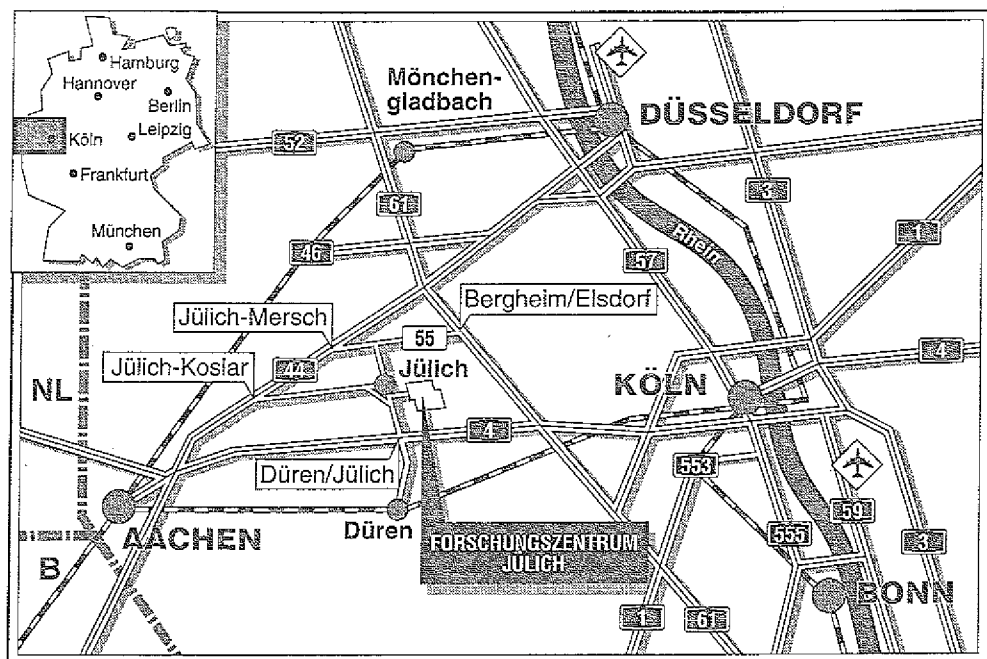


Institut für Festkörperforschung

**Untersuchungen zur Diffusion von
Gittergasen auf ungeordneten Gittern**

Ortwin Pätzold



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2602

ISSN 0366-0885

Institut für Festkörperforschung Jülich-2602

D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

1. The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States. It is argued that the study of the history of the United States is essential for a full understanding of the country and its people. The paper then goes on to discuss the various factors that have shaped the history of the United States, including the role of the government, the economy, and the culture.

2. The second part of the paper discusses the role of the government in the history of the United States. It is argued that the government has played a central role in the development of the country, and that its actions have shaped the course of history. The paper then goes on to discuss the various ways in which the government has influenced the country, including through its policies, its actions, and its institutions.

3. The third part of the paper discusses the role of the economy in the history of the United States. It is argued that the economy has played a central role in the development of the country, and that its actions have shaped the course of history. The paper then goes on to discuss the various ways in which the economy has influenced the country, including through its policies, its actions, and its institutions.

4. The fourth part of the paper discusses the role of the culture in the history of the United States. It is argued that the culture has played a central role in the development of the country, and that its actions have shaped the course of history. The paper then goes on to discuss the various ways in which the culture has influenced the country, including through its policies, its actions, and its institutions.

1. The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States. It is argued that the study of the history of the United States is essential for a full understanding of the country and its people. The paper then goes on to discuss the various factors that have shaped the history of the United States, including the role of the government, the economy, and the culture.

2. The second part of the paper discusses the role of the government in the history of the United States. It is argued that the government has played a central role in the development of the country, and that its actions have shaped the course of history. The paper then goes on to discuss the various ways in which the government has influenced the country, including through its policies, its actions, and its institutions.

3. The third part of the paper discusses the role of the economy in the history of the United States. It is argued that the economy has played a central role in the development of the country, and that its actions have shaped the course of history. The paper then goes on to discuss the various ways in which the economy has influenced the country, including through its policies, its actions, and its institutions.

4. The fourth part of the paper discusses the role of the culture in the history of the United States. It is argued that the culture has played a central role in the development of the country, and that its actions have shaped the course of history. The paper then goes on to discuss the various ways in which the culture has influenced the country, including through its policies, its actions, and its institutions.

Untersuchungen zur Diffusion von Gittergasen auf ungeordneten Gittern

Ortwin Pätzold

Summary

This work presents a very detailed investigation of the diffusion behavior of lattice gases on disordered lattices, where double occupancy of sites is excluded. The main emphasis is on numerical simulations of diffusion in systems which are difficult to treat analytically. The presence of disorder necessitates an ensemble average over different realizations of the disorder, in addition to the thermal average. Thus, much additional computer time is required to achieve satisfactory statistics. To deal with this problem, an vectorizable algorithm has been developed that is faster than the standard methods by an order of magnitude.

This algorithm is applied to the study of collective and tracer diffusion in a two state model. A good agreement between the analytical calculations of the collective diffusion behaviour and the numerical results is obtained. Another application of the algorithm is the examination of the critical behavior of the diffusivity of the lattice gases on percolation lattices at the percolation threshold p_c . Data on the critical behavior of the mean-square displacement of tagged particles are given at various concentrations of the lattice gas, and an interesting plateau behavior of the critical exponent is found, when it is considered as a function of the inverse root-mean-square displacement. A thorough analysis of our data by Sahimi and Arbabi (J. Stat. Phys. 62 (1991) 453) proved an universal behaviour at p_c .

It is pointed out that two-point correlation functions are very important for non-equilibrium states of lattice gases. A simple factorization ansatz is not valid. This is shown by analytical calculations on a linear chain with constant density gradients and corroborated by numerical simulations.

An effective medium theory for the collective diffusion of lattice gases on lattices with disordered site-energy is outlined and two different approximations for a solution are introduced. The main problem is the unknown behavior of the two-point correlation functions, which has not yet been derived analytically.

The main portion of the simulational work covers the collective and tracer diffusion on large lattices with randomly distributed traps, and insights in the influence of disorder on the transport behavior are obtained. For the first time a wide range of particle concentrations as well as trap concentrations and trap depths have been investigated systematically. In higher dimensions two different regimes of the behaviour of the diffusion coefficient have been detected. The simulations show that, for concentrations above the percolation threshold of free sites, the traps are saturated at first with increasing particle concentrations followed by a regime of free diffusion of the additional particles through the lattice. For trap concentrations such that the concentration of free sites is below p_c no dependence on the diffusion coefficient from the particle concentration is visible. Therefore, the diffusion is controlled by the dynamics of trapping and releasing on the traps, in the same manner as for single particles. Similar results could be seen for the tracer diffusion.

On linear chains, the behaviour of the diffusion coefficient is comparable with the case of absence of percolation at all trap concentrations. This is also observed in the case of tracer diffusion on chains.

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	6
2	Das Gittergas-Diffusions-Modell	9
2.1	Grundlagen	9
2.2	Kollektive und Selbstdiffusion in Gittergasen	11
2.2.1	Kollektive Diffusion	11
2.2.2	Diffusion individueller, markierter Teilchen	13
2.3	Modelle der Unordnung auf Gittern	14
2.4	Phänomenologische Überlegungen	16
2.4.1	Verteilung der Teilchen auf einem ungeordneten Gitter	16
2.4.2	Diffusionskoeffizienten	19
3	Die Simulationenmethoden	23
3.1	Algorithmen und Implementationstechniken	23
3.1.1	Der Standard-Algorithmus	23
3.1.2	Der vektorisierbare Algorithmus	24
3.1.3	Weitere Implementationstechniken	27
3.1.4	Einschränkung in der Anwendung	31
3.1.5	Zur Parallelisierung des Gittergas-Modells	32
3.1.6	Die Anwendung der Algorithmen auf ungeordnete Gitter	32
3.2	Methoden zur Simulation der Diffusion	33
3.2.1	Die Simulation der Tracer-Diffusion	33
3.2.2	Die Simulation der kollektiven Diffusion	34
3.2.2.1	Die Schwerpunktmethode	34
3.2.2.2	Die Dichtegradienten-Methode	36

4	Diffusion im Zwei-Zustands-Modell	37
4.1	Allgemeines	37
4.2	Kollektive Diffusion	37
4.3	Simulation der kollektiven Diffusion	42
4.4	Simulation der Tracer-Diffusion	44
5	Gittergas-Diffusion auf Perkulationsgittern	45
5.1	Zur Bestimmung des kritischen Exponenten k	45
5.2	Das Plateauverhalten des Gittergases	48
5.3	Tracerdiffusion auf Perkulationsgittern	50
6	Stationäre Zustände auf Ketten	52
6.1	Korrelationen im Nicht-Gleichgewichtszustand	52
6.2	Kurze Kette mit einer Haftstelle	59
6.3	Lange Kette mit einer Haftstelle	62
7	Zweipunktkorrelationsfunktion	65
7.1	Allgemeines	65
7.2	Untersuchung zur Separierbarkeit	67
8	Ein Effektiver Medium Ansatz für Gittergase	69
8.1	Grundlagen der Effektiven Medium Theorie	69
8.2	RBM mit 2 Barrieren	72
8.3	Effektive Medium Theorie Ansatz für Gittergase	74
8.3.1	Allgemeines	74
8.3.2	Dichtefluktuationsansatz	75
8.3.3	Vielteilchenansatz	78
9	Simulation auf ungeordneten Gittern	88
9.1	Lineare Ketten	88
9.2	Zweidimensionale Gitter	93
9.3	Dreidimensionale Gitter	101
9.4	Anwendung des Zwei-Zustandsmodells	105
9.5	Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten	109
9.6	Vergleich mit anderen Vorhersagen	112

INHALTSVERZEICHNIS	3
10 Zusammenfassung	114
A Computerprogramm zur Diffusion	116
B Weitere Abbildungen	129

Abbildungsverzeichnis

2.1	Wasserstoff in Metallen und Gittergas-Modell	10
2.2	Darstellung möglicher Formen der Unordnung	15
2.3	Verhalten von freien und eingefangenen Teilchenkonzentrationen	20
3.1	Zerlegung des Gitters für die Gittergas-Diffusion	25
3.2	Logarithmische Korrektur der mittleren quadratischen Verschiebung für markierte Teilchen auf dem Quadratgitter	27
3.3	Leistungsvergleich von Standard- und Vektor-Algorithmus auf IBM- und Cray-Computern	30
4.1	Das eindimensionale Zwei-Zustandsmodell	38
4.2	Tracer-Diffusion im Zwei-Zustandsmodell	43
4.3	Korrelationsfaktor im Zwei-Zustandsmodell	44
5.1	Exponent k gegen $1/R$ auf 3d Perkulationsgittern.	47
5.2	Das Plateauverhalten des Gittergases auf Perkulationsgittern.	49
5.3	Korrelationsfaktor auf zwei- und dreidimensionalen Perkulationsgittern. . .	51
6.1	Korrelationen auf Ketten im Nichtgleichgewicht	58
6.2	Besetzungswahrscheinlichkeit von langen Ketten mit einer Haftstelle	63
7.1	Zweipunktkorrelationsfunktion als zweidimensionale Größe	66
8.1	RBM mit asymmetrischen Sprungraten	72
8.2	Verteilung der Sprungraten für den Vielteilchenansatz	79
8.3	EMT für lineare Ketten mit konstanter Trapkonzentration	86
8.4	EMT für lineare Ketten bei konstanter Teilchenkonzentration	87
9.1	Kollektive Diffusion auf einer linearen Kette mit konstanter Haftstellen- konzentration	90

9.2	Kollektive Diffusion auf einer linearen Kette mit konstanter Teilchenkonzentration	91
9.3	Tracerdiffusion auf einer linearen Kette	93
9.4	Kollektive Diffusion in zwei Dimensionen	95
9.5	Tracerdiffusion auf ungeordneten Quadratgittern	98
9.6	Korrelationsfaktor auf ungeordneten Quadratgittern	99
9.7	Kollektive Diffusion auf ungeordneten kubischen Gittern	102
9.8	Tracerdiffusion auf ungeordneten kubischen Gittern	103
9.9	Korrelationsfaktor auf ungeordneten kubischen Gittern	104
9.10	Einfang- und Ausstoßraten aus Unordnungssimulationen in zwei Dimensionen	106
9.11	Einfang- und Ausstoßraten aus Unordnungssimulationen in drei Dimensionen	107
9.12	Arrhenius-Diagramme für zweidimensionale Gitter	110
9.13	Arrhenius-Diagramme für dreidimensionale Gitter	111
B.1	Das vollständige Plateauverhalten des Gittergases auf dreidimensionalen Perkolationsgittern.	129
B.2	Zwischengitter beim bcc-Kristall	130
B.3	Verhalten von freien und getrapten Teilchenkonzentrationen bei $c_t = 0.2$. .	131
B.4	Verhalten von freien und getrapten Teilchenkonzentrationen bei $c_t = 0.5$. .	132

Kapitel 1

Einführung

Seit geraumer Zeit besteht ein reges Interesse an den Eigenschaften ungeordneter Substanzen. Ihre Verwendung als neue Werkstoffe eröffnet in allen Bereichen der Industrie neue Perspektiven. Ein Verständnis dieser Materialien ist dabei ein wichtiger Schritt zu ihrer Anwendung. Ihre mechanischen, elektrischen, magnetischen und sonstigen Eigenschaften unterscheiden sich teilweise stark von denen herkömmlicher Metalle und anderer Werkstoffe. So ist z. B. bei amorphen Legierungen beobachtet worden, daß ihre Dehnbarkeit über einen großen Bereich einem linearen Kraftgesetz folgt, bis die Legierung bei Überschreiten einer oberen Grenze schlagartig bricht. Herkömmliche kristalline Metalle zeigen zwar auch dieses Kraftgesetz, doch gibt es noch einen Zwischenbereich, in dem die Dehnung des Materials nicht mehr linear von der Kraft abhängt, das Material „fließt“.

Es lassen sich noch mehr solcher Unterschiede darstellen. Eine spezielle Fragestellung betrifft die dynamischen Transporteigenschaften dieser Systeme. So ist die Diffusion von einem Teilchen in ungeordneten Systemen im Laufe der letzten zehn Jahre intensiv untersucht und inzwischen relativ gut verstanden worden. Ein Musterbeispiel für ungeordnete Systeme ist das Phänomen der Perkolation [115]. Bei wachsender Unordnung ändert sich das Diffusionsverhalten eines Teilchens von einer reduzierten Diffusion über eine anormale Diffusion zu einer lokalen Bewegung ohne makroskopische Diffusion. Andere Aspekte der Unordnung sind abgesenkte Platzenergien oder erhöhte Potentialschwellen [9, 46].

Nun wird aber häufig der Transport durch viele Teilchen getragen, die sich gegenseitig beeinflussen, so z. B. bei der Bewegung von Elektronen in Halbleitern. Eine Beschreibung dieses Transports ist mit dem in der Theorie der Leitfähigkeit von Metallen verwendeten Bändermodell möglich. Da dieses Bändermodell jedoch auf einer geordneten Struktur des Materials aufbaut, ist es für ungeordnete Systeme nur schlecht zu verwenden.

In dieser Arbeit wird zur Beschreibung des Transports vieler Teilchen ein rein klassisches System betrachtet, das als Gittergas-Modell bezeichnet wird. Eine experimentelle Realisierung findet dieses Modell z. B. bei der Diffusion von Wasserstoff in Metallen [4, 5]. Der Transport in Gittergasen durch geordnete Systeme ist ebenfalls relativ gut verstanden, solange es sich nicht um Nichtgleichgewichtsphänomene handelt.

• **1997** – **1998** – **1999** – **2000** – **2001** – **2002** – **2003** – **2004** – **2005** – **2006** – **2007** – **2008** – **2009** – **2010** – **2011** – **2012** – **2013** – **2014** – **2015** – **2016** – **2017** – **2018** – **2019** – **2020** – **2021** – **2022** – **2023** – **2024** – **2025** – **2026** – **2027** – **2028** – **2029** – **2030** – **2031** – **2032** – **2033** – **2034** – **2035** – **2036** – **2037** – **2038** – **2039** – **2040** – **2041** – **2042** – **2043** – **2044** – **2045** – **2046** – **2047** – **2048** – **2049** – **2050** – **2051** – **2052** – **2053** – **2054** – **2055** – **2056** – **2057** – **2058** – **2059** – **2060** – **2061** – **2062** – **2063** – **2064** – **2065** – **2066** – **2067** – **2068** – **2069** – **2070** – **2071** – **2072** – **2073** – **2074** – **2075** – **2076** – **2077** – **2078** – **2079** – **2080** – **2081** – **2082** – **2083** – **2084** – **2085** – **2086** – **2087** – **2088** – **2089** – **2090** – **2091** – **2092** – **2093** – **2094** – **2095** – **2096** – **2097** – **2098** – **2099** – **2100** – **2101** – **2102** – **2103** – **2104** – **2105** – **2106** – **2107** – **2108** – **2109** – **2110** – **2111** – **2112** – **2113** – **2114** – **2115** – **2116** – **2117** – **2118** – **2119** – **2120** – **2121** – **2122** – **2123** – **2124** – **2125** – **2126** – **2127** – **2128** – **2129** – **2130** – **2131** – **2132** – **2133** – **2134** – **2135** – **2136** – **2137** – **2138** – **2139** – **2140** – **2141** – **2142** – **2143** – **2144** – **2145** – **2146** – **2147** – **2148** – **2149** – **2150** – **2151** – **2152** – **2153** – **2154** – **2155** – **2156** – **2157** – **2158** – **2159** – **2160** – **2161** – **2162** – **2163** – **2164** – **2165** – **2166** – **2167** – **2168** – **2169** – **2170** – **2171** – **2172** – **2173** – **2174** – **2175** – **2176** – **2177** – **2178** – **2179** – **2180** – **2181** – **2182** – **2183** – **2184** – **2185** – **2186** – **2187** – **2188** – **2189** – **2190** – **2191** – **2192** – **2193** – **2194** – **2195** – **2196** – **2197** – **2198** – **2199** – **2200** – **2201** – **2202** – **2203** – **2204** – **2205** – **2206** – **2207** – **2208** – **2209** – **2210** – **2211** – **2212** – **2213** – **2214** – **2215** – **2216** – **2217** – **2218** – **2219** – **2220** – **2221** – **2222** – **2223** – **2224** – **2225** – **2226** – **2227** – **2228** – **2229** – **2230** – **2231** – **2232** – **2233** – **2234** – **2235** – **2236** – **2237** – **2238** – **2239** – **2240** – **2241** – **2242** – **2243** – **2244** – **2245** – **2246** – **2247** – **2248** – **2249** – **2250** – **2251** – **2252** – **2253** – **2254** – **2255** – **2256** – **2257** – **2258** – **2259** – **2260** – **2261** – **2262** – **2263** – **2264** – **2265** – **2266** – **2267** – **2268** – **2269** – **2270** – **2271** – **2272** – **2273** – **2274** – **2275** – **2276** – **2277** – **2278** – **2279** – **2280** – **2281** – **2282** – **2283** – **2284** – **2285** – **2286** – **2287** – **2288** – **2289** – **2290** – **2291** – **2292** – **2293** – **2294** – **2295** – **2296** – **2297** – **2298** – **2299** – **2300** – **2301** – **2302** – **2303** – **2304** – **2305** – **2306** – **2307** – **2308** – **2309** – **2310** – **2311** – **2312** – **2313** – **2314** – **2315** – **2316** – **2317** – **2318** – **2319** – **2320** – **2321** – **2322** – **2323** – **2324** – **2325** – **2326** – **2327** – **2328** – **2329** – **2330** – **2331** – **2332** – **2333** – **2334** – **2335** – **2336** – **2337** – **2338** – **2339** – **2340** – **2341** – **2342** – **2343** – **2344** – **2345** – **2346** – **2347** – **2348** – **2349** – **2350** – **2351** – **2352** – **2353** – **2354** – **2355** – **2356** – **2357** – **2358** – **2359** – **2360** – **2361** – **2362** – **2363** – **2364** – **2365** – **2366** – **2367** – **2368** – <

Die beim Gittergas wichtigen Begriffe kollektive bzw. Tracer-Diffusion beschreiben dabei zwei verschiedene Transportprozesse [83, 57, 27]. Eine nähere Erläuterung dieser Prozesse findet sich in einem späteren Kapitel dieser Arbeit.

Diese Arbeit befaßt sich nun mit der Diffusion von Gittergasen auf ungeordneten Gittern. Wie oben gesagt, hat die Unordnung einen großen Einfluß auf den Transport von einzelnen Teilchen. Hier wird also dieser Aspekt mit dem Aspekt von vielen sich gegenseitig beeinflussenden Teilchen kombiniert betrachtet. Dies ist z. B. interessant für die Diffusion von Wasserstoff in ungeordneten Legierungen [19, 20, 33, 34, 48, 49, 107] und in Metgläsern [59, 60, 61, 102]. Hier ist die Diffusion von den verschiedenen Autoren teils experimentell, teils phänomenologisch untersucht worden. Dabei sind aber viele grundsätzliche Fragen offen geblieben, vor allem ist nicht einmal das Verhalten der Diffusionskoeffizienten in einem weiten Bereich der Parameter Konzentration und Unordnung bekannt.

Wie sich herausstellt, ist eine analytische Behandlung der Diffusion vieler Teilchen, die sich gegenseitig beeinflussen, auf einem ungeordneten Gitter extrem schwierig. Dies liegt an Korrelationen, die durch das Verbot von Doppelbesetzungen erzwungen werden. Bei Unordnung durch Perkolation oder durch zufällig verteilten Potentialschwellen sind diese Korrelationen eliminierbar, nicht jedoch für Modelle mit zufällig verteilten Platzenergien. In solchen Modellen sind sie sogar extrem wichtig.

Eine analytische Theorie für die Korrelationen auf einer geordneten Kette mit zwei verschiedenen, alternierenden Platzenergien hat Richards [101] aufgestellt. In letzter Zeit haben Pitis und Gartner [37, 95, 96, 97, 98] Schranken für die Diffusionskoeffizienten in Gittergasen für verschiedene Wechselwirkungen angegeben.

In dieser Arbeit wird neben expliziten Untersuchungen von endlich langen Ketten auch eine Entwicklung einer Effektiven Medium Theorie für die Gittergas-Diffusion auf ungeordneten Gittern versucht. Der Schwerpunkt liegt jedoch bei Simulationen zur Diffusion auf ungeordneten Gittern. Da Unordnung vorliegt, benötigt man neben dem Ensemblemittel noch ein Mittel über verschiedene Realisierungen der Unordnung, damit man kleine statistische Fehler in der Simulation erreicht. Dies erfordert jedoch ganz andere Größenordnungen an Rechenzeit. Daher war die erste Aufgabe in dieser Dissertation, einen besseren Algorithmus als die bisher benutzten [55, 83] zu entwickeln.

Die Arbeit gliedert sich im einzelnen wie folgt.

In Kapitel 2 werden das Gittergas-Modell und wichtige Begriffe wie kollektive und Tracer-Diffusion eingeführt. Ferner werden die verschiedenen Arten von Unordnung erläutert und phänomenologische Überlegungen zum Verhalten der Teilchen auf dem ungeordneten Gitter angestellt.

Wie weiter oben erläutert wurde, benötigen Simulationen von ungeordneten Systemen deutlich mehr Rechenzeit als solche für geordnete Systeme. Der daher neu entwickelte vektorisierbare Algorithmus wird in Kapitel 3 beschrieben. Die Verifikation der Korrektheit des Algorithmus geschieht an Hand eines empfindlichen Tests; ein Leistungsvergleich mit einem Standardalgorithmus und die Verallgemeinerung auf ungeordnete Gitter schließen sich an. Ein Listing des Algorithmus ist in Anhang A zu finden. Das Kapitel wird mit

einer Beschreibung der Methoden, die zur Simulation von Diffusion verwendet werden können, beendet.

Als erstes Beispiel von Unordnungseffekten wird in Kapitel 4 das Zwei-Zustandsmodell behandelt, bei dem auf einem geordneten Gitter die Teilchen an jedem Platz zwei verschiedene Zustände annehmen können. Die Simulationen zur kollektiven Diffusion stimmen mit den analytischen Rechnungen, die ich durchgeführt habe, überein. Ferner wurden numerische Untersuchungen zum Verhalten der Tracer-Diffusion durchgeführt.

Der neuentwickelte Algorithmus erlaubte, genaue Daten zum Verhalten des kritischen Exponenten bei der Diffusion auf dreidimensionalen Perkulationsgittern an der Perkulationsschwelle zu berechnen. Diese Ergebnisse finden sich in Kapitel 5. Das Kapitel ist ein Beitrag zur Frage eines universellen Verhaltens der Diffusion von Teilchen auf Perkulationsgittern.

Das Kapitel 6 beschäftigt sich mit analytischen und numerischen Rechnungen von Gittergasen, die sich auf einer Kette ohne und mit Haftstelle in einem stationären Zustand befinden, der aber kein Gleichgewichtszustand ist. Dabei wurde insbesondere das Verhalten von Zweipunktkorrelationsfunktionen betrachtet.

Anmerkungen zur Zweipunktkorrelationsfunktion, die für die analytische Beschreibung von Unordnung wichtig sind, werden in Kapitel 7 gemacht.

Nach einer Einführung in die Effektive Medium Theorie wird versucht, diese auf Gittergase zu verallgemeinern. Dazu wird einmal ein Verfahren entwickelt, bei dem der Zerfall von Dichtefluktuationen betrachtet wird. In einem anderen Ansatz wird versucht, den Einfluß der Korrelationen zu berücksichtigen.

Die Simulationen zur Diffusion auf Gittern mit zwei verschiedenen Platzenergien werden in Kapitel 9 dargestellt. Es werden dabei verschiedene Konzentrationen der abgesenkten Platzenergien in ein-, zwei- und dreidimensionalen Gittern betrachtet. Neben dem Vergleich der Diffusionskoeffizienten mit denen von geordneten Gittern wird versucht, die Daten der kollektiven Diffusion auf ein Zwei-Zustandsmodell anzuwenden. Zum Schluß werden die Simulationsergebnisse mit anderen Vorhersagen verglichen.

Kapitel 2

Das Gittergas-Diffusions-Modell

2.1 Grundlagen

In dieser Dissertation beschäftige ich mich mit einem idealisierten Modell der theoretischen Physik zu Diffusionsprozessen. Dieses Modell ist allgemein unter der Bezeichnung Gittergas-Modell bekannt. Eine tatsächliche Realisierung des Modells findet man zum Beispiel bei der Diffusion von Wasserstoff in Metallen. Die Eigenschaften solcher Diffusionsprozesse sollen nun kurz beschrieben werden, um die Motivation zur Untersuchung des Gittergas-Modells verständlich zu machen. Als ausführlichen Review zu diesem Thema seien die Bücher von Alefeld und Völkl [4, 5] genannt. Eine andere Realisierung des Gittergas-Modells findet man bei nicht-stöchiometrischen Oxiden [76] und bei der Interdiffusion in binären Legierungen [58, 87].

Man geht bei der Diffusion von Wasserstoff in Metallen von dem Zustand eines idealen Kristallgitter des Metalls aus. Diese Annahme beruht auf der Beobachtung, daß Platzwechsel der Atome nur bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt häufig sind. Von solchen Temperaturen wird aber auch der Diffusionsprozeß stark beeinflusst, wie gleich noch erläutert werden wird.

Bei niedrigeren Temperaturen dagegen bleibt das Kristallgitter intakt, Platzwechsel sind sehr selten. Die Metallatome bewegen sich aber mit hochfrequenten Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage. Da diese Bewegung lokalisiert ist, braucht sie in einem Diffusionsmodell nicht mehr berücksichtigt werden.

In dem von den Metallatomen aufgespannten Kristallgitter ist ein regelmäßiges Zwischengitter eingebettet. Dieses Zwischengitter ist in der Realität ein sehr kompliziertes Gitter, dessen Plätze tetraedrische oder oktaedrische Strukturen aufweisen. Ein Beispiel für das Zwischengitter in einem kubisch-raumzentrierten Gitter ist in Abbildung B.2 im Anhang zu finden. Ein idealisiertes Bild in zwei Dimensionen ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Wichtig für die Diffusion ist die Tatsache, daß die Zwischengitterplätze gerade groß genug sind, um ein einziges Wasserstoffatom aufzunehmen. Eine Doppelbesetzung ist nicht möglich. Es können noch weitere Wechselwirkungen existieren, z. B. ein Verbot der

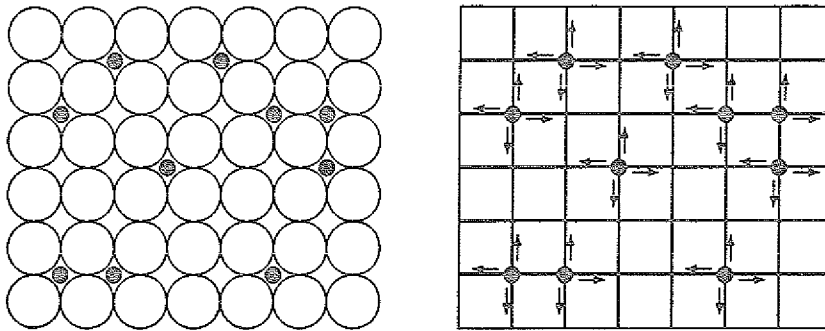


Abbildung 2.1: Dieses Bild zeigt die Vereinfachung von Wasserstoff-Diffusion (links) auf das Gittergas-Modell (rechts). Es bleibt lediglich das Zwischengitter übrig. Die Pfeile zeigen die erlaubten Sprünge der Atome an.

Besetzung von direkten Nachbarplätzen auf Tetraederplatzgittern. Interessant sind auch Wechselwirkungen, die über das Kristallgitter, also über Phononen, vermittelt werden. Näheres dazu kann man in der Arbeit von Wagner [122] finden. Ich werde mich in dieser Arbeit jedoch nur mit dem Fall des Verbots einer Doppelsetzung beschäftigen.

Die Wasserstoff-Atome können in jede kristallographische Richtung springen, solange der Nachbarplatz unbesetzt ist. Wichtig ist dabei, daß nur Sprünge auf Plätze der unmittelbaren Nachbarschaft erlaubt sind. Alle möglichen Sprünge der Teilchen in Abbildung 2.1 rechts sind durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Es stellt sich nun die Frage, wovon die Häufigkeit der Teilchensprünge beeinflusst wird. Zum einen haben die Eigenschaften des Materials einen Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Die Metallatome in einem Kristall befinden sich ja auf Gleichgewichtspositionen, die durch die Stärke der Bindungen zwischen ihnen gebildet werden. Diese Bindungen stellen nun für die Zwischengitteratome Potentialbarrieren dar. Demnach wird die Sprungrate von der Höhe dieser Barrieren abhängen. Zum anderen gilt, daß die Teilchen um so häufiger springen, je höher die Temperatur ist. Diese thermische Aktivierung wird durch die Phononen vermittelt. Die Konkurrenz zwischen der Höhe der Potentialschwelle und der thermischen Aktivierung wird durch ein Arrheniusgesetz beschrieben. Daher wird die Sprungrate Γ gegeben sein durch

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

wobei Γ_0 als ein Maß für die Häufigkeit von Versuchen des Teilchens, den Platz zu verlassen, interpretiert wird. Γ_0 wird daher „Versuchsfrequenz“ genannt.

Interessant ist, daß man die Diffusion in Gittern und den Einteilchensprung in zwei getrennte Prozesse zerlegen kann. Dies ist möglich, da beide Prozesse auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen. So ist die Diffusion im wesentlichen durch die Zeit zwischen zwei Sprüngen bestimmt, während die benötigte Zeit für einen einzelnen Sprung verglichen dazu sehr kurz ist.

Diese getrennte Betrachtung beider Prozesse ist bei hohen Temperaturen nicht mehr möglich. Dort nämlich wird die Sprungrate so groß, also die Zeit zwischen zwei Sprüngen so kurz, daß diese Zeit vergleichbar ist mit der Zeitdauer eines Sprunges. Dieser Effekt wird in dieser Arbeit vernachlässigt.

Ebenfalls nicht berücksichtigt werden mögliche Quantenfluktuationen bei sehr tiefen Temperaturen, die die Sprungrate z. B. durch den Tunneleffekt beeinflussen. Über die möglichen Effekte in den verschiedenen Temperaturbereichen wird in dem Übersichtsartikel von Fukai und Sugimoto [36] berichtet. Obwohl sich hinter der Versuchsfrequenz bzw. hinter der Sprungrate zu einer Temperatur eine interessante Physik verbirgt, wird Γ hier als gegeben betrachtet.

Da nun die Metallatome selbst keine Rolle mehr für die Physik der Diffusion spielen, außer daß Potentialbarrieren, die wieder zeitlich konstant sind, übersprungen werden, kann man sie in der Modellierung fortlassen. Es bleibt dann nur noch das Zwischengitter mit den Zwischengitteratomen übrig, so wie es in Abbildung 2.1 rechts idealisiert dargestellt ist.

Diese Abstraktion oder Idealisierung des Systems von Wasserstoff in Metallen wird durch das Gittergas-Modell beschrieben. Insbesondere wird hier die einfachste Version betrachtet, bei der als einzige Wechselwirkung das Verbot von Doppelbesetzungen vorhanden ist. Die Sprungrate läßt sich dann wie folgt normieren:

$$z\Gamma = 1. \quad (2.2)$$

Die Größe z ist hier die Koordinationszahl, also die Zahl der nächsten Nachbarplätze. Mit dieser Normierung läßt sich leichter rechnen, und alle Ergebnisse können bei Bedarf leicht auf experimentell relevante Daten zurückgerechnet werden.

2.2 Kollektive und Selbstdiffusion in Gittergasen

2.2.1 Kollektive Diffusion

Der Diffusionsprozeß der Teilchen auf dem Gitter wird durch einen Hüpfprozeß beschrieben, dessen Grundlagen in Abschnitt 2.1 erläutert wurden. Ein Teilchen kann mit einer bestimmten Rate auf einen Nachbarplatz springen, wenn dieser unbesetzt ist. Ein solcher Prozeß läßt sich mit Hilfe eines Poisson-Prozesses darstellen und unterscheidet sich daher von Prozessen, die durch zellulare Automaten beschrieben werden können. Man interessiert sich nun für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Platz l zur Zeit t besetzt ist, und bezeichnet sie als Besetzungswahrscheinlichkeit $P(l, t)$. Dies bedeutet, daß man sich bei der kollektiven Diffusion nicht für individuell markierte Teilchen und ihre Bewegung interessiert, sondern für das Verhalten von Wahrscheinlichkeiten. Dies ist in der folgenden Gleichung ganz allgemein geschrieben:

$$\frac{d}{dt}P(l, t) = \sum_{\langle l' \rangle} [\Gamma_{l' \rightarrow l} P(l', \bar{l}, t) - \Gamma_{l \rightarrow l'} P(\bar{l}, l, t)]. \quad (2.3)$$

In dieser Gleichung ist schon die Möglichkeit von Unordnung berücksichtigt worden, indem die Sprungraten ortsabhängig gewählt wurden. Darauf wird aber später genauer eingegangen. Die Größe $P(l', \bar{l}, t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß zur Zeit t der Platz l' besetzt und l unbesetzt ist, letzteres ist durch den Strich über dem Platzsymbol gekennzeichnet. Dies ist eine sogenannte Verbundwahrscheinlichkeit [126], die im folgenden als Zweipunktkorrelationsfunktion bezeichnet wird. Diese Gleichung ist der Ausgangspunkt für alle Modelle, die im Rahmen der Gittergas-Idee analysiert werden.

Für ein vollkommen geordnetes Gitter sind alle $\Gamma_{l \rightarrow l'}$ gleich, daher reduziert sich Gleichung (2.3) zu:

$$\frac{d}{dt}P(l, t) = \Gamma \sum_{\langle l' \rangle} [P(l', \bar{l}, t) - P(\bar{l}, l, t)]. \quad (2.4)$$

Schon Kawasaki hat festgestellt, daß sich eine solche Gleichung auf ein Einteilchenproblem reduzieren läßt [52, 53, 54]. Dies wird in der nach ihm benannten Dynamik für Spinsysteme deutlich, wenn sowohl verschiedene als auch gleiche Spins ausgetauscht werden.

Kutner [67] hat nun ein sehr durchsichtiges Verfahren angegeben, wie man obige Gleichung vereinfachen kann, ohne irgendwelche Annahmen über die Zweipunktkorrelationen zu machen. Er ging davon aus, daß die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Punktes l gegeben ist durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten, daß einmal l und irgendein Nachbarplatz l' besetzt sind und zum anderen, daß zwar l , jedoch nicht derselbe Nachbarplatz l' besetzt ist:

$$P(l, t) = P(l, l', t) + P(l, \bar{l}', t). \quad (2.5)$$

Damit reduziert sich Gleichung (2.4) zu

$$\frac{d}{dt}P(l, t) = \Gamma \sum_{\langle l' \rangle} [P(l', t) - P(l, t)]. \quad (2.6)$$

Dies ist aber gerade die Mastergleichung für die Einteilchen-Diffusion, die für geordnete Gitter leicht durch Fourier- und Laplace-Transformation zu lösen ist. Der Diffusionskoeffizient zu dieser Einteilchen-Diffusion ist dann entweder aus der Betrachtung der mittleren quadratischen Verschiebung oder durch Anwendung des zweiten Fick'schen Gesetzes (vgl. Gleichung (3.9)) leicht zu berechnen. Insbesondere ist der kollektive Diffusionskoeffizient gerade durch das zweite Fick'sche Gesetz physikalisch definiert:

$$D_{s.p.} = D_{coll} = \Gamma a^2. \quad (2.7)$$

Es ist interessant zu sehen, daß Einteilchen-Diffusion und die sogenannte kollektive Diffusion aller Teilchen auf einem geordneten Gitter denselben Diffusionskoeffizienten besitzen.

Das Kutner-Argument (2.5) gilt natürlich für jede beliebige Verteilung von Sprungraten, nur reduziert sich die Mastergleichung dann und nur dann zu einer Einteilchen-Gleichung, wenn die Symmetrie $\Gamma_{1 \rightarrow 1'} = \Gamma_{1' \rightarrow 1}$ für alle Gitterplätze gilt.

2.2.2 Diffusion individueller, markierter Teilchen

Ein weiterer interessanter Aspekt in der Dynamik von Gittergasen ist das Diffusionsverhalten von markierten Teilchen, auch Tracer-Teilchen genannt, in einem homogenen Hintergrund. Dieses Verhalten wird oft auch als Selbstdiffusion bezeichnet, wenn die Tracer-Teilchen von derselben Art wie die Hintergrund-Teilchen sind.

Dabei muß man berücksichtigen, daß diese Bewegung nun, im Gegensatz zur kollektiven Diffusion, kein Markov-Prozeß mehr ist, sondern daß es sich hier um einen korrelierten Random Walk handelt. Dies haben zuerst Bardeen und Herring im Zusammenhang mit leerstelleninduzierter Diffusion in Metallen beobachtet [8]. Dabei wird angenommen, daß die Leerstellenkonzentration durch $c_v = 1 - c$ für $c \rightarrow 1$ gegeben ist. Wenn ein markiertes Atom den Platz mit einer Leerstelle austauscht, besteht eine große Wahrscheinlichkeit, daß dieser Prozeß in umgekehrter Richtung wieder stattfindet, da der Platz, von dem das Tracer-Teilchen kommt, unmittelbar nach dem Sprung mit Sicherheit frei ist. Dadurch existieren starke Rückwärtskorrelationen für die Tracerbewegung. Ohne diese Korrelationen würden die Diffusionskoeffizienten von Tracer- und kollektiver Diffusion im nicht-wechselwirkenden Gittergas auf einem idealen Gitter durch die Beziehung

$$D_t = (1 - c)D_{coll} \quad (2.8)$$

zusammenhängen. Die Existenz der Rückwärtskorrelationen erfordert aber noch einen Korrelationsfaktor, der von der Konzentration der Hintergrund-Teilchen c abhängt:

$$D_t = (1 - c)f(c)D_{coll}. \quad (2.9)$$

Dieser Korrelationsfaktor $f(c)$ läßt sich im Grenzfall der Metallphysik ($c \rightarrow 1$) aus den von Le Claire [72] und Manning [75] durchgeführten Rechnungen eines Random Walks der Leerstelle, die mit dem Tracer-Teilchen den Platz vertauscht, exakt berechnen [10, 22, 72, 79].

Dieses Verständnis der Tracer-Diffusion für $c \rightarrow 1$ hilft aber nicht bei der Erklärung der Diffusion für beliebige Konzentrationen. Zwar gilt wieder die Gleichung (2.9), jedoch sind die Rückwärtskorrelationen deutlich komplizierter.

Es sind daher viele numerische Untersuchungen zu diesem Problem mit verschiedener Gitterstrukturen durchgeführt worden. Dabei sind alle wichtigen Gitterstrukturen untersucht worden. Diese Simulationen sind im wesentlichen von Murch und Mitarbeitern durchgeführt worden [23, 80, 81, 82], aber auch von anderen [57, 68].

Eine theoretische Beschreibung des Korrelationsfaktors haben zuerst Sankey und Fedders [108] versucht. Eine selbstkonsistente Lösung haben Nakazato und Kitahara [84] veröffentlicht, die die Simulationen hervorragend erklären. Sie berechneten $f(c)$ zu

$$f(c) = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 + [(2 - 3c)/(2 - c)] \langle \cos \theta \rangle}, \quad (2.10)$$

wobei mit $\langle \cos \theta \rangle$ der mittlere Winkel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Sprüngen des Tracer-Teilchens im Limes $c \rightarrow 1$ bezeichnet wird. Dieser Winkel hängt dabei natürlich von der Form des Gitters ab. Für verschiedene Gittertypen hat Montet [79] die mittleren Winkel bestimmt. Eine Berechnung der mittleren Winkel unter Umgehung der bei Montets Rechnung auftretender Divergenzen haben Benoit et al. durchgeführt [10].

Mit Hilfe anderer Methoden sind Tahir-Kheli und Elliott [117] bzw. Schroeder [110] ebenfalls auf das Ergebnis (2.10) gekommen. Eine Verbesserung der selbstkonsistenten Theorie stammt von van Beijeren und Kutner [120] bzw. von Tahir-Kheli [118].

2.3 Modelle der Unordnung auf Gittern

Nachdem ich ein Modell für einen ungestörten, also geordneten, Kristall und der Wasserstoffdiffusion durch ihn beschrieben habe, möchte ich nun analog zu realen Systemen Unordnung einführen. Diese kann auf zwei Arten entstehen. Bei der ersten Art kann das Kristallgitter ungestört bleiben. Die Unordnung wird dann dadurch erzeugt, daß das Kristallgitter nicht mehr aus nur noch einer, sondern aus mehreren verschiedenen Atomsorten aufgebaut wird. Man spricht hier von Legierungen. Da benachbarte Atome nun verschieden sein können, kann sowohl die Energie der Zwischengitterplätze gegenüber anderen Plätzen abgesenkt sein als auch die Potentialschwellen zwischen den Atomen variieren. Solche ungeordneten Systeme sind zum Beispiel bei Hempelmann beschrieben [49].

Die andere Art von Unordnung wird in amorphen Systemen, sogenannten Metgläsern, erzeugt. Hier existiert keine kristalline Struktur mehr, die Atome sind mehr oder weniger zufällig verteilt. Solche Systeme mit topologischer Unordnung sind von Kirchheim et al. [59, 60, 61] und Griessen et al. [19, 20, 33, 34, 44, 48, 105, 107] experimentell untersucht worden. Eine Modellierung wurde von Griessen et al. [28, 29] durchgeführt, die die Unordnung von Platz- und Sattelpunktenergien durch zwei verschiedene Gauß-Verteilungen beschrieben. Andere Modelle wurden von Kirchheim et al. [62, 63], Salomons [106] sowie Mak et al. [73] mit Monte-Carlo-Methoden untersucht.

Eine Abstraktion von Unordnung läßt sich nun auf verschiedene Arten durchführen. Eine Möglichkeit ist, das Gitter zufällig mit blockierenden Teilchen zu füllen. Diese Teilchen können sich dabei nicht bewegen. Diese Art von Unordnung führt dann zu Effekten, die die Perkolationstheorie [115] beschreibt. In ihr wird typischerweise Einteilchendiffusion untersucht. In dieser Arbeit beschäftigt sich Kapitel 5 aber mit Tracerdiffusion von Gittergasen auf Perkolationsgittern. Dies ist deshalb interessant, weil hier eine ganz andere Größe als im Einteilchenfall betrachtet wird. Dazu muß bemerkt werden, daß die

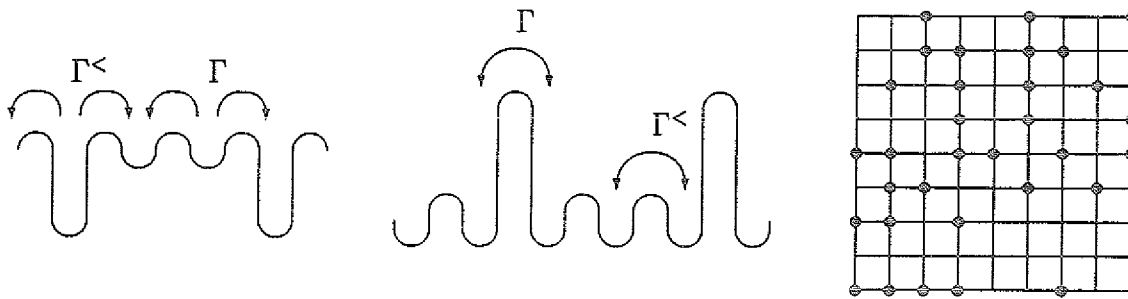


Abbildung 2.2: Mögliche Formen der Unordnung. Links das Random-Trap-Modell, in der Mitte das Random-Barrier-Modell und rechts Perkulationsunordnung.

kollektive Diffusion auf Perkulationsgittern keine neuen Erkenntnisse liefert, da auch für blockierte Plätze die Gleichheit von Einteilchen- und kollektiven Diffusionskoeffizienten, also Beziehung (2.7), gilt.

In Kapitel 4 wird eine Art dynamische Unordnung behandelt. Dabei nimmt man an, daß an jedem Gitterplatz zwei Zustände existieren, einer, in dem ein Teilchen frei diffundieren kann, und ein anderer, in dem das Teilchen gefangen ist (vgl. auch [46] und [90]). Mit wohldefinierten Übergangsraten kann ein Teilchen zwischen diesen beiden Zuständen hin und her wechseln oder aber zu Nachbarplätzen diffundieren. In gewisser Weise ist dieses Modell ein Mittelding zwischen geordneter und ungeordneter Struktur. Das gesamte System besitzt eine Translationsinvarianz, trotzdem entstehen hier auch perkulationsartige Effekte, jedoch handelt es sich, da die blockierenden Gitterplätze nicht statisch vorhanden sind, um eine sogenannte dynamische Perkolation.

In dieser Arbeit habe ich mich aber hauptsächlich mit einer weiteren Art von statischer, eingefrorener Unordnung beschäftigt. In den Modellen sind die Sprungraten der Gitterplätze zufällig verteilt. Dadurch können manche Teilchen sich eher zu Nachbarplätzen bewegen, andere dagegen bleiben relativ lange auf ihrem jeweiligen Platz gefangen. Man unterscheidet hier zwischen zwei einfachen Modellen, dem sogenannten Random Barrier Modell und dem Random Trap Modell. Bei dem ersten Modell sind die Sprungraten so verteilt, daß zwischen je zwei Plätzen die Sprungraten in beide Richtungen identisch sind, jedoch von der Höhe einer Barriere abhängen. Das andere Modell wird durch ortsabhängige, aber richtungsunabhängige, zufällige Sprungraten beschrieben. Beim Random Barrier Modell reduziert sich die Mastergleichung mit der Beziehung (2.5) zu einer Einteilchen-Gleichung. Das Random Trap Modell ist da deutlich interessanter, da hier die Mastergleichung nicht vereinfacht werden kann.

Die drei wesentlichen Arten von Unordnung sind bildlich in Abbildung 2.2 dargestellt. Sie haben alle gemeinsam, daß keine Gittertranslationsinvarianz wie im geordneten Fall vorliegt.

Beim Random-Trap-Modell, das wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist, lautet die Mastergleichung

$$\frac{d}{dt}P(l, t) = \sum_{\langle l' \rangle} [\Gamma_{l'} P(l', l, t) - \Gamma_l P(l, l', t)]. \quad (2.11)$$

Hierbei sind die Sprungraten $\Gamma_{l'}$ ortsabhängig, hängen jedoch nicht von der Sprungrichtung ab. Daher ist auch im Index der Zielort nicht mehr genannt worden. Unter Verwendung des Kutner-Arguments (2.5) erhält man

$$\frac{d}{dt}P(l, t) = \sum_{\langle l' \rangle} [\Gamma_{l'} (P(l', t) - P(l', l, t)) - \Gamma_l (P(l, t) - P(l, l', t))]. \quad (2.12)$$

Wie schon gesagt, reduziert sich unglücklicherweise Gleichung (2.12) nicht zu einer einfachen Form wie etwa Gleichung (2.6). Um aber die Gleichung (2.12) behandeln zu können, muß man entweder die Zweipunktkorrelationsfunktionen $P(l, l', t)$ kennen oder zumindest eine geeignete Näherung für diese Funktionen machen.

2.4 Phänomenologische Überlegungen

2.4.1 Verteilung der Teilchen auf einem ungeordneten Gitter

Hier soll kurz referiert werden, wie die Verteilung eines Gittergases auf einem Gitter mit energetisch abgesenkten Plätzen zwischen eben solchen Plätzen und den normalen Plätzen aussieht. Da in dieser Arbeit stets eine dichotomische Verteilung angenommen wird, wurden die folgenden Rechnungen unter dieser Annahme durchgeführt.

Zuerst einmal sei das Gitter mit N_p Teilchen besetzt. Ein einzelner Gitterplatz sei um den Betrag ϵ energetisch abgesenkt. Dann bestimmt man die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Platz besetzt ist, wie folgt.

