Kapitel IX

Statistischer Operator

In Übereinstimmung mit dem Postulat (II.5) wurde in den bisherigen Kapiteln dieses Skripts der Zustand eines gegebenen quantenmechanischen Systems zur Zeit t anhand eines normierten Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ eines Hilbert-Raums $\mathscr{H}$ beschrieben. Die Zeitentwicklung von $|\psi(t)\rangle$ wird dann durch die Schrödinger-Gleichung (II.49) bestimmt.

Dabei wird angenommen, dass das System in einem „reinen" Zustand präpariert wurde, wie z.B. die Spins-$\frac{1}{2}$ am Ausgang eines Stern–Gerlach-Apparats in den Versuchen des Abschn. II.3. Prinzipiell lässt sich ein solcher Zustand durch die Messung der kompatiblen Observablen eines vollständigen Satzes an identischen Kopien des Systems eindeutig feststellen.

In diesem Kapitel wird ein neues mathematisches Objekt, der statistische Operator, eingeführt, mit dessen Hilfe die Quantenmechanik reiner Zustände in total äquivalenter Form beschrieben werden kann (Abschn. IX.1). Dazu erlaubt der statistische Operator auch die einfache Behandlung einer anderen Klasse von Zuständen, und zwar von klassischen Mischungen von reinen quantenmechanischen Zuständen, entsprechend der Anwesenheit eines zweiten Niveaus in der probabilistischen Beschreibung (Abschn. IX.2).

IX.1 Alternative Beschreibung von reinen Zuständen

Sei $|\psi\rangle \in \mathscr{H}$ der Zustandsvektor für ein System in einem reinen Zustand. In diesem Abschnitt wird eine alternative Beschreibung dieses physikalischen Zustands anhand eines Projektors eingeführt, die sich als total äquivalent erweisen wird. Im Folgenden wird immer angenommen, dass $|\psi\rangle$ auf 1 normiert ist:

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1. \tag{IX.1}$$

Dazu bezeichnet $\{|n\rangle\}$ eine beliebige Orthonormalbasis von $\mathscr{H}$.

IX.1.1 Statistischer Operator für reine Zustände

IX.1.1 a Definition

Der Projektor des Hilbert-Raums $\mathscr{H}$ auf den Vektor $|\psi\rangle$

$$\boxed{\hat{\rho}(\psi) \equiv |\psi\rangle\langle\psi|} \tag{IX.2}$$

wird *statistischer Operator* oder auch *Dichteoperator* genannt.[47]

Bemerkung: Sei $\delta \in \mathbb{R}$. Die zwei Vektoren $|\psi\rangle$ und $e^{i\delta}|\psi\rangle$, die sich nur um einen Phasenfaktor unterscheiden und daher denselben physikalischen Zustand beschreiben, führen zum gleichen statistischen Operator $\hat{\rho}(e^{i\delta}\psi) = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho}(\psi)$.

[47] Die Bezeichnung *Dichtematrix* wird auch häufig benutzt, gilt aber streng genommen nur für die Matrixdarstellung eines statistischen Operators auf einem endlich-dimensionalen Raum.

IX.1.1 b Eigenschaften des statistischen Operators

Ausgehend von der Definition (IX.2) prüft man sofort einige Eigenschaften des statistischen Operators:

- Der statistische Operator ist hermitesch:

$$\boxed{\hat{\rho}(\psi)^\dagger = \hat{\rho}(\psi).} \tag{IX.3}$$

- Die Spur des statistischen Operators ist gleich eins:

$$\boxed{\operatorname{Tr}\hat{\rho}(\psi) = 1.} \tag{IX.4}$$

  In der Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ lautet die Spur

$$\operatorname{Tr}\hat{\rho}(\psi) = \sum_n \langle n|\hat{\rho}|n\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle\langle\psi|n\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1,$$

  wobei die Vollständigkeit der Basis und die Normierung (IX.1) benutzt wurden. □

- Der statistische Operator (IX.2) für einen reinen Zustand ist ein eindimensionaler Projektor:

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \tag{IX.5}$$

  mit $\dim \operatorname{Im}\big(\hat{\rho}(\psi)\big) = 1$, wobei Im hier das Bild des Operators bezeichnet.

