C_N \prod_{i=1}^{3N} \mathrm{d}q^a\,\mathrm{d}p_a, \tag{VI.4}$$

mit einer Normierungskonstante C_N.

Der Wert dieser Konstante C_N wird üblicher durch die Bedingung festgelegt, dass die klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik erhalten werden soll. Dann treten Betrachtungen auf, die kein klassisches Pendant haben, insbesondere bezüglich der Unterscheidbarkeit der Teilchen. Für ein System von N *ununterscheidbaren* Teilchen wird das infinitesimale Phasenraumvolumenelement normiert gemäß

$$\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V} = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{3N} \frac{\mathrm{d}q_i\,\mathrm{d}p_i}{2\pi\hbar}, \tag{VI.5}$$

mit dem reduzierten Planck-Wirkungsquantum $\hbar$. Somit ist $\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}$ dimensionslos.

Bemerkung:

Mit der Einführung der Phasenraumdichte ρ_N wird die Position des Systems im Γ-Raum zur Zeit t zu einer Zufallsvariable. Dies gilt auch für den Wert einer Observable $O_N(\{q^a\},\{p_a\})$, deren Momente durch die üblichen Formeln gegeben sind. Beispielsweise lauten der Erwartungswert

$$\langle O_N(t)\rangle = \int O_N(\{q^a\},\{p_a\})\,\rho_N(t,\{q^a\},\{p_a\})\,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V} \tag{VI.6a}$$

und die Varianz

$$\sigma^2_{O_N}(t) = \big\langle O_N(t)^2\big\rangle - \langle O_N(t)\rangle^2\,. \tag{VI.6b}$$

Bemerkungen:

∗ Auch wenn die Observable keine explizite Zeitabhängigkeit aufweist, können deren Momente zeitabhängig werden.

∗ Der Einsatz von Wahrscheinlichkeiten in der Beschreibung eines makroskopischen physikalischen Systems basiert tatsächlich auf einer Interpretation, die auf Gibbs zurückgeht. Dabei stellt $\langle O_N\rangle$ (oder das quantenmechanische Pendant $\langle\hat{O}\rangle$) einen Schar- oder *Ensemblemittelwert* dar. Im zugrundeliegenden Bild betrachtet man ein *Ensemble* von aus makroskopischer Sicht gleich präparierten Systemen. Dann stellt die Wahrscheinlichkeit $\rho(\{q^a\},\{p_a\})\,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}$ den relativen Anteil der Systeme dar, deren Mikrozustand sich im Volumenelement $\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}$ um den Phasenraumpunkt $\{q^a\},\{p_a\}$ befindet.

VI.2.3 Zeitentwicklung

Streng genommen ist der Inhalt dieses Paragraphen im Rest des Skripts nie wieder genutzt, denn die folgenden Kapitel nur Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht behandeln, bei denen die Phasenraumverteilung und die Observablen stationär ist. Ein Interesse des Paragraphen besteht aber darin, die Parallele zwischen der klassischen und der in § ?? dargelegten Beschreibung zu betonen.

[19] Im Anhang F sind einige Begriffe und Ergebnisse über Zufallsvariablen zusammengefasst.

VI.2.3 a Zeitentwicklung der Phasenraumdichte

Sei $\mathcal{V}$ ein festes Volumen im Phasenraum Γ, und $\mathcal{N}(t)$ die Anzahl der Teilchen innerhalb dieses Volumens zur Zeit t. Die Änderungsrate dieser Anzahl lässt sich auf zwei verschiedenen Weisen berechnen.

