

# Nemegyensúlyi folyamatok leírása

A TételWiki wikiből

## Tartalomjegyzék

- 1 Irreverzibilis folyamatok
- 2 Master egyenlet, részletes egyensúly.
- 3 Entrópia és szabadenergia
  - 3.1 Irreverzibilis folyamatok
- 4 Ingadozási jelenségek
  - 4.1 Brown-mozgás, Diffúzió, Brown-mozgás potenciálban
  - 4.2 Langevin-egyenlet
- 5 Vezetési jelenségek
  - 5.1 Drude modell
  - 5.2 Kereszteffektusok

## Irreverzibilis folyamatok

Az entrópia megváltozásának teljes egyenlete:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{Spontan} + \frac{\delta W_{irr}}{T}, \text{ ahol}$$

$\delta Q$  a hőváltozás,  $dS_{Spontan}$  a spontán entrópiaváltozás (mindig nagyobb 0-nál),  $\delta W_{irr}$  az irreverzibilis folyamat alatt végezt munka,  $T$  a hőmérséklet.

Pl.: Ha veszünk egy zárt rendszert (két kamra: egyikben gáz, másikban vákuum) és elvesszük a falat, akkor a gáz kitölti a másik térrészt is. Ekkor:  $Q=0$ ,  $W=0$ ,  $\Delta S > 0!!$

A lényeg, hogy a rendszer önmagával legyen egyensúlyban. A fenti egy spontán irreverzibilis folyamat (kvázisztatikus rendszer folyamat). Egy ilyen során az entrópia keletkezik. Tehát az entrópia nem marad meg, de csak keletkezni "szeret".

További példás spontán S termelődésre (ha zárt rsz. nincs egyensúlyban, akkor S nőni fog):

Pl. Gay-Lussac: vákuummal szembeni tágulás:  $\Omega(E, V, N) \rightarrow V \text{ nő} \Rightarrow \Omega \text{ nő} \Rightarrow S \text{ nő} \dots$

Pl2. Eltérő hőmérsékletű tarályok:  $E_{össz} = E_1 + E_2 \Rightarrow \Omega(E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_{össz} - E_1)$  ekkor  $\Omega$  eléri a max értéket és S spontán nőni fog...

## Master egyenlet, részletes egyensúly.

*megjegyzés: a jobb olvashatóság érdekében az ábrán szereplő:  $n'=m$*

Van egy rendszerünk, aminek van  $n$  diszkrét állapota, amik között ugrál.

- $p_n(t)$ : - annak a valószínűsége, hogy a rendszer az  $n$ -edik állapotban van.
- Tegyük fel, hogy tudom, hogy egységnyi idő alatt mi annak a valószínűsége, hogy a rendszer  **$n$ -ből  $m$  állapotba megy át.**

Ennek jelölése:  $w_{mn}$ . Nem tudunk róla semmit, de tegyük fel, hogy ismerjük az értékét.

- Tegyük fel, hogy az átmenetek folyamata Markov-folyamat, tehát létezik olyan  $\Delta t$ , hogy már csak a  $t$  mondja meg, hogy mi történik  $t + \Delta t$ -ben. (És tegyük fel, hogy az átmenetek megvalósulnak.)

Ekkor:

$$p_n(t + \Delta t) = p_n(t) - \sum_m w_{mn} \Delta t p_n(t) + \sum_m w_{nm} \Delta t p_m(t)$$

Azt szeretnénk megtudni, mekkora valószínűséggel lesz a rendszerünk az  $n$ . állapotban  $t + \Delta t$  időpillanatban. Ez szerepel az egyenlet bal oldalán.

A jobboldalon a következő tagok állnak:

- 1. tag: Annak valószínűsége, hogy már  $t$  időpillanatban is az  $n$ . állapotban volt a rendszer (ezt ismertnek tekintjük)
- 2. tag: Annak valószínűsége, hogy  $t$  időpillanatban az  $n$ . állapotban volt, és  $\Delta t$  idő múlva ellépett onnan (ezért levonjuk)
- 3. tag: Annak valószínűsége, hogy  $t$  időpillanatban az másik állapotban volt, de  $\Delta t$  idő múlva az  $n$ . állapotba került.

