Лекция 3

Уравнение баланса энтропии и законы сохранения

Вспомним прошлые лекции…

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}f(r,p,t)+\mathrm{v}(p)\frac{\partial}{\partial r}\big(f(r,p,t)\big)+F(r,t)\frac{\partial}{\partial p}\big(f(r,p,t)\big)=\\&=\int dp'\big(W(p\,|\,p')f(r,p',t)-W(p'\,|\,p)f(r,p,t)\big).\end{aligned}}$$

Принцип локального равновесия

- обобщение результатов равновесной термодинамики на неравновесный случай

$$f(r,p,t) \approx \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon(p)-\mu(r,t)}{T(r,t)}\right]+1}$$

$$\boxed{\left| l\frac{dT}{dr} \right| \ll T}$$

l -- длина свободного пробега

$$\frac{dS(r,t)}{dt} = \frac{1}{T(\mathrm{r},t)}\frac{dE(r,t)}{dt} - \frac{\mu(r,t)}{T(\mathrm{r},t)}\frac{dn(r,t)}{dt}$$

At the end of the day…

Поток тепла

Электрический ток

Электрическое поле

$$\frac{\partial S(r,t)}{\partial t} + \mathrm{div}(\mathbf{J}_s) = -\mathbf{J}_Q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \mathbf{J}_e \cdot \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T}$$

общее свойство любого интеграла столкновений (локального в координатном пространстве):

Обозначим: $$d\Gamma = \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

$$\boxed{I_{cl} = \int d\Gamma'\big(W(p\,|\,p')f(r,p',t) - W(p'\,|\,p)f(r,p,t)\big).}$$

$$\boxed{\int d\Gamma I_{cl} = 0}$$

Столкновения не меняют ни числа сталкивающихся частиц.

Плотность электрического тока:

$$\mathbf{J}_e = \mathbf{J}/e$$

$$\boxed{\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} + \mathrm{div}\,\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_e \cdot \boldsymbol{\varepsilon}}$$

Электрическое поле

Плотность потока тепла

$$\boxed{\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_E - \mu\mathbf{J} = \mathbf{J}_E - (\mu/e)\mathbf{J}_e.}$$

Уравнение теплопроводности

$$\boxed{\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_e \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \text{irradiation} + (\text{bla-bla-bla}) \equiv \dot{\mathrm{q}}_V}$$

$$\mathbf{J}_Q(r,t) = -\kappa(r,t)\nabla T(r,t)$$

коэффициент теплопроводности

$$\delta Q(r,t) = \rho c_P \delta T(r,t)$$

теплоемкость

$$\boxed{\rho c_P \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} - \operatorname{div}\left(\kappa \nabla T\right) = \dot{\mathrm{q}}_V}$$

Поток тепла и кинетическое уравнение

$$\boxed{\mathbf{J}_Q = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}\big(\varepsilon(\mathrm{p}) - \mu\big)\vec{\mathrm{v}}(\mathrm{p})\,\mathrm{f}(\mathrm{r},\mathrm{p},\mathrm{t}).}$$

Спектр $\varepsilon(p)$ определен с точностью до константы – начала отсчета энергии. Если сделать «калибровочное преобразование» $\varepsilon(p)$-> $\varepsilon(p)$+ ε_0, то поток тепла измениться не должен, если он правильно определен.

При таком преобразовании, μ-> μ+ ε_0. Поэтому, действительно, $\mathbf{J}_Q$ инвариантно…

Напоминаю, как в курсе статфизики вы находили химпотенциал идеальных газов:

$$\boxed{n = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon(p)-\mu}{T}\right)\pm 1}.}$$

Поток тепла и кинетическое уравнение
Выводы:

$$\boxed{\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_E - \mu \mathbf{J} = \mathbf{J}_E - (\mu / e)\mathbf{J}_e.}$$

$$\boxed{\mathbf{J}_Q = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \left(\varepsilon(\mathrm{p}) - \mu\right) \vec{\mathrm{v}}(\mathrm{p})\, \mathrm{f}(\mathrm{r}, \mathrm{p}, \mathrm{t}).}$$

Уравнение баланса энтропии

$$\boxed{\frac{\partial S(r,t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_S = 0}$$

Это уравнение описывает идеализированную ситуацию, когда полная энтропия сохраняется.
На практике такое бывает исключительно редко!!!

Уравнение баланса энтропии

Поток тепла

Электрический ток

Электрическое поле

$$\frac{\partial S(r,t)}{\partial t} + \mathrm{div}(\mathbf{J}_s) = -\mathbf{J}_Q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \mathbf{J}_e \cdot \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T}$$

Вот теперь начинаем лекцию 3

Кинетические коэффициенты.
Производство энтропии.
обобщенные силы и обобщённые потоки.

Рассмотрим систему, (неравновесное) состояние которой задается набором макропараметров:

$$a_1, a_2, \cdots, a_n, b_1, b_2, \cdots, b_m.$$

- Будем полагать, что параметры a_i являются четными относительно операции обращения времени ($r \to r, p \to -p, s \to -s$), где p, s – векторы импульса и спина.
- переменные b_i – нечетные относительно этой операции
- Равновесие: a_i^0, b_i^0.
- Отклонения от равновесия:

$$\boxed{\begin{aligned} \alpha_i &= a_i - a_i^0 \\ \beta_i &= b_i - b_i^0 \end{aligned}}$$

- Например, $\alpha_1 \sim \nabla T$, $\alpha_2 \sim \vec{E}$ (электрическое поле)

В равновесии
энтропия замкнутой системы максимальна…

Энтропия инвариантна по отношению к операции обращения времени, значит:

$$S \approx S^0 - \frac{1}{2}\alpha_i A_{ik}\alpha_k - \frac{1}{2}\beta_i B_{ik}\beta_k,$$

$$\alpha_i = a_i - a_i^0$$

$$\beta_i = b_i - b_i^0$$

Очевидно, что матрицы A и B симметричные и положительно определенные (условие максимума).

$$\frac{\partial S(r,t)}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{J}_S = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla\left[\frac{1}{T(r,t)}\right] + \mathbf{J}_e \frac{-\nabla\mu}{T(r,t)},$$

$$\mathbf{J}_S = \mathbf{J}_Q / T(r,t).$$

Отклонения от равновесия могут быть вызваны не только внешними источниками, но и флуктуациями.

$$\boxed{\begin{aligned} &S \approx S^0 - \frac{1}{2}\alpha_i A_{ik}\alpha_k - \frac{1}{2}\beta_i B_{ik}\beta_k\,, \\ &\alpha_i = a_i - a_i^0 \\ &\beta_i = b_i - b_i^0 \end{aligned}}$$

$$\boxed{\begin{aligned} &P(\alpha_i, \beta_i) \propto \exp\left[S - S^0\right] \\ &\left\langle \alpha_i \beta_j \right\rangle = 0, \quad \left\langle \alpha_i \alpha_j \right\rangle = A_{ij}^{-1}. \end{aligned}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n} A_{ij}x_i x_j\right) d^n x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}x^T A x\right) d^n x = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det A}} = \sqrt{\frac{1}{\det(A/2\pi)}} = \sqrt{\det(2\pi A^{-1})}$$

$$\int f(\vec{x}) \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n} A_{ij}x_i x_j\right) d^n x = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det A}} \exp\left(\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n} (A^{-1})_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial x_j}\right) f(\vec{x})\Bigg|_{\vec{x}=0}$$

$$\int x_\alpha x_\beta \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n} A_{ij}x_i x_j\right) d^n x = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det A}}\,(A^{-1})_{\alpha\beta},$$

$$\left\langle x_\alpha x_\beta \right\rangle = \frac{\int x_\alpha x_\beta \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n} A_{ij}x_i x_j\right) d^n x}{\int \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n} A_{ij}x_i x_j\right) d^n x} = (A^{-1})_{\alpha\beta}.$$

Отклонения от равновесия могут быть вызваны не только внешними источниками, но и флуктуациями.

$$
\boxed{\begin{aligned}
&S \approx S^0 - \frac{1}{2}\alpha_i A_{ik}\alpha_k - \frac{1}{2}\beta_i B_{ik}\beta_k ,\\
&\alpha_i = a_i - a_i^0\\
&\beta_i = b_i - b_i^0
\end{aligned}}
$$

$$
\boxed{\begin{aligned}
&P(\alpha_i, \beta_i) \propto \exp\left[S - S^0\right]\\
&\left\langle \alpha_i \beta_j \right\rangle = 0, \quad \left\langle \alpha_i \alpha_j \right\rangle = A_{ij}^{-1}.
\end{aligned}}
$$

термодинамические силы и термодинамические потоки

$$S \approx S^0 - \frac{1}{2}\alpha_i A_{ik}\alpha_k - \frac{1}{2}\beta_i B_{ik}\beta_k,$$

$$X_i^\alpha = \frac{dS}{d\alpha_i} = -A_{ik}\alpha_k,$$

$$I_i^\alpha = \frac{d\alpha_i}{dt}.$$

Пусть $I^\alpha = J_e$, тогда $\alpha_i = P_i$ − электрическая поляризация.