Die Anzahl der möglichen Konfigurationen, N_p Teilchen auf einem Gitter mit $N - 1$ Plätzen anzuordnen, ist

$$\frac{(N-1)!}{N_p!(N-N_p-1)!} = \binom{N-1}{N_p}. \quad (2.13)$$

Nimmt man an, daß sich ein Teilchen auf dem Trapplatz befindet, so kann man nur noch $N_p - 1$ Teilchen auf die $N - 1$ Plätze verteilen und erhält daher

$$\frac{(N-1)!}{(N_p-1)!(N-N_p)!} = \binom{N-1}{N_p-1}. \quad (2.14)$$

Damit ergibt sich die Zustandssumme zu

$$Z = \binom{N-1}{N_p} + \binom{N-1}{N_p-1} e^{\beta\epsilon}. \quad (2.15)$$

Damit ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Trapplatz besetzt ist, gegeben durch

$$P_t = \frac{1}{Z} \frac{(N-1)!}{(N_p-1)!(N-N_p)!} e^{\beta\epsilon} \quad (2.16)$$

$$= \frac{N_p e^{\beta\epsilon}}{(N-N_p) + N_p e^{\beta\epsilon}} \quad (2.17)$$

$$= \frac{c e^{\beta\epsilon}}{(1-c) + c e^{\beta\epsilon}}. \quad (2.18)$$

Nun wird der Fall von N_t Trapplätzen behandelt. Dazu wird die mittlere Anzahl von freien bzw. besetzten Plätzen über die Gleichheit der chemischen Potentiale bestimmt. Man geht davon aus, daß sich das System in zwei Teilsysteme aufteilen läßt. Das eine Teilsysteme besteht nur aus den Gitterplätzen, die energetisch abgesenkt sind, das andere wird von den freien Plätzen gebildet.

Damit hat man $N - N_t$ freie Plätze mit N_1 Teilchen. Die zugehörige freie Energie ist nur durch den Entropieteil gegeben:

$$F_1 = -k_B T [(N - N_t) \ln(N - N_t) - N_1 \ln(N_1) - (N - N_t - N_1) \ln(N - N_t - N_1)]. \quad (2.19)$$

Das andere System besteht aus N_t Plätzen mit N_2 Teilchen. Hier ist die freie Energie

$$F_2 = -k_B T [N_t \ln(N_t) - N_2 \ln(N_2) - (N_t - N_2) \ln(N_t - N_2)] - N_2 \epsilon. \quad (2.20)$$

Der letzte Term beschreibt die Absenkung der freien Energie durch die Trapplätze. Für die chemischen Potentiale μ_1 und μ_2 der beiden Systeme gilt:

$$\mu_1 = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} = -k_B T [-\ln(N_1) + \ln(N - N_t - N_1)], \quad (2.21)$$

$$\mu_2 = \frac{\partial F_2}{\partial N_2} = -k_B T [-\ln(N_2) + \ln(N - N_t - N_2)] - \epsilon. \quad (2.22)$$

Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale gleich sein. Um aus der resultierenden Gleichung N_2 zu eliminieren, benutzt man $N_1 + N_2 = N_p$. Setzt man dies in die Gleichungen (2.21) und (2.22) ein, multipliziert beide Gleichungen mit $\beta = (k_B T)^{-1}$ und nutzt die Gleichheit der Potentiale aus, so erhält man

$$-\ln(N_1) + \ln(N - N_p - N_1) = -\ln(N_p - N_1) + \ln(N_t - N_p + N_1) + \beta\epsilon, \quad (2.23)$$

und dies ergibt folgende Beziehung:

$$\frac{(N_p - N_1)(N - N_t - N_1)}{N_1(N_t - N_p + N_1)} = e^{\beta\epsilon}. \quad (2.24)$$

Es sollen nun folgende Konzentrationen definiert werden:

$$c = \frac{N_p}{N}, \quad (2.25)$$

$$c_1 = \frac{N_1}{N - N_t}, \quad (2.26)$$

$$c_2 = \frac{N_2}{N_t}. \quad (2.27)$$

Damit sind c_1 und c_2 definiert als die Teilchenkonzentration auf freien (abgesenkten) Plätzen, wobei die Definition lediglich die jeweilige Teilchen- bzw. Platzzahl im jeweiligen Teilsystem benützt. Mit diesen Definitionen läßt sich Gleichung (2.24) auch schreiben als

$$\frac{c_2(1 - c_1)}{c_1(1 - c_2)} = e^{\beta\epsilon}. \quad (2.28)$$

Aus $N_1 + N_2 = N_p$ folgt weiter

$$c_1(1 - c_t) + c_2c_t = c. \quad (2.29)$$

Aus (2.28) und (2.29) lassen sich nun die Teilkonzentrationen leicht bestimmen. Dazu wird Gleichung (2.29) nach c_2 aufgelöst und in (2.28) eingesetzt. Aus der entstandenen quadratischen Gleichung in c_1 kann man diese Konzentration leicht bestimmen und danach auch c_2 :

$$c_1 = \frac{1}{2(1 - c_t)} \left[c - c_t - \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} + \sqrt{(c - c_t)^2 + 2 \frac{c + c_t - 2cc_t}{e^{\beta\epsilon} - 1} + \left(\frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \right)^2} \right], \quad (2.30)$$

$$c_2 = \frac{1}{2c_t} \left[c + c_t + \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} - \sqrt{(c - c_t)^2 + 2 \frac{c + c_t - 2cc_t}{e^{\beta\epsilon} - 1} + \left(\frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \right)^2} \right]. \quad (2.31)$$

Die Vorzeichen der Wurzeln in diesen Gleichungen sind so gewählt, daß die Konzentrationen Werte zwischen 0 und 1 haben.

Die Teilchenkonzentration c und die Konzentration von Traps erlauben nun die Aufteilung des Konzentrationsbereiches in zwei Regionen. Ist die Teilchenkonzentration viel kleiner als die Trapkonzentration, so gilt:

$$c_1 = \frac{c}{c_t - c} e^{-\beta\epsilon}, \quad (2.32)$$

$$c_2 = \frac{c}{c_t} - \frac{c(1 - c_t)}{c_t(c_t - c)} e^{-\beta\epsilon}. \quad (2.33)$$

In diesem Fall sind fast alle Teilchen in den Traps eingefangen, einige wenige können sich durch thermische Anregung trotzdem bewegen. Im Falle $c \gg c_t$, so gilt:

$$c_1 = \frac{c - c_t}{1 - c_t} + \frac{c_t(1 - c)}{(1 - c_t)(c - c_t)} e^{-\beta\epsilon}, \quad (2.34)$$

$$c_2 = 1 - \frac{1 - c}{c - c_t} e^{-\beta\epsilon}. \quad (2.35)$$

Hier sind fast alle Traps besetzt, die übrigen Teilchen führen eine Diffusion über das Gitter durch. Lediglich einige Trapplätze sind frei, da die dort gefangenen Teilchen durch thermische Anregungen diese Plätze verlassen konnten.

Dieses Verhalten konnte auch in Computersimulationen beobachtet werden. Die Abbildung 2.3 zeigt das Verhalten der Konzentrationen von freien und eingefangenen Teilchen bei fester Trapkonzentration $c_t = 0.2$ und verschiedener Gesamtteilchenkonzentrationen. Die dargestellten Zahlen sind immer auf die Gesamtkonzentration bezogen. Dabei gilt

$$c_\alpha = c_1(1 - c_t), \quad (2.36)$$

$$c_\beta = c_2 c_t. \quad (2.37)$$

Die Linien in der Abbildung geben die Ergebnisse aus den Gleichungen (2.30) und (2.31) unter Berücksichtigung von (2.36) und (2.37) wieder. Eine ausführlichere Abbildung für mehr verschiedene Traptiefen findet man im Anhang. Für $c_t = 0.5$ findet man die entsprechende Abbildung B.4 ebenfalls im Anhang.

2.4.2 Diffusionskoeffizienten

Nun soll phänomenologisch erläutert werden, welches Verhalten des kollektiven Diffusionskoeffizienten im Modell mit zufällig verteilten energetisch abgesenkten Plätzen erwartet werden sollte.

Man geht dabei von einer Beschreibung mit zwei Zuständen aus: Die Teilchen sind entweder frei oder eingefangen. Dann läßt sich der effektive Diffusionskoeffizient schreiben als (vgl. auch [46, 90] und Kapitel 4):

$$D_{eff} = D \frac{\tau_f}{\tau_f + \tau_t} = D \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_t}. \quad (2.38)$$

Dabei sind γ_r und γ_t Einfang- bzw. Ausstoßraten für die Trapplätze. Es sollen nun einige qualitative Überlegungen durchgeführt werden, wie sich diese Größen bestimmen lassen.

Zuerst wird der Fall $c \ll c_t$ betrachtet. Man kann hier Beiträge vernachlässigen, die Sprünge zwischen zwei Trapplätzen beschreiben. Diese Vorgänge sind für kleinere c_t selten. Die Ausstoßrate ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeit, daß der Nachbar kein Trapplatz ist, multipliziert mit dem Boltzmannfaktor:

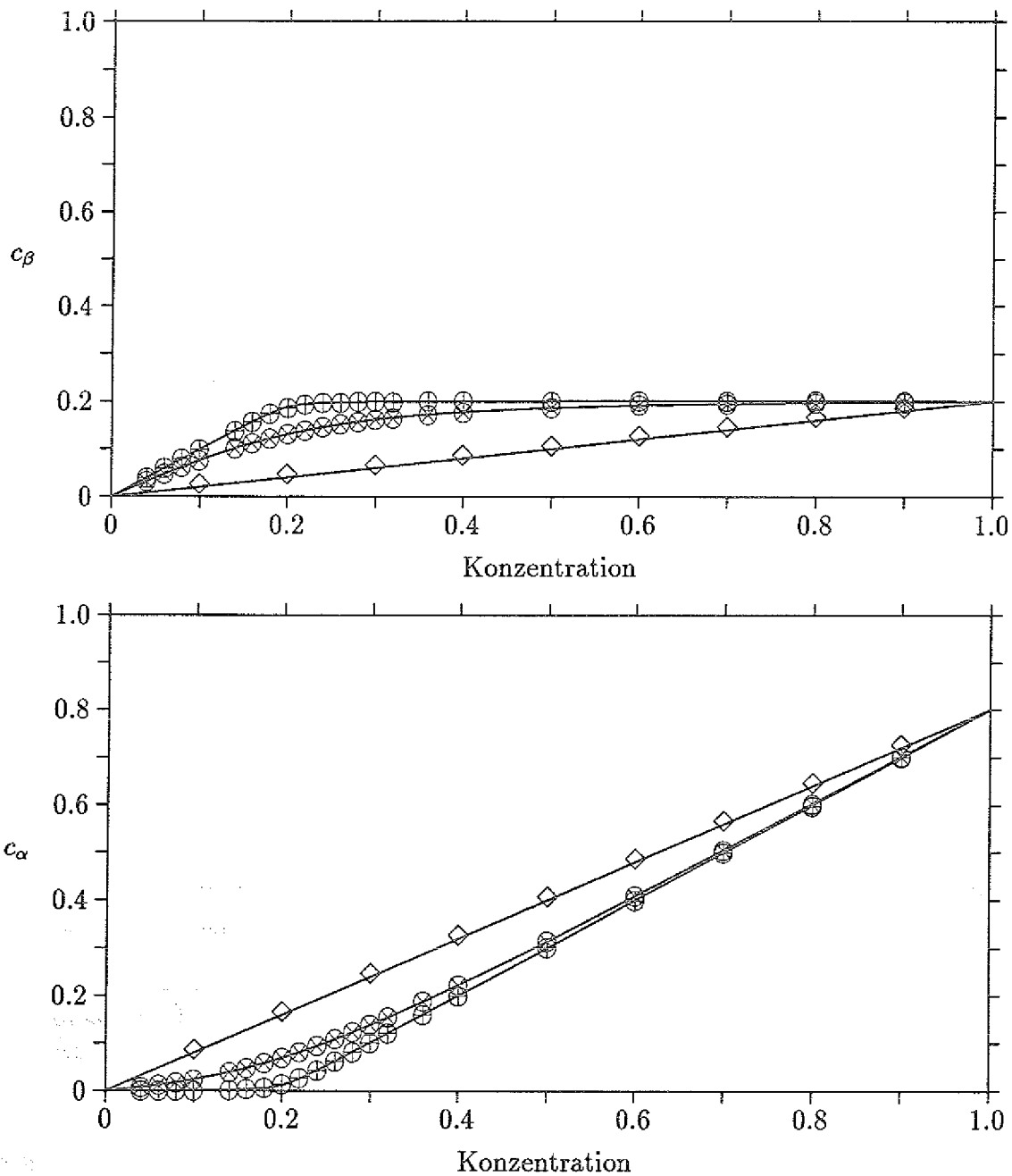


Abbildung 2.3: Darstellung des Verhaltens der Teilchenkonzentrationen von eingefangenen (oben) und freien (unten) Teilchen bei konstanter Trapkonzentration $c_t = 0.2$ und verschiedenen Gesamtkonzentrationen. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma^< = 1.0(\diamond)$, $\Gamma^< = 0.05(\otimes)$, $\Gamma^< = 0.001(\oplus)$. Die durchgezogenen Linien sind nach den Gleichungen (2.30), (2.31), (2.36) und (2.37) berechnet worden.

$$\gamma_r \propto (1 - c_t)e^{-\beta\epsilon}. \quad (2.39)$$

Dagegen ist die Einfangrate lediglich proportional zum Anteil der noch nicht gefüllten Trapplätze:

$$\gamma_t \propto (c_t - c). \quad (2.40)$$

Damit ergibt sich der effektive Diffusionskoeffizient zu

$$D_{eff} = D \frac{(1 - c_t)e^{-\beta\epsilon}}{c_t - c + (1 - c_t)e^{-\beta\epsilon}}, \quad (2.41)$$

und dies geht für den Fall sehr tiefer Traps gegen

$$D_{eff} \rightarrow D \frac{1 - c_t}{c_t - c} e^{-\beta\epsilon}. \quad (2.42)$$

Für sehr kleine Teilchenkonzentrationen sollte aber auch das Einteilchenbild zutreffen. Für eine zufällige Verteilung der Sprungraten Γ und $\Gamma^<$ gilt dann

$$D_{s.p.} = \frac{1}{\frac{c_t}{\Gamma^<} + \frac{1-c_t}{\Gamma}} = \frac{\Gamma\Gamma^<}{c_t\Gamma + (1 - c_t)\Gamma^<}. \quad (2.43)$$

Vergleicht man dies mit

$$D_{s.p.} = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_t} \Gamma, \quad (2.44)$$

dem Einteilchenergebnis für ein Zwei-Zustandsmodell, so ist $\gamma_t = c_t\Gamma$ und entweder $\gamma_r = \Gamma^<$ oder $\gamma_r = (1 - c_t)\Gamma^<$.

Existieren mehr Teilchen auf dem Gitter als Trapplätze vorhanden sind, so gelten die folgenden Beziehungen für γ_r und γ_t :

$$\gamma_r \propto (1 - c)e^{-\beta\epsilon}, \quad (2.45)$$

$$\gamma_t \propto \frac{1 - c}{c - c_t} c_t e^{-\beta\epsilon}. \quad (2.46)$$

Natürlich hängt die Ausstoßrate wieder von der Tiefe des Traps und der Anzahl der freien Gitterplätze ab. Die Einfangrate ist proportional zu der Konzentration der unbesetzten Trapplätze relativ zu allen unbesetzten Plätzen. Sie ist deshalb vermindert,

weil die Teilchen sich ja auch zwischen freien Plätzen bewegen können. Der effektive Diffusionskoeffizient ergibt sich dann zu

$$D_{eff} = D \frac{(1-c)e^{-\beta\epsilon}}{(1-c)e^{-\beta\epsilon} + \frac{1-c}{c-c_t} c_t e^{-\beta\epsilon}} \quad (2.47)$$

$$= D \frac{c-c_t}{c}. \quad (2.48)$$

Im Fall $c > c_t$ wirken die besetzten Haftstellen wie blockierende Plätze. Dieser Effekt ist um so größer, je tiefer die Traps sind. Dann muß der Diffusionskoeffizient auch bestimmt sein durch [18, 31, 85]

$$D_{eff} \propto D \left(1 - \frac{c_t}{f}\right). \quad (2.49)$$

Hierbei ist f der Korrelationsfaktor des nichtwechselwirkenden Gittergases auf dem geordneten Gitter im Limes $c \rightarrow 1$ [8, 65, 79]. Dies ist aber in (2.48) etwa gegeben.

Bei der Tracerdiffusion müssen die Resultate für die kollektiven Diffusionskoeffizienten noch mit einem Korrelationsfaktor $f(c, c_t)$ multipliziert werden, der von der Teilchen- und der Trapkonzentration abhängt. Diese Größe wird dann klein gegen den Korrelationsfaktor aus Gleichung (2.10) sein, entsprechend den zusätzlich auftretenden Rückwärtskorrelationen durch die mehr oder weniger festen eingefangenen Teilchen. Dieses Verhalten tritt auch beim Perkulationsproblem auf.

Es muß hier noch unbedingt darauf aufmerksam gemacht werden, daß diese phänomenologischen Überlegungen nur für $c_t < 1 - p_c$ gültig sind, wobei p_c die Perkulationsschwelle für die freien Plätze ist.

Kapitel 3

Die Simulationsmethoden

In diesem Kapitel sollen die verwendeten Algorithmen und Simulationsmethoden erläutert werden. Diese Verfahren sind teilweise schon länger bekannt, sollen aber der Vollständigkeit halber aufgeführt werden. Soweit es nicht explizit anders gesagt wird, wird in diesem Kapitel immer ein geordnetes Gitter angenommen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der in den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.4 beschriebene vektorisierbare Algorithmus entwickelt und angewendet. Der kurze Abschnitt 3.1.5 über die Implementierung des Gittergas-Modells auf Parallelrechnern soll kurz meine Erfahrungen, die ich an der GMD sammeln konnte [92], zusammenfassen.

3.1 Algorithmen und Implementationstechniken

3.1.1 Der Standard-Algorithmus

Bis zur Entwicklung des neuen Verfahrens zur Gittergas-Diffusion, das im folgenden Abschnitt beschrieben wird, wurden alle Simulationen mit sequentiellen Verfahren durchgeführt. Zur Bestimmung des Korrelationsfaktors bei der Tracerdiffusion wurden im wesentlichen zwei Verfahren angewandt. Das eine ist das Verfahren von Bennet und Alder [11], die einen Random Walk einzelner Leerstellen simulierten und den Korrelationsfaktor aus den Verschiebungen der Teilchen berechneten. Das andere wichtige Verfahren simuliert den Poissonprozeß für die versuchten Sprünge und wurde von Kehr, Kutner und Binder ausführlich beschrieben [55]. Einen guten Überblick über weitere Monte-Carlo-Verfahren gibt der Übersichtsartikel von Murch [83].

In dieser Arbeit wird das Verfahren von Kehr et al. [55] als „Standardverfahren“ bezeichnet. Dieses Verfahren ist aus einem Algorithmus zur Simulation des Ising-Modells mit der sogenannten Kawasaki-Spin-Austausch-Dynamik [52, 53, 54] abgeleitet worden. Bei diesem Problem werden die Ausrichtungen von zwei Spins mit einer von der Simulationstemperatur abhängigen Wahrscheinlichkeit ausgetauscht. Dabei geht man davon aus, daß

die Teilchen nicht unterschieden werden können. Deshalb kann man dann auch Spins mit gleicher Richtung austauschen.

Beim Gittergas-Modell dagegen werden zwar auch Objekte ausgetauscht, nämlich Teilchen und Löcher, doch sind diese im allgemeinen unterscheidbar. Insbesondere bei der Diffusion von markierten Teilchen wird dies wichtig. Außerdem werden zwei nebeneinander liegende Teilchen nicht vertauscht, dasselbe gilt für zwei Leerstellen. Während ferner beim Ising-Modell noch die Nachbarschaft des Spin-Paares berücksichtigt werden muß, ist dies beim Gittergas-Modell nur dann notwendig, wenn eine zusätzliche Wechselwirkung neben dem Verbot der Doppelbesetzung zwischen den Teilchen vorhanden ist.

Bei dem Kawasaki-Spin-Dynamik-Algorithmus wird also immer ein Spinaustausch versucht, beim Gittergas-Modell dagegen muß zuerst untersucht werden, ob der Nachbarplatz, auf den ein gegebenes Teilchen springen will, überhaupt eine Leerstelle ist. Dann aber springt das Teilchen mit Sicherheit.

Dieser Algorithmus soll nun näher beschrieben werden. Man betrachte ein Gitter mit N Plätzen, auf denen N_p Teilchen sitzen. Dabei ist nur Einfachbesetzung erlaubt, entsprechend der Modellbeschreibung in Kapitel 2. In einem Zeitschritt werden nun N_p Zufallszahlen gezogen und aus diesen dann sequentiell der „Name“ der Teilchen ermittelt. Dabei ist es möglich, daß ein Teilchen mehr als einmal ausgewählt wird. Für jedes ausgewählte Teilchen wird ebenfalls zufällig eine Sprungrichtung bestimmt. Ist der Platz in dieser Richtung unbesetzt, dann springt das Teilchen auf diesen Platz und hinterläßt eine Leerstelle. Ist der Zielplatz besetzt, dann verbleibt das Teilchen auf seinem Platz. Sind alle N_p Zufallszahlen abgearbeitet, ist ein Monte-Carlo-Schritt beendet. Die Anzahl der Monte-Carlo-Schritte hängt von den untersuchten Systemeigenschaften ab. Eine sequentielle Abarbeitung ist auch notwendig, damit Rücksprungkorrelationen erhalten bleiben. Mit dieser Methode wird eine Wartezeitverteilung für die Teilchensprünge simuliert, die einem Poissonprozeß entspricht (vgl. auch [46]).

Dieses Verfahren wurde seit Jahren bei vielen Gittergas-Diffusions-Simulationen verwendet und läuft ohne Schwierigkeiten auf allen herkömmlichen sequentiellen Computern. Als Kehr et. al. Untersuchungen über das Gittergas-Modell veröffentlichten [55], die mit diesem Algorithmus ausgeführt waren, erreichten sie rund 15.000 Teilchensprünge pro Sekunde [56]. Inzwischen hat sich aber die Leistung skalarer Computer deutlich verbessert und ich habe im Rahmen dieser Arbeit 80.000 Teilchensprünge pro Sekunde messen können [88]. Diese Zahl erhöht sich deutlich, wenn Zufallszahlen vektorisiert erzeugt werden können.

3.1.2 Der vektorisierbare Algorithmus

Der im vorigen Abschnitt beschriebene Algorithmus hat den Nachteil, daß immer nur ein Teilchen auf seine Bewegungsmöglichkeiten hin untersucht wird. Da aber nur die nächsten Nachbarplätze erreicht werden können, wird durch einen Sprung nicht die Nachbarschaft weit entfernter Teilchen verändert. Eine geeignete Aufteilung des Gitters sollte es daher

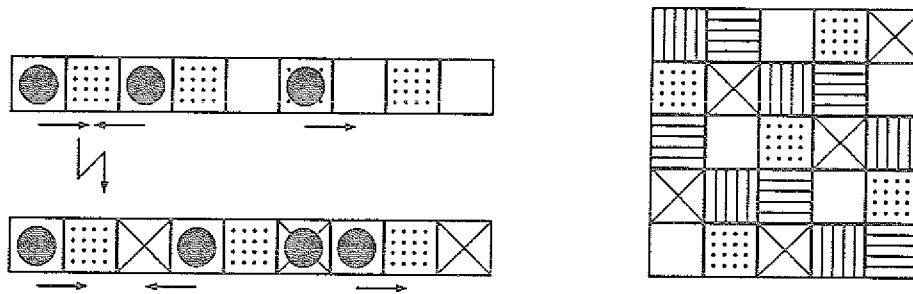


Abbildung 3.1: Links: Zerlegung einer linearen Kette in zwei und drei Untergittern. Die Pfeile deuten in mögliche Sprungrichtungen aller Teilchen auf demselben Untergittern. Rechts: Zerlegung eines zweidimensionalen Gitters in fünf Untergitter.

ermöglichen, daß mehrere weit entfernte Teilchen gleichzeitig versuchen zu springen. Dieses Verfahren sollte dann vektorisierbar sein und auf modernen Supercomputern laufen.

Unglücklicherweise verhindert auch die zufällige Auswahl der Teilchen eine Vektorisierung. Bei einem Vektorrechner werden die zu bearbeitenden Vektoren gleichzeitig in die Vektorpipeline eingeschleust. Eine Änderung der Werte einzelner Elemente kann dann nicht mehr festgestellt werden, die Ergebnisse können falsch sein.

Genau dies geschieht aber bei dem Verfahren von Kehr, Kutner und Binder. Die zufällige Auswahl der Teilchen erlaubt es, daß zwei benachbarte Teilchen kurz nacheinander abgearbeitet werden können. Hat sich das erste Teilchen dann fortbewegt, hat sich die Nachbarschaft des zweiten Teilchens verändert, es kommt nämlich ein freier Platz hinzu, auf den das Teilchen springen kann. Wird nun dieses Verfahren auf einem Vektorrechner gestartet, so bemerkt das Programm gar nicht, daß das zweite Teilchen nun auch auf den Platz des ersten springen kann, denn in der Vektorpipeline ist nur die Nachbarschaft vor dem Sprung des ersten Teilchens gespeichert. Noch problematischer ist der umgekehrte Fall, nämlich wenn ein Nachbarplatz des zweiten Teilchens als Leerstelle in die Vektorregister gespeichert wurde, aber zu dem Zeitpunkt, an dem dieses Teilchen bearbeitet werden soll, bereits ein Teilchen auf diesen Platz gesprungen ist.

Andererseits ist die zufällige Auswahl der Teilchen wichtig für Rücksprungkorrelationsfunktionen. Eine geometrische Aufteilung des Gitters, wie sie weiter oben erwähnt wurde, muß also mit einem Zufallsmechanismus gekoppelt werden, damit entsprechende Korrelationen erhalten bleiben.

Wie hat solch eine geometrische Gitteraufteilung auszusehen? Beim Ising-Modell mit Glauber-Dynamik half man sich damit, daß man das Gitter mit einem Schachbrett-Muster überdeckte und dann alle Spins mit derselben Farbe gleichzeitig umzudrehen versuchte [12, 123, 124, 127]. Ähnlich wurden vektorisierbare Verfahren mit Kawasaki-Dynamik entwickelt [6, 129].

Leider funktioniert eine solche einfache Schachbrett-Aufteilung nicht beim Gittergas. Dies ist in Abbildung 3.1 links oben dargestellt. Der Abstand der Teilchen auf einer linearen Kette mit Schachbrett-Aufteilung ist zwei Gitterplätze. Das kann dazu führen, daß zwei

Teilchen auf demselben Untergitter versuchen, auf denselben Platz zu springen. Die Folge wäre eine Kollision, in der Abbildung dargestellt durch den Blitz. Diese Aufteilung führt also nicht zu einer Vektorisierung.

Führt man aber statt zwei drei Untergitter auf der linearen Kette ein, so können solche Kollisionen nicht mehr auftreten, wie man in Abbildung 3.1 links unten sehen kann. Die Teilchen auf dem weißen Untergitter springen entweder nach rechts auf das gepunktete oder nach links auf das gekreuzte Untergitter. Sprünge in entgegengesetzte Richtungen enden also stets auf verschiedenen Untergittern. Allgemein kann man sagen, daß für die lineare Kette jede Untergitterzahl größer als zwei eine Vektorisierung erlaubt.

In höheren Dimensionen kann man naiv annehmen, daß die minimale Untergitterzahl gegeben ist durch den minimalen Abstand zweier Teilchen in einer Richtung potenziert mit der Anzahl der möglichen Richtungen. Dies würde also bei einfach kubischen Gittern bedeuten, daß man 3^d Untergitter braucht. Glücklicherweise kommt man mit weniger Untergittern aus. Rechts in der Abbildung 3.1 ist eine Zerlegung eines zweidimensionalen Gitters in fünf Untergitter gezeigt. In drei Dimensionen kann man den Raum in sieben Untergittern zerlegen.

Die minimale Untergitterzahl bei einfach kubischen Gittern der Dimension d ist $2d + 1$. Bei anderen Gitterarten oder bei Wechselwirkungen zwischen den Teilchen muß diese Untergitteraufteilung anders aussehen. So benötigt man z. B. bei nächster Nachbarwechselwirkung auf einer linearen Kette vier Untergitter, damit der Teilchenabstand von unabhängig springenden Teilchen mindestens vier Gitterplätze beträgt. Der Vorteil von $2d + 1$ Untergittern bei d dimensional einfach kubischen Gittern gegenüber 3^d Untergittern liegt in den längeren Vektoren, die Vektorrechner wie die Cray-Computer deutlich besser ausnutzen.

Ein einzelner Monte-Carlo Schritt ist nun in so viele Teilschritte zerlegt, wie Untergitter existieren. Um die Rücksprungkorrelationen zu erhalten, wird nun in jedem Teilzeitschritt zufällig ein Untergitter ausgewählt. Danach werden die Positionen aller Teilchen auf diesem Untergitter in einem Indexvektor gespeichert. Für jedes Teilchen, das in diesem Vektor gespeichert ist, wird nun zufällig eine Sprungrichtung ausgewählt und ein weiterer Indexvektor, der auf die Zielplätze zeigt, erzeugt. Das Entscheidungskriterium, ob nun ein einzelnes Teilchen springen kann oder nicht, ist identisch mit dem des Standard-Verfahrens, also wenn der Platz unbesetzt ist, springt das Teilchen, andernfalls bleibt es auf seiner alten Position sitzen. Aber die Aufteilung in Untergitter garantiert, daß keine Veränderungen der Nachbarschaften auftreten können, so daß das Verfahrens vektorisierbar geworden ist.

Ein Fortran-Programm dieses Algorithmus ist in Anhang A abgedruckt.

Zur Verifikation des Algorithmus habe ich als extrem sensiblen Test auf Empfehlung von R. Kutner die logarithmische Korrektur der mittleren quadratischen Verschiebung der Tracer-Diffusion auf Quadratgittern bestimmt. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurden Gittergröße und Teilchenkonzentration so gewählt, wie es van Beijeren und Kutner in ihrer Arbeit getan haben [120]. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die Existenz der logarithmischen Korrektur ist dort gut zu sehen. In [120] wurde der

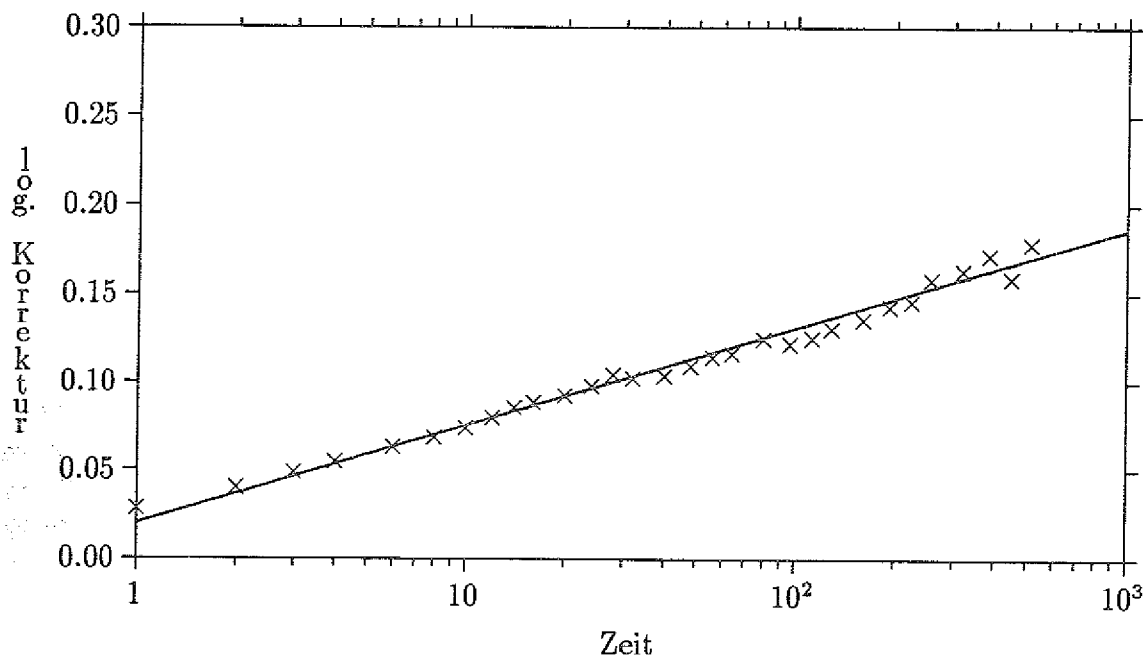


Abbildung 3.2: Logarithmische Korrektur der mittleren quadratischen Verschiebung von markierten Teilchen in einem Gittergas auf einem Quadratgitter als Funktion der Zeit. Verglichen werden Simulationsdaten (x) mit der Theorie nach [120] (durchgezogene Linie).

Diffusionskoeffizient numerisch zu 0.4962 und der Vorfaktor der logarithmischen Korrektur zu 0.056 bestimmt. Diese Daten sind in Abbildung 3.2 in der Geraden zu sehen. Die Simulationsdaten streuen nur wenig um diese Kurve. Ein entsprechender Fit durch die Daten ergibt die Parameter 0.5007 und 0.0555 für den Diffusionskoeffizienten und den Vorfaktor der Korrektur, was hervorragend mit den Daten von van Beijeren und Kutner [120] übereinstimmt. Der Algorithmus hat also diesen empfindlichen Test bestanden.

Dieses vektorisierbare Verfahren ist inzwischen auch publiziert worden [88]. Die Anwendung des Algorithmus auf den Fall von Teilchen mit Verbot der Besetzung von nächsten Nachbarplätzen ist von Froboese mit Erfolg durchgeführt worden [35].

3.1.3 Weitere Implementationstechniken

Ich möchte an dieser Stelle bemerken, daß das im vorigen Kapitel beschriebene Aktualisierungsverfahren für ein Untergitter in Standard-Fortran programmiert nur vom Cray-Compiler CFT77 V4.0 als vektorisierbar erkannt wurde. Alle anderen Vektorcompiler, mit denen ich versucht hatte, das Programm zu übersetzen (Alliant, IBM, Stardent, VAST), waren dazu nicht in der Lage, teils weil die Hardware eine solche Vektorisierung nicht erlaubte, teils weil die Qualität der Compiler noch nicht den Standard des Cray-Compilers erreicht hat [92].

Weitere Verbesserungen zur Erhöhung der Aktualisierungsrate und zur Speicherersparnis sind im vektorisierbaren Algorithmus implementiert worden. Es wurden alle Gitter unabhängig von der Dimension des jeweiligen Problems in eindimensionalen Arrays gespeichert. Zusammen mit helikalen Randbedingungen erlaubt dies besonders lange Vektoren, die die Vektoreinheit der Cray X-MP/416 gut ausnutzen. Die helikalen Randbedingungen beeinflussen im allgemeinen das Ergebnis nicht. Lediglich bei bestimmten topologischen Gegebenheiten kann ein Einfluß der Randbedingungen erwartet werden. Diese Fälle traten aber während meiner Untersuchungen nicht auf oder konnten so implementiert werden, daß die helikale Randbedingung keinen Einfluß mehr hatte.

Ich habe darauf verzichtet, Unterprogramme aus den Cray-spezifischen Bibliotheken zu verwenden, da ich mit diesen Routinen ähnliche Erfahrungen gemacht habe wie Grest et. al. [43] bei Molekular-Dynamik-Simulationen: der Cray-Compiler ist inzwischen in der Lage, bei vielen Problemen einen schnelleren Code zu erzeugen als die in Assembler programmierten Unterprogramme. Dies ist insbesondere der Fall, wenn dieselbe Operation auf mehrere verschiedene Arrays angewendet wird, wobei die Unterprogramme mehrfach aufgerufen werden müßten. Dagegen organisiert der Compiler die Ausführung solcher Schleifen so, daß die Vektorregister optimal genutzt werden. Wird insbesondere dieselbe Routine, die vielleicht nur zwei oder drei Vektorregister benutzt, mit demselben Indexvektor mehrmals aufgerufen, so würde der Compiler aus Fortran 77 Befehlen bei dieser Operation auch weitere Register benutzen und diesen Programmteil nur einmal aufrufen.

Bei der Simulation der Tracer-Diffusion muß von jedem Teilchen die Verschiebung vom Startpunkt aus gespeichert werden. Beim Standard-Algorithmus wurde für jede Raumrichtung ein eigenes Array verwendet. Bewegt sich nun ein Teilchen in die +y-Richtung, dann müssen auch die anderen Daten mit umkopiert werden. Ich habe hier ein anderes Verfahren verwendet, welches Speicherplatz und einige Operationen einspart.

Ein Cray-Computerword ist 64 Bits lang. Nimmt man an, daß die Simulation eintausend Monte-Carlo-Schritte dauert, so wird jedes Teilchen im Mittel je $1000/2d$ Sprungversuche in jede Richtung machen, z. B. auf einem Quadratgitter je 250 Versuche. Wenn man annimmt, daß alle Versuche erfolgreich sind, benötigt man ganze acht Bits, das Ergebnis vollständig aufzusummieren. Da aber zusätzlich auch Sprünge in negativer Richtung stattfinden, die in dieselbe Variable gespeichert werden, und nicht alle Versuche erfolgreich sind, verschwendet man mindestens 56 Bits eines Cray-Wortes, muß aber zwei Vektoroperationen, eine für die x-Richtung und eine für die y-Richtung, durchführen, um die Aktualisierung vorzunehmen.

Da aber jede Raumrichtung nur so wenig Bits benötigt, kann man hier Speicherplatz und Rechenzeit sparen, indem man den ganzen Verschiebungsvektor in ein Wort ablegt. Dazu muß aber eine eigene „Bitarithmetik“ entwickelt werden, um positive und negative „Kurz Worte“ verwenden zu können. Für dreidimensionale Probleme habe ich für jede Raumrichtung einen Bereich von 20 Bits in einem 64-Bit-Integerwort der Cray reserviert. Springt ein Teilchen im ersten Schritt in -x-Richtung, würde der Inhalt des gesamten Wortes -1 sein, indem alle Bits gesetzt sind. Dies muss verhindert werden, die -1 darf nur in den ersten 20 Bits gespeichert sein. Dazu wird das Bit 19, die Bitzählung geht von

rechts nach links und startet mit Bit 0, vor Beginn der Simulation auf 1 gesetzt, gleiches gilt für die Bits 39 und 59. Wird nun eine -1 für einen Sprung in -x-Richtung addiert, so wird diese Zahl als $2^{19} - 1$ gespeichert. Das künstlich gesetzte Bit wird dabei 0 gesetzt. Es dient also als neues Vorzeichen in diesem "Kurzwort". Ein Sprung in +x-Richtung verlangt eine Addition von 1, ein Sprung in +y-Richtung eine Addition von $+2^{20}$, in -y-Richtung von -2^{20} , Sprünge in z-Richtung haben Werte von $\pm 2^{40}$. Diese Zahlen werden einfach auf den jeweiligen Inhalt des Verschiebungsvektors aufaddiert. Das künstliche Vorzeichenbit verhindert jeweils einen Überlauf der Variablen.

Es stellt sich nun die Frage, wie die mittlere quadratische Verschiebung aus diesem Feld berechnet werden kann. Dies geschieht dadurch, daß man zuerst jeweils alle Bits der nicht gesuchten Komponenten durch eine bitweise AND-Operation ausblendet. Enthält LX den Verschiebungsvektor eines Teilchens, so erhält man mit der Operation $IAND(LX, 2^{20} - 1)$ genau die Verschiebung des Teilchens entlang der x-Achse. Um die y-Komponente zu erhalten, verschiebt man vorher noch das Bitmuster um 20 Bits nach rechts, so daß die Bits der x-Komponente „herausfallen“. Danach blendet man wieder die 44 höheren Bits aus, die gesamte Operation lautet also $IAND(ISHFT(LX, -20), 2^{20} - 1)$. Für die z-Komponente verfährt man analog.

Dieses Verfahren spart in zwei Dimensionen eine Vektoroperation ein. Dies führt dabei zu einer Einsparung von rund 16 Prozent Rechenzeit auf der Cray X-MP. In drei Dimensionen ist der Gewinn ungefähr 20 Prozent. Insbesondere erreicht man auch, daß die Laufzeiten nur noch schwach von der Dimension des Problems abhängen, wenn die Zahl der Gitterplätze gleich ist.

Ich möchte an dieser Stelle bemerken, daß dieses Verfahren auch auf anderen Computern so verwendet werden kann. Man muß lediglich die Länge des jeweiligen Computerwortes berücksichtigen. So haben die IBM-Mainframes und die Rechner unter dem Betriebssystem Unix im allgemeinen 32-Bit-Integerworte. In solchen Fällen muß man das Vorzeichenbit nicht an die Bitpositionen 19, 39 und 59 sondern an die Positionen 9, 19 und 29 setzen. Man muß dann vor den Simulationen kontrollieren, ob eventuell falsche Ergebnisse erzeugt werden, weil Teilchen eine größere Verschiebung besitzen. Da aber die Physik des Gittergas-Modells davon ausgeht, daß im Mittel die Verschiebung verschwindet, sind solche Fälle äußerst selten, solange keine Kraft auf die Teilchen wirkt. Im letzteren Falle darf die Simulation nicht länger als 2^{n-1} Monte-Carlo-Schritte dauern, wenn n die Position des Vorzeichenbits ist. Diese Einschränkung gilt auch für die Cray-Computer und andere Rechner mit 64-Bit-Integerworten.

Die Verwendung der Bitfunktionen in der Art wie oben geschildert, verhindert im Prinzip eine leichte Portierbarkeit des Programmes auf andere Rechner. Da aber die Bitfunktionen inzwischen eine Quasi-Standarderweiterung von Fortran 77 geworden sind, kann man dieses Problem leicht umgehen. Auf allen Rechnern mit dem Betriebssystem Unix heißen diese Funktionen gleich, Cray Research Inc. unterstützt mit der neuesten Compilerversion diese Namen ebenfalls, obwohl die alten Cray-spezifischen Namen weiterhin verwendet werden können. Auf den IBM-Rechnern hießen diese Funktionen immer schon so wie der Unix-Funktionssatz. Vom einfachen Aufruf her ist dies also kein Problem mehr,

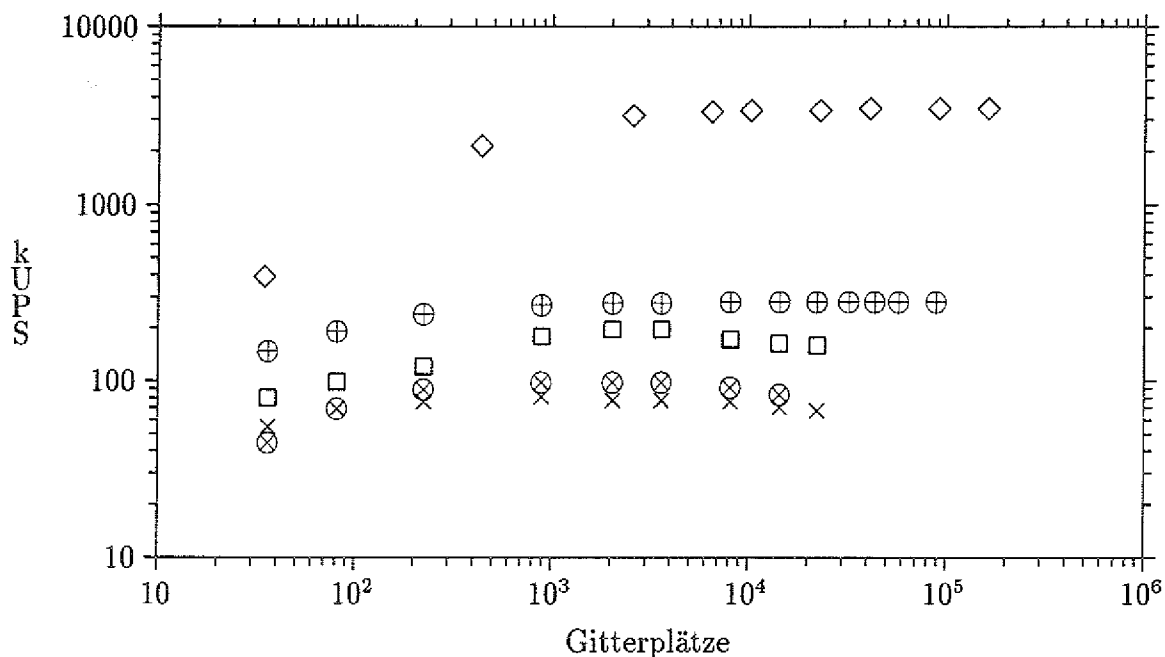


Abbildung 3.3: Leistungsvergleich des Standard-Algorithmus und des Vektor-Algorithmus auf jeweils einem Prozessor einer IBM 3090 und einer Cray X-MP. Aufgetragen ist die Updaterate in 1000 Updates pro Sekunde (kUPS) gegen die Größe eines zweidimensionalen Gitters. Bedeutung der Symbole: $\diamond$ Vektoralgorithmus auf Cray, $\oplus$ Vektoralgorithmus auf Cray ohne Vektorisierung, $\square$ Vektoralgorithmus auf IBM 3090-150 mit Vektoreinheit, $\otimes$ Vektoralgorithmus IBM 3090-150 skalar, $\times$ Standardalgorithmus auf IBM 3090-150 skalar.

lediglich die Länge des Computerwortes muß noch berücksichtigt werden, eine entsprechende Änderung im Programm kann schnell durchgeführt werden. Diese Standardisierung ist vom amerikanischen Verteidigungsministerium vorangetrieben worden, weshalb diese Funktionen auch militärische Erweiterungen der Fortran-Standards heißen. Sie sind auch Teil des neuen Fortran 90 Standards.

Mit den oben beschriebenen Verbesserungen konnte ein extrem schneller vektorisierbarer Algorithmus entwickelt werden. Er ist rund 40 mal schneller als der Standardalgorithmus [55]. Ein genauer Vergleich zwischen den beiden Algorithmen ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Man sieht dort das Verhalten beider Algorithmen als Funktion der Gittergröße.

Auf der Cray X-MP konnten 3.3×10^6 Sprungversuche pro Sekunde gemessen werden. Der Vektorisierungsfaktor ist etwa 11.7, d. h., das Programm läuft auf der Cray vektorisiert rund 11.7 mal schneller als ohne Vektorisierung. Die Leistung des Algorithmus auf einer IBM 3090-150 mit Vektoreinheit ist rund achtzehn mal geringer als auf der Cray. Skalar ist der Faktor zwischen einem Cray-Computer und der IBM 3090-150 etwa gleich 33. Neuere Messungen auf einer IBM 3090-180S, die eine deutlich größere Skalarleistung als die IBM 3090-150 hat, ergeben, daß der Vektoralgorithmus auf diesem Modell nur noch

rund 7 mal langsamer ist als die Cray [92].

Weitere Versuche mit dem Vektoralgorithmus auf der neuen IBM 9000 mit Vektoreinheit der KFA ergab eine Updaterate von rund 800.000 Sprungversuche pro Sekunde, also etwa viermal langsamer als auf der Cray X-MP. Mit einer vektorisierbaren Version des Zufallszahlengenerators liefert der Standardalgorithmus immerhin nun 400 000 Sprungversuche pro Sekunde. Wie schon oben erwähnt, haben Kehr, Kutner und Binder 1981 lediglich 15000 Sprungversuche pro Sekunde auf einer IBM 3081 gemessen.

3.1.4 Einschränkung in der Anwendung

Leider ist der in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Algorithmus nicht universell einsetzbar. In einigen speziellen Fällen versagt er gerade wegen der Untergitterstruktur. Dabei handelt es sich einmal um den Fall eines Gittergases auf einer linearen Kette, bei dem starke Felder auf die Teilchen wirken. Bei Teilchenkonzentrationen, die kleiner als die inverse Anzahl der Untergitter ist, sammeln sich nach kurzer Zeit alle Teilchen in demselben Untergitter und bewegen sich fortan zusammen über die Kette. Dies widerspricht der Arbeit von De Masi und Ferrari [25], die diesen Fall der Diffusion analytisch beschrieben haben. Die Einführung einer Wartezeitverteilung aber zerstört einen Großteil dieser Korrelationen. Es ist aber nicht geklärt, inwieweit sie zu korrekten Ergebnissen führen. Ich habe festgestellt, daß schwache Felder gerade solchen Wartezeitverteilungen entsprechen, so daß die Korrelationen nicht zu sehen waren.

Ein weiterer Fall, bei dem der Algorithmus versagt, liegt bei der Bestimmung globaler Mittelwerte vor. Ich habe dieses Problem speziell bei der Bestimmung der kollektiven Diffusion mittels der Schwerpunktmethode (vgl. Abschnitt 3.2.2.1) beobachtet. Je geringer die Untergitterzahl ist, desto stärker ist die Abweichung vom tatsächlichen Diffusionskoeffizient. Je größer das Gitter ist, desto mehr Untergitter werden benötigt, um eine gute Näherung des Diffusionskoeffizienten zu erhalten.

Vermutlich werden durch den Algorithmus die Schwankungen globaler Größen, wie z. B. die Schwerpunktsposition gerade eine ist, nicht richtig bestimmt. Dies liegt daran, daß durch das Untergitter eine systematische Teilchenauswahl getroffen und diese dann bewegt wird. Diese Systematik wird dadurch erzeugt, daß z. B. auf einer linearen Kette jeder dritte Platz zu einem Untergitter gehört. Man könnte versuchen, diese Systematik dadurch zu stören, daß man die Auswahl der Plätze mit einer Wartezeitverteilung überlagert. Eine andere Möglichkeit ist, zufällig zu entscheiden, welche Plätze zu einem Untergitter gehören, aber dabei dafür sorgt, daß zwischen zwei Untergitterplätzen ein Mindestabstand vorhanden ist.

Ähnliche Probleme existieren beim parallelen Aktualisieren anderer dynamischer Prozesse, z. B. bei der Untersuchung des Domänenwachstums in zwei Dimensionen [109]. Auch hier scheinen Wartezeitverteilungen das Problem zu reduzieren, jedoch muß die Wartezeit entsprechend der Gittergröße und der Untergitterzahl gewählt werden, was aber a priori nicht möglich zu sein scheint, sondern nur durch Versuchen erreicht werden kann.