Einerseits lässt sich die Anzahl von Teilchen mit Hilfe der Phasenraumdichte schreiben:

$$\mathcal{N}(t) = N \int_{\mathcal{V}} \rho_N\big(t, \{q^a\}, \{p_a\}\big)\, \mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}. \tag{VI.7}$$

Dann ändert sich $\mathcal{N}(t)$, weil sich die Phasenraumdichte mit der Zeit ändert:

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}(t)}{\mathrm{d}t} = N \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho_N\big(t, \{q^a\}, \{p_a\}\big)}{\partial t}\, \mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}. \tag{VI.8}$$

Andererseits ändert sich $\mathcal{N}(t)$ wegen des Stroms von Teilchen durch die Oberfläche $\partial\mathcal{V}$ des Volumens $\mathcal{V}$. Sei $\mathbf{e}_\mathrm{n}(\{q^a\}, \{p_a\})$ der nach außen gerichtete ($6N$-dimensionale) Einheitsvektor senkrecht auf $\partial\mathcal{V}$ in einem Punkt $\{q^a\}, \{p_a\}$ der Oberfläche. Mit dem schon früher eingeführten Geschwindigkeitsvektor $\boldsymbol{u}(\{q^a\}, \{p_a\})$ tangential zur Bahnkurve durch den Punkt $(\{q^a\}, \{p_a\})$ gilt

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}(t)}{\mathrm{d}t} = -N \int_{\partial\mathcal{V}} \rho_N\big(t, \{q^a\}, \{p_a\}\big)\, \boldsymbol{u}(\{q^a\}, \{p_a\}) \cdot \mathbf{e}_\mathrm{n}(\{q^a\}, \{p_a\})\, \mathrm{d}^{6N-1}\mathcal{S}.$$

Dank der $6N$-dimensionalen Version des Gaußschen[(ai)] Integralsatzes transformiert sich das Oberflächenintegral über $\partial\mathcal{V}$ in ein Volumenintegral über $\mathcal{V}$:

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}(t)}{\mathrm{d}t} = -N \int_{\mathcal{V}} \boldsymbol{\nabla} \cdot \big[\rho_N\big(t, \{q^a\}, \{p_a\}\big)\, \boldsymbol{u}(\{q^a\}, \{p_a\})\big]\, \mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}, \tag{VI.9}$$

wobei $\boldsymbol{\nabla}$ den $6N$-dimensionalen Gradienten im Γ-Raum bezeichnet.

Setzt man die rechten Glieder der Gl. (VI.8) und (VI.9) gleich, so kommt:

$$N \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho_N\big(t, \{q^a\}, \{p_a\}\big)}{\partial t}\, \mathrm{d}^{6N}\mathcal{V} = -N \int_{\mathcal{V}} \boldsymbol{\nabla} \cdot \big[\rho_N\big(t, \{q^a\}, \{p_a\}\big)\, \boldsymbol{u}(\{q^a\}, \{p_a\})\big]\, \mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}.$$

Da diese Gleichung für ein beliebiges Phasenraumvolumen $\mathcal{V}$ gilt, müssen die Integranden gleich sein. Somit erhält man die lokale Erhaltungsgleichung im Γ-Raum (der Kürze halber werden die Argumente der Funktion ab jetzt nicht mehr geschrieben)

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \big(\rho_N \boldsymbol{u}\big) = 0. \tag{VI.10a}$$

Unter Verwendung der Koordinaten des Gradienten und der Geschwindigkeit $\boldsymbol{u}$ lautet die Divergenz

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\nabla} \cdot \big(\rho_N \boldsymbol{u}\big) &= \sum_{a=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q^a}\big(\rho_N \dot{\mathsf{q}}^a\big) + \sum_{a=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_a}\big(\rho_N \dot{\mathsf{p}}_a\big) \\ &= \sum_{a=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho_N}{\partial q^a}\, \dot{\mathsf{q}}^a + \frac{\partial \rho_N}{\partial p_a}\, \dot{\mathsf{p}}_a\right) + \sum_{a=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{\mathsf{q}}^a}{\partial q^a} + \frac{\partial \dot{\mathsf{p}}_a}{\partial p_a}\right)\rho_N.\end{aligned}$$

Mit den Hamilton-Gleichungen (VI.1) ergibt sich die *Liouville*[(aj)]*-Gleichung*[(20)]

$$\boxed{\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \sum_{a=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho_N}{\partial q^a}\frac{\partial H_N}{\partial p_a} - \frac{\partial \rho_N}{\partial p_a}\frac{\partial H_N}{\partial q^a}\right) = \frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \big\{\rho_N, H_N\big\} = 0.} \tag{VI.10b}$$