Если $I^\alpha = J_Q$, тогда $\alpha_i = \int_{-\infty}^{t} \kappa \nabla_i T \, dt$

Отклонения от равновесия могут быть вызваны не только внешними источниками, но и флуктуациями.

$$S \approx S^0 - \frac{1}{2}\alpha_i A_{ik}\alpha_k - \frac{1}{2}\beta_i B_{ik}\beta_k,$$

$$\alpha_i = a_i - a_i^0$$

$$\beta_i = b_i - b_i^0$$

$$P(\alpha_i, \beta_i) \propto \exp\left[S - S^0\right]$$

$$\left\langle \alpha_i \beta_j \right\rangle = 0, \quad \left\langle \alpha_i \alpha_j \right\rangle = A_{ij}^{-1}.$$

Кинетические коэффициенты и обобщенные потоки

$$S \approx S^0 - \frac{1}{2}\alpha_i A_{ik}\alpha_k - \frac{1}{2}\beta_i B_{ik}\beta_k,$$

Обобщенные силы $X_i^\alpha = \dfrac{dS}{d\alpha_i} = -A_{ik}\alpha_k, \quad I_i^\alpha = \dfrac{d\alpha_i}{dt}.$ Обобщенные потоки

$$\boxed{\begin{aligned} I_i^\alpha &= \frac{d\alpha_i}{dt} = I_i^\alpha\left(X^\alpha, X^\beta\right) \approx L_{ik}^{(\alpha\alpha)} X_k^\alpha + L_{ik}^{(\alpha\beta)} X_k^\beta. \\ I_i^\beta &= \frac{d\beta_i}{dt} = I_i^\beta\left(X^\alpha, X^\beta\right) \approx L_{ik}^{(\beta\alpha)} X_k^\alpha + L_{ik}^{(\beta\beta)} X_k^\beta \end{aligned}}$$

$$\boxed{I_i^\lambda\left(X\right) \approx L_{ik}^{\lambda\lambda'} X_k^{\lambda'}, \quad \lambda, \lambda' = \alpha, \beta.}$$

Производство энтропии

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\mathbf{J}_s\right) = \frac{\partial}{\partial t}\left(-\frac{1}{2}\alpha_i A_{ik}\alpha_k - \frac{1}{2}\beta_i B_{ik}\beta_k\right) =$$

$$= -\dot{\alpha}_i A_{ik}\alpha_k - \dot{\beta}_i B_{ik}\beta_k = -I_i^{\alpha} A_{ik}\alpha_k - I_i^{\beta} B_{ik}\beta_k,$$

$$X_i^{\alpha} = \frac{dS}{d\alpha_i} = -A_{ik}\alpha_k,$$

$$\frac{dS}{dt} = I_i^{\alpha} X_i^{\alpha} + I_i^{\beta} X_i^{\beta},$$

Производство энтропии

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\mathbf{J}_S\right) = I_k^\lambda X_k^\lambda,}$$

Потоки

Термодинамическая сила

Теоремы Онзагера.
Симметрии кинетических коэффициентов.

Теорема Онзагера 1

$$\boxed{I_i^{\lambda}(X) \approx L_{ik}^{\lambda\lambda'} X_k^{\lambda'}, \quad \lambda, \lambda' = \alpha, \beta.}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\mathbf{J}_S\right) = I_k^{\lambda} X_k^{\lambda} = X_i^{\lambda} L_{ik}^{\lambda\lambda'} X_k^{\lambda'}, \quad \lambda, \lambda' = \alpha, \beta}$$

Матрица кинетических коэффициентов $L_{ik}^{\lambda\lambda'}$ --- **положи́тельно определённая ма́трица**.
Тогда выполняется условия возрастания энтропии.

Теорема Онзагера 2:
симметрия кинетических коэффициентов

$$\boxed{I_i^\lambda(X) \approx L_{ik}^{\lambda\lambda'} X_k^{\lambda'}, \quad \lambda, \lambda' = \alpha, \beta.}$$

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\mathbf{J}_S\right) = I_k^\lambda X_k^\lambda = X_i^\lambda L_{ik}^{\lambda\lambda'} X_k^{\lambda'}, \quad \lambda, \lambda' = \alpha, \beta}$$

Матрица кинетических коэффициентов $L_{ik}^{\lambda\lambda'}$ удовлетворяет соотношению:

$$\boxed{\begin{gathered} L_{ik}^{\lambda\lambda'}(\mathrm{B}) = \eta_\lambda \eta_{\lambda'} L_{ki}^{\lambda'\lambda}(-\mathrm{B}), \\ \eta_\lambda = \begin{pmatrix} 1, & \text{если } \lambda = \alpha \\ -1, & \text{если } \lambda = \beta \end{pmatrix}. \end{gathered}}$$

Доказательство

Определения:

$$\boxed{\begin{aligned} &S \approx S^0 - \frac{1}{2}\alpha_i A_{ik}\alpha_k - \frac{1}{2}\beta_i B_{ik}\beta_k, \\ &X_i^\alpha = \frac{dS}{d\alpha_i} = -A_{ik}\alpha_k, \quad I_i^\alpha = \frac{d\alpha_i}{dt}. \end{aligned}}$$

- Физ наблюдаемые, характеризующие отклонения системы от равновесия: α, β – функции времени.

Исследуем корреляционные функции в случае $\lambda = \alpha$:

$$\boxed{\left\langle \alpha_i(t)\alpha_j(t')\right\rangle = \left\langle \alpha_i(t-t')\alpha_j(0)\right\rangle}$$

$$\left\langle \alpha_i(t)\alpha_j(0)\right\rangle = \left\langle \alpha_i(-t)\alpha_j(0)\right\rangle = \left\langle \alpha_i(0)\alpha_j(t)\right\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\left\langle \dot{\alpha}_i(t)\alpha_j(0)\right\rangle = \left\langle \alpha_i(0)\dot{\alpha}_j(t)\right\rangle}$$

$$I_i = \frac{d\alpha_i}{dt} = L_{ik}X_k, \quad \Rightarrow \quad \boxed{L_{ik}\left\langle X_k(0)\alpha_j(0)\right\rangle = L_{jk}\left\langle \alpha_i(0)X_k(0)\right\rangle}$$

$$S \approx S^0 - \frac{1}{2}\alpha_i A_{ik} \alpha_k, \quad \Rightarrow \quad \langle \alpha_i \alpha_k \rangle = A_{ik}^{-1}$$

$$X_i^\alpha = \frac{dS}{d\alpha_i} = -A_{ik}\alpha_k, \quad I_i = \frac{d\alpha_i}{dt}. \quad \Rightarrow \quad \langle X_i \alpha_k \rangle = -\delta_{ik}$$

$$\boxed{L_{ik}\langle X_k(0)\alpha_j(0)\rangle = L_{jk}\langle \alpha_i(0) X_k(0)\rangle} \quad \Rightarrow \quad \boxed{L_{ik}\delta_{kj} = L_{jk}\delta_{ik}}$$

Симметрия кинетических коэффициентов: $\boxed{L_{ij} = L_{ji}}$

Обсуждение слабых мест доказательства.

$$\left\langle \alpha_i(t)\alpha_j(0)\right\rangle = \left\langle \alpha_i(-t)\alpha_j(0)\right\rangle = \left\langle \alpha_i(0)\alpha_j(t)\right\rangle$$

- Не очень очевидное рассуждение. Т.е., корреляционная функция зависит от модуля разности времен…
- Как обобщить эту формулу для случая с β_i ?

