Physikalische Grundlagen

Die Kontinuitätsgleichung

Die Schrödinger-Gleichung für ein Einelektronensystem lautet:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r},t)$$

Mit Hilfe der Wellenfunktion $\psi(\boldsymbol{r},t)$, d.h. einer Lösung der Schrödinger-Gleichung, definieren wir die Ausdrücke

$$\rho := \psi^*\psi \tag{1}$$

und

$$\boldsymbol{j} := \frac{\hbar}{2m\mathrm{i}}\left(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*\right) \tag{2}$$

Unter Verwendung der Schrödinger-Gleichung erhält man:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\operatorname{div}\boldsymbol{j}=0\,. \tag{3}$$

Gleichung (3) hat die mathematische Form einer Kontinuitätsgleichung. $\rho(\boldsymbol{r},t)$ und $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ zusammen beschreiben das System vollständig und sind damit äquivalent zur Wellenfunktion $\psi(\boldsymbol{r},t)$.

Multiplikation der Gleichungen (1), (2) und (3) mit der Elektronenladung e:

$$\rho_e := e\psi^*\psi$$

$$\boldsymbol{j}_e := \frac{e\hbar}{2m\mathrm{i}}\left(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*\right)$$

$$\frac{\partial\rho_e}{\partial t}+\operatorname{div}\boldsymbol{j}_e=0 \tag{4}$$

ρ_e ist eine Ladungsdichte und $\boldsymbol{j}_e$ eine elektrische Stromdichte. Gleichung (4) lässt sich als Kontinuitätsgleichung der elektrischen Ladung lesen.

Multiplikation der Gleichungen (1), (2) und (3) mit der Elektronenmasse m:

$$\rho_m := m\psi^*\psi$$

$$\boldsymbol{j}_m := \frac{\hbar}{2\mathrm{i}}\left(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*\right)$$

$$\frac{\partial\rho_m}{\partial t}+\operatorname{div}\boldsymbol{j}_m=0 \tag{5}$$

ρ_m ist eine Massendichte und $\boldsymbol{j}_m$ eine Massenstromdichte. Gleichung (5) lässt sich als Kontinuitätsgleichung der Masse lesen.

Die Beschreibung der Zustände eines Elektrons mithilfe der Funktionen $\rho(\boldsymbol{r},t)$ und $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ legt das folgende Bild nahe:

Das Elektron besteht aus einem im Raum verteilten, strömenden Stoff.
Da wir uns im Folgenden oft auf diesen Stoff beziehen, geben wir ihm einen Namen: *Elektronium*. Das Elektron besteht in diesem Bild aus Elektronium, so wie ein See aus Wasser oder eine Münze aus Metall besteht.

$$\left.\begin{array}{l}\rho_e = \text{Ladungsdichte}\\ \boldsymbol{j}_e = \text{elektrische Stromdichte}\\ \rho_m = \text{Massendichte}\\ \boldsymbol{j}_m = \text{Massenstromdichte}\end{array}\right\}\text{des Elektroniums}$$

Physikalische Grundlagen

Stationäre und nicht stationäre Zustände

Für die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r},t)$$

machen wir den Lösungsansatz:

$$\psi_k(\boldsymbol{r},t)=u_k(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \tag{1}$$

In die Schrödinger-Gleichung eingesetzt ergibt sich:

$$E_k u_k(\boldsymbol{r})=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\boldsymbol{r})\right)u_k(\boldsymbol{r}) \tag{2}$$

Diese Gleichung ist vom Typ einer Eigenwertgleichung. Ihre Lösungen $u_k(\boldsymbol{r})$ bilden ein vollständiges Funktionensystem. Zu jeder Funktion $u_k(\boldsymbol{r})$ gehört ein bestimmter *Eigenwert* E_k der Energie. Die Zustände, die durch die speziellen Lösungen (1) der Schrödinger-Gleichung beschrieben werden, heißen *Eigenzustände* der Energie.

Jede Lösung der Schrödinger-Gleichung lässt sich als Linearkombination der *Eigenfunktionen* $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$ schreiben:

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_k a_k\psi_k(\boldsymbol{r},t)=\sum_k a_k u_k(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}. \tag{3}$$

Manchmal sind die Eigenwerte mehrerer Lösungen der Eigenwertgleichung (2) untereinander gleich. Die entsprechenden Zustände heißen *entartet*.