[(20)] Hier wird angenommen, dass die Hamilton-Function H_N genug differenzierbar ist — und zwar, dass die zweifachen partiellen Ableitungen kontinuierlich sind —, damit die Identität

$$\frac{\partial \dot{\mathsf{q}}^a}{\partial q^a} = \frac{\partial}{\partial q^a}\frac{\partial H_N}{\partial p_a} = \frac{\partial}{\partial p_a}\frac{\partial H_N}{\partial q^a} = -\frac{\partial \dot{\mathsf{p}}_a}{\partial p_a}$$

gilt.

[(ai)] C. F. Gauss, 1777–1855 [(aj)] J. Liouville, 1809–1882

Bemerkung: Wenn die Phasenraumdichte ρ_N eine Funktion von der Hamilton-Funktion H_N alleine ist, so dass die Poisson-Klammer $\{\rho_N, H_N\} = 0$, ist ρ_N laut der Liouville-Gleichung (VI.10b) zeitunabhängig. Dies wird insbesondere der Fall sein, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

VI.2.3 b Zeitentwicklung von makroskopischen Observablen

Wie früher erwähnt wurde, können die Werte einer klassischen Observable eines dynamischen Systems mit Bahnkurve $(\{\mathfrak{q}^a(t)\}, \{\mathfrak{p}_a(t)\})$ im Γ-Raum im Allgemeinen zeitabhängig sein, auch wenn die Observable selbst als eine zeitunabhängige Funktion definiert wurde. Kurz kann man schreiben

$$O_N(t) \equiv O_N(\{\mathfrak{q}^a(t)\}, \{\mathfrak{p}_a(t)\}). \tag{VI.11}$$

Die Ableitung dieser Funktion nach der Zeit gibt mithilfe der Kettenregel

$$\frac{\mathrm{d}O_N(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{a=1}^{3N} \left[\frac{\partial O_N}{\partial q^a}\,\dot{\mathfrak{q}}^a(t) + \frac{\partial O_N}{\partial p_a}\,\dot{\mathfrak{p}}_a(t)\right],$$

wobei die partiellen Ableitungen nach den Phasenraumkoordinaten im Punkt $(\{\mathfrak{q}^a(t)\}, \{\mathfrak{p}_a(t)\})$ der Bahnkurve ausgewertet werden. Unter Berücksichtigung der Hamilton-Gleichungen (VI.1) ergibt sich dann

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}O_N}{\mathrm{d}t} = \sum_{a=1}^{3N} \left(\frac{\partial O_N}{\partial q^a}\frac{\partial H_N}{\partial p_a} - \frac{\partial O_N}{\partial p_a}\frac{\partial H_N}{\partial q^a}\right) = \{O_N, H_N\}} \tag{VI.12}$$

mit der Poisson-Klammer (VI.2).

Bemerkungen:

* Diese Gleichung sieht zwar ähnlich der Liouville-Gleichung (VI.10b) aus, sie sind aber wegen der Antisymmetrie der Poisson-Klammer unterschiedlich.

* Falls die Observable O_N explizit zeitabhängig ist, kommt noch ihre partiellen Ableitung nach der Zeit auf der rechten Seite der Gleichung (VI.12).

VI.2.4 Reduzierte Phasenraumdichten

In diesem Paragraphen werden die Positionen bzw. Impulse der N Teilchen mit $\vec{r}_i$ bzw. $\vec{p}_i$ für $i = 1, \ldots, N$ bezeichnet. Dementsprechend wird das Argument einer Phasenraumfunktion als $\vec{r}_1, \vec{p}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_N$ statt $\{q^a\}, \{p_a\}$ geschrieben.

