

Theoretische Physik für das Lehramt L2  
Teil II  
Statistische Physik und Thermodynamik

Helmut Neufeld  
Fakultät für Physik  
Universität Wien

Wintersemester 2008/09



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Statistische Physik</b>	<b>1</b>
1.1	Aufgabenstellung der statistischen Physik . . . . .	1
1.2	Entropie . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Gleichgewichtszustände</b>	<b>5</b>
2.1	Allgemeine Charakterisierung von Gleichgewichtszuständen . . . . .	5
2.2	Mikrokanonisches Ensemble . . . . .	6
2.3	Kanonisches Ensemble . . . . .	8
2.4	System in Kontakt mit einem Wärmebad . . . . .	10
2.5	Temperatur . . . . .	11
2.6	Paramagnetismus . . . . .	12
2.7	Großkanonisches Ensemble . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>17</b>
3.1	Hauptsätze der Thermodynamik . . . . .	17
3.2	Einfache Anwendungen . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Identische Teilchen</b>	<b>23</b>
4.1	Mehrteilchensysteme . . . . .	23
4.2	Quantenstatistik nicht wechselwirkender Teilchen . . . . .	26
4.3	Maxwell-Boltzmann-Statistik . . . . .	28
4.4	Ideales Gas im klassischen Limes . . . . .	29

<b>5</b>	<b>Photonen</b>	<b>33</b>
5.1	Energie des elektromagnetischen Feldes . . . . .	33
5.2	Freies elektromagnetisches Feld . . . . .	36
5.3	Feldquantisierung . . . . .	40
5.4	Teilcheninterpretation . . . . .	41
<b>6</b>	<b>Plancksches Strahlungsgesetz</b>	<b>43</b>
6.1	Hohlraumstrahlung . . . . .	43
6.2	Strahlungsdruck . . . . .	47
6.3	Schwarzer Strahler . . . . .	48
6.4	Oberflächentemperatur von Planeten . . . . .	50
<b>A</b>	<b>Unitäre Vektorräume</b>	<b>53</b>
A.1	Komplexes Skalarprodukt . . . . .	53
A.2	Norm . . . . .	55
A.3	Lineare Abbildungen . . . . .	56
A.4	Adjungierte Abbildung . . . . .	57
A.5	Orthonormalbasis . . . . .	58
A.6	Projektionsoperatoren . . . . .	62
A.7	Hermiteische Operatoren . . . . .	63
A.8	Unitäre Operatoren . . . . .	65
A.9	Normale Operatoren . . . . .	66
A.10	Spektralsatz für normale Operatoren . . . . .	67
A.11	Gleichzeitige Diagonalisierbarkeit . . . . .	72
A.12	Funktionen normaler Operatoren . . . . .	73
<b>B</b>	<b>Einfache Quantensysteme</b>	<b>77</b>
B.1	Grundpostulate der Quantentheorie . . . . .	77
B.2	Spin 1/2 System . . . . .	84
B.3	Zeitentwicklung in der Quantenmechanik . . . . .	87

<b>C Literatur</b>	<b>89</b>
C.1 Statistische Physik und Thermodynamik . . . . .	89
C.2 Mathematische Methoden . . . . .	89



# Kapitel 1

## Statistische Physik

### 1.1 Aufgabenstellung der statistischen Physik

*Es wäre ein aussichtsloses Unterfangen, den Zustand eines makroskopischen Systems, das aus einer sehr großen Anzahl von Teilchen besteht, durch einen reinen Zustand beschreiben zu wollen. In diesem Fall haben wir es mit gemischten Zuständen zu tun, die bekanntlich durch Dichteoperatoren dargestellt werden können. Jene Dichteoperatoren, die thermodynamischen Gleichgewichtszuständen entsprechen, können sehr leicht durch Wahrscheinlichkeitsargumente gefunden werden.*

Hat man es mit Systemen zu tun, die aus einer sehr großen Anzahl  $N$  von Teilchen (typische Größenordnung: Loschmidtsche Zahl  $L \sim 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) bestehen, so ist es unmöglich jene vollständige Information zu besitzen, die zur Festlegung eines reinen Zustandes derartiger Systeme nötig wäre. Klassisch gesprochen, müsste man dafür zu einem bestimmten Zeitpunkt die Positionen und Geschwindigkeiten aller  $N$  Teilchen genau kennen (das entspräche der Kenntnis von  $6N$  reellen Zahlen). Bei der quantenmechanischen Beschreibung eines Systems von  $N$  spinlosen Teilchen müsste man (wenn man in der Ortsdarstellung arbeitet) eine Wellenfunktion der Form  $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$  angeben, was ebenfalls völlig aussichtslos wäre.

Tatsächlich steht uns bei der Beschreibung des Zustands eines makroskopischen System nur eine sehr viel geringere Information zur Verfügung, die weit von jener maximalen Information entfernt ist, die zur Festlegung eines reinen Zustandes nötig wäre. Betrachten wir etwa ein Gas, das sich in einem geschlossenen Behälter befindet, so kennen wir vielleicht die Art des Gases (z.B. Helium), das von ihm eingenommene Volumen  $V$ , seine Gesamtmasse  $M$ , den Druck  $p$ , den es auf die Wände ausübt. Weiters könnte uns bekannt sein, dass der Gasbehälter schon so lange in einem Raum mit konstanter Zimmertemperatur steht, sodass sich auch

die Temperatur  $T$  des Gases jener der Umgebung angeglichen hat. Durch welchen Dichteoperator  $\rho$  wird der so festgelegte Zustand des Gases beschrieben?

Wir werden uns in dieser Vorlesung fast ausschließlich mit sogenannten Gleichgewichtszuständen beschäftigen. Die entsprechenden Dichteoperatoren lassen sich in diesem Fall nämlich sehr leicht durch Wahrscheinlichkeitsargumente finden.

## 1.2 Entropie

*Die Entropie spielt in der statistischen Physik eine zentrale Rolle. Sie ist ein Maß für die „Gemischtheit“ eines Zustandes.*

Ein bestimmter Zustand werde durch den Dichteoperator

$$\rho = \sum_n p_n |n\rangle\langle n|, \quad p_n \geq 0, \quad \text{Tr}\rho = \sum_n p_n = 1,$$

beschrieben. Man kann sich diesen Zustand durch eine sehr große Anzahl  $\mathcal{N}$  von Kopien des Systems vorstellen, wobei sich  $\mathcal{N}_1 = p_1\mathcal{N}$  von ihnen im reinen Zustand  $|1\rangle$  befinden,  $\mathcal{N}_2 = p_2\mathcal{N}$  im Zustand  $|2\rangle$ , usw., wobei

$$\sum_n \mathcal{N}_n = \mathcal{N}.$$

In diesem Fall gibt es

$$\Gamma = \frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_1! \mathcal{N}_2! \dots}$$

verschiedene Möglichkeiten, dass sich von den insgesamt  $\mathcal{N}$  Kopien des Systems  $\mathcal{N}_1 = p_1\mathcal{N}$  im reinen Zustand  $|1\rangle$  befinden,  $\mathcal{N}_2 = p_2\mathcal{N}$  im Zustand  $|2\rangle$ , und so fort. Da  $\Gamma$  (in den uns interessierenden Fällen) i.A. eine sehr große Zahl sein wird, ist es vorteilhaft, die etwas handlichere Größe

$$\ln \Gamma = \ln \mathcal{N}! - \sum_n \ln \mathcal{N}_n!$$

zu verwenden. Aus dem selben Grund kann man die Stirlingsche Formel

$$\ln \mathcal{N}! \simeq \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} + \dots$$

anwenden, die für  $\mathcal{N} \gg 1$  mit sehr guter Genauigkeit erfüllt ist. Man erhält daher

$$\begin{aligned} \ln \Gamma &\simeq \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_n (\mathcal{N}_n \ln \mathcal{N}_n - \mathcal{N}_n) \\ &= \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_n \mathcal{N}_n \ln \mathcal{N}_n. \end{aligned}$$



Setzt man in diesen Ausdruck  $\mathcal{N}_n = p_n \mathcal{N}$  ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \ln \Gamma &\simeq \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_n \mathcal{N} p_n (\ln \mathcal{N} + \ln p_n) \\ &= -\mathcal{N} \sum_n p_n \ln p_n = -\mathcal{N} \operatorname{Tr}(\rho \ln \rho) \end{aligned}$$

bzw.

$$\frac{\ln \Gamma}{\mathcal{N}} \simeq -\operatorname{Tr}(\rho \ln \rho).$$

Die rechte Seite der letzten Formel ist unabhängig von  $\mathcal{N}$  und wird (abgesehen von einem historisch bedingten Faktor  $k$ ) als **Entropie** des durch den Dichteoperator  $\rho$  beschriebenen Zustands bezeichnet:

$$\boxed{S = -k \operatorname{Tr}(\rho \ln \rho)}$$

Der Proportionalitätsfaktor

$$k \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

wird als Boltzmann<sup>1</sup>-Konstante bezeichnet.

**Bemerkung:**  $\ln \Gamma \simeq \mathcal{N} S/k \Leftrightarrow \Gamma \simeq \exp(\mathcal{N} S/k)$ .

**Beispiele:** Wir betrachten einen  $N$ -dimensionalen Zustandsraum  $\mathcal{H}$ .

1. Für einen reinen Zustand  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$  ( $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ ) ist  $-\operatorname{Tr}(\rho \ln \rho) = 0$  und die Entropie somit minimal.
2. Im Zustand  $\rho = \mathbb{1}/N$  (maximale Mischung) ist  $-\operatorname{Tr}(\rho \ln \rho) = \ln N$ . Die Entropie ist in diesem Fall maximal.

---

<sup>1</sup>Ludwig Boltzmann, 1844 Wien – 1906 Duino.



# Kapitel 2

## Gleichgewichtszustände

### 2.1 Allgemeine Charakterisierung von Gleichgewichtszuständen

*Thermodynamische Gleichgewichtszustände sind zeitlich konstante Zustände, für welche die Entropie, unter Berücksichtigung aller vorhandenen Nebenbedingungen, maximal ist.*

Ein quantenmechanisches System werde durch den Hamiltonoperator  $H$  beschrieben. Ein Gleichgewichtszustand dieses Systems kann durch die folgenden Forderungen charakterisiert werden:

1. Der Dichteoperator  $\rho$  soll zeitlich konstant sein.
2. Die Entropie soll unter Berücksichtigung aller Nebenbedingungen, denen das System unterliegt, maximal sein.

Wegen der von Neumann<sup>1</sup>-Gleichung,

$$i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} = [H, \rho(t)],$$

folgt aus der oben geforderten zeitlichen Konstanz des Dichteoperators, dass  $H$  und  $\rho$  vertauschen. Es existiert somit ein gemeinsames vollständiges Orthonormalsystem  $|1\rangle, |2\rangle, \dots$  von Eigenvektoren:

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad \rho|n\rangle = p_n|n\rangle.$$

**Bemerkung:** Sind außer der Energie weitere Erhaltungsgrößen vorhanden, können diese auf analoge Weise berücksichtigt werden.

---

<sup>1</sup>Johann von Neumann, 1903 Budapest – 1957 Washington, D.C.

## 2.2 Mikrokanonisches Ensemble

Wir wollen den Dichteoperator eines **abgeschlossenen** Systems im thermischen Gleichgewicht finden. Die Energie des Systems sei auf den Bereich

$$I(E, \delta E) = [E - \delta E, E]$$

beschränkt. In diesem Fall müssen wir also das Maximum von

$$- \sum_{E_n \in I(E, \delta E)} p_n \ln p_n$$

unter Berücksichtigung der Nebenbedingung

$$\sum_{E_n \in I(E, \delta E)} p_n = 1$$

finden. Die Nebenbedingung wird am besten durch einen Lagrangeschen<sup>2</sup> Multiplikator berücksichtigt. Wir betrachten daher die Funktion

$$f(p_1, p_2, \dots, \lambda) = - \sum_{E_n \in I(E, \delta E)} p_n \ln p_n + \lambda \left(1 - \sum_{E_n \in I(E, \delta E)} p_n\right).$$

Nullsetzen der Ableitungen nach  $p_1, p_2, \dots$  und  $\lambda$  ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial p_m} = 0 &\Rightarrow \ln p_m = -1 - \lambda, \\ \frac{\partial f}{\partial \lambda} = 0 &\Rightarrow \sum_{E_n \in I(E, \delta E)} p_n = 1. \end{aligned}$$

Das heißt, für alle  $n$  mit  $E_n \in I(E, \delta E)$  ist  $p_n$  eine von  $n$  unabhängige Konstante. Bezeichnet man die Anzahl der Zustände im zugänglichen Energieintervall  $I(E, \delta E)$  mit

$$\Omega(E, \delta E) = \sum_{E_n \in I(E, \delta E)} 1,$$

so erhält man

$$p_n = \begin{cases} 1/\Omega(E, \delta E) & \text{für } E_n \in I(E, \delta E) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Das ist gleichbedeutend mit

$$\rho_{MK} = \frac{1}{\Omega(E, \delta E)} \sum_{E_n \in I(E, \delta E)} |n\rangle\langle n|.$$

---

<sup>2</sup>Joseph-Louis Lagrange, 1736 Turin – 1813 Paris.

Für die Entropie ergibt sich daher

$$S = k \ln \Omega(E, \delta E).$$

Befindet sich ein abgeschlossenes (isoliertes) System im thermodynamischen Gleichgewicht, tritt also jeder der zugänglichen Energieeigenzustände  $|n\rangle$  ( $E_n \in I(E, \delta E)$ ) mit der gleichen Wahrscheinlichkeit

$$p_n = \frac{1}{\Omega(E, \delta E)}$$

auf, wobei  $\Omega(E, \delta E)$  die Anzahl der im Intervall  $I(E, \delta E)$  befindlichen Energieeigenzustände ist. Diese Charakterisierung wird manchmal auch als **Fundamentalpostulat** (FP) der statistischen Physik bezeichnet.

**Bemerkungen**<sup>3</sup>: Das FP „definiert“ das Gleichgewicht, seine Rechtfertigung ist durch das Experiment gegeben.

Unter welchen Annahmen folgt das FP aus der Quantenmechanik? Welche dieser Annahmen haben physikalischen (und nicht nur rein mathematischen) Inhalt? Klarerweise gilt das FP nur für makroskopische Systeme. Um ein makroskopisches System zu erhalten, kann man die Teilchendichte  $N/V$  konstant halten, aber  $N$  und  $V$  sehr groß werden lassen (thermodynamischer Limes).

Lässt man die Zeitentwicklung bei  $t = 0$  in einem reinen Zustand starten, wird das System i.A. nicht im Gleichgewicht sein. Erst nach einer Zeit  $t \gg \tau_r$  wird sich das Gleichgewicht einstellen, wobei  $\tau_r$  die Relaxationszeit des Systems ist ( $\tau_r$  ist die typische Zeit, die ein System braucht, um nach einer plötzlichen Störung wieder ins Gleichgewicht zu kommen; ein System kann für verschiedene Freiheitsgrade unterschiedliche Relaxationszeiten haben). Der Übergang vom reinen Zustand bei  $t = 0$  zum gemischten Gleichgewichtszustand kann nicht durch die von Neumann-Gleichung beschrieben werden (dabei würde sich die Entropie nicht ändern). Für den Übergang von einem reinen Zustand zum mikrokanonischen Ensemble im Fall eines abgeschlossenen makroskopischen Systems wurden unter anderem folgende Begründungen angegeben:

- Die Anzahl der dem Experimentator zugänglichen Observablen ist viel kleiner als die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems (siehe frühere Diskussion). Man sieht somit effektiv einen gemischten Zustand. Die ursprünglich vorhandene Information über das System kann im Laufe der Zeitentwicklung schwerer zugänglich werden, was der „kurzsichtige“ Beobachter als Streben zum Gleichgewicht interpretiert.
- Makroskopische Messungen dauern eine endliche Zeit  $\tau_M \gg \delta\tau$ , wobei  $\delta\tau$  die typische Zeit ist, in der eine Wechselwirkung der Teilchen untereinander stattfindet.

---

<sup>3</sup>Diese Bemerkungen sind dem T4 Skriptum von Walter Grimus entnommen.

- Es tragen auch kleine Wechselwirkungen der Teilchen untereinander, die im Hamiltonoperator  $H$  vernachlässigt werden, zur „Durchmischung“ bei. Weiters ist das System nie vollständig von seiner Umgebung isolierbar.

Jeder dieser Punkte kann in gewissen Fällen für die „Begründung“ des FP aus der Quantenmechanik herangezogen werden. Eine allgemein gültige Herleitung ist schwierig, z.B. können in einem System mehrere Relaxationszeiten von völlig unterschiedlicher Größenordnung auftreten.

Zur Erläuterung des dritten Punktes betrachten wir einen Hamiltonoperator  $\bar{H} = H + W + U$ . Die Klassifikation der Energieeigenzustände des Systems erfolgt nach  $H$ , die innere Störung (Restwechselwirkung der Teilchen, die nicht in  $H$  enthalten ist) wird durch  $W$  beschrieben und die äußere Störung (Wechselwirkung mit der Umgebung) durch  $U$ . Ein typisches Beispiel wäre ein ideales Gas, wo der Beitrag der Wechselwirkung zwischen den Molekülen in  $H$  vernachlässigt wird, diese ist jedoch für das Zustandekommen des Gleichgewichts wesentlich!

## 2.3 Kanonisches Ensemble

In diesem Fall wird die mittlere Energie

$$\sum_n p_n E_n = \bar{E} = \text{const.}$$

als Nebenbedingung vorgegeben. Man sucht also das Maximum von

$$S/k = - \sum_n p_n \ln p_n$$

unter Berücksichtigung der beiden Nebenbedingungen

$$\sum_n p_n = 1, \quad \sum_n p_n E_n = \bar{E}.$$

Analog zu vorhin, betrachten wir jetzt die Funktion

$$f(p_1, p_2, \dots, \lambda, \beta) = - \sum_n p_n \ln p_n + \lambda(1 - \sum_n p_n) + \beta(\bar{E} - \sum_n p_n E_n).$$

Nullsetzen der Ableitungen nach  $p_1, p_2, \dots, \lambda$  und  $\beta$  ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial p_m} = 0 &\Rightarrow \ln p_m = -1 - \lambda - \beta E_m, \\ \frac{\partial f}{\partial \lambda} = 0 &\Rightarrow \sum_n p_n = 1, \\ \frac{\partial f}{\partial \beta} = 0 &\Rightarrow \sum_n p_n E_n = \bar{E}. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow p_n = C e^{-\beta E_n}$$

Die Konstante  $C$  kann mit Hilfe der Nebenbedingung  $\sum_n p_n = 1$  bestimmt werden:

$$C = \frac{1}{\sum_n e^{-\beta E_n}}$$

$$\Rightarrow p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_m e^{-\beta E_m}}$$

Das ist gleichbedeutend mit

$$\rho_K = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}}.$$

Die **absolute Temperatur**  $T$  kann durch die Beziehung

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

definiert werden. Durch die Nebenbedingung  $\sum_n p_n E_n = \bar{E}$  besteht ein Zusammenhang zwischen  $\beta$  (bzw.  $T$ ) und der mittleren Energie  $\bar{E}$ :

$$\frac{\sum_n e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_m e^{-\beta E_m}} = \bar{E}.$$

Definiert man die kanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad \Leftrightarrow \quad Z = \text{Tr} e^{-\beta H},$$

so kann man die mittlere Energie (den Erwartungswert von  $H$ ) folgendermaßen berechnen:

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_m e^{-\beta E_m}}.$$

**Aufgabe:** Zeigen Sie, dass die Entropie eines kanonischen Ensembles durch

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + k \ln Z$$

gegeben ist.

## 2.4 System in Kontakt mit einem Wärmebad

Man kann auch durch eine andere Überlegung zum kanonischen Ensemble gelangen: Wir betrachten ein „kleines“ System A (kann auch ein mikroskopisches System sein) im thermischen Kontakt mit einem „Wärmebad“ B (makroskopisches System). Das aus A und B bestehende System sei abgeschlossen. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems ist  $H_A + H_B + W$ . Der Wechselwirkungsterm  $W$  ist für den thermischen Kontakt der beiden Subsysteme zwar wesentlich, wir wollen aber annehmen, dass wir ihn in der Gesamtenergiebilanz vernachlässigen können:  $E = E_A + E_B$ .

Die Energieeigenzustände von  $H_A$  seien mit  $|n\rangle$  bezeichnet. Befindet sich das abgeschlossene Gesamtsystem im thermischen Gleichgewicht, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System A im  $n$ -ten Energieeigenzustand mit Energie  $E_n$  befindet durch

$$p_n = \frac{\Omega_B(E - E_n, \delta E)}{\Omega(E, \delta E)}$$

gegeben. Dabei ist  $\Omega(E, \delta E)$  die Anzahl der zugänglichen Zustände des Gesamtsystems A+B und  $\Omega_B(E - E_n, \delta E)$  die Anzahl der Zustände des Systems B mit Energie  $E - E_n$  (innerhalb des Energieintervalls  $\delta E$ ). Die Taylorreihenentwicklung

$$\ln \Omega_B(E - E_n, \delta E) = \ln \Omega_B(E, \delta E) - E_n \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_B(E, \delta E)}{\partial E}}_{\beta} + \dots$$

liefert

$$\Omega_B(E - E_n, \delta E) = \Omega_B(E, \delta E) e^{-\beta E_n}.$$

Für die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System A im  $n$ -ten Energieeigenzustand befindet, ergibt sich daher wie früher

$$p_n = C e^{-\beta E_n},$$

beziehungsweise

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

Wir sehen, dass zwischen der Temperatur  $T$  des Wärmebades und der Abhängigkeit der Anzahl seiner Zustände von der Energie die Beziehung

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega_B(E, \delta E)}{\partial E} = \frac{1}{kT}$$

besteht.

Man kann also das kanonische Ensemble auch als ein System auffassen, das sich im Gleichgewicht mit einem Wärmebad mit vorgegebener Temperatur  $T$  befindet.



## 2.5 Temperatur

Die absolute Temperatur ist eine **Gleichgewichtsgröße**, d.h. nur einem System, das sich im Gleichgewicht befindet, kann man eine Temperatur  $T$  zuschreiben.

Wir hatten die absolute Temperatur  $T$  zunächst über den Parameter  $\beta = 1/kT$  des kanonischen Ensembles eingeführt,

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

und dann gesehen, dass man diese Größe auch im mikrokanonischen Ensemble durch die Formel

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega(E, \delta E)}{\partial E} = \frac{1}{kT}$$

definieren kann.

Wir betrachten zwei kanonische Ensembles A, B mit den Temperaturen  $T_A = 1/k\beta_A$  und  $T_B = 1/k\beta_B$ . Die Energieeigenzustände des Systems A werden mit  $|n\rangle$  bezeichnet, jene des Systems B mit  $|r\rangle$ . Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten sind dann durch

$$p_n^A = \frac{1}{Z_A} e^{-\beta_A E_n^A}, \quad p_r^B = \frac{1}{Z_B} e^{-\beta_B E_r^B}$$

gegeben. Die beiden Systeme werden nun in thermischen Kontakt gebracht, so dass Energieaustausch möglich wird (Hamiltonoperator  $H = H_A + H_B + W$ ). Ist die Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen schwach ( $W \ll H_{A,B}$ ), so können die Energieeigenzustände des Gesamtsystems näherungsweise durch die „Quantenzahlen“  $|n, r\rangle$  mit dazugehörigen Energieeigenwerten  $E_{n,r} = E_n^A + E_r^B$  charakterisiert werden. Unmittelbar nachdem A und B in thermischen Kontakt gebracht wurden sind die Wahrscheinlichkeiten der Energieeigenzustände des Gesamtsystems

$$p_{n,r} = p_n^A p_r^B = \frac{e^{-\beta_A E_n^A} e^{-\beta_B E_r^B}}{Z_A Z_B}.$$

Dies beschreibt nur dann einen Gleichgewichtszustand, falls  $\beta_A = \beta_B =: \beta$  ist. In diesem Fall erhält man die kanonische Verteilung

$$p_{n,r}^K = \frac{e^{-\beta(E_n^A + E_r^B)}}{Z_A Z_B}.$$

Ist dagegen  $\beta_A \neq \beta_B$ , so entsprechen die  $p_{n,r}$  keiner kanonischen Verteilung und somit keinem Gleichgewichtszustand. In diesem Fall wird es zu einer Zustandsänderung kommen, bis schließlich die kanonische Verteilung  $p_{n,r}^K$  (der Zustand mit maximaler Entropie) für einen gewissen Wert von  $\beta$  erreicht ist.