Обсуждение слабых мест доказательства.

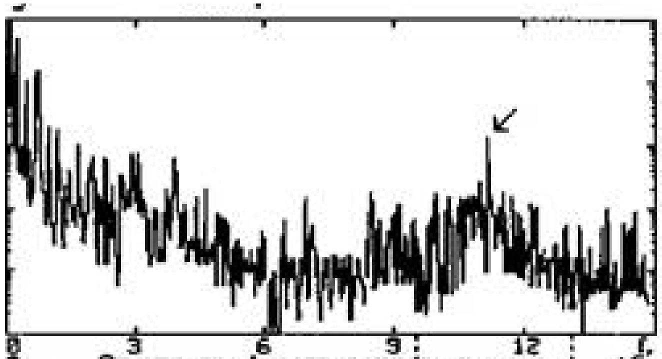
Вторая проблема – это переход:

$$\boxed{\left\langle \dot{\alpha}_i(t)\alpha_j(0)\right\rangle = \left\langle \alpha_i(0)\dot{\alpha}_j(t)\right\rangle}$$

$$I_i = \frac{d\alpha_i}{dt} = L_{ik}X_k,$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{L_{ik}\left\langle X_k(0)\alpha_j(0)\right\rangle = L_{jk}\left\langle \alpha_i(0)X_k(0)\right\rangle}$$

Эта формула формально справедлива для огибающих... Но можно поверить, что флуктуации тоже удовлетворяют этому соотношению.



Термоэлектрические эффекты

Уравнение баланса энтропии и законы сохранения

Поток тепла

Электрический ток

Электрическое поле

$$\frac{\partial S(r,t)}{\partial t} + \mathrm{div}(\mathbf{J}_s) = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla\left[\frac{1}{T(r,t)}\right] + \mathbf{J}_e \cdot \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T}$$

$$\mathbf{J}_S = \mathbf{J}_Q / T(r,t), \;\; \mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_E - \mu\mathbf{J} = \mathbf{J}_E - (\mu / e)\mathbf{J}_e.$$

Уравнение баланса энтропии и законы сохранения

$$\frac{\partial S(r,t)}{\partial t}+\operatorname{div}\mathbf{J}_S=\mathbf{J}_Q\cdot\nabla\left[\frac{1}{T(r,t)}\right]+\mathbf{J}_e\frac{-\nabla\mu/e}{T(r,t)},$$

$$\frac{dS}{dt}=\frac{\partial S}{\partial t}+\operatorname{div}\left(\mathbf{J}_S\right)=I_k^{\lambda}X_k^{\lambda}=X_i^{\lambda}L_{ik}^{\lambda\lambda'}X_k^{\lambda'},\quad \lambda,\lambda'=\alpha,\beta$$

$$\vec{I}_1^{\alpha}=\mathbf{J}_e,\quad \vec{X}_1^{\alpha}=\frac{-\nabla\mu/e}{T(r,t)}=\frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T(r,t)};$$

$$\vec{I}_2^{\alpha}=\mathbf{J}_Q,\quad \vec{X}_2^{\alpha}=\nabla\left[\frac{1}{T(r,t)}\right].$$

$$\vec{I}_1^{\alpha} = \mathbf{J}_e = \sigma\boldsymbol{\varepsilon} - \beta\nabla T,$$
$$\vec{I}_2^{\alpha} = \mathbf{J}_Q = \chi\boldsymbol{\varepsilon} - \kappa\nabla T.$$

$$L_{ik}^{\lambda\lambda'}(\mathrm{B}) = \eta_\lambda \eta_{\lambda'} L_{ki}^{\lambda'\lambda}(-\mathrm{B}),$$
$$\eta_\lambda = \begin{cases} 1, \text{ если } \lambda = \alpha \\ -1, \text{ если } \lambda = \beta \end{cases}.$$

$$\vec{I}_1^{\alpha} = \mathbf{J}_e = T\sigma\left(\frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T}\right) + T^2\beta\left(-\frac{\nabla T}{T^2}\right),$$
$$\vec{I}_2^{\alpha} = \mathbf{J}_Q = T\chi\left(\frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T}\right) + T^2\kappa\left(-\frac{\nabla T}{T^2}\right).$$

$$L_{ik}^{\alpha\alpha} = \begin{pmatrix} T\sigma & T^2\beta \\ T\chi & T^2\kappa \end{pmatrix},$$
$$\chi = T\beta.$$

$$\vec{I}_1^{\alpha} = \mathbf{J}_e = T\sigma\left(\frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T}\right) + T^2\beta\left(-\frac{\nabla T}{T^2}\right),$$

$$\vec{I}_2^{\alpha} = \mathbf{J}_Q = T\chi\left(\frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T}\right) + T^2\kappa\left(-\frac{\nabla T}{T^2}\right).$$

$$L_{ik}^{\alpha\alpha} = \begin{pmatrix} T\sigma & T^2\beta \\ T\chi & T^2\kappa \end{pmatrix},$$

$$\chi = T\beta.$$

$$L_{11}^{ik} = \sigma_{ik}\, T, \quad L_{12}^{ik} = \beta_{ik}\, T^2,$$

$$L_{21}^{ik} = \chi_{ik}\, T, \quad L_{22}^{ik} = \kappa_{ik}\, T^2, \quad i, k = x, y, z,$$

$$\sigma_{ik}(\vec{H}) = \sigma_{ki}(-\vec{H}),\ \beta_{ik}(\vec{H}) = \beta_{ki}(-\vec{H}),\ \chi_{ik}(\vec{H}) = \chi_{ki}(-\vec{H})$$

$$\kappa_{ik}(H) = \kappa_{ki}(-\vec{H}), \quad \chi_{ik}(\vec{H}) = T\ \beta_{ki}(-\vec{H}).$$

Термоэлектрические явления.

$$\mathbf{J}_e = \sigma\boldsymbol{\varepsilon} - \beta\nabla T,$$
$$\mathbf{J}_Q = \chi\boldsymbol{\varepsilon} - \kappa\nabla T.$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \rho\mathbf{J}_e + \alpha\nabla T,$$
$$\mathbf{J}_Q = \Pi\mathbf{J}_e - \tilde{\kappa}\nabla T,$$
$$\rho = \sigma^{-1}, \quad \alpha = \sigma^{-1}\beta,$$
$$\Pi = \chi\rho, \quad \tilde{\kappa} = \kappa - \chi\alpha.$$

Можно по другому определить обобщенные силы и обобщенные потоки.

$$\frac{dS}{dt} = -\vec{J}_Q \ \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} + \vec{J} \ \frac{\vec{\varepsilon}}{T}.$$

$$I_1 = \vec{\varepsilon}, \qquad I_2 = \vec{J}_Q \qquad X_1 = \frac{\vec{J}}{T}, \qquad X_2 = -\frac{\vec{\nabla} T}{T^2}.$$

$$\vec{\varepsilon} = L_{11} \ \frac{\vec{J}}{T} + L_{12} \ \left(-\frac{\vec{\nabla} T}{T^2}\right),$$

$$\vec{J}_Q = L_{21} \ \frac{\vec{J}}{T} + L_{22} \ \left(-\frac{\vec{\nabla} T}{T^2}\right),$$

$$\vec{\varepsilon} = \hat{\rho} \ \vec{J} + \hat{\alpha} \ \vec{\nabla} T, \qquad \vec{J}_Q = \hat{\Pi} \ \vec{J} - \hat{\tilde{\kappa}} \ \vec{\nabla} T.$$

$$\frac{dS}{dt} = -\vec{J}_Q \, \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} + \vec{J} \, \frac{\vec{\varepsilon}}{T}.$$

$$I_1 = \vec{\varepsilon}, \qquad I_2 = \vec{J}_Q \qquad X_1 = \frac{\vec{J}}{T}, \qquad X_2 = -\frac{\vec{\nabla} T}{T^2}.$$

$$L_{11} = \hat{\rho}\, T, \qquad L_{12} = -\hat{\alpha}\, T^2,$$
$$L_{21} = \hat{\Pi}\, T, \qquad L_{22} = \hat{\tilde{\kappa}}\, T^2.$$

$$\boxed{L_{12} = -L_{21}}$$

$$\hat{\Pi} = \hat{\alpha}\, T$$

Термоэлектрические явления.
Эффект Пельтье.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \rho \mathbf{J}_e + \alpha \nabla T,$$

$$\mathbf{J}_Q = \Pi \mathbf{J}_e - \tilde{\kappa} \nabla T,$$

$$\rho = \sigma^{-1}, \quad \alpha = \sigma^{-1}\beta,$$

$$\Pi = \chi\rho, \quad \tilde{\kappa} = \kappa - \chi\alpha.$$

$\nabla T = 0$ $\Rightarrow$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \rho \mathbf{J}_e,$$