Weiter gelingt es mit dem Algorithmus nicht, Mittelwerte wie $P(\rho, t) = \langle P(l, l + \rho, t) \rangle_l$ korrekt zu bestimmen, wobei die Mittelung über alle Plätze l geht. Dagegen werden die Mittelwerte $P(l, l + \rho) = \langle P(l, l + \rho, t) \rangle_t$ richtig berechnet. Auch dieses liegt wohl an dem Problem, daß die Schwankungen, die die Verbundwahrscheinlichkeiten beeinflussen, unterdrückt werden.

3.1.5 Zur Parallelisierung des Gittergas-Modells

Im Rahmen einer Studie der Gesellschaft für Mathematik und Datenverarbeitung mbH in Sankt Augustin wurden Implementierungen des Gittergas-Modells und des Ising-Modells auf Parallelrechnern untersucht [92]. Dabei wurde bei der Implementierung auf einer Connection Machine 2 mit 16K Prozessoren eine Update-Rate von fast 12 Millionen Sprungversuchen pro Sekunde für die Diffusion auf einem Quadratgitter gemessen. Diese Gitter sind sehr viel größer als man es auf einem Cray-Vektorrechner erreichen kann. Dazu mußte jedoch das Programm vollständig neu geschrieben werden, um die Eigenheiten der Connection Machine voll auszunutzen.

Die Parallelisierung auf einem MIMD-Rechner mit gemeinsamen Speicher, einer Alliant FX/2816, erwies sich als deutlich einfacher, man konnte fast das Originalprogramm für die Cray nehmen und vom Fortran-Compiler übersetzen lassen. Um einige Eigenheiten der Rechnerphilosophie zu umgehen, wurden parallelisierte Schleifen in eigene Unterprogramme gesteckt und dann als sogenannten „Concurrent Call“ parallel von allen Prozessoren gleichzeitig aufgerufen. Die Leistung für acht Prozessoren ist in etwa vergleichbar mit der der IBM 3090-180S mit Vektoreinheit.

Die Parallelisierung auf MIMD-Rechnern mit verteiltem Speicher reduzierte sich auf das Problem der Randbehandlung. Statt der helikalen Randbedingungen können periodische verwendet werden, wenn man eine Pufferstrategie verfolgt. Die Aktualisierung der Puffer wird dann durch Interprozessorkommunikation erreicht. Die erzielten Aktualisierungsraten auf einem 32 Prozessor iPSC2 Hypercube entsprachen in etwa der Leistung eines Prozessors der IBM 3090-200 ohne Vektoreinheiten.

Ausführlich kann diese Untersuchung in Referenz [92] nachgelesen werden.

3.1.6 Die Anwendung der Algorithmen auf ungeordnete Gitter

In dieser Dissertation wird die Diffusion von Gittergasen auf ungeordneten Gittern untersucht. Dies ist bereits in Kapitel 2 erläutert worden. In diesem Abschnitt wird kurz auf die Veränderung der Algorithmen für den ungeordneten Fall eingegangen.

Wie in Kapitel 2 erläutert, wird jedem Gitterplatz eine eigene Sprungrate Γ_1 zugeordnet. Der Wert dieser Sprungrate hängt davon ab, ob der Platz einen tiefen oder einen flachen Potentialtopf besitzt. Im geordneten Fall kann man diese Sprungrate auf Eins normieren. Daher konnte man davon ausgehen, daß das Teilchen immer einen Sprungversuch

durchführt. Im ungeordneten Gitter wird das Teilchen nur mit einer durch die Sprungrate am jeweiligen Platz gegebenen Wahrscheinlichkeit springen. Der Algorithmus in Abschnitt 3.1.2 ist also leicht zu modifizieren. Die ortsabhängige Sprungrate wird einmal bestimmt und dann bis zum Ende der Simulation festgehalten (eingefroren). Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, daß man nun statt der Positionen aller Teilchen nur die Positionen der Teilchen speichert, die wirklich springen dürfen. Dazu wird vor dieser Operation für jeden Untergitterplatz eine Zufallszahl ermittelt, die mit der jeweiligen Sprungrate verglichen wird und man so entscheidet, ob ein Teilchen springen darf oder nicht.

Die Erweiterung auf ungeordnete Gitter verlangt also ein zusätzliches Array, in dem die Sprungraten der Plätze gespeichert werden, und eine zusätzliche Abfrage, ob ein Sprungversuch möglich ist. Eine solche Erweiterung ist aber leicht zu realisieren und ist im Anhang A kurz erläutert.

3.2 Methoden zur Simulation der Diffusion

In diesem Teil sollen die Methoden erläutert werden, die zur Auswertung der Gittergas-Simulation benötigt werden.

3.2.1 Die Simulation der Tracer-Diffusion

Bei der Tracer-Diffusion (oder besser: Diffusion markierter Teilchen) bewegt sich ein bestimmtes Teilchen in einem Hintergrund von nicht unterscheidbaren Teilchen. Dieses Teilchen ist sozusagen gefärbt, so daß man es von den anderen unterscheiden kann. Die Tracer-Teilchen können sich, müssen sich aber nicht, mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Man interessiert sich nun für die Diffusionskoeffizienten dieser Einteilchen-Diffusion in Abhängigkeit von der Konzentration der Hintergrund-Teilchen. Um vernünftige statistische Mittelwerte bestimmen zu können, muß man über viele Ensembles mit-teln.

Normalerweise ist man an der Tracer-Diffusion eines Teilchens derselben Art wie die der Hintergrund-Teilchen interessiert. Man spricht dann auch von Selbstdiffusion. In diesem Fall vereinfacht sich das Mittelungsverfahren. Man kann nun jedes Teilchen als ein Tracer-Teilchen im Hintergrund der jeweils anderen Teilchen ansehen.

An dieser Stelle ist es notwendig, den sogenannten Verschiebungsvektor eines Teilchens einzuführen. Der Verschiebungsvektor des Teilchens i zum Zeitpunkt t wird mit $\Delta \mathbf{r}_i(t)$ bezeichnet und ergibt sich aus der Differenz der Teilchenposition zum Zeitpunkt t und der Startposition des Teilchens:

$$\Delta \mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0). \quad (3.1)$$

Um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, berechnet man zu bestimmten Zeiten die mittlere quadratische Verschiebung jedes Teilchens aus seinem Verschiebungsvektor und mittelt dann über diese Größe:

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \Delta \mathbf{r}_i \circ \Delta \mathbf{r}_i = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \circ [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]. \quad (3.2)$$

Das Symbol $\circ$ beschreibt hier das Skalarprodukt zweier Vektoren. Der zeitabhängige Diffusionskoeffizient kann nun bestimmt werden durch

$$D_t(t) = \frac{1}{2dt} \langle r^2(t) \rangle. \quad (3.3)$$

Der wahre Tracer-Diffusionskoeffizient ist dann bestimmt durch den Grenzwert von $D_t(t)$ für $t \rightarrow \infty$. Andererseits wachsen auch die Fluktuationen des Tracer-Diffusionskoeffizienten mit der Zeit an, so daß durch Langzeitsimulationen keine besseren Daten erzielt werden können. Da aber die Fluktuationen von $D_t(t)$ auch proportional des Kehrwerts der Quadratwurzel aus der Teilchenzahl ist, verbessert man die Qualität der Simulation durch hohe Teilchenzahlen deutlich.

Es muß hier noch bemerkt werden, daß es Korrekturen zu diesem asymptotischen Verhalten gibt. So haben van Beijeren und Kutner eine logarithmische Korrektur des Zeitverhaltens für die Tracer-Diffusion auf Quadratgittern nachweisen können [120]. In dreidimensionalen Systemen ist die Korrektur umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Zeit.

Als Test, ob die Simulation korrekt verlief, kann man die mittlere Verschiebung bestimmen. Diese sollte bei fehlendem äußeren Feld verschwinden, da diese Größe die Schwerpunktsposition angibt, die sich nicht bewegen darf.

3.2.2 Die Simulation der kollektiven Diffusion

3.2.2.1 Die Schwerpunktmethode

Hier wird die Bestimmung des kollektiven Diffusionskoeffizienten mit einem von Richards [101] vorgeschlagenen Verfahren beschrieben. Bei dieser Methode nutzt man aus, daß die kollektive Diffusion und die Diffusion des Massenschwerpunkts durch folgende Relation verbunden sind:

$$D_{msp} = \frac{d\mu}{dc} D_{coll}, \quad (3.4)$$

wobei D_{msp} der Diffusionskoeffizient der Schwerpunktsbewegung, D_{coll} der der kollektiven Diffusion und c die Teilchenkonzentration ist. Für ein nichtwechselwirkendes Gittergas

gibt die Ableitung des chemischen Potentials μ nach der Konzentration gerade einen Faktor $(1 - c)$ und man erhält

$$D_{msp} = (1 - c)D_{coll}. \quad (3.5)$$

Die Gleichung (3.5) stammt von Zwerger [128], numerisch bestätigt wurde sie von Kutner [69], der durch Monte-Carlo-Simulationen die Behauptung von Richards [101], daß beide Diffusionskoeffizienten gleich sind, widerlegte.

Bei den Simulationen bestimmt man nun die zeitabhängige Verschiebung $\mathbf{X}(t)$ des Massenschwerpunktes:

$$\mathbf{X}(t) = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \Delta \mathbf{r}_j(t). \quad (3.6)$$

Hier ist N_p die Anzahl der Teilchen auf dem Gitter, und $\Delta \mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)$ wieder der Verschiebungsvektor des Teilchens j . Dann läßt sich hieraus leicht die mittlere quadratische Verschiebung des Schwerpunkts $\langle \mathbf{X}(t)^2 \rangle$ berechnen, wobei die Klammern ein Ensemblemittel beschreiben. Laut Richards [101] und Zwerger [128] läßt sich hieraus der Diffusionskoeffizient der Schwerpunktsdiffusion bestimmen:

$$\langle \mathbf{X}(t)^2 \rangle = \frac{2d}{N_p} D_{msp} t. \quad (3.7)$$

Es gibt ein Problem in der Verwendung dieser Methode. Um eine gute Statistik für die Diffusion des Massenschwerpunktes zu erzielen, muß man sehr viele Systeme simulieren, da die mittlere Verschiebung, die mittlere quadratische Verschiebung und andere höhere Momente mit der inversen Wurzel aus der Zahl der Systeme geht.

Unglücklicherweise ist die Bestimmung der Schwerpunktsbewegung gerade solch ein Fall, in dem der neue Algorithmus (vgl. Abschnitt 3.1.2) vollständig versagt. Daher wurde diese Methode in dieser Arbeit nicht verwendet. Dies ist insofern bedauerlich, weil sich diese Methode deutlich einfacher implementieren läßt als die Dichtegradienten-Methode im folgenden Abschnitt.

Nachdem in der KFA eine IBM 9000 zur Verfügung stand, habe ich mit dem Standardalgorithmus Versuche mit der Schwerpunktsmethode durchgeführt. Auf geordneten Gittern liefert sie in allen Dimensionen das richtige Ergebnis. Im Fall von ungeordneten Gittern dagegen wichen die gefitteten Diffusionskoeffizienten deutlich von denen mit der Dichtegradientenmethode ab. Da für letztere größere Erfahrungen bestehen, meine ich, daß diese Daten verlässlicher sind.

So ist es z. B. unklar, wieviele Monte-Carlo-Schritte Simulationen mit der Schwerpunktsmethode dauern sollten. Andererseits könnte man mit dieser Methode Tracer- und kollektive Diffusion gleichzeitig simulieren, hätte damit also Aussagen über beide Diffusionskoeffizienten aus demselben Ensemble.

3.2.2.2 Die Dichtegradienten-Methode

In diesem Abschnitt soll eine Methode beschrieben werden, die den kollektiven Diffusionskoeffizienten durch den Zerfall von Dichtefluktuationen bestimmt. Sie ist von Bowker und King [15] bzw. Kutner [67] eingeführt worden. Dabei hat Kutner die Dichtefluktuationen als kosinusförmige Abweichung von der Hintergrundkonzentration eingeführt, während Bowker und King das System so präparierten, daß die Konzentration in einem Teil des Gitters gleich 1 war, also alle Plätze besetzt waren, und im übrigen Teil des Gitters zu Beginn die Plätze alle leer waren.

Ich habe hier das Relaxationsverfahren nach Kutner [67] verwendet. Bei diesem Verfahren nimmt man an, daß Korrelationsfunktionen der Dichtefluktuationen für lange Zeiten und große Wellenlängen entsprechend der makroskopischen Diffusionsgleichung zerfallen. Um dies zu untersuchen, prägt man der gleichmäßigen Teilchenkonzentration ein Kosinus-Profil auf, so daß die folgende Anfangsbedingung gilt:

$$P(\mathbf{l}, t = 0) = c + \delta c(t = 0) \cos(\mathbf{k}\mathbf{l}), \quad (3.8)$$

wobei $\mathbf{k}$ der Wellenvektor ist, der zur entsprechenden Wellenlänge des Kosinus-Profiles gehört ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$). Da die Besetzungswahrscheinlichkeit die Diffusionsgleichung

$$\frac{d}{dt}P(\mathbf{l}, t) = D_{\text{coll}} \nabla^2 P(\mathbf{l}, t) \quad (3.9)$$

erfüllt, gilt

$$P(\mathbf{l}, t) = c + \delta c(t) \cos(\mathbf{k}\mathbf{l}) \quad (3.10)$$

mit

$$\delta c(t) = \delta c(t = 0) \exp(-D_{\text{coll}} k^2 t). \quad (3.11)$$

In der Simulation wird nun diese Abweichung δc in bestimmten Zeitschritten gemessen und über mehrere Simulationen gemittelt. Die Ergebnisse für die Amplituden werden mit Hilfe von Fit-Routinen ausgewertet und so der Koeffizient im Argument der Exponentenfunktion in Gleichung (3.11) bestimmt. Durch Einsetzen von $\mathbf{k}$ läßt sich dann aus der Simulation der kollektive Diffusionskoeffizient bestimmen. Man beachte, daß sich bei kleinen Gittern Abweichungen vom Profil deutlich stärker auswirken. So bedeutet das Fehlen von einem Teilchen im Profil auf einem 20×20 -Gitter eine Abweichung von fünf Prozent, auf einem 100×100 -Gitter von einem Prozent. Die Größe der Fluktuation beeinflusst aber stark die Qualität der Fits des Profils. Daher sind hier Simulationen auf genügend großen Gittern erforderlich.

Kapitel 4

Diffusion im Zwei-Zustands-Modell

4.1 Allgemeines

Diffusion auf Gittern mit vorgegebener Unordnung ist schwierig zu behandeln. Häufig versucht man die Diffusion auf ungeordneten Gittern dadurch zu modellieren, daß man Diffusion auf geordneten Gittern mit einer komplizierteren Dynamik betrachtet. Ein klassisches Beispiel hierfür ist das Zwei-Zustandsmodell, siehe den Übersichtsartikel von Haus und Kehr [46] und auch Abschnitt 2.4.2. Typischerweise wird aber in diesem Modell lediglich die Diffusion eines einzelnen Teilchens auf dem Gitter betrachtet. In diesem Kapitel soll die Verallgemeinerung auf ein Gittergas behandelt werden.

Im Zwei-Zustandsmodell können die Teilchen entweder frei beweglich oder eingefangen sein. Durch drei Parameter kann die Dynamik des Modells beschrieben werden. Bei diesen Größen handelt es sich um die Sprungrate Γ , die Einfangrate γ_i und die Ausstoßrate γ_r . Ist ein Teilchen im frei beweglichen Zustand, kann es mit der Sprungrate Γ auf einen freien Nachbarplatz springen. Es kann aber auch mit der Wahrscheinlichkeit γ_i eingefangen werden. Diesen Zustand kann das Teilchen nur mit der Wahrscheinlichkeit γ_r verlassen, um dann wieder im freien Zustand an der Diffusion teilzunehmen oder wieder eingefangen zu werden. Dabei ist zu bemerken, daß an jedem Gitterplatz sowohl ein freier als auch ein einfangender Zustand vorhanden ist. Eine eindimensionale Darstellung des Zwei-Zustandsmodells ist in der Abbildung 4.1 gegeben.

Man kann das Modell auch als ein Modell für dynamische Perkolation ansehen. Da die Teilchen unabhängig voneinander zwischen beweglichem und unbeweglichen Zustand wechseln, kann man den Anteil der Teilchen im eingefangenen Zustand als zeitlich veränderliche Struktur blockierender Plätze betrachten.

4.2 Kollektive Diffusion

Um die kollektive Diffusion im Zwei-Zustandsmodell näher zu untersuchen, wird die Mastergleichung für die Besetzungswahrscheinlichkeit $P(1, t)$ aufgestellt und der Ansatz von

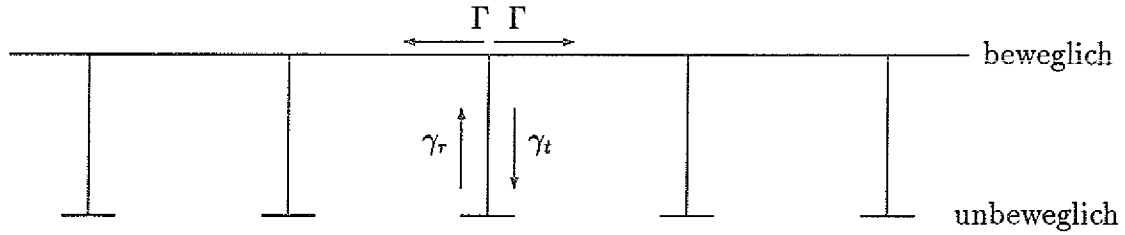


Abbildung 4.1: Das eindimensionale Zwei-Zustandsmodell

Kutner [67], der in Gleichung (2.5) erläutert ist, angewandt.

Die Gitterplätze l eines Bravais-Gitters mit N Plätzen sind mit einer beliebigen festen Zahl N_p von Teilchen besetzt. Wie immer in dieser Arbeit ist Doppelbesetzung nicht erlaubt. Übergänge auf Nachbarplätze sind daher nur nach den Prinzipien, die in Kapitel 2.1 erläutert sind, möglich. Im Zwei-Zustandsmodell gilt ein Gitterplatz dann und nur dann als unbesetzt, wenn weder im beweglichen noch im unbeweglichen Zustand ein Teilchen zu finden ist. Die Besetzungswahrscheinlichkeit des Platzes l zur Zeit t läßt sich nun in zwei Anteile aufspalten:

$$P(l, t) = P_f(l, t) + P_t(l, t), \quad (4.1)$$

wobei P_f und P_t gleich der Besetzungswahrscheinlichkeit des frei beweglichen bzw. des unbeweglichen Zustands ist. Für diese beiden Größen lauten die Master-Gleichungen:

$$\frac{d}{dt} P_f(l, t) = \Gamma \sum_{\langle l' \rangle} [P_f(l', \bar{l}, t) - P_f(l, \bar{l}', t)] + \gamma_r P_t(l, t) - \gamma_t P_f(l, t), \quad (4.2)$$

$$\frac{d}{dt} P_t(l, t) = -\gamma_r P_t(l, t) + \gamma_t P_f(l, t). \quad (4.3)$$

Hier bezeichnet $P_f(l', \bar{l}, t)$ die Verbundaufenthaltswahrscheinlichkeit, daß sich ein freies Teilchen am Platz l' zur Zeit t befindet, während l unbesetzt ist. Weiter erfüllt diese Verbundaufenthaltswahrscheinlichkeit folgende Bedingung:

$$P_f(l', t) = P_f(l', \bar{l}, t) + P_{ff}(l', l, t) + P_{ft}(l', l, t). \quad (4.4)$$

Der Ausdruck $P_{ij}(l', l, t)$ gibt die Verbundwahrscheinlichkeit wieder, daß sich zur Zeit t auf Platz l' ein Teilchen im Zustand i und auf Platz l ein anderes Teilchen im Zustand j befindet. Die Beziehung (4.4) kann nun verwendet werden, um die Gleichungen (4.2) und (4.3) in ein Gleichungssystem für die Ein-Teilchen-Diffusion zu verwandeln. Dies geht aber nur, wenn die folgende Bedingung gilt:

$$P_{ft}(l', l, t) = P_{tf}(l', l, t). \quad (4.5)$$

Die Bedingung (4.5) ist im stationären Zustand natürlich immer erfüllt, im allgemeinen nicht jedoch im Nichtgleichgewichtszustand. Nimmt man nun an, daß Gleichung (4.5) näherungsweise gilt, dann erhält man ein System von Einteilchengleichungen:

$$\frac{d}{dt}P_f(\mathbf{l}, t) = \Gamma \sum_{\langle \mathbf{l}' \rangle} [P_f(\mathbf{l}', t) - P_f(\mathbf{l}, t)] + \gamma_r P_t(\mathbf{l}, t) - \gamma_t P_f(\mathbf{l}, t), \quad (4.6)$$

$$\frac{d}{dt}P_t(\mathbf{l}, t) = -\gamma_r P_t(\mathbf{l}, t) + \gamma_t P_f(\mathbf{l}, t). \quad (4.7)$$

Mit Hilfe einer Laplace-Transformation ergibt dies:

$$sP_f(\mathbf{l}, s) - P_f(\mathbf{l}, 0) = \Gamma \sum_{\langle \mathbf{l}' \rangle} [P_f(\mathbf{l}', s) - P_f(\mathbf{l}, s)] + \gamma_r P_t(\mathbf{l}, s) - \gamma_t P_f(\mathbf{l}, s), \quad (4.8)$$

$$sP_t(\mathbf{l}, s) - P_t(\mathbf{l}, 0) = -\gamma_r P_t(\mathbf{l}, s) + \gamma_t P_f(\mathbf{l}, s). \quad (4.9)$$

Ferner wird auf das Gleichungssystem eine Fourier-Transformation angewendet:

$$sP_f(\mathbf{k}, s) - P_f(\mathbf{k}, 0) = -\Lambda(\mathbf{k})P_f(\mathbf{k}, s) + \gamma_r P_t(\mathbf{k}, s) - \gamma_t P_f(\mathbf{k}, s), \quad (4.10)$$

$$sP_t(\mathbf{k}, s) - P_t(\mathbf{k}, 0) = -\gamma_r P_t(\mathbf{k}, s) + \gamma_t P_f(\mathbf{k}, s), \quad (4.11)$$

wobei

$$\Lambda(\mathbf{k}) = \Gamma \sum_{\mathbf{e}} [1 - \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e})] \quad (4.12)$$

mit den Einheitsvektoren $\mathbf{e}$ des Bravais-Gitters gilt. Damit ergeben sich zwei gekoppelte lineare Gleichungen für die transformierten Besetzungswahrscheinlichkeiten des beweglichen und des unbeweglichen Zustands:

$$P_f(\mathbf{k}, s) = \frac{P_f(\mathbf{k}, 0) + \gamma_r P_t(\mathbf{k}, s)}{s + \gamma_t + \Lambda(\mathbf{k})}, \quad (4.13)$$

$$P_t(\mathbf{k}, s) = \frac{P_t(\mathbf{k}, 0) + \gamma_t P_f(\mathbf{k}, s)}{s + \gamma_r}. \quad (4.14)$$

Unter Benutzung der Gleichung (4.1) eliminiert man aus den rechten Seiten P_t und erhält

$$P_f(\mathbf{k}, s) = \frac{P_f(\mathbf{k}, 0) + \gamma_r P(\mathbf{k}, s) - \gamma_r P_f(\mathbf{k}, s)}{s + \gamma_t + \Lambda(\mathbf{k})} \quad (4.15)$$

$$= \frac{P_f(\mathbf{k}, 0) + \gamma_r P(\mathbf{k}, s)}{s + \gamma_t + \gamma_r + \Lambda(\mathbf{k})}, \quad (4.16)$$

$$P_t(\mathbf{k}, s) = \frac{P(\mathbf{k}, 0) - P_f(\mathbf{k}, 0) + \gamma_t P_f(\mathbf{k}, s)}{s + \gamma_r}. \quad (4.17)$$

Die Gesamtaufenthaltswahrscheinlichkeit (4.1) im Fourier- und Laplace-Raum ist dann die Summe aus den Gleichungen (4.13) und (4.14):

$$P(\mathbf{k}, s) = P_f(\mathbf{k}, s) + P_t(\mathbf{k}, s) \quad (4.18)$$

$$= \frac{P_f(\mathbf{k}, 0) + \gamma_r P(\mathbf{k}, s)}{s + \gamma_t + \gamma_r + \Lambda(\mathbf{k})} + \frac{P(\mathbf{k}, 0) - P_f(\mathbf{k}, 0)}{s + \gamma_r} + \frac{\gamma_t (P_f(\mathbf{k}, 0) + \gamma_r P(\mathbf{k}, s))}{(s + \gamma_r)(s + \gamma_r + \gamma_t + \Lambda(\mathbf{k}))}. \quad (4.19)$$

Auflösen von Gleichung (4.19) nach $P(\mathbf{k}, s)$ ergibt

$$P(\mathbf{k}, s) = \frac{P(\mathbf{k}, 0)(s + \gamma_r + \gamma_t) + (P(\mathbf{k}, 0) - P_f(\mathbf{k}, 0))\Lambda(\mathbf{k})}{s(s + \gamma_t + \gamma_r) + \Lambda(\mathbf{k})(s + \gamma_r)}. \quad (4.20)$$

Dieses Ergebnis entspricht einer verallgemeinerten Mastergleichung mit frequenzabhängigem Kern und einer Inhomogenität. Letztere tritt immer dann auf, wenn die Anfangsbedingungen sich vom Gleichgewichtszustand unterscheiden.

Zur Bestimmung des Verhaltens bei der kollektiven Diffusion werden die Anfangsbedingungen in Gleichung (4.20) als Abweichung von einer einheitlichen Hintergrund-Teilchenkonzentration $\bar{c}$ gewählt:

$$P_t(\mathbf{k}, 0) = \bar{c}_t \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{0}} + \delta c_t, \quad (4.21)$$

$$P_f(\mathbf{k}, 0) = \bar{c}_f \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{0}} + \delta c_f. \quad (4.22)$$

Dabei gelten folgende Beziehungen:

$$\bar{c} = \bar{c}_t + \bar{c}_f, \quad (4.23)$$

$$\bar{c}_t / \bar{c}_f = \gamma_t / \gamma_r. \quad (4.24)$$

Gleichung (4.23) stellt lediglich eine Verbindung zwischen freien und eingefangenen Teilchen dar, Beziehung (4.24) beruht auf dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts, wie es sich mit der Anfangsbedingung (4.22) z. B. aus Gleichung (4.14) für $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ ergibt. Damit ist dann auch der Fall $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ erledigt. Damit ergibt sich ferner

$$P(\mathbf{k}, 0) = P_f(\mathbf{k}, 0) + P_t(\mathbf{k}, 0) = \bar{c}_f \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{0}} + \bar{c}_t \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{0}} + \delta c_t + \delta c_f = \bar{c} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{0}} + \delta c. \quad (4.25)$$

Die mittlere quadratische Verschiebung läßt sich nun leicht berechnen (vgl. auch [46]). Dazu wird ausgenutzt, daß gilt

$$\langle \delta R^2(s) \rangle = \nabla_{\mathbf{k}}^2 P(\mathbf{k}, s)|_{\mathbf{k}=\mathbf{0}}. \quad (4.26)$$

Da aber die Ableitung an der Stelle $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ benötigt wird, reicht es aus, $\Lambda(\mathbf{k})$ für kleine $\mathbf{k}$ zu entwickeln:

$$\Lambda(\mathbf{k}) = z\Gamma \left[1 - \frac{2}{z} \sum_{i=1}^{z/2} \cos(ak_i) \right] \simeq \Gamma \sum_{i=1}^{z/2} k_i^2 a^2. \quad (4.27)$$

Im Falle von einfach kubischen Gittern in d Dimensionen gilt dann $k^2 a^2 = \sum_{i=1}^{z/2} k_i^2 a^2$. Damit erhält man für Gleichung (4.20) mit $\mathbf{k} \rightarrow 0$ (aber für $\mathbf{k} \neq 0$):

$$P(\mathbf{k}, s) = \frac{P(\mathbf{k}, 0)(s + \gamma_r + \gamma_t) + (P(\mathbf{k}, 0) - P_f(\mathbf{k}, 0))\Gamma k^2 a^2}{s(s + \gamma_t + \gamma_r) + \Gamma k^2 a^2(s + \gamma_r)}. \quad (4.28)$$

Unter Berücksichtigung von Beziehung (4.26) erhält man

$$\langle \delta R^2(s) \rangle = 2d\Gamma a^2 \left[\frac{\gamma_r \delta c}{s^2(s + \gamma_r + \gamma_t)} + \frac{\delta c_f}{s(s + \gamma_r + \gamma_t)} \right]. \quad (4.29)$$

Nun fehlt noch die Laplace-Rücktransformation. Man erhält:

$$\begin{aligned} \langle \delta R^2(t) \rangle = & 2d\Gamma a^2 \left[\frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_t} t \delta c + \right. \\ & \left. \frac{1}{\gamma_r + \gamma_t} \left(\delta c_f - \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_t} \delta c \right) (1 - \exp\{-(\gamma_r + \gamma_t)t\}) \right]. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Im zweiten Term lassen sich die Anfangsbedingungen mit Hilfe der Beziehungen (4.23) und (4.24) umformen:

$$\delta c_f - \frac{\gamma_r \delta c}{\gamma_r + \gamma_t} = \frac{(\gamma_r + \gamma_t)(\delta c_f) - \gamma_r(\delta c_f + \delta c_t)}{\gamma_r + \gamma_t} \quad (4.31)$$

$$= \underbrace{\frac{\gamma_t}{\gamma_r + \gamma_t} \delta c_f}_{\bar{c}_t/\bar{c}} - \underbrace{\frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_t} \delta c_t}_{\bar{c}_f/\bar{c}}. \quad (4.32)$$

Einsetzen von Gleichung (4.32) in (4.30) ergibt:

$$\begin{aligned} \langle \delta R^2(t) \rangle = & 2d\delta c D_0 \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_t} t \\ & + 2d \frac{D_0}{\gamma_r + \gamma_t} \left(\delta c_f \frac{\bar{c}_t}{\bar{c}} - \delta c_t \frac{\bar{c}_f}{\bar{c}} \right) \times \{1 - \exp[-(\gamma_r + \gamma_t)t]\}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

In Gleichung (4.33) ist D_0 der Diffusionskoeffizient für den beweglichen Zustand und d die Dimension des Problems. Auf kubischen Gittern gilt natürlich $D_0 = \Gamma a^2$. Das Ergebnis (4.33) enthält nun den effektiven Diffusionskoeffizient des Zwei-Zustandsmodells in der asymptotischen mittleren quadratischen Verschiebung, wie er auch in der Einteilchenbeschreibung berechnet wurde [46]:

$$D_{coll} = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_t} D_0. \quad (4.34)$$

Der Diffusionskoeffizient auf dem geordneten Gitter D_0 wird um einen Faktor reduziert, der der mittleren Zeit entspricht, während der ein Teilchen eingefangen ist. Ferner enthält Gleichung (4.33) einen Relaxationsterm, der beschreibt, wie das System aus einem Nichtgleichgewichtszustand in das asymptotische Verhalten gelangt.

Interessant ist, daß in der mittleren quadratischen Verschiebung (4.33) ein Faktor δc auftritt, der nicht in den Diffusionskoeffizienten eingeht. Dies kann man sich schon am Fick'schen Gesetz in der konstanten Version klar machen, wenn man am Ursprung mit der Anfangsbedingung $\delta c \delta(x)$ anstelle von $\delta(x)$ startet. Diese geänderte Anfangsbedingung entspricht einer Normierung der Inhomogenität.

Obwohl dieses Verhalten aus Einteilchengleichungen erhalten wurde, beschreibt Gleichung (4.33) den Zerfall von Dichteschwankungen im nicht-wechselwirkenden Gittergas. Befindet sich das System zu Beginn im Gleichgewicht, so verschwindet der zweite Term, und man erhält ein streng lineares Verhalten.

Zu beachten ist, daß bei den in den numerischen Simulationen verwendeten Normierung die Sprungrate Γ nicht denselben Wert hat wie auf einem geordneten Gitter mit nur einem Zustand. Vielmehr gilt $1 = \gamma_t + z\Gamma$, hier also speziell $\Gamma = (1 - \gamma_t)/2d$. Damit ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten

$$D_{coll} = \frac{(1 - \gamma_t)\gamma_r}{2d(\gamma_r + \gamma_t)}. \quad (4.35)$$

4.3 Simulation der kollektiven Diffusion

Das in Gleichung (4.33) dargestellte Verhalten der mittleren quadratischen Verschiebung zeigt, daß man ein verschiedenes Kurzzeit- und Langzeitverhalten beobachten sollte. Zur Bestätigung von Gleichung (4.33) habe ich mit dem Algorithmus aus Kapitel 3.1.2 den Fall eines Quadratgitters simuliert. Der kollektive Diffusionskoeffizient wurde mit der in Kapitel 3.2.2.2 beschriebenen Methode bestimmt. Dabei sollte sowohl das Kurzzeit- als auch das asymptotische Verhalten bestimmt werden. Dies gelang jedoch nicht bezüglich des Kurzzeitverhaltens, da die Relaxation ins Gleichgewicht, das durch den zweiten Term in (4.33) beschrieben wird, sehr schnell vonstatten geht. Dies ist in Abbildung 4.2 zu sehen, in der Daten der Tracerdiffusion dargestellt werden (vgl. dazu Teil 4.4). In diesem doppellogarithmischen Plot sieht man, daß die Relaxation von verschiedenen Anfangsbedingungen etwa 20 Monte-Carlo-Zeitschritte benötigt. Auf einer derart kurzen Zeitskala kann jedoch die Dichtegradienten-Methode nur mit großen Fehlern verwendet werden.

Die Simulationen der kollektiven Diffusion wurden auf Gittern der Größe 300×300 durchgeführt, die Teilchenkonzentration war $c = 0.80$. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Zu Beginn der Simulation befanden sich alle Teilchen entweder im freien (F) oder unbeweglichen (U) Zustand.

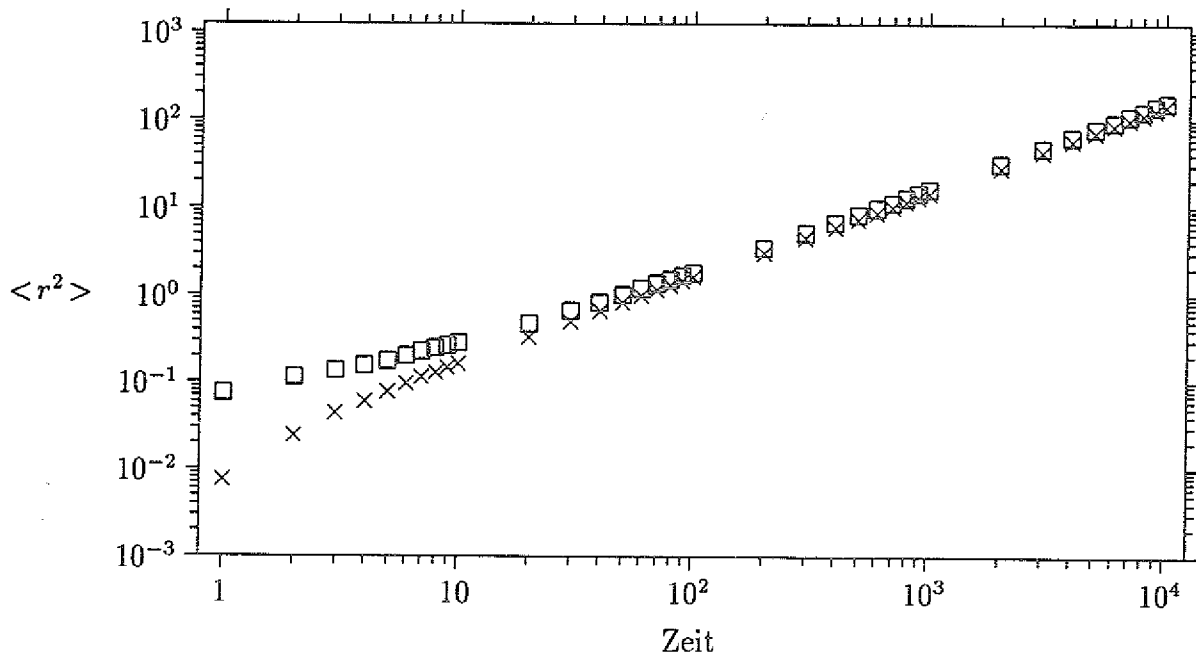


Abbildung 4.2: Doppellogarithmischer Plot der Tracerdiffusion im Zwei-Zustandsmodell. Dargestellt ist das Verhalten der mittleren quadratischen Verschiebung als Funktion der Zeit, wobei auf Thermalisierung verzichtet wurde und verschiedene Anfangsbedingungen gewählt wurden: $\delta c_t = 1(\times)$, $\delta c_t = 0(\square)$, $\gamma_r = 0.2$, $\gamma_t = 0.8$, $\bar{c} = 0.5$.

γ_r	γ_t	Startkonfiguration	D^{mc}	D^{th}
1.0	0.0	U	0.243	0.250
1.0	0.0	F	0.267	0.250
0.5	0.5	U	0.073	0.063
0.5	0.5	F	0.055	0.063
0.8	0.2	U	0.151	0.160
0.8	0.2	F	0.169	0.160
0.2	0.8	U	0.010	0.010
0.2	0.8	F	0.009	0.010
0.8	0.5	F	0.086	0.077
0.5	0.8	F	0.020	0.019

Hier bedeuten D^{mc} der aus den Monte-Carlo-Daten bestimmte und D^{th} der aus Gleichung (4.29) berechnete Diffusionskoeffizient. Der Fehler der Monte-Carlo-Daten liegt bei etwa 10 Prozent. Man sieht, daß die Simulation mit der Theorie im Rahmen der Fehler übereinstimmt. Dies ist insbesondere deshalb erfreulich, da dies bedeutet, daß die Annahme (4.5) keine großen Fehler im Diffusionskoeffizienten zur Folge hat.

4.4 Simulation der Tracer-Diffusion

Zusätzlich zur Untersuchung der kollektiven Diffusion habe ich auch Simulationen der Tracer-Diffusion im Zwei-Zustandsmodell durchgeführt. Es stellt sich nun die Frage, wie der in Gleichung (2.9) beschriebene Korrelationsfaktor im Zwei-Zustandsmodell aussehen muß. Offensichtlich hängt er nun nicht mehr nur von der Teilchenkonzentration, sondern auch von den Einfang- und Ausstoßraten γ_t und γ_r ab. Ich habe daher Simulationen bei verschiedenen Konzentrationen und gleichen Einfang- und Ausstoßraten durchgeführt, wobei die Verhältnisse von $\gamma_r/2d\Gamma$ ebenfalls variiert wurden. Die Ergebnisse für den Korrelationsfaktor sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

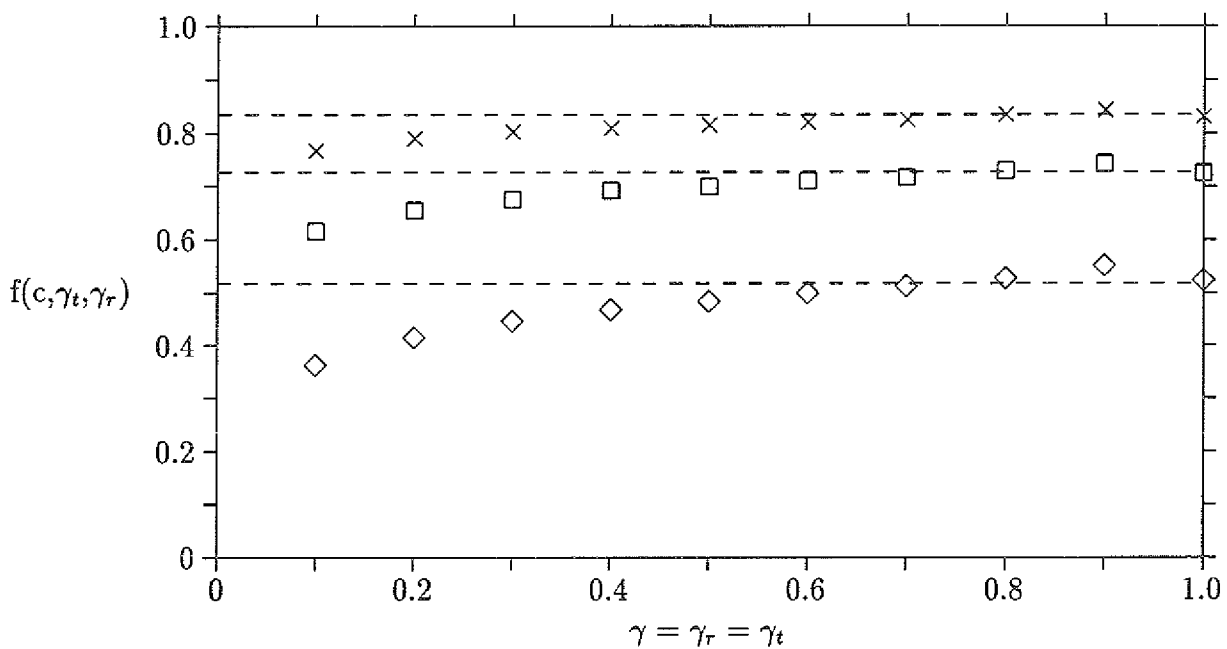


Abbildung 4.3: Korrelationsfaktor der Tracer-Diffusion im zweidimensionalen Zwei-Zustandsmodell für die Konzentrationen $c = 0.3(\times)$, $c = 0.5(\square)$, $c = 0.9(\diamond)$ gegen Einfang- und Ausstoßraten $\gamma = \gamma_r = \gamma_t$. Die gestrichelte Linie gibt den Korrelationsfaktor des idealen Gittergases bei den entsprechenden Konzentrationen an.

Bei kleinen Werten von $\gamma = \gamma_t = \gamma_r$ ist eine deutliche Reduzierung des Korrelationsfaktors gegenüber den Werten für das ideale Gittergas zu sehen. Dies ist qualitativ so zu verstehen, daß bei kleinen Ausstoßraten ein Anteil $\bar{z}_t$ der Teilchen für längere Zeit unbeweglich ist und sich dadurch zusätzliche Rückwärtskorrelationen ausbilden. Eine Untersuchung für vollständig unbewegliche Teilchen ist in der Arbeit von Braun und Kehr [18] durchgeführt worden.

Kapitel 5

Gittergas-Diffusion auf Perkolationsgittern

In diesem Kapitel wird das kritische Verhalten der Tracerdiffusion auf dreidimensionalen Perkolationsgittern an der Perkolationschwelle untersucht. An dieser Perkolationschwelle tritt ein kritisches Verhalten der Diffusion einzelner Teilchen auf. Es geht hier nun um die Frage, ob die Tracer-Diffusion eines Gittergases dasselbe kritische Verhalten zeigt, d. h., ob an der Perkolationschwelle ein universelles Verhalten zu beobachten ist. Diese Frage läßt sich mit dem neu entwickelten vektorisierbaren Algorithmus nun gut prüfen. Zusätzlich wurden noch Daten zur Tracer-Diffusion auf Perkolationsgittern mit verschiedenen Konzentrationen von blockierenden Plätzen gewonnen. Eine Einführung in die Perkolations-theorie findet man in dem Buch von Stauffer [115].

5.1 Zur Bestimmung des kritischen Exponenten k

Ein Prototyp für ungeordnete Systeme ist das Perkolationsmodell. Hierbei sind blockierende Plätze zufällig über das Gitter verstreut. Der Teilchentransport auf Gittern, das zufällig verteilte, blockierende Plätze enthält, kann z. B. für zufällige Widerstandsnetzwerke von Interesse sein. Je nach Konzentration der verbotenen Plätze können beliebig große oder endlich kleine Cluster von erlaubten Plätzen entstehen. Zwischen diesen beiden Extremen liegt der Perkolationsübergang, an dem gerade ein unendlich großes Cluster erlaubter Plätze in einem unendlich großem Gitter entsteht, obwohl gleichzeitig noch viele kleine endliche Cluster existieren können. Die Konzentration p_c dieses Übergangs wird „Perkolationschwelle“ genannt.

Man interessiert sich nun für das Verhalten der Wurzel aus der mittleren quadratischen Verschiebung von diffundierenden Teilchen an dieser Perkolationschwelle. Allgemein gilt für diese Größe R

$$R = \sqrt{\langle R^2(t) \rangle} \propto t^k. \quad (5.1)$$

46 KAPITEL 5. GITTERGAS-DIFFUSION AUF PERKOLATIONSGITTERN

Der Exponent k wird an der Perkolationsschwelle kritischer Exponent genannt und sollte universell sein. D. h., dieser Exponent sollte für alle Diffusionsprozesse mit verschiedenen Mechanismen gleich sein, solange ausschließlich die Unordnung den Diffusionsprozeß bestimmt.

Die numerische Untersuchung der Beziehung (5.1) wurde von de Gennes [24] durch das *Ameisen im Labyrinth*-Problem angeregt. Die Untersuchung von zufällig bewegten Teilchen auf Perkolationsgittern ist in vielen Arbeiten untersucht worden [2, 9, 26, 38, 51, 66, 74, 77, 78, 89, 93, 94, 100, 103].

Insbesondere der dreidimensionale Fall war noch strittig. Bis zum Zeitpunkt dieser Untersuchung galten die Simulationen von Roman [103] als die genauesten. Er bestimmte den kritischen Exponenten k an der Perkolationsschwelle $p_c = 0.3116$ zu $k = 0.190 \pm 0.003$. Dieser Wert weicht deutlich von der Vorhersage von Alexander und Orbach, $k = 0.201$ ab [2].

Die oben erwähnten Untersuchungen waren auf die Simulation von einzelnen Teilchen beschränkt. Das Modell, welches komplizierter ist, ist gerade das Gittergas mit dem Verbot der Doppelbesetzung von Gitterplätzen. Wegen der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Weghebung der Blockierungseffekte in der Mastergleichung, die auch für Perkolationsgitter gilt, ist die kollektive Diffusion identisch mit der Einteilchen-Diffusion [66]. Eine davon verschiedene Größe ist die Tracer-Diffusion. Wenn die Einteilchen-Diffusion und die Tracer-Diffusion im wechselwirkenden Gittergas zu derselben Universalitätsklasse gehören, dann sollte der kritische Exponent gleich sein.

Simulationen von Gittergas-Diffusion auf Perkolationsgittern bei verschiedenen Konzentrationen von blockierenden Plätzen sind bisher schon einige durchgeführt worden [7, 18, 45, 50, 99]. Kürzlich wurden dann noch die statischen Effekte der Perkolation in Gittergasen untersucht [14].

Vor einigen Jahren versuchte Heupel [50] den kritischen Exponenten am Perkulationsübergang für die Tracer-Diffusion im Gittergas zu bestimmen. Sein Ergebnis, $k = 0.199$, befand sich in Übereinstimmung mit früheren Resultaten zur Einteilchen-Diffusion [93]. Weiter fand Heupel ebenso wie Pandey et al. einen finite-size Effekt, bei dem k bei längeren Simulationszeiten extrem anstieg. Dies alles schien die Universalitätsannahme zu bestätigen.

Aber die Untersuchung von Heupel wurde auf einem skalaren Rechner des Typs CDC Cyber 76 durchgeführt, mit relativ beschränkten Möglichkeiten. So waren die Gitter relativ klein (10^3 und 20^3), und die Teilchenkonzentration war sehr niedrig ($< 10\%$). Insbesondere die zweite Bedingung ist in diesem Fall fragwürdig. Trotz der kleinen Gitter haben sich die Gittergas-Teilchen nicht gegenseitig behindern können. Wie meine Ergebnisse jedoch zeigen, hat Heupel wahrscheinlich eher eine Einteilchen-Diffusion als eine Gittergas-Diffusion studiert.

Die Entwicklung des vektorisierbaren Gittergas-Algorithmus erlaubte nun eine erneute Untersuchung dieses Problems für größere Gitter und andere Teilchenkonzentrationen an der Perkolationsschwelle $p_c = 0.3116$.

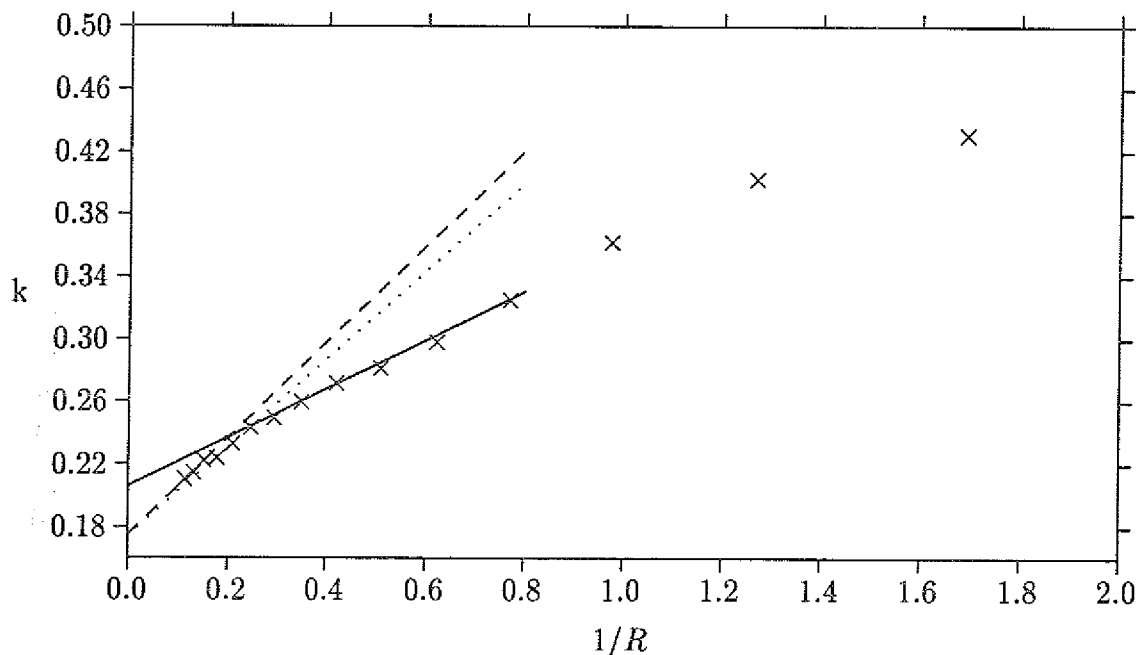


Abbildung 5.1: Der Exponent k gegen $1/R$ für Gittergase auf 3d Perkolationsgittern mit $L = 60$ an der Perkolationsschwelle. Die Geraden sind als Fit von Datenpunkten innerhalb verschiedener Zeitintervalle berechnet worden. Eine nähere Erläuterung ist im Text zu finden.