**Bemerkung:** Wir sehen, dass die kanonische Zustandssumme  $Z$  zweier schwach miteinander wechselwirkender Systeme einfach das Produkt der Zustandssummen der Teilsysteme ist:

$$Z = \sum_{n,r} e^{-\beta(E_n^A + E_r^B)} = \sum e^{-\beta E_n^A} e^{-\beta E_r^B} = \underbrace{\sum_n e^{-\beta E_n^A}}_{Z_A} \underbrace{\sum_r e^{-\beta E_r^B}}_{Z_B}.$$

Analog ist die Entropie  $S$  des zusammengesetzten Systems die Summe der Entropien der Teilsysteme:

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Z = \frac{E_A + E_B}{T} + k(Z_A + Z_B) = S_A + S_B.$$

## 2.6 Paramagnetismus

Unsere Überlegungen zur kanonischen Verteilung sollen nun auf ein sehr einfaches physikalisches System angewendet werden. Wir betrachten eine Substanz mit  $N_0$  magnetischen Momenten  $\mu$  (mit Spin 1/2) pro Volumen in einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ . Der Hamiltonoperator für einen der Spins ist dann

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \sigma_3 = \begin{pmatrix} -\mu B & 0 \\ 0 & +\mu B \end{pmatrix}$$

Die Energieeigenwerte sind  $E_{\uparrow} = -\mu B$ ,  $E_{\downarrow} = +\mu B$  und die dazugehörigen (normierten) Eigenvektoren

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Hat die Substanz die Temperatur  $T = 1/k\beta$ , so wirkt diese für den betrachteten Spin als Wärmebad und seine Zustandssumme

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh(\beta\mu B),$$

entsprechend der kanonischen Verteilung

$$p_{\uparrow} = \frac{e^{\beta\mu B}}{Z}, \quad p_{\downarrow} = \frac{e^{-\beta\mu B}}{Z}.$$

Den Mittelwert der Komponente des magnetischen Moments in Richtung des angelegten äußeren Feldes erhält man durch Berechnung von

$$\bar{\mu}_z = p_+ \mu + p_- (-\mu) = \frac{e^{\beta\mu B} \mu - e^{-\beta\mu B} \mu}{e^{\beta\mu B} \mu + e^{-\beta\mu B} \mu} = \mu \tanh(\beta\mu B) = \mu \tanh \frac{\mu B}{kT}.$$

**Bemerkung:** Man hätte natürlich auch  $\partial \ln Z / \partial(\beta B)$  berechnen können:

$$\bar{\mu}_z = \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\cosh(\beta\mu B)}\mu = \mu \tanh(\beta\mu B).$$

Für die **Magnetisierung**  $\bar{M}_0$  (mittleres magnetisches Moment pro Volumen) erhält man

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}_z = N_0 \mu \tanh(\beta\mu B).$$

Im Grenzfall großer Temperaturen ( $\mu B \ll kT$ ) ergibt sich

$$\bar{\mu}_z \simeq \frac{\mu^2 B}{kT} \quad \text{bzw.} \quad \bar{M}_0 \simeq \frac{N_0 \mu^2 B}{kT}.$$

Die Größe

$$\chi = \frac{N_0 \mu^2}{kT}$$

wird als **magnetische Suszeptibilität** bezeichnet, die Tatsache, dass sich diese für große Temperaturen wie  $\chi \sim 1/T$  verhält, ist das **Curiesche Gesetz**.

Dagegen sind im Limes kleiner Temperaturen ( $\mu B \gg kT$ ) die Spins im Grundzustand eingefroren und man erhält

$$\bar{\mu}_z \simeq \mu \quad \text{bzw.} \quad \bar{M}_0 \simeq N_0 \mu.$$

Wir wollen uns jetzt überlegen, welche statistischen Schwankungen in einem System von  $N$  Spins mit magnetischem Moment  $\mu$  auftreten. (Dabei muss vorausgesetzt werden, dass die verschiedenen Spins **im Prinzip** an verschiedenen Gitterpunkten lokalisierbar sind.) Wir haben oben die Zustandssumme für **ein** magnetisches Moment berechnet:

$$Z_1 = 2 \cosh(\beta\mu B).$$

Die Zustandssumme von  $N$  schwach miteinander wechselwirkenden magnetischen Momenten ist daher

$$Z_N = Z_1^N = 2^N \cosh^N(\beta\mu B).$$

Wie bereits besprochen, kann man das mittlere magnetische Moment eines Spins durch differenzieren von  $Z_1$  nach  $\beta B$  erhalten:

$$\bar{\mu}_z = \mu \tanh(\beta\mu B).$$

Durch nochmaliges Differenzieren ergibt sich das Schwankungsquadrat des magnetischen Moments:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\mu}_z}{\partial(\beta\mu)} &= \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \frac{e^{\beta\mu B} \mu - e^{-\beta\mu B} \mu}{Z_1} \\ &= \frac{e^{\beta\mu B} \mu^2 + e^{-\beta\mu B} (-\mu)^2}{Z_1} - \frac{\mu^2 (e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B})^2}{Z_1^2} \\ &= \overline{\mu_z^2} - (\bar{\mu}_z)^2 = (\Delta\mu_z)^2. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow = (\Delta\mu_z)^2 = \frac{\mu^2}{\cosh^2(\beta\mu B)}.$$

Für den Erwartungswert des gesamten magnetischen Moments aller  $N$  Spins erhält man daher

$$\begin{aligned} \overline{M} &= \overline{\mu_z^{(1)} + \mu_z^{(2)} + \dots + \mu_z^{(n)}} = \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \ln Z \\ &= \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \ln(2^N \cosh^N(\beta\mu B)) = N \underbrace{\frac{\partial}{\partial(\beta B)} \cosh(\beta\mu B)}_{\bar{\mu}_z}. \end{aligned}$$

Analog erhält man für das Schwankungsquadrat von  $M$ :

$$\begin{aligned} (\Delta M)^2 &= \frac{\partial^2 \overline{M}}{\partial(\beta B)^2} = N(\Delta\mu_z)^2, \\ \Rightarrow \frac{\Delta M}{\overline{M}} &= \frac{\sqrt{N}\Delta\mu_z}{N\bar{\mu}_z} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta\mu_z}{\bar{\mu}_z} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sinh(\beta\mu B)}, \end{aligned}$$

d.h. die **relative Schwankung**  $\Delta M/\overline{M}$  wird für großes  $N$  (makroskopisches System) verschwindend klein ( $\sim 1/\sqrt{N}$ )

**Bemerkung:** Im thermodynamischen Limes ( $N \rightarrow \infty$ ) besteht, wegen des Verschwindens der relativen Schwankungen, zwischen mikrokanonischem und kanonischem Ensemble kein Unterschied mehr. Da die Berechnung der kanonischen Zustandssumme  $Z$  i.A. einfacher ist als die Ermittlung der Anzahl  $\Omega(E, \delta E)$  der Zustände in einem Energieintervall beim mikrokanonischen Ensemble, wird die Verwendung des kanonischen Ensembles bei praktischen Rechnungen bevorzugt.

**Aufgabe:** Behandeln Sie die Theorie des Paramagnetismus mit Hilfe des mikrokanonischen Ensembles.

## 2.7 Großkanonisches Ensemble

Kann ein Subsystem A mit einem großen System B nicht nur Energie, sondern auch Teilchen austauschen, so gelangt man im Gleichgewicht zur **großkanonischen Verteilung**.

Der Hamiltonoperator des Systems A werde mit  $H$  und der Teilchenzahloperator mit  $N$  bezeichnet. Wir nehmen an, dass  $H$  und  $N$  vertauschen und es daher eine gemeinsame Orthonormalbasis  $\{|n\rangle\}$  von Eigenvektoren der beiden Operatoren gibt:

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad N|n\rangle = N_n|n\rangle.$$

Zum Ausdruck für den Dichteoperator des großkanonischen Ensembles gelangt man wieder am einfachsten dadurch, dass man das Maximum der Entropie bei vorgegebener mittlerer Energie  $\bar{E}$  und mittlerer Teilchenzahl  $\bar{N}$  bestimmt:

$$\langle H \rangle = \bar{E}, \quad \langle N \rangle = \bar{N}.$$

Wir bestimmen das Maximum der Funktion

$$f(p_1, p_2, \dots, \lambda, \beta, \alpha) = -\sum_n p_n \ln p_n + \lambda(1 - \sum_n p_n) + \beta(\bar{E} - \sum_n p_n E_n) + \alpha(\bar{N} - \sum_n p_n N_n).$$

$$\frac{\partial f}{\partial p_m} = 0 = -\ln p_m - 1 - \lambda - \beta E_m - \alpha N_m$$

$$\Rightarrow p_n = C e^{-\beta E_n - \alpha N_n}$$

Wir definieren das **chemische Potential**  $\mu = \alpha/\beta$  und erhalten

$$p_n = C e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}.$$

Die Konstante  $C$  ist wieder durch die Normierungsbedingung

$$\sum_n p_n = 1$$

festgelegt:

$$p_n = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}, \quad Y = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}.$$

$Y$  wird als **großkanonische Zustandssumme** bezeichnet. Der Dichteoperator des großkanonischen Ensembles hat daher die Form:

$$\rho_{\text{GK}} = \frac{1}{Y} e^{-\beta(H - \mu N)}, \quad Y = \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu N)}.$$



# Kapitel 3

## Thermodynamik

*Die Thermodynamik kann zwar aus der statistischen Physik hergeleitet werden, sie ist jedoch eine rein makroskopische Theorie, die keinen Bezug auf die mikroskopische Struktur der Materie nimmt.*

### 3.1 Hauptsätze der Thermodynamik

Wir betrachten ein System, das durch einen Hamiltonoperator  $H(x_1, x_2, \dots)$  beschrieben wird. Die Größen  $x_1, x_2, \dots$  sind dabei gewisse äußere Parameter des Systems.

#### Beispiele:

1. Unser betrachtetes System bestehe aus  $N$  Spins, die sich in einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}$  befinden. Der Hamiltonoperator hat (bei vernachlässigbarer Spin-Spin-Wechselwirkung) die Form

$$H(\vec{B}) = - \sum_{k=1}^N \vec{\mu}^{(k)} \cdot \vec{B}.$$

Die Komponenten des Magnetfeldes  $\vec{B}$  sind in diesem Fall äußere Parameter des Systems.

2.  $N$  Teilchen seien in einem Behälter mit dem Volumen  $V$  eingeschlossen.  $V$  ist ein äußerer Parameter dieses Systems.

Befindet sich das System in dem durch den Dichteoperator  $\rho$  beschriebenen Zustand, so ist der Erwartungswert der Energie des Systems durch

$$\overline{E} = \text{Tr}(H(x_1, x_2, \dots)\rho)$$

gegeben. In einem thermisch und mechanisch isolierten System ist  $\rho(t) = \exp(-iHt/\hbar)\rho(0)\exp(iHt/\hbar)$  und  $\overline{E}$  daher zeitlich konstant.

Eine Änderung von  $\overline{E}$  kann nun auf zwei verschiedene Arten erfolgen: Entweder durch Änderung eines (oder mehrerer) der äußeren Parameter (das äußere Magnetfeld, in dem sich das Spinsystem befindet, wird geändert; das Volumen des Gasbehälters wird verkleinert). In diesem Fall spricht man von der durch die Änderungen  $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots$  am System geleisteten **Arbeit**  $A$ . Bleiben dagegen alle äußeren Parameter  $x_1, x_2, \dots$  des Systems unverändert, so kann eine Änderung von  $\overline{E}$  dennoch durch „Wärmeaustausch“ mit der Umgebung stattfinden, bei der sich der Dichteoperator  $\rho$  ändert. Eine derartige Energieänderung bezeichnet man als die dem System zugeführte **Wärme**  $Q$ . Diese Beobachtungen werden im **1. Hauptsatz** der Thermodynamik zusammengefasst:

$$\Delta \overline{E} = A + Q.$$

**Bemerkung:** Handelt es sich um einen Gleichgewichtszustand, so ist dessen „innere Energie“  $\overline{E}$  durch seine Entropie  $S$  und die äußeren Parameter  $x_1, x_2, \dots$  festgelegt.

Die Entropie eines **isolierten** Systems nimmt zu, bis schließlich der Gleichgewichtszustand erreicht ist, in dem die Entropie ihren maximalen Wert annimmt. Diese Aussage wird als **2. Hauptsatz** der Thermodynamik bezeichnet:

$$\Delta S \geq 0$$

Bei nicht isolierten Systemen, sind sogenannte **quasistatische** Prozesse besonders wichtig. Darunter versteht man einen Vorgang, bei dem das betrachtete System zu jedem Zeitpunkt in guter Näherung durch einen Gleichgewichtszustand beschrieben werden kann. Die Zeit, in der eine Änderung des Systems erfolgt, muss dabei viel größer sein als die typischen Relaxationszeiten des Systems. In diesem Fall besteht zwischen der dem System zugeführten Wärme  $\delta Q$  und der dabei erfolgten Entropieänderung der Zusammenhang

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Dazu müssen wir uns nur an einige Formeln erinnern, die wir für das mikrokanonische Ensemble hergeleitet hatten. Die Entropie war durch

$$S = k \ln \Omega(E, \delta E)$$

und der Zusammenhang mit der absoluten Temperatur durch

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, \delta E)}{\partial E} = \frac{1}{kT}$$



gegeben. Kombiniert man beide Gleichungen, so erhält man

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}.$$

Diese Gleichung kann man so interpretieren: Ändert man die innere Energie des Systems ohne Änderung seiner äußeren Parameter um den Betrag  $\delta Q$  (zugeführte Wärme), so ändert sich die Entropie um  $dS = \delta Q/T$ , was gerade die behauptete Relation ist.

Schließlich besagt der **3. Hauptsatz**, dass die Entropie für  $T \rightarrow 0$  gegen eine von allen Parametern des Systems unabhängige Konstante  $S_0$  strebt:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0.$$

**Bemerkung:** Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik kann durch Betrachtung des kanonischen Ensembles verstanden werden. Werden die **voneinander verschiedenen** Energien des Systems mit  $E_0 < E_1 < \dots$  und die dazugehörigen Vielfachheiten mit  $\nu_0, \nu_1, \dots$  bezeichnet, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass das System die Energie  $E_r$  besitzt durch

$$p_r = \frac{\nu_r e^{-E_r/kT}}{\sum_s \nu_s e^{-E_s/kT}} = \frac{\nu_r e^{-(E_r-E_0)/kT}}{\sum_s \nu_s e^{-(E_s-E_0)/kT}}$$

gegeben. Da für  $r \neq 0$  gilt, dass  $E_r - E_0$  echt größer als Null ist, folgt

$$\lim_{T \rightarrow 0} e^{-(E_r-E_0)/kT} = 0 \quad (r \neq 0)$$

und

$$\lim_{T \rightarrow 0} p_r = \begin{cases} 1 & \text{für } r = 0 \\ 0 & \text{für } r \neq 0 \end{cases}.$$

Die Entropie für  $T \rightarrow 0$  ist daher

$$S_0 = \ln \nu_0,$$

der natürliche Logarithmus des Entartungsgrades des Grundzustands.

## 3.2 Einfache Anwendungen

Wir wollen die Thermodynamik auf ein ideales Gas anwenden. Ein solches wird durch die Zustandsgleichung

$$pV = NkT$$

beschrieben. Im Rahmen der Thermodynamik ist dies eine rein phänomenologische Beziehung zwischen den Größen  $p$  (Druck),  $V$  (Volumen) und  $T$  (absolute Temperatur), die man für die betrachtete Substanz gefunden hat. (Später werden wir das ideale Gas im Rahmen der statistischen Physik behandeln, der Proportionalitätsfaktor  $N$  wird sich dann als die Anzahl der Teilchen in dem betrachteten Gasvolumen herausstellen.)

Bei einem quasistatischen Prozess haben wir ganz allgemein

$$dE = \delta A + T dS,$$

bei einem Gas ist  $\delta A = -p dV$ , sodass wir in diesem Fall die Beziehung

$$dE = -p dV + T dS \quad \Leftrightarrow \quad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

erhalten. Wesentlich ist, dass  $dE$  und  $dS$  **totale Differentiale** sind, im Gegensatz zu  $\delta A = -p dV$  oder  $\delta Q = T dS$ .

Setzen wir nun die Zustandsgleichung für ein ideales Gas ein, so erhalten wir

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{Nk}{V} dV.$$

Dabei betrachten wir sowohl die Entropie  $S$  als auch die innere Energie  $E$  als Funktionen der unabhängigen Variablen  $T$  und  $V$ :

$$S = S(T, V), \quad E = E(T, V).$$

Wir schreiben  $dE$  in der Form

$$dE = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial V} dV$$

und setzen dies in den obigen Ausdruck für  $dS$  ein:

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} dT}_{\frac{\partial S}{\partial T}} + \underbrace{\left( \frac{Nk}{V} + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial V} \right) dV}_{\frac{\partial S}{\partial V}}.$$

Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial E}{\partial T}, \\ \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} &= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial E}{\partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial V}. \end{aligned}$$

Wegen

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial E}{\partial T}, \quad \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T}$$

folgt

$$\frac{\partial E}{\partial V} = 0,$$

das heißt die innere Energie eines **idealen Gases** hängt **nicht** von dem von ihm eingenommenen Volumen  $V$  ab:

$$E = E(T) \quad (\text{ideales Gas}).$$

**Bemerkung:** Wir betrachten einen thermisch isolierten Behälter, der durch eine bewegliche Trennwand in einen linken und rechten Teil getrennt ist. Ein ideales Gas befinde sich zunächst nur auf der linken Seite der geschlossenen Trennwand, das Gas nehme dabei das Volumen  $V_1$  ein. Nun wird die Trennwand geöffnet, das Gas kann sich nun auf das Volumen  $V_2 > V_1$  verteilen. Da durch das Öffnen der Trennwand keine Arbeit geleistet wird und das System von außen keine Wärme aufnehmen kann, bleibt die innere Energie des Systems konstant. Da diese bei einem idealen Gas nur von der Temperatur, aber nicht vom Volumen abhängt, ändert sich auch die Temperatur bei diesem Expansionsvorgang nicht.

Bei einem **realen** Gas (z.B. van der Waals<sup>1</sup>-Gas) ist das **nicht** der Fall. Hier ist  $E = E(T, V)$  und bei einer Volumsänderung bei konstanter innerer Energie kommt es i.A. auch zu einer Temperaturänderung.

---

<sup>1</sup>Johannes Diderik van der Waals, 1837 Leiden – 1923 Amsterdam.



# Kapitel 4

## Identische Teilchen

*Eines der fundamentalen Theoreme der relativistischen Quantenfeldtheorie besagt, dass Teilchen gemäß ihrem Spin in zwei große Klassen eingeteilt werden können. Solche mit ganzzahligem Spin sind verträgliche Wesen, man kann beliebig viele identische Teilchen dieser Art in den gleichen Einteilchenzustand hineinpflegen. Teilchen mit dieser Eigenschaft nennt man Bosonen. Teilchen mit halbzahligem Spin sind unsozial, sie bestehen auf einem Privatzimmer. Nur eines von ihnen kann in einem bestimmten Einteilchenzustand sitzen. Teilchen dieser Art heißen Fermionen.*

### 4.1 Mehrteilchensysteme

Ein reiner Zustand eines Systems von zwei **unterscheidbaren** Teilchen (z.B. ein  $pe^-$ -System) kann (im Ortsraum) durch eine Wellenfunktion der Form

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2)$$

beschrieben werden. Dabei sind  $\vec{x}_1, \sigma_1$  die Orts- und Spinkoordinaten des ersten Teilchens,  $\vec{x}_2, \sigma_2$  jene des zweiten.

Handelt es sich um ein Zweiteilchensystem **identischer** (ununterscheidbarer) Teilchen, so gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Die Wellenfunktion ist **symmetrisch** bei gleichzeitiger Vertauschung von Orts- **und** Spinkoordinaten:

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{x}_2, \sigma_2; \vec{x}_1, \sigma_1).$$

Teilchen von diesem Typ heißen **Bosonen**<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Benannt nach Satyendra Nath Bose, 1894 Kalkutta – 1974 Kalkutta.

2. Die Wellenfunktion ist **antisymmetrisch** bei gleichzeitiger Vertauschung von Orts- **und** Spinkoordinaten:

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = -\psi(\vec{x}_2, \sigma_2; \vec{x}_1, \sigma_1).$$

Teilchen von diesem Typ heißen **Fermionen**<sup>2</sup>

Im allgemeinen Fall von  $N$  ununterscheidbaren Teilchens ist

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2; \dots \vec{x}_N, \sigma_N)$$

im Fall von Bosonenen **total symmetrisch** und im Fall von Fermionen **total antisymmetrisch**, d.h. bei einer Vertauschung  $(\vec{x}_i, \sigma_i) \leftrightarrow (\vec{x}_j, \sigma_j)$  ( $i \neq j$ ) ändert sich bei Bosonen die Wellenfunktion nicht, bei Fermionen wechselt sie das Vorzeichen.

Die Tatsache, dass die Wellenfunktion eines Systems von identischen Fermionen bei Vertauschung zweier Argumente  $(\vec{x}_i, \sigma_i) \leftrightarrow (\vec{x}_j, \sigma_j)$  das Vorzeichen wechselt, wird auch als **Pauli-Prinzip**<sup>3</sup> oder (Paulisches) **Ausschließungsprinzip** bezeichnet. Für Fermionen gilt nämlich

$$\psi(\vec{x}, \sigma; \vec{x}, \sigma) = -\psi(\vec{x}, \sigma; \vec{x}, \sigma) \quad \Rightarrow \quad \psi(\vec{x}, \sigma; \vec{x}, \sigma) = 0,$$

d.h. zwei Fermionen mit **gleicher** Polarisierung können **nicht** am gleichen Ort sitzen.

Allgemein gilt folgendes: Gegeben sei eine Orthonormalbasis von **Einteilchenwellenfunktionen**  $\phi_n(\vec{x}, \sigma)$ . **Jede** Zweiteilchenwellenfunktion kann dann in der Form

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = \sum_{m,n} c_{mn} \phi_m(\vec{x}_1, \sigma_1) \phi_n(\vec{x}_2, \sigma_2)$$

geschrieben werden. Für Fermionen folgt aus

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = -\psi(\vec{x}_2, \sigma_2; \vec{x}_1, \sigma_1),$$

dass  $c_{mn} = -c_{nm}$  und insbes.  $c_{nn} = 0$ . Befindet sich bereits ein Fermion im Einteilchenzustand  $\phi_n$ , so ist dieser Zustand für das zweite Fermion ausgeschlossen. Für Bosonen ist die Situation anders: Hier folgt aus

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{x}_2, \sigma_2; \vec{x}_1, \sigma_1),$$

dass  $c_{mn} = c_{nm}$  und zwei identische Bosonen können sehr wohl im gleichen Einteilchenzustand sitzen.

<sup>2</sup>Benannt nach Enrico Fermi, 1901 Rom – 1954 Chicago.

<sup>3</sup>Wolfgang Pauli, 1901 Wien – 1958 Zürich.

Es war zunächst nur empirisch bekannt, dass Teilchen mit halbzahligem Spin (z.B. Elektron, Proton) Fermionen und Teilchen mit ganzzahligem Spin (z.B. Photon,  ${}^4\text{He}$ ) Bosonen sind. Im Jahr 1940 konnte Wolfgang Pauli zeigen, dass dieser Zusammenhang zwischen Spin und „Statistik“ aus der **relativistischen Quantenfeldtheorie** (Kombination von Relativitätstheorie und Quantentheorie) folgt.

**Beispiel:** Identische Teilchen in einem würfelförmigen Gefäß

$$G = [0, L] \times [0, L] \times [0, L]$$

mit dem Volumen  $V = L^3$ . Der Einteilchen-Hamiltonoperator hat in der Ortsdarstellung die Form

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Die Energieeigenzustände **eines** Teilchens mit Spin  $s$  sind daher durch die **Einteilchenwellenfunktionen**

$$\phi_{\vec{\ell}, \tau} = \delta_{\tau\sigma} \left( \frac{2}{L} \right)^{3/2} \sin \frac{\pi \ell_x x}{L} \sin \frac{\pi \ell_y y}{L} \sin \frac{\pi \ell_z z}{L}$$

gegeben, mit  $\ell_{x,y,z} = 1, 2, \dots$  und  $\tau = -s, -s + 1, \dots, +s$ . Dabei wurde die Randbedingung  $\phi \Big|_{\partial G} = 0$  verwendet. Die zum Zustand  $\phi_{\vec{\ell}, \tau}$  gehörende Energie ist

$$\varepsilon_{\vec{\ell}, \tau} = \frac{\hbar^2 \pi^2 \vec{\ell}^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2 \vec{\ell}^2}{2mV^{2/3}}.$$

Bringt man  $N$  **nicht** wechselwirkende Teilchen in das Gefäß und fragt sich z.B. nach der **Grundzustandsenergie** des  $N$ -Teilchen-Systems, so kann man im Fall von Bosonen **alle**  $N$  Teilchen in den Einteilchenzustand mit niedrigster Energie setzen. Bei Fermionen ist dies wegen des Paulischen Ausschließungsprinzips **nicht** möglich.

**Aufgaben:** Ermitteln Sie die Grundzustandsenergie eines Systems von  $N$  identischen Teilchen mit Spin  $s$  für

1.  $s = 0, N = 4$  (Lösung:  $6\hbar^2 \pi^2 / mV^{2/3}$ )
2.  $s = 1/2, N = 4$  (Lösung:  $9\hbar^2 \pi^2 / mV^{2/3}$ )

Hinweis: Fertigen Sie Skizzen der zu besetzenden Einteilchen-Energieniveaus an.