- Aus der letzten zwei Eigenschaften folgt trivial

$$\boxed{\operatorname{Tr}\big[\hat{\rho}(\psi)\big]^2 = 1 \quad \text{für einen reinen Zustand.}} \tag{IX.6}$$

IX.1.2 Neuformulierung der Postulate anhand des statistischen Operators

Wenn man einen reinen Zustand mit dem zugehörigen statistischen Operator (IX.2) anstelle des Zustandsvektors $|\psi\rangle$ beschreiben will, sollte das Postulat (II.5) entsprechend geändert werden:

Postulat I mit dem statistischen Operator:

Die reinen Zustände eines quantenmechanischen Systems werden durch eindimensionale Projektoren eines geeigneten Hilbert-Raums $\mathscr{H}$ dargestellt. (IX.7)

Umgekehrt beschreibt jeder eindimensionale Projektor von $\mathscr{H}$ einen möglichen physikalischen reinen Zustand des Systems.

Das Postulat (II.6) bezüglich der Beschreibung von messbaren physikalischen Größen durch Observablen bleibt unverändert. Dagegen ändert sich das Postulat (II.7):

Postulat III mit dem statistischen Operator:

Der Erwartungswert der Observablen $\hat{A}$ im reinen Zustand mit statistischem Operator $\hat{\rho}$ ist durch

$$\langle\hat{A}\rangle = \operatorname{Tr}\big(\hat{\rho}\hat{A}\big)$$

gegeben. (IX.8)

Dieses Ergebnis lässt sich unter Nutzung einer Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ von $\mathscr{H}$ sofort beweisen. Für den Erwartungswert der Observablen $\hat{A}$ im Zustand $|\psi\rangle$ gilt nämlich

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\hat{\mathbb{1}}_{\mathscr{H}}|\psi\rangle.$$

Unter Einführung einer Vollständigkeitsrelation ergibt sich

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{A} | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A} | n \rangle.$$

Dabei erkennt man $|\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho}(\psi)$:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \langle n | \hat{\rho}(\psi) \hat{A} | n \rangle = \mathrm{Tr}\big[\hat{\rho}(\psi)\hat{A}\big],$$

was zu zeigen war. □

Die durch das Postulat (II.9) gegebene Wahrscheinlichkeit — bzw., im Fall einer Observablen mit kontinuierlichem Spektrum, die Wahrscheinlichkeitsdichte — dafür, dass man einen bestimmten Eigenwert in einer Messung einer Observablen findet, lässt sich auch mit dem statistischen Operator ausdrücken.

Postulat IV mit dem statistischen Operator:

Die Wahrscheinlichkeit, in einer Messung der Observablen $\hat{A}$ am Zustand $\hat{\rho}$ eines Systems den Eigenwert a zu messen, ist

$$p(a) = \mathrm{Tr}\big(\hat{\rho}\hat{P}_a\big), \tag{IX.9}$$

wobei $\hat{P}_a$ den Projektor auf dem Eigenraum des Eigenwerts a bezeichnet.

Dabei kann der Projektionsoperator $\hat{P}_a$ als

$$\hat{P}_a = \sum_{r=1}^{g(a)} |a,r\rangle\langle a,r|$$

geschrieben werden [vgl. Gl. (I.58)], wobei $\{|a,r\rangle\}$ einen vollständigen Satz von orthonormierten Eigenzuständen zu $\hat{A}$ mit dem Eigenwert a bezeichnet, während $g(a)$ der Entartungsgrad von a ist.

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist laut dem Postulat (II.9a)

$$p(a) = \sum_{r=1}^{g(a)} \big|\langle a,r|\psi\rangle\big|^2 = \sum_{r=1}^{g(a)} \langle a,r|\psi\rangle\langle\psi|a,r\rangle.$$

Indem man $\langle a,r|\psi\rangle = \langle a,r|\hat{\mathbb{1}}_{\mathscr{H}}|\psi\rangle$ schreibt und die Vollständigkeitsrelation benutzt, kommt

$$p(a) = \sum_{r=1}^{g(a)} \sum_n \langle a,r|n\rangle\langle n|\psi\rangle\langle\psi|a,r\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle \sum_{r=1}^{g(a)} \langle\psi|a,r\rangle\langle a,r|n\rangle = \sum_n \langle n|\hat{\rho}\hat{P}_a|n\rangle,$$

woraus das Ergebnis folgt. □

Somit lassen sich alle physikalischen Größen auch mit Hilfe des statistischen Operators ausdrücken, d.h. der letztere liefert eine mögliche äquivalente Beschreibung von reinen Zuständen.

