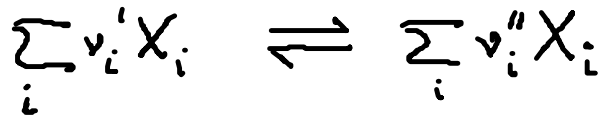


Nichtgleichgewichtsdynamik

ideale (d.h. verdünnte) chem. Systeme :

Reaktion



Ratengl.:
$$\frac{d\xi}{dt} = k' \prod_i x_i^{v_i'} - k'' \prod_i x_i^{v_i''} \quad (*)$$

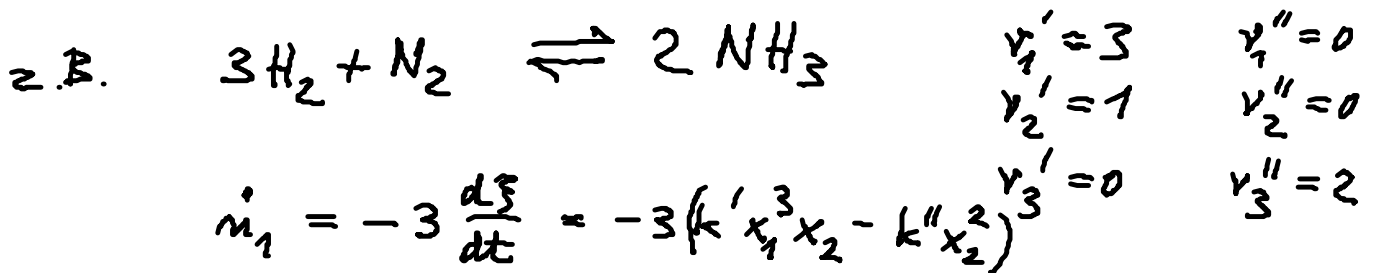
mit ^{Hinreaktion} ^{Rückreaktion}
Ratenkonstanten k', k'' (temperaturabhängig)

Also

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_s (v_{is}'' - v_{is}') \frac{d\xi_s}{dt}$$

Ratengleichung
(Massenwirkungskinetik)

nichtlin. Dgl. für n_i bzw. $x_i = \frac{n_i}{n}$



Im Nichtgleichgewicht können aufgrund der Nichtlinearitäten u.U. Instabilitäten, Oszillationen etc. auftreten.

Beispiel: Belousov-Zhabotinski (BZ)-Reaktion

→ H. Engel

CO-Oxidation auf Pt-Oberflächen

→ G. Ertl (Nobelpreis für Chemie 2007)

Öffentl. Abendvortrag 25.2.08 2000

Urania (DPG-Tagung Berlin)

Strukturbiologie, z.B. Spiralwellen

Gleichgewicht: $\frac{dF}{dt} = 0 \quad (*) \Rightarrow \prod_i x_i^{(v_i'' - v_i')} = \frac{k'}{k''}$ unabh. v. x_i

Massenwirkungsgesetz!

4.6. Das elektrochem. Potenzial

Mischung geladener Teilchen in einem äußeren Pot. $\varphi(r)$ ^{el. stat.}

Räumliche Teilchendichte $n_i(r)$, chem. Pot. $\mu_i(r)$

el. stat. Arbeit $\delta W_e = \int d^3r \varphi(r) \sum_i e_i \delta n_i(r)$

Gibbs'sche Fundamentalgl.:

$$\delta U = T \delta S - p \delta V + \delta W_e + \int d^3r \sum_i \mu_i \delta n_i$$

Thermodyn. Gleichgew. für festes T, p :

Min. der Gibbs'schen freien Energie $G = U - TS + pV$

$$\delta G = -S \delta T + V \delta p + \int d^3r \sum_i (\mu_i + e_i \varphi(r)) \delta n_i = 0$$

Nebenbed.: Keine chem. Reaktion $\Rightarrow \delta N_i = \int d^3r \delta n_i = 0$
Lagrange-Par. z_i

$$\Rightarrow \int d^3r \sum_i [\mu_i(r) + e_i \varphi(r) - z_i] \delta n_i = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_i(r) + e_i \varphi(r) = z_i} \quad (\text{ortsunabhängig})$$

Def. Elektrochem. Pot. z_i der Teilchenart i

Im thermodyn. Gleichgewicht ist μ_i ortsunabhängig

aber $\varphi(r)$ und $\mu_i(r)$ i.a. ortsabhängig, wie $n_i(r)$

Anwendung: Elektronen in Festkörpern
(Electrochem. Pot. = Fermi-niveau)
z.B. p-n Diode

Recombination - generations - Prozesse
 $\hat{=}$ chem. Reaktionen

\Rightarrow nichtlineare Rategleich., Instab., Oszillationen,
Strukturbildung

E. Schöll: Nonequilibrium Phase Trans. in
Semiconductors (Springer 1987)

E. Schöll: Nonlinear spatio-temporal dyn.
and chaos in semiconductors
(Cambridge 2001)

5. Quantenmech. Modellsysteme

grenzen des klass. Modells idealer u. realer Gase:
tiefe Temp., hoher Dichte

• Elektronen in Festkörpern

\Rightarrow Quantenstatistik

5.1. Ununterscheidbarkeit qm. Teilchen

N identische Teilchen

N -Teilchen-Zustand $|a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_N\rangle$

mit $a_i \equiv$ Satz von 1-Teilchen-Quantenzahlen

Teilchen - Nr. : Stellung in ket

Permutationsop. $\hat{P}_{(ij)} |a_1 \dots a_i \dots a_j \dots\rangle = |a_1 \dots a_j \dots a_i \dots\rangle$