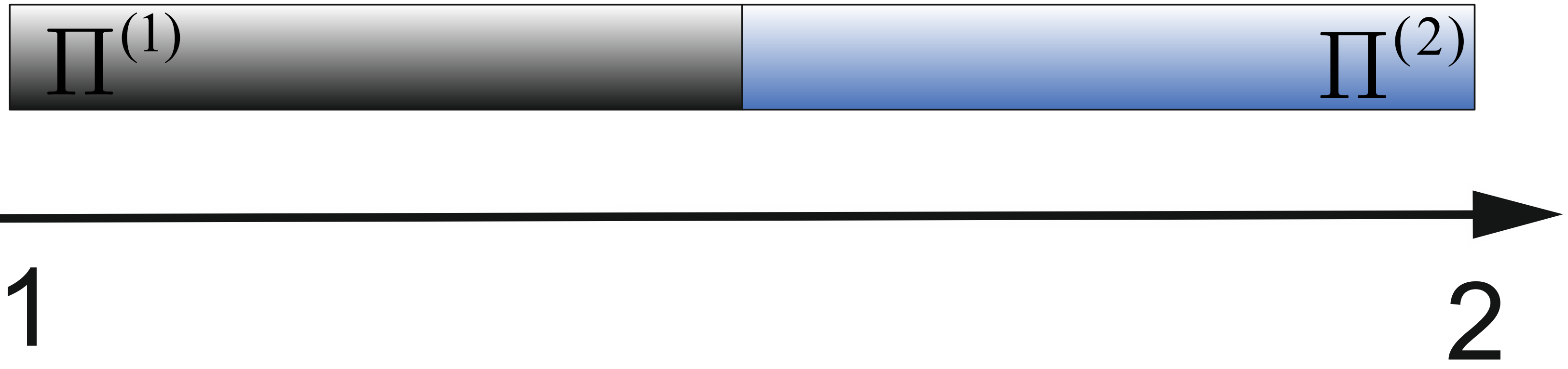
$$\mathbf{J}_Q = \Pi \mathbf{J}_e.$$

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_e \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$$

Эффект Пельтье (на контакте).

$\nabla T = 0 \Rightarrow$

$$\boxed{\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon} &= \rho \mathbf{J}_e, \\ \mathbf{J}_Q &= \Pi \mathbf{J}_e. \end{aligned}}$$



Плотность тепла

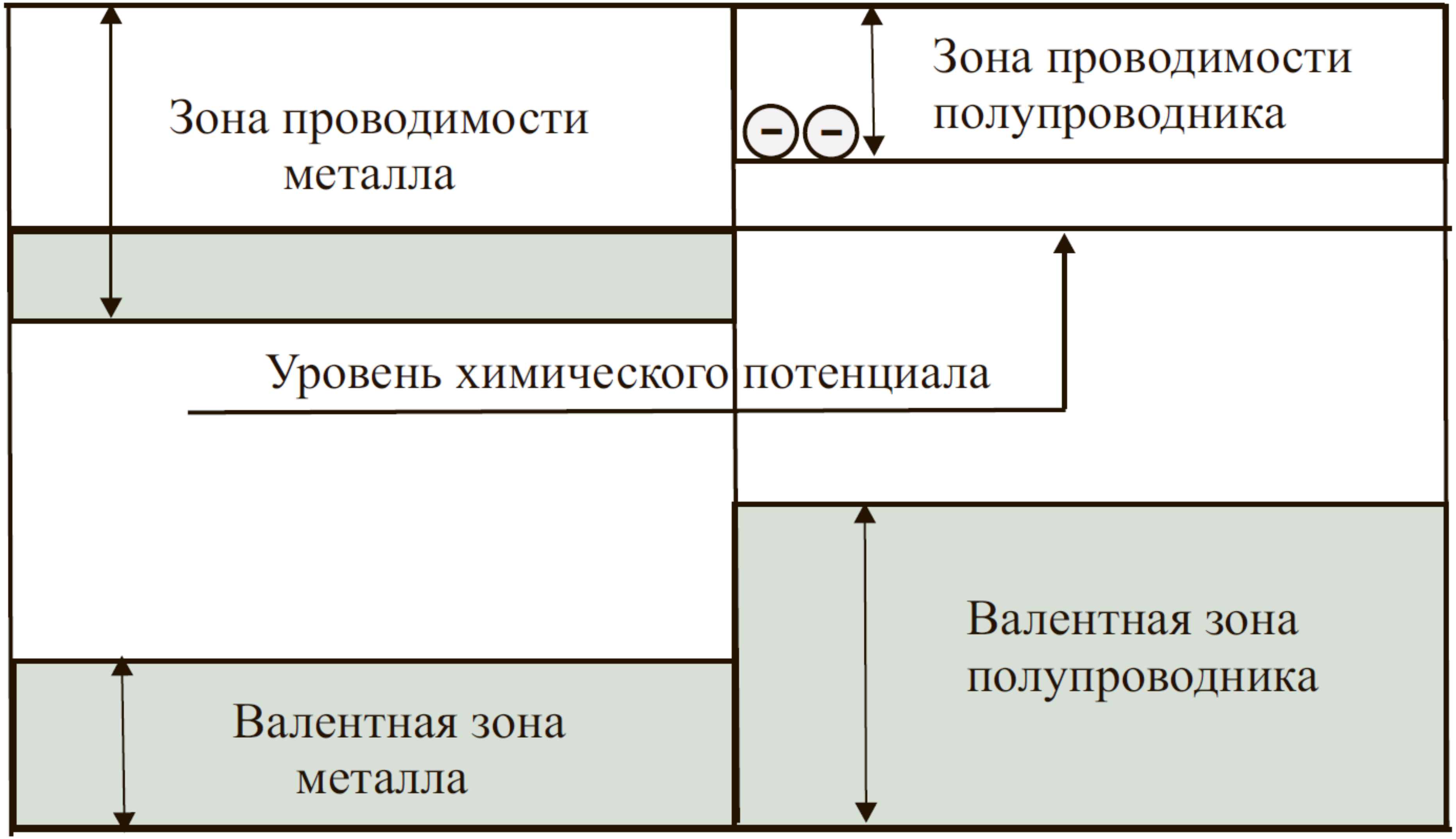
$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_e \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \rho \mathbf{J}_e^2 \to 0 \text{ (квадратичная "малость")},$$

$$Q_\Pi \approx -t \int \operatorname{div} \mathbf{J}_Q dV = tS\left(\mathbf{J}_Q^{(1)} - \mathbf{J}_Q^{(2)}\right) = t\left(\Pi^{(1)} - \Pi^{(2)}\right) I_e.$$

Полное тепло

Эффект Пельтье на контакте металла и полупроводника.

$$Q_{\Pi} \approx -t\int \operatorname{div}\mathbf{J}_Q dV = tS\left(\mathbf{J}_Q^{(1)} - \mathbf{J}_Q^{(2)}\right) = t\left(\Pi^{(1)} - \Pi^{(2)}\right)I_e.$$



Разберемся, чему равны кинетические к-ты. В металле (вырожденные электронный газ)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{e^2 n}{m}\ \tau_{\vec{p}}(\zeta),$$

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3}\ \frac{k_{\text{Б}}}{e}\ \frac{k_{\text{Б}} T}{\zeta}\ (3/2 + r),$$

$$\widetilde{\kappa} \simeq \kappa = \frac{\pi^2}{3}\ k_{\text{Б}}^2 T\ \frac{n}{m}\ \tau_{\vec{p}}(\zeta).$$

$$\alpha \simeq \frac{\pi^2}{3}\ \frac{k_{\text{Б}}}{e}\ \frac{k_{\text{Б}} T}{\zeta} \simeq 10^{-8}\ T \quad (\text{В}/K)$$

Разберемся, чему равны кинетические к-ты.
В полупроводнике (невырожденные электронный газ)

$$\alpha = \frac{k_{\text{Б}}}{e\sigma}\left[\sigma_n\left(5/2 + r - \frac{\zeta}{k_{\text{Б}}T}\right) - \sigma_p\left(5/2 + r' - \frac{\zeta_p}{k_{\text{Б}}T}\right)\right]. \tag{4.63}$$

В этой формуле $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$ – полная электропроводность, r' – показатель рассеяния для дырок.