Viele makroskopische Observablen entsprechen mikroskopischen Größen, die nur von wenigen— oft nur 1 oder 2 — Teilchen (oder allgemeiner Freiheitsgraden) abhängen. Beispielsweise ist die Temperatur eines Systems ein Maß für die kinetische Energie der Teilchen des Systems, wobei diese kinetische Energie eine Einteilchen-Observable ist. Für eine solche Ein- bzw. Zweiteilchen-Observable spielen die Werte der Orte und Impulse von den $N-1$ bzw. $N-2$ anderen Teilchen keine Rolle und können ausintegriert werden.

Somit lohnt es sich, *reduzierte Phasenraumdichten* zu definieren, mit denen die makroskopischen Observablen durch Integration über nur die relevanten Freiheitsgrade erhalten werden können. Zum Beispiel führt man die *reduzierte Einteilchen-Phasenraumdichte*

$$f_1(t,\vec{r},\vec{p}) \equiv \alpha_{N,1} \int \rho_N(t,\vec{r},\vec{p},\vec{r}_2,\vec{p}_2,\ldots,\vec{r}_N,\vec{p}_N)\,\mathrm{d}^{6(N-1)}\mathcal{V} \tag{VI.13a}$$

ein, wobei $\mathrm{d}^{6(N-1)}\mathcal{V}$ das infinitesimale Volumenelement im (Teilphasen-)Raum der Variablen $\vec{r}_2$, $\vec{p}_2$, …, $\vec{r}_N$, $\vec{p}_N$ ist. Ähnlich definiert man die *reduzierte Zweiteilchen-Dichte*

$$f_2(t,\vec{r},\vec{p},\vec{r}\,',\vec{p}\,') \equiv \alpha_{N,2} \int \rho_N(t,\vec{r},\vec{p},\vec{r}\,',\vec{p}\,',\vec{r}_3,\vec{p}_3,\ldots,\vec{r}_N,\vec{p}_N)\,\mathrm{d}^{6(N-2)}\mathcal{V}. \tag{VI.13b}$$

Allgemeiner erhält man die reduzierte n-Teilchen-Dichte f_n aus der N-Teilchen-Phasenraumdichte ρ_N, indem die Positionen und Impulse von $N-n$ Teilchen ausintegriert werden.

In Gl. (VI.13) wurden Normierungskonstanten $\alpha_{N,1}$, $\alpha_{N,2}$ eingeführt, damit die Normierungsbedingungen der reduzierten Ein- und Zweiteilchendichten jeweils

$$\int f_1(t,\vec{r},\vec{p})\,\mathrm{d}^3\vec{r}\;\mathrm{d}^3\vec{p} = N \tag{VI.14a}$$

$$\int f_2(t,\vec{r},\vec{p},\vec{r}\,',\vec{p}\,')\,\mathrm{d}^3\vec{r}\;\mathrm{d}^3\vec{p}\;\mathrm{d}^3\vec{r}\,'\;\mathrm{d}^3\vec{p}\,' = N(N-1) \tag{VI.14b}$$

zu jeder Zeit t lauten. Gleichung (VI.14a) zeigt, dass die reduzierte Einteilchen-Phasenraumdichte als Teilchendichte im Einteilchen-Phasenraum interpretiert werden kann. Dann ist die übliche Teilchendichte im Ortsraum

$$n(t,\vec{r}) \equiv \int f_1(t,\vec{r},\vec{p})\,\mathrm{d}^3\vec{p}. \tag{VI.15}$$

Der Erwartungswert einer Einteilchen-Observable $O_1(\vec{r},\vec{p})$ lässt sich dann einfach als

$$\langle O_1(t)\rangle = \int O_1(\vec{r},\vec{p})\,f_1(t,\vec{r},\vec{p})\,\mathrm{d}^3\vec{p} \tag{VI.16}$$

ausdrücken, und ähnlich für Zweiteilchen-Observablen.

Bemerkung: Bis auf der Normierung $[N!/(N-n)!$ statt $1]$ handelt es sich bei den reduzierten Phasenraumdichten um Marginalverteilungen (vgl. Anhang F.4.1).