( $w_{mn}$  és  $w_{nm}$  egységnyi időre vonatkozik)

Sorbafejtek  $\Delta t$  körül, így  $p_n(t + \Delta t) = p_n(t) + \frac{\partial p_n}{\partial t} \Delta t$

Ezt felhasználva  $p_n(t)$  kiesik, majd  $\Delta t$ -vel egyszerűsíthetünk. Ami marad::

$\frac{\partial p_n}{\partial t} = - \sum_m w_{mn} p_n(t) + \sum_m w_{nm} p_m(t)$	A <u>Master-egyenlet</u> diszkrét állapotterben
---	---

Ennek kell, hogy legyen stacionárius megoldása, amihez relaxál: ( $p_n^{(e)}$  - egyensúlyi valószínűség)

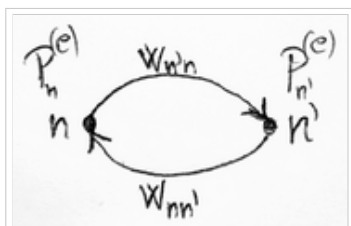
$$p_n^{(e)} = \frac{1}{z} e^{-\beta E_n}, \text{ ahol } E_n \text{ az } n\text{-edik állapot energiája.}$$

Ha ezt helyettesítem be, akkor a bal oldal 0 lesz.

- Tegyük fel, hogy meg tudom úgy adni az átmeneti valószínűségeket, hogy a rendszer beugorjon az egyensúlyi állapotba.
- Hogyan kell megválasztani az átmeneti valószínűségeket?

### Az átmeneti valószínűségek megválasztása

- Egyensúlyban időtükrözési szimmetria van.



A rendszer két állapota közötti átmeneti valószínűségek "kimérése"

Számolom, hogy (irány szerint megkülönböztetve) hányszor megy egyikből a másik állapotba a rendszer.

- Stacionárius állapotban  $\Delta t$  idő alatt az átmenetek száma:

$$\begin{aligned} n\text{-ből } m\text{-be menve: } & w_{mn} p_n^e \\ m\text{-ből } n\text{-be menve: } & w_{nm} p_m^e \end{aligned}$$

- A **részletes egyensúly** elve azt mondja ki, hogy a két számnak meg kell egyeznie, azaz:

$$\boxed{w_{mn} p_n^e = w_{nm} p_m^e} \quad \text{Megkötés az átmeneti valószínűségek hányadosára}$$

Ha az állapotok száma véges és a rendszer minden pontjából minden másik pontjába el tudok jutni, akkor egyetlen stacionárius állapot lesz, az egyensúlyi.

Csak az átmeneti valószínűségek hányadosára van megkötés, azaz:

$$\frac{w_{mn}}{w_{nm}} = \frac{e^{-\beta(E_m)}}{e^{-\beta(E_n)}} = \frac{e^{-\beta(E_m - E_n)}}{1} = \frac{1}{e^{-\beta(E_n - E_m)}}$$

Ha  $E_m - E_n = \Delta E_{nm} > 0$  (azaz az energia nő), az e-adós tag 1-nél kisebb lesz, tehát vehetem azt az átmeneti valószínűségnek. Ha csökken az energia, akkor az energiacsökkenés felé vivő lépést 1 valószínűséggel lépek meg.

Bizonyítás:  $\partial_t p_n(t) = - \sum_m w_{mn} p_n(t) + \sum_m w_{nm} p_m(t) = 0$  (egyensúly esetén). Tehát:

$0 = - \sum_m (w_{mn} p_n^e - w_{nm} p_m^e)$  Páronként kioltják egymást. Ezért hívják részletes egyensúlynak, mivel nem csak az egész összeg nulla, hanem az állapotok között páronként van egyensúly. (Ehhez egy összefüggő gráf kell)

## Entrópia és szabadenergia

[Ide még jön egy szemléletesebb magyarázat az entrópiára \(pl másik tételben is szerepel.\) Cz](#)

Tulajdonképpen valószínűleg ide a Bércesék által írt *Mechanika II.*-ből a 550-552 oldal környéke a legrelevánsabb. 94.27.225.23 2009. június 22., 09:14 (UTC)

### Irreverzibilis folyamatok

Ha egy rendszert például master egyenelttel írunk le, abból is levezethető az entrópia és a szabadenergia. Az entrópia triviálisan felírható az állapotok valószínűségeiből:

$$S = - \sum_i p_i \log_2(p_i)$$

Ebből pedig a szabadenergia:

$$F = \sum_i p_i E_i - T \cdot S$$

Az irreverzibilis szabadenergia mindig nagyobb, mint a reverzibilis folyamatokban. Az entrópiára pedig továbbra is a második főtétel alkalmazható.