дырки

электроны

Разберемся, чему равны кинетические к-ты.
В полупроводнике (невырожденные электронный газ)

$$\alpha = \frac{k_Б}{e\sigma}\left[\sigma_n\left(5/2 + r - \frac{\zeta}{k_Б T}\right) - \sigma_p\left(5/2 + r' - \frac{\zeta_p}{k_Б T}\right)\right]. \qquad (4.63)$$

В этой формуле $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$ – полная электропроводность, r' – показатель рассеяния для дырок.

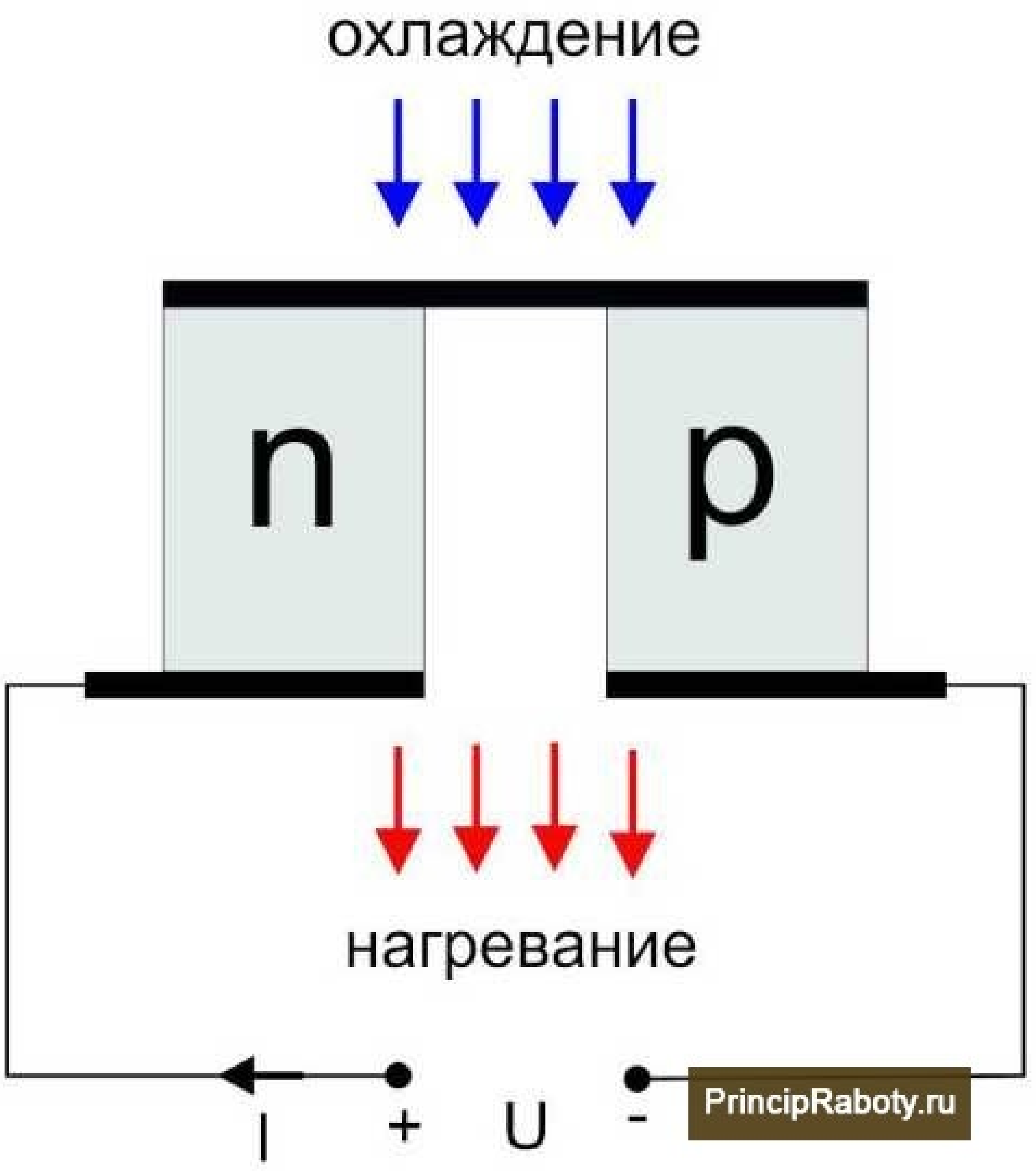
дырки

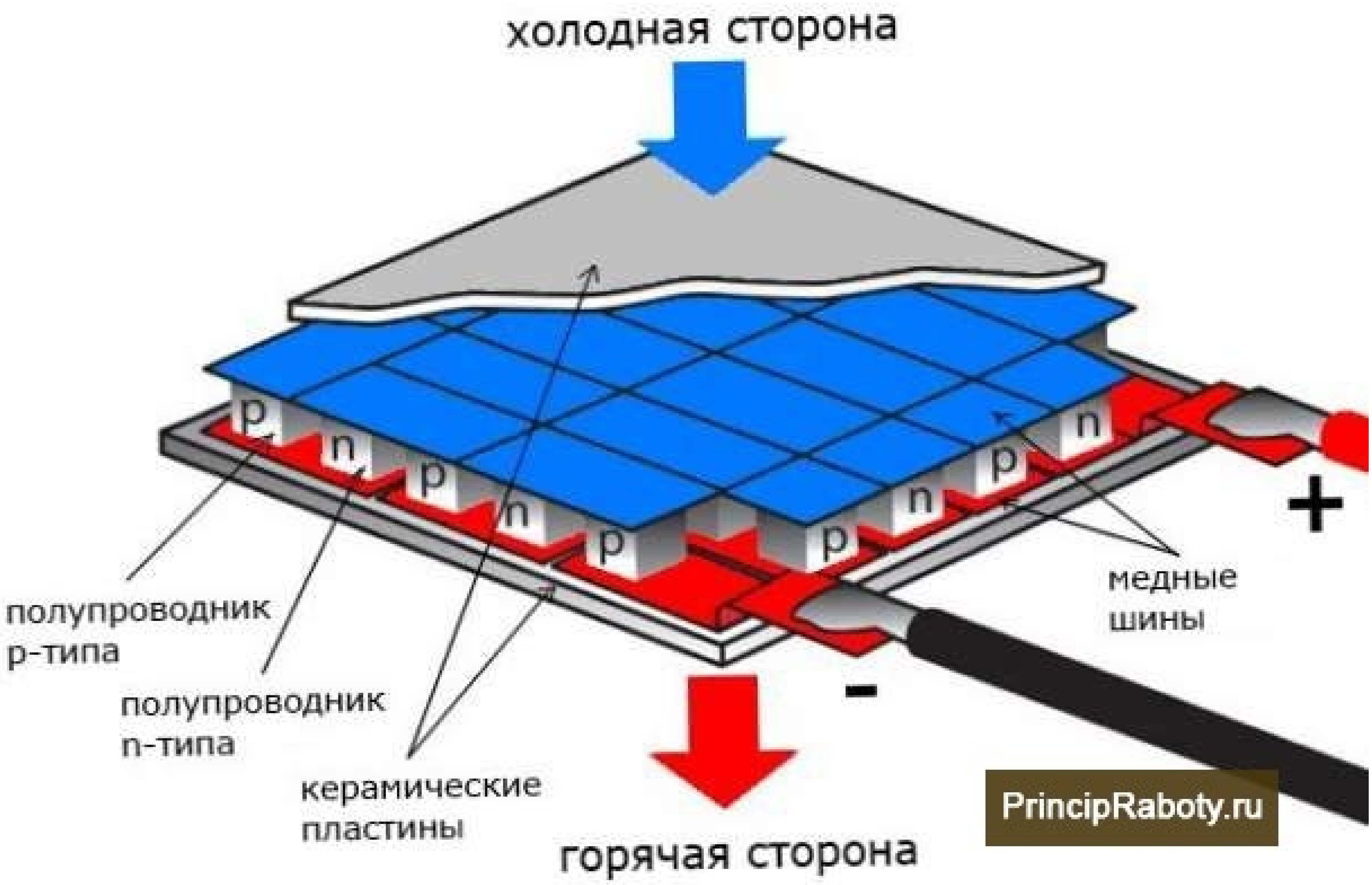
электроны

Полупроводники p (дырочного типа) имеют отрицательный к-т α<0, n-типа – положительный α >0.