## 4.2 Quantenstatistik nicht wechselwirkender Teilchen

Gegeben sei ein Einteilchen-Hamiltonoperator  $H_1$  mit Energieeigenvektoren  $|r\rangle$  ( $r = 1, 2, \dots$ ) und dazugehörigen Energieeigenwerten  $\varepsilon_r$ . Unter der Voraussetzung **nicht** wechselwirkender Teilchen kann man die Energieeigenzustände des Mehrteilchensystems

$$|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle$$

festlegen, wobei  $n_r$  die **Besetzungszahl** des  $r$ -ten Einteilchenzustands ist. Die Besetzungszahlen können folgende Werte annehmen:

$$n_r = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{für Bosonen} \\ 0, 1 & \text{für Fermionen} \end{cases}.$$

Bezeichnet man den **Teilchenzahloperator** des Mehrteilchensystems mit  $N$  und den Hamiltonoperator mit  $H$ , so ist  $|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle$  ein gemeinsamer Eigenvektor beider Operatoren:

$$\begin{aligned} N|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle &= (n_1 + n_2 + \dots + n_r + \dots)|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle, \\ H|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle &= (n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots + n_r\varepsilon_r + \dots)|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle. \end{aligned}$$

Wir verwenden das großkanonische Ensemble mit Dichtematrix  $\rho_{\text{GK}}$  und großkanonischer Zustandssumme  $Y$ :

$$\rho_{\text{GK}} = \frac{1}{Y} e^{-\beta(H - \mu N)}, \quad Y = \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu N)}.$$

Daraus erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System im Zustand  $|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle$  befindet den Wert

$$p_{n_1, n_2, \dots} = \frac{1}{Y} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots - \mu(n_1 + n_2 + \dots))}$$

und für die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Y &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots - \mu(n_1 + n_2 + \dots))} \\ &= \underbrace{\sum_{n_1} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1}}_{Y_1} \underbrace{\sum_{n_2} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2}}_{Y_2} \dots \end{aligned}$$

Man muss also nur die Summe

$$\sum_{n_r} e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)n_r}$$



## 4.2. QUANTENSTATISTIK NICHT WECHSELWIRKENDER TEILCHEN 27

berechnen. Für Bosonen läuft die Summation über  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  (unendliche Summe), während für Fermionen nur über  $n_r = 0, 1$  summiert wird. Dies ergibt:

$$Y_r = \begin{cases} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}} & \text{für Bosonen} \\ \frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}} & \text{für Fermionen} \end{cases}$$

Wir wollen nun die **mittlere Besetzungszahl**  $\bar{n}_r$  des  $r$ -ten Einteilchenzustands berechnen. In der entsprechenden Summe

$$\bar{n}_r = \sum_{n_1, n_2, \dots} p_{n_1, n_2, \dots, n_r}$$

kürzen sich alle Terme bis auf jene mit  $n_r$  weg und man erhält

$$\bar{n}_r = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_r} \ln Y_r = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_r} \ln Y.$$

Für Bosonen erhält man die sogenannte **Bose-Einstein<sup>4</sup>-Verteilung**:

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1}.$$

**Bemerkung:** Durch die Formel

$$\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1}$$

wird ein Zusammenhang zwischen der mittleren Gesamtteilchenzahl  $\bar{N}$  und dem chemischen Potential  $\mu$  hergestellt.

Für den Spezialfall  $\mu = 0$  erhält man aus der Bose-Einstein-Verteilung die **Photonverteilung**, welche der Situation entspricht, dass die Gesamtteilchenzahl **nicht** eingeschränkt ist:

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_r} - 1}.$$

Diese wird auch als **Planckverteilung<sup>5</sup>** bezeichnet.

Für Fermionen erhält man die **Fermi-Dirac<sup>6</sup>-Verteilung**

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1}.$$

Man sieht, dass  $\bar{n}_r$  (wie es sein muss) nur zwischen dem Minimalwert 0 und dem maximal möglichen Wert 1 liegen kann.

<sup>4</sup>Albert Einstein, 1879 Ulm – 1955 Princeton.

<sup>5</sup>Benannt nach Max Planck, 1858 Kiel – 1947 Göttingen.

<sup>6</sup>Paul Adrien Maurice Dirac, 1902 Bristol – 1984 Tallahassee.

**Bemerkung:** Wieder besteht zwischen dem chemischen Potential  $\mu$  und der mittleren Teilchenzahl

$$\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1}$$

ein eindeutiger Zusammenhang.

Für den Logarithmus der großkanonischen Zustandsumme hat man die Formeln

$$\ln Y = \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}) \quad (+ \text{ für FD, } - \text{ für BE}).$$

Daraus erhält man

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y &= \langle H - \mu N \rangle = \bar{E} - \mu \bar{N}, \\ \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Y &= \bar{N} \end{aligned}$$

### 4.3 Maxwell-Boltzmann-Statistik

Falls für alle  $r$  gilt, dass  $\bar{n}_r \ll 1$ , dann **verschwindet** der Unterschied zwischen BE- und FD-Statistik:

$$\bar{n}_r \rightarrow e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_r} \ll 1$$

Aus

$$\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r = e^{\beta\mu}$$

folgt

$$e^{\beta\mu} = \frac{\bar{N}}{\sum_r \bar{n}_r} \Rightarrow \bar{n}_r = \bar{N} \frac{e^{-\beta\varepsilon_r}}{\sum_r \bar{n}_r}$$

$$\begin{aligned} \ln Y &= \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}) \\ &\rightarrow \sum_r e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} = \bar{N}. \end{aligned}$$

Die Situation, dass alle mittleren Besetzungszahlen viel kleiner als 1 sind, entspricht dem klassischen Limes. Die entsprechende Verteilung wird als **Maxwell<sup>7</sup>-Boltzmann-Verteilung** bezeichnet.

**Bemerkung:** Bei einem Gas entspricht der klassische Limes bei festgehaltener Temperatur dem Grenzfall kleiner Dichte ( $\bar{N}$  klein), bzw. bei festgehaltenem  $\bar{N}$  dem Limes großer Temperatur ( $\beta$  klein).

<sup>7</sup>James Clark Maxwell, 1831 Edinburgh – 1879 Cambridge.

## 4.4 Ideales Gas im klassischen Limes

Die Energieeigenfunktionen eines Teilchens mit Spin 0 und Masse  $m$ , das sich in einem Behälter

$$G = [0, L_x] \times [0, L_y] \times [0, L_z]$$

befindet, sind

$$\begin{aligned} \phi_{\ell_x, \ell_y, \ell_z}(x, y, z) &= \left(\frac{2}{L_x}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{L_y}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{L_z}\right)^{1/2} \sin \frac{\pi \ell_x x}{L_x} \sin \frac{\pi \ell_y y}{L_y} \sin \frac{\pi \ell_z z}{L_z}, \\ \ell_{x, y, z} &= 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (4.1)$$

mit dazugehörigen Energieeigenwerten

$$\varepsilon_{\ell_x, \ell_y, \ell_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{\ell_x^2}{L_x^2} + \frac{\ell_y^2}{L_y^2} + \frac{\ell_z^2}{L_z^2} \right).$$

Berechnung der großkanonischen Zustandssumme im klassischen Limes:

$$\begin{aligned} \ln Y &= e^{\beta\mu} \sum_r e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} \\ &= e^{\beta\mu} \sum_{\ell_x, \ell_y, \ell_z} e^{-\frac{\beta\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{\ell_x^2}{L_x^2} + \frac{\ell_y^2}{L_y^2} + \frac{\ell_z^2}{L_z^2} \right)} \\ &= e^{\beta\mu} \sum_{\ell_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta\hbar^2 \pi^2 \ell_x^2}{2mL_x^2}} \sum_{\ell_y=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta\hbar^2 \pi^2 \ell_y^2}{2mL_y^2}} \sum_{\ell_z=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta\hbar^2 \pi^2 \ell_z^2}{2mL_z^2}} \end{aligned}$$

Man muss also die Summe

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta\hbar^2 \pi^2 \ell^2}{2mL^2}}$$

berechnen. Da die Abmessungen  $L_{x, y, z}$  eines makroskopischen Behälters viel größer sind als die typische de Broglie<sup>8</sup>-Wellenlänge des Teilchens, kann diese Summe mit hervorragender Genauigkeit durch das Integral

$$\int_0^{\infty} d\ell e^{-\frac{\beta\hbar^2 \pi^2 \ell^2}{2mL^2}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi mL^2}{\beta\hbar^2 \pi^2}} = \frac{L}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}}$$

approximiert werden.

$$\Rightarrow \ln Y = e^{\beta\mu} \frac{V}{\hbar^3} \left( \frac{m}{2\pi\beta} \right)^{3/2}, \quad V = L_x L_y L_z.$$

<sup>8</sup>Louis de Broglie, 1892 Dieppe – 1987 Louveciennes.

Somit hat man

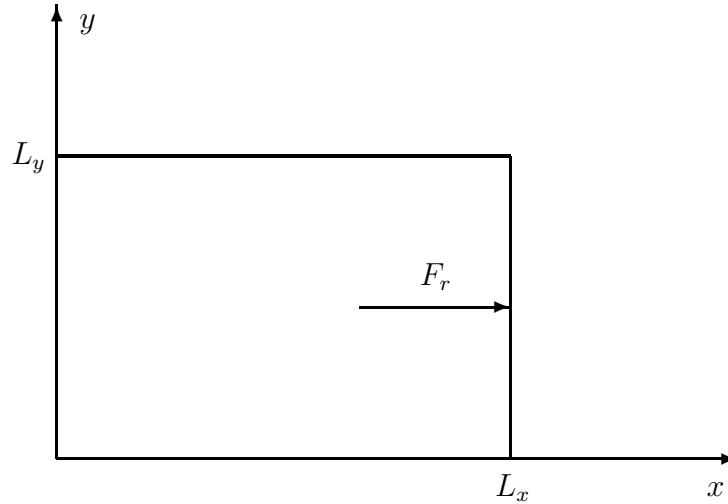
$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Y = \ln Y,$$

$$\bar{E} - \mu \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y = -\mu \bar{N} + e^{\beta \mu} \frac{V}{\hbar^3} \left( \frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{3}{2} \beta^{-5/2}$$

Somit folgt für die innere Energie eines monoatomaren Gases:

$$\Rightarrow \bar{E} = \frac{3\bar{N}}{2\beta} = \frac{3}{2} \bar{N} kT.$$

Welche Kraft übt ein Teilchen, das sich im Einteilchenzustand  $|r\rangle$  befindet, auf die rechte Wand aus?



$$F_r \Delta L_x = -\Delta \varepsilon_r \quad \Rightarrow \quad F_r = -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x}.$$

Die von **allen** Teilchen auf die rechte Wand ausgeübte mittlere Kraft ist daher

$$\bar{F} = \sum_r \bar{n}_r \left( -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x} \right).$$

Im klassischen Limes ist  $\bar{n}_r = e^{\beta \mu} e^{-\beta \varepsilon_r}$  und man erhält

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \sum_r e^{\beta \mu} e^{-\beta \varepsilon_r} \left( -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \underbrace{\sum_r e^{\beta \mu} e^{-\beta \varepsilon_r}}_{\ln Y} \\ \Rightarrow \bar{F} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} e^{\beta \mu} \frac{L_x L_y L_z}{\hbar^3} \left( \frac{m}{2\pi\beta} \right)^{3/2} = \frac{1}{\beta} \frac{\bar{N}}{L_x}. \end{aligned}$$

Der (mittlere) Druck ist daher

$$\bar{p} = \frac{\bar{F}}{L_y L_z} = \frac{1}{\beta} \frac{\bar{N}}{V} = \frac{\bar{N} k T}{V}.$$

Das ist die Zustandsgleichung eines idealen Gases.

**Bemerkung:** Man hätte auch

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial V}$$

verwenden können.



# Kapitel 5

## Photonen

### 5.1 Energie des elektromagnetischen Feldes

Die Grundgleichungen der (zunächst nichtquantisierten) Elektrodynamik werden durch die Maxwell'schen Gleichungen und den Ausdruck für die Lorentzkraft<sup>1</sup> zusammengefasst. Im SI-System haben diese die folgende Form:

$$\begin{aligned}\operatorname{rot} \vec{E}^{\text{SI}} &= -\frac{\partial \vec{B}^{\text{SI}}}{\partial t}, & \operatorname{div} \vec{E}^{\text{SI}} &= \rho^{\text{SI}}/\varepsilon_0, \\ c^2 \operatorname{rot} \vec{B}^{\text{SI}} &= \vec{j}^{\text{SI}}/\varepsilon_0 + \frac{\partial \vec{E}^{\text{SI}}}{\partial t}, & \operatorname{div} \vec{B}^{\text{SI}} &= 0, \\ \vec{F} &= q^{\text{SI}}(\vec{E}^{\text{SI}} + \vec{v} \times \vec{B}^{\text{SI}}).\end{aligned}$$

Im SI-System tritt nicht nur das historische Relikt

$$\varepsilon_0 = 8.854 \dots \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$$

auf, sondern zu allem Überdross haben auch noch das elektrische und magnetische Feld verschiedene Dimensionen, obwohl es sich doch um Größen handelt, die beim Übergang von einem Inertialsystem auf ein anderes untereinander vermischt werden. Durch eine Reskalierung der **elektromagnetischen** Größen (mechanische Größen bleiben unverändert),

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \sqrt{\varepsilon_0} \vec{E}^{\text{SI}}, & \vec{B} &= c\sqrt{\varepsilon_0} \vec{B}^{\text{SI}}, \\ \rho &= \rho^{\text{SI}}/\sqrt{\varepsilon_0} & \Rightarrow \quad \vec{j} &= \vec{j}^{\text{SI}}/\sqrt{\varepsilon_0}\end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>Benannt nach Hendrik Antoon Lorentz, 1853 Arnheim – 1928 Haarlem.

gelangt man zu den elektromagnetischen Grundgleichungen im Heaviside<sup>2</sup>-System:

$$\begin{aligned}\operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, & \operatorname{div} \vec{E} &= \rho, \\ \operatorname{rot} \vec{B} &= \vec{j}/c + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, & \operatorname{div} \vec{B} &= 0, \\ \vec{F} &= q \left( \vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right).\end{aligned}$$

In dieser Form ist auf einen Blick zu sehen, dass lediglich die Lichtgeschwindigkeit  $c$  die einzige in der klassischen (nichtquantisierten) elektromagnetischen Theorie auftretende Naturkonstante ist.

Wir betrachten nun ein dreidimensionales Gebiet  $V$ , in dem sich ein elektromagnetisches Feld  $\vec{E}(t, \vec{x})$ ,  $\vec{B}(t, \vec{x})$  und Punktteilchen mit Massen  $m^{(a)}$  und Ladungen  $q^{(a)}$  befinden. Die Teilchen bewegen sich auf den Trajektorien  $\vec{r}^{(a)}(t)$ . Ich behaupte nun, dass das elektromagnetische Feld den Beitrag

$$\mathcal{E}_V^{\text{Feld}} = \frac{1}{2} \int_V d^3x (\vec{E}^2 + \vec{B}^2)$$

zu der in  $V$  enthaltenen Gesamtenergie liefert. Um dies zu sehen, betrachten wir die zeitliche Änderung des obigen Ausdrucks:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \mathcal{E}_V^{\text{Feld}} &= \int_V d^3x \left( \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{B} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) \\ &= \int_V d^3x [\vec{E} \cdot (c \operatorname{rot} \vec{B} - \vec{j}) + \vec{B} \cdot (-c \operatorname{rot} \vec{E})] \\ &= - \int_V d^3x \vec{j} \cdot \vec{E} + c \int_V d^3x (\vec{E} \cdot \operatorname{rot} \vec{B} - \vec{B} \cdot \operatorname{rot} \vec{E}).\end{aligned}$$

Unter Verwendung der Abkürzungen

$$\vec{v}^{(a)} = \frac{d\vec{r}^{(a)}(t)}{dt}, \quad \vec{E}^{(a)} = \vec{E}(t, \vec{r}^{(a)}(t))$$

können wir das erste Integral in der letzten Zeile folgendermaßen schreiben:

$$\int_V d^3x \vec{j} \cdot \vec{E} = \sum_{a \in V} q^{(a)} \vec{v}^{(a)} \cdot \vec{E}^{(a)}.$$

---

<sup>2</sup>Oliver Heaviside, 1850 London – 1925 Torquay.



Das ist aber nichts anderes als die Leistung, die an den in  $V$  befindlichen geladenen Teilchen vom elektrischen Feld verrichtet wird (das Magnetfeld leistet keine Arbeit), da

$$\frac{d\mathcal{E}^{(a)}}{dt} = q^{(a)} \vec{v}^{(a)} \cdot (\vec{E}^{(a)} + \frac{\vec{v}^{(a)}}{c} \times \vec{B}^{(a)}) = q^{(a)} \vec{v}^{(a)} \cdot \vec{E}^{(a)},$$

wobei

$$\mathcal{E}^{(a)} = \frac{m^{(a)} c^2}{\sqrt{1 - \vec{v}^{(a)} \cdot \vec{v}^{(a)} / c^2}}$$

die Energie des  $a$ -ten Teilchens ist. Wir sehen also, dass

$$\frac{d}{dt} \left( \mathcal{E}_V^{\text{Feld}} + \sum_{a \in V} \mathcal{E}^{(a)} \right) = c \int_V d^3x (\vec{E} \cdot \text{rot } \vec{B} - \vec{B} \cdot \text{rot } \vec{E}).$$

Das hier verbliebene Integral wollen wir noch weiter umformen. Der Integrand lässt sich nämlich als Divergenz eines Vektorfeldes schreiben! Unter Verwendung von Indexschreibweise und Summenkonvention erhält man tatsächlich

$$\begin{aligned} E_i \varepsilon_{ijk} \nabla_j B_k - B_k \varepsilon_{kji} \nabla_j E_i &= \varepsilon_{ijk} \nabla_j (E_i B_k) = -\nabla_j (\varepsilon_{jik} E_i B_k) \\ &= -\text{div}(\vec{E} \times \vec{B}). \end{aligned}$$

Wir können nun den Satz von Gauß<sup>3</sup> anwenden und das auf der rechten Seite stehende Volumsintegral in ein Oberflächenintegral umwandeln:

$$\frac{d}{dt} \left( \mathcal{E}_V^{\text{Feld}} + \sum_{a \in V} \mathcal{E}^{(a)} \right) = - \int_{\partial V} d\vec{f} c \vec{E} \times \vec{B}.$$

Wie man sieht, kann

$$\vec{S} = c \vec{E} \times \vec{B}$$

als **Energiestromdichte** des elektromagnetischen Feldes interpretiert werden. Diese Größe wird auch als Poyntingvektor<sup>4</sup> bezeichnet.

**Aufgabe:** Den obigen Ausdruck für die Energiebilanz kann man auch auf folgende Weise erhalten: Man zeigt mit Hilfe der Maxwellschen Gleichungen, dass die Energiedichte

$$u = \frac{1}{2} (\vec{E}^2 + \vec{B}^2)$$

und der Poyntingvektor  $\vec{S}$  die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \text{div } \vec{S} = -\vec{j} \cdot \vec{E}$$

erfüllen.

**Bemerkung:** Durch analoge Überlegungen kann man zeigen, dass die **Impulsdichte** des elektromagnetischen Feldes durch  $\vec{S}/c^2$  gegeben ist.

<sup>3</sup>Carl Friedrich Gauß, 1777 Braunschweig – 1855 Göttinge.n

<sup>4</sup>Benannt nach John Henry Poynting, 1852 Monton – 1914 Birmingham.

## 5.2 Freies elektromagnetisches Feld

Im ladungs- und stromfreien Raum ( $\rho = 0$ ,  $\vec{j} = \vec{0}$ ) lauten die Maxwell'schen Gleichungen:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, & \operatorname{div} \vec{E} &= 0, \\ \operatorname{rot} \vec{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, & \operatorname{div} \vec{B} &= 0. \end{aligned}$$

Wir wollen nun die allgemeine Lösung dieses Systems von partiellen Differentialgleichungen suchen. Unter Verwendung der Formel

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} = -\Delta + \operatorname{grad} \operatorname{div}$$

finden wir, dass sowohl das elektrische als auch das magnetische Feld die (freie) Wellengleichung erfüllen:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \Delta \vec{E} = 0, \quad \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} - \Delta \vec{B} = 0.$$

Insbesondere erfüllt jede einzelne Komponente dieser Felder die Wellengleichung

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - \Delta f = 0.$$

Um nun die allgemeine Lösung dieser Gleichung zu finden, erlegen wir der Funktion  $f(t, \vec{x})$  **periodische Randbedingungen** in einem Würfel mit Kantenlänge  $L$  auf:

$$f(t, x + L, y, z) = f(t, x, y + L, z) = f(t, x, y, z + L) = f(t, x, y, z).$$

Das wäre an sich nicht nötig, vereinfacht jedoch die weitere Diskussion.

Die Funktionen

$$\frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{x})}{\sqrt{V}} = \frac{\exp(ik_x x)}{\sqrt{L}} \frac{\exp(ik_y y)}{\sqrt{L}} \frac{\exp(ik_z z)}{\sqrt{L}}, \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{\ell}, \quad \vec{\ell} \in \mathbb{Z}^3, \quad V = L^3$$

bilden ein **vollständiges Orthonormalsystem** für den oben besprochenen Raum periodischer Funktionen mit dem Skalarprodukt

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz g(x, y, z)^* h(x, y, z) = \int_V d^3x g(\vec{x})^* h(\vec{x}).$$

Wie man leicht nachrechnet, ist tatsächlich die Orthonormierungsrelation

$$\int_V d^3x \frac{\exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{x})}{\sqrt{V}} \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{x})}{\sqrt{V}} = \delta_{\vec{k}'\vec{k}}$$

erfüllt. Das Funktionensystem ist vollständig, das heißt man kann jede periodische Funktion  $f(\vec{x})$  als **Fourierreihe**<sup>5</sup> schreiben:

$$f(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{x})}{\sqrt{V}} c_{\vec{k}}.$$

Unter Verwendung der Orthonormierungsrelation kann man die Fourierkoeffizienten durch die Formel

$$c_{\vec{k}} = \int_V d^3x \frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x})}{\sqrt{V}} f(\vec{x})$$

aus der Funktion  $f(\vec{x})$  gewinnen.

Um nun die allgemeine Lösung der Wellengleichung zu finden, schreiben wir die Funktion  $f(t, \vec{x})$  als Fourierreihe:

$$f(t, \vec{x}) = \sum_{\vec{k}} \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{x})}{\sqrt{V}} c_{\vec{k}}(t).$$

Da die Funktion  $f(t, \vec{x})$  jetzt zusätzlich zeitabhängig ist, hängen natürlich auch ihre Fourierkoeffizienten von  $t$  ab. Einsetzen in die Wellengleichung und Beachtung der linearen Unabhängigkeit der Basisfunktionen ergibt, dass die Fourierkoeffizienten  $c_{\vec{k}}(t)$  Lösungen der folgenden gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung sein müssen:

$$\frac{d^2 c_{\vec{k}}(t)}{dt^2} = -c^2 \vec{k}^2 c_{\vec{k}}(t).$$

Das ist natürlich nichts anderes als die Schwingungsgleichung eines harmonischen Oszillators mit Kreisfrequenz

$$\omega_{\vec{k}} = c |\vec{k}|.$$

Die allgemeine Lösung für  $c_{\vec{k}}(t)$  ist daher eine Linearkombination der Funktionen  $\exp(\pm i\omega_{\vec{k}} t)$ :

$$c_{\vec{k}}(t) = a_{\vec{k}} \exp(-i\omega_{\vec{k}} t) + b_{\vec{k}} \exp(i\omega_{\vec{k}} t)$$

und

$$f(t, \vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}) \left( a_{\vec{k}} \exp(-i\omega_{\vec{k}} t) + b_{\vec{k}} \exp(i\omega_{\vec{k}} t) \right)$$

---

<sup>5</sup>Benannt nach Joseph Fourier, 1768 Auxerre – 1830 Paris.

ist die gesuchte allgemeine Lösung der Wellengleichung, es handelt sich um eine Überlagerung von **ebenen Wellen**. Ist man nur an reellen Lösungen interessiert, so muss die Beziehung

$$b_{\vec{k}} = a_{-\vec{k}}^*$$

gelten und man kann die Lösung in der Form

$$f(t, \vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \left( e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_{\vec{k}} t)} a_{\vec{k}} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_{\vec{k}} t)} a_{\vec{k}}^* \right)$$

schreiben.