Schließlich kann man die Zustandsreduktion (II.12) auch mit dem statistischen Operator ausdrücken:

Postulat V mit dem statistischen Operator:

Unmittelbar nach einer Messung der Observablen $\hat{A}$ mit Ergebnis a_n ist der Dichteoperator des Systems $\hat{\rho} = |a_n\rangle\langle a_n|$, wobei $|a_n\rangle$ ein Eigenzustand zu $\hat{A}$ mit Eigenwert a_n ist. (IX.10)

IX.2 Statistische Mischungen von Zuständen

Das Interesse des statistischen Operators liegt aber daran, dass man mit dessen Hilfe nicht nur Systeme mit einem exakt bestimmten Zustand — wie im vorigen Abschnitt — beschreiben kann, sondern auch Systeme, deren Zustand nur statistisch bekannt wird.

IX.2.1 Definitionen

In vielen physikalischen Situationen kann der genaue Zustand $|\psi\rangle$ eines quantenmechanischen nicht exakt bekannt sein. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn das System noch nicht präpariert wurde, wie beim Spin-$\frac{1}{2}$-System des Abschn. II.3 am Ausgang des Ofens und vor dem Durchlaufen durch einen Stern–Gerlach-Apparat. Eine andere wichtige Möglichkeit ist die eines Systems aus vielen Teilchen, deren einzelne Zustände in der Praxis nicht genau bestimmbar sind — weil es zu viele davon gibt, oder weil die Wechselwirkungen zwischen den Teichen zu kompliziert sind für eine exakte Beschreibung der Zeitentwicklung des gesamten Systems.

In solchen Fällen soll man eher mehrere normierten (nicht unbedingt orthogonalen) Zustände $|\psi_1\rangle, \ldots, |\psi_m\rangle, \ldots$ betrachten, die mit jeweiligen Wahrscheinlichkeiten $p_1, \ldots, p_m, \ldots$ auftreten können, wobei

$$p_m \geq 0 \quad \forall m \quad \text{und} \quad \sum_m p_m = 1. \tag{IX.11a}$$

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

Man definiert dann den statistischen Operator des Systems durch

$$\boxed{\hat{\rho} = \sum_m p_m |\psi_m\rangle\langle\psi_m|.} \tag{IX.11b}$$

Seien $\rho_{mn} = \langle m|\hat{\rho}|n\rangle$ die Matrixelemente von $\hat{\rho}$ in einer beliebigen Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ des Hilbert-Raums. Jedes Diagonalelement ρ_{nn} heißt *Population* und stellt die Wahrscheinlichkeit dar, das System im entsprechenden Zustand $|n\rangle$ zu finden. Wiederum werden die Nicht-Diagonalelemente ρ_{mn} mit $m \neq n$ *Kohärenzen* genannt.

Bemerkungen:

∗ Offensichtlich lässt sich der Fall eines reinen Zustands als Spezialfall der Definition (IX.11b) mit nur einem $\{|\psi_m\rangle\}$ mit Wahrscheinlichkeit 1 wiederfinden.

∗ 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 Unterschied wird im § IX.2.3 b unten detaillierter diskutiert.

IX.2.2 Erwartungswerte

Wenn das System sich „in einem Zustandsgemisch befindet“, sollte intuitiv der Erwartungswert einer gegebenen Observablen $\hat{A}$ gleich der gewichteten Summe der Erwartungswerte in jedem reinen Zustand der Mischung sein, d.h.

$$\langle A\rangle = \sum_m p_m \langle A\rangle_{\psi_m} = \sum_m p_m \langle\psi_m|\hat{A}|\psi_m\rangle, \tag{IX.12a}$$

wobei jeder „individuelle“ Erwartungswert $\langle A\rangle_{\psi_m} = \langle\psi_m|\hat{A}|\psi_m\rangle$ durch die Auftretenswahrscheinlichkeit p_m des Zustands gewichtet wird.

Dieser Erwartungswert lässt sich unter Nutzung des statistischen Operators (IX.11b) günstig ausdrücken:

$$\boxed{\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\hat{A}),} \tag{IX.12b}$$

d.h. wie im Postulat (IX.8) für einen reinen Zustand.