VI.2.5 Variierende Teilchenzahl

Bisher wurde die Teilchenzahl N als bekannt angenommen. Oft is es aber nicht der Fall, und N muss auch als eine Zufallsvariable betrachtet werden.

Der Formalismus lässt sich aber einfach verallgemeinern. Der neue Phasenraum ist die Vereinigung der individuellen N-Teilchen-Phasenräume. Dann besteht die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ auf diesem Phasenraum aus den Dichten $\tilde{\rho}_N$, jedoch so umnormiert, dass

$$\int \tilde{\rho}_N(\{q^a\},\{p_a\})\,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}$$

jetzt gleich der Wahrscheinlichkeit sei, dass es im System genau N Teilchen gibt.

Eine Observable O wird ebenfalls als eine Menge von Funktionen O_N auf jedem N-Teilchen-Phasenraum definiert, und ihr Erwartungswert lautet im System

$$\langle O\rangle = \sum_N \int O_N(\{q^a\},\{p_a\})\,\tilde{\rho}_N(\{q^a\},\{p_a\})\,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}.$$

VI.3 Probabilistische Beschreibung quantenmechanischer Systeme

In diesem Abschnitt werden zuerst in § VI.3.1 die Grundlagen des Dichteoperator-basierten Formalismus für die Beschreibung von quantenmechanischen Systemen kurz dargelegt. Dann wird die Zeitentwicklung vom Dichteoperator und von den Erwartungswerten von Observablen in § VI.3.2 diskutiert.

VI.3.1 Zufall in quantenmechanischen Systemen

Ein quantenmechanisches System ist in einem genau bestimmten mikroskopischen Zustand, also in einem *Mikrozustand*, wenn es in einem *reinem Zustand* ist, beschrieben durch einen (normierten) Zustandsvektor $|\Psi\rangle$ eines Hilbert[(ak)]-Raums $\mathscr{H}$. Experimentell kann dieser Zustand festgelegt

[(ak)] D. Hilbert, 1862–1943

werden, indem Messungen entsprechend den Operatoren eines vollständigen Satzes kommutierender Observablen durchgeführt werden.

Sei f die Dimension des Hilbert-Raums $\mathscr{H}$, der also als endlich-dimensional angenommen wird, und $\{|\phi_j\rangle\}_{j=1,\ldots,f}$ eine orthonormierte Basis von $\mathscr{H}$.

VI.3.1 a Zufall in reinen Zuständen

Im Gegensatz zur Situation in der klassischen Mechanik kann eine Messung an einem quantenmechanischen System in einem reinen Zustand $|\Psi\rangle$ ein zufälliges Ergebnis geben, sofern $|\Psi\rangle$ kein Eigenzustand der Observable $\hat{\mathsf{O}}$ ist, die mit der gemessenen Größe assoziiert ist. Allgemein ist der Erwartungswert der Observable durch das „Matrixelement“

$$\langle\hat{\mathsf{O}}\rangle = \langle\Psi|\hat{\mathsf{O}}|\Psi\rangle \tag{VI.17}$$

gegeben.

VI.3.1 b Zufall in Zustandsgemischen

In realistischen Fällen kann der Mikrozustand $|\Psi\rangle$ nicht exakt bekannt sein, und man soll eher mehrere normierten (aber nicht unbedingt orthogonalen) mögliche Zustände $|\Psi_1\rangle, \ldots, |\Psi_m\rangle, \ldots$ mit den jeweiligen Auftretenswahrscheinlichkeiten $p_1, \ldots, p_m, \ldots$ in Betracht ziehen, wobei

$$p_m \geq 0 \quad \forall m \quad \text{und} \quad \sum_m p_m = 1.$$

Dann spricht man von einer *statistischen Mischung* von Zuständen oder von einem *Zustandsgemisch*.

Bemerkung: Eine statistische Mischung von Zuständen unterscheidet sich von einer Linearkombination von Zuständen. Im letzteren Fall befindet sich das System noch in einem reinen Zustand, entsprechend einem einzigen Vektor des Hilbert-Raums.