Ismétlésül: A termodinamikai entrópia fogalma:

$\delta Q = T \delta S$ , ahol Q a hő (azaz két különböző hőmérsékletű rendszer közötti spontán energiacsere),  $dS$  pedig az entrópiaváltozás.

$$\text{Átrendezve: } \delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

Állapotjelzők:

extenzív (összeadódik):  $n$ , belső energia,  $V$ ,  $S$

intenzív (kiegyenlítődik):  $p$ ,  $T$ ,  $\mu$

A Termodinamika első főtétele:  $dU = \delta Q - \delta W + \mu dN$  (egy komponensű elegyre)

A Termodinamika második főtétele:  $\delta Q = TdS$ ;  $\delta W = pdV$

Fundamentális egyenlet az előző kettőből:  $dU = TdS - pdV + \mu dN$

*Termodinamikai Potenciálok:* Alapvető skalár potenciálok, természetes változóikban állandó rendszer esetén minimumra törekszenek, azaz egyensúlyban minimálisak.  $U$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $G$  négy termodinamikai potenciál:

- A szabad energia definíciója:  $F = U - TS$
- Az entalpia definíciója:  $H = U + pV$
- A szabad entalpia definíciója:  $G = U + pV - TS = H - TS$

A belső energiára vonatkozó fundamentális egyenletből Legendre transzformációval további Fundamentális egyenletek kaphatóak. Pl:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

A **Boltzmann-féle entrópia** definíciója:  $S = k_B \ln \Omega(E)$ , ahol  $\Omega(E)$  a mikroállapotok száma.

Kanonikus tárgyalásmódban az állapotösszeg:  $z = \sum_m e^{-\beta E_m}$

Ezt, az első fundamentális egyenletet és a Boltzmann-entrópi definícióját felhasználva:

$$F = -k_B T \ln z$$

További sűrűn használatos, származtatható összefüggések:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z; \quad c_V = \frac{\partial U}{\partial T}$$

Fundamentális egyenletekből:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} = -\frac{\mu}{T}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = \mu$$

Ezekből felírható a Helmholtz-egyenlet:  $F = U + T \frac{\partial F}{\partial T}$

## Ingadozási jelenségek

### Brown-mozgás, Diffúzió, Brown-mozgás potenciálban

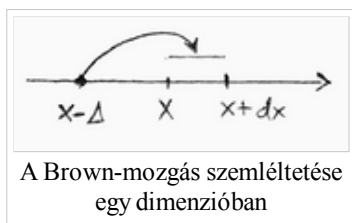
*Alapfeltevések*

1. A részecskék egymástól függetlenül mozognak.

- $\tau \ll$  megfigyelési idő minimuma (ezen túl a mozgás az előzőektől függetlennek tekinthető)
- Az elmozdulásnak van egy valószínűségi eloszlása. A mozgás leírható valószínűségi alapon.

### Jelölések

- $n\Phi(\Delta)d\Delta$ : annak valószínűségét adja meg, hogy  $n$  darab részecske  $\Delta$ -t ugrik  $\tau$  idő alatt.
- $p(x,t)dx$ : annak valószínűsége, hogy  $t$  időpontban alatt  $x$ -ben van a részecske.



**Az Einstein-féle leírás (1905)** Annak valószínűsége, hogy a részecske  $\tau$  idő múlva az  $x$  és  $x+dx$  közötti tartományban foglal helyet:

$$p(x, t + \tau)dx = p(x, t)dx - \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t)dx\Phi(\Delta)d\Delta + \int_{-\infty}^{\infty} p(x - \Delta, t)dx\Phi(\Delta)d\Delta$$

Az egyenlet jobb oldalának első tagja annak valószínűsége, hogy a részecske már  $t$  időpillanatban is az  $x$  és  $x+dx$  közötti tartományban volt. A második tag annak valószínűségét adja meg, hogy  $\tau$  idő múlva éppen arrébbmegy egy bármekkora  $\Delta$  ugrással másik helyre. A harmadik tag annak valószínűségét adja, hogy a részecske valamekkora  $\Delta$  távolságról éppen  $\Delta$ -t ugorva megérkezik  $\tau$  idő múlva.

