

# Nichtgleichgewichtsdynamik

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

Reaktion



Ratengl.:

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

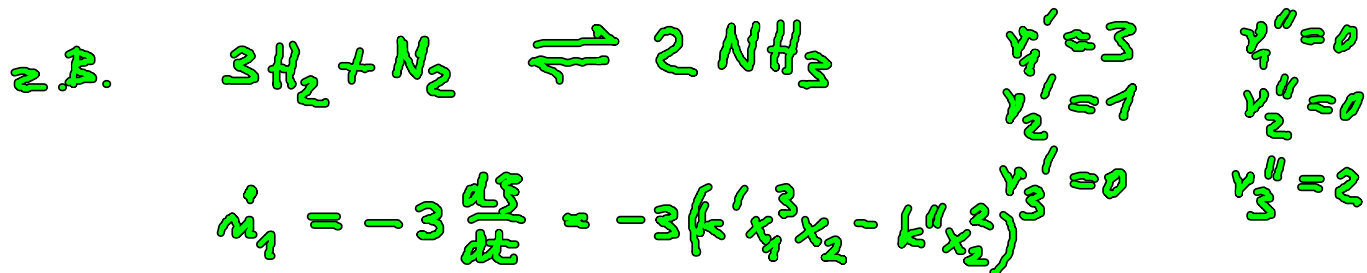
mit <sup>Vorwärts</sup> Ratenkonstanten  $k', k''$  (temperaturabhängig)

Also

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j (v_{ij}'' - v_{ij}') \frac{d\xi_j}{dt}$$

Ratengleichung  
(Massenwirkungskinetik)

nichtlin. Dgln. 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. Ehrk (Nobelpreis für Chemie 2007)

Öffentl. Abendvortrag 25.2.08 20<sup>00</sup>

Urania (DPS-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 <sup>el. stat.</sup> Pot.  $\varphi(\underline{r})$

Räumliche Teilchendichte  $n_i(\underline{r})$ , chem. Pot  $\mu_i(\underline{r})$   
el. stat. Arbeit  $\delta W_e = \int d^3r \varphi(\underline{r}) \sum_i e_i \delta n_i(\underline{r})$

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  $G = U - TS + pV$

$$\delta G = - \underbrace{\delta S}_0 T + V \underbrace{\delta p}_0 + \int d^3r \sum_i (\mu_i + e_i \varphi(\underline{r})) \delta n_i = 0$$

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

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

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

Def. Elektrochem. Pot.  $\zeta_i$  der Teilchensorte  $i$

Im thermodyn. Gleichgewicht ist  $\mu_i$  ortunabhängig

aber  $\varphi(\mathbf{r})$  und  $\mu_i(\mathbf{r})$  i.a. ortabhängig, wie  $n_i(\mathbf{r})$

Anwendung: Elektronen in Festkörpern  
(Elektrochem. Pot. = Fermiiveau)  
z.B. p-n Diode

Rekombinations-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., hohe 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  $\hat{P}_{(ij)}^2 = 1 \Rightarrow$  Eigenwert  $\lambda_{ij}^2 = 1$

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

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

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

Speziell 2-Teilchensystem

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

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

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

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

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

N-Teilchensystem :

bei Vertauschung beliebiger Teilchen :

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


$\Rightarrow$  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,  $^4\text{He}$   
"Bose-Einstein-Statistik"

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

halbzahliger Spin  $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$   
 z.B. Elektron, Proton, Neutron,  $^3\text{He}$   
"Fermi-Dirac-Statistik"

Bosonen-Hilbertraum :  $\mathcal{H}_N^+ = \hat{S} \mathcal{H}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \hat{P}_{(\mathcal{P})} \mathcal{H}_N$   
 $\hat{S}$  = Symmetrisierungsop.  
 ( $\hat{S}^2 = \hat{S}$  : Projektor)   
 $\mathcal{P}$  =  $g$ -te Permut. von  $(123\dots N)$

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

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

Ideales Gas (WW-freie, ident. Teilchen)

Übergang zur Besetzungszahldarstellung

$$|a_1 \dots a_N\rangle \rightarrow |N_1 \dots N_j \dots N_k\rangle$$

↑  
Teilchen Nr. 1...N  
1-Teilchen-Zust.  $a_i$

↑  
Besetzungszahl  
der 1-Teilchen-Zustände  $|j\rangle$

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

Fermionen:  $N_j = 0, 1$

} Eigenwerte des  
Besetzungszahl-op.  $\hat{N}_j = a_j^+ a_j$