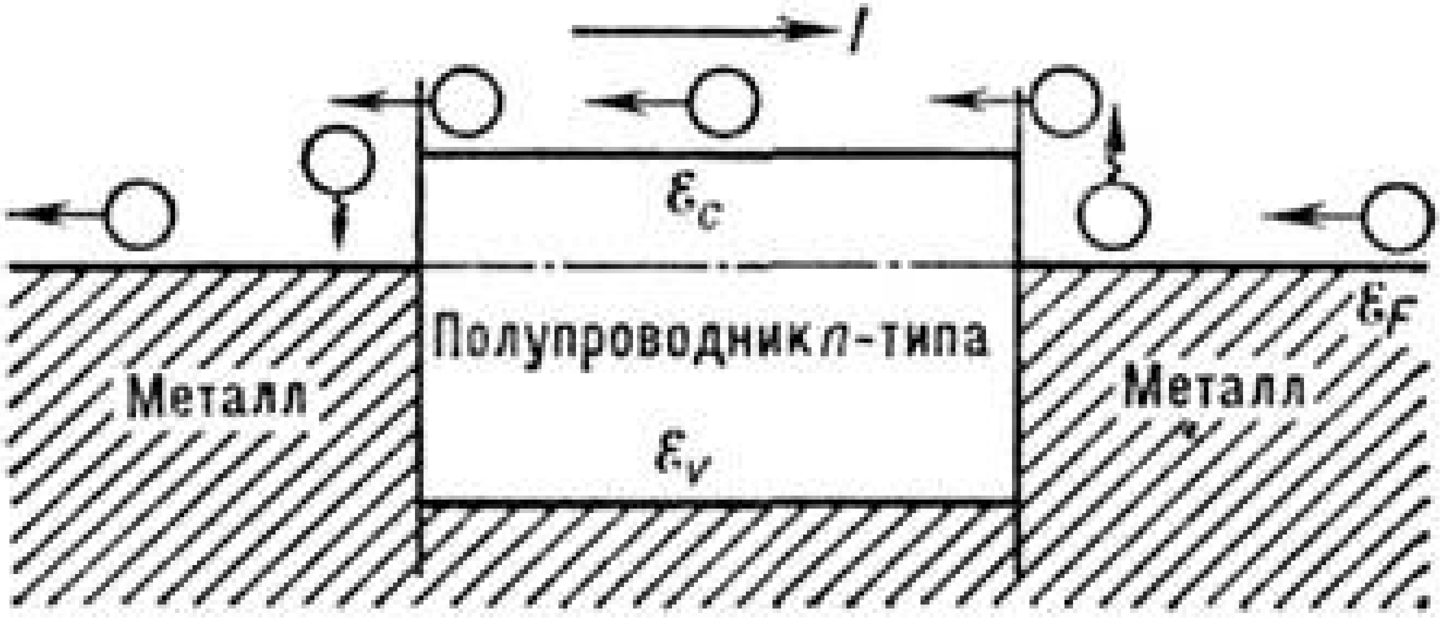
- Полупроводники p (дырочного типа) имеют отрицательный к-т α<0, n-типа – положительный $\alpha >$0.
- В металлах α как правило ничтожно мало за счет вырождения электронов: доля электронов, способных дать вклад в α порядка $\frac{T}{E_F} \ll 1$.

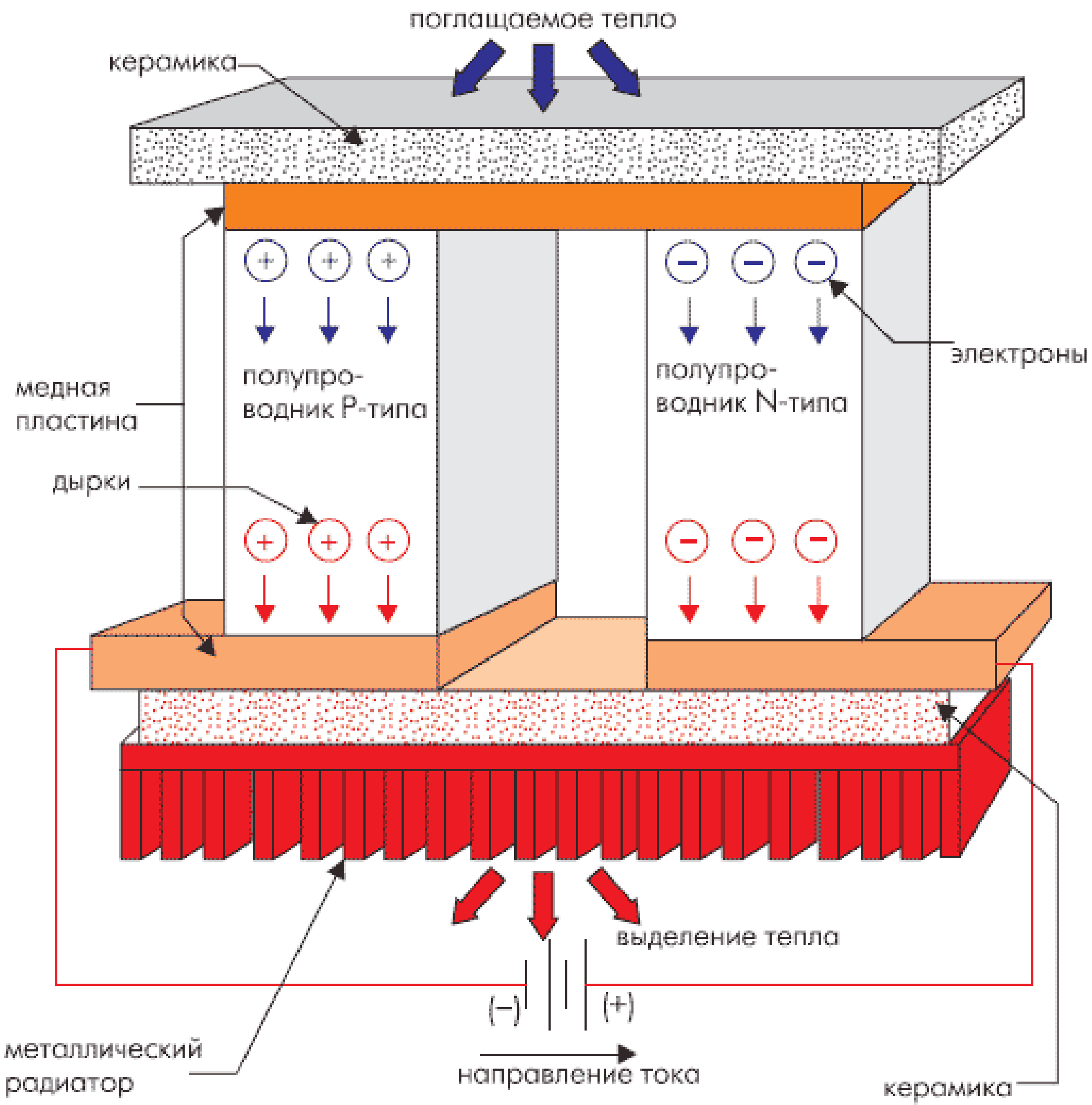
$$\hat{\Pi} = \hat{\alpha}\, T.$$


охлаждение
n
p
нагревание
I
+
U
-
PrincipRaboty.ru


холодная сторона
p
n
p
n
p
p
n
p
n
+
-
полупроводник
p-типа
полупроводник
n-типа
керамические
пластины
медные
шины
горячая сторона
PrincipRaboty.ru

Какая сторона будет нагреваться, а какая охлаждаться?