Der Erwartungswert einer Observable in einem Zustandsgemisch ergibt sich dann durch die gewichtete Summe der Erwartungswerte in jedem reinen Zustand:

$$\langle\hat{\mathsf{O}}\rangle = \sum_m p_m \langle\Psi_m|\hat{\mathsf{O}}|\Psi_m\rangle. \tag{VI.18a}$$

Um solche Erwartungswerte günstig auszudrücken, führt man den *Dichteoperator* (auch *statistischer Operator* oder *Dichtematrix* genannt) [21, Kap. 3.10]

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|. \tag{VI.18b}$$

Dann gilt tatsächlich

$$\langle\hat{\mathsf{O}}\rangle = \mathrm{Tr}\big(\hat{\rho}\,\hat{\mathsf{O}}\big), \tag{VI.18c}$$

wobei Tr die Spur bezeichnet.

Mithilfe von den Matrixelementen ρ_{ij} bzw. O_{ij} von $\hat{\rho}$ bzw. $\hat{\mathsf{O}}$ in der Basis $\{|\phi_j\rangle\}$ und von zwei Zerlegungen der Identität ergibt sich

$$\langle\hat{\mathsf{O}}\rangle = \sum_{i,j}\sum_m p_m \langle\Psi_m\,|\,\phi_i\rangle\langle\phi_i|\hat{\mathsf{O}}|\phi_j\rangle\langle\phi_j\,|\,\Psi_m\rangle = \sum_{i,j} \rho_{ij} O_{ji} = \mathrm{Tr}\big(\hat{\rho}\,\hat{\mathsf{O}}\big). \qquad \square$$

Bemerkung: Die Wahrscheinlichkeiten $p_1, \ldots, p_m, \ldots$ sind offensichtlich die Eigenwerte des assoziierten Dichteoperators $\hat{\rho}$.

Der Dichteoperator enthält die ganze Information über das System. Seien ρ_{ij} dessen Matrixelemente in einer beliebigen Basis $\{|\phi_j\rangle\}$. Dann stellt jedes Diagonalelement ρ_{ii} die Wahrscheinlichkeit dar, dass sich das System im Zustand $|\phi_i\rangle$ befindet: ρ_{ii} wird *Population* des Zustands $|\phi_i\rangle$ genannt. Wiederum heißen die Nichtdiagonalelemente ρ_{ij} mit $i \neq j$ *Kohärenzen*: sie stellen eine rein quantenmechanische Korrelation zwischen den möglichen Zuständen $|\phi_i\rangle$ und $|\phi_j\rangle$ dar, die in klassischen Systemen nicht vorhanden ist.

Eigenschaften des Dichteoperators

1. $\hat{\rho}$ ist hermitesch: $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$.
   Dies hat zur Folge, dass der Erwartungswert von jeder Obervable reell ist.

   Der Beweis folgt aus der Hermitizität von $\hat{O}$ und der Invarianz der Spur unter zyklischen Permutationen: $\langle\hat{O}\rangle^* = \big[\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\,\hat{O})\big]^* = \mathrm{Tr}(\hat{O}^\dagger\,\hat{\rho}^\dagger) = \mathrm{Tr}(\hat{O}\,\hat{\rho}) = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\,\hat{O}) = \langle\hat{O}\rangle$. □

2. $\hat{\rho}$ ist positiv: $\forall|\phi\rangle \in \mathscr{H},\ \langle\phi|\hat{\rho}|\phi\rangle \geq 0$.
   Somit ist der Erwartungswert jedes positiven Operators eine positive Zahl.

3. $\hat{\rho}$ ist normiert: $\mathrm{Tr}\,\hat{\rho} = 1$.

Bemerkung: Im Formalismus des Dichteoperators können sowohl Zustandsgemische als auch reine Zustände beschrieben werden. Somit wird ein Mikrozustand $|\Psi\rangle \in \mathscr{H}$ durch den Dichteoperator $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ auf dem Hilbert-Raum $\mathscr{H}$ dargestellt.