Wir betrachten nun eine **spezielle** Lösung für das elektrische Feld in Form einer ebenen Welle mit Wellenzahlvektor  $\vec{k}$ :

$$\vec{E}(t, \vec{x}) = \frac{\mathcal{N}}{\sqrt{V}} \left( e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_{\vec{k}} t)} a + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_{\vec{k}} t)} a^* \right) \vec{\varepsilon}.$$

$\mathcal{N}$  ist ein an dieser Stelle an sich überflüssiger reeller Normierungsfaktor und  $\vec{\varepsilon}$  ein Einheitsvektor, der die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes angibt. Setzen wir  $\vec{E}(t, \vec{x})$  in die bisher noch nicht verwendete Maxwellgleichung  $\text{div} \vec{E} = 0$  ein, so stellen wir fest, dass der Polarisationsvektor  $\vec{\varepsilon}$  auf den Wellenzahlvektor **normal** stehen muss:

$$\vec{k} \cdot \vec{\varepsilon} = 0.$$

Es gibt also zu einem vorgegebenen Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  **zwei** linear unabhängige Polarisationsmöglichkeiten des elektrischen Feldes (normal auf  $\vec{k}$ ). Mit Hilfe der Maxwellischen Gleichung

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

finden wir die Lösung

$$\vec{B}(t, \vec{x}) = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \times \vec{E}(t, \vec{x})$$

für das Magnetfeld. Die beiden restlichen Maxwellischen Gleichungen,

$$\text{rot} \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad \text{div} \vec{B} = 0,$$

sind damit automatisch erfüllt. Im Fall einer ebenen elektromagnetischen Welle stehen also das elektrische Feld und das Magnetfeld normal aufeinander, im Heavisidesystem haben sie den gleichen Betrag.  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  schwingen beide transversal zum Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  ( $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{k}$  bilden ein Rechtssystem). Im vorliegenden Fall erhält man für die Energiedichte daher

$$u = \frac{1}{2} (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) = \vec{E}^2$$

und für den Poyntingvektor

$$\vec{S} = c \vec{E} \times \vec{B} = cu \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|},$$

das heißt die Feldenergie strömt tatsächlich in die Ausbreitungsrichtung der ebenen Welle. Für die gesamte, im Volumen  $V$  enthaltene Feldenergie erhalten wir

$$\mathcal{E} = \int_V d^3x u = \mathcal{N}^2(aa^* + a^*a)$$

und für den Gesamtimpuls des Feldes

$$\vec{P} = \int_V d^3x \vec{S}/c = \frac{\mathcal{N}^2}{c} \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} (aa^* + a^*a) = \frac{\mathcal{E}}{c} \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}.$$

Die **allgemeine** Lösung der freien Maxwellschen Gleichungen erhält man nun wie vorhin durch Superposition aller möglichen ebenen Wellen:

$$\begin{aligned} \vec{E}(t, \vec{x}) &= \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\mathcal{N}_{\vec{k}}}{\sqrt{V}} \left( e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_{\vec{k}} t)} a_{\vec{k}, \lambda} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_{\vec{k}} t)} a_{\vec{k}, \lambda}^* \right) \vec{\varepsilon}_{\vec{k}, \lambda}, \\ \vec{B}(t, \vec{x}) &= \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\mathcal{N}_{\vec{k}}}{\sqrt{V}} \left( e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_{\vec{k}} t)} a_{\vec{k}, \lambda} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_{\vec{k}} t)} a_{\vec{k}, \lambda}^* \right) \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \times \vec{\varepsilon}_{\vec{k}, \lambda}. \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet der Index  $\lambda = 1, 2$  die beiden möglichen Polarisationsrichtungen. Die Vektoren  $\vec{\varepsilon}_{\vec{k}, 1}$  und  $\vec{\varepsilon}_{\vec{k}, 2}$  bilden zusammen mit  $\vec{k}/|\vec{k}|$  eine Orthonormalbasis im dreidimensionalen Raum. Die Gesamtenergie des im Volumen  $V$  befindlichen elektromagnetischen Feldes ist

$$\mathcal{E} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \mathcal{N}_{\vec{k}}^2 (a_{\vec{k}, \lambda} a_{\vec{k}, \lambda}^* + a_{\vec{k}, \lambda}^* a_{\vec{k}, \lambda})$$

und der Impuls des Feldes ist durch

$$\vec{P} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\mathcal{N}_{\vec{k}}^2}{c} (a_{\vec{k}, \lambda} a_{\vec{k}, \lambda}^* + a_{\vec{k}, \lambda}^* a_{\vec{k}, \lambda}) \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$$

gegeben.

Das freie elektromagnetische Feld kann man daher als System von unendlich vielen ungekoppelten harmonischen Oszillatoren interpretieren. Zu jedem  $(\vec{k}, \lambda)$  gibt es einen derartigen Oszillator mit Kreisfrequenz  $\omega_{\vec{k}} = c |\vec{k}|$ .

### 5.3 Feldquantisierung

Die Quantisierung des freien elektromagnetischen Feldes ist nun kein Problem mehr, wir wissen ja bereits wie man einen harmonischen Oszillator quantisiert! Wir befördern die Fourierkoeffizienten  $a_{\vec{k},\lambda}^*$ ,  $a_{\vec{k},\lambda}$  zu Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren (Leiteroperatoren)  $a_{\vec{k},\lambda}^\dagger$ ,  $a_{\vec{k},\lambda}$ . Wenn wir die noch unbestimmten Normierungsfaktoren  $\mathcal{N}_{\vec{k},\lambda}$  so wählen, dass

$$\mathcal{N}_{\vec{k}}^2 = \hbar\omega_{\vec{k}}/2$$

ist, dann müssen die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren die Vertauschungsrelationen

$$[a_{\vec{k},\lambda}, a_{\vec{k}',\lambda'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}, \quad [a_{\vec{k},\lambda}, a_{\vec{k}',\lambda'}] = 0$$

erfüllen. Aus dem Ausdruck für die Gesamtenergie des Systems wird nun der Hamiltonoperator

$$\sum_{\vec{k},\lambda} \frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2} (a_{\vec{k},\lambda} a_{\vec{k},\lambda}^\dagger + a_{\vec{k},\lambda}^\dagger a_{\vec{k},\lambda}) = \sum_{\vec{k},\lambda} \frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2} + \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_{\vec{k}} a_{\vec{k},\lambda}^\dagger a_{\vec{k},\lambda}.$$

Die hier auftretende unendlich große Energie des Grundzustands (Vakuumergie) kann man durch eine Verschiebung des Energienullpunktes loswerden. Man definiert einfach

$$H = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_{\vec{k}} a_{\vec{k},\lambda}^\dagger a_{\vec{k},\lambda}$$

als Hamiltonoperator. Ganz analog kann man den Impulsoperator des elektromagnetischen Feldes in der Form

$$\vec{P} = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\vec{k} a_{\vec{k},\lambda}^\dagger a_{\vec{k},\lambda}$$

schreiben.

**Aufgabe:** Man kann leicht überprüfen, dass man auf diese Weise das freie elektromagnetische Feld „richtig“ quantisiert hat. In dem hier verwendeten Heisenbergbild erfolgt die Zeitentwicklung einer Observablen  $A(t)$  gemäß der Heisenbergschen Bewegungsgleichung

$$\frac{dA(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, A(t)].$$

Berechnen Sie die Kommutatoren

$$[H, \vec{E}(t, \vec{x})], \quad [H, \vec{B}(t, \vec{x})]$$

und verifizieren Sie, dass die entsprechenden Heisenbergschen Bewegungsgleichungen tatsächlich das von den Maxwellsgleichungen geforderte zeitliche Verhalten der Operatoren für das elektrische und magnetische Feld ergeben.

## 5.4 Teilcheninterpretation

Der Grundzustand  $|0\rangle$  des Hamiltonoperators des elektromagnetischen Feldes,

$$H = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{k}} a_{\vec{k}, \lambda}^{\dagger} a_{\vec{k}, \lambda},$$

ist durch

$$a_{\vec{k}, \lambda} |0\rangle = 0 \quad \forall \vec{k}, \lambda$$

bestimmt. Somit ist

$$H|0\rangle = 0, \quad \vec{P}|0\rangle = \vec{0},$$

das heißt die Energie und der Impuls des Grundzustandes sind Null. Wendet man den Erzeugungsoperator  $a_{\vec{k}, \lambda}^{\dagger}$  auf  $|0\rangle$  an, so erhält man wieder einen Eigenzustand von  $H$  und  $\vec{P}$ ,

$$H a_{\vec{k}, \lambda}^{\dagger} |0\rangle = \hbar \omega_{\vec{k}} a_{\vec{k}, \lambda}^{\dagger} |0\rangle, \quad \vec{P} a_{\vec{k}, \lambda}^{\dagger} |0\rangle = \hbar \vec{k} a_{\vec{k}, \lambda}^{\dagger} |0\rangle,$$

mit Energieeigenwert

$$E = \hbar \omega_{\vec{k}} = \hbar c |\vec{k}|$$

und Impulseigenwert

$$\vec{p} = \hbar \vec{k},$$

das heißt  $E$  und  $\vec{p}$  erfüllen die Energie-Impulsbeziehung eines **masselosen** Teilchens:

$$E = c |\vec{p}|.$$

Die Anregungen des quantisierten elektromagnetischen Feldes können also als masselose Teilchen interpretiert werden, man nennt sie **Photonen** (oder Lichtquanten). Der Grundzustandsvektor  $|0\rangle$  entspricht der Situation, dass keine Photonen vorhanden sind, man bezeichnet diesen Zustand auch als Vakuumzustand. Der Zustandsvektor

$$a_{\vec{k}, \lambda}^{\dagger} |0\rangle$$

beschreibt einen Zustand mit einem einzigen Photon, das den Impuls  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  und die Polarisation  $\lambda$  besitzt. Der Vektor

$$a_{\vec{k}_1, \lambda_1}^{\dagger} a_{\vec{k}_2, \lambda_2}^{\dagger} |0\rangle, \quad (\vec{k}_1, \lambda_1) \neq (\vec{k}_2, \lambda_2)$$

beschreibt einen Energie-Impuls-Eigenzustand mit **zwei** Photonen:

$$\begin{aligned} H a_{\vec{k}_1, \lambda_1}^{\dagger} a_{\vec{k}_2, \lambda_2}^{\dagger} |0\rangle &= (\hbar \omega_{\vec{k}_1} + \hbar \omega_{\vec{k}_2}) a_{\vec{k}_1, \lambda_1}^{\dagger} a_{\vec{k}_2, \lambda_2}^{\dagger} |0\rangle, \\ \vec{P} a_{\vec{k}_1, \lambda_1}^{\dagger} a_{\vec{k}_2, \lambda_2}^{\dagger} |0\rangle &= (\hbar \vec{k}_1 + \hbar \vec{k}_2) a_{\vec{k}_1, \lambda_1}^{\dagger} a_{\vec{k}_2, \lambda_2}^{\dagger} |0\rangle. \end{aligned}$$

Allgemein beschreibt

$$|n_{\vec{k}_1, \lambda_1}, n_{\vec{k}_2, \lambda_2}, \dots\rangle = \frac{(a_{\vec{k}_1, \lambda_1}^\dagger)^{n_{\vec{k}_1, \lambda_1}} (a_{\vec{k}_2, \lambda_2}^\dagger)^{n_{\vec{k}_2, \lambda_2}}}{n_{\vec{k}_1, \lambda_1}! n_{\vec{k}_2, \lambda_2}!} \dots |0\rangle$$

einen Energie-Impuls-Eigenzustand von  $n_{\vec{k}_1, \lambda_1}$  Photonen mit gleichen Impulsen  $\hbar\vec{k}_1$  und Polarisationen  $\lambda_1$ ,  $n_{\vec{k}_2, \lambda_2}$  Photonen mit Impulsen  $\hbar\vec{k}_2$  und Polarisationen  $\lambda_2$ , und so weiter. Da Photonen Bosonen sind, können beliebig viele von ihnen im gleichen Einteilchenzustand sitzen. Ein beliebiger Zustandsvektor des Photonfeldes lässt sich nun als Linearkombination der so konstruierten Basis der Energie-Impuls-Eigenvektoren erhalten.



# Kapitel 6

## Plancksches Strahlungsgesetz

### 6.1 Hohlraumstrahlung

Wir haben im vorigen Kapitel das freie elektromagnetische Feldes in einem Würfel mit Kantenlänge  $L$  und periodischen Randbedingungen betrachtet. Die vorliegende Situation lässt sich auch so interpretieren, dass man die einander gegenüber liegenden Würfel Flächen identifiziert. Hätten wir den Fall von nur einer Raumdimension, so ergäbe sich (topologisch gesehen) ein Kreisring, bei zwei Raumdimensionen ein Torus. Klassifiziert man die Eigenschwingungen nach ebenen Wellen der Form

$$\exp(ik_x x) \exp(ik_y y) \exp(ik_z z)$$

so kann der Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  die möglichen Werte

$$k_x = 2\pi\ell_x/L, k_y = 2\pi\ell_y/L, k_z = 2\pi\ell_z/L, \quad \ell_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$$

annehmen. Bei vorgegebenem  $\vec{k}$  können zwei Polarisationsrichtungen ( $\lambda = 1, 2$ ) auftreten. Die dazugehörige Kreisfrequenz ist durch

$$\omega_{\vec{k}} = c |\vec{k}| = c \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{2\pi c}{L} \sqrt{\ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2}$$

gegeben. Wir wollen nun die Anzahl der Schwingungsmoden mit Kreisfrequenz im Intervall  $[\omega, \omega + d\omega]$  bestimmen. Dazu zählen wir die Anzahl der „Gitterpunkte“  $\vec{\ell} \in \mathbb{Z}^3$ , die sich im Gebiet

$$\left(\frac{L\omega}{2\pi c}\right)^2 \leq \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2 \leq \left(\frac{L(\omega + d\omega)}{2\pi c}\right)^2$$

befinden, ab. Das Ergebnis müssen wir dann noch mit zwei multiplizieren, um die zwei möglichen Polarisationsrichtungen zu berücksichtigen:

$$\underbrace{2}_{\text{Pol.}} \times \underbrace{4\pi \left(\frac{L\omega}{2\pi c}\right)^2}_{\text{Kugeloberfläche}} \times \underbrace{\frac{Ld\omega}{2\pi c}}_{\text{Schichtdicke}} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}.$$

**Bemerkung:** Man kann diese Formel auch so herleiten: Wir berechnen die Anzahl der Schwingungsmoden  $\mathcal{N}(\omega)$  mit Kreisfrequenz  $\leq \omega$ .  $\mathcal{N}(\omega)$  ist einfach das doppelte Volumen einer Kugel mit Radius  $L\omega/2\pi c$ :

$$\mathcal{N}(\omega) = 2 \times \frac{4\pi}{3} \left(\frac{L\omega}{2\pi c}\right)^3 = \frac{V\omega^3}{3\pi^2 c^3}.$$

Durch Berechnen von

$$\mathcal{N}(\omega + d\omega) - \mathcal{N} = \mathcal{N}'(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$$

erhalten wir das gleiche Ergebnis wie vorhin.

**Aufgabe:** Betrachten Sie statt periodischer Randbedingungen den Fall **stehender** elektromagnetische Wellen

$$\sim \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

in einem Würfel mit der Kantenlänge  $L$ . Man sich die Situation vorstellen, dass das elektromagnetische Feld in einem **Hohlraum** mit ideal **reflektierenden** Wänden eingeschlossen ist. Zeigen Sie, dass sich die Eigenschwingungen des Feldes durch

$$k_x = m_x \pi / L, \quad k_y = m_y \pi / L, \quad k_z = m_z \pi / L, \quad m_{x,y,z} \in \mathbb{N},$$

sowie durch die Angabe der Polarisationsrichtung  $\lambda$  ( $\lambda = 1, 2$ ) klassifizieren lassen. Die dazugehörige Kreisfrequenz ist wieder durch

$$\omega_{\vec{k}} = c \left| \vec{k} \right| = c \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

gegeben. Ermitteln Sie die Anzahl der „Punkte“  $(\vec{k}, \lambda)$ , deren Kreisfrequenz im Intervall  $[\omega, \omega + d\omega]$  liegt. Sie werden feststellen, dass Sie das gleiche Ergebnis wie im Fall periodischer Randbedingungen erhalten. (Die Anzahl der möglichen Schwingungsmoden in einem Volumen  $V$  ist von der Wahl der Randbedingungen **unabhängig**.)

Nach der Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes (Quantenelektrodynamik) entspricht jedem erlaubten  $(\vec{k}, \lambda)$  ein Ein-Photon-Zustand mit der Energie  $E_{\vec{k}} = \hbar \omega_{\vec{k}}$ . Da die Energie des Teilchens in diesem Zustand einen scharfen Wert

hat, spricht man auch von einem Energieeigenzustand. Im Fall der periodischen Randbedingungen hat auch der Impuls des entsprechenden Photons einen scharfen Wert, nämlich gerade  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ . Diese Zustände sind also auch Impulseigenzustände. Dagegen entsprechen den stehenden Wellen im Fall des Hohlraums mit reflektierenden Wänden zwar Energieeigenzustände, jedoch keine Impulseigenzustände, sondern Überlagerungen von Zuständen mit entgegengesetztem Impuls.

Formuliert in der Sprache der Quantentheorie, haben wir also die Anzahl der Energieeigenzustände eines Photons, das sich in einem Gebiet mit dem Volumen  $V = L^3$  befindet, im Energieintervall  $[E, E + dE]$  bestimmt. Das Ergebnis war von der Wahl der Randbedingungen unabhängig.

Befindet sich das Photonsystem im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur  $T$ , so ist die mittlere Besetzungszahl des Einteilchenzustands

$$a_{\vec{k},\lambda}^\dagger |0\rangle$$

durch

$$\bar{n}_{\vec{k},\lambda} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\vec{k}}} - 1}$$

gegeben (Bose-Einstein-Statistik mit  $\mu = 0$ ). Für die **mittlere Energiedichte** (Energie/Volumen) der Hohlraumstrahlung, die von den Photonen im Kreisfrequenzintervall  $[\omega, \omega + d\omega]$  herrührt den Ausdruck

$$\bar{u}(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$

Verwendet man die dimensionslose Größe

$$\eta = \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT},$$

so ergibt sich der Ausdruck

$$\bar{u}(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1}.$$

Durch Integration über alle Frequenzen gelangt man zur **totalen Energiedichte**:

$$\begin{aligned} \bar{u}(T) &= \int_0^\infty d\omega \bar{u}(\omega, T) \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \underbrace{\int_0^\infty d\eta \frac{\eta^3}{e^\eta - 1}}_{\pi^4/15} \\ &= \frac{\pi^2}{15} \frac{k^4}{(\hbar c)^3} T^4. \end{aligned}$$

Diese Formel wird als **Stefan<sup>1</sup>-Boltzmann-Gesetz** bezeichnet.

Für **kleine** Frequenzen

$$\eta = \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$$

kann man die Näherung

$$e^\eta \simeq 1 + \eta$$

verwenden und erhält aus dem allgemeinen Ausdruck für  $\bar{u}(\omega, T)d\omega$  die **Rayleigh<sup>2</sup>-Jeans<sup>3</sup>-Formel**

$$\bar{u}(\omega, T)d\omega \simeq kT \times \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (\text{für } \hbar\omega \ll kT)$$

Diese von  $\hbar$  unabhängige Näherungsformel lässt mit Hilfe der **klassischen** Elektrodynamik so verstehen: Jeder Schwingungsfreiheitsgrad gibt einen Beitrag  $kT$  zur mittleren Energie des Systems, multipliziert mit der Anzahl der Schwingungsmoden im Intervall  $[\omega, \omega + d\omega]$  ergibt sich der obige Ausdruck. Sie zeigt die Grenze der Anwenbarkeit der klassischen Elektrodynamik. Würde man die Rayleigh-Jeans-Formel für beliebig große Frequenzen ernst nehmen, so ergäbe sich ein divergenter Ausdruck für die totale Energiedichte:

$$\frac{kT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 = \infty.$$

Dies wird auch als Ultraviolett-Katastrophe der klassischen Elektrodynamik bezeichnet. Wir haben oben gesehen, wie die Quantentheorie dieses Problem löst.

Der sogenannte **Wiensche<sup>4</sup> Grenzfall** ergibt sich für **große** Frequenzen ( $\eta \gg 1$ ):

$$\bar{u}(\omega, T)d\omega \simeq \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega/kT} d\omega \quad (\text{für } \hbar\omega \gg kT)$$

Oft wird statt  $\bar{u}(\omega T)d\omega$  die Energieverteilung  $\bar{f}(\lambda, T)$  bezüglich der **Wellenlänge**  $\lambda = 2\pi c/\omega$  verwendet:

$$\begin{aligned} \omega = \frac{2\pi c}{\lambda} &\Rightarrow d\omega = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} d\lambda \\ \Rightarrow \bar{f}(\lambda, T)d\lambda &= \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Josef Stefan, 1835 St. Peter (Klagenfurt) – 1893 Wien.

<sup>2</sup>John Rayleigh, 1842 Langford Grove – 1919 Terlin Place.

<sup>3</sup>James Jeans, 1877 London – 1948 Dorking.

<sup>4</sup>Benannt nach Wilhelm Wien, 1864 Fischhausen – 1928 München.

Wir wollen nun jene Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  finden, für welche die Funktion  $\bar{f}(\lambda, T)$  (bei festgehaltener Temperatur  $T$ ) ihr Maximum annimmt:

$$\left. \frac{\partial \bar{f}(\lambda, T)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=\lambda_{\max}} = 0 \quad \Rightarrow \quad 5 = \frac{hc}{\lambda_{\max} kT} \frac{1}{1 - e^{-hc/\lambda_{\max} kT}}.$$

Mit Hilfe der Abkürzung

$$\tilde{\eta} = \frac{hc}{\lambda_{\max} kT}$$

können wir diese Gleichung in der Form

$$5[1 - \exp(-\tilde{\eta})] = \tilde{\eta}$$

schreiben. Der (nichttriviale) Fixpunkt der Funktion

$$\eta \rightarrow 5[1 - \exp(-\eta)]$$

lässt sich durch Iteration ermitteln. Mit dem Startwert  $\eta_0 = 4.9$  erhält man bereits nach der vierten Iteration eine Genauigkeit von 6 Stellen nach dem Dezimalpunkt:

$$\tilde{\eta} = 4.965114.$$

Damit erhält man das **Wiensche Verschiebungsgesetz**

$$\lambda_{\max} T = 2.89777 \times 10^{-3} \text{ m K}$$

Als einfache Anwendung des Wienschen Verschiebungsgesetzes wollen wir die Oberflächentemperatur der Sonne bestimmen. Die Intensitätsverteilung der elektromagnetischen Strahlung in der Photosphäre der Sonne entspricht in guter Näherung der besprochenen Spektralverteilung mit  $\lambda_{\max} \approx 500 \text{ nm}$ . Somit erhält man für die Oberflächentemperatur der Sonne den Wert

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{500 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5800 \text{ K}$$

## 6.2 Strahlungsdruck

Den von einem Photonengas auf eine Wand ausgeübten mittleren Druck erhält man mit Hilfe der Formel

$$\bar{p} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \bar{n}_{\vec{k}, \lambda} \left( -\frac{\partial E_{\vec{k}}}{\partial V} \right).$$

Da die Abhängigkeit der Energie des Photons vom Volumen  $V$  durch

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar c \pi}{L} |\vec{m}| = \frac{\hbar c \pi}{V^{1/3}} |\vec{m}|$$

gegeben ist, erhalten wir

$$-\frac{\partial E_{\vec{k}}}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{E_{\vec{k}}}{V}$$

und daher

$$\bar{p} = \frac{\bar{E}}{3V} = \frac{1}{3} \bar{u}(T).$$

### 6.3 Schwarzer Strahler

Ein kleines Loch in der Wand eines mit elektromagnetischer Strahlung (Photonen) erfüllten Hohlraumes (Temperatur  $T$ ) ergibt einen sogenannten **schwarzen Strahler**. Der Grund für diese Bezeichnung ist der, dass von außen durch das Loch eindringende Strahlung vollständig absorbiert wird. Das Loch eines schwarzen Strahlers der Temperatur  $T = 0$  erscheint vollständig schwarz.

Wir wollen die von einer Öffnung mit der Fläche  $dA$  in das Kreisfrequenzintervall  $[\omega, \omega + d\omega]$  abgegebene Strahlungsleistung  $\mathcal{P}(\omega, T) d\omega dA$ . Die Anzahl der Zustände pro Volumen in

$$[k_x, k_x + dk_x] \times [k_y, k_y + dk_y] \times [k_z, k_z + dk_z]$$

ist

$$2 \times \frac{dl_x dl_y dl_z}{V} = 2 \times \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}.$$

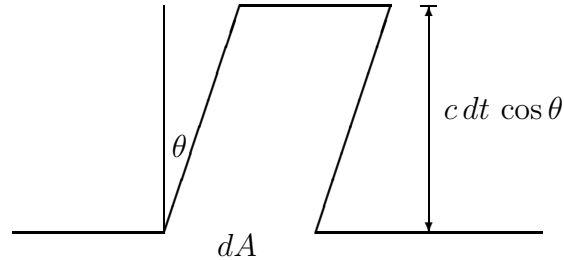
Die mittlere Photonendichte im obigen  $\vec{k}$ -Bereich ist daher

$$2 \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = 2 \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad \omega = c|\vec{k}|,$$

wobei auf der rechten Seite Kugelkoordinaten verwendet wurden.

Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\omega, T) d\omega dA dt &= \frac{2}{(2\pi)^3} k^2 dk \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_0 \underbrace{\int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cos \theta}_0 c dt dA \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ &= \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} dA dt = \frac{c}{4} \bar{u}(\omega, T) d\omega dA dt. \end{aligned}$$



Das heißt also,

$$\mathcal{P}(\omega, T) = \frac{c}{4} \bar{u}(\omega, T).$$

Die **Gesamtleistung** der von einem schwarzen Strahler pro Fläche abgegebenen Strahlung erhalten wir durch Integration über alle Frequenzen:

$$\int_0^{\infty} d\omega \mathcal{P}(\omega, T) = \frac{c}{4} \int_0^{\infty} d\omega \bar{u}(\omega, T) = \frac{c}{4} \bar{u}(T) = \frac{c}{4} \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}$$

$\mathcal{P}(T)$  ist also proportional zur vierten Potenz der absoluten Temperatur,

$$\mathcal{P}(T) = \underbrace{\frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2}}_{\sigma} T^4,$$

der Proportionalitätsfaktor

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

wird als **Stefan-Boltzmann-Konstante** bezeichnet.

**Bemerkung:** Die Strahlungsleistung eines **beliebigen** Körpers mit Temperatur  $T$  ist durch  $a(\omega) \mathcal{P}(\omega, T)$  gegeben, wobei  $a(\omega)$  der **Absorptionskoeffizient** des betreffenden Körpers für elektromagnetische Strahlung mit Kreisfrequenz  $\omega$  ist. Der schwarze Körper mit  $a(\omega) = 1$  entspricht maximalem Absorptionsvermögen für einfallende Strahlung und damit maximalem Emissionsvermögen bei vorgegebener Temperatur.

**Beispiel:** Die Strahlungsleistung der Sonne beträgt

$$\sigma T_{\odot}^4 4\pi R_{\odot}^2 = 5.67 \times 10^{-8} (5800)^4 4\pi (6.961 \times 10^8)^2 \text{ W} = 3.9 \times 10^{26} \text{ W}.$$

Für die **Solarkonstante** erhält man bei einem mittleren Radius der Erdbahn  $r \simeq 1.5 \times 10^{11}$  m den Wert

$$\frac{\sigma T_{\odot}^4 4\pi R_{\odot}^2}{4\pi r^2} = \sigma T_{\odot}^4 \left(\frac{R_{\odot}}{r}\right)^2 \simeq 1.38 \times 10^3 \text{ W m}^{-2}$$

Das heißt, der Energiefluss der Sonne auf die Erde beträgt (vor dem Durchgang durch die Atmosphäre) etwa  $1.38 \text{ kW m}^{-2}$ .

**Aufgabe:** Geben Sie eine größenordnungsmäßige Abschätzung der entsprechenden Anzahl von Photonen pro Zeit und Fläche.

## 6.4 Oberflächentemperatur von Planeten

Der Zusammenhang zwischen der Oberflächentemperatur der Sonne ( $T_{\odot} \simeq 5800 \text{ K}$ ) und der Oberflächentemperatur eines Planeten ( $T_{\text{P}}$ ) kann näherungsweise durch folgende Überlegung erhalten werden: Man fasst sowohl die Sonne als auch den Planeten als schwarze Strahler auf und nimmt weiters an, dass die gesamte von der Sonne auf den Planeten eingestrahlte Leistung auch wieder abgestrahlt wird. Weiters ist zu beachten, dass der Planet nur auf der der Sonne zugewandten Seite Strahlung aufnehmen kann, diese jedoch (falls Tag  $\ll$  Jahr) in alle Richtungen abgibt.

Bezeichnungen:

- $T_{\odot}$  ... Temperatur der Sonne
- $T_{\text{P}}$  ... Temperatur des Planeten
- $R_{\odot}$  ... Radius der Sonne
- $L_{\text{P}}$  ... (mittlerer) Abstand Planet – Sonne
- $R_{\text{P}}$  ... Radius des Planeten
- $\sigma$  ... Stefan – Boltzmann – Konstante

$$\underbrace{\overbrace{\sigma T_{\odot}^4 4\pi R_{\odot}^2}^{\text{von der Sonne abgestr. Leistung}} \times \frac{R_{\text{P}}^2 \pi}{4\pi L_{\text{P}}^2}}_{\text{vom Planeten aufgenommene Leistung}} = \underbrace{\sigma T_{\text{P}}^4 4\pi R_{\text{P}}^2}_{\text{vom Planeten abgestrahlte Leistung}}$$

$\Rightarrow$  das Endergebnis hängt **nicht** von  $\sigma$  und auch nicht vom Radius des Planeten ab:

$$T_{\text{P}} = \sqrt{\frac{R_{\odot}}{2L_{\text{P}}}} T_{\odot}, \quad T_{\odot} \simeq 5800 \text{ K}, \quad R_{\odot} = 6.961 \times 10^8 \text{ m}.$$



**Erde:**  $L = 1.496 \times 10^{11} \text{ m} \Rightarrow T \simeq 280 \text{ K} = 7^\circ\text{C}$

**Venus:**  $L = 1.082 \times 10^{11} \text{ m} \Rightarrow T \simeq 392 \text{ K} = 56^\circ\text{C}$

**Mars:**  $L = 2.279 \times 10^{11} \text{ m} \Rightarrow T \simeq 227 \text{ K} = -46^\circ\text{C}$

**Merkur:**  $L \simeq 0.5 \times 10^{11} \text{ m}$ . In diesem Fall ist die obige Formel nicht gut, da ein Merkurtag 59 Erdtage beträgt, das Merkurjahr jedoch 88 Erdtage. Man verwendet daher

$$T_{\text{Merkur}} = \sqrt{\frac{R_{\odot}}{L_{\text{Merkur}}}} T_{\odot} \simeq 635 \text{ K}.$$

(Die tatsächliche Maximaltemperatur auf dem Merkur beträgt etwa 700 K).



# Anhang A

## Unitäre Vektorräume

*Die Verwendung des Grundkörpers der komplexen Zahlen besitzt eine Reihe von rechentechnischen Vorteilen. Will man etwa die Eigenwerte einer  $n \times n$ -Matrix bestimmen, so besitzt das dazugehörige charakteristische Polynom über  $\mathbb{C}$  stets  $n$  (eventuell teilweise zusammenfallende) Nullstellen, was über  $\mathbb{R}$  ja bekanntlich nicht der Fall zu sein braucht. Darüberhinaus ist die Theorie der unitären Vektorräume in der Physik von allergrößter Bedeutung, handelt es sich dabei doch um jene mathematischen Methoden, die in der Quantentheorie ihre natürliche Anwendung finden. Wir beschränken uns hier ausschließlich auf den endlichdimensionalen Fall. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die hier dargestellte Theorie ihre volle Bedeutung erst im unendlichdimensionalen Fall erlangt, wo sie im Rahmen der Funktionalanalysis in die Theorie der (unendlichdimensionalen) Hilberträume übergeht.*

### A.1 Komplexes Skalarprodukt

**Definition:** Ein (endlichdimensionaler) Vektorraum  $\mathcal{H}$  über  $\mathbb{C}$  heißt **unitär** (oder endlichdimensionaler Hilbertraum), wenn  $\forall \varphi, \psi \in \mathcal{H}$  ein **Skalarprodukt** (**inneres Produkt**)  $\langle \varphi | \psi \rangle \in \mathbb{C}$  definiert ist mit den folgenden Eigenschaften:

1.  $\langle \varphi | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle = c_1\langle \varphi | \psi_1 \rangle + c_2\langle \varphi | \psi_2 \rangle, \quad \forall \varphi, \psi_{1,2} \in \mathcal{H}, \quad \forall c_{1,2} \in \mathbb{C}$
2.  $\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*$
3.  $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0, \quad \langle \psi | \psi \rangle = 0 \Leftrightarrow \psi = 0$

**Bemerkungen:**  $\langle \varphi | \psi \rangle$  ist **sesquilinear**, d.h. linear in der zweiten Variablen

und antilinear in der ersten Variablen, da

$$\begin{aligned}\langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \mid \psi \rangle &= \langle \psi \mid c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle^* \\ &= c_1^* \langle \psi \mid \varphi_1 \rangle^* + c_2^* \langle \psi \mid \varphi_2 \rangle^* \\ &= c_1^* \langle \varphi_1 \mid \psi \rangle + c_2^* \langle \varphi_2 \mid \psi \rangle.\end{aligned}$$

Wir verwenden hier die in der physikalischen Literatur üblichen Konventionen. In der mathematischen Literatur ist das innere Produkt oft in der ersten Variablen linear und in der zweiten antilinear. Weiters findet man dort häufig die Schreibweise  $\bar{z}$  statt  $z^*$  für die zur komplexen Zahl  $z = a + ib$  ( $a, b \in \mathbb{R}$ ) konjugiert komplexe Zahl  $z^* = a - ib$ .

**Beispiele** für unitäre Vektorräume:

1.  $U^n = \mathbb{C}^n$  mit dem Skalarprodukt

$$\langle x \mid y \rangle = \sum_{k=1}^n x_k^* y_k.$$

2. Der Vektorraum, der auf  $[a, b] \subset \mathbb{R}$  definierten komplexen Polynome vom Grad  $\leq n$ ,

$$p(x) = \sum_{k=0}^n c_k x^k, \quad c_k \in \mathbb{C}, \quad x \in [a, b]$$

mit dem inneren Produkt

$$\langle p \mid q \rangle = \int_a^b dx p(x)^* q(x).$$

3. Der Vektorraum der komplexwertigen Funktionen der Form

$$\psi(x) = \sum_{n=-N}^N c_n e^{2\pi i n x}, \quad c_n \in \mathbb{C},$$

auf dem Intervall  $[0, 1]$  mit dem Skalarprodukt

$$\langle \varphi \mid \psi \rangle = \int_0^1 dx \varphi(x)^* \psi(x).$$

4. Der Vektorraum der komplexwertigen Funktionen der Form

$$\varphi(x) = e^{-x^2/2}p(x)$$

auf  $\mathbb{R}$ , wobei  $p(x)$  ein Polynom vom Grad  $\leq n$  ist, mit dem Skalarprodukt

$$\begin{aligned}\langle \varphi | \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi(x)^* \psi(x) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} p(x)^* q(x),\end{aligned}$$

wobei  $\psi(x) = e^{-x^2/2}q(x)$ .

## A.2 Norm

In einem unitären Vektorraum  $\mathcal{H}$  definiert man die **Norm**  $\|\psi\|$  eines Elementes  $\psi \in \mathcal{H}$  durch

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

Für das Skalarprodukt gilt die **Ungleichung** von **Cauchy-Schwarz**:

$$|\langle \varphi | \psi \rangle| \leq \|\varphi\| \|\psi\|.$$

**Beweis:** Für  $\varphi = 0$  oder  $\psi = 0$  ist die Ungleichung trivialerweise erfüllt. Man kann sich daher auf den Fall  $\varphi \neq 0 \wedge \psi \neq 0$  beschränken. Es sei  $\varepsilon \in \mathbb{C}$  ( $|\varepsilon| = 1$ ) so gewählt, dass

$$\varepsilon \langle \varphi | \psi \rangle = |\langle \varphi | \psi \rangle| \quad \Rightarrow \quad \varepsilon^* \langle \varphi | \psi \rangle^* = |\langle \varphi | \psi \rangle|.$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow 0 &\leq \left\langle \frac{\varphi}{\|\varphi\|} - \varepsilon \frac{\psi}{\|\psi\|} \middle| \frac{\varphi}{\|\varphi\|} - \varepsilon \frac{\psi}{\|\psi\|} \right\rangle = 2 - \frac{\varepsilon \langle \varphi | \psi \rangle}{\|\varphi\| \|\psi\|} - \frac{\varepsilon^* \langle \psi | \varphi \rangle}{\|\varphi\| \|\psi\|} \\ &= 2 \left( 1 - \frac{|\langle \varphi | \psi \rangle|}{\|\varphi\| \|\psi\|} \right) \quad \Rightarrow \quad |\langle \varphi | \psi \rangle| \leq \|\varphi\| \|\psi\|.\end{aligned}$$

**Eigenschaften der Norm:**

$$1. \quad \|\psi\| \geq 0, \quad \|\psi\| = 0 \Leftrightarrow \psi = 0$$

2.  $\|a\psi\| = |a|\|\psi\| \quad \forall a \in \mathbb{C}, \forall \psi \in \mathcal{H}$
3.  $\|\varphi + \psi\| \leq \|\varphi\| + \|\psi\|$

**Beweis:** Die ersten beiden Eigenschaften folgen unmittelbar aus der Definition der Norm. Die dritte Eigenschaft (**Dreiecksungleichung**) ergibt sich aus der Ungleichung von Cauchy-Schwarz:

$$\begin{aligned} \|\varphi + \psi\|^2 &= \langle \varphi + \psi | \varphi + \psi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \psi | \psi \rangle + 2\operatorname{Re}\langle \varphi | \psi \rangle \\ &\leq \|\varphi\|^2 + \|\psi\|^2 + 2\|\varphi\|\|\psi\| = (\|\varphi\| + \|\psi\|)^2. \end{aligned}$$

**Definition:** Ein Vektor  $\psi$  heißt **normiert** oder **Einheitsvektor**, wenn  $\|\psi\| = 1$  ist. Zwei Vektoren  $\varphi, \psi$  heißen **orthogonal**, wenn  $\langle \varphi | \psi \rangle = 0$  ist.

**Beispiel:** Wir betrachten in dem Vektorraum der komplexen Polynome vom Grad  $\leq n$  auf  $[0, 1]$  mit dem inneren Produkt

$$\langle p | q \rangle = \int_0^1 dx p(x)^* q(x)$$

die Elemente  $p_0(x) = 1$ ,  $p_1(x) = x$  und  $p_2(x) = x^2$ .  $p_0$ ,  $\sqrt{3}p_1$  und  $\sqrt{5}p_2$  sind Einheitsvektoren,  $p_0$  und  $p_1$  sind nicht orthogonal, jedoch sind  $p_0$  und  $p_0 - 2p_1$  orthogonal.

In einem unitären Vektorraum gilt die sogenannte **Polarisierungsidentität**:

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 i^k \|\varphi + i^k \psi\|^2$$

### A.3 Lineare Abbildungen

$\mathcal{U}$  und  $\mathcal{V}$  seien Vektorräume über dem Grundkörper der komplexen Zahlen. Eine Abbildung  $A : \mathcal{U} \rightarrow \mathcal{V}$  heißt **linear**, falls

$$A(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1A\psi_1 + c_2A\psi_2 \quad \forall c_{1,2} \in \mathbb{C}, \forall \psi_{1,2} \in \mathcal{U}.$$

Die Menge aller **linearen** Abbildungen von  $\mathcal{U}$  nach  $\mathcal{V}$  bezeichnen wir mit  $L(\mathcal{U}, \mathcal{V})$ . Falls die Räume  $\mathcal{U}$  und  $\mathcal{V}$  übereinstimmen, schreiben wir  $L(\mathcal{U}, \mathcal{U}) = L(\mathcal{U})$ . Ist  $\mathcal{V} = \mathbb{C}$  (also der Grundkörper), schreibt man  $L(\mathcal{U}, \mathbb{C}) = \tilde{\mathcal{U}}$ .  $\tilde{\mathcal{U}}$  wird **Dualraum** von  $\mathcal{U}$  genannt, die Elemente von  $\tilde{\mathcal{U}}$  heißen **lineare Funktionale**.

Ist  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  eine Basis von  $\mathcal{U}$  und  $\{\chi_1, \dots, \chi_m\}$  eine Basis von  $\mathcal{V}$ , dann lässt sich die Wirkung einer linearen Abbildung  $A \in L(\mathcal{U}, \mathcal{V})$  auf die Basisvektoren  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  eindeutig bezüglich der Basis  $\{\chi_1, \dots, \chi_m\}$  zerlegen:

$$A\varphi_l = \sum_{k=1}^m \chi_k A_{kl}, \quad 1 \leq l \leq n, \quad A_{kl} \in \mathbb{C}.$$

Die  $m \times n$  Matrix  $(A_{kl})$  bezeichnet man als Matrixdarstellung der linearen Abbildung  $A$  bezüglich der gewählten Basissysteme.

## A.4 Adjungierte Abbildung

Die Rolle der transponierten Matrix  $A^T$  wird im komplexen Fall durch die **adjungierte Matrix**  $A^\dagger = (A^T)^*$  übernommen. Die Operation  $A \in L(U^n, U^m) \rightarrow A^\dagger \in L(U^m, U^n)$  besitzt die folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} (c_1 A_1 + c_2 A_2)^\dagger &= c_1^* A_1^\dagger + c_2^* A_2^\dagger, \quad c_{1,2} \in \mathbb{C} \\ (AB)^\dagger &= B^\dagger A^\dagger, \quad A^{\dagger\dagger} = A \end{aligned}$$

Fasst man im Raum  $U^n$  ein Element

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

als  $n \times 1$ -Matrix auf, dann ist

$$x^\dagger = (x_1^*, \dots, x_n^*)$$

und das Skalarprodukt kann in Matrixnotation

$$\langle x | y \rangle = x^\dagger y$$

geschrieben werden. Die Abbildung  $x \mapsto x^\dagger$  stellt eine „Identifizierung“ des  $U^n$  mit seinem Dualraum  $\tilde{U}^n$  dar, allerdings ist diese „Identifizierung“ nicht linear:

$$(c_1 x_1 + c_2 x_2)^\dagger = c_1^* x_1^\dagger + c_2^* x_2^\dagger$$

Das Konzept der adjungierten Abbildung kann nun leicht auf den allgemeinen Fall eines beliebigen unitären Raumes  $\mathcal{H}$  erweitert werden. Da wir ein Skalarprodukt zur Verfügung haben, können wir  $\mathcal{H}$  mit seinem Dualraum  $\tilde{\mathcal{H}}$  auf kanonische Weise „identifizieren“. Dazu ordnen wir jedem  $\varphi \in \mathcal{H}$  das Funktional  $\varphi^\dagger \in \tilde{\mathcal{H}}$  zu, welches durch

$$\varphi^\dagger \psi = \langle \varphi | \psi \rangle \quad \forall \psi \in \mathcal{H}$$

definiert ist. Diese Abbildung führt linear unabhängige Vektoren wieder in linear unabhängige Vektoren über und ist injektiv. Da die Dimension von  $\mathcal{H}$  mit der seines Dualraums übereinstimmt, ist sie auch surjektiv. Die inverse Abbildung bezeichnen wir ebenfalls mit  $\dagger$ , sodass  $\varphi^{\dagger\dagger} = \varphi$  gilt.

Seien  $\mathcal{U}$  und  $\mathcal{V}$  unitäre Vektorräume und  $A : \mathcal{U} \rightarrow \mathcal{V}$  eine lineare Abbildung. Die zu  $A$  **adjungierte Abbildung**  $A^\dagger : \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{U}$  ist durch

$$\langle A^\dagger \varphi | \psi \rangle_{\mathcal{U}} = \langle \varphi | A\psi \rangle_{\mathcal{V}} \quad \forall \psi \in \mathcal{U}, \forall \varphi \in \mathcal{V}$$

definiert. Diese Definition ist äquivalent mit

$$A^\dagger \varphi = (\varphi^\dagger A)^\dagger \quad \forall \varphi \in \mathcal{V}.$$

Die so definierte Abbildung ist wohldefiniert und linear, da

$$\begin{aligned} A^\dagger(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) &= ((c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^\dagger A)^\dagger \\ &= ((c_1^*\varphi_1^\dagger + c_2^*\varphi_2^\dagger)A)^\dagger \\ &= c_1(\varphi_1^\dagger A)^\dagger + c_2(\varphi_2^\dagger A)^\dagger \\ &= c_1A^\dagger\varphi_1 + c_2A^\dagger\varphi_2 \quad \varphi_{1,2} \in \mathcal{V}, \quad c_{1,2} \in \mathbb{C}. \end{aligned}$$

**Eigenschaften** der adjungierten Abbildung:

1.  $(c_1A_1 + c_2A_2)^\dagger = c_1^*A_1^\dagger + c_2^*A_2^\dagger, \quad c_{1,2} \in \mathbb{C}, \quad A_{1,2} \in L(\mathcal{U}, \mathcal{V}).$
2.  $A^{\dagger\dagger} = A, \quad A \in L(\mathcal{U}, \mathcal{V}).$
3.  $(BA)^\dagger = A^\dagger B^\dagger, \quad A \in L(\mathcal{U}, \mathcal{V}), \quad B \in L(\mathcal{V}, \mathcal{W}).$

## A.5 Orthonormalbasis

Bezüglich einer ONB  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  eines  $n$ -dimensionalen unitären Vektorraumes  $\mathcal{H}$  lässt sich jedes  $\psi \in \mathcal{H}$  in der Form

$$\psi = \sum_{k=1}^n \varphi_k c_k$$

schreiben, wobei die Entwicklungskoeffizienten  $c_k \in \mathbb{C}$  eindeutig durch

$$c_k = \langle \varphi_k | \psi \rangle = \varphi_k^\dagger \psi$$

gegeben sind. Das heißt, dass

$$\psi = \sum_{k=1}^n \varphi_k \varphi_k^\dagger \psi \quad \forall \psi \in \mathcal{H},$$



und man erhält somit die **Vollständigkeitsrelation** für den Fall eines unitären Vektorraumes:

$$\sum_{k=1}^n \varphi_k \varphi_k^\dagger = \mathbf{1}.$$

Das bedeutet, dass eine Menge von  $n$  Vektoren  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  in einem  $n$ -dimensionalen unitären Vektorraum  $\mathcal{H}$  genau dann eine ONB von  $\mathcal{H}$  ist, falls die Bedingungen

$$\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = \delta_{kl}, \quad \sum_{k=1}^n \varphi_k \varphi_k^\dagger = \mathbf{1}$$

erfüllt sind.

**Beispiel:** Verifizieren Sie die oben angegebenen Eigenschaften für die folgende ONB von  $U^2$ :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}.$$

**Bemerkung:** Die Funktionen  $e_n(x) = e^{2\pi i n x}$  ( $-N \leq n \leq N$ ) bilden eine ONB des im Abschnitt A.1 in Beispiel 3 angegebenen unitären Vektorraumes. Aus diesem Grund lassen sich die Entwicklungskoeffizienten  $c_n$  in der Form

$$c_n = \langle e_n | \psi \rangle = \int_0^1 dx e^{-2\pi i n x} \psi(x)$$

schreiben. Im (formalen) Limes  $N \rightarrow \infty$  erhält man die **Fourierreihe**

$$\psi(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} c_n e^{2\pi i n x}.$$

Das **Gram-Schmidtsche Orthonormalisierungsverfahren** ist eine Methode, ausgehend von einer beliebigen Basis  $\{\chi_1, \dots, \chi_n\}$  eines unitären Vektorraumes, eine ONB (ein VONS)  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  zu konstruieren.

$$\varphi_1 = \frac{\chi_1}{\|\chi_1\|}$$

$$\chi_2 = \underbrace{\varphi_1 \langle \varphi_1 | \chi_2 \rangle}_{\parallel \varphi_1} + \underbrace{\chi_2 - \varphi_1 \langle \varphi_1 | \chi_2 \rangle}_{\perp \varphi_1}$$

$$\Rightarrow \varphi_2 = \frac{\chi_2 - \varphi_1 \langle \varphi_1 | \chi_2 \rangle}{\|\chi_2 - \varphi_1 \langle \varphi_1 | \chi_2 \rangle\|}$$

$$\chi_3 = \underbrace{\varphi_1 \langle \varphi_1 | \chi_3 \rangle + \varphi_2 \langle \varphi_2 | \chi_3 \rangle}_{\text{liegt in dem von } \varphi_1, \varphi_2 \text{ aufgespannten linearen Teilraum}} + \underbrace{\chi_3 - \varphi_1 \langle \varphi_1 | \chi_3 \rangle - \varphi_2 \langle \varphi_2 | \chi_3 \rangle}_{\perp \varphi_1, \varphi_2}$$

$$\Rightarrow \varphi_3 = \frac{\chi_3 - \varphi_1 \langle \varphi_1 | \chi_3 \rangle - \varphi_2 \langle \varphi_2 | \chi_3 \rangle}{\|\chi_3 - \varphi_1 \langle \varphi_1 | \chi_3 \rangle - \varphi_2 \langle \varphi_2 | \chi_3 \rangle\|}$$

usw.  $\rightarrow$  VONS  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$ .

**Bemerkung:** Aus diesem Resultat folgt auch unmittelbar, dass ein VONS stets existiert.

Ein beliebiger  $n$ -dimensionaler unitärer Vektorraum  $\mathcal{H}$  unterscheidet sich in gewisser Weise nicht von einem  $U^n$ . Wählt man nämlich in  $\mathcal{H}$  eine ONB  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$ , so lässt sich jedes  $\psi \in \mathcal{H}$  eindeutig in der Form

$$\psi = \sum_{k=1}^n \varphi_k c_k, \quad c_k = \langle \varphi_k | \psi \rangle$$

schreiben. Der Vektor  $\psi \in \mathcal{H}$  ist also (bei vorgegebener ONB) eindeutig durch die  $n$  Zahlen

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \in U^n$$

bestimmt. Diese Zuordnung

$$\psi \in \mathcal{H} \leftrightarrow \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \in U^n$$

respektiert sowohl die Vektoraddition, die Multiplikation mit Skalaren als auch die Bildung des Skalarprodukts. Man sagt auch, dass jeder  $n$ -dimensionale unitäre Vektorraum **isomorph** zu  $U^n$  ist.