поглащаемое тепло
керамика
медная пластина
полупро-водник P-типа
полупро-водник N-типа
электроны
дырки
выделение тепла
(−)
(+)
металлический радиатор
направление тока
керамика


Aqua Work
HEATING
COOLING

Эффект Зеебека

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \rho \mathbf{J}_e + \alpha \nabla T,$$

$$\mathbf{J}_Q = \Pi \mathbf{J}_e - \tilde{\kappa} \nabla T,$$

$$\rho = \sigma^{-1}, \quad \alpha = \sigma^{-1} \beta,$$

$$\Pi = \chi \rho, \quad \tilde{\kappa} = \kappa - \chi \alpha.$$

$$\mathbf{J}_e = 0,$$

$$\nabla T \neq 0.$$

$$\Rightarrow$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \alpha \nabla T,$$

$$\mathbf{J}_Q = -\tilde{\kappa} \nabla T.$$

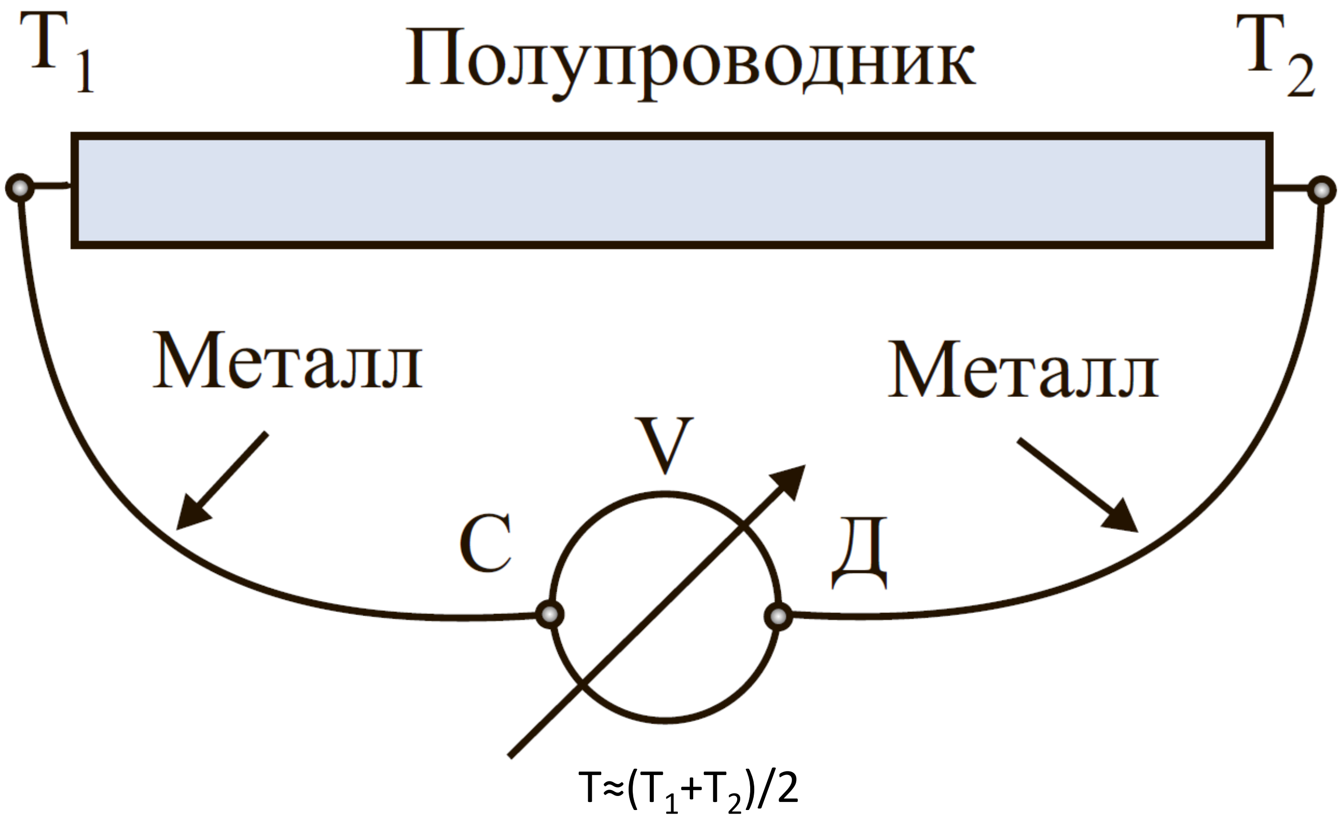
$$\boxed{\begin{aligned}\mathbf{J}_e &= 0,\\ \nabla T &\neq 0.\end{aligned}}$$

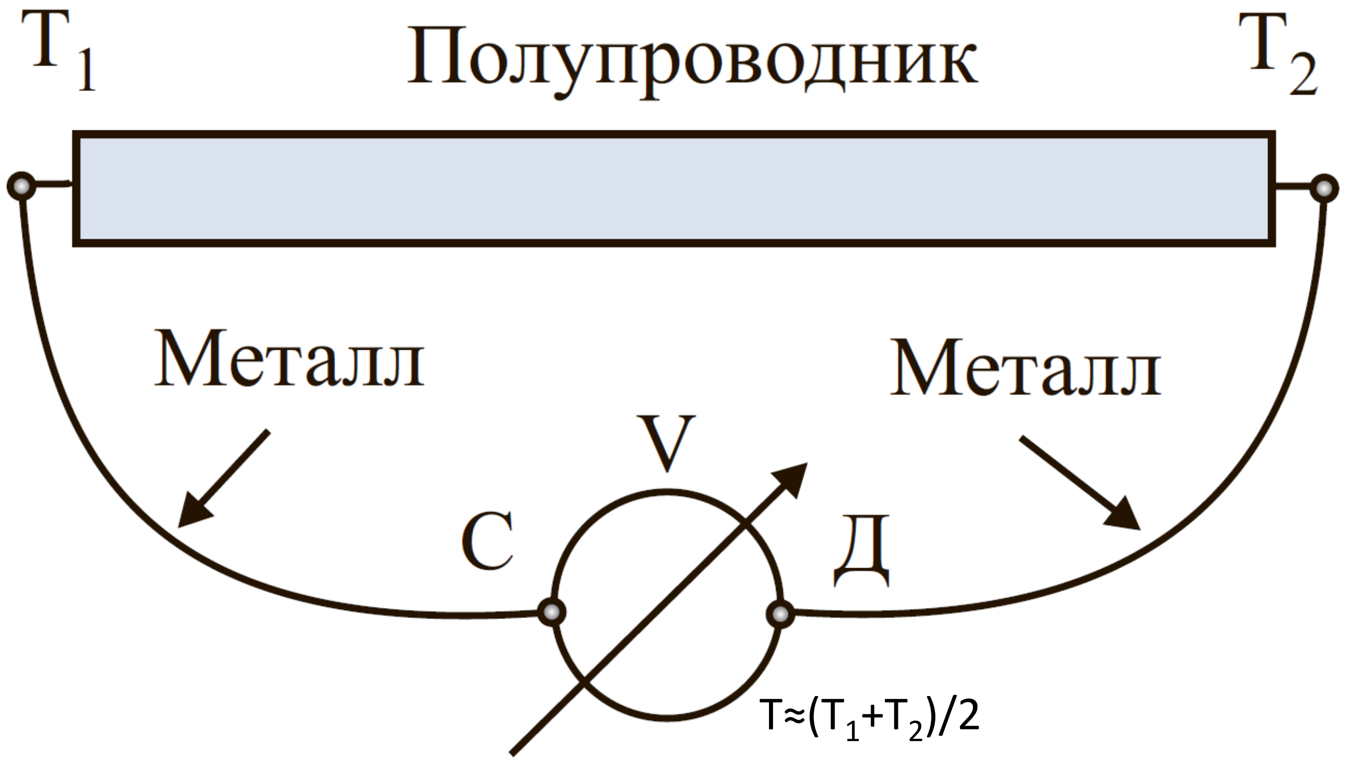
Эффект Зеебека

$$\boxed{\begin{aligned}\boldsymbol{\varepsilon} &= \alpha \nabla T,\\ \mathbf{J}_Q &= -\tilde{\kappa} \nabla T.\end{aligned}}$$

$$\boxed{\begin{aligned}&\mathbf{J}_e = 0,\\ &\nabla T \neq 0.\end{aligned}}$$

$$\boxed{\begin{aligned}&\boldsymbol{\varepsilon} = \alpha \nabla T,\\ &\mathbf{J}_Q = -\tilde{\kappa} \nabla T.\end{aligned}}$$