Ich habe diese Simulationen auf der Cray X-MP durchgeführt und dabei auf Gittern mit Kantenlängen von 30 und 60 Gitterplätzen gerechnet. Zur Verbesserung der Statistik wurden bei den kleinen Gittern 1000 und bei den großen 70 Perkolationsgitter simuliert.

Um den Exponenten k zu bestimmen, habe ich bei einer Konzentration von 10 Prozent der erlaubten Gitterplätze simuliert. Ich habe diese Konzentration gewählt, weil hier der später diskutierte Plateaueffekt kaum vorhanden ist. Die Länge der Simulationen hat 2^{15} Monte-Carlo-Schritte nicht überschritten. Zu bestimmten Zeiten wurde die mittlere quadratische Verschiebung berechnet, nach Beendigung der Simulation aus diesem Wert die Wurzel bestimmt.

Der Exponent k wird zu jedem Zeitschritt berechnet durch

$$k = \frac{d \log R}{d \log t}. \quad (5.2)$$

Die berechneten Exponenten für ein Gitter der Größe 60^3 sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

Dann wurden drei oder mehr aufeinanderfolgende Werte von k gegen $1/R$ als Gerade gefittet. Aus den Schnittpunkten dieser Geraden kann man dann den asymptotischen Wert von k für $R \rightarrow \infty$ bestimmen. Für Zeiten zwischen 2^{10} bis 2^{12} (gepunktete Linie) bzw. 2^{13}

bis 2^{15} (gestrichelte Linie) Monte-Carlo-Schritten konnte der asymptotische Exponent zu $k = 0.175 \pm 0.010$ bestimmt werden. Diese Fitergebnisse sind als Geraden in Abbildung 5.1 dargestellt.

Leichte Schwankungen in den Daten sorgen dafür, daß ein Fit durch alle sechs Datenpunkte einen Exponenten $k = 0.183 \pm 0.010$ ergibt. Auf Gittern der Kantenlänge $L = 30$ errechnete ich $k = 0.181 \pm 0.010$. Für mittlere Zeiten konnte der asymptotische Exponent zu $k = 0.206 \pm 0.010$ bestimmt werden, was dem Ergebnis von Heupel [50] entspricht. Diese Gerade ist in Abbildung 5.1 als durchgezogene Linie zu finden.

Ich habe auch Simulationen mit höheren Teilchenkonzentrationen durchgeführt. Die Exponenten zeigten keine Abhängigkeit von der Konzentration des Gittergases, jedoch konnten nur wenige Punkte bei der Bestimmung wegen des Plateauverhaltens, das weiter unten beschrieben wird, benutzt werden, so daß der Fehler sehr groß ist.

Vergleicht man mein Ergebnis mit den Daten von Heupel [50], dann liegt es nahe zu vermuten, daß Heupel zu kleine Systeme mit zu wenig Teilchen für zu kurze Zeiten simuliert hat. Weiter habe ich auch den finite-size Effekt von Heupel nicht beobachten können, was daran liegen kann, daß er zu wenig Gitter zur Mittelwertberechnung herangezogen hat.

Meine Art der Datenanalyse entspricht der von Roman [103]. Auch das Ergebnis entspricht dem von Roman, bestätigt aber ebenfalls nicht die Alexander-Orbach Hypothese [2].

Kürzlich haben Sahimi und Arbabi [104] die Daten von Roman [103] und mir mit einer neuen Methode noch einmal analysiert. Bei dieser Methode haben sie Korrekturen zum Verhalten in Gleichung (5.1) berücksichtigt. Sie bestimmten den kritischen Exponenten von Romans Daten zu $k = 0.194 \pm 0.001$ und von meinen Ergebnissen zu $k = 0.200 \pm 0.005$. Zusammen mit einer kürzlich veröffentlichten Reihenentwicklung [1], die einen kritischen Exponenten von $k = 0.198 \pm 0.003$ voraussagt, und neueren Monte-Carlo-Daten mit $k = 0.200$ [39] scheinen also alle diese Ergebnisse die Alexander-Orbach-Hypothese [2] zu bestätigen, was wiederum universelles Verhalten an der Perkolationsschwelle nahelegt.

5.2 Das Plateauverhalten des Gittergases

In diesem Abschnitt soll kurz eine Beobachtung behandelt werden, die bei den Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit gefunden wurde.

Beim Auftragen des Exponenten, der nach Gleichung (5.2) bestimmt wurde, fiel diese Größe nicht wie erwartet stetig ab. Vielmehr erkennt man drei Teilbereiche in Abbildung 5.2 bzw. B.1 im Verhalten des Exponenten. Überraschend war, daß für mittlere Zeiten der berechnete Exponent einige Zeit konstant blieb, und dann ein Crossover-Übergang zum kritischen Verhalten auftrat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abbildung 5.2 die horizontale Achse bei $1/R = 2$ abgeschnitten worden. Die Darstellung aller Daten für alle Konzentrationen ist in Abbildung B.1 des Anhangs zu finden. Man sieht, daß dieses Verhalten sich umso mehr verstärkt, je größer die Teilchenkonzentration ist.

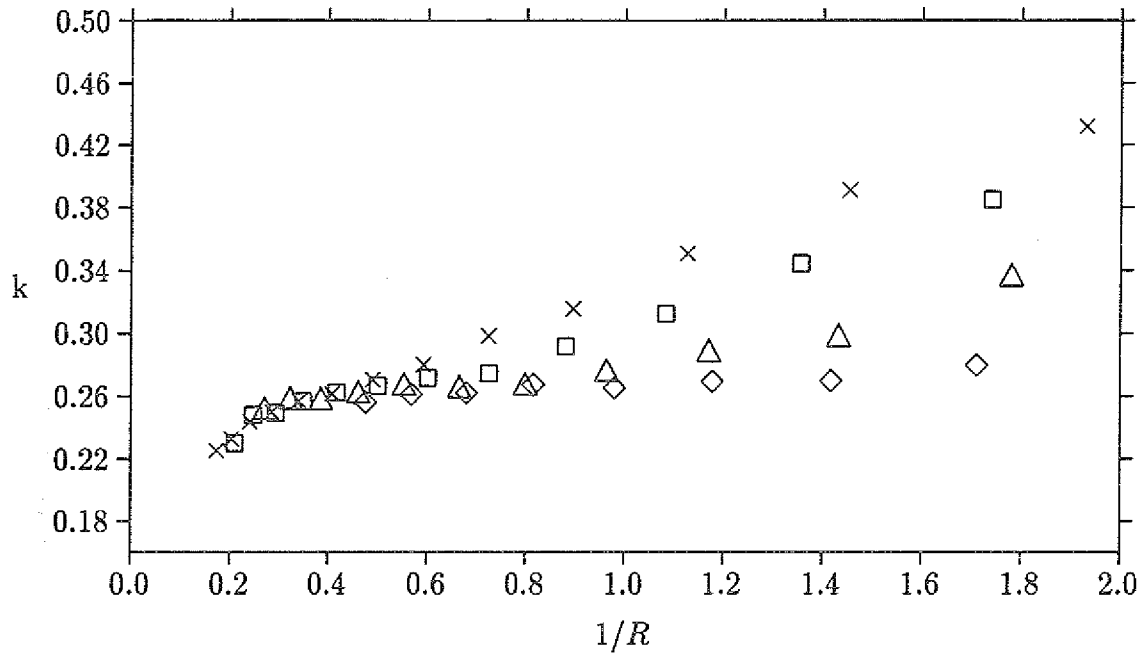


Abbildung 5.2: Darstellung des Plateauverhaltens des Gittergases auf 3d Perkolationsgittern an der Perkolationschwelle. Dargestellt sind die Konzentrationen $c = 0.3(\times)$, $c = 0.5(\square)$, $c = 0.7(\triangle)$ und $c = 0.9(\diamond)$.

Es soll nun versucht werden, dieses Phänomen zu erklären. Die Diffusion eines Teilchens in einem Perkolationsgitter ist einer starken Dispersion ausgesetzt, d. h., daß Gleichung (5.1) mit konstantem Exponenten k nur asymptotisch gilt, wie es auch in Abbildung 5.1 zu sehen ist.

Bei einem Gittergas auf einem Perkolationsgitter wird diese Dispersion noch verstärkt. Sind fast alle freien Plätze von Gittergasteilchen besetzt, ist man also im Limes $c \rightarrow 1$, so geht natürlich die Leerstellenkonzentration gegen null. In einem solchen Limes wird aber die Tracerdiffusion durch einen Mechanismus, wie ihn Bardeen und Herring [8] beschrieben haben, bestimmt. Es existiert eine Konkurrenz zwischen Rücksprüngen, Seitwärts- und Vorwärtssprüngen. Für einen Vorwärtssprung ist es zwingend notwendig, daß sich die Leerstelle von der „Rückwärtsposition“ an die „Vorwärtsposition“ begibt. Dies entspricht einem Random Walk in einem Perkolationsgitter mit einer Reichweite R' , die ungleich dem doppelten Gitterabstand ist, da das Tracerteilchen von diesem Walk ausgespart werden muß. Zu diesem Random Walk gehört aber ein kritischer Exponent $k(R')$. Soll das Tracerteilchen mehrere Vorwärts- und Seitwärtssprünge durchführen, so ist für jeden Sprung im Ensemblemittel dieselbe Bewegung der Leerstelle in die jeweilige Vorwärts- oder Seitwärtsposition nötig. Damit ist aber der kritische Exponent nicht mehr von der Reichweite des Tracerteilchens abhängig. So kommt es also zu dem Plateau.

Die obige Argumentation bricht zusammen, wenn das Tracerteilchen große Strecken zu-

rücklegt. Stellt man sich die Struktur eines Perkulationsclusters als ein Netzwerk von großen Blasen vor, die durch enge Wege miteinander verbunden sind, so können die oben beschriebenen Random Walks der Leerstelle in jeweils einer solchen Blase stattfinden. Bewegt sich das Tracerteilchen dann jedoch in eine andere Blase, so muß ihm die Leerstelle sozusagen folgen. Damit ergibt aber das Ensemblemittel der Random Walks keine mittlere Ausdehnung $R'(k)$ des Walks mehr. Das Bild ist also dann nicht mehr anwendbar. Zu diesem Zeitpunkt findet dann der Crossover zum universellen kritischen Verhalten statt. Aufgrund der Abbildung 5.2 läßt sich die mittlere Ausdehnung des Walks etwa auf $R' = 2.5 - 5$ abschätzen.

5.3 Tracerdiffusion auf Perkulationsgittern

Im Rahmen dieser Arbeit, in der vor allem das Random-Trap-Modell untersucht wird, werden auch Perkulationseffekte eine Rolle spielen, weil Teilchen zumindest vorübergehend Haftstellen besetzen können. In dieser Zeit nehmen sie nicht am Diffusionsprozeß teil, wirken aber blockierend, wie es eben in Perkulationsgittern der Fall ist.

In diesem Teil soll zur späteren Kontrolle der Korrelationsfaktor der Tracerdiffusion auf Perkulationsgittern untersucht werden, wenn man unterhalb der kritischen Konzentration der blockierenden Plätze ist, und damit Diffusion noch möglich ist. Hier wird der Korrelationsfaktor, wie er in Kapitel 2.2.2 eingeführt wurde, nicht nur von der Teilchenkonzentration, sondern auch von der Konzentration der blockierenden Plätze abhängen. Daher muß man den üblichen Ansatz für den Korrelationsfaktor der Tracerdiffusion auf Perkulationsgittern machen und berücksichtigt dabei Gleichung (5.1):

$$\langle R^2(t) \rangle = D(1 - c)f(c, p)t^{2k}. \quad (5.3)$$

Mit diesem Problem für dreidimensionale Gitter haben sich Braun und Kehr [18] schon beschäftigt. Ihre Daten aus ihrer Abbildung 4 sind daher von Interesse. Da ich aber sowohl zwei- als auch dreidimensionale Simulationen durchgeführt habe, habe ich die Daten dieser Abbildung für eben diese Dimensionen mit dem vektorisierbaren Algorithmus neu berechnet. Die Daten des kubischen Systems sind dabei nur als Kontrolle für den Algorithmus neu simuliert worden. Sowohl bei den zwei- als auch bei den dreidimensionalen Simulationen wurden die Systeme so präpariert, daß eine Leerstellenkonzentration von etwa 4% vorhanden war. Bei den Simulationen wurde die Teilchenkonzentration dann der entsprechenden Konzentration der blockierenden Plätze angepaßt. Um den Einfluß von Gittergröße und Statistik auf die Diffusionskoeffizienten zu untersuchen, habe ich verschiedene Systemgrößen und Ensembles simuliert. Die berechneten Korrelationsfaktoren sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

Es ist deutlich zu sehen, daß finite-size Effekte und Fluktuationen durch das Ensemblemittel sehr klein sind. Die Krümmung der Datenpunkte bei größeren Konzentrationen der blockierenden Teilchen und die endlichen Werte des Korrelationsfaktors sind eine Folge

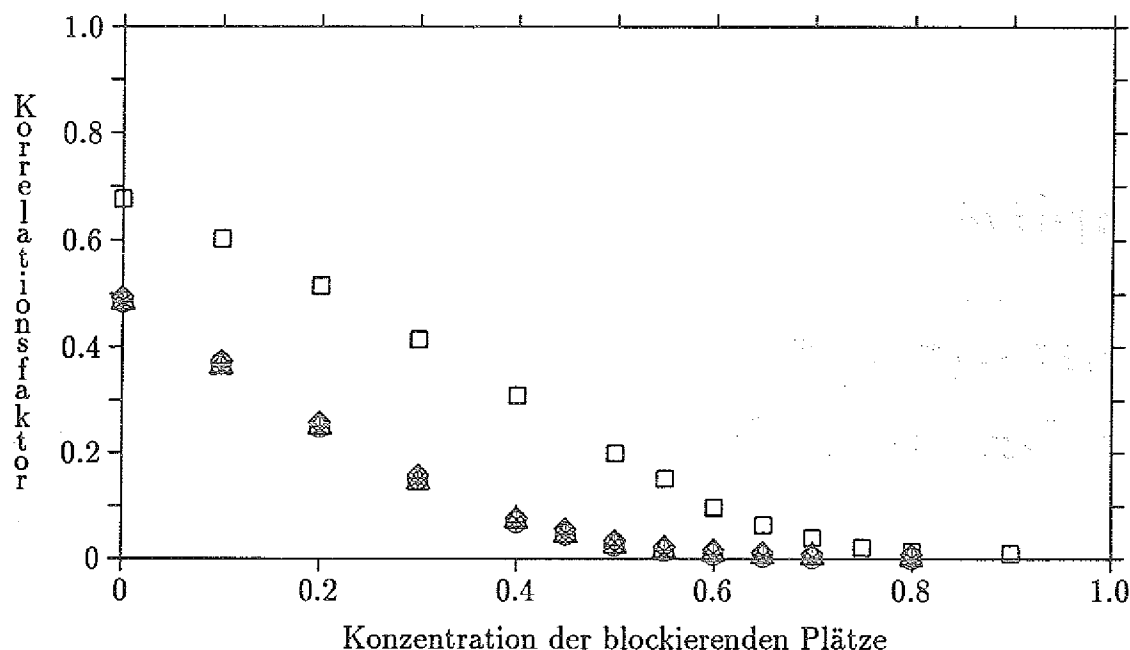


Abbildung 5.3: Darstellung des Korrelationsfaktors der Tracerdiffusion auf zwei- und dreidimensionalen Perkulationsgittern. Es wurden verschiedene Gittergrößen und verschieden große Unordnungsensembles simuliert: $\times$: 40^2 , 6 Systeme; Δ : 40^2 , 20 Systeme; $\oplus$: 40^2 , 40 Systeme; $\diamond$: 80^2 , 6 Systeme; $\square$: 7^3 , 50 Systeme.

der zu kurzen Simulationszeit (4096 Monte-Carlo-Zeitschritte). Wenn diese Tatsachen auch für die Simulationen von Gittergasen auf ungeordneten Gittern gelten, so empfiehlt es sich, kleinere Gitter über sehr lange Zeiten zu simulieren und auch das Ensemble relativ klein zu halten, statt die Statistik der Simulation zu verbessern.

Kapitel 6

Stationäre Zustände des Gittergases auf linearen Ketten ohne oder mit einer Haftstelle

Anstoß zu den in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen gab die Überlegung, wie man eine Diffusion von Gittergasen auf einer linearen Kette mit einem energetisch abgesenkten Platz theoretisch berechnen kann. Kapitel 2.3 zeigt, daß im allgemeinen zum Verständnis der Diffusion von Gittergasen Zweipunktkorrelationsfunktionen nötig sind, wenn die Sprungraten keine Symmetrien zwischen je zwei Plätzen aufweisen. Es stellt sich heraus, daß die Berechnung dieser Zweipunktkorrelationsfunktionen im allgemeinen sehr schwierig ist. So wurden in diesem Kapitel zwei einfache Modelle systematisch untersucht. Dabei stammen die analytischen Ergebnisse von K. Kitahara und K. W. Kehr (unveröffentlicht), die numerischen Simulationen von mir. Im folgenden wird zuerst die Zweipunktkorrelationsfunktion im stationären Zustand des Gittergases auf einer geordneten Kette berechnet, wenn ein Dichtegradient vorliegt. Dann wird die Lösung des zeitabhängigen Problems für eine extrem kurze Kette mit Haftstelle analytisch bestimmt. Weiter werden noch Überlegungen über den Strom auf langen Ketten numerisch bestätigt.

6.1 Korrelationen im Nicht-Gleichgewichtszustand

Ausgangspunkt dieser Betrachtung ist eine lineare Kette ohne Störung. Die Gitterplätze werden gekennzeichnet durch $l \in \{0, \dots, N\}$. Ferner existieren die folgenden Randbedingungen, die für alle Zeiten gelten:

$$P(0) = c_l, \quad (6.1)$$

$$P(N) = c_r. \quad (6.2)$$

Am linken Ende der Kette befindet sich also mit der Wahrscheinlichkeit c_l ein Teilchen. Ist dieser Platz leer, so wird es mit eben dieser Wahrscheinlichkeit erzeugt. Ansonsten

ist es möglich, daß ein Teilchen von Platz 1 auf Platz 0 springt. Das rechte Ende ist mit einer Wahrscheinlichkeit c_r besetzt, d. h., es wird mit der Wahrscheinlichkeit $1 - c_r$ ein auf diesem Platz sitzendes Teilchen vernichtet. Dies führt zu einem Konzentrationsgradienten, der dafür sorgt, daß sich das System in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet. Am stärksten ist das Nichtgleichgewicht, wenn $c_l = 1$ und $c_r = 0$ gilt, links also immer ein Teilchen erzeugt wird, rechts dagegen vorhandene Teilchen stets vernichtet werden.

Ursprünglich sollte dieses Modell dazu dienen, eine unendlich lange Kette zu simulieren. Das Problem periodischer Randbedingungen ist, daß bei Vorhandensein einer Störung diese sich periodisch wiederholt. Die Einführung der Quelle und der Senke hatte jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Insbesondere ist unklar, wie die Randbedingungen numerisch realisiert werden müssen, wenn nicht $c_l = 1$ und $c_r = 0$ gilt. Trotzdem sind diese Randbedingungen interessant, weil sie selbst auf geordneten Ketten einen Nichtgleichgewichtszustand erzeugen.

Die Sprungrate von einem Platz zu einem der beiden Nachbarn beträgt wieder Γ . Damit gilt für alle Punkte $n = 1, \dots, N - 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(n) &= \Gamma [P(n-1, \bar{n}) + P(\bar{n}, l+1) - P(\overline{n-1}, n) - P(n, \overline{n+1})] \\ &= \Gamma [P(n-1) + P(n+1) - 2P(n)]. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Dabei wurde der Einfachheit halber die explizite Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeiten $P(n, t)$ fortgelassen. Insbesondere gilt nun für die Nachbarplätze der Kettenenden:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(1) &= \Gamma [P(2) + P(0) - 2P(1)] \\ &= \Gamma [P(2) + c_l - 2P(1)], \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(N-1) &= \Gamma [P(N) + P(N-2) - 2P(N-1)] \\ &= \Gamma [c_r + P(N-2) - 2P(N-1)]. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Ferner wird der Strom definiert durch

$$I_n = \Gamma J_n \equiv \Gamma [P(n-1) - P(n)]. \quad (6.6)$$

Obwohl das System sich in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet, gibt es doch einen stationären Zustand, in dem der Strom zwischen je zwei Plätzen gleich ist (englisch: steady state). Die Sprungrate Γ sei hier der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt. Es gilt also

$$J_2 = J_3 = \dots = J_{N-1} = J \quad (6.7)$$

und damit

$$c_l - P(1) = J, \quad (6.8)$$

$$P(N-1) - c_r = J. \quad (6.9)$$

Das Ergebnis ist die folgende Relation zwischen den Randkonzentrationen:

$$c_l + c_r = P(1) + P(N-1). \quad (6.10)$$

Aus den Gleichungen (6.6) und (6.8) lassen sich nun folgende Beziehungen herleiten:

$$P(n) = c_l - nJ, \quad (6.11)$$

$$P(N-1) = c_l - (N-1)J, \quad (6.12)$$

$$J = \frac{1}{N}(c_l - c_r), \quad (6.13)$$

und damit erhält man für die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$P(n) = c_l - \frac{n}{N}(c_l - c_r). \quad (6.14)$$

Das Ergebnis bestätigt die intuitive Erwartung, daß im stationären Fall ein konstanter Dichtegradient vorliegt. Für eine unendlich lange Kette ist die Größe des Dichtegradienten gleich null, während sie bei endlich lange Ketten deutlich sichtbar ist.

Es soll nun das Zeitverhalten der Besetzungswahrscheinlichkeiten untersucht werden. Die Anfangsbedingung ist eine bis auf Platz 0 vollständig leere Kette, also $P(n, t=0) = \delta_{n,0}$. Die Randbedingungen sind wieder $c_l = 1$ und $c_r = 0$ für alle Zeiten, die Sprungrate sei wieder eins gesetzt.

Dann gilt

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = P(n-1, t) + P(n+1, t) - 2P(n, t) \quad (6.15)$$

bzw. im Laplace-Raum

$$(s+2)P(n, s) - P(n+1, s) - P(n-1, s) = \delta_{n,0}. \quad (6.16)$$

Als Ansatz zur Lösung nimmt man nun ein Potenzgesetz an, also $P(n, s) = r^{N-n}$.

Dann wird Gleichung (6.16) für die Gitterplätze $n \neq 0$ zu

$$(s+2)r^{N-n} - r^{N-n-1} - r^{N-n+1} = 0, \quad (6.17)$$

$$(s+2)r - 1 - r^2 = 0. \quad (6.18)$$

Die Lösung der Gleichung (6.18) ist nun

$$r_{1,2} = \frac{s+2}{2} \pm \sqrt{s(s+4)}. \quad (6.19)$$

Im folgenden heißen die Lösungen dieser Gleichung α und β . Dann lassen sich die Einpunktfunktionen schreiben als

$$P(n, s) = \frac{1}{s} \frac{\beta^{N-n} - \alpha^{N-n}}{\beta^N - \alpha^N}, \quad (6.20)$$

wobei der Nenner aus der Normierungsbedingung folgt. Das Zeitverhalten der Besetzungswahrscheinlichkeiten ist natürlich gleich dem Zeitverhalten der Gesamtteilchenzahl. Daher soll diese Größe im folgenden bestimmt werden:

$$N_p(s) = \sum_{n=1}^N P(n, s) = \frac{1}{s} \frac{1}{\beta^N - \alpha^N} \left\{ \frac{1 - \beta^N}{1 - \beta} - \frac{1 - \alpha^N}{1 - \alpha} \right\}, \quad (6.21)$$

Die Potenzen von α und β bzw. die Brüche mit diesen Termen werden nun entwickelt und man erhält:

$$\alpha = 1 - s^{1/2} + \frac{1}{2}s - \frac{1}{8}s^{3/2} + \dots, \quad (6.22)$$

$$\beta = 1 + s^{1/2} + \frac{1}{2}s + \frac{1}{8}s^{3/2} + \dots, \quad (6.23)$$

$$\beta^N - \alpha^N = 2Ns^{1/2} \left[1 + \left(\frac{N}{4} - \frac{1}{8} \right) s + \dots \right], \quad (6.24)$$

$$\frac{1 - \beta^N}{1 - \beta} = N \left[1 + \frac{1}{2}(N-1)s^{1/2} + \frac{1}{2}(N-1)s^{3/2} + \dots \right], \quad (6.25)$$

$$\frac{1 - \alpha^N}{1 - \alpha} = N \left[1 - \frac{1}{2}(N-1)s^{1/2} - \frac{1}{2}(N-1)s^{3/2} + \dots \right]. \quad (6.26)$$

Einsetzen dieser Entwicklungen in Gleichung (6.21) ergibt dann

$$\sum_{n=1}^N P(n, s) = \frac{1}{s} (N-1) \frac{1+s}{2 \left[1 + \left(\frac{N}{4} - \frac{1}{8} \right) s \right]}. \quad (6.27)$$

Dieser Ausdruck läßt sich durch eine Partialbruchzerlegung ausdrücken als

$$N_p(s) = \sum_{n=1}^N P(n, s) = (N-1) \left[\frac{1}{s} + \frac{9-2N}{8+(2N-1)s} \right]. \quad (6.28)$$

Die Kette wird sich also mit einem exponentiellen Gesetz mit Teilchen füllen, bis der konstante Gradient erreicht ist. Die Zeitkonstante dieses Vorgangs ist etwa $\tau \approx -4/N$, hängt also wie erwartet von der Kettenlänge ab.

Es soll nun eine Lösung für das Verhalten der Zweipunktkorrelationsfunktionen im stationären Zustand berechnet werden. Dazu sei noch einmal daraufhingewiesen, daß diese Funktionen als Verbundwahrscheinlichkeiten anzusehen sind (vgl. auch Kapitel 2.2.1 und [126]). Die Zwei-Punkt-Korrelationsfunktionen müssen folgende Gleichungen erfüllen:

$$\frac{d}{dt} P(n, n+1) = \Gamma [P(n-1, n+1) + P(n, n+2) - 2P(n, n+1)] \quad (6.29)$$

für alle $n = 1, 2, \dots, N - 2$ und

$$\frac{d}{dt}P(n, n+k) = \Gamma [P(n-1, n+k) + P(n+1, n+k) + P(n, n+k-1) + P(n, n+k+1) - 4P(n, n+k)] \quad (6.30)$$

für alle $n = 1, 2, \dots, N - 2$ und $k = 2, 3, \dots, N - n - 2$. Für den Platz vor dem rechten Ende der Kette gilt

$$\frac{d}{dt}P(n, N-1) = \Gamma [P(n-1, N-1) + P(n+1, N-1) + P(n, N-2) + P(n, N) - 4P(n, N-1)] \quad (6.31)$$

mit $n = 1, 2, \dots, N - 2$. Im Zustand konstanten Stromes gilt dann

$$P(n-1, n+1) + P(n, n+2) - 2P(n, n+1) = 0, \quad (6.32)$$

$$P(n-1, n+k) + P(n+1, n+k) + P(n, n+k-1) + P(n, n+k+1) - 4P(n, n+k) = 0. \quad (6.33)$$

Eine allgemeine Lösung dieser letzten beiden Gleichungen ist gegeben durch

$$P(n, m) = \sum_l \beta_l (N - n - 1 + \alpha_l) (N - m + \alpha_l) + K. \quad (6.34)$$

Für die Zwei-Punktkorrelationsfunktion gelten nun folgende Randbedingungen:

$$\begin{aligned} P(n, N) &= \sum_l \alpha_l \beta_l (N - n - 1 + \alpha_l) + K \\ &= P(n)P(N) \\ &= c_r \left[c_l - \frac{n}{N} (c_l - c_r) \right], \end{aligned} \quad (6.35)$$

$$\begin{aligned} P(0, m) &= \sum_l \beta_l (N - 1 + \alpha_l) (N - m + \alpha_l) + K \\ &= P(0)P(m) \\ &= c_l \left[c_l - \frac{m}{N} (c_l - c_r) \right]. \end{aligned} \quad (6.36)$$

Durch Koeffizientenvergleich in n bzw. m erhält man

$$\sum_l \alpha_l \beta_l (N - 1 + \alpha_l) + K = c_r c_l, \quad (6.37)$$

$$\sum_l \alpha_l \beta_l = \frac{c_r}{N} (c_l - c_r), \quad (6.38)$$

$$\sum_l \beta_l (N - 1 - \alpha_l) (N + \alpha_l) + K = c_l^2, \quad (6.39)$$

$$\sum_l \beta_l (N - 1 + \alpha_l) = \frac{c_l}{N} (c_l - c_r). \quad (6.40)$$

Man beachte, daß sich (6.40) aus der Differenz von (6.39) und (6.37) ergibt! Um einen Satz von unabhängigen Gleichungen zu erhalten, subtrahieren wir Gleichung (6.38) von (6.40) und erhalten:

$$\sum_l \beta_l = \frac{(c_l - c_r)^2}{N(N-1)}. \quad (6.41)$$

Ferner läßt sich Gleichung (6.37) in eine Beziehung für die Konstante K umformen:

$$K = \frac{c_r [c_l + (N-1)c_r]}{N} - \sum_l \alpha_l^2 \beta_l. \quad (6.42)$$

Damit hat man in den Gleichungen (6.38), (6.41) und (6.42) genügend Beziehungen, um alle $2l+1$ Unbekannte zu bestimmen. Nimmt man nun an, daß jeweils nur ein einziges α bzw. β existiert, so erhält man

$$\alpha = \frac{c_r(N-1)}{c_l - c_r}, \quad (6.43)$$

$$\beta = \frac{1}{N(N-1)} (c_l - c_r)^2, \quad (6.44)$$

$$K = \frac{c_r c_l}{N}. \quad (6.45)$$

Dann ist also

$$\begin{aligned} P(n, m) &= \beta (N - n - 1 + \alpha) (N - m + \alpha) + K \\ &= \frac{1}{N(N-1)} [(N - n - 1) (c_l - c_r) + c_r(N-1)] \\ &\quad \times [(N - m) (c_l - c_r) + c_r(N-1)] + \frac{c_r c_l}{N}. \end{aligned} \quad (6.46)$$

Separiert diese Funktion nun oder nicht? Dazu multiplizieren wir die Besetzungswahrscheinlichkeiten gemäß Gleichung (6.14) der Plätze n und m und erhalten:

$$P(n)P(m) = c_l^2 - c_l(c_l - c_r) \frac{n+m}{N} + \frac{nm}{N^2} (c_l - c_r)^2, \quad (6.47)$$

und dieses Ergebnis ist offensichtlich ungleich der Beziehung (6.46).

Betrachten wir nun die beiden möglichen Grenzfälle. Da ist zum einen der Fall $c_r \rightarrow 0$ und $c_l \rightarrow 1$. Dann wird Gleichung (6.46) zu

$$P(n, m) = \frac{1}{N(N-1)} (N - n - 1) (N - m). \quad (6.48)$$

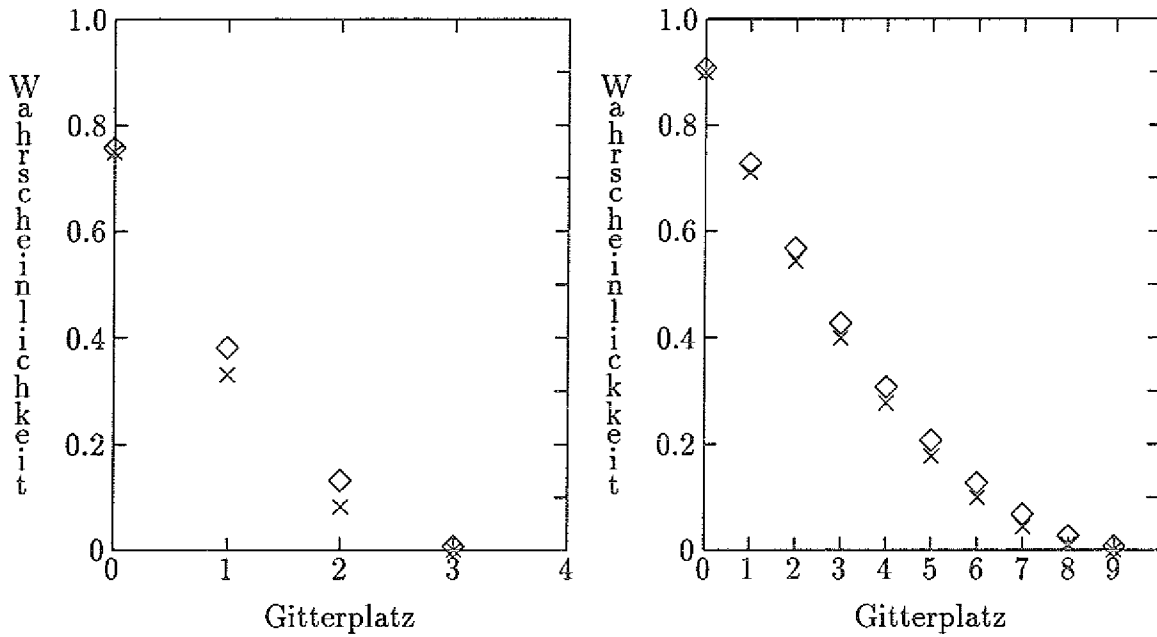


Abbildung 6.1: Korrelationen auf Ketten der Längen $N = 4$ bzw. $N = 10$ und den Randbedingungen $c_l = 1$ und $c_r = 0$. Dargestellt sind die Funktionen $P(n, n+1)$ (x) und $P(n)P(n+1)$ (◇) aus den Gleichungen (6.48) und (6.47).

Selbstverständlich separiert auch diese Beziehung nicht. In der Abbildung 6.1 ist dies für zwei verschiedene Kettenlängen dargestellt. Man sieht hier deutlich, wie die Stärke der Korrelation mit wachsender Kettenlänge abnimmt.

Die Stärke der Korrelation kann leicht bestimmt werden:

$$P(m, n) - P(m)P(n) = -\frac{m(N-n)}{N^2(N-1)}. \quad (6.49)$$

Es existiert in diesem Modell also eine abstoßende Korrelation zwischen den Besetzungen einzelner Plätze. An den Rändern verschwindet die Korrelation mit der Ordnung N^{-2} bzw. mit N^{-3} , wenn m und n an verschiedenen Enden liegen. Im Inneren der Kette dagegen ist die Stärke der Korrelation proportional zu N^{-1} . Zusammengefaßt ist die abstoßende Korrelation also umgekehrt proportional zum Gradienten der Teilchendichte.

Es sei hier bemerkt, daß das Auftreten von Korrelationen in stationären Zuständen von Gittergasen mit Dichtegradienten in beliebigen Dimensionen von Spohn [113, 114] diskutiert wurde. Spohn fand, daß die Korrelationen negativ sind und sich durch die Inverse des Gitter-Laplace-Operators ausdrücken lassen. Spezialisierung auf $d = 1$ und Verwendung der Inversen des Laplace-Operators führt zur Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Resultaten.

Der andere Fall ist $c_r \rightarrow c$, $c_l \rightarrow c$, also eine gleichförmige Verteilung. Man erhält

$$\begin{aligned} P(n, m) &= \frac{1}{N(N-1)} c^2 (N-1)^2 + \frac{c^2}{N} \\ &= \frac{N-1}{N} c^2 + \frac{1}{N} c^2 \\ &= c^2. \end{aligned} \quad (6.50)$$

Dieses Ergebnis war zu erwarten, denn dies ist gerade das Gittergasmodell im Gleichgewicht, in dem die Zweipunktkorrelationen separieren.

6.2 Das Problem einer kurzen Kette mit einer Haftstelle

Es soll nun die Diffusion eines Gittergases im Nichtgleichgewicht auf einer Kette mit fünf Plätzen betrachtet werden. Dabei ist der Platz 0 energetisch abgesenkt, und es existiert wieder eine Quelle-Senke-Randbedingung. Die Absenkung des Platzes 0 führt zu einer verminderten Sprungrate $\Gamma^<$. Wir benutzen ferner $\gamma = \frac{\Gamma^<}{\Gamma}$ und $\Gamma = 1$. Als Randbedingung haben wir $P(-2) = c_l$ und $P(2) = c_r$.

Mit diesen Voraussetzungen erhalten wir folgenden Satz von Mastergleichungen:

$$\frac{d}{dt} P(-1) = c_l + \gamma P(0) + (1-\gamma)P(-1, 0) - 2P(-1), \quad (6.51)$$

$$\frac{d}{dt} P(0) = -2\gamma P(0) + P(-1) + P(1) - (1-\gamma)[P(-1, 0) + P(0, 1)], \quad (6.52)$$

$$\frac{d}{dt} P(1) = c_r + \gamma P(0) + (1-\gamma)P(0, 1) - 2P(1), \quad (6.53)$$

$$\frac{d}{dt} P(-1, 0) = c_l P(-1) - (1+\gamma)P(-1, 0) + P(-1, 1) - (1-\gamma)P(-1, 0, 1), \quad (6.54)$$

$$\frac{d}{dt} P(0, 1) = c_r P(1) - (1+\gamma)P(0, 1) + P(-1, 1) - (1-\gamma)P(-1, 0, 1), \quad (6.55)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(-1, 1) &= -4P(-1, 1) + P(1)c_l + P(-1)c_r + \gamma[P(0, 1) + P(-1, 0)], \\ &\quad + 2(1-\gamma)P(-1, 0, 1), \end{aligned} \quad (6.56)$$

$$\frac{d}{dt} P(-1, 0, 1) = c_l P(0, 1) + c_r P(-1, 0) - 2P(-1, 0, 1). \quad (6.57)$$

Wieder sind die Zeitabhängigkeiten der Wahrscheinlichkeiten P nicht explizit geschrieben. Dabei ist folgendes zu bemerken:

$$\frac{d}{dt} [P(-1) + P(0) + P(1)] = c_l + c_r - P(-1) - P(1). \quad (6.58)$$

Dann gilt im stationären Zustand

$$P(-1) + P(1) = c_l + c_r. \quad (6.59)$$

Die Mastergleichungen (6.51) bis (6.57) ergeben folgende Bedingungen für den stationären Zustand:

$$c_l = 2P(-1) - \gamma P(0) - (1 - \gamma)P(-1, 0), \quad (6.60)$$

$$c_l + c_r = 2\gamma P(0) + (1 - \gamma)[P(-1, 0) + P(0, 1)], \quad (6.61)$$

$$c_r = 2P(1) - \gamma P(0) - (1 - \gamma)P(0, 1), \quad (6.62)$$

$$0 = c_l P(0) - (1 + \gamma)P(-1, 0) + P(-1, 1) - (1 - \gamma)P(-1, 0, 1), \quad (6.63)$$

$$0 = c_r P(0) - (1 + \gamma)P(0, 1) + P(-1, 1) - (1 - \gamma)P(-1, 0, 1), \quad (6.64)$$

$$0 = c_l P(1) + c_r P(-1) - 4P(-1, 1) + \gamma[P(-1, 0) + P(0, 1)] + 2(1 - \gamma)P(-1, 0, 1), \quad (6.65)$$

$$0 = c_l P(0, 1) + c_r P(-1, 0) - 2P(-1, 0, 1). \quad (6.66)$$

Wir können nun das Gleichungssystem vereinfachen. Die Gleichung (6.64) ergibt

$$P(-1, 1) = -c_r P(0) + (1 + \gamma)P(0, 1) + (1 - \gamma)P(-1, 0, 1), \quad (6.67)$$

und aus Gleichung (6.66) folgt

$$P(-1, 0, 1) = \frac{1}{2}[P(0, 1)c_l + P(-1, 0)c_r]. \quad (6.68)$$

Damit reduziert sich das Gleichungssystem (6.60) bis (6.66) zu

$$c_l = 2P(-1) - \gamma P(0) - (1 - \gamma)P(-1, 0), \quad (6.69)$$

$$c_l + c_r = 2\gamma P(0) + (1 - \gamma)[P(-1, 0) + P(0, 1)], \quad (6.70)$$

$$c_r = 2P(1) - \gamma P(0) - (1 - \gamma)P(0, 1), \quad (6.71)$$

$$0 = (c_l - c_r)P(0) + (1 + \gamma)[P(1, 0) - P(-1, 0)], \quad (6.72)$$

$$0 = 4c_r P(0) + c_l P(1) + c_r P(-1) + [\gamma - (1 - \gamma)c_r]P(-1, 0) - [4 + 3\gamma + (1 - \gamma)c_r]P(0, 1). \quad (6.73)$$

Dieses Gleichungssystem wurde mit REDUCE gelöst, indem das Standardverfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme (Cramersche Regel) verwendet wurde. Man erhält für die einzelnen Wahrscheinlichkeiten komplizierte, unübersichtliche Gleichungen. Ich verzichte darauf, sie hier aufzuschreiben und betrachte gleich den auch numerisch untersuchten Spezialfall $c_l = 1$ und $c_r = 0$. Dann ergeben sich die Lösungen zu den Gleichungen

(6.69) bis (6.73) zu

$$P(-1) = \frac{3(\gamma^2 + \gamma + 1)}{4\gamma^2 + 5\gamma + 3}, \quad (6.74)$$

$$P(0) = \frac{3(\gamma + 1)}{4\gamma^2 + 5\gamma + 3}, \quad (6.75)$$

$$P(1) = \frac{\gamma(\gamma + 2)}{4\gamma^2 + 5\gamma + 3}, \quad (6.76)$$

$$P(-1, 0) = \frac{\gamma}{4\gamma^2 + 5\gamma + 3}, \quad (6.77)$$

$$P(0, 1) = \frac{\gamma + 3}{4\gamma^2 + 5\gamma + 3}. \quad (6.78)$$

Offensichtlich gilt hier im allgemeinen

$$P(0, 1) \neq P(0)P(1), \quad (6.79)$$

$$P(-1, 0) \neq P(-1)P(0), \quad (6.80)$$

d. h., daß die Zweipunktkorrelationsfunktion nicht faktorisiert.

Es sollen nun die folgenden Grenzfälle betrachtet werden. Für eine Kette ohne Haftstelle gilt $\gamma = 1$, für den eines sehr tief abgesenkten Platzes ist $\gamma \ll 1$. Damit erhalten wir folgende Tabelle:

	$\gamma = 1$	$\gamma \ll 1$
$P(-1)$	$\frac{3}{4}$	$1 - \frac{2}{3}\gamma$
$P(0)$	$\frac{1}{2}$	$1 - \frac{2}{3}\gamma$
$P(1)$	$\frac{1}{4}$	γ
$P(0, 1)$	$\frac{1}{12}$	γ
$P(-1, 0)$	$\frac{1}{3}$	$1 - \frac{4}{3}\gamma$

In der rechten Spalte dieser Tabelle sind die Gleichungen (6.74) bis (6.78) bis zur ersten Ordnung in γ entwickelt worden. Man sieht direkt, daß die Zweipunktkorrelationsfunktionen für $\gamma = 1$ nicht faktorisieren, während sich für $\gamma \ll 1$, bis zur selben Ordnung entwickelt, ergibt, daß die Zweipunktkorrelationsfunktionen separieren!

In der folgenden Tabelle habe ich für verschiedene Tiefen der Haftstelle den theoretischen Voraussagen (6.74) bis (6.78) Ergebnisse von Computersimulationen gegenübergestellt:

	$\gamma = 0.002$		$\gamma = 0.2$		$\gamma = 0.9$	
	Simulation	Theorie	Simulation	Theorie	Simulation	Theorie
$P(-1)$	0.9869	0.9869	0.8942	0.8942	0.7570	0.7569
$P(0)$	1.0000	0.9866	0.8654	0.8654	0.5307	0.5312
$P(1)$	0.0130	0.0130	0.1058	0.1057	0.2430	0.2424
$P(0,1)$	0.0065	0.0064	0.0481	0.0481	0.0838	0.0835
$P(-1,0)$	0.0974	0.0974	0.0762	0.0769	0.3631	0.3634

Man sieht, daß die Simulationen und die theoretischen Rechnungen hervorragend übereinstimmen, der statistische Fehler der Simulationen ist kleiner als ± 0.0010 .

In diesem Abschnitt wurde am Beispiel einer Kette mit fünf Plätzen und einer Haftstelle gezeigt, daß die Faktorisierung der Zweipunktkorrelationsfunktion verletzt ist. Wenn dies aber schon hier der Fall ist, kann die Faktorisierung auch bei längeren Ketten nicht allgemein gelten.

6.3 Das Problem einer langen Kette mit einer Haftstelle

Meines Wissens existiert derzeit keine exakte Lösung des Problems einer Haftstelle auf Ketten mit N Plätzen. Blender und Dieterich [16] haben versucht, für verschiedene Modelle den Widerstand durch eine solche Störung zu bestimmen. Dieses gelang für das Random Barrier Modell, nicht jedoch für das Random Trap Modell. Billi et. al. [13] und Blender et. al. [17] gelang es, auf einer Kette die Diffusion eines Gittergases durch eine Trennschicht analytisch zu beschreiben. Ihr Modell entspricht aber einem Modell mit einer höheren Schwelle, nicht jedoch einer Störung in Form einer Haftstelle.

Ich habe daher versucht, folgende Überlegungen über die Besetzungswahrscheinlichkeiten auf Ketten mit drei Plätzen und einer Haftstelle numerisch auf langen Ketten zu bestätigen.

Ausgangspunkt ist die Überlegung, daß der Strom zwischen den Plätzen -1 und 0 bzw. zwischen 0 und 1 gegeben ist durch

$$I_{-1,0} = \Gamma [P(-1) - P(-1,0)] - \Gamma^< [P(0) - P(-1,0)], \quad (6.81)$$

$$I_{0,1} = \Gamma^< [P(0) - P(0,1)] - \Gamma [P(1) - P(0,1)]. \quad (6.82)$$

Da auf einer Kette mit drei Plätzen die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Randpunkte, also $P(-1)$ und $P(1)$, gegeben sind, müssen die Zweipunktkorrelationsfunktionen faktorisieren. Dann ergibt die Differenz der Gleichungen (6.81) und (6.82):

$$\Gamma \{P(-1)[1 - P(0)] + P(1)[1 - P(0)]\} - \Gamma^< P(0)[2 - P(-1) - P(1)] = 0. \quad (6.83)$$

Auflösen dieser Gleichung nach $P(0)$ unter Verwendung von $\gamma = \frac{\Gamma^<}{\Gamma}$ ergibt

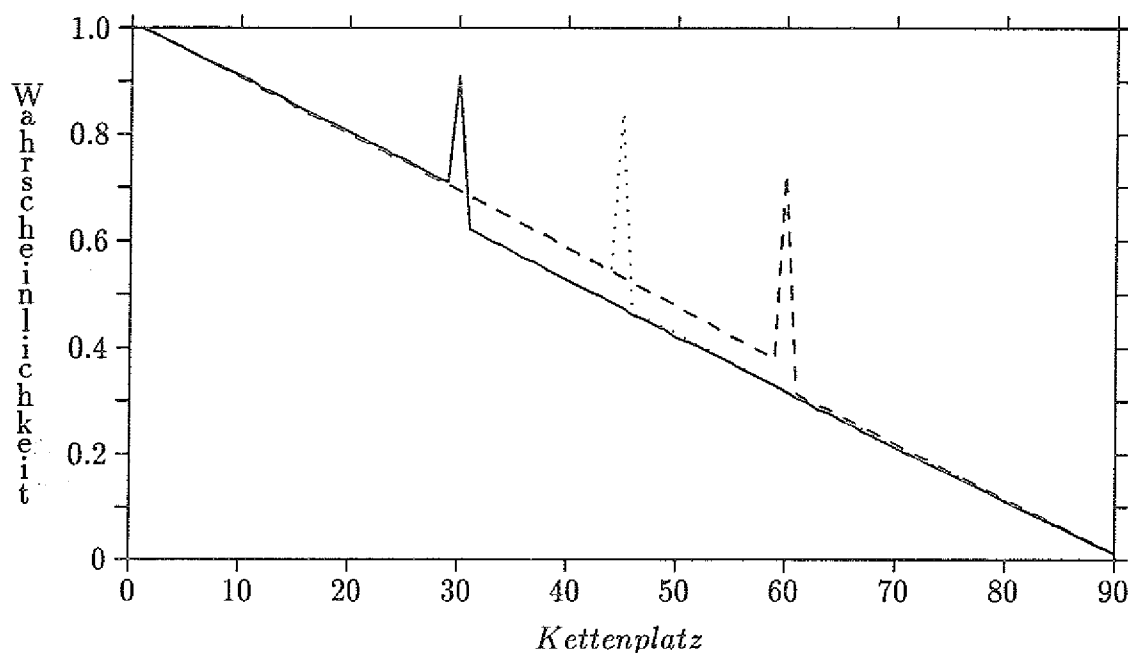


Abbildung 6.2: Darstellung der Diffusion eines Gittergases auf einer langen Kette mit einer Haftstelle an den Positionen 30 (durchgezogene Linie), 45 (gepunktete Linie) und 60 (gestrichelte Linie). Die Tiefe der Haftstelle ist $\gamma = 0.2$, die Länge der Kette 90 Plätze.

$$P(0) = \frac{P(1) + P(-1)}{2\gamma + (1 - \gamma)[P(1) + P(-1)]}. \quad (6.84)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Haftstelle hängt also von den Besetzungswahrscheinlichkeiten der Ränder ab. Da diese allgemein gewählt wurden, sollte man hier die Ergebnisse von Simulationen einsetzen können und dann über die Gleichung (6.84) die Besetzungswahrscheinlichkeit der Haftstelle bestimmen können. Insbesondere sollte dies unabhängig von der Position der Haftstelle auf der Kette sein.