Az egyenletet  $dx$ -szel végigoszthatjuk hiszen a  $dx$ -ek (és a  $p(x,t)$  is) mindegyik integráljellel elé kiemelhetőek, hiszen nem függenek  $\Delta$ -tól, ekkor:

$$p(x, t + \tau) = p(x, t) - p(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\Delta)d\Delta + \int_{-\infty}^{\infty} p(x - \Delta, t)\Phi(\Delta)d\Delta$$

És mivel  $\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\Delta)d\Delta = 1$  (hiszen  $\Phi(\Delta)d\Delta$  annak valószínűségét adja meg, hogy egy részecske  $\Delta$ -t ugrik  $\tau$  idő alatt, aminek a valószínűsége a teljes térre egy kell, hogy legyen - itt jegyzem meg, hogy  $\Phi(\Delta) = \Phi(-\Delta)$ ), ennek következtében a jobb oldal első két tagja kiejti egymást és az egyenlet a következő alakra egyszerűsödik:

$p(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x - \Delta, t)\Phi(\Delta)d\Delta$	Chapman-Kolmogorov egyenlet
--	-----------------------------

A fenti egyenletet  $\tau$ -ban és  $\Delta$ -ban sorbafejtjük, az alábbiak szerint:

$$p(x, t + \tau) = p(x, t) + \frac{\partial p}{\partial t}\tau + \dots$$

$$p(x - \Delta, t) = p(x, t) - \frac{\partial p}{\partial x}\Delta + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\Delta^2$$

Ekkor a következő egyenletet kapjuk:

$$p(x, t) + \frac{\partial p}{\partial t}\tau = \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t)\Phi(\Delta)d\Delta - \frac{\partial p}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\Phi(\Delta)d\Delta + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^2\Phi(\Delta)d\Delta$$

Ugyanazon okok miatt, mint a Chapman-Kolmogorov egyenlet levezetésénél, az egyenlet bal oldalának első tagja és jobb oldalának első tagja kiejti egymást, így a következő marad:

$$\frac{\partial p}{\partial t} \tau = -\frac{\partial p}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \Phi(\Delta) d\Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^2 \Phi(\Delta) d\Delta$$

A fenti egyenlet jobb oldalán az első tagnál az integrál pont  $\overline{\Delta}$  értékét adja meg, míg a második tag integrálját ennek mintájára elneveztük  $\overline{\Delta^2}$ -nek. Az egyenlet a következőképp módosul:

$$\frac{\partial p}{\partial t} \tau = -\frac{\partial p}{\partial x} \overline{\Delta} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} \overline{\Delta^2}$$

Ám  $\overline{\Delta}$  értéke nulla, mivel a  $\Phi(\Delta)$  függvényt teljesen szimmetrikusnak tételeztük fel. Tehát a bal oldal első tagja is kiesik. Ami marad:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\overline{\Delta^2}}{2\tau} \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2}$$

$\frac{\overline{\Delta^2}}{2\tau}$ -et D-nek (azaz diffúziós együtthatónak) elnevezve megkapjuk a **diffúziós egyenlet** általános alakját, mely:

$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial (x^2)}$	Dinamikai egyenlet a <u>valószínűség időbeni változására</u> (más néven a <u>Fokker-Planck egyenlet</u> ).
---	--

### A Fokker-Planck egyenlet megoldásának keresése

A következőkben a Fokker-Planck egyenlet megoldását kerestük a  $t = 0$ ,  $x = 0$  kezdőfeltételekhez.

Ekkor ha  $p(x,t=0) = \delta(x)$  akkor ebből a megoldás:

$$p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (3D\text{-ben az } 1/\text{gyök-ös rész a } 3/2\text{-en van.})$$

A fentiek alapján  $\langle x^2 \rangle$  értékére az alábbi összefüggés születik, ahol  $\lambda$ -t konstansnak várjuk:

$$\langle x^2 \rangle = \lambda Dt = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = \frac{4Dt}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy$$

az utolsó egyelőségénél változó helyettesítés történt:  $y = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$

Az integrál értéke innen ([http://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_integrals\\_of\\_exponential\\_functions#Definite\\_integrals](http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_integrals_of_exponential_functions#Definite_integrals))  $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$  így:  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$  (azaz  $\lambda = 2$ )

### Sodródás, Brown-mozgás potenciálban:

A részecskék ebben az esetben valamilyen kitüntetett irányba sodródnak:  $\Phi(\Delta) \neq \Phi(-\Delta)$

