Boltzmann - Gleichung

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}} + \vec{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{r}} = - \mathcal{C}_{k,\vec{r},t}[f]$$

Entropieänderungen als Folge von Streuprozessen

$$Q = k_B \int_{\vec{k},\vec{x}} \mathcal{C}_k[f] \log\left(\frac{f_k}{1-f_k}\right)$$

Annahme: 1. Teilchenzahl ist erhalten

$$\rho(\vec{r},t) = e \int_k f_k(\vec{r},t)$$

$$\vec{J}(\vec{r},t) = e \int_k \vec{v}_k f_k(\vec{r},t)$$

$$\nabla_r \cdot \vec{J}(\vec{r},t) = e \int_k \vec{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{r}}$$

$$\boxed{\underbrace{\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t} + \vec{\nabla}_r \cdot \vec{J}}_{=0}} + \underbrace{\int_k \dot{\vec{k}} \, \frac{\partial f}{\partial \vec{k}}}_{-\int_k \frac{\partial \dot{\vec{k}}}{\partial k} f_k \,=\, 0} = - \int_k \mathcal{C}_k$$

Kontinuitätsgleichung

Damit die Kontinuitätsgleichung der Ladung gilt, muß

$$\boxed{\int_k \mathcal{C}_k = 0}$$

2. Energieerhaltung:

Energiedichte
$$\varepsilon(\vec r,t) = \int_k \varepsilon_k f_k(\vec r,t)$$
$$\vec J_\varepsilon(\vec r,t) = \int_k \varepsilon_k \vec v_k f_k(\vec r,t)$$

$$\int_k \varepsilon_k\left(\frac{\partial f_k}{\partial t} + \dot{\vec k}\cdot\frac{\partial f_k}{\partial \vec k} + \vec v_k\cdot\frac{\partial f_k}{\partial \vec r}\right) = \int_k C_{k,\vec r,t}[f]\cdot\varepsilon_k$$

$$\boxed{\underbrace{\frac{\partial \varepsilon(\vec r,t)}{\partial t} + \nabla_r\cdot\vec J_e}_{=0}} = -\int_k C_k[f]\varepsilon_k - \underbrace{\int_k (\varepsilon_k \dot{\vec k})\frac{\partial f_k}{\partial \vec k}}_{\int_k \frac{\partial(\varepsilon_k \dot{\vec k})}{\partial \vec k} f_k \;=\; \int_k \vec v_k\cdot\dot{\vec k}\, f_k}$$

Wenn keine Arbeit am System verrichtet wird, dann $\vec v_k\cdot\dot{\vec k} = 0$

dann ergibt sich eine Kontinuitäts-gleichung der Energie $\boxed{=0}$, wenn

$$\boxed{\int_k \varepsilon_k C_k[f] = 0}$$

wenn ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird:

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}$$

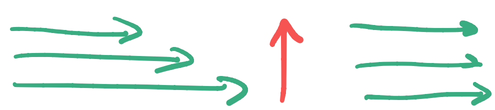
$$\Rightarrow \quad \int \frac{d\vec{k}}{dt}\cdot\vec{v}_k\, f_k = -\vec{E}\cdot\vec{j}$$

Joul'sche Wärme wird produziert

3. Impulserhaltung

$$\vec{g} = \int_k \vec{k}\, f_k(\vec{r},t) \qquad \text{Impulsdichte}$$

$$T_{\alpha\beta} = \int_k k_\alpha\, v_\beta(\vec{k})\, f_k(\vec{r},t)$$



zu erwartende Kontinuitätsgl. $\frac{\partial g_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = 0$

$$\int_k k_\alpha\left(\frac{\partial f_k}{\partial t} + \dot{\vec{k}}\cdot\frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}} + \vec{v}_k\cdot\frac{\partial f_k}{\partial \vec{r}}\right) = -\int_k C_{k,\vec{r},t}[f]\, k_\alpha$$

$$\overset{=0}{\boxed{\frac{\partial g_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta}}} = \int_k k_\alpha C_k + \int \overset{=\delta_{\alpha\beta}}{\frac{\partial k_\alpha}{\partial k_\beta}}\, \dot{k}_\beta\, f_k$$