Die Ergebnisse der Simulationen für Ketten mit 90 Plätzen und verschiedenen Haftstellenpositionen sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Es ist die Besetzungswahrscheinlichkeit im stationären Zustand für jeden Platz aufgetragen. Die Tiefe der Haftstelle war so gewählt, daß $\gamma = 0.2$ galt. Am rechten Rand galt $P(90) = 0$, am linken Rand $P(0) = 1$. Zum Test der Gleichung (6.84) wurden die numerisch bestimmten Wahrscheinlichkeiten der direkten Nachbarn in diese Gleichung eingesetzt, und das berechnete Ergebnis mit der simulierten Besetzungswahrscheinlichkeit verglichen. Gleichzeitig wurde auch die Faktorisierung der Zweipunktkorrelationsfunktion überprüft. Alle diese Werte finden sich in der folgenden Tabelle:

Pos.	$P(l)$	$P(r)$	$P_t(h)$	$P(h)$	$P(l,h)$	$P(l)P(h)$	$P(h,r)$	$P(h)P(r)$
30	0.7094	0.6217	0.9087	0.9106	0.6439	0.6466	0.5607	0.5661
45	0.5429	0.4635	0.8351	0.8408	0.4546	0.4565	0.3839	0.3897
60	0.3782	0.3152	0.7263	0.7263	0.2755	0.2747	0.2240	0.2289

Es bedeutet hier Pos. die Position der Haftstelle, $P(l)$ und $P(r)$ sind die Besetzungswahrscheinlichkeit links bzw. rechts von der Haftstelle, $P_t(h)$ ist die durch Gleichung (6.84) berechnete und $P(h)$ die simulierte Besetzungswahrscheinlichkeit der Haftstelle. Die Zweipunktfunktionen $P(l,h)$ und $P(h,r)$ um die Haftstelle sind ebenfalls in den Simulationen bestimmt worden, das Produkt aus $P(h)$ mit $P(r)$ bzw. $P(l)$ ist aus den entsprechenden Daten gebildet worden.

Man sieht, daß Gleichung (6.84) die simulierten Werte gut wiedergibt. Der Unterschied ist stets kleiner als ein Prozent, was etwa dem statistischen Fehler der Simulationen entspricht. Dasselbe gilt für die Zweipunktfunktionen. Dabei sei hier bemerkt, daß die Faktorisierung hier eigentlich nicht gilt, da ja $P(1)$ und $P(-1)$ als Nachbarn der Haftstelle nicht fest vorgegebene Werte haben, sondern von dem gesamten Kettenteil vorher abhängen. Trotzdem liefert die Faktorisierungsannahme gute Resultate!

Analoge Ergebnisse konnte man auch für längere Ketten bestimmen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Zweipunktkorrelationen wichtig und in stationären Zuständen auf der idealen Kette nichttrivial sind. Dies gilt auch, wenn Haftstellen endlicher Tiefe vorhanden sind. Es ist aber immer noch ein schwieriges Problem sie auszurechnen.

Kapitel 7

Anmerkungen zur Zweipunktkorrelationsfunktion

7.1 Allgemeines

In Gleichung (2.3) ist eine Zweipunktkorrelationsfunktion eingeführt worden, die die Korrelation zwischen einem besetztem und einem unbesetztem Platz angibt. Durch die Kutner-Relation (2.5) ist diese Funktion mit einer Zweipunktkorrelationsfunktion $P(l, l', t)$ gekoppelt, welche die Verbundwahrscheinlichkeit beschreibt, daß zwei beliebige Plätze gleichzeitig besetzt sind. Sie gehorcht ebenfalls einer Mastergleichung wie Gleichung (2.3), die jedoch etwas komplizierter ist. Für lineare Ketten ist sie in Kapitel 6 in den Gleichungen (6.29) und (6.30) definiert worden.

In diesem Kapitel möchte ich einige Anmerkungen zur Zweipunktkorrelationsfunktion machen. Dies ist insofern interessant, als daß es bisher keine geschlossene Darstellung dieser Funktion gibt. Andererseits kann man sie nicht aus der Mastergleichung für das ungeordnete Gitter mit Haftstellen eliminieren, wie man in Gleichung (2.12) sieht. Bemerkt werden soll hier auch, daß die Zweipunktkorrelationsfunktion schon auf dem geordneten Gitter sehr schwierig zu berechnen ist.

Ferner betreffen die meisten Anmerkungen den Fall der linearen Kette. Hier kann man dann schreiben:

$$P(l, l', t) = P(l, l + \rho, t). \quad (7.1)$$

Die Zweipunktkorrelationsfunktion kann als Funktion vom Ort des einen Teilchen und dem Abstand des zweiten Teilchens zu einer gegebenen Zeit betrachtet werden. Im Falle von Unordnung existieren zusätzlich noch Abhängigkeiten von der Art der Unordnung. Die Mastergleichung lautet dann für ein beliebiges ρ mit $|\rho| > 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(l, l + \rho, t) = & \Gamma [P(l - 1, l + \rho, t) + P(l + 1, l + \rho, t) + \\ & P(l, l + \rho - 1, t) + P(l, l + \rho + 1, t) - 4P(l, l + \rho, t)]. \end{aligned} \quad (7.2)$$

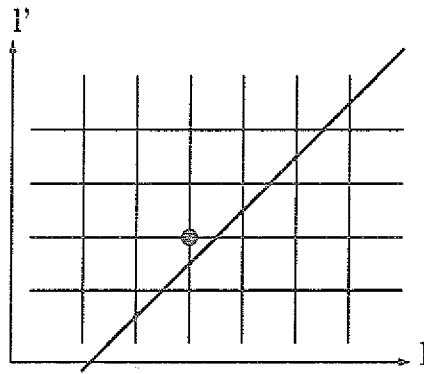


Abbildung 7.1: Darstellung der Zweipunktkorrelationsfunktion $P(l, l', t)$ für lineare Ketten in einer Ebene. Die eingezeichnete Gerade ist eine reflektierende Wand, durch die das Teilchen, welches die Zweipunktskorrelationsfunktion symbolisiert, nicht in die andere Halbebene eindringen kann. Sie entspricht dem Abstand $|l - l'| = 1$. Alle Punkte der Halbebene oberhalb der Geraden sind Punkte, für die die Zweipunktkorrelationsfunktion definiert ist.

Ferner gilt für $|\rho| = 1$:

$$\frac{d}{dt}P(l, l+1, t) = \Gamma [P(l-1, l+1, t) + P(l, l+2, t) - 2P(l, l+1, t)], \quad (7.3)$$

$$\frac{d}{dt}P(l, l-1, t) = \Gamma [P(l+1, l-1, t) + P(l, l-2, t) - 2P(l, l-1, t)]. \quad (7.4)$$

Die Gleichungen (7.3) und (7.4) sind eine Folge des Verbots der Doppelbesetzung eines Platzes. Insbesondere gilt in einer Dimension, daß Teilchen nicht aneinander vorbei diffundieren können. Deshalb gibt es keinen Abstand $\rho = 0$, und so sind die Funktionen mit $\rho < 0$ vollständig von denen mit $\rho > 0$ entkoppelt. Zum besseren Verständnis habe ich in Abbildung 7.1 eine Darstellung der möglichen Zustände der Zweipunktkorrelationsfunktion gegeben.

Die Idee dieser Abbildung folgt aus dem Spiegelungsverfahren zur Einteilchendiffusion auf einer Kette mit einer reflektierenden Wand. Dieses Verfahren hat Chandrasekhar [21] eingeführt. Dabei wird die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Platzes aus seiner Besetzungswahrscheinlichkeit und aus der seines Spiegelpunktes für den Fall ohne die reflektierende Wand berechnet. Es sei hier kurz angemerkt, daß das Ergebnis von Chandrasekhar für den Fall, daß sich das Teilchen auf dem reflektierenden Platz befindet, unkorrekt ist. Die von ihm angegebene Besetzungswahrscheinlichkeit ist um einen Faktor 2 zu hoch, da er annimmt, daß der Platz auf der reflektierenden Wand sein eigener Spiegelplatz ist. Das Ergebnis ist richtig, wenn die Wand genau zwischen zwei Plätzen liegt.

Da aber die Zweipunktkorrelationsfunktion sozusagen eine Diffusion auf einem Quadratgitter mit reflektierender Wand (vgl. Abbildung 7.1) durchführt, liegt es nahe, solche Spie-

gelungsmethoden auch in zwei Dimensionen zu übertragen. Dies scheitert aber daran, daß nicht klar ist, wieviele Spiegelpunkte in zwei Dimensionen existieren, und wo sie liegen (vgl. dazu auch [111]).

7.2 Untersuchung zur Separierbarkeit

In diesem Abschnitt will ich untersuchen, ob die Zweipunktkorrelationsfunktion separiert oder nicht. Dazu werden analytische und numerische Ergebnisse verglichen.

Separierbarkeit der Zweipunktkorrelationsfunktion bedeutet:

$$P(l, l + \rho, t) = P(l, t)P(l + \rho, t). \quad (7.5)$$

Aber unter dieser Annahme muß auch gelten:

$$\frac{d}{dt}P(l, l + \rho, t) = \frac{d}{dt}[P(l, t)P(l + \rho, t)]. \quad (7.6)$$

Differenziert man das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten für ein beliebiges $|\rho| > 1$, so erhält man unter Verwendung der Mastergleichung

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[P(l, t)P(l + \rho, t)] &= \Gamma \{P(l - 1, t)P(l + \rho, t) + P(l + 1, t)P(l + \rho, t) + \\ &\quad P(l, t)P(l + \rho - 1, t) + P(l, t)P(l + \rho + 1, t) \\ &\quad - 4P(l, t)P(l + \rho, t)\}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Die Faktorisierung der rechten Seite von Gleichung (7.2) führt zu demselben Resultat. Dagegen gilt für $\rho = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[P(l, t)P(l + 1, t)] &= \Gamma \{P(l - 1, t)P(l + 1, t) + P(l + 1, t)P(l + 1, t) + \\ &\quad P(l, t)P(l, t) + P(l, t)P(l + 2, t) \\ &\quad - 4P(l, t)P(l + 1, t)\} \\ &= \frac{d}{dt}P(l, l + 1, t) + \\ &\quad \Gamma [P(l, l, t) + P(l + 1, l + 1, t) - 2P(l, l + 1, t)]. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Für $\rho = -1$ gilt eine analoge Beziehung. Die Faktorisierung der rechten Seite von Gleichung (7.3) führt zu einem Widerspruch. Gleichungskette (7.8) steht aber im Widerspruch zu Gleichung (7.6)! Wenn allerdings Separation möglich ist, also im stationären Zustand, dann gilt

$$P(l, l) = P(l) \times P(l), \quad (7.9)$$

$$P(l \pm 1, l \pm 1) = P(l \pm 1) \times P(l \pm 1), \quad (7.10)$$

$$P(l, l \pm 1) = P(l) \times P(l \pm 1), \quad (7.11)$$

und die Abweichung verschwindet, weil nun $P(l) = P(l+1)$ für alle l gilt. Um dies näher zu untersuchen, habe ich den Algorithmus aus Abschnitt 3.1.2 verwendet und auf die Untersuchung der Zweipunktkorrelationsfunktion für verschiedene Abstände ρ angepaßt. Die Simulationen wurden im Wesentlichen auf der IBM ES/9000 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Sie zeigen, daß im Gleichgewicht auf einem geordneten Gitter $P(l, l+\rho, t) = c^2$ ist, d. h., es liegt Separierbarkeit und Gittertranslationsinvarianz vor.

Wie sieht es mit der Separation auf einem ungeordneten Gitter aus? Dazu wurde das Programm auf der IBM entsprechend geändert und weitere Simulationen durchgeführt. Dabei muß natürlich ein Unordnungsmittel durchgeführt werden. Es zeigte sich, daß die Größe

$$\{ \langle P(l, l+\rho) \rangle \} = c^2 \quad (7.12)$$

ebenfalls separiert.

Von Interesse ist damit nur das Verhalten der Zweipunktkorrelationsfunktion in Nichtgleichgewichtsvorgängen. Dies können z. B. stationäre Zustände auf geordneten Gittern sein, wie sie im Kapitel 6 behandelt wurden. Interessant ist aber auch die Frage, wie die Zweipunktkorrelationsfunktionen zerfallen, wenn man von Nichtgleichgewichtsanfangsbedingungen startet. Für diese Frage sollte sich z. B. das Verfahren von Evans und Hoffman [32] nutzen lassen.

Kapitel 8

Ein Effektiver Medium Ansatz für Gittergase

8.1 Grundlagen der Effektiven Medium Theorie

Die Methode der Effektiven Medium Theorie (EMT) ist in anderen Gebieten der Physik auch unter dem Namen Coherent Phase Approximation (CPA) bekannt. Dieses Unterkapitel über die Methode ist als kurze Einführung zu verstehen, um einige Begriffe und Methoden zu erläutern.

Bei der Effektiven Medium Theorie handelt es sich um eine näherungsweise Beschreibung der Bewegung eines einzelnen Teilchens auf einem ungeordneten Gitter. Diese Darstellung geht davon aus, daß das Gitter geordnet ist, die Unordnung aber auf dem Gitter mit zeitabhängigen Übergangsraten modelliert wird. Hier soll sie am Beispiel der Diffusion eines Teilchens auf einem Gitter mit zufällig verteilten Potentialschwellen für eine lineare Kette vorgeführt werden.

Dabei wird das anschauliche Verfahren der Einbettung von statistischen Sprungraten in das Effektive Medium gewählt. Eine mehr formale Ableitung der Theorie benützt Methoden der Vielfachstreutheorie [30]. Es hat sich aber gezeigt, daß zumindest für die einfacheren Fälle beide Methoden zu demselben Ergebnis führen. Einen allgemeinen Überblick der Effektiven Medium Theorie findet man ebenfalls in der Arbeit von Elliot et. al. [30]. Für Diffusionsprobleme sei Webman [125] und Odagaki und Lax [86] sowie für die Einbettungsmethode Haus et. al. [47] genannt; weitere Referenzen finden sich im Übersichtsartikel von Haus und Kehr [46]. Granek und Nitzan [40, 41, 42, 112] haben eine Effektive Medium Theorie für Tracerdiffusion entwickelt. Dabei betrachten sie den Einfluß von verschiedenen Sprungraten für Tracer- und Hintergrundteilchen. Eine Anwendung ihrer Methode auf ungeordnete Gitter ist mir aber nicht bekannt.

Die Mastergleichung für das reine Effektive Medium läßt sich wie folgt formulieren:

$$\frac{d}{dt}E(l,t) = \int_{-\infty}^t dt' D(t') \times [E(l-1,t) + E(l+1,t) - 2E(l,t)], \quad (8.1)$$

70 KAPITEL 8. EIN EFFEKTIVER MEDIUM ANSATZ FÜR GITTERGASE

bzw. nach einer Laplace-Transformation

$$sE(l, s) - P(l, t = 0) = D(s) [E(l-1, s) + E(l+1, s) - 2E(l, s)]. \quad (8.2)$$

Löst man diese Gleichung mit Hilfe einer Fourier-Transformation, so erhält man

$$E(k, s) = \frac{1}{s + 2D(s)(1 - \cos(k))}. \quad (8.3)$$

bzw. im Ortsraum

$$E(l, s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \frac{\exp(ikl)}{s + 2D(s)(1 - \cos(k))} \quad (8.4)$$

$$= \frac{[\sqrt{s(s + 4D(s))} - (s + 4D(s))]^{|l|}}{(-2D(s))^{|l|} \sqrt{s(s + 4D(s))}}. \quad (8.5)$$

Man beachte, daß $E(l, s) = E(-l, s)$ ist.

Nun ist der zeitabhängige Diffusionskoeffizient $D(t)$ (bzw. $D(s)$) unbekannt. Um ihn zu bestimmen, nimmt man in der einfachsten Näherung an, daß sich zwischen den Punkten 0 und 1 eine Barriere befindet, die mit der Sprungrate Γ überwunden werden kann, zwischen allen anderen Punkten die Sprungrate jedoch durch $D(t)$ (bzw. $D(s)$) gegeben ist. Die Sprungrate Γ ist als gegeben zu betrachten; sie ist jedoch aus der Verteilung $\{\Gamma\}$ der ungeordneten Raten entnommen und soll deshalb „statistische Rate“ genannt werden. Man erhält dann folgende Mastergleichung im Laplace-Raum:

$$sP(l, s) - P(l, t = 0) = D(s) [P(l-1, s) + P(l+1, s) - 2P(l, s)] - (D(s) - \Gamma) [\delta_{l,1} - \delta_{l,0}] (P(0, s) - P(1, s)). \quad (8.6)$$

Man kann nun annehmen, daß sich das Teilchen zum Zeitpunkt $t = 0$ gerade am Ort 0 befindet. Dann ist $P(l, t = 0) = \delta_{l,0}$. Durch eine Fourier-Transformation erhält man aus Gleichung (8.6)

$$sP(k, s) = 1 - 2D(s)(1 - \cos(k))P(k, s) - (D(s) - \Gamma)[\exp(-ik) - 1](P(0, s) - P(1, s)), \quad (8.7)$$

$$P(k, s) = \frac{1 - (D(s) - \Gamma)[\exp(-ik) - 1](P(0, s) - P(1, s))}{(s + 2D(s)(1 - \cos(k)))}. \quad (8.8)$$

Die Beziehung (8.8) läßt sich mit Gleichung (8.5) schreiben als

$$P(k, s) = E(k, s) + [1 - \exp(-ik)]E(k, s)[D(s) - \Gamma](P(0, s) - P(1, s)). \quad (8.9)$$

Nun führt man eine Fourier-Rücktransformation durch und erhält

$$P(l, s) = E(l, s) + [E(l-1, s) - E(l, s)][D(s) - \Gamma](P(1, s) - P(0, s)). \quad (8.10)$$

Dann berechnet man $P(1, s)$ und $P(0, s)$, bildet die Differenz dieser Größen und setzt das Ergebnis in Gleichung (8.10) ein:

$$P(0, s) = E(0, s) + [E(1, s) - E(0, s)][D(s) - \Gamma](P(1, s) - P(0, s)), \quad (8.11)$$

$$P(1, s) = E(1, s) + [E(0, s) - E(1, s)][D(s) - \Gamma](P(1, s) - P(0, s)), \quad (8.12)$$

$$P(1, s) - P(0, s) = (E(1, s) - E(0, s))(1 - 2[D(s) - \Gamma](P(1, s) - P(0, s))) \quad (8.13)$$

$$= \frac{(E(1, s) - E(0, s))}{1 + 2(D(s) - \Gamma)(E(1, s) - E(0, s))}, \quad (8.14)$$

$$P(l, s) = E(l, s) + [E(l-1, s) - E(l, s)][D(s) - \Gamma] \times \frac{(E(1, s) - E(0, s))}{1 + 2(D(s) - \Gamma)(E(1, s) - E(0, s))}, \quad (8.15)$$

Man bestimmt das Effektive Medium aus der Bedingung, daß das Modell mit der statistischen Sprungrate Γ im Ensemblemittel über die Verteilung dieser Raten dasselbe Resultat ergeben muß wie das Effektive Medium selbst. Es muß also folgende Einbettungsbedingung gelten:

$$\{P(0, s)\} = E(0, s). \quad (8.16)$$

Dabei bedeutet $\{\dots\}$ das Unordnungsmittel über die Verteilung der Sprungrate Γ . Wendet man diese Bedingung auf die Gleichung (8.15) mit $l = 0$ an, so findet man leicht, daß

$$\left\{ \frac{[E(1, s) - E(0, s)]^2 [D(s) - \Gamma]}{1 + 2(D(s) - \Gamma)(E(1, s) - E(0, s))} \right\} = 0 \quad (8.17)$$

gelten muß. Gleichung (8.17) ist nun eine Selbstkonsistenzbedingung für die Effektive Medium Sprungrate $D(s)$. Diese Gleichung läßt sich nicht explizit nach $D(s)$ lösen, wenn man die aus Gleichung (8.5) folgenden Ausdrücke für $E(1, s)$ und $E(0, s)$ einsetzt. Um $D(s)$ für kurze Zeiten (große Werte von s) oder lange Zeiten ($s \rightarrow 0$) zu bestimmen, muß man die Beziehung (8.17) geeignet entwickeln:

$$D(s) = \begin{cases} D_0 (1 + \theta_1 s^{1/2} + \theta_2 s + \theta_3 s^{3/2} + \dots) & s \rightarrow 0 \\ D_0 (1 + \frac{\theta_1}{s} + \frac{\theta_2}{s^2} + \frac{\theta_3}{s^3} + \dots) & s \rightarrow \infty \end{cases} \quad (8.18)$$

Dann muß man das Unordnungsmittel durchführen und $D(s)$ bis zur gewünschten Ordnung bestimmen.

8.2 Random Barrier Modell mit zwei asymmetrischen stochastischen Barrieren

In diesem Abschnitt wird die Effektive Medium Theorie auf den Fall zweier statistischer Barrieren angewandt, wobei die Sprungraten über jede Barriere in jeder Richtung verschieden sind. Diese Rechnung wird im nächsten Kapitel benötigt, wenn versucht wird, einen Ansatz für eine Effektive Medium Theorie für Gittergase zu entwickeln.

Es existieren in einem Effektiven Medium zwei Barrieren, über die die Sprungraten Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 und Γ_4 alle verschieden sind. Dieses Modell ist in Abbildung 8.1 dargestellt.

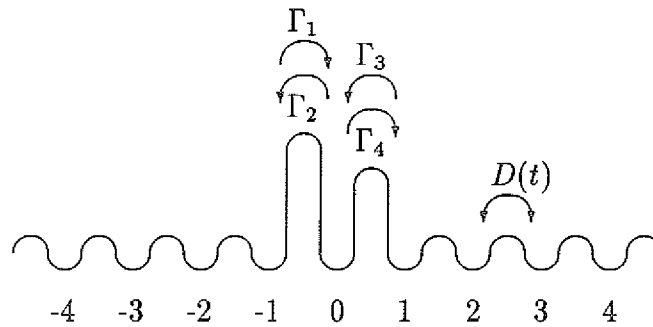


Abbildung 8.1: Sprungratenverteilung für das Random Barrier Modell mit zwei asymmetrischen Sprungraten.

Die Mastergleichung ist nun gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}P_n(t) = & \int_0^t D(t-t') [P_{n-1}(t') - P_n(t')] (1 - \delta_{n,0} - \delta_{n,1}) dt' + \\
 & \int_0^t D(t-t') [P_{n+1}(t') - P_n(t')] (1 - \delta_{n,0} - \delta_{n,-1}) dt' + \\
 & \delta_{n,1} [\Gamma_4 P_0(t) - \Gamma_3 P_1(t)] + \delta_{n,-1} [\Gamma_2 P_0(t) - \Gamma_1 P_{-1}(t)] + \\
 & \delta_{n,0} [\Gamma_1 P_{-1}(t) + \Gamma_3 P_1(t) - (\Gamma_2 + \Gamma_4) P_0(t)].
 \end{aligned} \tag{8.19}$$

Eine Laplace-Transformation dieser Gleichung ergibt:

$$\begin{aligned}
 sP_n(s) = & D(s) [P_{n-1}(s) - P_n(s)] (1 - \delta_{n,0} - \delta_{n,1}) + \\
 & D(s) [P_{n+1}(s) - P_n(s)] (1 - \delta_{n,0} - \delta_{n,-1}) + \\
 & \delta_{n,1} [\Gamma_4 P_0(s) - \Gamma_3 P_1(s)] + \delta_{n,-1} [\Gamma_2 P_0(s) - \Gamma_1 P_{-1}(s)] + \\
 & \delta_{n,0} [\Gamma_1 P_{-1}(s) + \Gamma_3 P_1(s) - (\Gamma_2 + \Gamma_4) P_0(s)] + \\
 & P_n(t=0).
 \end{aligned} \tag{8.20}$$

Diese Gleichung kann man so umformen, daß man einen homogenen Kern erhält, dessen Sprungrate gleich der Effektiven Medium Sprungrate $D(s)$ ist, und eine Inhomogenität,

die die Abweichungen an den beiden Barrieren beschreibt. Die explizite s -Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeiten und der Effektiven Medium Sprungrate $D(s)$ wird nun der Einfachheit halber weggelassen:

$$\begin{aligned} sP_n = & P_n(t=0) + D[P_{n+1} + P_{n-1} - 2P_n] + \\ & P_1(D - \Gamma_3)(\delta_{n,1} - \delta_{n,0}) + P_{-1}(D - \Gamma_{-1})(\delta_{n,-1} - \delta_{n,0}) + \\ & P_0[(D - \Gamma_2)(\delta_{n,0} - \delta_{n,-1}) + (D - \Gamma_4)(\delta_{n,0} - \delta_{n,1})]. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Eine Fourier-Transformation der Gleichung (8.21) und umformen ergibt:

$$\begin{aligned} P(k)[s + 2D(1 - \cos(ka))] = & P(k, t=0) + P_1(D - \Gamma_3)(e^{-ika} - 1) + \\ & P_0[(D - \Gamma_2)(1 - e^{ika}) + (D - \Gamma_4)(1 - e^{-ika})] + \\ & P_{-1}(D - \Gamma_1)(e^{ika} - 1). \end{aligned} \quad (8.22)$$

Unter Verwendung von Gleichung (8.3) erhält man

$$\begin{aligned} P(k) = & P(k, t=0)E(k) + E(k)[P_1(D - \Gamma_3) - P_0(D - \Gamma_4)](e^{-ika} - 1) \\ & + E(k)[P_{-1}(D - \Gamma_2) - P_0(D - \Gamma_2)](e^{ika} - 1), \end{aligned} \quad (8.23)$$

wobei die explizite Abhängigkeit von s bei $E(k, s)$ wieder fortgelassen wurde. Mit der Anfangsbedingung $P(k, t=0) = 1$ ergibt die Fourier-Rücktransformation

$$\begin{aligned} P_n = & E_n + [E_{n-1} - E_n][P_1(D - \Gamma_3) - P_0(D - \Gamma_4)] \\ & + [E_{n+1} - E_n][P_{-1}(D - \Gamma_2) - P_0(D - \Gamma_2)]. \end{aligned} \quad (8.24)$$

Damit erhält man, unter Ausnutzung der Symmetrie $E_n = E_{-n}$, für die Punkte $-1, 0$ und 1 das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} P_{-1} = & E_1 + [E_2 - E_1][P_1(D - \Gamma_3) - P_0(D - \Gamma_4)] \\ & + [E_0 - E_1][P_{-1}(D - \Gamma_2) - P_0(D - \Gamma_2)], \end{aligned} \quad (8.25)$$

$$\begin{aligned} P_0 = & E_0 + [E_1 - E_0][P_1(D - \Gamma_3) - P_0(D - \Gamma_4)] \\ & + [E_1 - E_0][P_{-1}(D - \Gamma_2) - P_0(D - \Gamma_2)], \end{aligned} \quad (8.26)$$

$$\begin{aligned} P_1 = & E_1 + [E_0 - E_1][P_1(D - \Gamma_3) - P_0(D - \Gamma_4)] \\ & + [E_2 - E_1][P_{-1}(D - \Gamma_2) - P_0(D - \Gamma_2)]. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Da man nur an der Lösung um den Platz 0 interessiert ist, löst man dieses Gleichungssystem entsprechend der Cramerschen Regel. Mit den folgenden Abkürzungen

$$x = E_2 - E_1, \quad (8.28)$$

$$y = E_1 - E_0, \quad (8.29)$$

$$a = D - \Gamma_1, \quad (8.30)$$

$$b = D - \Gamma_2, \quad (8.31)$$

$$c = D - \Gamma_3, \quad (8.32)$$

$$d = D - \Gamma_4 \quad (8.33)$$

74 KAPITEL 8. EIN EFFEKTIVER MEDIUM ANSATZ FÜR GITTERGASE

erhält man

$$P_0 = \frac{E_0 ac(y^2 - x^2) + (E_0 + E_1)(a + c)y + 2E_1 ac(xy + y^2) + E_0}{(y^2 - x^2)ac + (xy + y^2)(da + bc) + y(a + b + c + d) + 1}. \quad (8.34)$$

Da die Einbettungsbedingung wieder lautet

$$\{P_0\} = E_0, \quad (8.35)$$

sollte Gleichung (8.34) umgeformt werden nach

$$P_0 = E_0 + \frac{(xy + y^2)[2E_1 ac - (da + cb)E_0] + y[(a + c)E_1 - (b + d)E_0]}{(y^2 - x^2)ac + (xy + y^2)(da + bc) + y(a + b + c + d) + 1}. \quad (8.36)$$

Aufgrund von Gleichung (8.35) muß also das Unordnungsmittel des zweiten Terms dieser Gleichung verschwinden:

$$\left\{ \frac{(xy + y^2)[2E_1 ac - (da + cb)E_0] + y[(a + c)E_1 - (b + d)E_0]}{(y^2 - x^2)ac + (xy + y^2)(da + bc) + y(a + b + c + d) + 1} \right\} = 0. \quad (8.37)$$

Schon ab der Anwendung der Cramerschen Regel habe ich algebraische Formelmanipulation mittels REDUCE verwendet. Dies ist nun ebenfalls notwendig, um diesen letzten Ausdruck für kleine s zu entwickeln. Dazu ist hier die Langzeitentwicklung ($s \rightarrow 0$) aus Gleichung (8.18) verwendet worden, bei der $D_0 = D(s = 0)$ gilt. Als Ergebnis erhält man in niedrigster Ordnung

$$\left\{ \frac{D_0(\Gamma_1 - \Gamma_2 + \Gamma_3 - \Gamma_4) + \Gamma_1(\Gamma_4 - \Gamma_3) + \Gamma_3(\Gamma_2 - \Gamma_1)}{2D_0(\Gamma_3 - D_0)(\Gamma_1 - D_0)} \right\} = 0. \quad (8.38)$$

Dieses Ergebnis wird später noch benötigt.

8.3 Effektive Medium Theorie Ansatz für Gittergase

8.3.1 Allgemeines

In diesem Teil wird versucht, die Effektive Medium Theorie, deren Grundlagen in 8.1 beschrieben wurde, auf Gittergase anzuwenden. Da aber die Effektive Medium Theorie eine Einteilchentheorie ist, muß man sich überlegen, wie man sie auf viele Teilchen verallgemeinern kann. Dazu wurden während dieser Arbeit zwei Vorschläge studiert, die hier beschrieben werden.

An dieser Stelle ist es notwendig, sich Gedanken über die unterschiedliche Interpretation der Größe $P(l, t)$ für den Einteilchen- und den Vielteilchenfall zu machen. Für die Diffusion eines einzelnen Teilchens beschreibt $P(l, t)$ die zeitabhängige Wahrscheinlichkeit, daß sich das Teilchen zur Zeit t am Platz l befindet. Das in der Wahrscheinlichkeitstheorie betrachtete Ereignis ist also gekennzeichnet durch den Ort l . Die Normierung dieser Ereignisse zur Zeit t ist gegeben durch

$$\sum_l P(l, t) = 1. \quad (8.39)$$

Sind viele Teilchen an der Diffusion beteiligt, gibt $P(l, t)$ nicht mehr die Wahrscheinlichkeit an, daß ein bestimmtes Teilchen zum Zeitpunkt t am Ort l ist, sondern eine „Besetzungswahrscheinlichkeit“. Damit ist der Ort l nicht mehr mit einem Ereignis verknüpft, sondern ein Index für einen Satz von N Wahrscheinlichkeiten. Das Ereignis ist nun die Tatsache, daß ein Platz besetzt ist oder nicht; es entspricht also dem Besetzungszahlenoperator aus der Quantenmechanik. Die Normierung für die Besetzungswahrscheinlichkeiten ist gegeben durch

$$P(l, t) + P(\bar{l}, t) = 1. \quad (8.40)$$

Die Mastergleichungen für Vielteilchensysteme beschreiben also nicht mehr Ereignisse, sondern Besetzungswahrscheinlichkeiten.

Alle folgenden Rechnungen für Vielteilchensysteme werden für den Fall einer linearen Kette durchgeführt, da hier der Formalismus aus 8.1 leicht zu handhaben ist. Bei höherdimensionalen Rechnungen treten bald komplizierte elliptische Integrale auf.

Ausgangspunkt von beiden Ansätzen für eine Vielteilchenversion der Effektiven Medium Theorie ist die folgende Mastergleichung für die Besetzungswahrscheinlichkeit des Platzes l (vgl. auch Gleichung (2.12) unter Berücksichtigung des oben Gesagten):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(l, t) = & \Gamma_{l-1} P(l-1, t) + \Gamma_{l+1} P(l+1, t) - 2\Gamma_l P(l, t) \\ & - (\Gamma_{l-1} - \Gamma_l) P(l-1, l, t) - (\Gamma_{l+1} - \Gamma_l) P(l, l+1, t) \end{aligned} \quad (8.41)$$

bzw. nach einer Laplace-Transformation:

$$\begin{aligned} sP(l, s) = & P(l, t=0) + \Gamma_{l-1} P(l-1, s) + \Gamma_{l+1} P(l+1, s) - 2\Gamma_l P(l, s) \\ & - (\Gamma_{l-1} - \Gamma_l) P(l-1, l, s) - (\Gamma_{l+1} - \Gamma_l) P(l, l+1, s). \end{aligned} \quad (8.42)$$

8.3.2 Dichtefluktuationsansatz

In diesem Abschnitt soll versucht werden, mit Hilfe von Dichtefluktuationen eine Effektive Medium Beschreibung für die Diffusion von Gittergasen zu finden. Man geht wieder von

76 KAPITEL 8. EIN EFFEKTIVER MEDIUM ANSATZ FÜR GITTERGASE

Gleichung (8.41) aus, nimmt aber nun an, daß die Besetzungswahrscheinlichkeit $P(l, t)$ als kleine Abweichung vom Gleichgewichtszustand zu verstehen ist:

$$P(l, t) = P(l) + \delta P(l, t). \quad (8.43)$$

Ferner nehmen wir die Faktorisierung der Zweipunktkorrelationsfunktion an:

$$P(l, l+1, t) = P(l, t)P(l+1, t). \quad (8.44)$$

Diese Faktorisierung sollte im Gleichgewicht gelten. Da nun $P(l, t)$ als kleine Abweichung verstanden wird, gilt dies auch in Gleichung (8.44). Linearisieren dieser Beziehung führt zu

$$P(l, l+1, t) = P(l)P(l+1) + P(l)\delta P(l+1, t) + P(l+1)\delta P(l, t). \quad (8.45)$$

Setzt man die Beziehungen (8.43), (8.44) und (8.45) in Gleichung (8.41) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [P(l) + \delta P(l, t)] = & \Gamma_{l-1} [P(l-1) + \delta P(l-1, t)] + \Gamma_{l+1} [P(l+1) + \delta P(l+1, t)] - \\ & 2\Gamma_l [P(l) + \delta P(l, t)] - \\ & (\Gamma_{l-1} - \Gamma_l) [P(l)P(l-1) + P(l)\delta P(l-1, t) + P(l-1)\delta P(l, t)] - \\ & (\Gamma_{l+1} - \Gamma_l) [P(l)P(l+1) + P(l)\delta P(l+1, t) + P(l+1)\delta P(l, t)]. \end{aligned} \quad (8.46)$$

Nutzt man nun die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts aus

$$\Gamma_l [P(l) - P(l, l+1)] = \Gamma_{l+1} [P(l+1) - P(l, l+1)], \quad (8.47)$$

so vereinfacht sich Gleichung (8.46) zu

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \delta P(l, t) = & \delta P(l-1, t) [\Gamma_{l-1} - (\Gamma_{l-1} - \Gamma_l) P(l)] + \\ & \delta P(l+1, t) [\Gamma_{l+1} - (\Gamma_{l+1} - \Gamma_l) P(l)] - \\ & \delta P(l, t) [\Gamma_l + (\Gamma_l - \Gamma_{l+1}) P(l+1)] - \\ & \delta P(l, t) [\Gamma_l + (\Gamma_l - \Gamma_{l-1}) P(l-1)]. \end{aligned} \quad (8.48)$$

Sind je zwei benachbarte Γ_l gleich, so verschwindet die Abhängigkeit von der Gleichgewichtsbesetzung. Die gerade hergeleitete Beziehung (8.48) ist jetzt formal eine Einteilchengleichung für den Zerfall von Dichteschwankungen. Auf dieses Ergebnis kann man nun das normale Effektive Medium Verfahren anwenden. Man nimmt also jetzt an, daß zum Zeitpunkt $t = 0$ am Platz $l = 0$ eine kleine Abweichung vom Gleichgewicht existiert, jedoch alle anderen Plätze Gleichgewichtsbesetzung haben.

Dies ist aber gerade eine Bedingung, wie man sie für eine Effektive Medium Theorie braucht. Statt eines Random Trap Modells hat man nun ein Random Barrier Modell mit zwei asymmetrischen Barrieren erhalten. Die Lösung eines solchen Problems ist in Abschnitt 8.2 beschrieben worden.

Es lassen sich aus Gleichung (8.48) folgende Sprungraten für ein solches Modell angeben:

$$\Gamma_{l \rightarrow l'} = \begin{cases} D(t) & |l| \geq 2, l' = l \pm 1 \\ \Gamma_{\pm 1} - (\Gamma_{\pm 1} - \Gamma_0)P(0) & |l| = 1, l' = 0 \\ \Gamma_0 + (\Gamma_{\pm 1} - \Gamma_0)P(\pm 1) & l = 0, l' = \pm 1 \end{cases} \quad (8.49)$$

Wichtig ist, daß nun die Sprungraten von einem Platz zu seinen beiden Nachbarplätzen nicht mehr identisch sind, sondern von der Gleichgewichtsbesetzung des Nachbarn abhängen. Die Sprungraten Γ_{-1} , Γ_0 und Γ_1 sind jetzt stochastische Sprungraten aus der Verteilung aller Sprungraten für ein Random Barrier Modell mit asymmetrischen Barrieren. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nimmt man nun Gleichung (8.38) zur Hilfe. Dabei werden folgende Abkürzungen verwendet:

$$A = \Gamma - (\Gamma - \Gamma^<)c_\beta, \quad (8.50)$$

$$B = \Gamma^< - (\Gamma - \Gamma^<)c_\alpha, \quad (8.51)$$

$$C = \Gamma^< - (\Gamma^< - \Gamma)c_\alpha, \quad (8.52)$$

$$D = \Gamma - (\Gamma^< - \Gamma)c_\beta, \quad (8.53)$$

A ist also die Sprungrate von einem freien Platz $l = \pm 1$ auf einen Trapplatz 0, B die von der Haftstelle $l = 0$ auf einen freien Platz $l = \pm 1$. C und D beschreiben den Fall, daß $l = 0$ keine Haftstelle ist und sich eine Haftstelle bei $l = \pm 1$ befindet. Zwischen zwei benachbarten Haftstellen ist die Sprungrate $\Gamma^<$, zwischen zwei freien Plätzen ist sie Γ . c_α und c_β sind in den Gleichungen (2.30), (2.31), (2.36) und (2.37) definiert worden.

In der folgenden Tabelle sind nun für die verschiedenen Möglichkeiten von Kombinationen aus freien Plätzen (F) und Haftstellen (H) deren Auftrittswahrscheinlichkeiten, die vier Sprungraten Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 und ihr Beitrag zum Diffusionskoeffizienten dargestellt.

Kombination	Wahrscheinlichkeit	Γ_1	Γ_1	Γ_1	Γ_1	Beitrag
FFF	$(1 - c_t)^3$	Γ	Γ	Γ	Γ	0
HFF	$c_t(1 - c_t)^2$	C	D	Γ	Γ	$\frac{D - C}{C - D_0}$
FFH	$c_t(1 - c_t)^2$	Γ	Γ	C	D	$\frac{D - C}{C - D_0}$
FHF	$c_t(1 - c_t)^2$	A	B	A	B	$\frac{2(B - A)}{A - D_0}$
HHF	$c_t^2(1 - c_t)$	$\Gamma^<$	$\Gamma^<$	A	B	$\frac{(B - A)}{A - D_0}$
FHH	$c_t^2(1 - c_t)$	A	B	$\Gamma^<$	$\Gamma^<$	$\frac{(B - A)}{A - D_0}$
HFH	$c_t^2(1 - c_t)$	C	D	C	D	$\frac{2(D - C)}{C - D_0}$
HHH	c_t^3	$\Gamma^<$	$\Gamma^<$	$\Gamma^<$	$\Gamma^<$	0

78 KAPITEL 8. EIN EFFEKTIVER MEDIUM ANSATZ FÜR GITTERGASE

Summiert man die Beiträge zum Diffusionskoeffizienten richtig gewichtet auf, so erhält man

$$2[c_i(1 - c_i)^2 + c_i^2(1 - c_i)] \left[\frac{B - A}{A - D_0} + \frac{D - C}{C - D_0} \right] = 0. \quad (8.54)$$

Auflösen nach D_0 ergibt

$$D_0 = \frac{A(D - C) + C(B - A)}{A - B + C - D}. \quad (8.55)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (8.50) bis (8.53) ergibt sich

$$D_0 = \frac{(\Gamma - \Gamma^<)(1 + c_\alpha^2 - c_\beta^2) + (c_\beta - c_\alpha)\Gamma^<}{2(c_\alpha - c_\beta)}. \quad (8.56)$$

Versucht man nun, dies für verschiedene Teilchen- und Haftstellenkonzentrationen sowie verschiedene Traptiefen zu berechnen, so ergeben sich leider Werte für den Diffusionskoeffizienten, die physikalisch unsinnig sind. Anscheinend führt dieser Ansatz also nicht zu einer Effektiven Medium Theorie für Gittergase auf ungeordneten Ketten. Es ist aber auch möglich, daß man eine andere Lösung des Random Barrier Modells mit asymmetrischen Sprungraten finden muß. So ist etwa zu überlegen, ob die Anfangsbedingung, die in Abschnitt 8.2 verwendet wurde, so verwendet werden kann. Immerhin ist diese Rechnung für die Diffusion eines Teilchens durchgeführt worden. Ob die entsprechende Anfangsbedingung auch für eine Dichtefluktuation gilt, ist noch unklar.

8.3.3 Vielteilchenansatz

Im vorherigen Ansatz wurde das Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem, welches die Relaxation von Abweichungen vom Gleichgewicht beschreibt, reduziert. Dabei war die Teilchenkonzentration nur implizit in den Gleichgewichtsbesetzungen am Ergebnis beteiligt. Nun soll der Effekt der vielen Teilchen direkt mitgenommen werden. Die entsprechende graphische Darstellung dieses Ansatzes ist in Abbildung 8.2 zu sehen.

Ausgangspunkt ist die Mastergleichung (8.41) bzw. (8.42). Nimmt man die Existenz eines effektiven Mediums an, dessen effektive Sprungrate $D(t)$ ist, so erhält man

$$sV(l, s) = V(l, t = 0) + D(s) [V(l - 1, s) + V(l + 1, s) - 2V(l, s)], \quad (8.57)$$

wobei $V(l, s)$ die Effektive Medium Theorie-Funktion für das Vielteilchenproblem, also für die Besetzungswahrscheinlichkeiten, ist. Eigentlich müßte die Mastergleichung des Effektiven Mediums der Gleichung (2.11) ähneln. Jedoch bildet die Effektive Medium Theorie die Unordnung auf ein geordnetes Gitter mit zeitabhängigen Sprungraten ab. Diese Sprungraten sind aber nicht mehr vom Ort abhängig, so daß die Kutner-Relation (2.5) wieder gültig ist und sich die Vielteilchengleichung auf eine Einteilchengleichung reduziert.

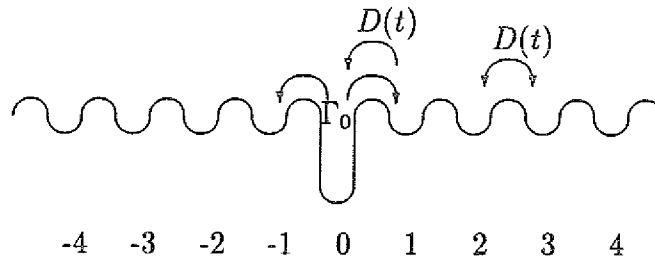


Abbildung 8.2: Verteilung der Sprungraten für den Vielteilchenansatz

Die Lösung von Gleichung (8.57) im Fourier- und Laplace-Raum ist

$$V(k, s) = \frac{V(k, t=0)}{s + 2D(s)(1 - \cos(ka))} \quad (8.58)$$

mit der Anfangsbedingung

$$V(l, t=0) = \begin{cases} 1 & l=0 \\ c & l \neq 0 \end{cases}, \quad (8.59)$$

$$V(k, t=0) = c\delta_{k,0} + (1-c). \quad (8.60)$$

Damit gilt folgender Zusammenhang zwischen der Einteilchenlösung aus Gleichung (8.3) und der Vielteilchen-Effektive Medium Theorie-Funktion:

$$V(k, s) = [c\delta_{k,0} + (1-c)]E(k, s). \quad (8.61)$$

Wir nehmen nun, wie in Abbildung 8.2 gezeigt, an, daß sich am Platz 0 ein tiefer Potentialtopf befindet. Dann lautet die Modifikation von Gleichung (8.42) für die Effektive Medium Theorie

$$\begin{aligned} sP(l, s) = & P(l, t=0) + D(s) [P(l-1, s) + P(l+1, s) - 2P(l, s)] \\ & + \delta_{l,1} (\Gamma_0 - D(s)) [P(l-1, s) - P(l-1, l, s)] \\ & + \delta_{l,-1} (\Gamma_0 - D(s)) [P(l+1, s) - P(l, l+1, s)] \\ & - \delta_{l,0} (\Gamma_0 - D(s)) [2P(l, s) - P(l-1, l, s) - P(l, l+1, s)]. \end{aligned} \quad (8.62)$$

Eine Fourier-Transformation hiervon ergibt

$$\begin{aligned} sP(k, s) = & P(k, t=0) + 2D(s) (\cos(ka) - 1) P(k, s) \\ & + (\Gamma_0 - D(s)) e^{-ika} [P(0, s) - P(0, 1, s)] \\ & + (\Gamma_0 - D(s)) e^{ika} [P(0, s) - P(0, -1, s)] \\ & - (\Gamma_0 - D(s)) [2P(0, s) - P(0, 1, s) - P(0, -1, s)] \end{aligned} \quad (8.63)$$

und damit

$$\begin{aligned}
 P(k, s) = & P(k, t=0)E(k, s) + \\
 & + (\Gamma_0 - D(s)) e^{-ika} [P(0, s) - P(0, 1, s)] E(k, s) \\
 & + (\Gamma_0 - D(s)) e^{ika} [P(0, s) - P(0, -1, s)] E(k, s) \\
 & - (\Gamma_0 - D(s)) [2P(0, s) - P(0, 1, s) - P(0, -1, s)] E(k, s). \quad (8.64)
 \end{aligned}$$

Die Anfangsbedingung ist natürlich $P(k, t=0) = c\delta_{k,0} + (1-c)$ für $k \rightarrow 0$. Im Falle $k=0$ reduziert sich (8.64) zu $P(k=0, s) = \frac{1}{s}$, also einem exponentiellen Zerfall. Für alle anderen k bestimmt man mit Hilfe der Fourierrücktransformation die Besetzungswahrscheinlichkeiten zu

$$\begin{aligned}
 P(l, s) = & \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} \exp(-ikl) P(k, s) \quad (8.65) \\
 = & (1-c)E(l, s) \\
 & + (\Gamma_0 - D(s)) [P(0, s) - P(0, 1, s)] E(l-1, s) \\
 & + (\Gamma_0 - D(s)) [P(0, s) - P(0, -1, s)] E(l+1, s) \\
 & - (\Gamma_0 - D(s)) [2P(0, s) - P(0, 1, s) - P(0, -1, s)] E(l, s). \quad (8.66)
 \end{aligned}$$

Damit läßt sich $P(0, s)$ bestimmen. Unter Berücksichtigung der Symmetrie $E(-l, s) = E(l, s)$ erhält man:

$$\begin{aligned}
 P(0, s) = & (1-c)E(0, s) + (\Gamma_0 - D(s)) \{2[E(1, s) - E(0, s)] P(0, s) \\
 & - [P(0, 1, s) + P(-1, 0, s)] \cdot [E(1, s) - E(0, s)]\} \quad (8.67)
 \end{aligned}$$

Auflösen nach $P(0, s)$:

$$P(0, s) = \frac{(1-c)E(0, s) - [\Gamma_0 - D(s)] [E(1, s) - E(0, s)] [P(0, 1, s) + P(-1, 0, s)]}{1 - 2[\Gamma_0 - D(s)] [E(1, s) - E(0, s)]} \quad (8.68)$$

Die Einbettungsbedingung für das Gittergas muß lauten:

$$\{P(0, s)\} = V(0, s) = (1-c)E(0, s). \quad (8.69)$$

Damit muß nach Gleichung (8.68) gelten, daß

$$\left\{ \frac{1 - [\Gamma_0 - D(s)] \frac{E(1, s) - E(0, s)}{(1-c)E(0, s)} [P(0, 1, s) + P(-1, 0, s)]}{1 - 2[\Gamma_0 - D(s)] [E(1, s) - E(0, s)]} \right\} = 1 \quad (8.70)$$

ist.

Es ist nun an der Zeit, sich Gedanken um die Zweipunktkorrelationsfunktionen $P(-1, 0, s)$ und $P(0, 1, s)$ zu machen. Wie schon im Kapitel 7 festgestellt wurde, ist eine geschlossene Darstellung dieser Funktion nicht möglich. Es bleibt also keine andere Möglichkeit, diese Funktionen zu nähern. Dies soll nun im folgenden geschehen, wobei verschiedene Näherungen durchgeführt und mit Simulationsdaten verglichen werden.

Der erste naheliegende Ansatz ist, die Korrelationsfunktionen als Produkt zweier Einpunktfunktionen zu schreiben. Dabei nimmt man also an, daß die Funktionen im Zeitraum separieren. Diese Annahme ist insofern berechtigt, da das Effektive Medium ja gerade das Unordnungsproblem auf eine Art Ordnung abbildet, wobei die Sprungraten nun zeitabhängig werden. Auf dem geordneten Gitter gilt aber gerade die Separation, wie es in Abschnitt 7.2 beschrieben wurde.