Az előzőekhez képest annyi a különbség, hogy a következő tag:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Delta \Phi(\Delta) d\Delta = \overline{\Delta} \neq 0$$

Ismét alkalmazva a Kramers-Moyal sorfejtést:

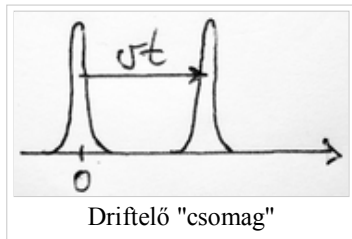
$$p(x, t) + \frac{\partial p}{\partial t} \tau = p(x, t) - \frac{\partial p}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \Phi(\Delta) d\Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^2 \Phi(\Delta) d\Delta$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\overline{\Delta}}{\tau} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

( $\overline{\Delta}$ ,  $\overline{\Delta^2}$  : mikroszkopikus hossz,  $\tau$ : mikroszkopikus idő.)

Ez is a Fokker-Planck egyenlet egy alakja. A fenti egyenlet jobb oldalán az első tag önmagában egy driftet ír le:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -v \frac{\partial p}{\partial x}, \text{ ahol } v = \frac{\overline{\Delta}}{\tau}$$



Például:  $p(x, t) = \tilde{p}(x - vt)$ . A fenti egyenletbe behelyettesítve és elvégezve:  $-v\tilde{p}' = -v\tilde{p}'$

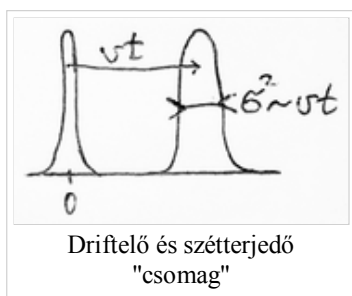
Viszont érdemes megtartani a második tagot, hiszen ha ezt is figyelembe vesszük, akkor azt kapjuk, hogy a "csomag" halad valamerre és közben szétterjed:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -v \frac{\partial p}{\partial x} + D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

Bevezetve az  $y := x - vt - t$  (vagyis "beleülünk" a driftelő rendszerbe), akkor  $\tilde{p}(x - vt, t) = \tilde{p}(y, t) = p(x, t)$ . Ekkor a Fokker-Planck egyenlet a következőképp módosul:

$$-v \frac{\partial \tilde{p}}{\partial y} + \frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} = -v \frac{\partial \tilde{p}}{\partial y} + D \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial y^2} \text{ Vagyis visszakapjuk a drift nélküli összefüggést: } \frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial y^2}$$

$$\text{Tehát: } \tilde{p}(y, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{y^2}{4Dt}} \quad \longrightarrow \quad p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-vt)^2}{4Dt}}$$



## Langevin-egyenlet

Brown-mozgásra az általános Langevin-egyenlet:  $m\ddot{x} = -6\pi\tilde{\eta}\dot{x}a + X - \frac{\partial U}{\partial x}$ , ahol

- $\tilde{\eta}$  - a viszkozitás
- $a$  - a részecske sugara
- $X$  - egy véletlenszerű erő

- $\frac{\partial U}{\partial x}$  - egy külső erő (potenciál)

Ha *túlsillapított* esetet vizsgálunk, akkor  $0 = -6\pi\tilde{\eta}\dot{x}a + X - \frac{\partial U}{\partial x}$

Ekkor bevezetve a zajt -  $\eta = \mu X$  - fogalmát és a  $\mu = \frac{1}{6\pi\tilde{\eta}a}$  jelölést, az egyenlet a következőképp fog kinézni:

$$\dot{x} = -\mu \frac{\partial U}{\partial x} + \eta$$

Bevezetve még a  $v(x) = -\mu \frac{\partial U}{\partial x}$  jelölést:

$$\dot{x} = v(x) + \eta \text{ lesz a végleges forma.}$$

Ebből jól látni, hogy túlsillapított esetben az elmozdulás a  $v(x)$  determinisztikus sebesség és az  $\eta$  zaj összege.