Unter Einführung einer Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ gilt nämlich

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \sum_n\sum_m p_m\langle n|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\hat{A}|n\rangle = \sum_m p_m\sum_n\langle\psi_m|\hat{A}|n\rangle\langle n|\psi_m\rangle = \sum_m p_m\langle\psi_m|\hat{A}|\psi_m\rangle. \quad \square$$

IX.2.3 Eigenschaften des statistischen Operators

IX.2.3 a Erste Eigenschaften

Einige der in § IX.1.1 b aufgelisteten Eigenschaften des statistischen Operators, die im Fall eines reinen Zustands gelten, bleiben im allgemeinen Fall gültig, und zwar

- Hermitizität: $$\boxed{\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho};} \tag{IX.13a}$$

- Normierung: $$\boxed{\mathrm{Tr}\,\hat{\rho} = 1.} \tag{IX.13b}$$

Dank der Linearität der Spur gilt

$$\mathrm{Tr}\,\hat{\rho} = \sum_m p_m \mathrm{Tr}\,\big(|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\big) = \sum_m p_m = 1,$$

weil jeder $|\psi_m\rangle\langle\psi_m|$ ein eindimensionaler Projektor ist. $\square$

Da die Wahrscheinlichkeiten $\{p_m\}$ nicht-negativ sind, ist der statistische Operator $\hat{\rho}$ *positiv*, d.h.

$$\langle\psi|\hat{\rho}|\psi\rangle \geq 0 \quad \forall|\psi\rangle \in \mathscr{H}. \tag{IX.14}$$

Es gilt nämlich $\langle\psi|\hat{\rho}|\psi\rangle = \sum_m p_m\langle\psi|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\psi\rangle = \sum_m p_m\big|\langle\psi_m|\psi\rangle\big|^2 \geq 0.$ $\square$

Bemerkung: Ausgehend von der Hermitizität des statistischen Operators kann man wiederfinden, dass der Erwartungswert einer Observablen $\hat{A}$ reell ist.

Der Beweis benutzt die Hermitizität von $\hat{A}$ und die Invarianz der Spur unter zyklischen Permutationen deren Argumente:

$$\langle\hat{A}\rangle^* = \big[\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\hat{A})\big]^* = \mathrm{Tr}\,(\hat{A}^\dagger\hat{\rho}^\dagger) = \mathrm{Tr}\,(\hat{A}\hat{\rho}) = \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\hat{A}) = \langle\hat{A}\rangle. \quad \square$$

Daraus folgt auch, dass der Erwartungswert eines positiven Operators eine positive Zahl ist.

IX.2.3 b Unterschied zwischen reinen und gemischten Zuständen

Im Allgemeinen ist $\hat{\rho}$ kein Projektor, $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$. Genauer gilt

$$\mathrm{Tr}\,\hat{\rho}^2 \leq 1, \tag{IX.15}$$

wobei die Gleichheit genau dann erfüllt wird, wenn $\hat{\rho}$ einen reinen Zustand beschreibt — d.h. für eine statistische Mischung zweier oder mehr Zustände gilt $\mathrm{Tr}\,\hat{\rho}^2 < 1$.

Offensichtlich sind die Eigenwerte des statistischen Operators $\hat{\rho}$ genau die Wahrscheinlichkeiten $\{p_m\}$ — und dazu 0, falls die Zustandsvektoren $\{|\psi_m\rangle\}$ den ganzen Hilbert-Raum $\mathscr{H}$ nicht aufspannen. Demzufolge sind die Eigenwerte von $\hat{\rho}^2$ die Quadrate $\{p_m^2\}$, wobei jeder Eigenwert p_m^2 von $\hat{\rho}^2$ den gleichen Entartungsgrad wie p_m für $\hat{\rho}$ hat. Wegen $0 \leq p_m^2 \leq p_m \leq 1$ gilt dann

$$\mathrm{Tr}\,\hat{\rho}^2 = \sum_m p_m^2 \leq \sum_m p_m = 1$$

und die Gleichheit kann nur gelten, wenn alle Wahrscheinlichkeiten p_m bis auf eine, die dann gleich eins ist, Null sind. $\square$

Sei $|\psi\rangle = \sum_m c_m|\psi_m\rangle$ mit komplexen Koeffizienten $\{c_m\}$ ein reiner Zustand. Aus der Bra-Konjugation $\langle\psi| = \sum_m c_m^*\langle\psi_m|$ folgt für den zugehörigen statistischen Operator

$$\hat{\rho}(\psi) = \sum_m |c_m|^2|\psi_m\rangle\langle\psi_m| + \sum_{m,n} c_m^* c_n|\psi_m\rangle\langle\psi_n|. \tag{IX.16}$$