Ein Produkt im Zeitraum bedeutet eine Faltung im Laplace-Raum. Diese Faltung ist aber schwierig zu berechnen, da das explizite Verhalten von $D(s)$ nicht bekannt ist. Daher soll hier versuchsweise ein Separationsansatz im Laplace-Raum gemacht werden, auch wenn der eigentlich nicht gilt. Dann erhält man

$$P(l, l + \rho) = V(l, s)V(l + \rho, s) = (1 - c)^2 E(l, s)E(l + \rho, s) \quad (8.71)$$

und damit wird Gleichung (8.70) zu

$$\left\{ \frac{1 - 2[\Gamma_0 - D(s)] \frac{E(1, s) - E(0, s)}{(1 - c)E(0, s)} (1 - c)^2 [E(0, s)E(1, s)]}{1 - 2[\Gamma_0 - D(s)] [E(1, s) - E(0, s)]} \right\} = 1, \quad (8.72)$$

$$\left\{ \frac{1 - 2[\Gamma_0 - D(s)] [E(1, s) - E(0, s)] (1 - c)E(1, s)}{1 - 2[\Gamma_0 - D(s)] [E(1, s) - E(0, s)]} \right\} = 1. \quad (8.73)$$

Ersetzt man ferner

$$E(1, s) - E(0, s) = \frac{sE(0, s) - 1}{2D(s)}, \quad (8.74)$$

so lautet die Einbettungsbedingung

$$\left\{ \frac{2D(s) - 2(1 - c)[\Gamma_0 - D(s)] [sE(0, s) - 1] E(1, s)}{2D(s) - 2[\Gamma_0 - D(s)] [sE(0, s) - 1]} \right\} = 1. \quad (8.75)$$

Zur Berechnung der Größe $D(s)$, also der zeitabhängigen Effektiven Medium Sprungrate, muß diese Gleichung selbstkonsistent gelöst werden. Für den Fall langer Zeiten kann man $D(s)$ als Reihe in $\sqrt{s}$ schreiben (vgl. (8.18)):

$$D(s) = D_0 \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i \sqrt{s^i} \right). \quad (8.76)$$

82 KAPITEL 8. EIN EFFEKTIVER MEDIUM ANSATZ FÜR GITTERGASE

Die Effektiven Medium Funktionen $E(l, s)$ wurden bereits in Gleichung (8.5) definiert. Nun läßt sich Gleichung (8.75) in eine Taylorreihe nach $\sqrt{s}$ entwickeln und man erhält

$$1 = \left\{ \frac{(1-c)(\Gamma_0 - D_0)}{2\Gamma_0\sqrt{D_0}} \right\} \frac{1}{\sqrt{s}} - \left\{ \frac{\theta_1\Gamma_0(1-c)\sqrt{D_0}(\Gamma_0 + D_0) + [2\Gamma_0^2 - \Gamma_0 D_0 - D_0^2](1-c) - 4\Gamma_0 D_0^2}{4\Gamma_0^2 D_0} \right\} + \dots \quad (8.77)$$

Der Koeffizient der niedrigsten Ordnung muß verschwinden, daher gilt

$$\left\{ \frac{(1-c)(\Gamma_0 - D_0)}{2\Gamma_0\sqrt{D_0}} \right\} = 0, \quad (8.78)$$

$$\left\{ \frac{1}{2\sqrt{D_0}} \right\} = \left\{ \frac{\sqrt{D_0}}{2\Gamma_0} \right\}. \quad (8.79)$$

Da D_0 nicht von der Unordnung abhängt, kann man Terme mit dieser Größe in Gleichung (8.79) ausklammern und erhält in niedrigster Ordnung:

$$\frac{1}{D_0} = \left\{ \frac{1}{\Gamma_0} \right\}. \quad (8.80)$$

Diese Beziehung ist identisch mit dem Ergebnis für das Problem der Diffusion eines einzelnen Teilchen auf einer ungeordneten Kette! Weiter kann man nun die erste Korrektur berechnen. Aus (8.77) folgt:

$$\left\{ \frac{\theta_1\Gamma_0(1-c)\sqrt{D_0}(\Gamma_0 + D_0) + [2\Gamma_0^2 - \Gamma_0 D_0 - D_0^2](1-c) - 4\Gamma_0 D_0^2}{4\Gamma_0^2 D_0} \right\} = -1, \quad (8.81)$$

$$\left\{ \frac{\theta_1(1-c)[\Gamma_0 + D_0]}{4\Gamma_0\sqrt{D_0}} + \frac{(1-c)}{2D_0} - \frac{(1-c)}{4\Gamma_0} - \frac{D_0}{\Gamma_0} - \frac{(1-c)D_0}{4\Gamma_0^2} \right\} = -1, \quad (8.82)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\theta_1(1-c)}{D_0} \left\{ \frac{1}{4\sqrt{D_0}} + \frac{\sqrt{D_0}}{4\Gamma_0} \right\} \\ & + (1-c) \left[\frac{1}{2D_0^2} - \frac{1}{4D_0} \left\{ \frac{1}{\Gamma_0} \right\} - \left\{ \frac{1}{4\Gamma_0^2} \right\} \right] - \left\{ \frac{1}{\Gamma_0} \right\} = -\frac{1}{D_0}, \end{aligned} \quad (8.83)$$

$$\frac{\theta_1}{2D_0\sqrt{D_0}} + \frac{1}{4D_0^2} - \left\{ \frac{1}{4\Gamma_0^2} \right\} = 0, \quad (8.84)$$

Man erhält also für den Koeffizienten θ_1 der ersten Korrektur

$$\theta_1 = \frac{\sqrt{D_0^3}}{2} \left\{ \frac{1}{\Gamma_0^2} - \frac{1}{D_0^2} \right\}. \quad (8.85)$$

Dies Ergebnis ist ebenfalls gleich dem Einteilchenresultat. Man beachte, daß sowohl D_0 als auch der Koeffizient θ_i nicht von der Teilchenkonzentration abhängen, sondern nur von der Konzentration c_t der Traps:

$$\frac{1}{D_0} = \frac{1-c_t}{\Gamma} + \frac{c_t}{\Gamma_z}, \quad (8.86)$$

$$\theta_1 = \frac{\sqrt{D_0^3}}{2} \left[\frac{c_t}{\Gamma_z^2} + \frac{1-c_t}{\Gamma^2} - \frac{1}{D_0^2} \right]. \quad (8.87)$$

Als nächsten Ansatz nehmen wir an, daß die Zweipunktkorrelationsfunktionen im Laplace-Raum nur separieren, wenn für den Abstand $\rho \geq 2$ gilt. Das bedeutet also, daß die Separation nur für die Plätze im Effektiven Medium gilt, nicht jedoch für den herausgenommenen Punkt 0 und seine direkten Nachbarn. Die zugehörige Rechnung für diesen Fall folgt nun. Er wird jedoch allgemeiner berechnet für einen beliebigen Platz l .

Die Mastergleichung lautet im Laplace-Raum

$$sP(l, l+1, s) = P(l, l+1, t=0) + D(s) [P(l-1, l+1) + P(l, l+2) - 2P(l, l+1)], \quad (8.88)$$

$$P(l, l+1, s) = \frac{P(l, l+1, t=0) + (1-c)^2 D(s) [E(l-1, s)E(l+1, s) + E(l, s)E(l+2, s)]}{s + 2D(s)}, \quad (8.89)$$

Das Ergebnis (8.89) wird nun für $l = 0$ in Gleichung (8.70) eingesetzt. Aufgrund der Symmetrie gilt auch $P(-1, 0, s) = P(0, 1, s)$, was das Problem weiter vereinfacht.

$$\left\{ \frac{1 - [\Gamma_0 - D(s)] \frac{E(1, s) - E(0, s)}{(1-c)E(0, s)} \frac{2P(0, 1, 0) + D(s)(1-c)^2 [E^2(1, s) - E(0, s)E(2, s)]}{s + 2D(s)}}{1 - 2[\Gamma_0 - D(s)] [E(1, s) - E(0, s)]} \right\} = 1. \quad (8.90)$$

Die Berechnung mit REDUCE ergibt für die niedrigste Ordnung das Resultat (8.80). Die Mittelung für die erste Korrektur lautet

$$\left\{ \frac{\theta_1 \Gamma_0 c \sqrt{D_0} [\Gamma_0 + D_0] + 4\Gamma_0^2 c - 3\Gamma_0 c D_0 - 4\Gamma_0 D_0^2 - c D_0^2}{4\Gamma_0^2 D_0} \right\} = -1. \quad (8.91)$$

Diese Lösung dieser Beziehung ergibt aber ebenfalls wieder das vorherige Ergebnis (8.85) für θ_i . Die beiden bisherigen Ergebnisse liefern keine Abhängigkeit von der Teilchenkonzentration. Dies sieht nicht sehr vernünftig aus. Insbesondere, da die Simulationsdaten aus Kapitel 9 für kleinere Trapkonzentrationen eine Konzentrationsabhängigkeit zeigt.

Als weiterer Ansatz wurde daher angenommen, daß man die Zweipunktkorrelationsfunktion im Laplace-Raum wie folgt schreiben kann:

$$P(0, 1, s) = cP(0, s). \quad (8.92)$$

Setzt man diese Beziehung in (8.68) ein, so erhält man

$$P(0, s) = \frac{(1 - c)E(0, s)}{1 - 2[\Gamma_0 - D(s)][E(1, s) - E(0, s)][1 - c]}. \quad (8.93)$$

Unter Ausnutzung der Einbettungsbedingung (8.69) erhält man dann

$$\left\{ \frac{1}{1 - 2[\Gamma_0 - D(s)][E(1, s) - E(0, s)][1 - c]} \right\} = 1. \quad (8.94)$$

Entwickelt man diese Beziehung nach kleinen s , dann ergibt sich

$$\left\{ \frac{D_0}{cD_0 + (1 - c)\Gamma_0} \right\} = 1. \quad (8.95)$$

Im Grenzfall $c \rightarrow 0$ liefert dieses Resultat gerade das bekannte Ergebnis für die Diffusion eines Teilchens auf einem ungeordneten Gitter [46]. Für $c \rightarrow 1$ ergibt dies jedoch kein vernünftiges Resultat. Berechnet man nun das Unordnungsmittel, so erhält man

$$D_0^2 + D_0 \left[\frac{(1 - c_t)\Gamma^< + c_t\Gamma}{c} - (\Gamma + \Gamma^<) \right] - \frac{1 - c}{c}\Gamma\Gamma^<, \quad (8.96)$$

und damit ist die Lösung für D_0

$$D_0 = \frac{1}{2}(\Gamma + \Gamma^<) - \left[\frac{(1 - c_t)\Gamma^< + c_t\Gamma}{2c} \right] + \sqrt{\frac{1}{2}(\Gamma + \Gamma^<) - \left[\frac{(1 - c_t)\Gamma^< + c_t\Gamma}{2c} \right]^2 + \frac{1 - c}{c}\Gamma\Gamma^<}. \quad (8.97)$$

Die andere mögliche Lösung ist physikalisch nicht sinnvoll, da der Diffusionskoeffizient nicht zwischen 0 und 1 liegt. Der Anstieg der Daten für große Teilchenkonzentrationen entspricht nicht den physikalischen Erwartungen. Daher wird hier ein weiterer Ansatz probiert. Dabei geht man davon aus, daß für lange Zeiten die Zweipunktkorrelationsfunktion zeitunabhängig sein soll. Für kurze Zeiten sei sie aber von dem Verhalten von $P(0, s)$ bestimmt. Diese Funktion wird aber für lange Zeiten exponentiell zerfallen. Daher wählt man den folgenden Ansatz:

$$P(0, 1, s) = c^2 + (c - c^2)P(0, s). \quad (8.98)$$

Hiermit ergibt sich aus Gleichung (8.68) für $P(0, s)$:

$$P(0, s) = \frac{(1 - c)E(0, s) - 2c^2[\Gamma_0 - D(s)][E(1, s) - E(0, s)]}{1 - 2[1 - c + c^2][\Gamma_0 - D(s)][E(1, s) - E(0, s)]}. \quad (8.99)$$

Dann ist die Einbettungsbedingung

$$\left\{ \frac{(1 - c)E(0, s) - 2c^2[\Gamma_0 - D(s)] \frac{E(1, s) - E(0, s)}{(1 - c)E(0, s)}}{1 - 2[1 - c + c^2][\Gamma_0 - D(s)][E(1, s) - E(0, s)]} \right\} = 1. \quad (8.100)$$

Entwickeln nach kleinen s ergibt nun

$$\left\{ \frac{D_0}{(c^2 - c + 1)\Gamma_0 + (c - c^2)D_0} \right\} = 1. \quad (8.101)$$

In den Grenzfällen $c \rightarrow 1$ und $c \rightarrow 0$ ergibt dies jeweils das Einteilchenergebnis. Ansonsten ist diese Gleichung symmetrisch in der Konzentration. Das Ergebnis für den Diffusionskoeffizienten ist

$$D_0 = \frac{c_t \Gamma + (1 - c_t) \Gamma^< + (c^2 - c)(\Gamma + \Gamma^<)}{2(c^2 - c)} + \sqrt{\left[\frac{c_t \Gamma + (1 - c_t) \Gamma^< + (c^2 - c)(\Gamma + \Gamma^<)}{2(c^2 - c)} \right]^2 - \frac{c^2 - c + 1}{c^2 - c} \Gamma \Gamma^<}. \quad (8.102)$$

Die Ergebnisse der Gleichungen (8.86), (8.97) und (8.102) sind in den Abbildungen 8.3 und 8.4 zusammen mit Simulationsdaten dargestellt.

Bei einer Darstellung mit konstanter Haftstellenkonzentration sieht man, daß Gleichung (8.102) eine symmetrische Funktion in der Teilchenkonzentration ist. Sie hat bei $c = 0.5$ auch große Abweichungen von den Simulationsdaten. Allerdings stimmt der Verlauf der Funktion bei kleinen Konzentrationen gut mit den Simulationen überein. Die beiden anderen Gleichungen haben insbesondere bei hohen Konzentrationen große Abweichungen. Der Ansatz (8.98) sollte daher noch etwas modifiziert werden, etwa in der Richtung, daß bei höheren Konzentrationen eine Blockade berücksichtigt wird.

In Abbildung 8.4 sind die Gleichungen bei konstanter Teilchenkonzentration für verschiedene Trapkonzentrationen dargestellt. Auch bei einer variierenden Haftstellenkonzentration ist Gleichung (8.102) die beste Beschreibung für die Simulationsdaten. Nur bei einer Teilchenkonzentration von $c = 0.5$ hat sie bei tiefen Traps und kleiner Haftstellenkonzentration größere Abweichungen von den Simulationen.

Offensichtlich müssen die oben beschriebenen Annahmen über die Faktorisierung der Zweipunktkorrelationsfunktion noch stark verbessert werden. Wahrscheinlich ist es aber besser, die Zeitabhängigkeit der Zweipunktkorrelationsfunktionen explizit zu berücksichtigen, was aber eine Lösung der in Kapitel 7 diskutierten Gleichungen erfordern würde.

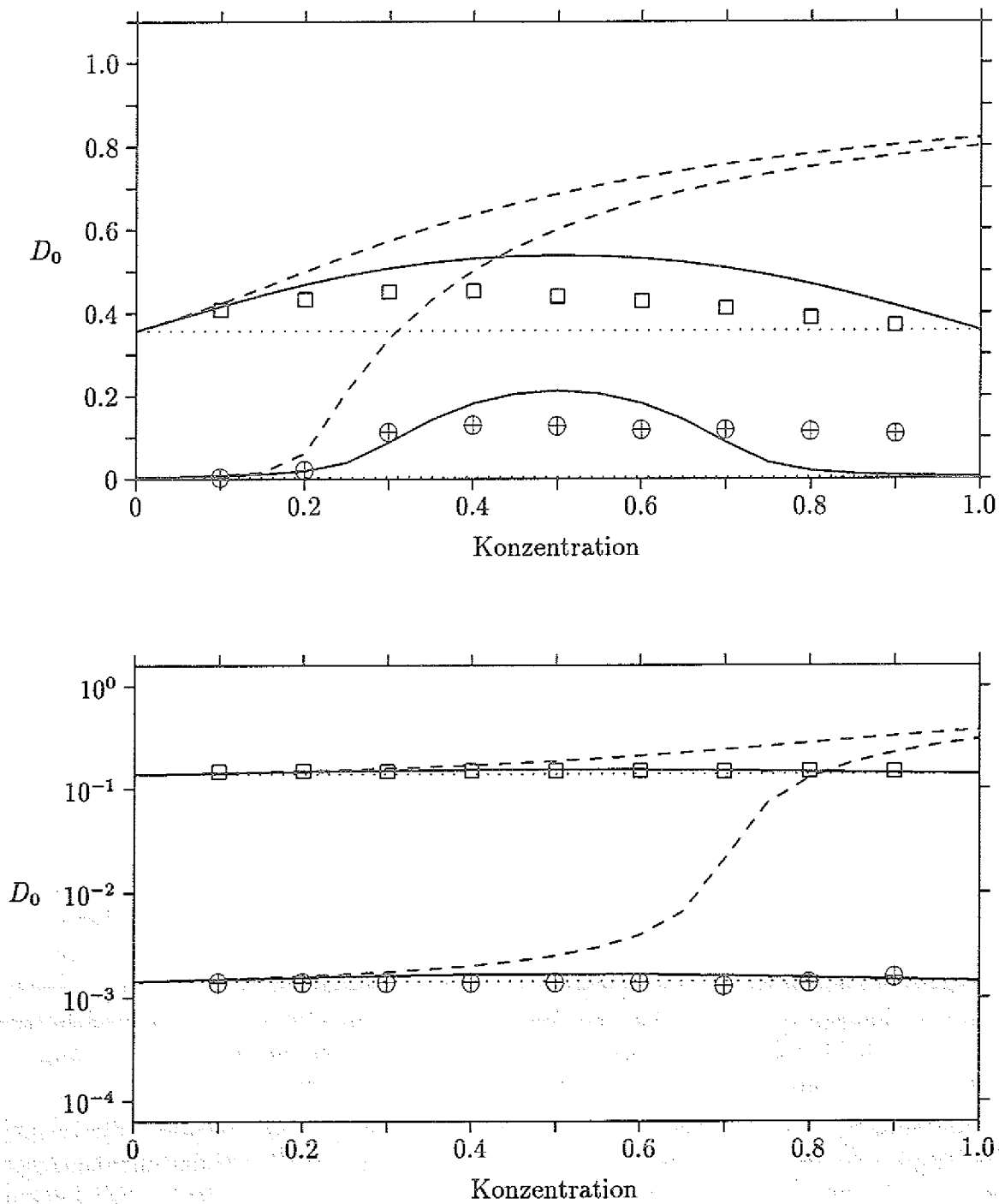


Abbildung 8.3: Darstellung der Ergebnisse der Effektiven Medium Theorie für Gittergase auf ungeordneten Ketten mit Trapkonzentrationen $c_t = 0.2$ (oben) und $c_t = 0.7$ für die Traptiefen $\Gamma^< = 0.1$ und $\Gamma^< = 0.001$. Dargestellt ist der Verlauf der Gleichungen (8.86) (gepunktet), (8.97) (gestrichelt) und (8.102) (durchgezogen) für diese Parameter. Die Symbole $\square$ und $\oplus$ geben die entsprechenden Simulationsergebnisse wieder.

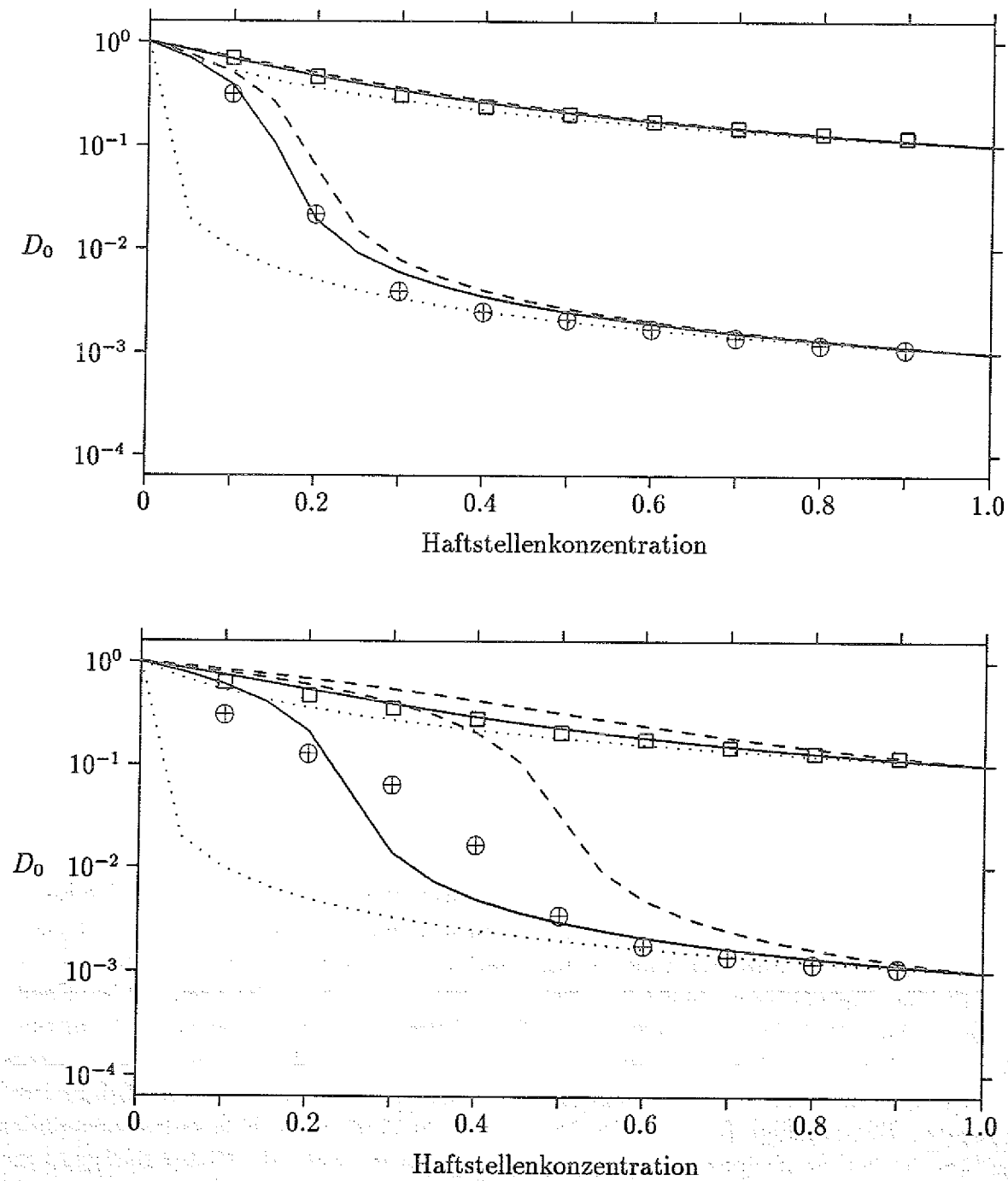


Abbildung 8.4: Darstellung der Ergebnisse der Effektiven Medium Theorie für Gittergase auf ungeordneten Ketten mit Teilchenkonzentrationen $c = 0.2$ (oben) und $c = 0.5$ für die Traptiefen $\Gamma^< = 0.1$ und $\Gamma^< = 0.001$. Dargestellt ist der Verlauf der Gleichungen (8.86) (gepunktet), (8.97) (gestrichelt) und (8.102) (durchgezogen) für diese Parameter. Die Symbole $\square$ und $\oplus$ geben die entsprechenden Simulationsergebnisse wieder. Im Unterschied zu Abbildung 8.3 ist hier eine halblogarithmische Darstellung gewählt worden.

Kapitel 9

Simulation auf ungeordneten Gittern

In diesem Kapitel soll nun die Computersimulationen auf ungeordneten Gittern behandelt werden. Die Unordnung soll hier ausschließlich durch ein Random Trap Modell erzeugt werden. Die Simulationen wurden auf linearen Ketten, quadratischen und einfach kubischen Gittern durchgeführt. Dabei wurden kollektive und Tracerdiffusionskoeffizienten bestimmt. Die Rechnungen wurden fast ausschließlich auf der Cray X-MP des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

9.1 Lineare Ketten

In diesem Kapitel wird die Diffusion auf linearen Ketten untersucht. Es stellt sich hier als erstes die Frage, wie man die kollektive Diffusion simuliert. Bei zwei- und dreidimensionalen Gittern kann man die Dichtegradientenmethode aus Abschnitt 3.2.2.2 leicht verwenden, da das Kosinus-Profil leicht präpariert werden kann. Sind die Linien bzw. Ebenen senkrecht zum Wellenvektor genügend groß, so kann die Abweichung von der mittleren Konzentration durch Umrechnung der Besetzungswahrscheinlichkeiten erzeugt werden. Es wird dabei lediglich die mittlere Besetzung einer Linie bzw. Ebene dem Kosinus-Profil angepaßt. Das zufällige Besetzen der Plätze erzeugt dann einen Konzentrationsgradienten. Da durch diese Präparation das Profil sehr genau ist, wenn die Gitter genügend groß sind, braucht man nicht über die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Ebenen in verschiedenen Gitterrealisierungen zu mitteln, sondern es reicht, zu jedem Meßzeitpunkt über die Amplituden zu mitteln.

Auf Ketten ist dieses Verfahren schlecht anwendbar. Da die Kette parallel zur Welle liegt und daher jeweils genau ein Gitterplatz einer Linie bzw. Ebene entspricht, sind die Schwankungen um das Kosinus-Profil deutlich größer als in zwei oder drei Dimensionen. Man müßte also erst die Besetzungswahrscheinlichkeiten mehrerer Simulationen

auf demselben Gitter mitteln und danach erst die Unordnungsmittelung über die Amplituden durchführen. Dies bedeutet jedoch einen großen Bedarf an Hauptspeicher, da zu allen Meßzeitpunkten die Besetzung gespeichert und danach noch die Amplituden zwischengespeichert werden müssen. Die Simulationen auf demselben Gitter müßten dabei hintereinander ausgeführt werden, was zusätzlich einen hohen Rechenzeitbedarf erfordert.

Um diese Probleme zu umgehen, habe ich die zweidimensionale Version des Programms für die Cray abgeändert. Dabei wurden den Teilchen Sprünge in y-Richtung untersagt. Die IF-Anweisungen in Schleife 7 des Programmes im Anhang A, welche für die korrekten Randbedingungen sorgen, wurden so abgeändert, daß die Teilchen sich immer nur auf derselben Zeile im Gitter bewegen können. Dadurch konnten beliebig viele lineare Ketten gleichzeitig simuliert werden. Nun lassen sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Plätze in derselben Reihe mitteln, so daß das Kosinus-Profil gut wiedergegeben wurde. Die Präparation des Anfangszustandes selber wurde wie bei einem Quadratgitter durchgeführt.

Die Verwendung von fünf statt drei Untergittern bei den Simulationen sorgt ferner dafür, daß nicht alle Teilchen mit derselben x-Koordinate auf den verschiedenen Ketten gleichzeitig zu springen versuchen.

Das Ergebnis solcher Simulationen für Trapkonzentrationen von 20% und 70% auf Ketten mit 60 Gitterplätzen ist in Abbildung 9.1 dargestellt. Während bei einer Konzentration von $c_t = 0.2$ nur 12 Plätze Traps sind, sind es bei der hohen Trapkonzentration schon 42 Plätze. Daher ist eine freie Bewegung auf Ketten mit vielen Traps kaum möglich. Dies sieht man deutlich im unteren Diagramm von Abbildung 9.1. Bei relativ flachen Traps ($\Gamma < 0.1$) ist zwar noch kollektive Diffusion sichtbar, jedoch schon mit deutlich geringeren Koeffizienten als wenn die Traps nicht vorhanden wären. Dabei soll noch einmal erwähnt werden, daß bei $c_t = 0.7$ die meisten Sprünge von einem Trapplatz in einen anderen geschehen. Bei tieferen Traps sind die Diffusionskoeffizienten noch endlich, entsprechend der Tatsache, daß die Teilchen die Traps verlassen können, jedoch sind sie sehr klein.

Der Anstieg des Koeffizienten für $c > c_t = 0.7$ bei sehr tiefen Traps wird durch die Simulationen erzeugt. Durch Erhöhen der Simulationszeit um mehr als eine Größenordnung habe ich bei sehr schlechter Statistik keine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mehr finden können. Dies liegt daran, daß bei den normalen Simulationen mit etwa 256 Monte Carlo Schritten das Kosinus-Profil sich nicht wesentlich verändern konnte. Diesen Effekt habe ich auch bei höheren Konzentrationen beobachten können.

Bei geringeren Trapkonzentrationen sieht das Verhalten etwas anders aus. Die mittlere Anzahl von aufeinanderfolgenden normalen Plätzen ist für die Simulation gleich 5. Auf diesen Plätzen führen die Teilchen eine normale Diffusion durch. Die Möglichkeit, in einen Trap hineinzuspringen und zur anderen Seite wieder heraus, erlaubt deutlich höhere Diffusionskoeffizienten als bei hohen Trapzahlen. Dies gilt insbesondere, wenn die Teilchenkonzentration höher ist als die Trapkonzentration.

Diesen Effekt kann man wie folgt erklären: Die Traps sind wegen der größeren Teilchenzahl quasi immer gefüllt. Die übrigen Teilchen führen auf den zwischen den Traps liegenden

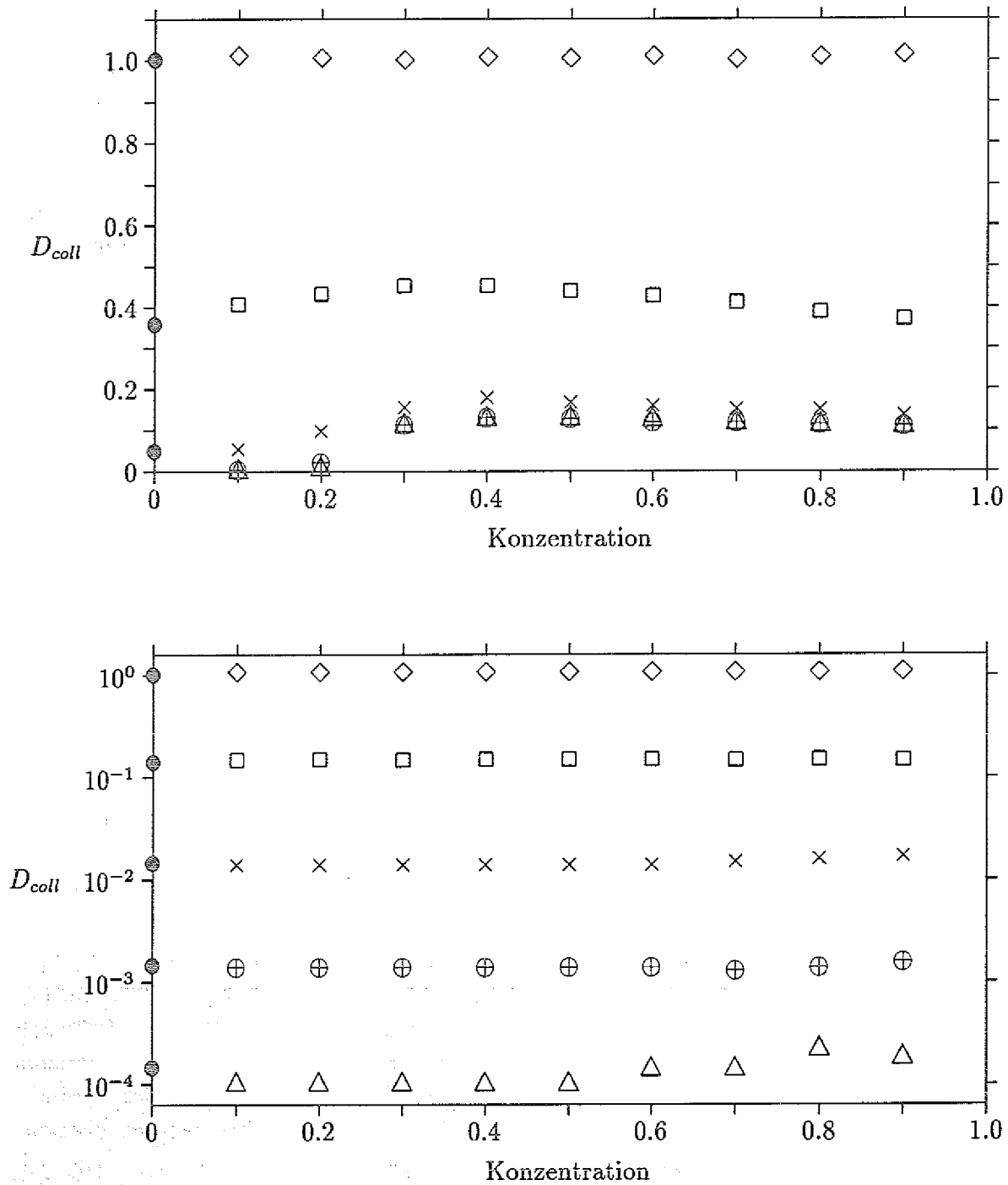


Abbildung 9.1: Darstellung des kollektiven Diffusionskoeffizienten auf einer linearen Kette mit 60 Plätzen gegen die Teilchenkonzentration. Die Konzentration der Traps ist $c_t = 0.2$ (oben) und $c_t = 0.7$ (unten), die Wellenlänge des Kosinus-Profiles ist 60 Gitterplätze. Simuliert wurden Traps mit Sprungraten 1.0($\diamond$), 0.1($\square$), 0.01($\times$), 0.001($\oplus$), 0.0001($\triangle$). Zu beachten ist, daß die Daten für $c_t = 0.7$ halblogarithmisch dargestellt sind. Einige Grenzfälle für $c \rightarrow 0$ sind durch ($\circ$) gekennzeichnet.

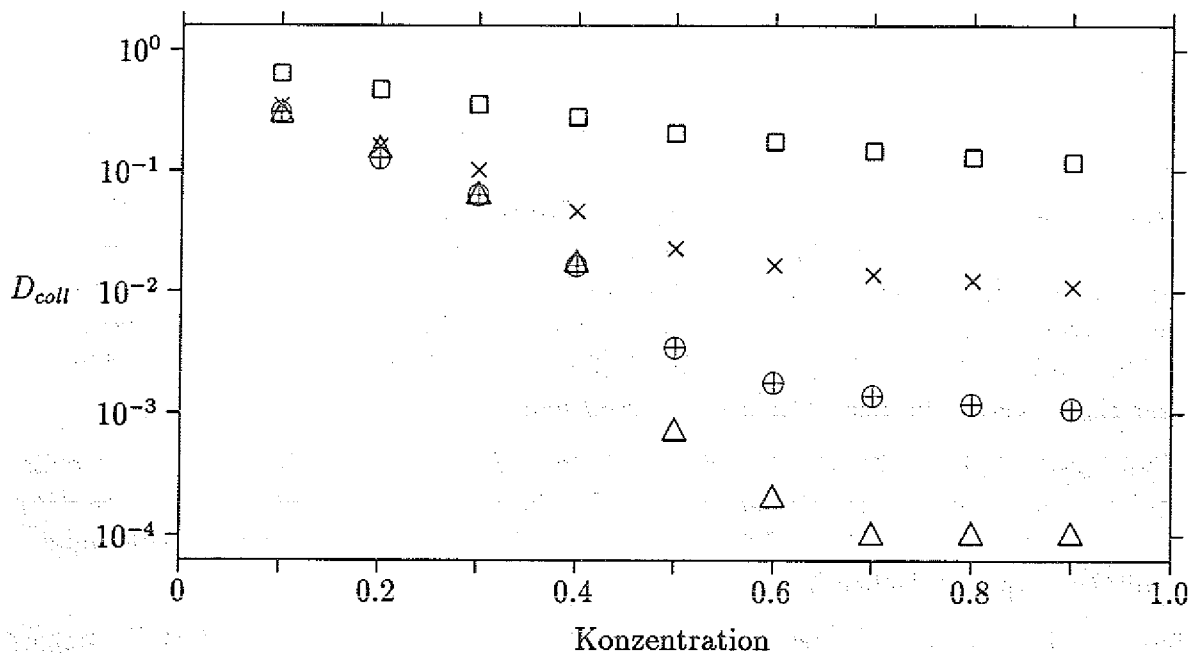
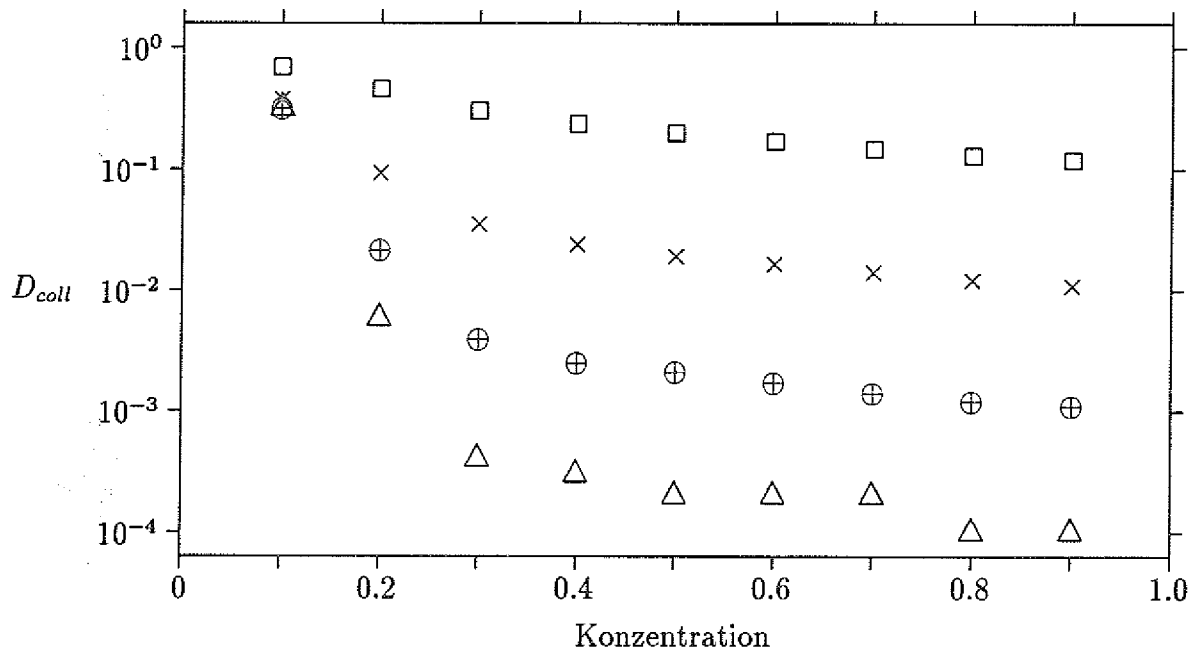


Abbildung 9.2: Halblogarithmische Darstellung des kollektiven Diffusionskoeffizienten auf einer linearen Kette mit 60 Plätzen gegen die Trapkonzentration. Die Konzentration der Teilchen ist $c = 0.2$ (oben) und $c = 0.5$ (unten), die Wellenlänge des Kosinus-Profiles ist 60 Gitterplätze. Simuliert wurden Traps mit Sprungraten 0.1($\square$), 0.01($\times$), 0.001($\oplus$) und 0.0001($\triangle$).

normalen Plätzen eine Diffusionsbewegung durch. Blieben die Traps für immer gefüllt, sollte hier der Diffusionskoeffizient verschwinden. Da aber die Traps nicht unendlich tief sind, besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen den Trapplatz verläßt. Dieses Teilchen kann nun am Diffusionsprozeß teilnehmen und seinen Beitrag zum Koeffizienten leisten. Wenn man lange genug wartet, wird man das typische Verhalten für lineare Ketten sehen können. Dies gilt insbesondere für den Fall von Tracerdiffusion, der später behandelt wird. Wenn ein Teilchen einen Trapplatz verlassen hat, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Platz sofort wieder besetzt wird, sehr hoch. Springt das Teilchen selbst wieder auf den Trapplatz, so hat sich die Situation überhaupt nicht geändert, springt ein anderes Teilchen in den Trap, dann wird fortan das erste Teilchen weiter diffundieren.

Im folgenden soll nun noch der Verlauf des Diffusionskoeffizienten aufgetragen gegen die Trapkonzentration bei konstanter Teilchenkonzentration dargestellt werden. Dazu wurden zwei Teilchenkonzentrationen ausgewählt, $c = 0.2$ und $c = 0.5$. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 9.2 dargestellt. Beide Diagramme ähneln sich sehr. Der Diffusionskoeffizient ist sehr hoch für kleine Trapkonzentrationen, da hier die Traps alle gesättigt sind, und die freien Teilchen mehr oder weniger eine ungehinderte Diffusion durchführen können. Die Reduktion des Diffusionskoeffizienten beruht insbesondere bei tiefen Traps lediglich auf dem Perkolationseffekt. Sind mehr Traps als Teilchen auf der Kette, so kann man kaum noch langreichweitige Diffusion beobachten, wenn die Traps tief genug sind. Bei den flacheren Traps ($\square$) können die Teilchen weiter auf der Kette diffundieren, wenn auch deutlich langsamer als ohne Traps.

In Abbildung 9.3 ist das Verhalten der mittleren quadratischen Verschiebung bei der Tracer-Diffusion für Trapkonzentration $c_t = 0.2$ und Teilchenkonzentration $c = 0.5$ für verschiedene Traptiefen dargestellt. Die Länge der Kette beträgt 300 Gitterplätze. Während für $\Gamma < 1$ das erwartete Verhalten auftritt, das bei van Beijeren et. al. [121] ausführlich untersucht wurde, ist bei immer tiefer werdenden Traps eine deutliche Reduzierung des Diffusionsverhaltens für mittlere Zeitspannen zu beobachten. Dies ist eine direkte Folge von den gefüllten Haftstellen, die nun die Diffusion als blockierende Teilchen behindern. Dieser Effekt verstärkt sich natürlich mit wachsender Traptiefe.

Das Verhalten für kurze Zeiten ist auch verständlich, da am Anfang eine mehr oder weniger freie Diffusion auf den freien Plätzen stattfindet, bevor die relativ geringe Zahl von Traps die Diffusion beeinflusst. Daher folgt natürlich auch, daß eine sehr geringe Abhängigkeit der mittleren quadratischen Verschiebung von der Traptiefe besteht.

Interessant ist das Langzeitverhalten. Van Beijeren et. al. [121] haben festgestellt, daß auf Ketten mit periodischen Randbedingungen das Langzeitverhalten von unendlich langen Ketten von einer Diffusion aller Teilchen auf dem Ring überlagert wird. Das Langzeitverhalten von Tracerteilchen auf einer unendlich langen Kette ist proportional zur Wurzel aus der Zeit (vgl. auch [3]). Die Diffusion aller Teilchen um den Ring ist ebenfalls proportional zur Wurzel aus der Zeit. Eine Überlagerung muß daher ein lineares Zeitverhalten zur Folge haben. Der Übergang zu diesem Verhalten findet bei Zeiten statt, die proportional zum Quadrat der Kettenlänge sind.

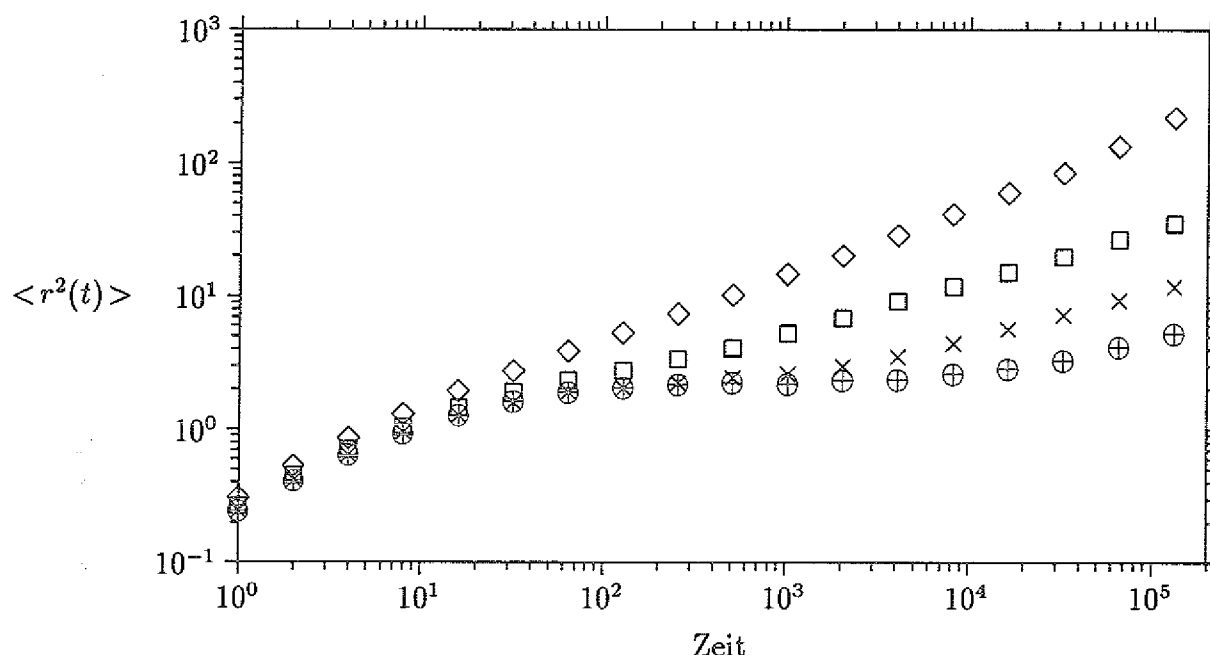


Abbildung 9.3: Darstellung der Tracerdiffusion auf einer linearen Kette von 300 Plätzen. Dargestellt ist die mittlere quadratische Verschiebung in Abhängigkeit von der Zeit für $c = 0.5$ und $c_t = 0.2$ bei verschiedenen Traptiefen: $\Gamma^< = 1$ ($\diamond$), $\Gamma^< = 0.1$ ($\square$), $\Gamma^< = 0.01$ ($\times$) und $\Gamma^< = 0.001$ ($\oplus$).

Es ist nun interessant zu sehen, daß ungefähr zum gleichen Zeitpunkt die Diffusion von Tracern auf ungeordneten Ketten ein ähnliches Verhalten zeigt. Eine grobe Abschätzung ergibt, daß der Anstieg für sehr tiefe Haftstellen proportional zur Wurzel aus der Zeit ist. Dies würde wieder einer Diffusion aller Teilchen um den Ring wie bei van Beijeren et. al. entsprechen. Bei flacheren Traps ist dieses Verhalten der Tracer auch zu sehen.

Da schon im geordneten Fall die Diffusion von Tracer-Teilchen auf linearen Ketten ein schwierig zu behandelndes Problem mit Übergängen zu verschiedenem Verhalten ist, ist auf eine detailliertere Analyse der Tracerdiffusion auf ungeordneten Ketten verzichtet worden, da z. B. die Zeitpunkte von Übergängen zu einem anderen diffusiven Verhalten nicht analytisch bekannt ist. Die Abbildung 9.3 deutet darauf hin, daß für $c > c_t$ die Crossover-Punkte in derselben Größenordnung liegen wie beim geordneten Gitter. Allerdings ist nicht klar, ob der Langzeiteffekt wirklich dem der geordneten Kette entspricht.

9.2 Zweidimensionale Gitter

In diesem Abschnitt sollen nun Tracer- und kollektive Diffusion auf ungeordneten quadratischen Gittern untersucht werden. Dazu werden Simulationsdaten von der Cray wieder in Abbildungen dargestellt. Besonderes Interesse wird dabei auf das Verhalten der

Diffusionskoeffizienten bei konstanter Trapkonzentration und variierender Teilchenkonzentration gelegt. Auf eine Untersuchung des Verhaltens des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Trapkonzentration bei fester Teilchenkonzentration wird verzichtet, da ich durch eigene vorläufige Rechnungen und der Arbeit von Mak et. al. [73] keine qualitative Abweichungen von der Abbildung 9.2 erwarte. Vielmehr werden die entsprechenden Abbildungen für quadratische und kubische Gitter denen für die lineare Kette stark ähneln.

Es soll nun mit dem Fall der kollektiven Diffusion begonnen werden. Die Daten, die nun im folgenden präsentiert werden, wurden aus Simulationen mit der Dichtegradientenmethode bestimmt. Die Zerfallsdaten der Logarithmen der Amplituden wurden dann mit einem Ein-Parameter-Fit an die Funktion

$$a(t) = -Dk^2t \quad (9.1)$$

angepaßt. Die Verwendung der Dichtegradientenmethode verlangt, daß der mittleren Konzentration ein Kosinus-Profil aufgeprägt wird. Es stellt sich die Frage, welche Wellenlänge das Profil besitzen sollte. Die einfachste Lösung dieser Frage ist natürlich, daß die Wellenlänge gerade der Systemgröße entspricht. In den Simulationsdaten für Gitter der Größe 202×200 sind dann jedoch die Schwankungen relativ groß. Wählt man dagegen ein Profil mit der Wellenlänge $\lambda = 101$, es paßten also je zwei Wellenberge und -täler auf das System, so sind die Schwankungen deutlich geringer. Da dabei der Konzentrationsgradient größer ist, gleichen sich die Konzentrationsunterschiede schneller aus. Man muß also einen Kompromiß zwischen Schwankung und Dauer der Simulationen machen. Man darf aber die Wellenlänge des Profils nicht zu klein wählen, da sonst der Konzentrationsgradient sehr groß ist. Dann wieder sind die statistischen Schwankungen sehr groß und man nichts gewonnen. Während dieser Arbeit habe ich die Erfahrung gemacht, daß Wellenlängen in der Größenordnung von 50-100 Gitterplätzen die besten Werte liefern.

Die Abbildung 9.4 zeigt das Verhalten des kollektiven Diffusionskoeffizienten bei konstanter Trapkonzentration, wenn die Teilchenkonzentration und die Traptiefe variiert werden. Ist die Teilchenkonzentration groß gegen die Trapkonzentration, spielt es für Sprünge aus den Traps keine Rolle mehr, ob die Tiefe $\Gamma^< = 0.01$ oder sogar noch kleiner ist. Die Daten fallen alle auf dieselbe Kurve. Dies trifft für kleine Teilchenkonzentrationen nicht zu. Es fällt aber auf, daß alle Kurven mit $\Gamma^< < \Gamma$ sich ähneln. Ein Scalingverfahren wird aber mißlingen, da die Physik für sehr kleine und sehr große Trapkonzentrationen deutlich voneinander verschieden ist.