Wegen der Ununterscheidbarkeit müssen alle Obs. mit $\hat{P}_{(ij)}$ vertauschen, insbes. $[H, \hat{P}_{(ij)}] = 0$

$\Rightarrow \hat{P}_{(ij)}$ ist Erhaltungsgröße

Es gilt $\hat{P}_{(ij)}^2 = \underline{1} \Rightarrow$ Eigenwert $\lambda_{ij}^2 = 1$

$$\hat{P}_{(ij)} \psi = \lambda_{ij} \psi$$

$$\psi = \hat{P}_{(ij)} \hat{P}_{(ij)} \psi = \lambda_{ij} \hat{P}_{(ij)} \psi = \lambda_{ij}^2 \psi$$

$\Rightarrow \boxed{\lambda_{ij} = \pm 1}$ Charakteristikum des Zustands
bzgl. Teilchenart

Speziell 2-Teilchensystem

$$|a, b\rangle = |a\rangle_1 |b\rangle_2 \in \mathcal{H} \times \mathcal{H}$$

Dann ist $|a, b\rangle_s := \frac{1}{2} (1 + \hat{P}_{(12)}) |a, b\rangle$ (Symm.)

Eigenzustand von $\hat{P}_{(12)}$, zum EW +1

denn $\hat{P}_{(12)} |a, b\rangle_s = \frac{1}{2} (\hat{P}_{(12)} + \hat{P}_{(12)}^2) |a, b\rangle$

sowie $|a, b\rangle_a := \frac{1}{2} (1 - \hat{P}_{(12)}) |a, b\rangle$ (antisymm.)

Eigenzustand von $\hat{P}_{(12)}$, zum EW -1

denn $\hat{P}_{(12)} |a, b\rangle_a = \frac{1}{2} (\hat{P}_{(12)} - \hat{P}_{(12)}^2) |a, b\rangle$

$$= -|a, b\rangle_a$$

N-Teilchensystem :

bei Vertauschung beliebiger Teilchen :

Symm. ($\lambda_{ij} = +1$)
oder antisymm. ($\lambda_{ij} = -1$)

\Rightarrow Reduktion des Hilbertraumes $\underbrace{\mathcal{H} \times \dots \times \mathcal{H}}_{N\text{-mal}}$
auf Symm. (\mathcal{H}_N^+) und auf antisymm. (\mathcal{H}_N^-)

Bosonen (= Teilchen mit symm. Zustand):

ganzzahliger Spin $s = 0, 1, 2, \dots$

z.B. Photon, Phonon, ^4He

"Bose-Einstein-Statistik"

Fermionen (= Teilchen mit anti-symm. Zustand):

halbzahliger Spin $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$

z.B. Elektron, Proton, Neutron, ^3He

"Fermi-Dirac-Statistik"

$$\text{Bosonen-Hilbertraum} = \mathcal{H}_N^+ = \hat{S} \mathcal{H}_N = \frac{1}{N!} \sum_{p=1}^{N!} \hat{P}_{(p)} \mathcal{H}_N$$

\hat{S} = Symmetrisierungsop.

($\hat{S}^2 = \hat{S}$: Projektor)

\uparrow
p-te Permut.
von $(123 \dots N)$

$$\text{Fermi-Hilbertraum} = \mathcal{H}_N^- = \hat{A} \mathcal{H}_N = \frac{1}{N!} \sum_{p=1}^{N!} (-1)^p \mathcal{H}_N$$

\hat{A} = Antisymmetrisierungsop.

($\hat{A}^2 = \hat{A}$)

Pauli-Prinzip : Wellenfkt. total antisymm.

\Rightarrow 2 identische Fermionen können

sich nicht in gleichen 1-Teilchen-
Zuständen befinden

Hilbertraum variabler Teilchenzahl ($\hat{=}$ großkanon. Ensemble)

$$\mathcal{H} = \sum_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N^{\pm} \quad \text{Fock-Raum}$$

Ideales Gas (WW-freie, ident. Teilchen)

Übergang zur Besetzungszahldarstellung

$$\begin{array}{ccc} |a_1 \dots a_N\rangle & \longrightarrow & |N_1 \dots N_j \dots N_\ell\rangle \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{Teilchen Nr. } 1 \dots N & & \text{Besetzungszahl} \\ \text{1-Teilchen-Zust. } a_i & & \text{des 1-Teilchen-Zustandes } |j\rangle \end{array}$$

Bosonen: $N_j = 0, 1, 2, \dots$

Fermionen: $N_j = 0, 1$

} Eigenwerte des
Besetzungszahlops. $\hat{N}_j = a_j^+ a_j$