Die erste Summe mit nicht-negativen reellen Koeffizienten $|c_m|^2$ auf der rechten Seite ist ähnlich der Definition (IX.11b) des statistischen Operators für eine „klassische“ statistische Mischung der reinen Zustände $\{|\psi_m\rangle\}$. Dagegen tritt der zweite Summe mit im Allgemeinen komplexen Koeffizienten $c_m^* c_n = |c_m^* c_n|\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi_{mn}}$ in einem Zustandsgemisch nicht auf. Wenn man über die Phasenfaktoren $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi_{mn}}$ mittelt — beispielsweise weil die Phasen φ_{mn} zeitabhängig sind, s. Gl. (IX.20b) unten, und das System über lange Zeitskalen betrachtet wird —, werden diese Terme verschwinden:[48] die darin enthaltene Information geht verloren und die quantenmechanische Superposition wird zu einer „klassischen“ Mischung von Zuständen, die aber noch quantenmechanisch beschrieben wird. Dieses Phänomen wird *Dekohärenz* genannt.

Dekohärenz wird benutzt, um die beobachtete Zustandsreduktion [Postulat (II.12), (IX.10)] zu „erklären“. Genauer soll Dekohärenz das Phänomen sein, das dem Übergang von einem reinen Zustand (IX.16) zu einem Zustandsgemisch (IX.11b) mit $p_m = |c_m|^2$ — wie durch Beobachter wahrgenommen wird — unterliegt. Dabei führen die Wechselwirkungen des gemessenen Systems mit dessen Umgebung zum Verschwinden der Phasenfaktoren $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi_{mn}}$ auf einer sehr kurzen Zeitskala unter gewöhnlichen Bedingungen — d.h. wenn das System nicht in einem Hochvakuum bei sehr tiefer Temperatur liegt.[49]

IX.2.4 Zeitentwicklung

IX.2.4 a Zeitentwicklung des statistischen Operators

Ausgehend aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle \tag{IX.17}$$

für die Zustandsvektoren findet man, dass die Zeitentwicklung des statistischen Operators $\hat{\rho}(t)$ eines Systems mit Hamilton-Operator $\hat{H}$ durch die *Liouville*[(ao)]*–von Neumann*[(ap)]*-Gleichung*

$$\boxed{\frac{\partial\hat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\big[\hat{H}(t),\hat{\rho}(t)\big]} \tag{IX.18}$$

bestimmt wird.

Um die Liouville–von Neumann-Gleichung aus der Schrödinger-Gleichung abzuleiten, wird der Fall des statistischen Operators $\hat{\rho}\big(\psi(t)\big)$ für einen reinen Zustand $|\psi(t)\rangle$ betrachtet.

Aus Gl. (IX.17) und der dazu konjugierten Gleichung folgt unter Nutzung der Produktregel

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\hat{\rho}\big(\psi(t)\big)}{\partial t} = \mathrm{i}\hbar\left[\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t}\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\frac{\partial\langle\psi(t)|}{\partial t}\right] = \big(\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle\big)\langle\psi(t)| - |\psi(t)\rangle\big(\langle\psi(t)|\hat{H}(t)\big),$$

d.h. $\displaystyle\frac{\partial\hat{\rho}\big(\psi(t)\big)}{\partial t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\big[\hat{H}(t),|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\big]$, was zu zeigen war. □

[48] $\displaystyle\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{2\pi} = 0.$

[49] Einige Übersichtsartikel zum Thema Dekohärenz (Theorie & Anwendungen, experimentelle Versuche, Notwendigkeit einer Unterdrückung der Dekohärenz in Quantencomputern. . .) sind in den Proceedings des 8. *Séminaire Poincaré* unter `http://www.bourbaphy.fr/novembre2005.html` zu finden.

[(ao)] J. Liouville, 1809–1882 [(ap)] J. von Neumann, 1903–1957

Bemerkungen:

∗ In der Liouville–von Neumann-Gleichung (IX.18) handelt es sich bei $\hat{\rho}(t)$ um den statistischen Operator „im Schrödinger-Bild“ (vgl. § II.4.4 a), wie beim Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ in der Schrödinger-Gleichung (IX.17).

∗ Die Form der Liouville–von Neumann-Gleichung für $\hat{\rho}(t)$ ist bis auf ein (wichtiges!) Minus-Zeichen ähnlich der Heisenberg-Gleichung (II.64) für einen Heisenberg-Bild-Operator $\hat{A}_{\rm H}(t)$, der mit einer nicht explizit zeitabhängigen Schrödinger-Bild-Observablen $\hat{A}$ assoziiert ist.