Ha feltételezzük, hogy a zaj Gauss-eloszlású, és meghatározzuk az adott helyen tartózkodás valószínűségét, akkor megkapjuk a "driftet tartalmazó" Fokker-Planck egyenletet (lsd. feljebb)

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -v \frac{\partial p}{\partial x} + D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

Bevezetve a valószínűségi áramot:  $J = vp - D \frac{\partial p}{\partial x}$ , egyensúlyi esetben ( $J=0$ ) megkapjuk a Boltzmann-eloszlást:

$$P_e = C e^{-\beta U} \quad \left(\beta = \frac{1}{k_B T}\right)$$

## Vezetési jelenségek

### Drude modell

Az elektromos vezetés jelenségét úgy tekintjük, hogy az elektronok az elektromos tér hatására gyorsulnak, azonban a vezető helyezettőtt atomtörzseinek ütközve energiát veszítenek. Ez igen hamar makroszkópikus egyensúlyhoz vezet, ha a tér nem változik. Ezek a feltevések az alapjai a Drude-modellnek, amelynek eredménye az elektronokra felírható mozgásegyenlet:

$$m\ddot{x} = eE - m \frac{1}{\tau} v$$

amelynek stacionárius megoldása:

$$m \frac{1}{\tau} v = eE$$

Itt  $\tau$  az ütközések között elteltő jellemző relaxációs idő,  $v$  a drift sebesség. A  $v$ -re rendezett eredményt a töltéssel ( $e$ ) és az elektronsűrűséggel ( $n$ ) beszorozva megkaphatjuk az Ohm-törvényt:

$$j = \frac{ne^2\tau}{m} E$$

azaz az elektromos áramsűrűség egyenesen arányos a térerősséggel, az arányossági tényező a fajlagos ellenállás reciproka, azaz a fajlagos vezetőképesség. A Drude-modell jó leírást ad több effektusra, azonban például az áram



hőhatását túlbecsli. Kevés jó modell van az elektronok ütközésének leírására, ez a terület ma is aktív kutatás tárgya.

## Kereszteffektusok

(\* A levezetés csak a kitekintés kedvéért szerepel)

A kereszteffektusok bevezetéséhez a nemegyensúlyi statisztikus fizika eszköztárához kell fordulnunk. Ebben a tárgyalásban most a vezetési jelenségekre korlátozódva jellemezze a vizsgált rendszerünket az  $f$  betöltési függvény, amely a pozíció, idő, és a hullámvektor függvénye. Írjuk fel a teljes idő differenciált, amely a Liouville-tétel értelmében zérus:

$$0 = \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \dot{\mathbf{k}} - X$$

itt  $X$  az ütközések miatti változást jelöli. A felírt egyenlet lényegében Boltzmann-egyenlet, csak impulzus helyett hullámszámra felírva. A következő feltevéseket tehetjük:

- Egyensúlyban a betöltést a Fermi-Dirac statisztika írja le:

$$f_0(r, k) = \frac{1}{e^{\beta(E(k) - E_F)} + 1}$$

vigyázat,  $\beta$ -ban  $T$  függhet a helytől is.

- A perturbációk időfüggését elhanyagoljuk, azaz  $f$  időderiváltja zérus.
- A rendszerben hullámcsomagokat akarunk leírni. Jó leírást kapunk, ha a sebességre a csoportsebességet vezetjük be:

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$$

- Az impulzusmegváltozással analóg tagra írjuk be a klasszikus elektromágneses erőhatást:

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{\hbar} \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right)$$

- Az ütközési tagra tegyük azt a durva közelítést, hogy az egyensúlytól való eltéréssel egyenesen, és a relaxációs idővel fordítottan arányos:

$$X = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{k})}$$

- Az eloszlásfüggvény helyszerinti gradiense a hőmérséklet függésen keresztül is kifejezhető:

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}$$

A fentiek ismeretében a Boltzmann-egyenlet a következő alakra kerül:

$$\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar} \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{k})}$$

A deriválásokat egy  $\mathbf{D}$  differenciál-operátorba összevonva az egyenlet:

$$\mathbf{D}f = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{k})}$$

Ennek a megoldása felírható soralakban, így különböző rendű korrekciók nyerhetőek:

$$f = f_0 - \tau \mathbf{D} f_0 + (\tau \mathbf{D})^2 f_0 \dots$$

Ezt visszahelyettesítve elsőrendben a következő megoldást kapjuk:

$$f = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau \mathbf{v} \left[ \left( \frac{E - E_F}{T} + \frac{\partial E_F}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} - eE \right]$$