Die **Matrixdarstellung**  $(A_{kl})$  einer linearen Abbildung  $A \in L(\mathcal{H})$  hat **bezüglich einer ONB**  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  eine besonders einfache Form. Bildet man nämlich das Skalarprodukt von  $\varphi_k$  mit dem Ausdruck

$$A\varphi_l = \sum_{j=1}^n \varphi_j A_{jl},$$

so erhält man

$$\langle \varphi_k | A \varphi_l \rangle = \langle \varphi_k | \sum_{j=1}^n \varphi_j A_{jl} \rangle = \sum_{j=1}^n A_{jl} \underbrace{\langle \varphi_k | \varphi_j \rangle}_{\delta_{kj}} = A_{kl}.$$

Das heißt, man bildet einfach ein „Sandwich“ des Operators  $A$  zwischen den Vektoren  $\varphi_k$  und  $\varphi_l$  um das Matrixelement  $A_{kl}$  zu erhalten:

$$A_{kl} = \langle \varphi_k | A \varphi_l \rangle = \varphi_k^\dagger A \varphi_l.$$

Für die Matrixelemente des zu  $A \in L(\mathcal{H})$  adjungierten Operators  $A^\dagger \in L(\mathcal{H})$  erhält man daher **bezüglich einer ONB**

$$(A^\dagger)_{kl} = \langle \varphi_k | A^\dagger \varphi_l \rangle = \langle A \varphi_k | \varphi_l \rangle = \langle \varphi_l | A \varphi_k \rangle^* = A_{lk}^*.$$

Das heißt, die Zeilen werden mit den Spalten vertauscht und die Matrixelemente werden komplex konjugiert.

**Bemerkung:** In der Physik wird oft die sogenannte **Diracschreibweise** verwendet. Statt  $\psi \in \mathcal{H}$  schreibt man dann  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  (**ket**-Vektor) und für ein Element des Dualraums  $\psi^\dagger \in \tilde{\mathcal{H}}$  verwendet man die Notation  $\langle \psi |$  (**bra**-Vektor). Die etwas seltsame Sprechweise kommt von dem englischen Wort **bracket** = Klammer =  $\langle | \rangle$ . In der Diracschreibweise schreibt man z.B. die Vollständigkeitsrelation als

$$\sum_{k=1}^n |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| = \mathbf{1},$$

oder oft in der Form

$$\sum_{k=1}^n |k\rangle \langle k| = \mathbf{1},$$

wobei  $|k\rangle$  kurz für den Vektor  $|\varphi_k\rangle$  der gewählten ONB steht. Einige weitere Beispiele mit „Übersetzung“ :

$$|\varphi\rangle \langle \psi| = \varphi \psi^\dagger$$

$$|k\rangle \langle l| = |\varphi_k\rangle \langle \varphi_l| = \varphi_k \varphi_l^\dagger$$

$$\langle k|l\rangle = \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = \varphi_k^\dagger \varphi_l$$

$$\langle k | A | l \rangle = \langle \varphi_k | A | \varphi_l \rangle = \langle \varphi_k | A \varphi_l \rangle = A_{kl}$$

## A.6 Projektionsoperatoren

Sei  $\mathcal{M}$  ein Teilraum eines unitären Vektorraumes  $\mathcal{H}$ . Dann bezeichnen wir mit  $\mathcal{M}^\perp$  das **orthogonale Komplement** von  $\mathcal{M}$ , welches aus allen Elementen  $\psi \in \mathcal{H}$  mit  $\langle \varphi | \psi \rangle = 0 \quad \forall \varphi \in \mathcal{M}$  besteht. Dann ist  $\mathcal{M}^\perp$  wieder ein Teilraum von  $\mathcal{H}$  und  $\mathcal{M} \cap \mathcal{M}^\perp = \{0\}$ , denn

$$\begin{aligned} \psi_{1,2} \in \mathcal{M}^\perp &\Rightarrow \langle \varphi | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle = c_1\langle \varphi | \psi_1 \rangle + c_2\langle \varphi | \psi_2 \rangle = 0 \\ &\Rightarrow c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \in \mathcal{M}^\perp, \\ \psi \in \mathcal{M} \cap \mathcal{M}^\perp &\Rightarrow \underbrace{\langle \psi |}_{\in \mathcal{M}} \underbrace{|\psi \rangle}_{\in \mathcal{M}^\perp} = 0 \Rightarrow \psi = 0. \end{aligned}$$

Mit dem Skalarprodukt von  $\mathcal{H}$  ist  $\mathcal{M}$  selbst ein unitärer Raum. Daher besitzt  $\mathcal{M}$  eine ONB  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_m\}$ . Für jeden Vektor  $\psi \in \mathcal{H}$  sei

$$\psi_{\mathcal{M}} = \sum_{k=1}^m \varphi_k \langle \varphi_k | \psi \rangle = \sum_{k=1}^m \varphi_k \varphi_k^\dagger \psi$$

Dann ist  $\psi_{\mathcal{M}} \in \mathcal{M}$  und  $\psi - \psi_{\mathcal{M}} \in \mathcal{M}^\perp$ , weil

$$\begin{aligned} \langle \varphi_k | \psi - \psi_{\mathcal{M}} \rangle &= \langle \varphi_k | \psi \rangle - \langle \varphi_k | \psi_{\mathcal{M}} \rangle \\ &= \langle \varphi_k | \psi \rangle - \langle \varphi_k | \sum_{l=1}^m \varphi_l \langle \varphi_l | \psi \rangle \rangle \\ &= \langle \varphi_k | \psi \rangle - \sum_{l=1}^m \langle \varphi_l | \psi \rangle \underbrace{\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle}_{\delta_{kl}} \\ &= \langle \varphi_k | \psi \rangle - \langle \varphi_k | \psi \rangle = 0 \quad \forall k = 1, \dots, m \end{aligned}$$

$\Rightarrow \psi = \psi_{\mathcal{M}} + (\psi - \psi_{\mathcal{M}})$  mit  $\psi_{\mathcal{M}} \in \mathcal{M}$  und  $\psi - \psi_{\mathcal{M}} = \psi_{\mathcal{M}^\perp} \in \mathcal{M}^\perp$ . Diese Darstellung ist eindeutig, weil  $\mathcal{M} \cap \mathcal{M}^\perp = \{0\}$  ist, d.h.  $\mathcal{H} = \mathcal{M} \oplus \mathcal{M}^\perp$  und  $\dim \mathcal{M}^\perp = \dim \mathcal{H} - \dim \mathcal{M}$ . Weiters ist  $\mathcal{M}^{\perp\perp} = \mathcal{M}$  für jeden Teilraum  $\mathcal{M}$ . Man bezeichnet  $\psi_{\mathcal{M}}$  als die **orthogonale Projektion** von  $\psi$  auf den Teilraum  $\mathcal{M}$ .

Aus der Gleichung

$$\psi_{\mathcal{M}} = \sum_{k=1}^m \varphi_k \varphi_k^\dagger \psi$$

sieht man, dass der Operator

$$P_{\mathcal{M}} = \sum_{k=1}^m \varphi_k \varphi_k^\dagger = \sum_{k=1}^m |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| \in L(\mathcal{H}) \quad (m \leq \dim \mathcal{H})$$

die Projektion  $\psi \rightarrow \psi_{\mathcal{M}}$  auf den  $m$ -dimensionalen Teilraum  $\mathcal{M}$  bewerkstelligt, wobei  $P_{\mathcal{M}}\mathcal{M}^\perp = 0$ .  $P_{\mathcal{M}}$  heißt daher (**orthogonaler**) **Projektionsoperator** oder

(orthogonaler) **Projektor** auf  $\mathcal{M}$ .  $P_{\mathcal{M}}$  ist natürlich von der Wahl der ONB  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_m\}$  in  $\mathcal{M}$  unabhängig.

Eigenschaften von  $P_{\mathcal{M}}$ :

1.  $P_{\mathcal{M}}^2 = P_{\mathcal{M}}$  (**idempotent**) wegen  $P_{\mathcal{M}}\psi = \psi_{\mathcal{M}}$ ,  $P_{\mathcal{M}}\psi_{\mathcal{M}} = \psi_{\mathcal{M}}$ .

Anderer Beweis:

$$P_{\mathcal{M}}^2 = \sum_{k=1}^m \varphi_k \varphi_k^\dagger \sum_{l=1}^m \varphi_l \varphi_l^\dagger = \sum_{k,l=1}^m \varphi_k \underbrace{\varphi_k^\dagger \varphi_l}_{\delta_{kl}} \varphi_l^\dagger = \sum_{k=1}^m \varphi_k \varphi_k^\dagger = P_{\mathcal{M}}$$

2.  $P_{\mathcal{M}}^\dagger = P_{\mathcal{M}}$  (einen Operator mit dieser Eigenschaft nennt man **hermitesch** oder **selbstadjungiert**).

$$P_{\mathcal{M}}^\dagger = \left( \sum_{k=1}^m \varphi_k \varphi_k^\dagger \right)^\dagger = \sum_{k=1}^m \left( \varphi_k \varphi_k^\dagger \right)^\dagger = \sum_{k=1}^m \varphi_k^{\dagger\dagger} \varphi_k^\dagger = \sum_{k=1}^m \varphi_k \varphi_k^\dagger = P_{\mathcal{M}}$$

Umgekehrt definiert jeder Operator  $P \in L(\mathcal{H})$ , der die Eigenschaften  $P^2 = P$  und  $P^\dagger = P$  erfüllt, durch sein Bild  $\mathcal{M} = P\mathcal{H}$  einen linearen Teilraum, wobei  $P\mathcal{M}^\perp = 0$ , da

$$\langle \chi | P\psi \rangle = \langle P^\dagger \chi | \psi \rangle = \underbrace{\langle P\chi | \psi \rangle}_{\in \mathcal{M}} = 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{M}^\perp, \quad \forall \chi \in \mathcal{H}$$

wobei  $P^\dagger = P$  verwendet wurde.

**Bemerkung:**  $P_{\mathcal{M}^\perp} = \mathbf{1} - P_{\mathcal{M}}$ ,  $P_{\mathcal{M}}P_{\mathcal{M}^\perp} = 0$ .

$P_{\mathcal{M}}$  besitzt die Eigenwerte 0 (falls  $\dim \mathcal{M} < \dim \mathcal{H} = n$ ) und 1, da  $P_{\mathcal{M}}\varphi = \varphi$ ,  $\forall \varphi \in \mathcal{M}$  und  $P_{\mathcal{M}}\psi = 0$   $\forall \psi \in \mathcal{M}^\perp$  und  $\mathcal{H} = \mathcal{M} \oplus \mathcal{M}^\perp$ . Man kann die ONB  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_m\}$  von  $\mathcal{M}$  (die aus  $n$  linear unabhängigen Eigenvektoren von  $P_{\mathcal{M}}$  zum Eigenwert 1 besteht) durch die Hinzunahme einer beliebigen ONB  $\{\varphi_{m+1}, \dots, \varphi_n\}$  von  $\mathcal{M}^\perp$  (die aus  $n - m$  linear unabhängigen Eigenvektoren von  $P_{\mathcal{M}}$  zum Eigenwert 0 besteht) zu einem VONS  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_m, \varphi_{m+1}, \dots, \varphi_n\}$  des ganzen Raumes  $\mathcal{H} = \mathcal{M} \oplus \mathcal{M}^\perp$  ergänzen.

## A.7 Hermitesche Operatoren

**Definition:** Ein Operator  $A \in L(\mathcal{H})$  ( $\mathcal{H}$  ist ein unitärer Vektorraum) heißt **hermitesch** oder **selbstadjungiert**, wenn  $A^\dagger = A$  ist.

Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind reell: Sei  $\psi \in \mathcal{H}$  ein Eigenvektor von  $A$  mit Eigenwert  $a$  ( $A\psi = a\psi$ ). Dann ist

$$\langle \psi | A\psi \rangle = \langle \psi | a\psi \rangle = a\langle \psi | \psi \rangle.$$

Andererseits ist wegen  $A^\dagger = A$

$$\langle \psi | A\psi \rangle = \langle A^\dagger \psi | \psi \rangle = \langle A\psi | \psi \rangle = \langle a\psi | \psi \rangle = a^* \langle \psi | \psi \rangle,$$

und somit

$$(a - a^*)\langle \psi | \psi \rangle = 0.$$

Da  $\psi$  als Eigenvektor nicht der Nullvektor sein kann, ist auch  $\langle \psi | \psi \rangle \neq 0$ , woraus  $a = a^* \in \mathbb{R}$  folgt.

**Bemerkung:** Die Umkehrung gilt nicht, das heißt ein Operator, der nur reelle Eigenwerte besitzt, ist nicht notwendigerweise hermitesch. Gegenbeispiel im  $U^2$ :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \neq A^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix},$$

jedoch hat  $A$  den (einfach entarteten) Eigenwert 1.

**Beispiele** für hermitesche Operatoren:

1. Die allgemeine Form einer hermiteschen Matrix im  $U^2$  ist

$$A = \begin{pmatrix} a & c + id \\ c - id & b \end{pmatrix}, \quad a, b, c, d \in \mathbb{R}.$$

Überzeugen Sie sich, dass die Eigenwerte von  $A$  tatsächlich reell sind.

2. Mit den orthogonalen Projektoren ( $P^2 = P, P^\dagger = P$ ) haben wir bereits Spezialfälle von hermiteschen Operatoren kennengelernt. Man kann auch sagen, dass die Projektionsoperatoren genau jene hermiteschen Elemente aus  $L(\mathcal{H})$  sind, deren Eigenwerte 0 oder 1 sind.
3. In einem unitären Vektorraum  $\mathcal{H}$  mögen die Vektoren  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  ein VONS von  $\mathcal{H}$  bilden. Dann ist

$$A = \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k \varphi_k^\dagger = \sum_{k=1}^n a_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k|, \quad a_k \in \mathbb{R}$$

ein hermitescher Operator. Die reellen Zahlen  $a_k$  ( $k = 1, \dots, n$ ) sind Eigenwerte von  $A$  und die ONB  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  besteht aus Eigenvektoren von  $A$ . Wir werden später sehen, dass sich jeder hermitesche Operator in der oben angegebenen Form (**Spektraldarstellung**) schreiben lässt.

## A.8 Unitäre Operatoren

**Definition:** Ein Operator  $U \in L(\mathcal{H})$  ( $\mathcal{H}$  ein unitärer Vektorraum) heißt unitär, falls  $U$  invertierbar ist mit  $U^{-1} = U^\dagger$  (d.h.  $U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbf{1}$ ).

**Satz:** Sei  $U \in L(\mathcal{H})$  ( $\mathcal{H}$  ein unitärer Vektorraum). Dann sind die folgenden Aussagen äquivalent:

1.  $U$  ist unitär.
2.  $\langle U\varphi | U\psi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle \quad \forall \varphi, \psi \in \mathcal{H}$ .
3.  $\|U\psi\| = \|\psi\| \quad \forall \psi \in \mathcal{H}$ .
4.  $U$  bildet jede ONB von  $\mathcal{H}$  wieder auf eine ONB von  $\mathcal{H}$  ab.

Bei dem Beweis dieses Satzes bereitet nur die Implikation  $3 \Rightarrow 2$  etwas Mühe. Nehmen wir an, dass  $\|U\psi\| = \|\psi\| \quad \forall \psi \in \mathcal{H}$  erfüllt ist, so folgt unter Verwendung der Polarisierungsidentität, dass

$$\begin{aligned} \langle U\psi | U\varphi \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 i^k \|U\varphi + i^k U\psi\|^2 \\ &= \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 i^k \|U(\varphi + i^k \psi)\|^2 \\ &= \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 i^k \|(\varphi + i^k \psi)\|^2 \\ &= \langle \psi | \varphi \rangle. \end{aligned}$$

Sind  $U_1, U_2 \in L(\mathcal{H})$  zwei unitäre Operatoren, dann ist auch das Produkt  $U_1 U_2$  ein unitärer Operator, da

$$(U_1 U_2)^{-1} = U_2^{-1} U_1^{-1} = U_2^\dagger U_1^\dagger = (U_1 U_2)^\dagger$$

Die Eigenwerte eines unitären Operators haben den Betrag eins, da

$$\begin{aligned} U\psi &= u\psi \quad (\psi \neq 0, u \in \mathbb{C}) \quad \Rightarrow \\ \langle \psi | \psi \rangle &= \langle U\psi | U\psi \rangle = \langle u\psi | u\psi \rangle = |u|^2 \underbrace{\langle \psi | \psi \rangle}_{\neq 0} \quad \Rightarrow \quad |u| = 1 \\ \Rightarrow \quad u &= e^{i\alpha}, \quad \alpha \in \mathbb{R}. \end{aligned}$$

Das heißt, das Spektrum (die Menge der Eigenwerte) eines unitären Operators ist eine Teilmenge des Einheitskreises in der komplexen Zahlenebene.

**Beispiele** von unitären Abbildungen:

1. Sei  $U$  eine unitäre Matrix auf  $U^n$ . Dann wird die Standardbasis  $\{e_1, \dots, e_n\}$  (VONS von  $U^n$ ) in ein anderes VONS von  $U^n$   $\{Ue_1, \dots, Ue_n\} = \{f_1, \dots, f_n\}$  übergeführt. Wegen  $\sum_{k=1}^n f_k f_k^\dagger = \mathbf{1}$  kann man schreiben:

$$U = U\mathbf{1} = U \sum_{k=1}^n e_k e_k^\dagger = \sum_{k=1}^n \underbrace{Ue_k}_{f_k} e_k^\dagger = \sum_{k=1}^n f_k e_k^\dagger = (f_1, \dots, f_n),$$

d.h. die Spalten einer unitären Matrix bilden ein VONS.

2. Die allgemeine Form einer unitären  $2 \times 2$  Matrix ist daher:

$$U = \begin{pmatrix} a & -b^* \\ b & a^* \end{pmatrix} e^{i\alpha}, \quad a, b \in \mathbb{C}, |a|^2 + |b|^2 = 1, \alpha \in \mathbb{R}.$$

3. Die Vektoren  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  mögen ein VONS eines unitären Vektorraums bilden. Dann ist

$$U = \sum_{k=1}^n e^{i\alpha_k} \varphi_k \varphi_k^\dagger = \sum_{k=1}^n e^{i\alpha_k} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k|, \quad \alpha_k \in \mathbb{R},$$

ein unitärer Operator. Die komplexe Zahl  $e^{i\alpha_k}$  ist ein Eigenwert von  $U$  mit dazugehörigem Eigenvektor  $\varphi_k$ . Wieder kann man zeigen, dass sich jeder unitäre Operator in der obigen Form schreiben lässt.

## A.9 Normale Operatoren

**Definition:** Ein Operator  $A \in L(\mathcal{H})$  ( $\mathcal{H}$  ein unitärer Vektorraum) heißt **normal**, falls  $AA^\dagger = A^\dagger A$ .

**Bemerkung:** Definiert man den **Kommutator** zweier Operatoren  $A, B \in L(\mathcal{H})$  durch  $[A, B] = AB - BA$ , so ist die Eigenschaft, dass bei einem normalen Operator  $A$  und  $A^\dagger$  vertauschen, gleichbedeutend mit  $[A, A^\dagger] = 0$ .

**Beispiele** für normale Operatoren:

1. Hermitesche und unitäre Operatoren sind normal.
2. Sei  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  ein VONS eines unitären Vektorraumes  $\mathcal{H}$ . Dann ist

$$A = \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k \varphi_k^\dagger = \sum_{k=1}^n a_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k|, \quad a_k \in \mathbb{C}$$

ein normaler Operator. Wir werden im nächsten Abschnitt zeigen, dass sich jeder normale Operator in dieser Form schreiben lässt. Das ist die Aussage des **Spektralsatzes für normale Operatoren**. Dieser behauptet nämlich, dass die normalen Operatoren genau diejenigen sind, die eine ONB von Eigenvektoren besitzen.



**Bemerkungen:**

1. Im Raum  $U^2$  ist die Matrix

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

**nicht** normal ( $AA^\dagger \neq A^\dagger A$ ). Diese Matrix hat nur **einen** Eigenvektor!

2. Für jedes  $A \in L(\mathcal{H})$  sind  $A^\dagger A$  und  $AA^\dagger$  hermitesch.
3. Für jedes  $A \in L(\mathcal{H})$  sind

$$A_1 = \frac{1}{2}(A + A^\dagger) \quad \text{und} \quad A_2 = \frac{1}{2i}(A - A^\dagger)$$

hermitesche Operatoren und es gilt

$$A = A_1 + iA_2$$

Der Operator  $A$  ist genau dann normal, wenn  $[A_1, A_2] = 0$  gilt. Daraus ergibt sich, dass man normale Operatoren in gewisser Hinsicht als Verallgemeinerung der komplexen Zahlen interpretieren kann, wobei die hermiteschen Operatoren den reellen Zahlen entsprechen. Die unitären Operatoren ( $U^\dagger U = UU^\dagger = \mathbf{1}$ ) stellen das Analogon zu einer komplexen Zahl  $z$  mit  $z^* z = 1$ , d.h.  $|z| = 1$ , dar.

## A.10 Spektralsatz für normale Operatoren

*Normale Operatoren lassen sich dadurch charakterisieren, dass sie ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren besitzen. Die Spektraldarstellung normaler Operatoren ist eine unmittelbare Folgerung aus dieser Eigenschaft. Diese wird in den verschiedensten physikalischen Anwendungen benötigt.*

**Spektralsatz für normale Operatoren:** Jeder normale Operator in einem unitären Vektorraum besitzt ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren.

**Beweis:** Sei  $A \in L(\mathcal{H})$  ein normaler Operator ( $[A, A^\dagger] = 0$ ) in einem  $n$ -dimensionalen unitären Vektorraum  $\mathcal{H}$ . Dann besitzt das charakteristische Polynom von  $A$ ,

$$p_A(a) = \det(a\mathbf{1} - A),$$

mindestens eine Nullstelle  $a_1 \in \mathbb{C}$ . Die Eigenwertgleichung

$$A\varphi = a_1\varphi$$

besitzt daher eine nichttriviale Lösung  $\varphi_1 \neq 0$ , wobei man  $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1$  wählen kann. Da  $A$  normal ist, ist  $\varphi_1$  auch Eigenvektor des adjungierten Operators  $A^\dagger$  zum Eigenwert  $a_1^*$ :

$$A^\dagger \varphi_1 = a_1^* \varphi_1.$$

Das kann man folgendermaßen sehen:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle (A - a_1)\varphi_1 | (A - a_1)\varphi_1 \rangle \\ &= \langle \varphi_1 | (A - a_1)^\dagger (A - a_1)\varphi_1 \rangle \\ &= \langle \varphi_1 | (A - a_1)(A - a_1)^\dagger \varphi_1 \rangle \\ &= \langle (A - a_1)^\dagger \varphi_1 | (A - a_1)^\dagger \varphi_1 \rangle \\ &= \langle (A^\dagger - a_1^*)\varphi_1 | (A^\dagger - a_1^*)\varphi_1 \rangle \\ &\Rightarrow A^\dagger \varphi_1 = a_1^* \varphi_1 \end{aligned}$$

Man betrachtet nun den  $(n-1)$ -dimensionalen Teilraum

$$\mathcal{N} = [\varphi_1]^\perp = \{\psi \in \mathcal{H} \mid \langle \varphi_1 | \psi \rangle = 0\}.$$

Die Anwendung von  $A$  bzw.  $A^\dagger$  auf Elemente von  $\mathcal{N}$  führt aus diesem Teilraum nicht heraus, denn für  $\psi \in \mathcal{N}$  gilt

$$\langle \varphi_1 | A\psi \rangle = \langle A^\dagger \varphi_1 | \psi \rangle = \langle a_1^* \varphi_1 | \psi \rangle = a_1 \langle \varphi_1 | \psi \rangle = 0$$

und

$$\langle \varphi_1 | A^\dagger \psi \rangle = \langle A\varphi_1 | \psi \rangle = \langle a_1 \varphi_1 | \psi \rangle = a_1^* \langle \varphi_1 | \psi \rangle = 0.$$

Man kann daher  $A$  als Operator auf  $\mathcal{N}$  auffassen, der natürlich auch normal ist. Man wiederholt nun das Verfahren von vorhin und erhält ein  $\varphi_2 \in \mathcal{N}$  (d.h.  $\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle = 0$ ),  $\|\varphi_2\| = 1$ , mit  $A\varphi_2 = a_2\varphi_2$ .

Die weitere Fortsetzung dieser Prozedur liefert nach insgesamt  $n$  Schritten ein VONS  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  von Eigenvektoren von  $A$ :  $A\varphi_k = a_k\varphi_k$ .

