

6.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 6.1: Reaktionsraten

▶ Kinetik bedeutet hier: Lehre vom Weg ins Gleichgewicht durch *Bewegung* (von Atomen) mit "Nettoeffekt" *und* "Bewegung" im **TD GG** ohne "Nettoeffekt"

- Weg Nichtgleichgewicht \rightarrow Gleichgewicht: Es muss sich netto "was" ändern!
- Bei Festkörpern / Kristallen: Atome müssen *diffundieren*

▶ Zu betrachtender Elementarprozess: "*Sprung*" eines Teilchens (=Atom).

- Atome "springen" aber auch im Gleichgewicht! Was zählt ist nur der Nettoeffekt (im Gleichgewicht=0)
- Analogie: Girokonto. Kein Nettoeffekt falls Zufluß=Abfluß

▶ Sprünge erfolgen immer über *Energiebarrieren* (besser: Enthalpiebarrieren).

- Ansatz für Sprungrate r =Zahl Sprünge *eines* Teilchens pro Sekunde:

▶ Für $p(\Delta E)$ gilt *immer* der *Boltzmannfaktor*:

- Extrem wichtige Gleichung; wird sehr häufig auftauchen!
- $p(\Delta E)$ für Atome in einem Kristall ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in den Vibrationen um die Ruhelage (mit "statistischen" Amplituden) die Energie ΔE steckt.

▶ Damit Gesamtsprungrate R von N Teilchen über Barriere E .

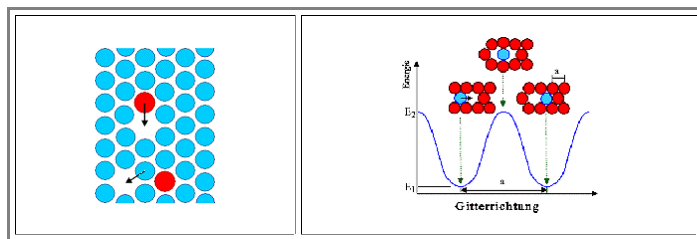
- Vorfaktor A enthält die Anlauffrequenz ν und evtl. noch andere ("unwichtige") Faktoren

▶ Gleichgewicht zwischen zwei E -Niveaus 1 und 2 bedingt $R_{1-2}=R_{2-1}$

- Damit *Zentralformel* für die "Besetzung" von E -Niveaus im **TD GG**
- Entscheidend ist nur $E_1 - E_2$; ΔE bestimmt nur, wie lange es dauert, bis **GG** eingestellt ist.

▶ Verallgemeinert und mit leichter Näherung ($N_i \ll N_0$) erhält man eine Zentralformel der Materialwissenschaft:

- Verteilung *klassischer* Teilchen im **TD GG** auf gegebene Energieniveaus E_i mit Grundniveau $E_0=0$ eV für *alle* Systeme.



$$r = \nu \cdot p(\Delta E)$$

ν =Anlauffrequenz;
 $p(\Delta E)$ Wahrscheinlichkeit zur Überwindung der Energiebarriere ΔE

$$p(\Delta E) = \exp - \frac{\Delta E}{kT}$$

$$R = N \cdot r = A \cdot \exp - \frac{E}{kT}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp - \frac{E_1 - E_2}{kT}$$

$$N_i = N_0 \cdot \exp - \frac{E_i}{kT}$$

- Diese Art der Verteilung von Teilchen auf verschiedene E-Niveaus heißt *Boltzmannverteilung* oder *Boltzmannstatistik*.
- Bedeutung Boltzmannstatistik: *Nie mehr Abzählen und Kombinatorik für Entropieteil der freien Energie / Enthalpie!*

■ Anwendung auf atomare Fehlstellen (**AF**) im TD
GG:

- Teilchen (i.d.R.=Atome) habe zwei **E**-Niveaus: Grundniveau **E₀** auf Gitterplatz, und "angeregtes" Niveau **E_F** (=Bildungsenergie) bei Bildung einer **AF**

$$N_{AF} = N_0 \cdot \exp - \frac{E_F}{kT}$$