Die speziellen Lösungen $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$ der Schrödinger-Gleichung haben die Besonderheit, dass für sie die Dichte ρ des Elektroniums zeitunabhängig ist:

$$\rho_k=\psi_k^*\psi_k=u_k^*(\boldsymbol{r})e^{+\frac{i}{\hbar}E_k t}\cdot u_k(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}=u_k^*(\boldsymbol{r})\cdot u_k(\boldsymbol{r})$$

Das Entsprechende gilt für die Stromdichte $\boldsymbol{j}$. Auch sie ist für die $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$ zeitunabängig. Man sagt deshalb, die Energieeigenzustände seien *stationär*. Eine Linearkombination (3) aus Eigenfunktionen ist im Allgemeinen nicht zeitunabhängig. Der entsprechende Zustand ist nicht stationär.

Nur manchmal ist eine solche Linearkombination zeitunabhängig: wenn die $\psi_k(\boldsymbol{r},t)$ zu entarteten Zuständen gehören. In diesem Fall gilt:

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_m a_m u_m(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}=\sum_m a_m u_m(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}=e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\sum_m a_m u_m(\boldsymbol{r})$$

Damit wird die Dichte:

$$\rho=\psi^*\psi=e^{+\frac{i}{\hbar}Et}\sum_m a_m u_m^*(\boldsymbol{r})\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\sum_n a_n u_n(\boldsymbol{r})=\sum_m a_m u_m^*(\boldsymbol{r})\cdot\sum_n a_n u_n(\boldsymbol{r})$$

Die Elektroniumdichte ist also zeitunabhängig. Dasselbe gilt für die Stromdichte.

$$\psi_k(\boldsymbol{r},t) = u_k(\boldsymbol{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \quad \triangleright \text{ Eigenzustand der Energie}$$

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_{\substack{k,\ \text{Summe über} \\ \text{entartete Zustände}}} a_k u_k(\boldsymbol{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \quad \triangleright \text{ Summe über entartete Zustände}$$

$\Bigg\}$ $\begin{cases} \rho \text{ und } \boldsymbol{j} \text{ zeitunabhängig} \\ \text{stationärer Zustand} \end{cases}$

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_{\substack{k,\ \text{Summe über nicht} \\ \text{entartete Zustände}}} a_k u_k(\boldsymbol{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \quad \triangleright \text{ Summe über nicht entartete Zustände} \left\} \begin{cases} \rho \text{ und } \boldsymbol{j} \text{ zeitabhängig} \\ \text{nicht stationärer Zustand} \end{cases} \right.$$

Physikalische Grundlagen

Drehimpuls und magnetisches Moment

In Zuständen mit $m \neq 0$ ist die Stromdichte $\boldsymbol{j}$ von null verschieden. Mit der Strömung des Elektroniums um den Kern herum ist ein Massenstrom und ein Ladungsstrom verbunden.

Der Massenströmung entspricht ein Drehimpuls. Er lässt sich aus der Massenstromdichte berechnen. Das Ergebnis ist dasselbe wie das, welches die quantenmechanische Eigenwertgleichung liefert:

$l_z = m\,\hbar\,.$

Die Ladungsströmung stellt einen elektrischen Kreisstrom dar. Ihm entspricht ein magnetisches Moment. Es lässt sich aus der elektrischen Stromdichte berechnen. Das Ergebnis ist dasselbe wie das der quantenmechanischen Rechnung:

$$\mu_z = -\frac{e\hbar m}{2m_0}$$

(m_0 = Masse des Elektrons)

Physikalische Grundlagen

Übergänge

Die Wellenfunktion nichtstationärer Zustände lässt sich beschreiben als Linearkombination der Wellenfunktionen der Eigenzustände:
$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_k a_k \psi_k(\boldsymbol{r},t).$$

Wir betrachten den einfachsten Fall, nämlich eine Linearkombination aus nur zwei Summanden:
$$\psi(\boldsymbol{r},t) = c_A \psi_A(\boldsymbol{r},t) + c_B \psi_B(\boldsymbol{r},t) \tag{1}$$
mit
$$\psi_A(\boldsymbol{r},t) = u_A(\boldsymbol{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_A t} \quad \text{und} \quad \psi_B(\boldsymbol{r},t) = u_B(\boldsymbol{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_B t}$$

Es sei $E_A > E_B$.