Zur **Spektraldarstellung** eines normalen Operators,

$$A = \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k \varphi_k^\dagger = \sum_{k=1}^n a_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k|,$$

gelangt man nun einfach durch die Verwendung der Vollständigkeitsrelation für die ONB  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$ :

$$A = A\mathbf{1} = A \sum_{k=1}^n \varphi_k \varphi_k^\dagger = \sum_{k=1}^n A\varphi_k \varphi_k^\dagger = \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k \varphi_k^\dagger$$

**Bemerkung:** Sei  $A \in L(U^n)$  eine normale  $n \times n$ -Matrix. Dann gibt es ein VONS  $\{f_1, \dots, f_n\}$  von Eigenvektoren von  $A$ :

$$f_k^\dagger f_l = \delta_{kl}, \quad \sum_{k=1}^n f_k f_k^\dagger = \mathbf{1}, \quad A f_k = a_k f_k.$$

$$A = \sum_{k=1}^n f_k a_k f_k^\dagger = \underbrace{(f_1, \dots, f_n)}_U \underbrace{\begin{pmatrix} a_1 & & \\ & \ddots & \\ & & a_n \end{pmatrix}}_{\hat{A}} \underbrace{\begin{pmatrix} f_1^\dagger \\ \vdots \\ f_n^\dagger \end{pmatrix}}_{U^\dagger}$$

Die Matrizen

$$U = \sum_{k=1}^n f_k e_k^\dagger = (f_1, \dots, f_n)$$

und

$$U^\dagger = \sum_{k=1}^n e_k f_k^\dagger = \begin{pmatrix} f_1^\dagger \\ \vdots \\ f_n^\dagger \end{pmatrix}$$

sind unitär ( $UU^\dagger = U^\dagger U = \mathbf{1}$ ). Der Spektralsatz besagt also, dass man jede normale  $n \times n$ -Matrix in der Form

$$A = U \hat{A} U^\dagger$$

schreiben kann, wobei  $U$  unitär ist und  $\hat{A}$  die aus den Eigenwerten  $a_1, \dots, a_n$  gebildete **Diagonalmatrix**  $\hat{A} = \text{diag}(a_1, \dots, a_n)$  ist. Multipliziert man die obige Gleichung von links mit  $U^\dagger$  und von rechts mit  $U$ , so erhält man

$$U^\dagger A U = \hat{A}$$

d.h. eine  $n \times n$ -Matrix lässt sich genau dann durch eine unitäre Transformation auf Diagonalgestalt bringen, wenn sie normal ist. An dieser Stelle sei an den allgemeinen Fall einer diagonalisierbaren  $n \times n$ -Matrix erinnert, bei der eine Basis  $\{f_1, \dots, f_n\}$  von Eigenvektoren  $A f_k = a_k f_k$  existiert. Bildet man die Matrix  $S = (f_1, \dots, f_n)$ , so ist  $S^{-1} A S = \hat{A} = \text{diag}(a_1, \dots, a_n)$  die gewünschte Diagonalisierung. In unserem Fall einer normalen Matrix haben wir also den Spezialfall, dass die Eigenvektoren eine ONB bilden und  $S$  daher unitär ist ( $S^{-1} = S^\dagger$ ).

**Kochrezept** für das Diagonalisieren einer normalen  $n \times n$ -Matrix  $A$  (d.h. einer Matrix mit  $[A, A^\dagger] = 0$ ):

1. Man berechne das **charakteristische Polynom** von  $A$ :

$$p_A(a) = \det(a\mathbf{1} - A)$$

- Man berechne die **Eigenwerte** von  $A$ , indem man die Nullstellen des charakteristischen Polynoms bestimmt. Es kann natürlich vorkommen, dass manche der Eigenwerte entartet sind.
- Man ermittle die dazugehörigen **Eigenvektoren**  $f_k$  aus der **Eigenwertgleichung**

$$Af_k = a_k f_k$$

und normiere sie ( $\|f_k\| = 1$ ). Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten ( $a_k \neq a_l$ ) sind automatisch orthogonal, denn

$$\begin{aligned} f_k^\dagger A f_l &= a_l f_k^\dagger f_l = (A^\dagger f_k)^\dagger f_l = a_k f_k^\dagger f_l \\ \Rightarrow \underbrace{(a_k - a_l)}_{\neq 0} f_k^\dagger f_l &= 0 \quad \Rightarrow \quad f_k^\dagger f_l = 0. \end{aligned}$$

Ist ein Eigenwert  $d$ -fach entartet, so gibt es  $d$  linear unabhängige Eigenvektoren (d.h. der Eigenraum dieses Eigenwertes ist  $d$ -dimensional). Diese Eigenvektoren können aber stets orthonormal **gewählt** werden. Auf diese Weise erhält man ein VONS  $\{f_1, \dots, f_n\}$  von  $U^n$ .

- Man bilde die unitäre Matrix  $U = (f_1, \dots, f_n)$  mit den Eigenvektoren als Spalten  $\Rightarrow U^\dagger A U = \hat{A} = \text{diag}(a_1, \dots, a_n)$ .

### Beispiele:

- Die Matrix

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

ist in  $U^2$  unitär, ihre Eigenwerte sind  $e^{\pm i\theta}$ , die dazugehörigen normierten Eigenvektoren sind

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} && \text{(zum Eigenwert } e^{+i\theta}), \\ f_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} && \text{(zum Eigenwert } e^{-i\theta}). \end{aligned}$$

somit ist

$$U = (f_1, f_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix}$$

und

$$U^\dagger R U = \text{diag}(e^{i\theta}, e^{-i\theta}).$$

2. Die  $3 \times 3$ -Matrix

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 \\ -2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix}$$

ist hermitesch, die Eigenwerte müssen daher reell sein. Für das charakteristische Polynom erhält man  $p_A(a) = a(a^2 - 9)$  und somit die Eigenwerte

$$a_1 = 0, \quad a_2 = 3, \quad a_3 = -3.$$

Die Eigenwertgleichungen  $Af_1 = 0$ ,  $Af_2 = 3f_2$ ,  $Af_3 = -3f_3$  ergeben die (normierten) Lösungen

$$f_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad f_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix},$$

Man überprüft leicht, dass  $\{f_1, f_2, f_3\}$  tatsächlich eine ONB von  $U^3$  ist. Ebenso kann man als Probe die Spektraldarstellung

$$A = \sum_{k=1}^3 a_k f_k f_k^\dagger = 3 \left( f_2 f_2^\dagger - f_3 f_3^\dagger \right)$$

„überprüfen“. Für die unitäre Matrix  $U = (f_1, f_2, f_3)$ , welche die Diagonalisierung von  $A$  in der Form  $U^\dagger A U = \text{diag}(0, 3, -3)$  bewerkstelligt, erhält man daher

$$U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{2}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}.$$

**Bemerkung:** Wir haben die Spektraldarstellung eines normalen Operators  $A$  in einem  $n$ -dimensionalen unitären Raum so formuliert, dass wir  $A$  als Linearkombination von **eindimensionalen** Projektionsoperatoren  $|\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$  geschrieben haben,

$$A = \sum_{k=1}^n a_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|.$$

Wenn es entartete Eigenwerte gibt, dann sind einige der  $a_k$  **gleich** und es ist möglich die entsprechenden Terme zusammenzufassen. Dazu ändern wir unsere Notation etwas ab:  $\{a_\alpha\}_{\alpha=1}^m$  sei das Spektrum von  $A$  (d.h.  $a_\alpha \neq a_\beta$  für  $\alpha \neq \beta$ ).  $a_1, \dots, a_m$  bezeichnen also jetzt die  $m \leq n$  **verschiedenen** Eigenwerte von  $A$  mit dazugehörigen Eigenräumen  $\mathcal{M}_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ), die paarweise aufeinander orthogonal stehen:

$$\mathcal{M}_\alpha \perp \mathcal{M}_\beta \quad \text{für} \quad \alpha \neq \beta, \quad \mathcal{H} = \mathcal{M}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{M}_m.$$

Durch eine geeignete Umbenennung der Vektoren der ONB  $\{|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle\}$  in

$$\{|\alpha, r\rangle\} \quad \alpha = 1, \dots, m, \quad r = 1, \dots, d_\alpha = \dim \mathcal{M}_\alpha$$

kann man die Projektoren auf die Eigenräume  $\mathcal{M}_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) in der Form

$$P_{\mathcal{M}_\alpha} = \sum_{r=1}^{d_\alpha} |\alpha, r\rangle\langle\alpha, r|$$

schreiben. Die Tatsache, dass die  $P_{\mathcal{M}_\alpha}$  orthogonale Projektionsoperatoren auf die paarweise orthogonal stehenden Teilräume  $\mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{M}_m$  sind, drückt sich durch die Relationen

$$P_{\mathcal{M}_\alpha} P_{\mathcal{M}_\beta} = \delta_{\alpha\beta} P_{\mathcal{M}_\alpha}, \quad P_{\mathcal{M}_\alpha}^\dagger = P_{\mathcal{M}_\alpha}$$

aus. Zusammen mit der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\alpha=1}^m P_{\mathcal{M}_\alpha} = \mathbf{1}$$

gelangen wir schließlich zur gewünschten alternativen Formulierung der Spektraldarstellung von  $A$ :

$$A = \sum_{\alpha=1}^m a_\alpha P_{\mathcal{M}_\alpha}.$$

## A.11 Gleichzeitige Diagonalisierbarkeit

*Das folgende Kriterium für die gleichzeitige Diagonalisierbarkeit normaler Operatoren wird vor allem in der Quantenmechanik oft benötigt.*

**Satz:**  $A, B \in L(\mathcal{H})$  seien normale Operatoren, die miteinander **vertauschen** ( $[A, B] = 0$ ). Dann gibt es eine **gemeinsame** ONB von Eigenvektoren für beide Operatoren.

**Beweis:** Seien  $a_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, m$ ) die verschiedenen Eigenwerte von  $A$  und  $\mathcal{M}_\alpha$  die entsprechenden Eigenräume.  $\psi \in \mathcal{M}_\alpha \Rightarrow B\psi \in \mathcal{M}_\alpha$ , denn

$$AB\psi = BA\psi = Ba_\alpha\psi = a_\alpha B\psi$$

$\Rightarrow B|_{\mathcal{M}_\alpha}$  ist ein normaler Operator auf  $\mathcal{M}_\alpha \Rightarrow \exists$  ONB von  $\mathcal{M}_\alpha$   $\{|\alpha, 1\rangle, \dots, |\alpha, d_\alpha\rangle\}$  von Eigenvektoren von  $B$ . Außerdem ist natürlich  $A|\alpha, r\rangle = a_\alpha|\alpha, r\rangle$ .

Die Vektoren  $|\alpha, r\rangle$  ( $\alpha = 1, \dots, m, r = 1, \dots, d_\alpha = \dim \mathcal{M}_\alpha$ ) bilden ein VONS von  $\mathcal{H}$ , das aus Eigenvektoren von  $A$  und  $B$  gebildet wird.

**Bemerkung:** Für normale  $n \times n$ -Matrizen  $A, B$  mit  $[A, B] = 0$  bedeutet das:  $\exists$  unitäre Matrix  $U$ , sodass  $U^\dagger A U$  und  $U^\dagger B U$  Diagonalmatrizen sind. ( $A$  und  $B$  sind gleichzeitig diagonalisierbar.)

## A.12 Funktionen normaler Operatoren

Funktionen von linearen Operatoren treten etwa bei der Behandlung von Systemen linearer Differentialgleichungen, der Beschreibung von Symmetrietransformationen und der Zeitentwicklung in der Quantenmechanik auf. Die Berechnung der Funktion eines normalen Operators ist erstaunlich einfach. Sie kann auf die Bestimmung der Funktionswerte auf dem Spektrum des Operators zurückgeführt werden.

Um dies zu sehen, gehen wir von der Spektraldarstellung eines normalen Operators  $A$  in der Form

$$A = \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k \varphi_k^\dagger$$

aus. Multipliziert man diesen Ausdruck mit sich selbst (was einer nochmaligen Anwendung der Abbildung  $A$  entspricht), so erhält man

$$\begin{aligned} A^2 &= AA = \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k \varphi_k^\dagger \sum_{l=1}^n a_l \varphi_l \varphi_l^\dagger = \sum_{k,l=1}^n a_k a_l \varphi_k \underbrace{\varphi_k^\dagger \varphi_l}_{\delta_{kl}} \varphi_l^\dagger \\ &= \sum_{k=1}^n a_k^2 \varphi_k \varphi_k^\dagger \end{aligned}$$

bzw. für beliebiges  $m \in \mathbb{N}$ ,

$$A^m = \underbrace{A \cdots A}_{m\text{-mal}} = \sum_{k=1}^n a_k^m \varphi_k \varphi_k^\dagger.$$

Ebenso erhält man für ein Polynom von  $A$  den Ausdruck

$$p(A) = \sum_m c_m A^m = \sum_{k=1}^n \left( \sum_m c_m a_k^m \right) \varphi_k \varphi_k^\dagger = \sum_{k=1}^n p(a_k) \varphi_k \varphi_k^\dagger.$$

Für eine beliebige komplexwertige Funktion  $f$ , die auf dem **Spektrum** des normalen Operators  $A \in L(\mathcal{H})$  (das ist die Menge der Eigenwerte von  $A$ ) definiert ist, kann man  $f(A) \in L(\mathcal{H})$  daher durch

$$f(A) = \sum_{k=1}^n f(a_k) \varphi_k \varphi_k^\dagger$$

definieren, wobei  $f(A)$  natürlich wieder ein normaler Operator ist.

**Beispiele:**

1. Sei  $A \in L(U^n)$  eine normale  $n \times n$ -Matrix.  $A = U\hat{A}U^\dagger$ ,  $\hat{A} = \text{diag}(a_1, \dots, a_n)$ ,  $U$  unitär  $\Rightarrow f(A) = Uf(\hat{A})U^\dagger$ ,  $f(\hat{A}) = \text{diag}(f(a_1), \dots, f(a_n))$ .
2. Sei  $U \in L(\mathcal{H})$  ein unitärer Operator. Seine Eigenwerte haben dann die Gestalt  $e^{i\alpha_k}$  ( $\alpha \in \mathbb{R}$ ) und die Spektraldarstellung lautet

$$U = \sum_{k=1}^n e^{i\alpha_k} \varphi_k \varphi_k^\dagger = e^{iA},$$

wobei  $A = \sum_{k=1}^n \alpha_k \varphi_k \varphi_k^\dagger = A^\dagger$ .

Das heißt, jeder unitäre Operator kann in der Form

$$U = e^{iA}, \quad A = A^\dagger,$$

geschrieben werden.

3. Die Funktion  $f(A)$  eines normalen Operators  $A$  in einem **zweidimensionalen** unitären Raum kann als Linearkombination des Einheitsoperators und von  $A$  selbst geschrieben werden. Sind die zwei möglichen Eigenwerte entartet, so ist  $A = a\mathbf{1}$  und daher  $f(A) = f(a)\mathbf{1}$ , womit die Behauptung offensichtlich erfüllt ist. Im Fall verschiedener Eigenwerte ( $a_1 \neq a_2$ ) hat man

$$A = a_1 P_1 + a_2 P_2, \quad P_1 + P_2 = \mathbf{1},$$

wobei

$$P_1 = \varphi_1 \varphi_1^\dagger, \quad P_2 = \varphi_2 \varphi_2^\dagger$$

die beiden eindimensionalen Projektoren auf die von den Eigenvektoren  $\varphi_{1,2}$  aufgespannten Eigenräume sind. Aus der Spektraldarstellung und der Vollständigkeitsrelation kann man die beiden Projektionsoperatoren als Linearkombinationen von  $\mathbf{1}$  und  $A$  schreiben:

$$P_1 = \frac{A - a_2}{a_1 - a_2}, \quad P_2 = \frac{A - a_1}{a_2 - a_1}.$$

Somit erhält man

$$\begin{aligned} f(A) &= f(a_1)P_1 + f(a_2)P_2 = f(a_1)\frac{A - a_2}{a_1 - a_2} + f(a_2)\frac{A - a_1}{a_1 - a_2} \\ &= \frac{f(a_2)a_1 - f(a_1)a_2}{a_1 - a_2} \mathbf{1} + \frac{f(a_1) - f(a_2)}{a_1 - a_2} A. \end{aligned}$$



4. In der Quantenmechanik treten bei der Beschreibung des Spin 1/2-Systems die **Paulischen Spinmatrizen**

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

auf. Sie sind in  $U^2$  hermitesch mit Eigenwerten  $\pm 1$ . Sie erfüllen die **Vertauschungsrelationen**

$$[\sigma_k, \sigma_l] = 2i \sum_{m=1}^3 \epsilon_{klm} \sigma_m$$

und die Antivertauschungsrelationen

$$\sigma_k \sigma_l + \sigma_l \sigma_k = 2\delta_{kl}.$$

Bildet man die Linearkombination

$$\vec{n} \cdot \vec{\sigma} = \sum_{k=1}^3 n_k \sigma_k$$

mit einem Einheitsvektor

$$\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^3, \quad \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} = 1,$$

so ist  $\vec{n} \cdot \vec{\sigma}$  wieder hermitesch mit Eigenwerten  $\pm 1$ . Bei der Beschreibung der räumlichen Drehung eines Spins um den Winkel  $\alpha$  mit Drehachse  $\vec{n}$ , tritt die Matrix

$$e^{-i\alpha \vec{n} \cdot \vec{\sigma} / 2}$$

auf. Überprüfen Sie, dass diese Matrix in der Form

$$e^{-i\alpha \vec{n} \cdot \vec{\sigma} / 2} = \mathbf{1} \cos \frac{\alpha}{2} - i \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin \frac{\alpha}{2}$$

geschrieben werden kann. Hinweis: Wenden Sie die Formel von Beispiel 3 an.



# Anhang B

## Einfache Quantensysteme

*Die in der Theorie der unitären Räume eingeführten mathematischen Konzepte haben eine unmittelbare Entsprechung zu jenen grundlegenden physikalischen Begriffen, die bei der Formulierung der Grundpostulate der Quantentheorie verwendet werden. Obwohl man zur Beschreibung der meisten realistischen quantenmechanischen Systeme unendlichdimensionale Hilberträume benötigt, können die wesentlichen Grundideen der mathematischen Struktur der Quantentheorie bereits an Hand des einfacheren Spezialfalls eines endlichdimensionalen Zustandsraumes erläutert werden.*

### B.1 Grundpostulate der Quantentheorie

Zu jedem quantenmechanischen System gibt es einen geeigneten **Hilbertraum**  $\mathcal{H}$ , den sogenannten **Zustandsraum** des betrachteten Systems. Obwohl der Zustandsraum i.Allg. **unendlichdimensional** ist, gibt es physikalische Probleme, bei denen nur ein endlicher **Teilraum** des gesamten Hilbertraums relevant ist. Wir wollen uns also bei der Formulierung der Axiome der Quantentheorie auf Systeme beschränken, die sich durch einen **endlichdimensionalen Zustandsraum**  $\mathcal{H}$  (unitären Vektorraum) beschreiben lassen.

Die **beobachtbaren Größen (Observable)** des betrachteten quantenmechanischen Systems werden durch die **hermiteschen** Elemente der **Observablenalgebra**  $L(\mathcal{H})$  repräsentiert. Beispiele für Observable wären etwa die Energie oder der Drehimpuls des Systems. Der wesentliche Unterschied zur klassischen Physik liegt darin, dass man es in der Quantenmechanik mit einer **nichtkommutativen** Observablenalgebra zu tun hat, d.h. es gibt Operatoren  $A, B \in L(\mathcal{H})$  mit  $[A, B] \neq 0$ .

Die **möglichen Messwerte** der durch den hermiteschen Operator  $A \in L(\mathcal{H})$  beschriebenen Observablen sind die Elemente des **Spektrums** von  $A$  (d.h. die **Eigenwerte** von  $A$ ). D.h. bei einer Messung der Observablen  $A$  kann als Messergebnis immer nur einer der Eigenwerte  $a_1, \dots, a_n$  von  $A$  auftreten.

**Bemerkung:** Eine besondere Rolle spielen die Projektionsoperatoren, die als hermitesche Operatoren ja ebenfalls beobachtbare Größen repräsentieren. Ist ein hermitescher Operator durch seine Spektraldarstellung

$$A = \sum_{\alpha=1}^m a_{\alpha} P_{\alpha}$$

gegeben ( $m$  ist die Anzahl der **verschiedenen** Eigenwerte von  $A$ ), so entspricht dem Projektor  $P_{\alpha}$  (der auf den Eigenraum des Eigenwertes  $a_{\alpha}$  projiziert) die Durchführung des folgenden ja-nein-Experiments: „Erhält man bei einer Messung der Observablen  $A$  den Messwert  $a_{\alpha}$ ?“ Da der Projektionsoperator  $P_{\alpha}$  nur die Eigenwerte 1 und 0 besitzt, entspricht dem Eigenwert 1 die Antwort „ja“ und dem Eigenwert 0 die Antwort „nein“.

Die möglichen **Zustände** des Systems werden durch **lineare Funktionale** auf der Observablenalgebra beschrieben, die zusätzlich **nicht negativ** und **normiert** sind. Bei einem Zustand  $\omega$  handelt es sich also um eine Abbildung  $\omega : L(\mathcal{H}) \rightarrow \mathbb{C}$  mit folgenden Eigenschaften:

1.  $\omega(c_1 A_1 + c_2 A_2) = c_1 \omega(A_1) + c_2 \omega(A_2), \quad c_{1,2} \in \mathbb{C}, A_{1,2} \in L(\mathcal{H})$
2.  $\omega(A^{\dagger} A) \geq 0 \quad \forall A \in L(\mathcal{H})$
3.  $\omega(\mathbf{1}) = 1$

Durch den Zustand  $\omega$  wird jeder Observablen  $A$  ihr **Erwartungswert**  $\omega(A)$  zugeordnet. Für den Projektionsoperator  $P_{\alpha} = P_{\alpha}^{\dagger} = P_{\alpha} P_{\alpha}$  erhält man wegen der Eigenschaft 2

$$p_{\alpha} = \omega(P_{\alpha}) = \omega(P_{\alpha} P_{\alpha}) = \omega(P_{\alpha}^{\dagger} P_{\alpha}) \geq 0.$$

$p_{\alpha} = \omega(P_{\alpha})$  ist die **Wahrscheinlichkeit** bei einer Messung der Observablen  $A$  den Messwert  $a_{\alpha}$  zu erhalten, wenn sich das System in dem durch  $\omega$  beschriebenen Zustand befindet. Wegen der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\alpha=1}^m P_{\alpha} = \mathbf{1}$$

und der Linearität der Normierung von  $\omega$  erhält man

$$\sum_{\alpha=1}^m p_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^m \omega(P_{\alpha}) = \omega\left(\sum_{\alpha=1}^m P_{\alpha}\right) = \omega(\mathbf{1}) = 1$$

für die Wahrscheinlichkeit **irgendeinen** der Eigenwerte von  $A$  zu messen. Der Erwartungswert von  $A$  im Zustand  $\omega$  lässt sich dann, wieder unter Verwendung der Linearität von  $\omega$ , in der Form

$$\omega(A) = \omega\left(\sum_{\alpha=1}^m a_{\alpha} P_{\alpha}\right) = \sum_{\alpha=1}^m a_{\alpha} \omega(P_{\alpha}) = \sum_{\alpha=1}^m a_{\alpha} p_{\alpha}$$

schreiben. Präpariert man eine große Anzahl  $N$  von identischen Kopien des Systems alle im gleichen Zustand  $\omega$  und führt dann an jeder dieser Kopien eine Messung der Observablen  $A$  durch, so wird man  $N_{\alpha}$ -mal den Messwert  $a_{\alpha}$  erhalten, wobei

$$\frac{N_{\alpha}}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} p_{\alpha}$$

und  $\sum_{\alpha=1}^m N_{\alpha} = N$  ist. Für den **Mittelwert** der Messwerte ergibt sich daher

$$\sum_{\alpha=1}^m a_{\alpha} \frac{N_{\alpha}}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \sum_{\alpha=1}^m a_{\alpha} p_{\alpha} = \omega(A).$$

### Beispiele von Zuständen:

1.  $\psi \in \mathcal{H}$  sei ein Einheitsvektor. Dann wird durch  $\omega(A) = \langle \psi | A \psi \rangle \forall A \in L(\mathcal{H})$  ein sogenannter **reiner Zustand** definiert. Man überzeugt sich leicht, dass die Eigenschaften 1-3 tatsächlich erfüllt sind. Man nennt  $\psi$  dann den **Zustandsvektor** des entsprechenden reinen Zustands. **Bemerkung:** Der Zustandsvektor  $e^{i\varphi} \psi$  beschreibt den selben Zustand.
2.  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_r$  seien Zustände und  $p_1, p_2, \dots, p_r$  positive Zahlen mit  $\sum_{j=1}^r p_j = 1$ . Dann ist  $\omega = \sum_{j=1}^r p_j \omega_j$  ebenfalls ein Zustand. Insbesondere wird durch

$$\omega(A) = \sum_{j=1}^r p_j \langle \psi_j | A \psi_j \rangle \quad \forall A \in L(\mathcal{H})$$

ein Zustand definiert, wenn die  $|\psi_j\rangle$  (**nicht** notwendigerweise aufeinander normal stehende) Zustandsvektoren ( $\langle \psi_j | \psi_j \rangle = 1$ ) sind. Zustände, die man **nicht** in der Form  $\omega(A) = \langle \psi | A \psi \rangle$  schreiben kann, heißen **gemischte Zustände**.