Interessant ist auch, daß sich der Wert des kollektiven Diffusionskoeffizienten ab Teilchenkonzentrationen von rund 60 Prozent kaum mehr ändert und konstant bleibt. Dieses konstante Verhalten läßt sich einfach erklären: Durch die relativ tiefen Traps entsteht eine Konfiguration von blockierenden Plätzen. Dadurch wird die Diffusion der Teilchen behindert, was den Diffusionskoeffizienten reduziert. Sind die Traps tief genug, so sehen die Teilchen keinen Unterschied mehr in der Besetzungswahrscheinlichkeit der Traps, was zu dem gleichen Wert des Diffusionskoeffizienten führt. Dies deutet darauf hin, daß

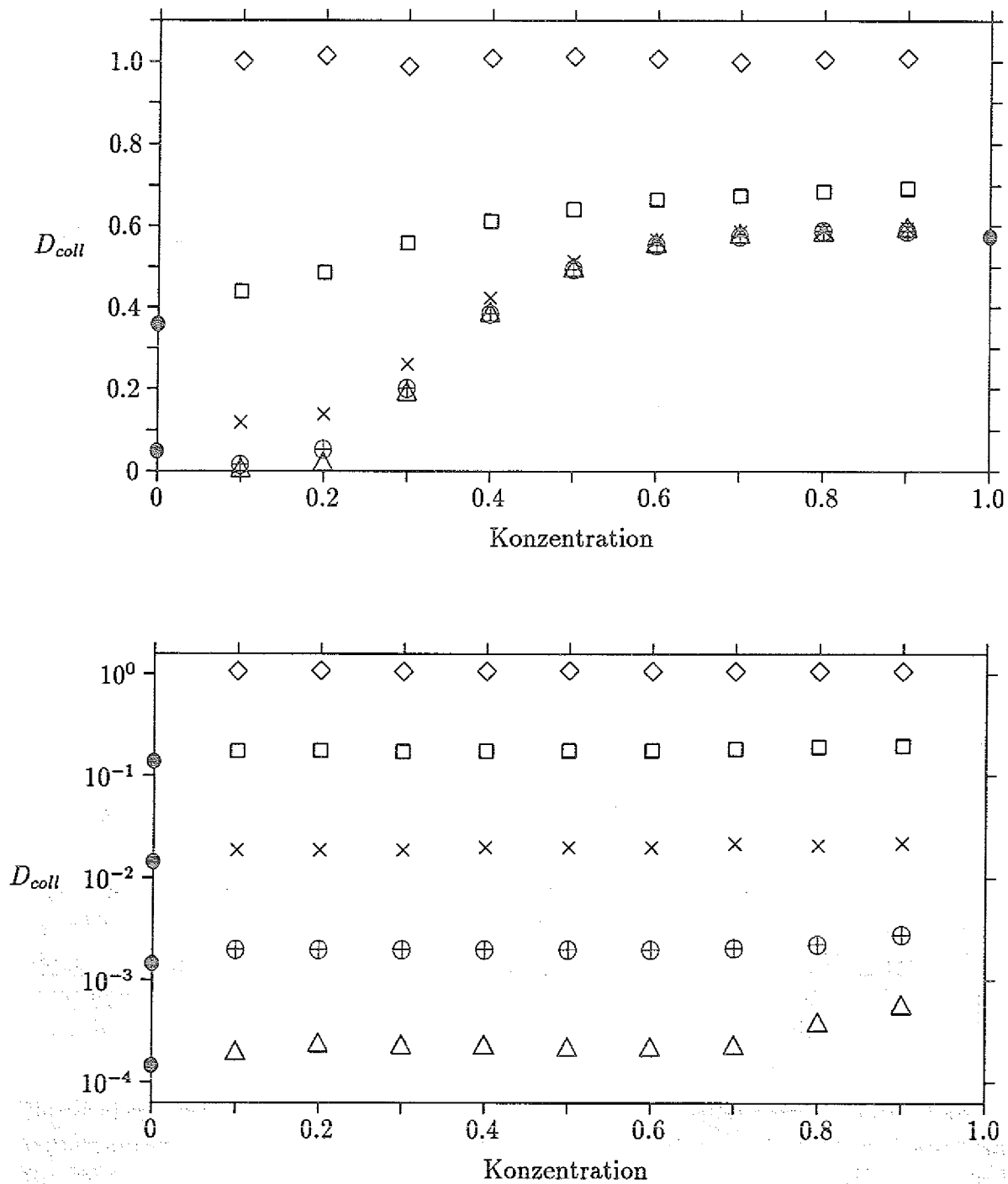


Abbildung 9.4: Darstellung des kollektiven Diffusionskoeffizienten auf einem 200×202 Gitter gegen die Teilchenkonzentration. Die Konzentration der Traps ist $c_t = 0.2$ (oben) und $c_t = 0.7$ (unten), die Wellenlänge des Kosinus-Profiles ist 101 Gitterplätze. Simuliert wurden Traps mit Sprungraten 1.0($\diamond$), 0.1($\square$), 0.01($\times$), 0.001($\oplus$), 0.0001($\triangle$). Einige Grenzfälle für $c \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 1$ sind durch ($\circ$) gekennzeichnet.

Gleichung (2.49) näherungsweise gilt. Nach dieser Gleichung sollte der kollektive Diffusionskoeffizient gegeben sein durch das Verhältnis von der Trapkonzentration und dem Korrelationsfaktor für $c \rightarrow 1$ des nichtwechselwirkenden Gittergases. Dieser Korrelationsfaktor ist für Quadratgitter gleich $0.466942\dots$. Dann sollte der Diffusionskoeffizient gleich $D = 0.572$ sein. Dieser Wert ist für $c = 1$ in Abbildung 9.4 oben durch das Symbol $\bullet$ dargestellt.

Sind die Traps flacher, so sind sie auch häufiger leer. Dies führt zwar zu einer Absenkung des Diffusionskoeffizienten gegenüber dem Fall des geordneten Gitters, jedoch nicht bis auf den Wert, der eben bestimmt wurde. Dieselbe Wahrscheinlichkeit, daß die Traps nicht besetzt sind, führt auch zu der Anhebung der Kurve für $\Gamma^< = 0.1$ gegenüber den Daten für tiefere Traps.

In der Abbildung sind ebenfalls die Diffusionskoeffizienten für die Einteilchendiffusion bei Traptiefen $\Gamma^< = 0.1$ und $\Gamma^< = 0.01$ durch ein $\circ$ dargestellt.

Im unteren Teil von Abbildung 9.4 sind Simulationsdaten aufgetragen, bei denen die Konzentration der Traps größer ist als $1 - p_c$. Die deutliche Verminderung des kollektiven Diffusionskoeffizienten wird bei Teilchenkonzentrationen, die kleiner als die Trapkonzentration sind, dadurch verursacht, daß die Teilchen, insbesondere bei sehr tiefen Traps, kaum aus den Traps herausspringen. Daher findet hier fast keine Diffusion mehr statt.

Ist die Teilchenkonzentration größer als die Trapkonzentration, so sind nahezu alle Traps gefüllt, der Rest der Teilchen auf den freien Plätzen könnte eine normale Diffusion durchführen. Da aber die Konzentration der Trapplätze deutlich über $1 - p_c = 1 - 0.593 = 0.407 < 0.7 = c_t$ liegt, können diese Teilchen nur eine Bewegung auf endlich großen Clustern durchführen. Aber auch hier kann dann keine langreichweitige Diffusion stattfinden, der Diffusionskoeffizient ist fast verschwindend klein. Eine deutliche Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Teilchenkonzentration ist ebenfalls nicht zu beobachten.

Interessant ist auch der Vergleich von Abbildung 9.4 unten mit der Abbildung 9.1. Letztere Abbildung stellt ja die Diffusionsergebnisse für lineare Ketten dar. Man sieht, daß man in einer Dimension immer dann unterhalb der Perkolationsschwelle liegt, wenn mindestens ein Platz blockierend wirkt. Ist die Haftstelle genügend tief, findet man immer lokale statt langreichweitige Diffusion. In höheren Dimensionen tritt dieses Verhalten aber nur auf, wenn $c_t > 1 - p_c$.

Alles in allem kann man sagen, daß die phänomenologischen Überlegungen, die in Kapitel 2 dargestellt wurden, die Simulationsdaten ausreichend erklären, solange die Perkolationseffekte nicht dominieren. Interessant ist aber, daß der Anstieg des Diffusionskoeffizienten erst dann deutlich zu beobachten ist, wenn die Teilchenkonzentration merklich größer als die Trapkonzentration ist und nicht schon im Bereich $c \simeq c_t$.

Nun sollen auch noch Daten zur Tracerdiffusion betrachtet werden. Wieder wird die Trapkonzentration festgehalten, während die Teilchenkonzentration und die Traptiefe variiert werden. Es stellt sich bei der Darstellung der Tracerdiffusion die Frage, welche Größe man zeigt. Es gilt ja auf geordneten Gittern die Gleichung (2.9):

$$D_{tr} = (1 - c)f(c)D_{coll}. \quad (9.2)$$

In Abbildungen wird dann der Korrelationsfaktor $f(c)$ dargestellt. Diese Gleichung müßte nun auf den Fall des ungeordneten Gitters übertragen werden. Dabei wird der Korrelationsfaktor auch von c_t abhängen. Daher erhält man

$$D_{tr}^{un} = (1 - c)f(c, c_t, \Gamma^<)D_{coll}(c_t, \Gamma^<). \quad (9.3)$$

Da aber der kollektive Diffusionskoeffizient nicht analytisch bekannt ist, ist in Abbildung 9.5 das Produkt aus Korrelationsfaktor und kollektivem Diffusionskoeffizienten dargestellt worden. Dieses Produkt wurde gegen die Teilchenkonzentration aufgetragen. Die Daten wurden durch Simulation der Tracerdiffusion auf Gittern der Größe 52×50 gewonnen. Die gemessene mittlere quadratische Verschiebung wurde dann linear gefittet, wobei der Tracerdiffusionskoeffizient als Fitparameter bestimmt wurde. Diese Zahl wurde dann noch durch die Konzentration der Leerstellen dividiert.

Man sieht, daß sich bei flachen Traps das Verhalten des Produkts aus Korrelationsfaktor und kollektivem Diffusionskoeffizienten nur unwesentlich vom Fall des geordneten Gitters unterscheidet. Er fällt für große Teilchenkonzentrationen etwa mit derselben Steigung ab wie der im geordneten Fall. Allerdings ist der Abstand der Datenpunkte bei kleinen Konzentrationen größer, die Kurve flacht also für $c \rightarrow 0$ ab.

Sind die Traps tief, so verhält sich der durch die Leerstellenkonzentration dividierte Diffusionskoeffizient bei Teilchenkonzentrationen, die deutlich größer sind als die Trapkonzentration, qualitativ etwa so wie im geordneten Fall, nur daß die quantitativen Werte deutlich kleiner sind. Interessant ist jedoch die Region für $c < c_t$. Mit tiefer werdenden Traps verschwindet die Tracerdiffusion deutlich, ähnlich wie die kollektive Diffusion.

Um das Verhalten genauer zu untersuchen, wurden die entsprechenden Diffusionskoeffizienten der Abbildungen 9.5 und 9.4 durcheinander dividiert, so daß man den Korrelationsfaktor $f(c, c_t)$ erhält. Dieser Korrelationsfaktor ist in Abbildung 9.6 dargestellt.

Man sieht in der Abbildung, daß der Korrelationsfaktor nur wenig von der Traptiefe abhängt. Dies deutet darauf hin, daß die gefüllten Traps letztendlich hauptsächlich wie blockierende Plätze wirken und die Tatsache, daß die Haftstellen zwischenzeitlich unbesetzt sind, nur wenig Einfluß auf den Korrelationsfaktor hat.

Unter der Annahme, daß bei $c_t > 1 - p_c$ der kollektive Diffusionskoeffizient kaum von der Teilchenkonzentration abhängt, habe ich einige Korrelationsfaktoren für größere Teilchenkonzentrationen neu berechnet. Dabei habe ich den Tracer-Diffusionskoeffizienten durch eben diesen konstanten kollektiven Diffusionskoeffizienten dividiert. Die entsprechenden Datenpunkte sind mit kleineren Symbolen eingezeichnet.

Allerdings ist der Quotient bei $c \approx c_t$ oft nahe oder gar größer als eins. Es ist nicht klar, inwieweit dies die Folge von numerischen und statistischen Fehlern ist. Ich würde jedoch Rundungsfehler beim Dividieren der beiden Diffusionskoeffizienten ausschließen, da die

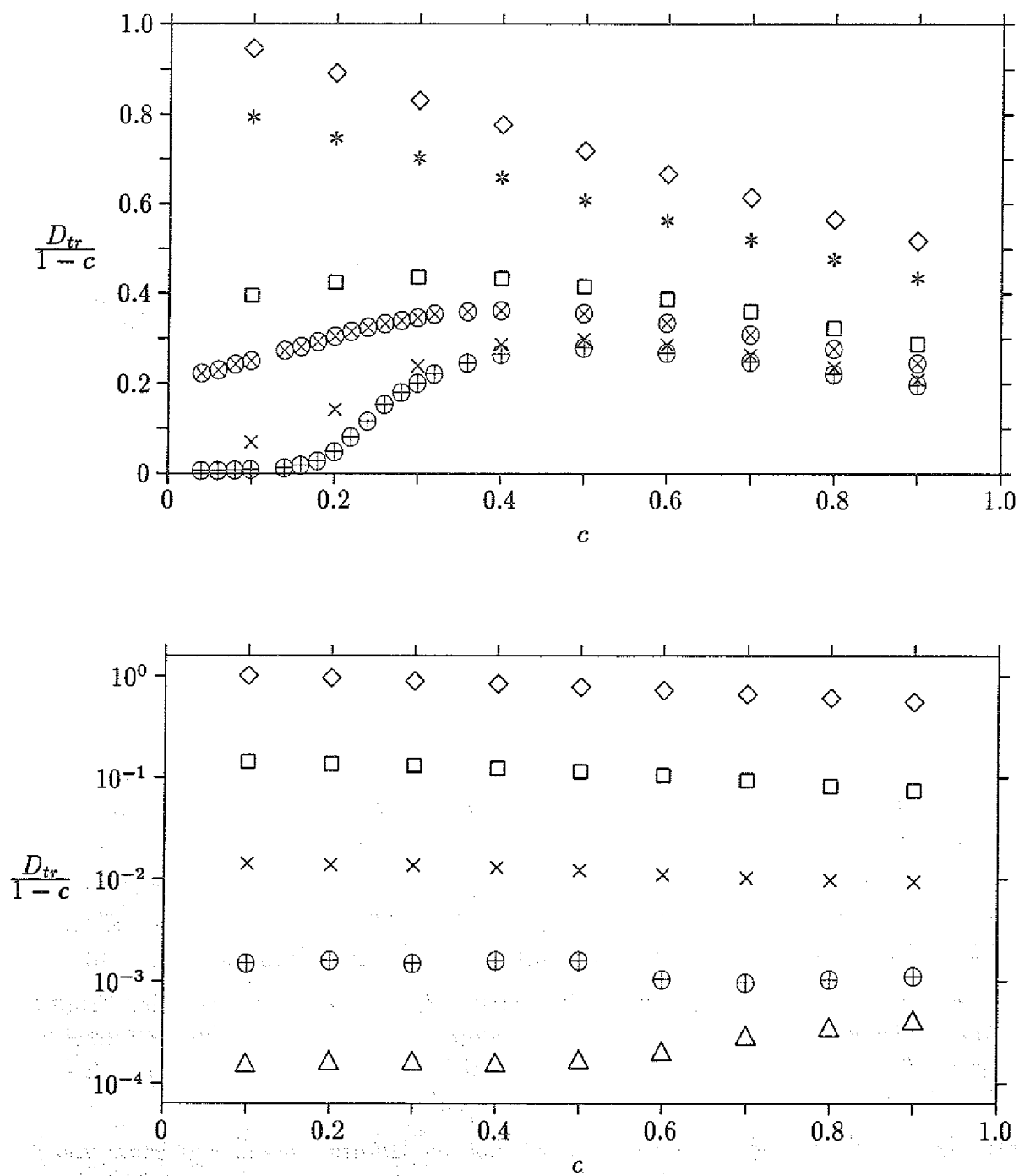


Abbildung 9.5: Tracerdiffusion auf Quadratgittern mit Trapkonzentration $c_t = 0.2$ (oben) bzw. $c_t = 0.7$ (unten) und verschiedenen Teilchenkonzentrationen. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma^< = 1.0(\diamond)$, $\Gamma^< = 0.5(*)$, $\Gamma^< = 0.1(\square)$, $\Gamma^< = 0.05(\otimes)$, $\Gamma^< = 0.01(\times)$, $\Gamma^< = 0.001(\oplus)$ und $\Gamma^< = 0.0001(\triangle)$. Man beachte, daß die Daten für $c_t = 0.7$ halblogarithmisch dargestellt sind.

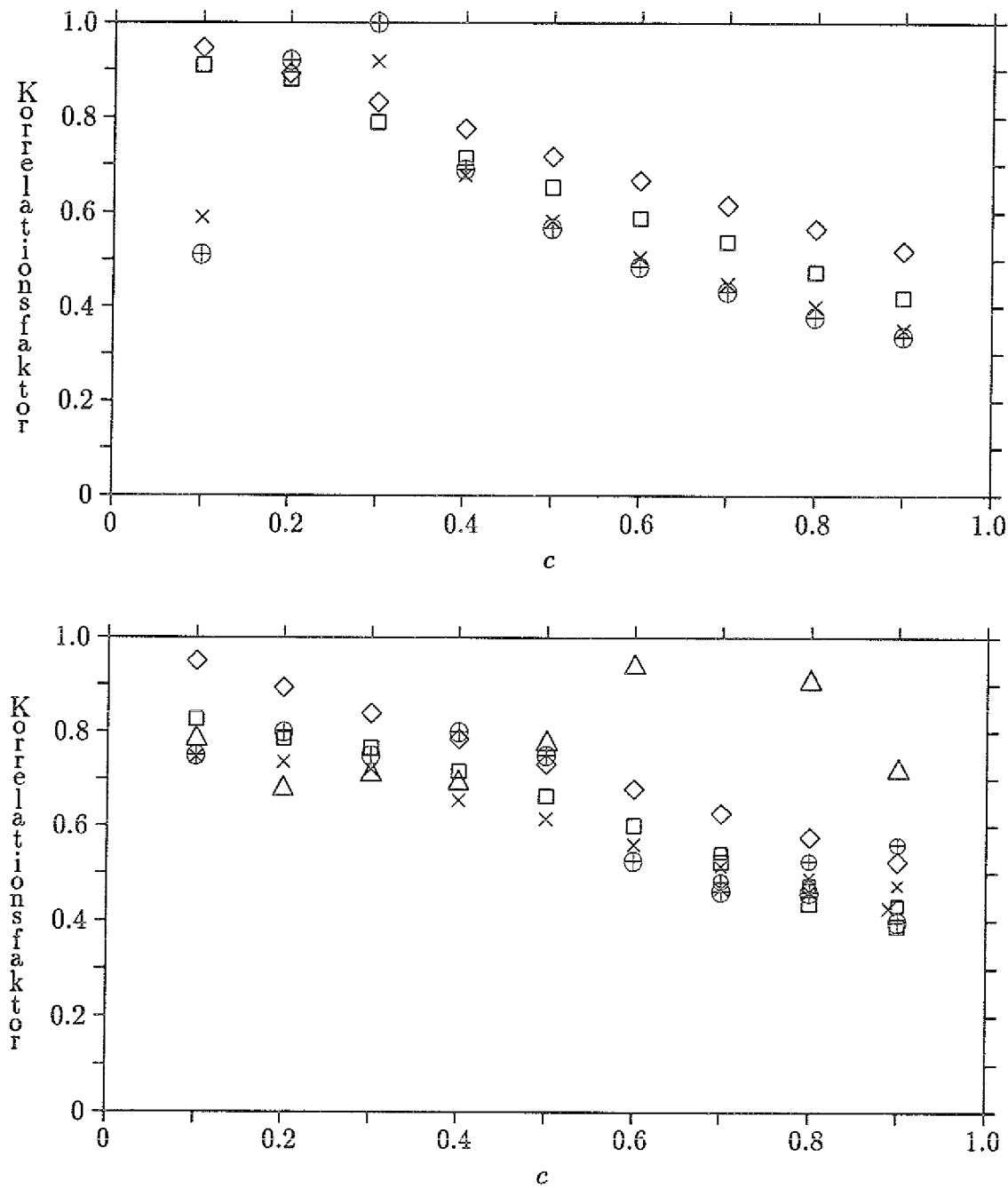


Abbildung 9.6: Darstellung des Korrelationsfaktors bei der Tracerdiffusion auf Quadratgittern mit Trapkonzentration $c_t = 0.2$ (oben) bzw. $c_t = 0.7$ (unten) und verschiedenen Teilchenkonzentrationen. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma^< = 1.0$ ($\diamond$), $\Gamma^< = 0.1$ ($\square$), $\Gamma^< = 0.01$ ($\times$), $\Gamma^< = 0.001$ ($\oplus$), $\Gamma^< = 0.0001$ ($\triangle$).

Zahlen dieselbe Größenordnung hatten. Vielmehr vermute ich ein komplizierteres Verhalten der mittleren quadratischen Verschiebung der Tracer-Teilchen und eventuell auch der kollektiven Diffusion, als ich beim Bestimmen der Diffusionskoeffizienten angenommen habe. Ich habe zwar bei der Bestimmung die logarithmische Korrektur (vgl. dazu van Beijeren und Kutner [120]) berücksichtigt, es ist jedoch nicht klar, ob dies ausreicht. Da aber analytische Vorhersagen des Verhaltens von kollektiver und Tracer-Diffusionskoeffizienten nicht existieren, habe ich mich nur darauf beschränkt, die bekannten Korrekturen für geordnete Gitter zu berücksichtigen. In der Abbildung sind die Datenpunkte mit Korrelationsfaktoren größer als 1 nicht eingezeichnet worden.

9.3 Dreidimensionale Gitter

Ich habe auch Simulationen zur Diffusion in einfach kubischen Gittern durchgeführt. Das Verhalten von Tracer- und kollektivem Diffusionskoeffizient entspricht im wesentlichen denen auf Quadratgittern. Daher werden in diesem Abschnitt die Daten in entsprechenden Abbildungen gezeigt, aber nicht mehr ausführlich kommentiert.

Der wesentliche Unterschied zwischen zwei und drei Dimensionen liegt in der Perkolationsschwelle, die auf Quadratgittern deutlich niedriger ist.

Die Abbildung 9.7 zeigt die Ergebnisse für kollektive Diffusion, die Abbildung 9.8 die Werte der Tracer-Diffusion für $\frac{D_{tr}}{1-c}$ und Abbildung 9.9 den Korrelationsfaktor.

Bei der kollektiven Diffusion sind wieder die Grenzfälle $c \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 1$ durch das Symbol $\bullet$ gekennzeichnet. Der „metallphysikalische“ Korrelationsfaktor f (vgl. z. B. [8]) in Gleichung (2.49) ist in dreidimensionalen einfach kubischen Gittern $f = 0.653109$, daher sollte der Diffusionskoeffizient bei $c_t = 0.2$ etwa gleich 0.694 sein. Dies trifft für tiefere Haftstellen zu.

Es sei hier noch einmal gesagt, daß ich für alle Dimensionen bei hohen Konzentrationen von sehr tiefen Haftstellen und bei großen Teilchenkonzentrationen einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten bei kollektiver und Tracerdiffusion beobachtet habe, wenn die Simulationszeiten zu kurz waren. Testsimulationen mit deutlich mehr Monte Carlo Schritten, aber einer sehr schlechten Statistik zeigten, daß dies offensichtlich ein Kurzzeiteffekt ist. Die geringe Wahrscheinlichkeit, eine Haftstelle zu verlassen und die hohe Teilchenkonzentration erzeugten eine so große Relaxationszeit, daß während der Simulationen kein nicht das gewünschte Langzeitverhalten gemessen werden konnte.

Beim Korrelationsfaktor für die Tracerdiffusion sind für $c \approx c_t$ wieder Werte größer als eins bestimmt worden. Dies deutet wie schon vorher bei den zweidimensionalen Gittern darauf hin, daß die Ansätze zur Analyse der Daten nicht ausreichen. Diese Datenpunkte sind wieder nicht eingezeichnet worden. Ebenso wie in zwei Dimensionen wurde angenommen, daß der kollektive Diffusionskoeffizient konstant bleibt. Diese Korrelationsfaktoren sind, soweit sie kleiner als eins blieben, mit kleineren Symbolen eingezeichnet worden.

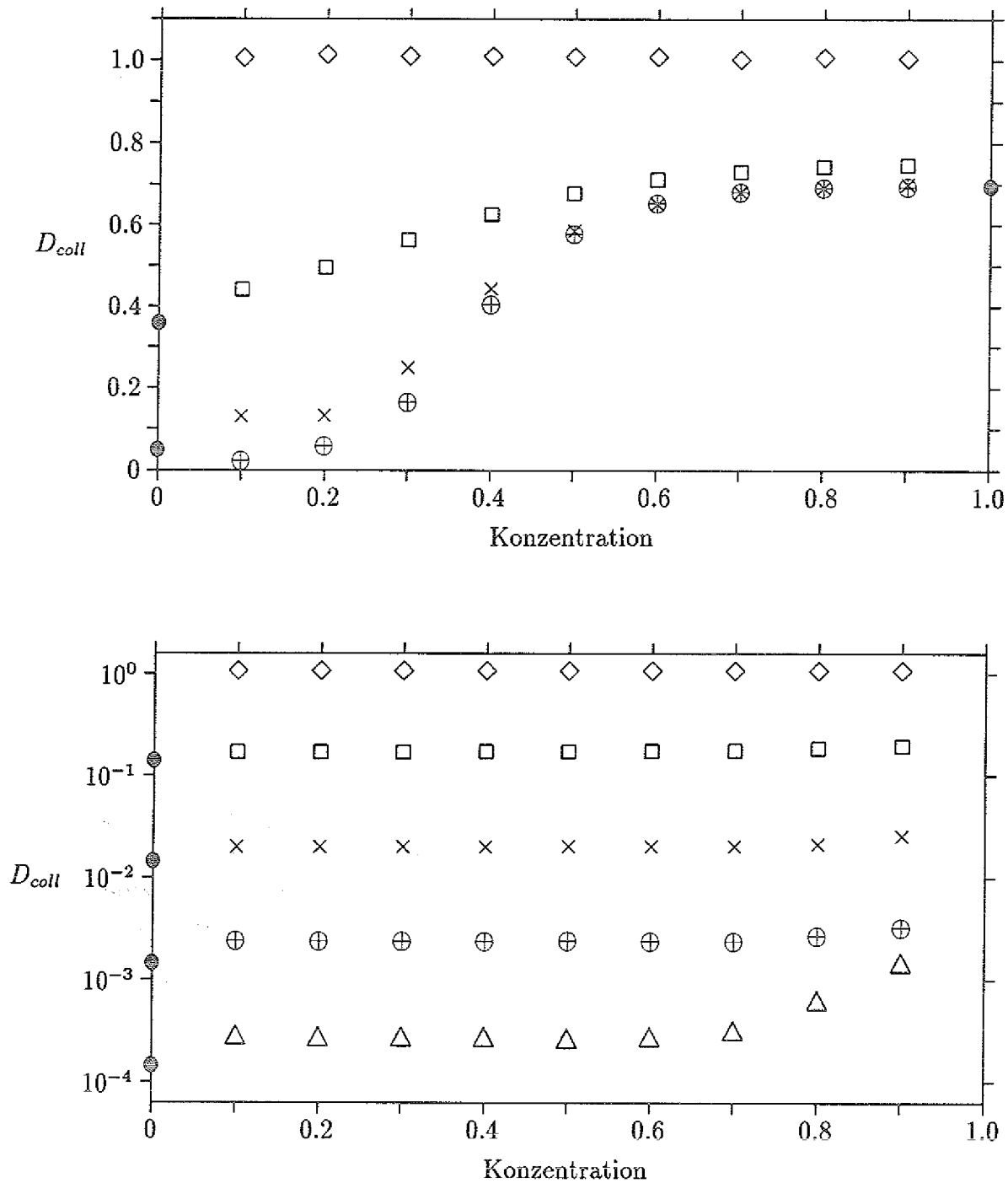


Abbildung 9.7: Darstellung des kollektiven Diffusionskoeffizienten auf einem $44 \times 42 \times 42$ Gitter gegen die Teilchenkonzentration. Die Konzentration der Traps ist $c_t = 0.2$ (oben) bzw. $c_t = 0.75$ (unten), die Wellenlänge des Kosinus-Profiles ist 44 Gitterplätze. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma^< = 1.0$ ($\diamond$), $\Gamma^< = 0.1$ ($\square$), $\Gamma^< = 0.01$ ($\times$), $\Gamma^< = 0.001$ ($\oplus$), $\Gamma^< = 0.0001$ ($\triangle$). Einige Daten Grenzfälle $c \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 1$ sind durch ($\bullet$) gekennzeichnet.

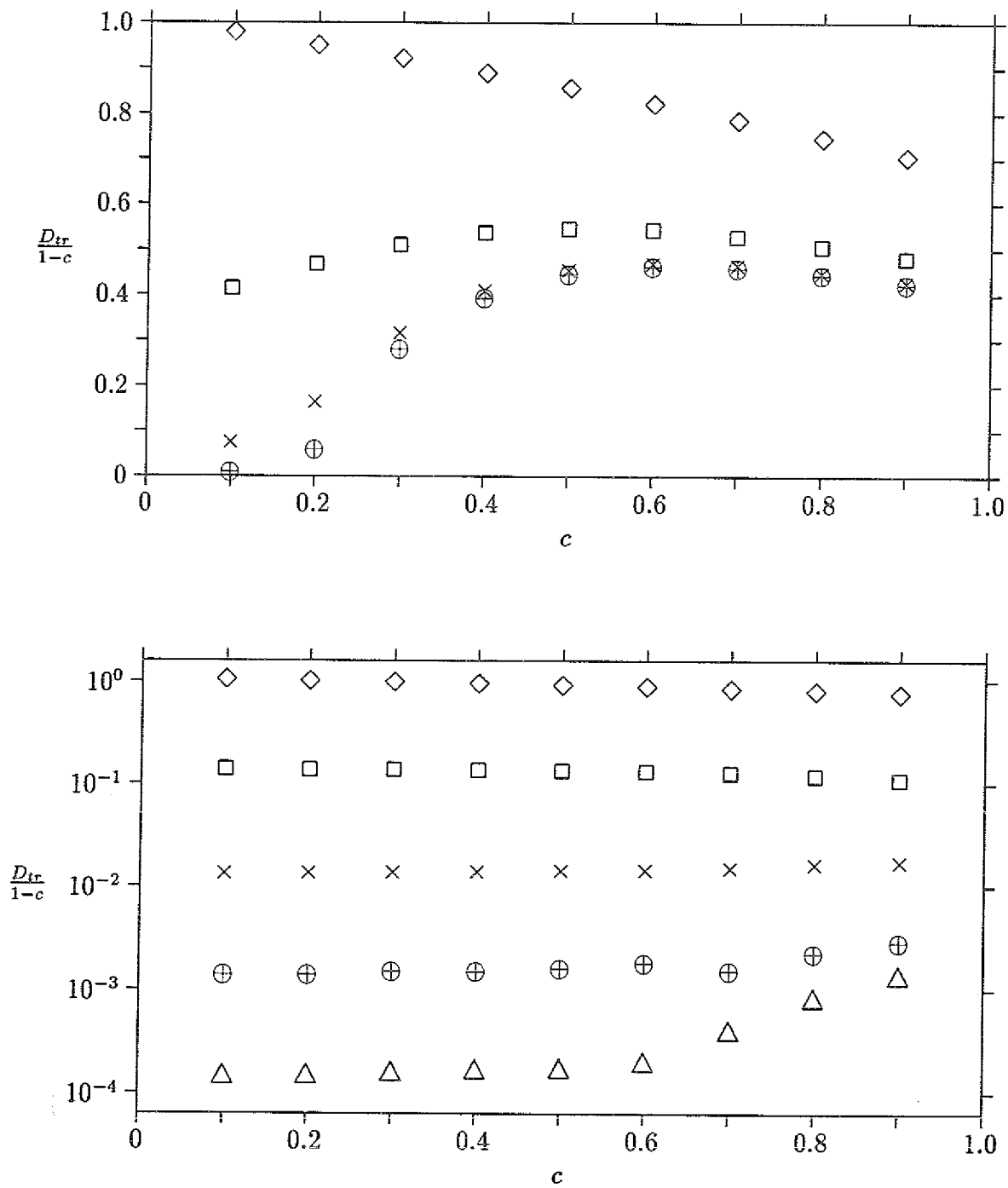


Abbildung 9.8: Tracerdiffusion auf kubischen Gittern mit Trapkonzentrationen $c_t = 0.2$ (oben) und $c_t = 0.75$ (unten) bei verschiedenen Teilchenkonzentrationen. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma^< = 1.0(\diamond)$, $\Gamma^< = 0.1(\square)$, $\Gamma^< = 0.01(\times)$, $\Gamma^< = 0.001(\oplus)$, $\Gamma^< = 0.0001(\triangle)$.

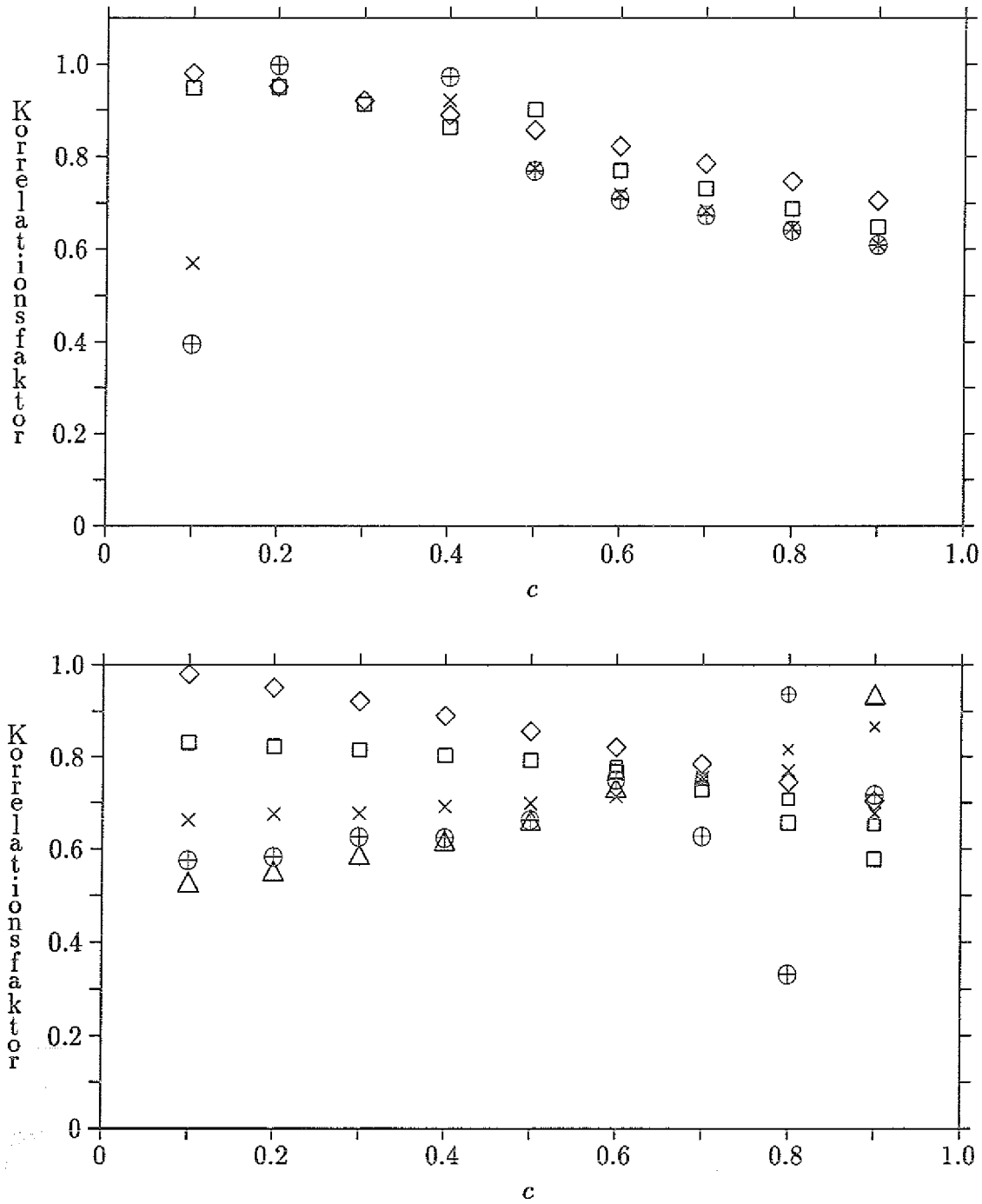


Abbildung 9.9: Darstellung des Korrelationsfaktors der Tracerdiffusion auf kubischen Gittern mit Trapkonzentrationen $c_t = 0.2$ (oben) und $c_t = 0.75$ (unten) sowie verschiedenen Teilchenkonzentrationen. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma^< = 1.0$ ($\diamond$), $\Gamma^< = 0.1$ ($\square$), $\Gamma^< = 0.01$ ($\times$), $\Gamma^< = 0.001$ ($\oplus$), $\Gamma^< = 0.0001$ ($\triangle$).

9.4 Anwendung des Zwei-Zustandsmodells

Da für die Analyse von Meßdaten von ungeordneten Systemen oft ein Zwei-Zustandsmodell, wie es in Kapitel 4 beschrieben wurde, benutzt wird, möchte ich in diesem Abschnitt dies ebenfalls versuchen. Aus den Monte-Carlo-Simulationen konnten kollektive Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Ich nehme nun an, daß diese simulierten Daten die Diffusionskoeffizienten einer Diffusion auf einem Gitter mit zwei Zuständen, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, wiedergeben.

Es gilt ja Gleichung (4.34):

$$D_{coll} = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_t} D_0 \quad (9.4)$$

bzw. im Rahmen der Simulationen den Normierungen entsprechend Gleichung (4.35):

$$D_{coll} = \frac{(1 - \gamma_t)\gamma_r}{2d(\gamma_r + \gamma_t)}, \quad (9.5)$$

welche die Normierung bei der Simulation berücksichtigt. Diese Gleichung ist zusammen mit der Bedingung des detaillierten Gleichgewichts und dem Zusammenhang zwischen freien und eingefangenen Teilchen

$$c_\beta/c_\alpha = \gamma_t/\gamma_r, \quad (9.6)$$

$$c = c_\alpha + c_\beta \quad (9.7)$$

der Ausgangspunkt meiner Rechnung. Dabei ist in der hier benutzten Version $\bar{c}_f = c_\alpha$ und $\bar{c}_t = c_\beta$ gesetzt worden. Die Konzentrationen c_α und c_β sind in den Gleichungen (2.30), (2.31), (2.36) und (2.37) definiert. Unter Verwendung der Gleichungen (9.6) und (9.7) ergibt sich die Einfangrate γ_t bei bekanntem Diffusionskoeffizienten zu

$$\gamma_t = 1 - \frac{c}{c_\alpha} D_{coll}. \quad (9.8)$$

Die Ausstoßrate bestimmt man dann aus der Gleichung (9.6). In den Abbildungen 9.10 und 9.11 sind die so berechneten Einfang- und Ausstoßraten für $c_t = 0.2$ und verschiedenen Traptiefen aufgetragen.

Es ist interessant zu sehen, daß sowohl die Einfang- als auch die Ausstoßrate kaum eine explizite Abhängigkeit von der Traptiefe besitzt. Natürlich hängen sie über die Konzentrationen c_α und c_β indirekt von den Platzenergien ab. Die Position des Peaks bei der Einfangrate γ_t ist wohl durch die Konzentration der Haftstellen bestimmt. Es ist nicht klar, was die Ursache des Peaks ist. Vermutlich wird er durch denselben Effekt verursacht, der beim Korrelationsfaktor der Tracerdiffusion die Werte größer als 1 erzeugt.

Ferner ist bemerkenswert, daß sich das Zwei-Zustandsmodell für $c < c_t$ nur schlecht anwenden läßt. In den Abbildungen 9.10 und 9.11 habe ich die Datenpunkte für $c = 0.1$

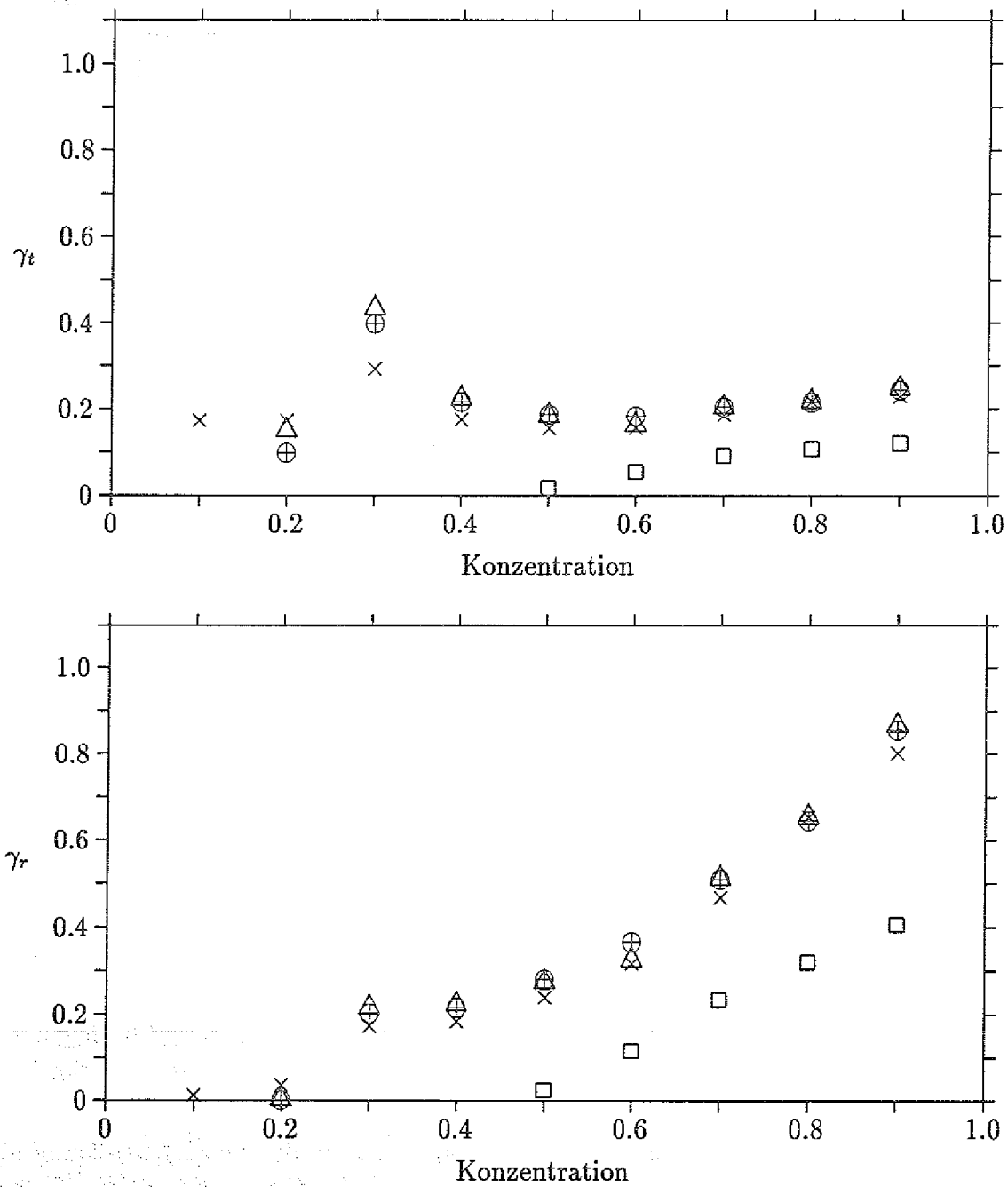


Abbildung 9.10: Dargestellt werden die aus Simulationsdaten berechneten Einfang- (γ_t) und Ausstoßraten (γ_r) für Quadratgitter. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma^< = 1.0$ ($\diamond$), $\Gamma^< = 0.1$ ($\square$), $\Gamma^< = 0.01$ ($\times$), $\Gamma^< = 0.001$ ($\oplus$), $\Gamma^< = 0.0001$ ($\triangle$).

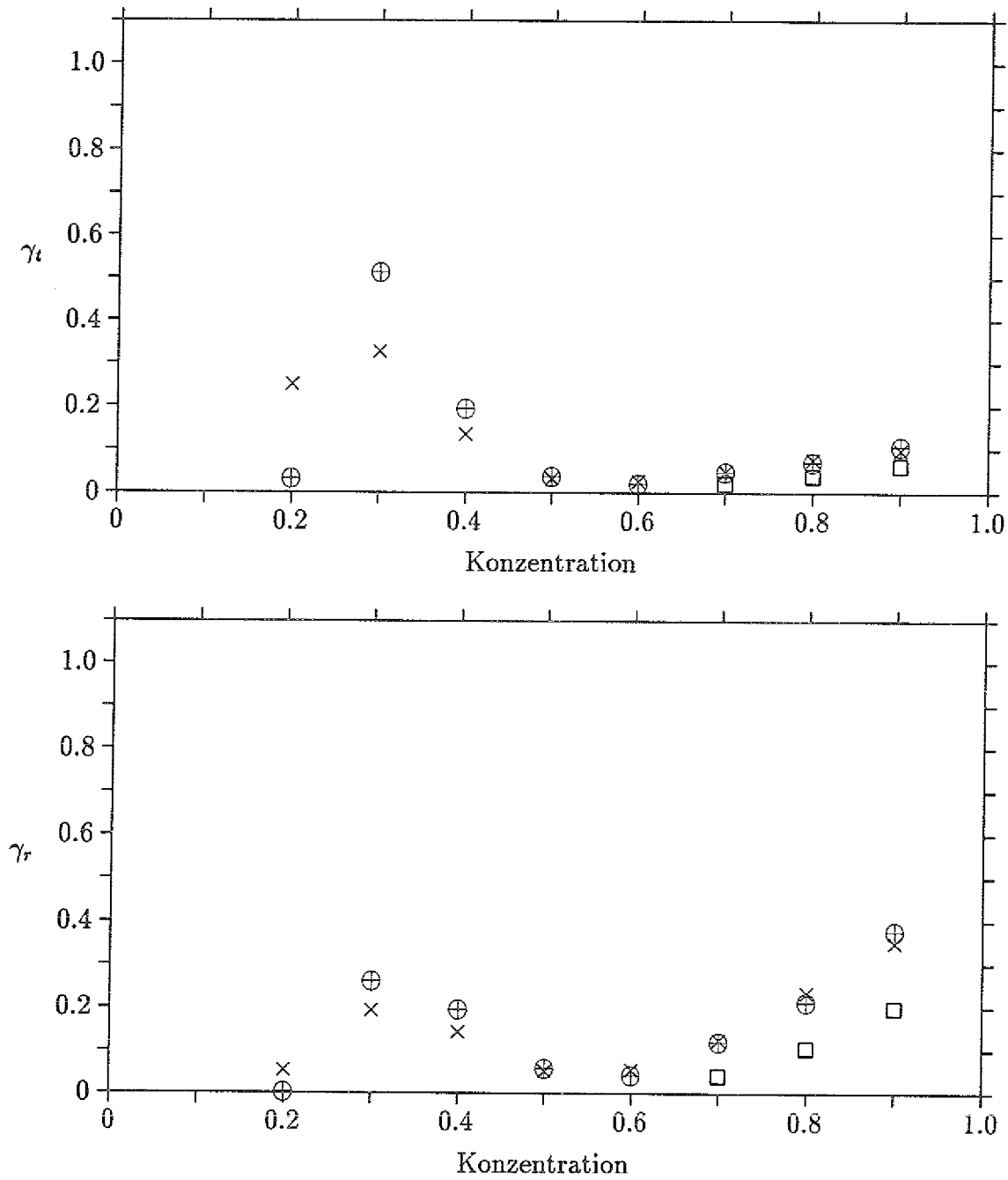


Abbildung 9.11: Dargestellt werden die aus Simulationsdaten berechneten Einfang- (γ_t) und Ausstoßraten (γ_r) für kubische Gitter. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma^< = 1.0$ ($\diamond$), $\Gamma^< = 0.1$ ($\square$), $\Gamma^< = 0.01$ ($\times$), $\Gamma^< = 0.001$ ($\oplus$), $\Gamma^< = 0.0001$ ($\triangle$).

meistens nicht berücksichtigt, weil die Einfang- und Ausstoßraten negativ waren. Eine nähere Betrachtung ergab, daß man hier oft durch sehr kleine Zahlen dividieren muß, was schnell zu großen Fehlern führt. Dies ist jedoch physikalisch unsinnig. Auch für sehr flache Traps ($\Gamma^< = 0.1$) konnten keine physikalisch sinnvollen Werte bestimmt werden. Es scheint also, daß das Zwei-Zustandsmodell nicht geeignet ist, eine durch abgesenkte Energie von einzelnen Plätzen erzeugte Unordnung gerade für den interessanten Bereich $c < c_t$ ausreichend zu modellieren.

In dem Bereich, in dem viel mehr Teilchen als Haftstellen vorhanden sind, kann man mit dem Modell gut arbeiten.

Daß die Beschreibung der Unordnung durch ein Zwei-Zustandsmodell sich so schlecht anwenden läßt, kann zwei Ursachen haben. Die eine ist, daß das Zwei-Zustandsmodell wirklich nicht geeignet ist, Diffusion auf Gittern mit zufällig verteilten abgesenkten Platzenergien zu beschreiben. Die andere Möglichkeit ist, daß bei der Berechnung der effektiven Raten γ_r und γ_t ein systematischer Fehler gemacht worden ist.

9.5 Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten

In diesem Abschnitt möchte ich noch ausgewählte Daten der kollektiven und der Tracerdiffusion in einem Arrhenius-Diagramm darstellen. Dabei gehe ich davon aus, daß die energetische Absenkung der Haftstellen konstant ist. Dann ist eine Variation in dem Parameter $\Gamma^<$ identisch mit einer Variation in der Temperatur. Da in den Simulationen aus Normierungsgründen die Sprungraten von normalen Plätzen gleich 1 gesetzt ist, gilt

$$\Gamma^< = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (9.9)$$

Dann läßt sich der dekadische Logarithmus des Diffusionskoeffizienten als Funktion der inversen Temperatur auftragen. Die Einheit der Temperatur ist dabei $\frac{\log(e)\Delta E}{k_B}$. In den Abbildungen 9.12 und 9.13 habe ich diese Auftragung sowohl für den kollektiven als auch für den Tracerdiffusionskoeffizienten für quadratische und kubische Gitter für verschiedenen Teilchenkonzentrationen durchgeführt. Die Trapkonzentration ist in beiden Abbildungen $c_t = 0.2$.