Für die Ladungsdichte findet man einen Ausdruck der Form:
$$\rho(\boldsymbol{r},t) = C_0(\boldsymbol{r}) + C_1(\boldsymbol{r})\cos(\omega t) + C_2(\boldsymbol{r})\sin(\omega t) \tag{2}$$

Er setzt sich an jeder Stelle $\boldsymbol{r}$ aus einem zeitunabhängigen und einem sich harmonisch ändernden Beitrag zusammen. Dasselbe gilt für die elektrische Stromdichte.

Eine schwingende Ladungs- und Stromverteilung führt im Allgemeinen zur Emission einer elektromagnetischen Welle, und das Atom verliert Energie. Das bedeutet, dass es nicht in seinem ursprünglichen Zustand (1) bleiben kann. Es geht nach und nach in einen Zustand niedrigerer Energie über: Der Gewichtsfaktor c_A von $\psi_A(\boldsymbol{r},t)$ nimmt stetig ab, der Gewichtsfaktor c_B von $\psi_B(\boldsymbol{r},t)$ nimmt zu, und zwar so lange, bis c_A gleich null, und c_B gleich eins geworden ist.

Für einen nicht stationären Zustand sind also die Gewichtsfaktoren zeitabhängig:
$$\psi(\boldsymbol{r},t) = c_A(t)\psi_A(\boldsymbol{r},t) + c_B(t)\psi_B(\boldsymbol{r},t).$$

Das bedeutet, dass auch die Größen C_0, C_1 und C_2 in Gleichung (2) zeitabhängig sind. Diese Zeitabhängigkeit ist aber im Allgemeinen sehr viel langsamer als die der Kosinus- und der Sinusfunktion in Gleichung (2).

Ist am Anfang $c_A = 1$ und $c_B = 0$, so ist das Atom in einem stationären Zustand. Der Übergang in den Zustand B kann ohne fremde Hilfe nicht beginnen. Tatsächlich verharrt ein Atom auch eine gewisse Zeit in einem solchen angeregten Zustand. Das Gleichgewicht ist aber prekär. Eine kleine Störung genügt, um den Übergang einzuleiten. Hierfür sorgen Stöße mit anderen Atomen, oder die Fluktuationen des elektromagnetischen Feldes in seinem Grundzustand.

Wie schnell sich die Gewichtsfaktoren c_A und c_B ändern, hängt davon ab, wie stark die schwingende Ladung elektromagnetische Strahlung emittiert, und das hängt von der räumlichen Verteilung und der zeitlichen Änderung von Ladungs- und Stromdichte ab. Mit etwas Übung sieht man einer Animation der Funktion $\rho(\boldsymbol{r},t)$ an, ob der Übergang schnell, langsam oder gar nicht vonstatten geht.

Wenn sich die Nebenquantenzahlen l der beteiligten Zustände um 1 unterscheiden, wenn also Δl gleich ± 1 ist, so hat die Ladungsschwingung Dipolcharakter, und das Atom emittiert stark – wie eine makroskopische Dipolantenne. Der Übergang ist also schnell.

Ist Δl gleich 0 oder ± 2, so hat die Schwingung Quadrupolcharakter, und das Atom strahlt viel schwächer – genau so wie eine makroskopische Quadrupolantenne (d.h. zwei nebeneinander stehende, im Gegentakt schwingende Dipolantennen).

Ist für beide beteiligten Zustände $l = 0$, so hat die Schwingung Kugelsymmetrie, und das Atom emittiert gar nicht – genau so wie eine makroskopische kugelsymmetrische Ladungsverteilung keine elektromagnetische Welle abstrahlen kann.

Wenn sich die magnetischen Quantenzahlen m der beteiligten Zustände um eins unterscheiden, wenn also $\Delta m = \pm 1$ ist, so ist in der Animation eine Kreisbewegung zu erkennen. Das Atom emittiert eine zirkular polarisierte Welle. Für $\Delta m = 0$ ist die Strahlung linear polarisiert.