VI.3.2 Zeitentwicklung

Ausgehend aus der Schrödinger[al]-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{VI.19}$$

zeigt man einfach, dass die Zeitentwicklung eines Dichteoperators $\hat{\rho}$ durch die sog. *Liouville–von Neumann*[am]*-Gleichung*

$$\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\big[\hat{H},\hat{\rho}\big] \tag{VI.20}$$

gegeben wird.

Infolgedessen lautet die Zeitentwicklung des Erwartungswerts einer Observable

$$\frac{\mathrm{d}\langle O\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\big[\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\,\hat{O})\big] = \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\big(\big[\hat{H},\hat{\rho}\big]\hat{O}\big) = \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\big(\big[\hat{O},\hat{H}\big]\hat{\rho}\big). \tag{VI.21}$$

VI.3.3 Reduzierte Dichteoperatoren

Sei ein System $A+B$ bestehend aus zwei Teilsystemen A und B mit jeweiligen Hilbert-Räumen $\mathscr{H}_A$ und $\mathscr{H}_B$, die jeweils durch Vektoren $\{|\phi_j^A\rangle\}$ und $\{|\psi_i^B\rangle\}$ aufgespannt sind. Der Hilbert-Raum für das gesamte System ist das Tensorprodukt $\mathscr{H} = \mathscr{H}_A \otimes \mathscr{H}_B$, aufgespannt durch die Vektoren $|\phi_j^A,\psi_i^B\rangle \equiv |\phi_j^A\rangle \otimes |\psi_i^B\rangle$. Sei $\hat{\rho}$ ein Dichteoperator auf $\mathscr{H}$.

Unter den Observablen $\hat{O}$ auf $\mathscr{H}$ gibt es einige, die Messungen auf das Teilsystem A alleine beschreiben. Solche Observablen sind der Art $\hat{O}_A \otimes \hat{\mathbb{1}}_B$, wobei $\hat{\mathbb{1}}_B$ den Identitätsoperator auf $\mathscr{H}_B$ bezeichnet. Dann können ihre Erwartungswerte als $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}_A\hat{O}_A)$ geschrieben werden, mit $\hat{\rho}_A$ dem *reduzierten Dichteoperator* definiert durch

$$\hat{\rho}_A \equiv \mathrm{Tr}_B(\hat{\rho}), \tag{VI.22}$$

wobei die *partielle Spur* $\mathrm{Tr}_B(\cdot)$ die Summe über die Freiheitsgrade des Teilsystems B alleine bezeichnet.

Der Beweis folgt aus der Gleichungen

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\big[\hat{\rho}(\hat{O}_A\otimes\mathbb{1}_B)\big] &= \sum_{i,j}\langle\phi_j^A,\psi_i^B|\hat{\rho}(\hat{O}_A\otimes\mathbb{1}_B)|\phi_j^A,\psi_i^B\rangle\\ &= \sum_{i,i',j,j'}\langle\phi_j^A,\psi_i^B|\hat{\rho}|\phi_{j'}^A,\psi_{i'}^B\rangle\langle\phi_{j'}^A,\psi_{i'}^B|(\hat{O}_A\otimes\mathbb{1}_B)|\phi_j^A,\psi_i^B\rangle\\ &= \sum_{i,j,j'}\langle\phi_j^A,\psi_i^B|\hat{\rho}|\phi_{j'}^A,\psi_i^B\rangle\langle\phi_{j'}^A|\hat{O}_A|\phi_j^A\rangle.\end{aligned}$$

[al] E. Schrödinger, 1887–1961 [am] J. von Neumann, 1903–1957

Denen zufolge spielen nur die Matrizenelemente $(\rho_A)_{jj'} \equiv \sum_i \langle \phi_j^A, \psi_i^B | \hat{\rho} | \phi_{j'}^A, \psi_i^B \rangle$ des durch Gl. (VI.22) definierten Operators eine Rolle in der Berechnung des Erwartungswerts. □

Somit werden die Freiheitsgrade von B ausintegriert, und brauchen in der Berechnung von Erwartungswerten von Observablen auf A nicht mehr berücksichtigt zu werden.