

Atomphysik

Die Elektronendichte oder auch die Ladungsträgerdichte

Die Elektronendichte $n(\vec{r})$ bzw. $n_e(\vec{r})$ ist in der Physik eine Ladungsträgerdichte, die die ortsabhängige Anzahl der Elektronen pro Volumen angibt (Dichtefunktion). Mathematisch gesehen handelt es sich um ein Skalarfeld des dreidimensionalen Ortsraum.

Es handelt sich um eine Messgröße (Einheit m^{-3}), die häufig bei der Beschreibung von Molekülen und Festkörpern eingesetzt wird (Dichtefunktionaltheorie), um komplizierte hochdimensionale Wellenfunktionen bzw. quantenmechanische Zustandsvektoren zu vermeiden. Außerdem wird sie in der Plasmaphysik, in der Röntgenstrukturanalyse (als Fourier-Transformierte des Strukturfaktors) und in der Halbleiterphysik angewendet.

Definitionsgemäß muss das Integral der Elektronendichte, das sich über den gesamten Raumbereich V erstreckt,

gleich der Anzahl N an Elektronen sein: $N_e = \int_V n_e(\vec{r}) dV$.

Die typische Elektronendichte für Leitungselektronen liegt in metallischen Festkörpern bei $n_e = 10^{28} \text{m}^{-3}$.

Erwartungswert des Elektronendichte-Operators

Allgemein werden in der Quantenmechanik Messgrößen mit hermiteschen Operatoren identifiziert, deren Eigenvektoren die Zustände repräsentieren, in denen das System einen scharfen Messwert bezüglich der Messgröße annimmt, und deren Eigenwerte den zugehörigen Messwerten selbst entsprechen.

Die Elektronendichte wird als Erwartungswert des Elektronendichte-Operators identifiziert: $n(\vec{r}) := \{\Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi\}$. Dieser Operator muss folgende Eigenschaften erfüllen:

- Integrierbarkeit des Erwartungswertes (strenger: Integral über das gesamte Volumen muss der Teilchenzahl entsprechen)
- Positive Semidefinitheit: Erwartungswert muss überall größer gleich 0 sein.

Durch Identifikation der Elektronendichte als Randverteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte (Betragsquadrat der Wellenfunktion):

$$n(\vec{r}) = N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N |\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2$$

In Worten: Man hält irgend ein Elektron am Ort \vec{r} fest und summiert über die Wahrscheinlichkeiten aller möglicher Anordnungen der anderen Elektronen. Nach Darstellung des Erwartungswertes in der üblichen Form:

$$n(\vec{r}) = (\Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi) =$$

$$\sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N) * \left(\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \right) \Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)$$

lässt sich der zugehörige Operator als folgender identifizieren: $\hat{n}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r})$

und man erkennt, dass es sich hierbei um keinen Operator im eigentlichen Sinne handelt, da er keine quadratintegrierbare Funktion in eine quadratintegrierbare Funktion überführt und darum nicht der Definition eines Operators im Raum der quadratintegrierbaren Funktionen genügt.

Es gibt somit keinen Teilchendichteoperator, aber es existiert ein lineares Funktional (Distribution), dessen Integralkern gemeinhin als der Teilchendichteoperator bezeichnet wird.

Es handelt sich hierbei um ein, im Sinn der durch die 2-Norm induzierten Topologie, nicht stetiges lineares Funktional auf den lokal absolut Lebesgue-integrierbaren Funktionen.

Hier im Speziellen sind die absolut Lebesgue-integrierbaren Funktionen von der Form $\phi = \overline{\psi_1 \psi_2}$ für die gilt

$$\psi_1, \psi_2 \in L^2(\mathbb{R}^n, \mathbb{C}) \text{ und die } \delta(\vec{r}_i - \vec{r})$$

eine Erweiterung der aus der Distributionentheorie bekannten Delta-Distributionen mit Hilfe von Delta Folgen auf

$L^1_{loc}(\mathbb{R}^n, \mathbb{C})$ darstellen.

Innerhalb der Hartree-Fock-Näherung erhält man die Elektronendichte über die Summe der Orbitaldichten:

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \overline{\phi_i(\vec{r})} \phi_i(\vec{r}).$$