A legszembeűnőbb eredmény, hogy a mágneses tér kiesett, azaz csak a magasabb rendű korrekciók függenek tőle. Ha bevezetjük az elektromos áramsűrűséget, és a hőáramsűrűséget:

$$j_e = \frac{e}{4\pi^3} \int_{B_z} \mathbf{v} f d^3 \mathbf{k}$$

$$j_Q = \frac{1}{4\pi^3} \int_{B_z} (E - E_F) \mathbf{v} f d^3 \mathbf{k}$$

és bevezetve egy egyesített potenciált:  $\mu = E_F + e\Phi$ , megkaphatjuk az áramokra vonatkozó egyenleteket:

$$j_e = L^{11} \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{r}} + L^{12} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}$$

$$j_Q = L^{21} \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{r}} + L^{22} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}$$

Az  $L$  együtthatók másodrendű tenzorok, itt most annyi elég róluk, hogy:

- $L^{12} = L^{21}$ , ez az Onsager-reláció a termodinamikában,
- Mindegyikük tartalmazza az egyensúlyi eloszlás energia szerinti deriváltját, és  $\tau$ -t,
- Az  $L^{11}$  tenzor ezen felül az elektromos töltést,
- $L^{12}, L^{21}$  tartalmazza  $E - E_F$ -et,
- $L^{22}$  pedig  $(E - E_F)^2$ -et.

Ezek segítségével kifejezhetőek a következők:

- Homogén anyagban, homogén hőmérsékleteloszlás esetén visszkapjuk az Ohm-törvényt:

$$j_e = \sigma E, \quad \sigma = -eL^{11}$$

- Homogén anyagban, ha nincs elektromos áram visszkapjuk a hővezetés egyenletét:

$$j_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}, \quad \kappa = \frac{1}{T} (L^{22} - L^{12} (L^{11})^{-1} L^{12})$$

és az elektrokémiai potenciál, valamint a hőmérsékletgradiens kapcsolatát:

$$-\frac{\mu_e}{\mathbf{r}} = S \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}, \quad S = \frac{1}{T} (L^{11})^{-1} L^{12}$$

Ezek kombinálásával lehet értelmezni a további effektusokat (ekkor már elhagyható a fenti megkötések egy része):

- Seebeck-effektus: a hőmérsékletkülönbség elektromos áramot hoz létre.
- Peltier-effektus: két fém határfelületén átfolyó áram hőmérsékletkülönbséget hoz létre a két fémen.
- Thomson-effektus: áram alatt levő vezető, amelyen hőmérsékletkülönbség van, lehűl, vagy felmelegszik.

Ezen effektusok arányossági tényezői között fennáll a következő két Thomson-összefüggés:

$$\Pi = T \cdot S$$

$$\mu = T \frac{dS}{dT}$$

ahol  $T$  a hőmérséklet,  $\Pi$  a Peltier-együttható,  $S$  a Seebeck-együttható és  $\mu$  a Thomson-együttható.

Az eloszlásfüggvény további korrekcióinak figyelembevételével megkaphatjuk a másodrendű effektusokat, akkor már a mágneses hatás is beleszól a folyamatokba. Ezek közül a legjelentősebb a Hall-effektus. Itt elektromos áram, és rá merőleges mágneses tér hatására az előző kettőre merőleges elektromos potenciálkülönbség alakul ki a vezetőben.

### ***Záróvizsga tematika***

#### **Tételek**

A klasszikus mechanika alapjai | A klasszikus mechanika elméleti tárgyalása | A relativitás elmélet alapjai | Egzaktnál megoldható fizika problémák | Folytonos közegek mechanikája | Fenomenologikus termodinamika | Elektro- és magnetosztatika, áramkörök | Elektrodinamika | Hullámegyenlet és hullámoptika | Geometriai optika és alkalmazásai | A kvantumelmélet alapvető kísérletei | A kvantummechanika elméleti háttere | Atom- és molekulaszervezet | A magfizika alapjai | A termodinamika statisztikus alapozása | Kvantumstatisztikák | Kölcsönható rendszerek, mágneses anyagok | Kristályos anyagok fizikája | **Nemegyensúlyi folyamatok leírása** | Az asztrofizika alapjai

A lap eredeti címe: „[http://mafihe.hu/~wiki/wiki/index.php/Nemegyens%C3%BAlyi\\_folyamatok\\_le%C3%ADr%C3%A1sa](http://mafihe.hu/~wiki/wiki/index.php/Nemegyens%C3%BAlyi_folyamatok_le%C3%ADr%C3%A1sa)”

---

- A lap utolsó módosítása: 2009. augusztus 19., 21:23