$$= \int_k k_\alpha C_k + \int_k \dot{k}_\alpha f_k$$

Bei Abwesenheit externer Kräfte gilt Impulserhaltung (eine Kontinuitätsgleichung $\boxed{\,}=0$)

wenn $\boxed{\int_k \vec{k}\, C_k[f] = 0}$

Ein System mit Impuls, Energie und Ladungserhaltung muß folgenden Bedingungen gehorchen:

$$\boxed{\begin{aligned} \int_k C_k[f] &= 0 \\ \int_k \varepsilon_k C_k[f] &= 0 \\ \int_k \vec{k}\, C_k[f] &= 0 \end{aligned}}$$

Entropieproduktion:

$$Q = k_B \int_{\vec{k},\vec{x}} C_k[f] \log\left(\frac{f_k}{1-f_k}\right)$$

Welche Verteilungsfunktion liefert eine verschwindende Entropieproduktion?

$$\log\left(\frac{f_k^{st.}}{1-f_k^{st.}}\right) = -\beta(\vec{r})\mu(\vec{r}) + \beta(\vec{r})\varepsilon_{\vec{k}} - \beta(\vec{r})\vec{u}(\vec{r})\cdot\vec{k}$$

$$\Rightarrow \quad Q = 0$$

$$= \log\left(\frac{1}{f_k^{st.^{-1}} - 1}\right) = -\log\left(f_{st.}^{-1} - 1\right)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{f_k^{st.}(\vec{r}) = \frac{1}{e^{\beta(\vec{r})\left(\varepsilon_k - \mu(\vec{r}) - \vec{u}(\vec{r})\cdot\vec{k}\right)} + 1}}$$

$\vec{u}(\vec{r})$: Fließgeschwindigkeit

$\beta(\vec{r}) = \frac{1}{k_B T(\vec{r})}$ lokale inverse Temperatur

$\mu(\vec{r})$: lokales chemisches Potential

Ein lokales Gleichgewicht ergibt einen stationären Zustand mit konstanter Entropie

Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen

Zusammenspiel von elektrischen- und Wärme strömen in externen elektrischen Feld sowie unter Annahme von Temperaturgradienten.

elektrischer Strom: $\vec{j}(\vec{r},t) = -e \int_k \vec{v}_k \, f_k(\vec{r},t)$

Energiestrom: $\vec{j}_\varepsilon(\vec{r},t) = \int_k \vec{v}_k \, \varepsilon_k \, f_k(\vec{r},t)$

$$dQ = dU - \mu \, dN$$

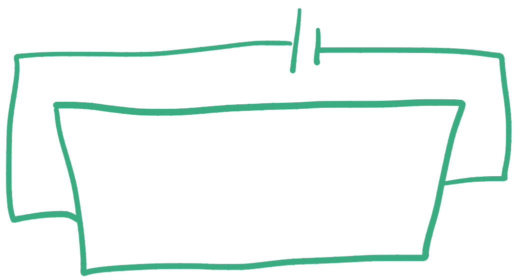
$$dq = d\varepsilon - \mu \, dn$$ ← Division pro Volumen

Wärme-Strom: $\vec{j}_Q = \vec{j}_\varepsilon - \mu \vec{j}_n = \vec{j}_\varepsilon + \frac{\mu}{e} \vec{j}$

$$= \int_k \vec{v}_k \, (\varepsilon_k - \mu) \, f_k(\vec{r},t)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{j} \\ \vec{j}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_{el.ch} \\ -\frac{\nabla T}{T} \end{pmatrix}$$

elektrochemisches Feld: $\vec{E}_{el.ch.} = \vec{E} - \frac{1}{e}\nabla\mu$



$\nabla T = 0$

T=const.