Die Liouville–von Neumann-Gleichung (IX.18) ist eine Differentialgleichung erster Ordnung, deren Lösung durch die Angabe einer Anfangsbedingung $\hat{\rho}(t_0)$ zu einem beliebigen Bezugszeitpunkt t_0 völlig bestimmt wird. Unter Nutzung des in Abschn. II.4.1 eingeführten Zeitenwicklungsoperators $\hat{\mathcal{U}}(t,t_0)$ kann man die Lösung formal als

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\mathcal{U}}(t,t_0)\,\hat{\rho}(t_0)\,\hat{\mathcal{U}}(t_0,t) \tag{IX.19}$$

schreiben, wobei $\hat{\mathcal{U}}(t_0,t) = \hat{\mathcal{U}}(t,t_0)^{-1} = \hat{\mathcal{U}}(t,t_0)^\dagger$.

Falls der Hamilton-Operator $\hat{H}$ zeitunabhängig ist, so dass der Zeitentwicklungsoperator durch Gl. (II.50) gegeben ist, wird Gl. (IX.19) zu

$$\hat{\rho}(t) = {\rm e}^{-{\rm i}(t-t_0)\hat{H}/\hbar}\,\hat{\rho}(t_0)\,{\rm e}^{{\rm i}(t-t_0)\hat{H}/\hbar}. \tag{IX.20a}$$

Seien $\{E_n\}$ und $\{|\phi_n\rangle\}$ die Eigenenergie und Eigenzustände von $\hat{H}$, und $\rho_{mn}(t) \equiv \langle\phi_m|\hat{\rho}(t)|\phi_n\rangle$ die Matrixelemente von $\hat{\rho}(t)$ in der Orthonormalbasis $\{|\phi_n\rangle\}$. Dann ist Gl. (IX.20a) äquivalent zu

$$\rho_{nn}(t) = \rho_{nn}(t_0) \quad , \quad \rho_{mn}(t) = \rho_{mn}(t_0)\,{\rm e}^{-{\rm i}(E_m-E_n)(t-t_0)/\hbar} \;\text{ für } m \neq n. \tag{IX.20b}$$

Das heißt, die Populationen bleiben konstant, während die Kohärenzen mit den Bohr-Frequenzen[(50)] $\omega_{mn} \equiv (E_m - E_n)/\hbar$ des Systems oszillieren.

IX.2.4 b Zeitentwicklung von Erwartungswerten

Sei $\hat{A}$ eine nicht explizit zeitabhängige Observable (im Schrödinger-Bild). Nach der Gl. (IX.12b) ist deren Erwartungswert zur Zeit t durch

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = {\rm Tr}\left(\hat{\rho}(t)\hat{A}\right) \tag{IX.21}$$

gegeben. Unter Nutzung der Liouville–von Neumann-Gleichung (IX.18) lautet die Zeitableitung dieses Erwartungswert

$$\frac{{\rm d}\langle\hat{A}\rangle(t)}{{\rm d}t} = \frac{\rm d}{{\rm d}t}\left[{\rm Tr}\left(\hat{\rho}(t)\hat{A}\right)\right] = \frac{1}{{\rm i}\hbar}{\rm Tr}\Big(\big[\hat{H}(t),\hat{\rho}(t)\big]\hat{A}\Big),$$

wobei die Linearität der Spur benutzt wurde, um Spur und Zeitableitung auszutauschen. Dank der Invarianz der Spur unter zyklischen Permutationen der Argumente gilt

$${\rm Tr}\Big(\big[\hat{H},\hat{\rho}\big]\hat{A}\Big) = {\rm Tr}\big(\hat{H}\hat{\rho}\hat{A} - \hat{\rho}\hat{H}\hat{A}\big) = {\rm Tr}\big(\hat{A}\hat{H}\hat{\rho} - \hat{H}\hat{A}\hat{\rho}\big) = {\rm Tr}\Big(\big[\hat{A},\hat{H}\big]\hat{\rho}\Big),$$

woraus

$$\frac{{\rm d}\langle\hat{A}\rangle(t)}{{\rm d}t} = \frac{1}{{\rm i}\hbar}{\rm Tr}\Big(\big[\hat{A},\hat{H}(t)\big]\hat{\rho}(t)\Big) = \frac{1}{{\rm i}\hbar}\Big\langle\big[\hat{A},\hat{H}(t)\big]\Big\rangle \tag{IX.22}$$

folgt. Diese Gleichung ist im Fall von reinen Zuständen die gleiche wie die in Abschn. II.4.3 hergeleitete Gl. (II.59), und stellt im Fall von Zustandsgemischen deren Verallgemeinerung dar.

[(50)] Eigentlich Kreisfrequenzen...