Man kann eine **Standardform** für die Beschreibung von Zuständen angeben. Da  $\omega(A)$  **linear** in  $A$  ist, muss sich  $\omega(A)$  in der Form

$$\omega(A) = \sum_{k,l} \rho_{kl} A_{lk}$$

schreiben lassen, wobei  $A_{lk} = \langle \varphi_l | A \varphi_k \rangle$  die Matrixelemente des Operators  $A$  bezüglich einer **beliebigen** ONB  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  ( $n = \dim \mathcal{H}$ ) sind. Die Koeffizienten  $\rho_{kl} \in \mathbb{C}$  kann man dann ebenfalls als die Matrixelemente eines Operators  $\rho \in L(\mathcal{H})$  bezüglich der selben ONB auffassen ( $\rho_{kl} = \langle \varphi_k | \rho \varphi_l \rangle$ ).

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \omega(A) &= \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \langle \varphi_k | \rho \varphi_l \rangle \langle \varphi_l | A \varphi_k \rangle \\ &= \sum_{k=1}^n \langle \varphi_k | \rho A \varphi_k \rangle = \text{Tr}(\rho A), \end{aligned}$$

wobei die Spur eines Operators  $B$ ,

$$\text{Tr} B = \sum_{k=1}^n \langle \varphi_k | B \varphi_k \rangle = \sum_{k=1}^n B_{kk}$$

**unabhängig** von der gewählten Basis ist.

(Tr = trace = Spur).

Bis jetzt wurde nur die Linearität von  $\omega$  verwendet. Die Eigenschaft

$$\omega(A^\dagger A) \geq 0 \quad \forall A \in L(\mathcal{H})$$

liefert eine weitere Einschränkung an den Operator  $\rho$ . Nimmt man für  $A$  nämlich den eindimensionalen Projektor  $A = |\varphi\rangle\langle\varphi|$  (wobei  $|\varphi\rangle$  ein beliebiger Einheitsvektor ist), so erhält man wegen  $A^\dagger A = A$

$$\langle \varphi | \rho \varphi \rangle \geq 0.$$

Ergänzt man nämlich  $|\varphi\rangle$  zu einer ONB  $\{|\varphi\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle\}$  von  $\mathcal{H}$ , so ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho A^\dagger A) &= \text{Tr}(\rho A) = \langle \varphi | \rho \varphi \rangle \underbrace{\langle \varphi | \varphi \rangle}_1 + \sum_{k=2}^n \langle \varphi_k | \rho \varphi \rangle \underbrace{\langle \varphi | \varphi_k \rangle}_0 \\ &= \langle \varphi | \rho \varphi \rangle \geq 0 \end{aligned}$$

und daher mit  $|\psi\rangle = c|\varphi\rangle$  ( $c \in \mathbb{C}$ ) die Aussage

$$\langle \psi | \rho \psi \rangle \geq 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{H}.$$

Einen Operator mit dieser Eigenschaft nennt man **nicht negativ** ( $\rho \geq 0$ ). Man kann zeigen, dass die folgenden Aussagen äquivalent sind:

1.  $\langle \psi | \rho \psi \rangle \geq 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{H}.$

2.  $\rho$  ist hermitesch und alle Eigenwerte sind  $\geq 0$ .
3. Es gibt einen Operator  $A \in L(\mathcal{H})$ , sodass  $\rho = A^\dagger A$ .

**Beweis:**

$1 \Rightarrow 2$ : Es seien  $\psi_k$  und  $\psi_l$  zwei aufeinander orthogonal stehende Einheitsvektoren. Dann ist laut Voraussetzung

$$\langle \psi_k + \psi_l | \rho(\psi_k + \psi_l) \rangle = \underbrace{\rho_{kk}}_{\geq 0} + \underbrace{\rho_{ll}}_{\geq 0} + \rho_{kl} + \rho_{lk} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Im}(\rho_{kl} + \rho_{lk}) = 0,$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_k + i\psi_l | \rho(\psi_k + i\psi_l) \rangle &= \underbrace{\rho_{kk}}_{\geq 0} + \underbrace{\rho_{ll}}_{\geq 0} + i\rho_{kl} - i\rho_{lk} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Re}(\rho_{kl} - \rho_{lk}) = 0, \\ &\Rightarrow \quad \rho_{kl} = \rho_{lk}^* \quad \Rightarrow \quad \rho = \rho^\dagger. \end{aligned}$$

Ist nun  $\chi_k \neq 0$  ein Eigenvektor von  $\rho$  zum Eigenwert  $\rho_k$ , so ist

$$\langle \chi_k | \rho \chi_k \rangle = \langle \chi_k | \rho_k \chi_k \rangle = \rho_k \underbrace{\langle \chi_k | \chi_k \rangle}_{>0} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \rho_k \geq 0.$$

$2 \Rightarrow 3$ : Laut Voraussetzung gibt es eine ONB  $\{\chi_1, \dots, \chi_n\}$  von Eigenvektoren von  $\rho$  mit Eigenwerten  $\rho_k \geq 0$ . In der Spektraldarstellung hat  $\rho$  die Gestalt

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k |\chi_k\rangle \langle \chi_k|$$

Man kann hier problemlos den hermiteschen (und ebenfalls nicht negativen) Operator

$$\sqrt{\rho} = \sum_{k=1}^n \sqrt{\rho_k} |\chi_k\rangle \langle \chi_k|$$

bilden und erhält  $\rho = \sqrt{\rho} \sqrt{\rho} = (\sqrt{\rho})^\dagger \sqrt{\rho}$ .

$3 \Rightarrow 1$ :  $\langle \psi | \rho | \psi \rangle = \langle \psi | A^\dagger A \psi \rangle = \langle A \psi | A \psi \rangle \geq 0$ .

Die Implikationskette  $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow 3 \Rightarrow 1$  ist somit geschlossen und die Äquivalenz von 1,2,3 gezeigt. Jede dieser drei Eigenschaften kann daher zur Definition eines nicht negativen Operators herangezogen werden.

Es gibt also eine ONB  $\{\chi_1, \dots, \chi_n\}$  von Eigenvektoren von  $\rho$  mit Eigenwerten  $\rho_k \geq 0$ . Schließlich impliziert die Normierungsbedingung

$$\omega(\mathbf{1}) = \text{Tr} \rho = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{k=1}^n \rho_k = 1.$$

Der **Dichteoperator**

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k |\chi_k\rangle\langle\chi_k|, \quad \rho_k \geq 0, \quad \text{Tr}\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k = 1,$$

liefert also mit  $\omega(A) = \text{Tr}(\rho A) \quad \forall A \in L(\mathcal{H})$  die gewünschte Standardform für die Darstellung des Zustands  $\omega$ . Man kann sich also einen beliebigen Zustand  $\omega$  als **statistisches Gemisch** von reinen Zuständen (repräsentiert durch die Zustandsvektoren  $|\chi_k\rangle$ ) vorstellen, wobei  $|\chi_k\rangle$  mit der Wahrscheinlichkeit  $\rho_k$  auftritt. Ein **reiner** Zustand ist dadurch charakterisiert, dass alle  $\rho_k$  bis auf eines verschwinden. Der Dichteoperator, der dem Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  entspricht, ist  $\rho_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ , also ein **eindimensionaler Projektor** ( $\rho_\psi^\dagger = \rho_\psi$ ,  $\rho_\psi^2 = \rho_\psi$ ). Die Eigenschaft  $\rho^2 = \rho$  **charakterisiert** jene Dichteoperatoren, die reinen Zuständen entsprechen, denn in diesem Fall kann  $\rho$  nur die Eigenwerte 0, 1 besitzen und wegen der Normierungsbedingung  $\sum_{k=1}^n \rho_k = 1$  kann der Eigenwert 1 nur ein einziges Mal auftreten  $\Rightarrow \rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ .

Für den Erwartungswert eines Operators  $A$  in einem beliebigen (gemischten) Zustand ergibt sich

$$\omega(A) = \text{Tr}(\rho A) = \sum_{k=1}^n \langle\chi_k | \rho A \chi_k\rangle = \sum_{k=1}^n \rho_k \langle\chi_k | A \chi_k\rangle.$$

Hat  $A$  die Spektraldarstellung

$$A = \sum_{\alpha=1}^m a_\alpha P_\alpha,$$

so erhält man

$$\omega(A) = \sum_{k=1}^n \sum_{\alpha=1}^m \rho_k \underbrace{\langle\chi_k | P_\alpha \chi_k\rangle}_{p_{k\alpha}} a_\alpha.$$

Es treten hier sowohl die „quantenmechanischen“ Wahrscheinlichkeiten  $p_{k\alpha}$  als auch die „klassischen“ statistischen Wahrscheinlichkeiten  $\rho_k$  auf.  $p_{k\alpha}$  ist die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung der Observablen  $A$  in dem durch den Zustandsvektor  $|\chi_k\rangle$  beschriebenen reinen Zustand den Messwert  $a_\alpha$  zu erhalten. Dagegen ist  $\rho_k$  die Wahrscheinlichkeit in dem gemischten Zustand  $\omega$  den durch  $|\chi_k\rangle$  beschriebenen reinen Zustand vorzufinden. Die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung von  $A$  im Zustand  $\omega$  den Messwert  $a_\alpha$  zu erhalten, ist daher

$$\omega(P_\alpha) = \sum_{k=1}^n \rho_k \langle\chi_k | P_\alpha \chi_k\rangle = \sum_{k=1}^n \rho_k p_{k\alpha}.$$



Ist  $\omega_\psi$  ein reiner Zustand (mit Dichteoperator  $\rho_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ ), so vereinfachen sich die Formeln:

$$\begin{aligned}\omega_\psi(A) &= \langle\psi|A\psi\rangle = \sum_{\alpha=1}^m \langle\psi|P_\alpha\psi\rangle a_\alpha, \\ \omega_\psi(P_\alpha) &= \langle\psi|P_\alpha\psi\rangle.\end{aligned}$$

Verwendet man die Spektraldarstellung

$$P_\alpha = \sum_{r=1}^{d_\alpha} |\alpha, r\rangle\langle\alpha, r|$$

des Projektors auf den Eigenraum  $\mathcal{M}_\alpha$ , so kann man auch schreiben:

$$\omega_\psi(P_\alpha) = \sum_{r=1}^{d_\alpha} \langle\psi|\alpha, r\rangle\langle\alpha, r|\psi\rangle = \sum_{r=1}^{d_\alpha} |\langle\alpha, r|\psi\rangle|^2.$$

Ist  $d_\alpha = 1$ , so hat man einfach  $\omega_\psi(P_\alpha) = |\langle\alpha|\psi\rangle|^2$ .

**Beispiele** für Dichteoperatoren gemischter Zustände:

1. Sei  $\dim \mathcal{H} = n$ , dann beschreibt der Dichteoperator  $\rho = \mathbf{1}/n$  den Zustand mit **maximaler Mischung**.
2. Jener hermitesche Operator, welcher der Observablen „Gesamtenergie des Systems“ entspricht, wird als **Hamiltonoperator**  $H$  bezeichnet. Befindet sich das betrachtete System im **thermischen Gleichgewicht** mit einem „Wärmebad“ der **absoluten Temperatur**  $T$ , so wird der entsprechende Zustand des Systems durch den Dichteoperator

$$\rho = \frac{e^{-H/kT}}{\text{Tr}e^{-H/kT}}$$

beschrieben, wobei  $k \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$  die **Boltzmann-Konstante** ist.

Ist  $\{|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle\}$  eine ONB von Eigenvektoren von  $H$ ,

$$H|\varphi_k\rangle = E_k|\varphi_k\rangle, \quad \langle\varphi_k|\varphi_l\rangle = \delta_{kl}, \quad \sum_{k=1}^n |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k| = \mathbf{1},$$

so ist die Spektraldarstellung des Dichteoperators durch

$$\rho = \sum_{l=1}^n \frac{e^{-E_l/kT}}{Z} |\varphi_l\rangle\langle\varphi_l|, \quad Z = \sum_{l=1}^n e^{-E_l/kT}$$

gegeben.

## B.2 Spin 1/2 System

Die doch einigermaßen abstrakten allgemeinen Spielregeln der Quantentheorie sollen nun durch ihre Anwendung auf ein möglichst einfaches quantenmechanisches System mit etwas mehr Leben erfüllt werden.

Sieht man von den Translationsfreiheitsgraden eines Elektrons (oder eines beliebigen anderen Spin 1/2 Teilchens) ab, so werden seine **Spinfreiheitsgrade** durch einen zweidimensionalen Zustandsraum beschrieben. Da ein zweidimensionaler unitärer Vektorraum isomorph zu  $U^2$  ist, kann man die Zustandsvektoren durch komplexe zweidimensionale Spaltenvektoren darstellen, die Observablenalgebra ist dann nichts anderes als die Menge der komplexen  $2 \times 2$ -Matrizen. Den drei räumlichen Komponenten  $S_1, S_2, S_3$  des **Spindrehimpulsvektors**  $\vec{S}$  entsprechen die hermiteschen Matrizen

$$S_k = \frac{\hbar}{2} \sigma_k \quad (1 \leq k \leq 3)$$

mit den bereits früher besprochenen **Paulischen Spinmatrizen**  $\sigma_k$ . Die Komponenten des Spinvektors in einer beliebigen räumlichen Richtung  $\vec{n}$  ( $|\vec{n}| = 1$ ) wird durch die Matrix

$$\frac{\hbar}{2} \vec{n} \cdot \vec{\sigma} = \frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^3 n_k \sigma_k = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} n_3 & n_1 - in_2 \\ n_1 + in_2 & -n_3 \end{pmatrix}$$

beschrieben. Die Eigenwerte dieser Matrix sind  $\pm \hbar/2$ , d.h. bei der Messung einer Spinkomponente in einer beliebigen räumlichen Richtung kann als Messwert nur entweder  $+\hbar/2$  oder  $-\hbar/2$  auftreten (daher „Spin 1/2“).

Die Matrix

$$S_3 = \begin{pmatrix} \hbar/2 & 0 \\ 0 & -\hbar/2 \end{pmatrix}$$

besitzt die ONB von Eigenvektoren

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

wobei

$$S_3 \chi_{\uparrow} = \frac{\hbar}{2} \chi_{\uparrow}, \quad S_3 \chi_{\downarrow} = -\frac{\hbar}{2} \chi_{\downarrow}.$$

Dagegen besitzt

$$S_1 = \begin{pmatrix} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{pmatrix}$$

die ONB von Eigenvektoren

$$\varphi_{\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \varphi_{\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix},$$

mit

$$S_1\varphi_{\uparrow} = \frac{\hbar}{2}\varphi_{\uparrow}, \quad S_1\varphi_{\downarrow} = -\frac{\hbar}{2}\varphi_{\downarrow}.$$

Nehmen wir nun an, dass sich das System in dem durch den Zustandsvektor  $\chi_{\uparrow}$  beschriebenen reinen Zustand  $\omega$  befindet (d.h.  $\omega(A) = \chi_{\uparrow}^{\dagger}A\chi_{\uparrow}$ ,  $A \in L(U^2)$ ). Die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung der Spinkomponente  $S_3$  in diesem Zustand den Messwert  $+\hbar/2$  zu erhalten, ist durch den Erwartungswert des Projektionsoperators  $\chi_{\uparrow}\chi_{\uparrow}^{\dagger}$  gegeben:

$$\omega\left(\chi_{\uparrow}\chi_{\uparrow}^{\dagger}\right) = \underbrace{\chi_{\uparrow}^{\dagger}\chi_{\uparrow}}_1 \underbrace{\chi_{\uparrow}^{\dagger}\chi_{\uparrow}}_1 = 1.$$

Das heißt, bei einer Messung von  $S_3$  erhält man in diesem Zustand **immer** den Messwert  $+\hbar/2$ . Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit in diesem Zustand für  $S_3$  den Messwert  $-\hbar/2$  zu erhalten gleich null:

$$\omega\left(\chi_{\downarrow}\chi_{\downarrow}^{\dagger}\right) = \underbrace{\chi_{\uparrow}^{\dagger}\chi_{\downarrow}}_0 \underbrace{\chi_{\downarrow}^{\dagger}\chi_{\uparrow}}_0 = 0.$$

Der Erwartungswert von  $S_3$  ist in diesem Zustand dann natürlich durch

$$\omega(S_3) = \chi_{\uparrow}^{\dagger}S_3\chi_{\uparrow} = \frac{\hbar}{2}$$

gegeben. Misst man dagegen in dem selben Zustand die Spinkomponente  $S_1$ , so erhält man für die Erwartungswerte der Projektoren  $\varphi_{\uparrow}\varphi_{\uparrow}^{\dagger}, \varphi_{\downarrow}\varphi_{\downarrow}^{\dagger}$

$$\omega\left(\varphi_{\uparrow}\varphi_{\uparrow}^{\dagger}\right) = \underbrace{\chi_{\uparrow}^{\dagger}\varphi_{\uparrow}}_{\frac{1}{\sqrt{2}}} \underbrace{\varphi_{\uparrow}^{\dagger}\chi_{\uparrow}}_{\frac{1}{\sqrt{2}}} = \frac{1}{2},$$

$$\omega\left(\varphi_{\downarrow}\varphi_{\downarrow}^{\dagger}\right) = \underbrace{\chi_{\uparrow}^{\dagger}\varphi_{\downarrow}}_{\frac{1}{\sqrt{2}}} \underbrace{\varphi_{\downarrow}^{\dagger}\chi_{\uparrow}}_{\frac{1}{\sqrt{2}}} = \frac{1}{2},$$

was bedeutet, dass man bei einer Messung von  $S_1$  in der Hälfte der Fälle den Messwert  $+\hbar/2$  und in der anderen Hälfte den Messwert  $-\hbar/2$  erhalten wird. Der Erwartungswert von  $S_1$  muss in dem betrachteten Zustand dann klarerweise verschwinden:

$$\omega(S_1) = \chi_{\uparrow}^{\dagger}S_1\chi_{\uparrow} = 0$$

Wir wollen noch kurz den allgemeinen Fall der Messung der Spinkomponente

$$\vec{n} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{n} \cdot \vec{\sigma}, \quad |\vec{n}| = 1$$

besprechen. Man kann den räumlichen Einheitsvektor  $\vec{n}$  in der Form

$$\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

parametrisieren. Für den Projektor  $P_\uparrow$  auf den (eindimensionalen) Eigenraum zum Eigenwert  $+1$  von  $\vec{n} \cdot \vec{\sigma}$  erhält man

$$P_\uparrow = \frac{\mathbf{1} + \vec{n} \cdot \vec{\sigma}}{2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & 1 - \cos \theta \end{pmatrix}$$

und für den Projektor  $P_\downarrow$  auf den Eigenraum zum Eigenwert  $-1$  von  $\vec{n} \cdot \vec{\sigma}$

$$P_\downarrow = \frac{\mathbf{1} - \vec{n} \cdot \vec{\sigma}}{2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 - \cos \theta & -\sin \theta e^{-i\phi} \\ -\sin \theta e^{i\phi} & 1 + \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Nehmen wir wieder an, dass sich unser System in dem durch den Zustandsvektor

$$\chi_\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

beschriebenen reinen Zustand  $\omega$  befindet, so ist

$$\omega(P_\uparrow) = \frac{1 + \cos \theta}{2} = \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad \omega(P_\downarrow) = \frac{1 - \cos \theta}{2} = \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Für den speziellen Wert  $\theta = \pi/2$  ergeben sich die früher erhaltenen Resultate.

Für den durch die Dichtematrix  $\rho = \mathbf{1}/2$  beschriebenen maximal gemischten Zustand (entspricht z.B. einem Strahl unpolarisierter Teilchen) erhält man die Erwartungswerte

$$\text{Tr}(\rho A) = \frac{1}{2} \text{Tr} A.$$

Somit verschwinden in diesem Fall die Erwartungswerte von  $S_1, S_2, S_3$ , dagegen erhält man wegen  $S_i^2 = \frac{\hbar^2}{4} \mathbf{1}$

$$\text{Tr}(\rho S_i^2) = \frac{\hbar^2}{4}.$$

Befindet sich ein Spin 1/2-System mit **magnetischem Moment**

$$\vec{\mu} = \mu \vec{\sigma}$$

in einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}$ , so ist der Hamiltonoperator

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}.$$

Legt man die 3-Achse des räumlichen Koordinatensystems in Richtung des Magnetfeldes ( $\vec{B} = B\vec{e}_3$ ), so ist

$$H = -\mu B \sigma_3 = \begin{pmatrix} -\mu B & 0 \\ 0 & +\mu B \end{pmatrix}$$

diagonal mit Energieeigenwerten  $E_\uparrow = -\mu B$ ,  $E_\downarrow = +\mu B$  und dazugehörigen (normierten) Eigenvektoren

$$\chi_\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_\downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Befindet sich dieses magnetische Moment nun im Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$ , so ist seine Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-H/kT} = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{\mu B/kT} & 0 \\ 0 & e^{-\mu B/kT} \end{pmatrix},$$

wobei

$$Z = \text{Tr} e^{-H/kT} = e^{\mu B/kT} + e^{-\mu B/kT} = 2 \cosh \frac{\mu B}{kT}.$$

Die Erwartungswerte von  $\mu_1$  und  $\mu_2$  (bzw. auch  $S_1$  und  $S_2$ ) verschwinden in diesem Zustand, dagegen erhält man für den Erwartungswert von  $\mu_3$  den Ausdruck

$$\text{Tr}(\rho \mu_3) = \mu \tanh \frac{\mu B}{kT},$$

der in der Theorie des **Paramagnetismus** eine Rolle spielt.

## B.3 Zeitentwicklung in der Quantenmechanik

In der Quantenmechanik wird die **Zeitentwicklung** eines Zustandsvektors  $\psi(t) \in \mathcal{H}$  (im Schrödingerbild) durch die **Schrödingergleichung**

$$i\hbar \frac{d\psi(t)}{dt} = H\psi(t)$$

beschrieben. Dabei ist  $H$  ein hermitescher Operator (**Hamiltonoperator**), welcher der Observablen „Gesamtenergie des betrachteten Systems“ entspricht. Die Lösung der Schrödingergleichung ist dann (wenn  $H$  zeitlich konstant ist) durch

$$\psi(t) = \exp(-iHt/\hbar) \psi(0)$$

gegeben. Da  $H$  hermitesch ist, ist der hier auftretende Operator

$$\exp(-iHt/\hbar)$$

unitär, woraus folgt, dass sich die Norm des Zustandsvektors nicht ändert:

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \psi(0) \rangle.$$

Da  $H$  weiters eine ONB von Eigenvektoren,

$$\{\phi_1, \dots, \phi_n\}, \quad H\phi_k = E_k\phi_k$$

besitzt ( $E_1, \dots, E_n$  sind die Energieeigenwerte), hat  $H$  die Spektraldarstellung

$$H = \sum_{k=1}^n E_k \phi_k \phi_k^\dagger = \sum_{k=1}^n E_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k|.$$

Somit ist

$$\exp(-iHt/\hbar) = \sum_{k=1}^n e^{-iE_k t/\hbar} \phi_k \phi_k^\dagger = \sum_{k=1}^n e^{-iE_k t/\hbar} |\phi_k\rangle \langle \phi_k|$$

und

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \exp(-iHt/\hbar) \psi(0) \\ &= \sum_{k=1}^n e^{-iE_k t/\hbar} \phi_k \phi_k^\dagger \psi(0) \\ &= \sum_{k=1}^n e^{-iE_k t/\hbar} |\phi_k\rangle \langle \phi_k | \psi(0) \rangle. \end{aligned}$$

Beschreibt man den dem Vektor  $|\psi(t)\rangle$  entsprechenden reinen Zustand durch den Dichteoperator

$$\rho_\psi(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|,$$

so liest man die Zeitentwicklung

$$\rho_\psi(t) = \exp(-iHt/\hbar) \rho_\psi(0) \exp(iHt/\hbar)$$

ab. Diese Formel für die Zeitentwicklung,

$$\rho(t) = \exp(-iHt/\hbar) \rho(0) \exp(iHt/\hbar)$$

gilt auch ganz allgemein für Dichtematrizen  $\rho(t)$ , die gemischten Zuständen entsprechen. Differenziert man die letzte Gleichung nach der Zeit, so erhält man die von Neumann-Gleichung

$$i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} = [H, \rho(t)].$$

Mit ihrer Hilfe kann die Zeitentwicklung eines gemischten Zustands auch dann beschrieben werden, wenn der Hamiltonoperator explizit von der Zeit abhängt.

# Anhang C

## Literatur

### C.1 Statistische Physik und Thermodynamik

T. Fließbach, Statistische Physik, BI Wissenschaftsverlag

F. Reif, Statistische Physik (Berkeley Physik Kurs, Band 5), Vieweg

F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, Grundlagen der statistischen Physik, Walter de Gruyter

W. Grimus, Skriptum zur Vorlesung „Theoretische Physik T4: Statistische Physik und Thermodynamik“ (Sommersemester 2007)

### C.2 Mathematische Methoden

H. Neufeld, Skriptum zur Vorlesung „Mathematische Methoden der Physik I“ (Sommersemester 2008)

F. Embacher, Mathematische Grundlagen für das Lehramtsstudium Physik, Vieweg + Teubner