$\vec{j} = K_{11}\vec{E} = \sigma\vec{E}$ σ: Leitfähigkeit

$\vec{j}_Q = K_{21}\vec{E}$ $R = \frac{U}{I}$

Ein elektrischer Strom führt i.A. zu einem Wärmestrom

$\vec{j}_Q = P_E\,\vec{j}$ $P_E = K_{21}/K_{11}$

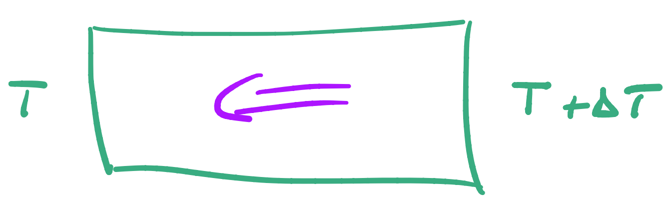
$j_x = \frac{I}{A}$ $E_x = \frac{U}{l}$

$R = \frac{E_x l}{j_x A} \rightarrow j_x = \underbrace{\frac{1}{R}\frac{l}{A}}_{\frac{1}{\rho} = \sigma} E_x$

$R = \rho\, l/A$

P_E: Peltier Koeffizienten

alternativ: nur ∇T:



$\vec{j}_Q = -\kappa\nabla T$

thermische Leitfähigkeit

$\vec{j}_Q = -K_{22}\frac{\nabla T}{T} \longrightarrow \kappa = K_{22}/T$

$$\vec{j} = -K_{12}\frac{\nabla T}{T}$$

Wenn elektrischer Strom untersagt ist, dann kann es zur Ausbildung eines elektrischen Feldes kommen

$$\vec{j} = K_{11}\vec{E} - \frac{K_{12}}{T}\nabla T$$

für $\vec{j}=0 \Rightarrow$

$$\vec{E} = \frac{K_{12}}{K_{11}T}\nabla T$$

$$:= S_{TP}\,\nabla T$$

(Thermokraft, Seebeck-Koeffizient)

<u>Onsager</u>

$$j_i = \sum_j K_{ij}\,X_j$$

$X_1 = \vec{E}_{el.}$ $\quad X_2 = -\frac{\nabla T}{T}$

$j_1 = \vec{J}$ $\quad j_2 = \vec{J}_Q$

Wenn die "Kräfte" X_j so gewählt sind, dass die Entropieproduktion

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla\cdot\vec{j}_s = \sum_i{}' X_i\,j_i = \sum_{ij}{}' K_{ij}\,X_iX_j$$

dann ist (1.) K_{ij} positiv semidefinit

(2.) $K_{ij} = K_{ji}$

(Ursache: mikroskopische Zeitumkehr-symmetrie)

betrachten lokales thermisches Gleichgewicht

$$T\,ds = d\varepsilon - \mu\, dn$$

$$T\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \mu \frac{\partial n}{\partial t} \qquad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla\cdot\vec{j}_\varepsilon = \vec{j}\cdot\vec{E}$$

$$= -\nabla\cdot\vec{j}_\varepsilon + \vec{j}\cdot\vec{E} + \mu\,\nabla\cdot\vec{j}_n \qquad \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla\cdot\vec{j} = 0$$

$$\vec{j}_s = \vec{j}_Q/T \qquad \vec{j}_Q = \vec{j}_\varepsilon - \mu\,\vec{j}_n$$

$$\nabla\cdot\vec{j}_Q = \nabla\cdot\vec{j}_\varepsilon - \mu\,\nabla\vec{j}_n - \vec{j}_n\cdot\nabla\mu$$

$$T\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla\cdot\vec{j}_Q + \vec{j}_n\cdot\nabla\mu + \vec{j}\cdot\vec{E}$$

$$\nabla\vec{j}_s = \frac{1}{T}\nabla\cdot\vec{j}_Q - \frac{1}{T^2}\vec{j}_Q\cdot\nabla T$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s = -\vec{J}_Q \cdot \frac{\nabla T}{T} + \vec{J} \cdot \underbrace{\left(\vec{E} - \frac{1}{e}\nabla\mu\right)}_{\vec{E}_{ech}}$$

$$\Longrightarrow \quad K_{12} = K_{21}$$

$$\boxed{P_E = S\,T}$$

Die Thermokraft + der Peltier Effekt sind zwei durch die mikroskopische Zeitumkehrsymmetrie verbundene Observablen !!!