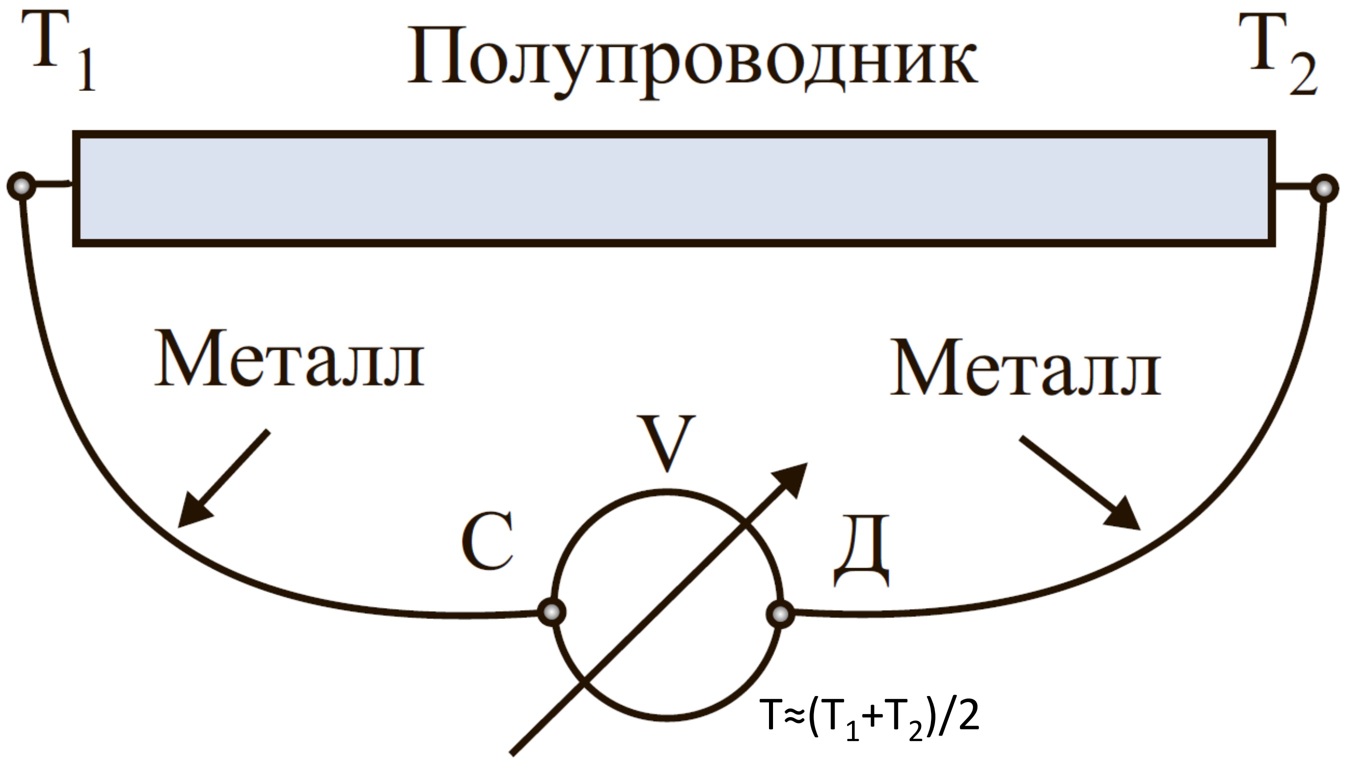


$$V_{СД} = \int_{С}^{Д} \alpha \nabla T dr.$$

$$E_F(С) \approx E_F(Д),$$

$$\int_{С}^{Д} \alpha \nabla T dr \approx \alpha_М \left(T_1 - \frac{T_1 + T_2}{2} \right) + \alpha_П (T_2 - T_1) + \alpha_М \left(\frac{T_1 + T_2}{2} - T_2 \right) =$$

$$= (\alpha_П - \alpha_М)(T_2 - T_1).$$



$$V_{СД}=\int_{С}^{Д}\alpha\nabla T dr.$$

$$\int_{С}^{Д}\alpha\nabla T dr\approx=(\alpha_{П}-\alpha_{М})(T_2-T_1).$$

На семинаре (ДЗ):

$$\frac{\alpha_{М}}{\alpha_{П}}\approx\frac{T}{E_F}\approx 10^{-2},$$

$$\int_{С}^{Д}\alpha\nabla T dr\approx\alpha_{П}(T_2-T_1).$$

Эффект Томпсона

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_e \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$$

$$\vec{J}_Q = \hat{\Pi}\ \vec{J} - \hat{\tilde{\kappa}}\ \vec{\nabla} T \qquad\qquad \vec{\varepsilon} = \hat{\rho}\ \vec{J} + \hat{\alpha}\ \vec{\nabla} T,$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_e = const$$

$$\boxed{\frac{dQ}{dt} = \operatorname{div}(\hat{\tilde{\kappa}}\ \vec{\nabla} T) + \vec{J}\ \hat{\rho}\ \vec{J} + \vec{J}\left(\alpha - \frac{d\hat{\Pi}}{dT}\right)\vec{\nabla} T}$$

Эффект Томпсона

Явление Томсона состоит в том, что если вдоль проводника, по которому пропускается электрический ток, приложить еще и градиент температуры, то в объеме образца в дополнение к джоулеву теплу выделяется тепло Томсона Q, пропорциональное как плотности электрического тока, так и градиенту температуры

$$Q = -\sigma_T \; \vec{J} \; \vec{\nabla} T \; t, \qquad \hat{\sigma}_T = -\left(\hat{\alpha} - \frac{d\hat{\Pi}}{dT}\right).$$

$$\hat{\Pi} = \hat{\alpha} \; T. \Longrightarrow \qquad \hat{\sigma}_T = T \; \frac{d\hat{\alpha}}{dT}$$

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Том 1

Х. М. Биккин
И. И. Ляпилин

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Выводы:

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\mathbf{J}_S\right) = I_k^{\lambda} X_k^{\lambda} = X_i^{\lambda} L_{ik}^{\lambda\lambda'} X_k^{\lambda'}, \quad \lambda, \lambda' = \alpha, \beta}$$

$$\frac{\partial S(r,t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_S = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left[\frac{1}{T(r,t)} \right] + \mathbf{J}_e \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T(r,t)},$$

$$\boxed{\begin{aligned} \vec{I}_1^{\alpha} &= \mathbf{J}_e = T\sigma\left(\frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T}\right) + T^2\beta\left(-\frac{\nabla T}{T^2}\right), \\ \vec{I}_2^{\alpha} &= \mathbf{J}_Q = T\chi\left(\frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{T}\right) + T^2\kappa\left(-\frac{\nabla T}{T^2}\right). \end{aligned}}$$

Выводы:

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\mathbf{J}_S\right) = I_k^{\lambda} X_k^{\lambda} = X_i^{\lambda} L_{ik}^{\lambda\lambda'} X_k^{\lambda'}, \quad \lambda, \lambda' = \alpha, \beta}$$

$$I_1^{\alpha} = \boldsymbol{\varepsilon} = \rho \mathbf{J}_e + \alpha \nabla T,$$

$$I_2^{\alpha} = \mathbf{J}_Q = \Pi \mathbf{J}_e - \tilde{\kappa} \nabla T,$$

$$X_1^{\beta} = \frac{\mathbf{J}_e}{T}, \quad X_2^{\alpha} = \nabla \frac{1}{T}.$$

Спасибо за внимание!!!