Wie man sieht, kann man keine einfache Abhängigkeit von der inversen Temperatur, die ja auch der Traptiefe entspricht, erkennen. Lediglich für $c \ll c_t$ scheint eine exponentielle Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Traptiefe zu existieren. Diese Art der Datenanalyse gibt also keine weiteren Hinweise über die Zusammenhänge zwischen Diffusionskoeffizienten, Teilchen- und Haftstellenkonzentration sowie Tiefe der Haftstellen.

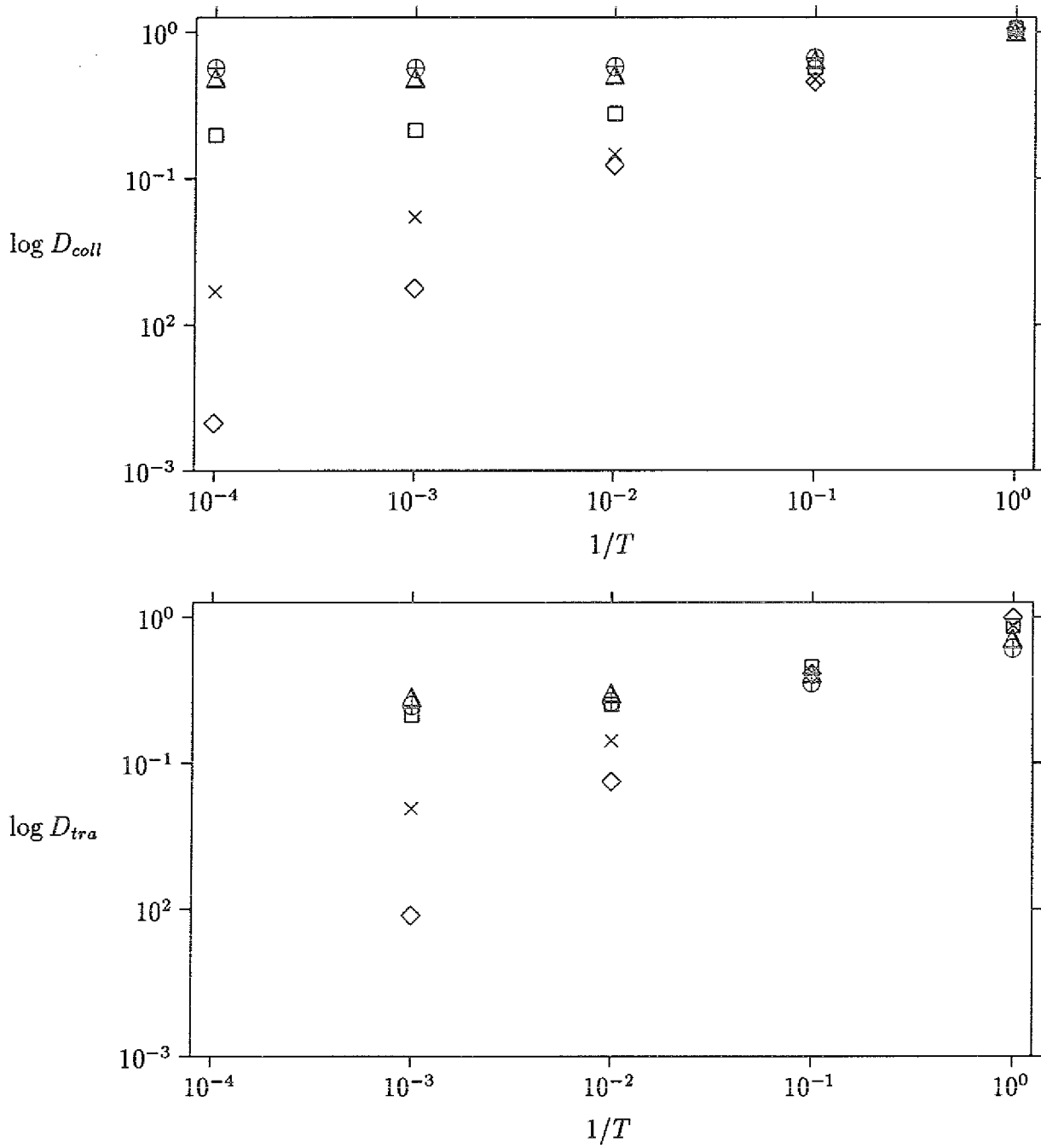


Abbildung 9.12: Arrhenius-Darstellung des Diffusionskoeffizienten auf Quadratgittern für kollektive (oben) und Tracer-Diffusion (unten). Die inverse Temperatur ist in Einheiten von $\frac{\log(e)\Delta E}{k_B}$ gegeben. Die Symbole stehen für verschiedene Teilchenkonzentrationen: $c = 0.1(\diamond)$, $c = 0.2(\times)$, $c = 0.3(\square)$, $c = 0.5(\triangle)$ und $c = 0.7(\oplus)$.

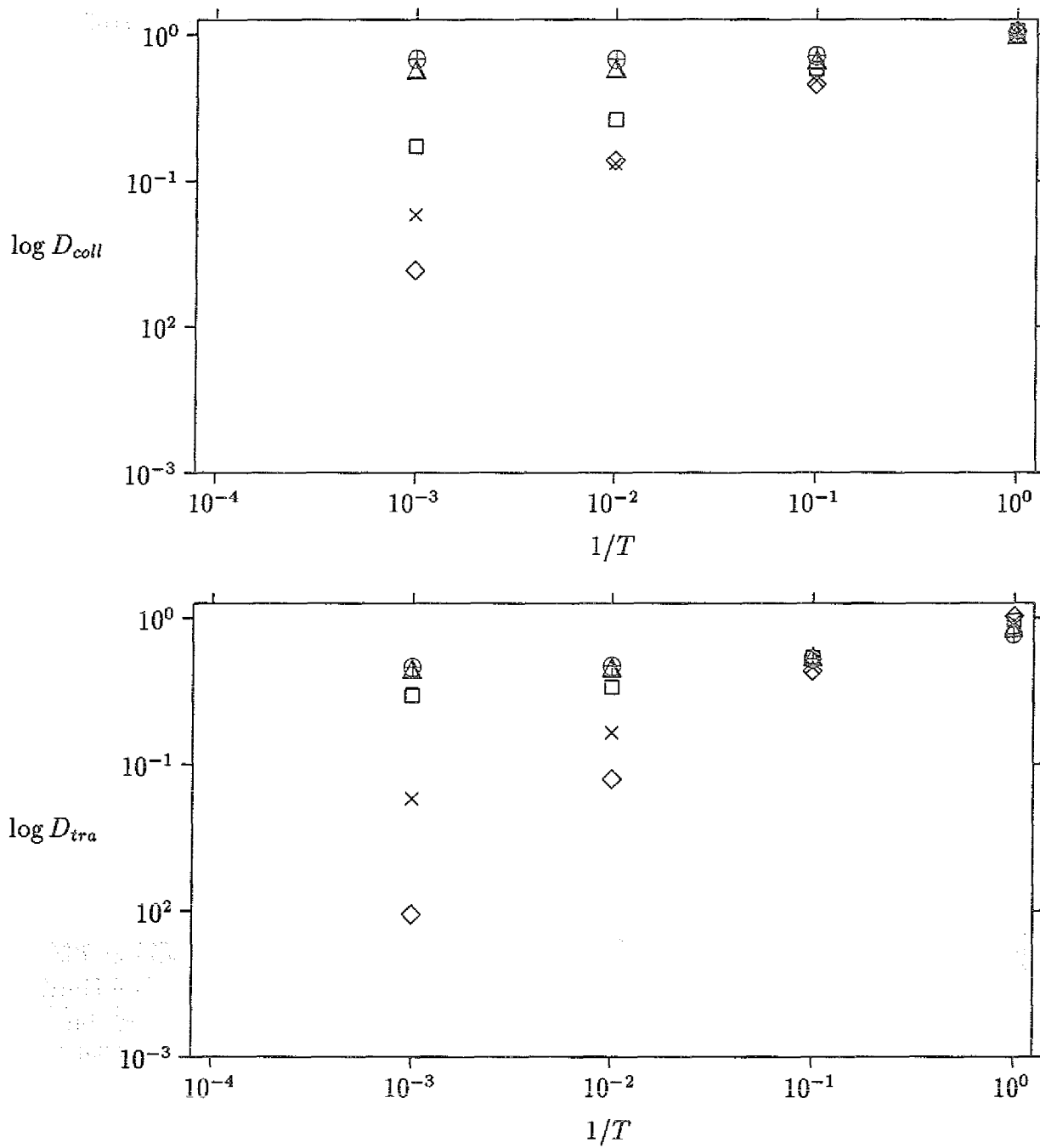


Abbildung 9.13: Arrhenius-Darstellung des Diffusionskoeffizienten auf kubischen Gittern für kollektive (oben) und Tracer-Diffusion (unten). Die inverse Temperatur ist in Einheiten von $\frac{\log(e)\Delta E}{k_B}$ gegeben. Die Symbole stehen für verschiedene Teilchenkonzentrationen: $c = 0.1(\diamond)$, $c = 0.2(\times)$, $c = 0.3(\square)$, $c = 0.5(\triangle)$ und $c = 0.7(\oplus)$.

9.6 Vergleich mit anderen Vorhersagen

Die Gruppe um Griessen in den Niederlanden hat viele Experimente zur Wasserstoffdiffusion in kristallinen und amorphen Legierungen durchgeführt [19, 48, 105]. Sie propagieren als Diffusionsmechanismus eine Mischung aus Hopping-Modell, wie es in dieser Arbeit behandelt wird, und einem langreichweitigen Mechanismus, der durch eine Art Mean-Field-Wechselwirkung beschrieben wird. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden auch Monte-Carlo-Simulationen von Salomons [106] durchgeführt. Er hat dabei auch phänomenologisch versucht, Aussagen über den kollektiven Diffusionskoeffizienten zu machen, die hier kurz skizziert werden sollen. Das Ergebnis stimmt überein mit Überlegungen von Kirchheim zur Beschreibung der Wasserstoffdiffusion in amorphen Metallegierungen [59]. Salomons geht davon aus, daß der kollektive Diffusionskoeffizient gegeben ist durch (vgl. [70, 71])

$$D = D_0 c (1 - c) \frac{d\frac{\mu}{kT}}{dc}, \quad (9.10)$$

wobei das chemische Potential μ gegeben ist durch

$$\mu = \epsilon + M(c) + kT \ln[c/(1 - c)]. \quad (9.11)$$

ϵ ist die Aktivierungsenergie für einen Hüpfprozeß. Diese Aktivierungsenergie ist im geordneten Fall immer gleich 0 gesetzt, sie renormiert lediglich die Zeitkonstante. Die Funktion $M(c)$ beschreibt die Mean-Field-Wechselwirkungen im System. Im unserem reinen Hopping-Modell verschwindet auch diese Funktion. Löst man Gleichung (9.10) mit (9.11), so erhält man

$$D = D_0 c (1 - c) \left[\frac{1}{c(1 - c)} + \frac{1}{kT} \left(\frac{dM}{dc} \right) \right] \quad (9.12)$$

mit D_0 als Einteilchendiffusionskoeffizient. Ist das System ungeordnet, so gibt es Plätze mit unterschiedlichen Energien. Dann kann man, wie zu Beginn dieses Kapitels erläutert, für die verschiedenen Energien sozusagen Partialkonzentrationen c_i bestimmen, für die dann auch eigene chemische Potentiale existieren müssen. Diese sind jedoch im Gleichgewicht identisch:

$$\mu_i = \epsilon_i + M(c) + kT \ln[c_i/(1 - c_i)]. \quad (9.13)$$

Die Sprungraten an den Plätzen der Sorte i ist dann

$$\Gamma^i = \Gamma^0 \exp(-\epsilon_i/kT). \quad (9.14)$$

Für die Partialkonzentrationen gilt

$$c = \sum_i g_i c_i, \quad (9.15)$$

wobei g_i die Konzentration der Gitterplätze mit Energie ϵ_i angibt.

Mit diesen Überlegungen verallgemeinerte Salomons die Gleichung (9.12) für den Fall von ungeordneten Gittern. Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf einem dichotomischen Modell liegt, sei hier Salomons Formel mit den Bezeichnungen aus dem Abschnitt 2.4 zitiert:

$$D = D_0(1 - c) \frac{(1 - c_t)c_1\Gamma + c_t c_2 \Gamma^<}{(1 - c_t)c_1(1 - c_1) + c_t c_2(1 - c_2)}. \quad (9.16)$$

Die Simulationen Salomons ergaben für verschiedene Modelle, die er untersuchte, deutliche Abweichungen von dieser Gleichung. Die Abweichungen für große Teilchenkonzentrationen erklärt er in einem Nebensatz durch Korrelationen, die im Ansatz (9.11) vernachlässigt werden, bei kleinen Konzentrationen durch statistische Schwankungen seiner Daten. Diese statistischen Abweichungen sind deutlich größer als in dieser Arbeit. Salomons hat das Unordnungsmittel über zehn verschiedene Realisationen des Gitters durchgeführt. In meinen Simulationen dagegen wurden 400 verschiedene Realisationen des Gitters erzeugt. Dabei zeigt sich, daß für kleine Teilchenkonzentrationen die Gleichung (9.16) korrekte Ergebnisse liefert. In der Nähe von $c = c_t$ liefert (9.16) dann zu hohe Werte.

Diese Überschätzung des Diffusionskoeffizienten liegt u. a. auch daran, daß die Effekte von Perkolation und Rückwärtskorrelationen in Gleichung (9.16) überhaupt nicht berücksichtigt werden. Sie können auch nicht durch eine Mean-Field-artige Kraft $M(c)$ modelliert werden.

Mak et. al. [73] haben Simulationen von Diffusion auf Oberflächen durchgeführt, die jedoch eine extrem schlechte Statistik aufweisen. Sie haben ihre Daten auf einem IBM PC-AT erzeugt, wobei sie lediglich drei Gitterrealisierungen erzeugt haben. Das qualitative Verhalten ihrer Daten stimmt mit den Simulationen in dieser Arbeit überein.

Kapitel 10

Zusammenfassung

In dieser Dissertation ist das Verhalten von Gittergasen auf ungeordneten Gittern untersucht worden. Der Schwerpunkt lag dabei auf numerischen Untersuchungen von Systemen, die analytisch nur schlecht zugänglich sind. Um die Effekte von ungeordneten Systemen mit geringen statistischen Fehlern erkennen zu können, muß neben dem üblichen Ensemblemittel zusätzlich ein Unordnungsmittel berechnet werden. Dies erfordert jedoch deutlich mehr Rechenzeit als bisher. Daher ist ein auf Cray-Computern vektorisierbarer Algorithmus entwickelt worden, der mehr als eine Größenordnung schneller ist als herkömmliche Algorithmen [88]. Der neue Algorithmus wird inzwischen auch für Untersuchungen der Diffusion von harten Scheiben auf Quadratgittern verwendet [35].

Mit diesem Verfahren wurde dann die kollektive und die Tracer-Diffusion für ein Zwei-Zustandsmodell bestimmt. Die Simulationen stimmen mit den analytischen Rechnungen hervorragend überein. Bei der Tracerdiffusion konnte der Korrelationsfaktor für gleiche Einfang- und Ausstoßraten numerisch dargestellt werden.

Der Algorithmus wurde ferner eingesetzt, um das kritische Verhalten eines Gittergases auf dreidimensionalen Perkulationsgittern an der Perkulationsschwelle zu untersuchen. Obwohl die hier durchgeführte Analyse nicht auf ein universelles Verhalten schließen läßt, zeigt eine Analyse der Daten durch Sahimi und Arbabi [104], daß die Simulationen dieses bestätigen können. Bei den Simulationen konnte ferner ein bisher noch unbekanntes Verhalten des Gittergases auf Perkulationsgittern beobachtet werden. Dieser Plateaueffekt tritt bei mittleren Zeitspannen auf. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere quadratische Verschiebung der Tracer-Teilchen auf dem Perkulationsgitter eine Zeitlang einem Potenzgesetz genügt, bei dem die Zeit einen konstanten Exponenten hat. Vor und nach dieser Zeitspanne hängt dieser Exponent von der mittleren quadratischen Verschiebung implizit ab, solange das asymptotische Verhalten noch nicht erreicht ist.

Ferner wurde am Beispiel eines Gittergases in einem Nichtgleichgewichtszustand festgestellt, daß in solchen Situationen die Zweipunktkorrelationsfunktionen sehr wichtig sind. Einfache Faktorisierungsannahmen, wie sie im geordneten Gitter möglich sind, gelten hier nicht. Analytische Überlegungen zur Diffusion auf einer Kette mit konstantem Dichtegradienten wurden durch numerische Untersuchungen gestützt.

Weiter wurde versucht, eine Effektive Medium Theorie für Gittergase zu entwickeln. Die beiden Ansätze führten aber zu keinem befriedigendem Ergebnis. Dies liegt hauptsächlich daran, daß Zweipunktkorrelationsfunktionen benötigt werden, deren Zeitverhalten bis jetzt noch immer nicht bestimmt werden konnte.

Die Simulationen der kollektiven und Tracer-Diffusion auf Gittern mit zufällig verteilten Haftstellen ergaben interessante Einblicke auf den Einfluß der Unordnung auf das Transportverhalten. Dabei ist zum ersten Mal ein großer Konzentrationsbereich systematisch untersucht worden. Ferner sind verschiedene Konzentrationen von Haftstellen und deren Tiefen als Parameter verwendet worden.

In einer Dimension ist das Verhalten im wesentlichen identisch zu einem Diffusionsverhalten auf einem Perkolationsgitter unterhalb der Perkolationsschwelle. Eine langreichweitige Diffusion ist nicht möglich, falls die Haftstellen unendlich tief sind. Bei der Tracer-Diffusion gilt dies ebenfalls, außer wenn die Simulationen auf Ringen durchgeführt und dabei lange Simulationszeiten gewählt werden.

In höheren Dimensionen ergaben die Simulationen der kollektiven Diffusion für Trapkonzentrationen oberhalb der Perkolationsschwelle, daß Haftstellen bei steigender Teilchenkonzentration erst gesättigt werden, und die übrigen Teilchen dann eine freie Diffusion auf einem Gitter mit blockierenden Plätzen durchführen. Liegt die Haftstellenkonzentration unterhalb der Perkolationsschwelle, so ist praktisch keine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Teilchenkonzentration mehr vorhanden. Das bedeutet also, daß die Diffusion durch die Dynamik des Einfangens und des Verlassens an den Haftstellen bestimmt wird. Vergleichbares konnte auch bei der Tracer-Diffusion beobachtet werden.

Anhang A

Computerprogramm zur Diffusion

In diesem Anhang ist das Listing für die Gittergasdiffusion auf einem geordneten Quadratgitter abgedruckt. Dieses Programm diene immer als Ausgangspunkt für die Simulationen auf der Cray X-MP der KFA Jülich. Es werden mit diesem Programm etwa 3.3 Millionen Teilchensprünge pro Sekunde simuliert. Das Listing ist ausführlich kommentiert und sollte damit leicht verständlich sein.

Dieses Programm läßt sich leicht auf verschiedene Probleme anpassen. So ist das Programm schon darauf vorbereitet, Simulationen auf einem kubischen Gitter durchzuführen. Dazu müssen nur die Gesamtzahl der Gitterplätze *NSITES* mit dem Faktor *NLEN + 2* multipliziert, die Zahl der Untergitter *INUG* auf 7 gesetzt und im Auswerteteil (Schleife 99) die kommentierten Zeilen mit den entsprechenden unkommentierten Zeilen vertauscht werden.

Um Unordnung zu simulieren, muß ein zusätzliches Array eingeführt werden, daß die Sprungrate jedes Gitterplatzes enthält. Nachdem man die Trapkonzentration und die gewünschte Traptiefe eingelesen hat, muß in Schleife 4 ein zusätzliches IF-statement eingefügt werden, daß dann das Sprungraten-Array die richtigen Werte zuweist, je nachdem, ob der Platz ein Trapplatz ist oder nicht. Vor Schleife 55 muß noch einmal der *R250* gerufen werden und das IF-Statement in der Schleife um eine Abfrage des Typs *random < Sprungrate* ergänzt werden. Nach diesen wenigen Änderungen simuliert das Programm Diffusion eines Gittergases auf einem Gitter mit zufällig verteilten Traps.

Um große Updateraten zu erreichen, ist es wesentlich, die benötigten Zufallszahlen schnell zu erzeugen. Auf der Cray ist dies mit dem vom Zentralinstitut für angewandte Mathematik des Forschungszentrums Jülich implementierten Zufallszahlengenerator nach Tausworthe [119] in der Version von Kirkpatrick und Stoll [59] möglich. Eine vektorisierbare Version habe ich auf IBM-Mainframes getestet, die entsprechenden Fortran-Programme sind im Anschluß an das Gittergas-Programm eingefügt. Mit diesem Zufallszahlen-Generator erhöht sich z. B. die Leistung des Standardalgorithmus [55] auf rund 400.000 Updates pro Sekunde auf den neuen IBM 9000-Mainframes mit Vektoreinheit.

```

C *****
C * THIS PROGRAMS SIMULATES THE TRACER DIFFUSION OF A LATTICE GAS ON *
C * AN IDEAL SQUARE LATTICE WITH HARD CORE INTERACTION *
C * A SUBLATTICE STRUCTURE IS USED TO GET VECTORIZABLE CODE FOR *
C * CRAY-COMPUTERS *
C * *
C * THIS IS AN GENERALLY FORMULATED VERSION OF THE PROGRAM TO BE *
C * CHANGED WITHOUT MUCH EFFORT FOR DIFFERENT DIMENSIONS OR PROBLEMS *
C * *
C * WRITTEN BY : ORTWIN PAETZOLD *
C *          IFF, THEORY II, KFA JUELICH *
C *****
C
C -----
C DESCRIPTION OF PARAMETERS
C
C NLEN          : LENGTH OF ONE SIDE OF THE SQUARE
C NSITES        : TOTAL NUMBER OF SITES IN THE SYSTEM
C MCSTEP        : NUMBER OF MC STEPS FOR ONE SYSTEM
C NMEAS         : MAX NUMBER OF MEASUREMENTS ON ONE SYSTEM
C MCTERM        : MAXIMUM NUMBER OF THERMALISATION STEPS
C INUG          : NUMBER OF SUBLATTICES
C NSIT          : NUMBER OF SITES PER SUBLATTICE
C IBIT          : NUMBER OF BITS FOR LENGTH OF EACH COMPONENT
C                CHOOSE 20 FOR INTEGERS OF LENGTH 64 BIT (CRAY)
C                CHOOSE 10 FOR INTEGERS OF LENGTH 32 BIT (IBM)
C -----
C DESCRIPTION OF ARRAYS
C
C LX            : CONTAINS THE DISPLACEMENT DATA OF THE PARTICLE
C                AT SITE I
C HLAT          : CONTAINS THE OCCUPATION OF THE TOTAL LATTICE
C MEASURE       : CONTAINS THE TIME STEPS WHEN MEASURING IS DONE
C IRAN          : CONTAINS THE JUMP DIRECTION FOR A PARTICLE ON SITE I
C IUG1          : CONTAINS THE COORDINATES OF A PARTICLE ON A
C                SUBLATTICE
C INDVEK        : INDEX VECTOR FOR GATHERING NEIGHBOUR DATA
C NJUMP         : NUMBER OF PROCEEDED JUMPS
C NPART         : NUMBER OF PARTICLES
C NJTRI         : NUMBER OF JUMP TRIALS
C RANUM         : MANY PURPOSE RANDOM NUMBER ARRAY
C RSQR          : SUM OF ALL MEAN-SQUARE-DISPLACEMENTS OF ALL PARTICLES
C                AT GIVEN TIME
C RMEAN         : SUM OF ALL MEAN-DISPLACEMENTS IN X-DIRECTION AT GIVEN

```

```

C          TIME
C JUMP      : SUM OF ALL JUMPS AT GIVEN TIME
C DIFF      : SUM OF ONE OTHER INTERESTING VALUE AT GIVEN TIME
C JTRI      : SUM OF ALL JUMPTRIALS AT GIVEN TIME
C DIRX      : ARRAY CONTAINING THE UNITY VECTORS FOR JUMPING
C DIRL      : DATA FOR CALCULATING NEIGHBOUR SITE IN HELICAL
C          BOUNDARY CONDITIONS
C -----

```

PROGRAM NEWL2

```

PARAMETER (IBIT = 20)
PARAMETER (NLEN = 100, NSITES = NLEN*(NLEN+2))
PARAMETER (MCSTEP= 1000, NMEAS=55, MCTERM= 100)
PARAMETER (INUG = 5, NSIT = NSITES/INUG)

INTEGER LX(NSITES)
INTEGER HLAT(NSITES)
INTEGER MEASURE(NMEAS), MZ(250), IRAN(NSITES)
INTEGER IUG1(NSIT)
INTEGER INDVEK(NSIT)
REAL    NJUMP, NPART, NJTRI
REAL    RANUM(NSITES)
REAL    JUMP(NMEAS), RMEAN(NMEAS), RSQR(NMEAS), DIFF(NMEAS)
REAL    JTRI(NMEAS)
INTEGER DIRX(6), DIRL(6)

```

```

C -----
C SET ARRAY MEASURE WITH THIS DATA. AT THIS TIME MEASURING IS DONE
C THIS CAN BE CHANGED, IF MEASUREMENTS AT OTHER TIMES ARE NEEDED
C -----

```

```

DATA MEASURE /1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,
> 200,300,400,500,600,700,800,900,1000,2000,3000,
> 4000,5000,6000,7000,8000,9000,10000,20000,30000,
> 40000,50000,60000,70000,80000,90000,100000,
> 200000,300000,400000,500000,600000,700000,800000,
> 900000,1000000 /

```

```

C -----
C CHECK IF LATTICE SIZE IS A MULTIPLE OF INUG, THIS IS NEEDED TO
C PERFORM CORRECT SIMULATIONS
C -----

```

```

IF (MOD(NSITES,INUG).NE.0) THEN
  WRITE (6,*) 'NLEN IS NO MULTIPLE OF 5!!!!'
  STOP
ENDIF

```

```

C -----
C  SET DIRX AND DIRL ARRAY
C -----

```

```

DIRX(1) = SHIFTL(1,0)
DIRX(2) = -DIRX(1)
DIRX(3) = SHIFTL(1,IBIT)
DIRX(4) = -DIRX(3)
DIRX(5) = SHIFTL(1,2*IBIT)
DIRX(6) = -DIRX(5)
DIRL(1) = -1
DIRL(2) = 1
DIRL(3) = -(NLEN+2)
DIRL(4) = NLEN+2
DIRL(5) = -(NLEN+2)*(NLEN+2)
DIRL(6) = (NLEN+2)*(NLEN+2)

```

```

C -----
C  JX IS THE STARTING VALUE FOR FAST ARITHMETICS OF MSD
C  JX1 AND JXB ARE MASKS FOR FAST ARITHMETICS
C -----

```

```

JXB = ISHFT(1,IBIT)-1
JX1 = ISHFT(1,IBIT-1)
JX = ISHFT(1,IBIT-1)+ISHFT(1,2*IBIT-1)+ISHFT(1,3*IBIT-1)

```

```

C -----
C  INITIALIZE RANDOM NUMBER GENERATOR R250
C  INR250 AND R250 ARE SUBROUTINE CALLS TO KFALIB
C -----

```

```

II = 21334579
CALL INR250(MZ,II)

```

```

C -----
C  INITIALIZE RANDOM NUMBER GENERATOR OF THE COMPUTER SYSTEM
C  RANSET IS INITIALIZATION OF CRAY'S RANF()
C -----

```

```
CALL RANSET(MZ(1))
```

```
C -----  
C READ DATA FROM UNIT 5  
C WRITE THEM TO STANDARD OUTPUT  
C -----
```

```
READ(5,*) NKURV, NSYS  
WRITE (6,1001) NSITES, NKURV
```

```
C -----  
C START LOOP OVER ALL CURVES  
C -----
```

```
DO 777 IK = 1, NKURV
```

```
C -----  
C RESET NPART FOR THIS CURVE, READ CONCENTRATION  
C -----
```

```
NPART = 0.  
READ (5,*) CPART
```

```
C -----  
C INITIALIZE SUM ARRAYS  
C -----
```

```
DO 2 I = 1, NMEAS  
  RMEAN(I) = 0.0  
  RSQR(I) = 0.0  
  JUMP(I) = 0.0  
  JTRI(I) = 0.0  
2 CONTINUE
```

```
C -----  
C MAKE NSYS EXPERIMENTS  
C -----
```

```
DO 765 ISYS = 1, NSYS
```

```
C -----  
C INITIALIZE GRIDS  
C -----
```

```

      DO 3 I = 1, NSITES
        LX(I) = JX
        HLAT(I) = 0
3      CONTINUE

C -----
C NOW THROW PARTICLES ON THE GRID
C FIRST CHOOSE NSITES RANDOM NUMBERS, RANUM<CPART SET PARTICLE ONTO
C LATTICE
C -----

      CALL R250(MZ,RANUM,NSITES)
      DO 4 I = 1, NSITES
        IF (RANUM(I).LT.CPART) THEN
          HLAT(I) = 1
          NPART = NPART+1.
        END IF
4      CONTINUE

C -----
C INITIALIZE SOME DATA FOR ONE EXPERIMENT
C -----

      NJTRI = 0.
      NJUMP = 0.
      IMEAS = 1

C -----
C START SIMULATION MAKE MCTERM+1 THERMALIZATION STEPS THEN START
C MEASUREMENTS
C -----

      DO 100 NSTEP = -MCTERM,MCSTEP

C -----
C REPEAT FOR INUG RANDOMLY CHOSEN SUBLATTICES
C RANF() IS CRAY'S RANDOM NUMBER GENERATOR
C -----

      DO 57 J = 1, INUG
        JJ = INUG*RANF()+1

C -----
C SEARCH THE POSITIONS OF ALL PARTICLES OF SUBLATTICE AND STORE

```

C THEM IN IUG1.

C -----

```

      NN = 0
      DO 55 I = JJ, NSITES, INUG
        IF (HLAT(I).EQ.1) THEN
          NN = NN+1
          IUG1(NN) = I
        END IF

```

55 CONTINUE

C -----

C CALCULATE RANDOM JUMP DIRECTION FOR EACH PARTICLE

C -----

```

      CALL R250(MZ, RANUM, NN)
      NJTRI = NJTRI+NN

```

C -----

C GATHER ALL DATA FROM HLAT AND LX

C SET INDVEK, LOOK AT HELICAL BOUNDARY CONDITIONS

C IF JUMP IS POSSIBLE UPDATE LX AND HLAT

C -----

C TO GET THIS LOOP VECTORIZED, USE COMPILER DIRECTIVE IVDEP TO

C IGNORE VECTOR DEPENDENCIES. THERE ARE NO DEPENDENCIES DUE TO THE

C SUBLATTICE STRUCTURE

C -----

CDIR\$ IVDEP

```

      DO 7 I = 1, NN
        IRAN(I) = INUG*RANUM(I)+1
        INDVEK(I) = IUG1(I)+DIRL(IRAN(I))
        IF (INDVEK(I).LT.1) INDVEK(I) = NSITES+INDVEK(I)
        IF (INDVEK(I).GT.NSITES) INDVEK(I) = INDVEK(I)-NSITES
        IF (HLAT(INDVEK(I)).EQ.0) THEN
          HLAT(INDVEK(I)) = 1
          HLAT(IUG1(I)) = 0
          LX(INDVEK(I)) = LX(IUG1(I))+DIRX(IRAN(I))
          NJUMP = NJUMP+1.
        END IF

```

7 CONTINUE

57 CONTINUE

C -----

C HAS THERMALIZATION PROCESS ENDED? IF THEN RESET LATTICE DATA

C -----

IF (NSTEP.EQ.0) THEN

DO 104 I = 1, NSITES

LX(I) = JX

104 CONTINUE

NJUMP=0.

NJTRI = 0.

IMEAS = 1

END IF

C -----

C IS IT TIME TO CALCULATE DATA?

C -----

IF (NSTEP.NE.MEASURE(IMEAS)) GO TO 100

C -----

C USE SPECIAL ARITHMETICS TO CALCULATE THE INTERESTING VALUES

C IX IS THE X-DISPLACEMENT, IY THE Y-DISPLACEMENT OF THE PARTICLE

C MULTIPLY VALUE WITH HLAT TO PREVENT GATHER PROCEDURE

C -----

DO 99 I = 1, NSITES

LL = LX(I)

IX = IAND(LL, JXB) - JX1

IY = IAND(ISHFT(LL, -IBIT), JXB) - JY1

C IZ = IAND(ISHFT(LL, -2*IBIT), JXB) - JZ1

RSQR(IMEAS) = RSQR(IMEAS) + (IX*IX + IY*IY)*HLAT(I)

C RSQR(IMEAS) = RSQR(IMEAS) + (IX*IX + IY*IY + IZ*IZ)*HLAT(I)

RMEAN(IMEAS) = RMEAN(IMEAS) + (IX*HLAT(I))

DIFF(IMEAS) = DIFF(IMEAS) + IY*HLAT(I)

99 CONTINUE

JUMP(IMEAS) = JUMP(IMEAS) + NJUMP

JTRI(IMEAS) = JTRI(IMEAS) + NJTRI

IMEAS = IMEAS + 1

C -----

C NEXT MC STEP

C -----

100 CONTINUE

```
C -----  
C NEXT EXPERIMENT  
C -----
```

765 CONTINUE

```
C -----  
C CALCULATE EXPECTATION VALUES AND WRITE THEM  
C -----
```

```
WRITE (6,1002) CPART,NPART/FLOAT(NSYS*NSITES)  
WRITE (6,1001) IMEAS-1,NSYS  
DO 301 I = 1, IMEAS-1  
  RSQR(I) = RSQR(I)/NPART  
  RMEAN(I) = RMEAN(I)/NPART  
  JUMP(I) = JUMP(I)/JTRI(I)  
  DIFF(I) = DIFF(I)/NPART  
301 CONTINUE  
DO 302 I = 1, IMEAS-1  
  WRITE (6,1000) MEASURE(I), RSQR(I), DIFF(I),  
    > JUMP(I), RMEAN(I)  
302 CONTINUE
```

```
C -----  
C NEXT NKURV  
C -----
```

777 CONTINUE

```
C -----  
C ALL FORMAT STATEMENTS  
C -----
```

```
1000 FORMAT (1I9,4F16.6)  
1001 FORMAT (2I10,1F12.6)  
1002 FORMAT (2F12.6)  
STOP  
END
```

```

C *****
C * THIS SUBROUTINE CREATES RANDOM NUMBERS ON THE PRINZIPLES OF *
C * THE TAUSWORTH-KIRKPATRICK-STOLL RANDOM NUMBER GENERATOR ON *
C * IBM-MAINFRAMES WITH VEKTOR FACILITIES *
C * *
C * WRITTEN BY:  ORTWIN PAETZOLD *
C *             IFF, THEORY II, KFA JUELICH *
C *****
C
C -----
C DESCRIPTION OF VARIABLES
C
C N          : LENGTH OF ARRAY X, ALSO TOTAL NUMBER OF RANDOM
C              NUMBERS TO BE CALCULATED. GIVEN BY SUBROUTINE CALL
C K          : INDEX OF NEXT INTEGER RANDOM NUMBER FROM ARRAY M
C KK         : POINTER TO LAST CALCULATED RANDOM NUMBER IN ARRAY M
C L          : INDEX FOR STRIP MINING OF THE N RANDOM NUMBERS IN X
C I          : INDEX FOR THE RANDOM NUMBERS IN X
C
C -----
C DESCRIPTION OF ARRAYS
C
C M          : CONTAINS THE INITIAL RANDOM NUMBERS, NEED TO BE
C              SET WITH INR250
C X          : RAONDOM ARRAY OF LENGTH N
C
C -----
C
C -----
C DEFINE IBM-COMPILER DIRECTIVES
C -----

@PROCESS DIRECTIVE ('*DIR*:')

C -----
C START SUBROUTINE
C -----

      SUBROUTINE R250(M,X,N)

      INTEGER M(250),N,K,L,I,KK
      REAL X(N)

```

C DON'T FORGET CURRENT POINTER TO ARRAY M

C -----

SAVE KK

DATA KK/1/

C -----

C INITIALIZE START DATA, SET POINTER FOR ARRAY M

C -----

K = KK

I = 0

C -----

C CALCULATE, WHO MANY RANDOM NUMBERS SHOULD STILL BE CALCULATED. THIS
C NUMBER IS STORED IN VARIABLE L

C -----

L = N+250

5 L = L-(251-K)

C -----

C CALCULATE ELEMENTS OF ARRAY M FROM K TO MIN(L,147)

C THEN CALCULATE APPROPRIATE RANDOM NUMBER X(I)...

C USING A COMPILER DIRECTIVE, THIS IS FOR SURE VECTORIZABLE

C -----

C*DIR*: IGNORE RECRDEPS(M)

DO 10 K=K,MIN(L,147)

M(K) = IEOR(M(K),M(K+103))

I = I+1

X(I) = FLOAT(M(K))/2147483647.

10 CONTINUE

C -----

C CALCULATE ELEMENTS OF ARRAY M FROM K>147 TO MIN(L,250)

C THEN CALCULATE APPROPRIATE RANDOM NUMBER X(I)...

C USING A COMPILER DIRECTIVE, THIS IS FOR SURE VECTORIZABLE

C -----

C*DIR*: IGNORE RECRDEPS(M)

DO 20 K=K,MIN(L,250)

M(K) = IEOR(M(K),M(K-147))

I = I+1

```
      X(I) = FLOAT(M(K))/2147483647.  
20    CONTINUE
```

```
C -----  
C CALCULATE WRAP AROUND TO USE THE NEXT JUST CALCULATED RANDOM NUMBERS  
C OF ARRAY M  
C -----
```

```
      IF (K.EQ.251) THEN  
        K = 1  
        GOTO 5  
      END IF
```

```
C -----  
C K IS NOT EQUAL TO 251, SO ALL N RANDOM NUMBERS IN ARRAY X ARE  
C CALCULATED. SO STORE THE POINTER TO M IN KK AND RETURN FROM  
C SUBROUTINE  
C -----
```

```
      KK = K  
      RETURN  
      END
```

```

C *****
C * INITIALIZATION ROUTINE FOR R250 *
C * TO BE USED ON IBM-MAINFRAMES *
C * CALLS SIMPLE RANDOM NUMBERS FROM NAG-LIBRARY *
C * *
C * WRITTEN BY : ORTWIN PAETZOLD *
C * IFF, THEORY II, KFA JUELICH *
C *****
C
C -----
C DESCRIPTION OF ARRAYS
C
C M : CONTAINS THE INITIAL 250 RANDOM NUMBERS
C
C -----
C DESCRIPTION OF FUNCTIONS UND SUBROUTINES
C
C G05CAF : FUNCTION FROM NAG-LIBRARY, WHICH CALLS THE NEXT
C RANDOM NUMBER OF A SEQUENCE
C G05CCF : THIS SUBROUTINE INITIALIZES A RANDOM SEQUENCE
C
C -----

```

```

SUBROUTINE INR250(M)
INTEGER M(250)
REAL G05CAF,RAN

```

```

CALL G05CCF
DO 1 I = 1,250
  RAN = G05CAF(DUMMY)
  M(I) = RAN*2147483647
  IF (M(I).LT.0) M(I)=M(I)+2147483647+1
  M(I) = M(I)/128

```

```

1 CONTINUE
RETURN
END

```

Anhang B

Weitere Abbildungen

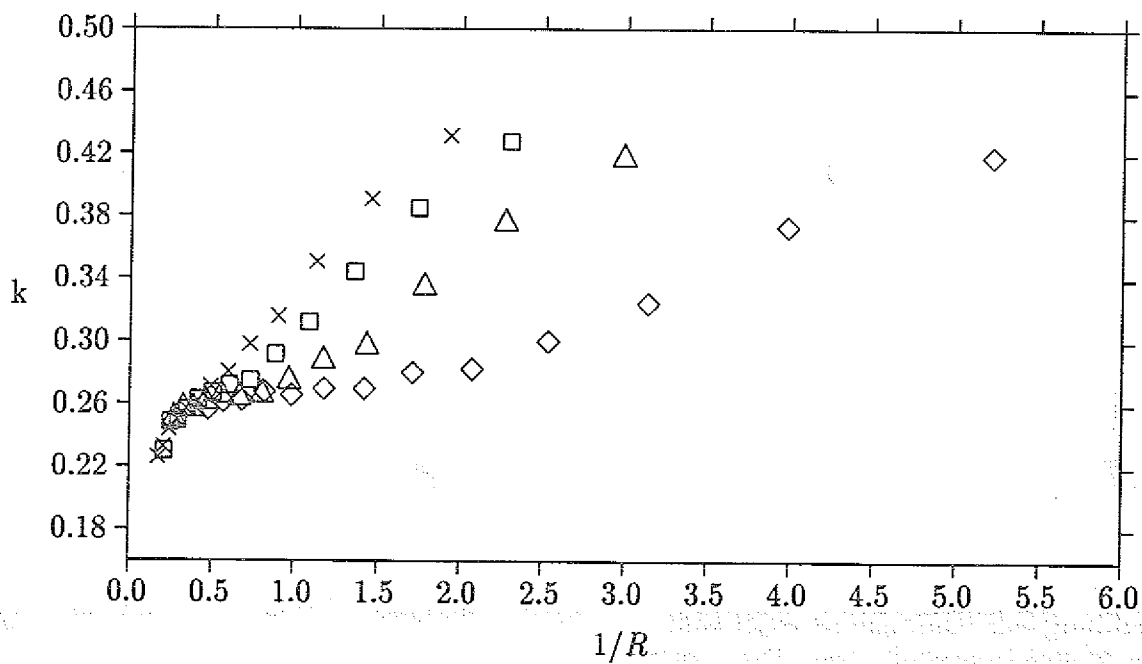


Abbildung B.1: Ausführlichere Darstellung des Plateauverhaltens des Gittergases auf kubischen Perkulationsgittern an der Perkulationsschwelle. Hier sind alle berechneten Daten aufgeführt, die Symbole entsprechen denen aus Abbildung 5.2.

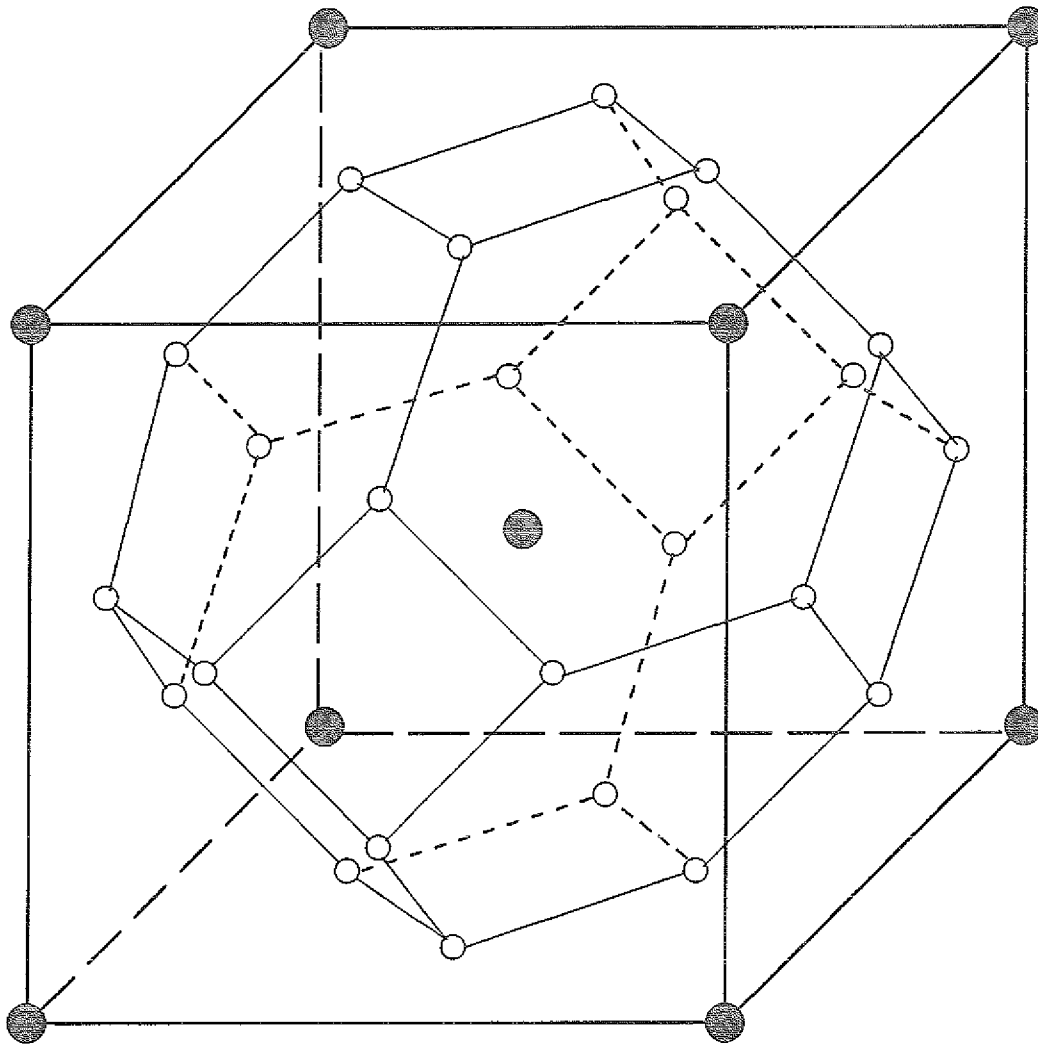


Abbildung B.2: Darstellung einer Einheitszelle eines kubisch-raumzentrierten Gitters mit allen Zwischengitterplätzen. Die schwarzen Punkte repräsentieren die Metallatome, die weißen die Zwischengitterplätze (aus [116]).

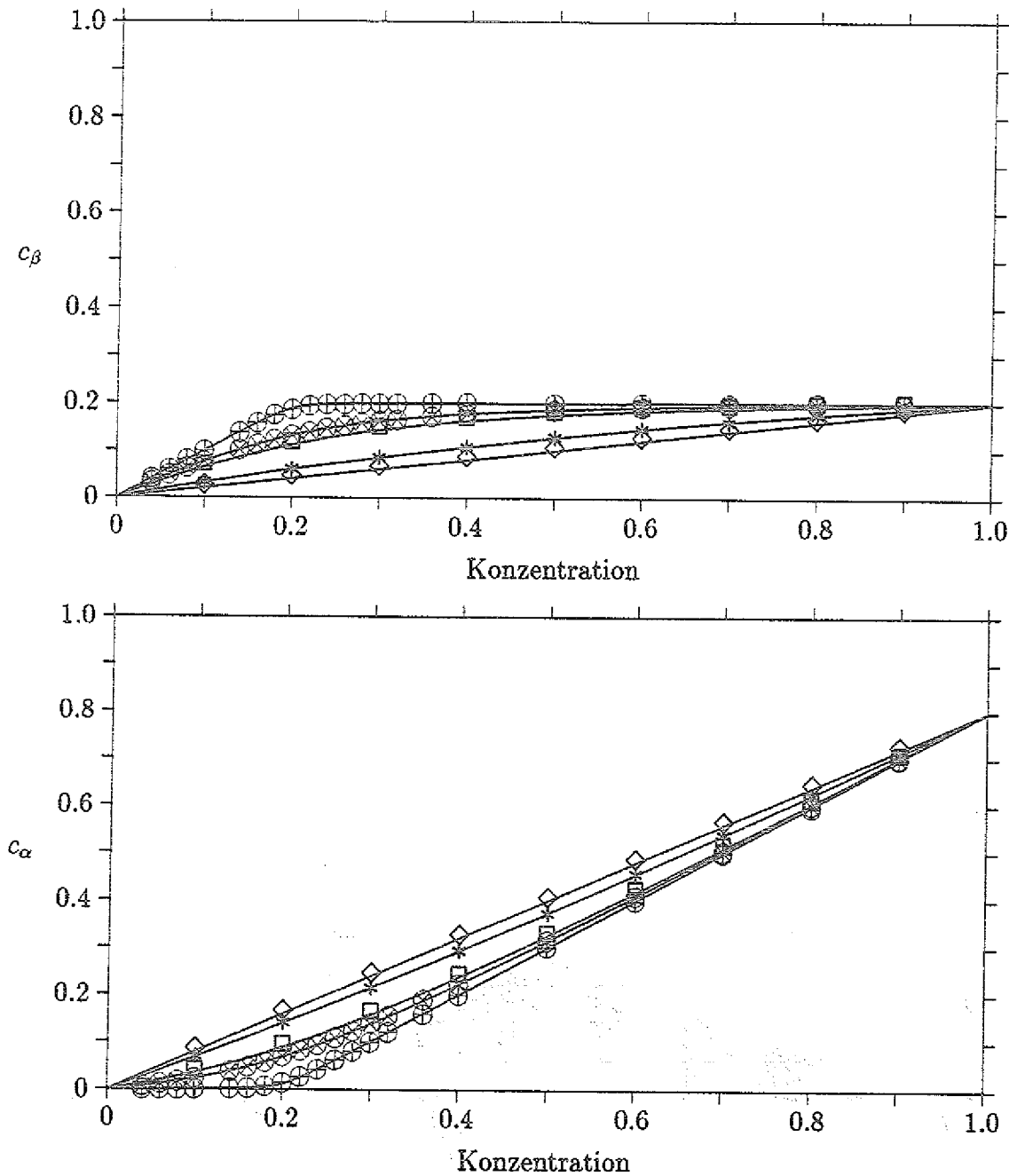


Abbildung B.3: Darstellung des Verhaltens der Teilchenkonzentrationen von getrapten (oben) und freien (unten) Teilchen bei konstanter Trappkonzentration $c_t = 0.2$ und verschiedenen Gesamtkonzentrationen. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma^< = 1.0(\diamond)$, $\Gamma^< = 0.5(*)$, $\Gamma^< = 0.1(\square)$, $\Gamma^< = 0.05(\otimes)$, $\Gamma^< = 0.01(\times)$, $\Gamma^< = 0.001(\oplus)$. Dies ist eine ausführlichere Darstellung von Abbildung 2.3.

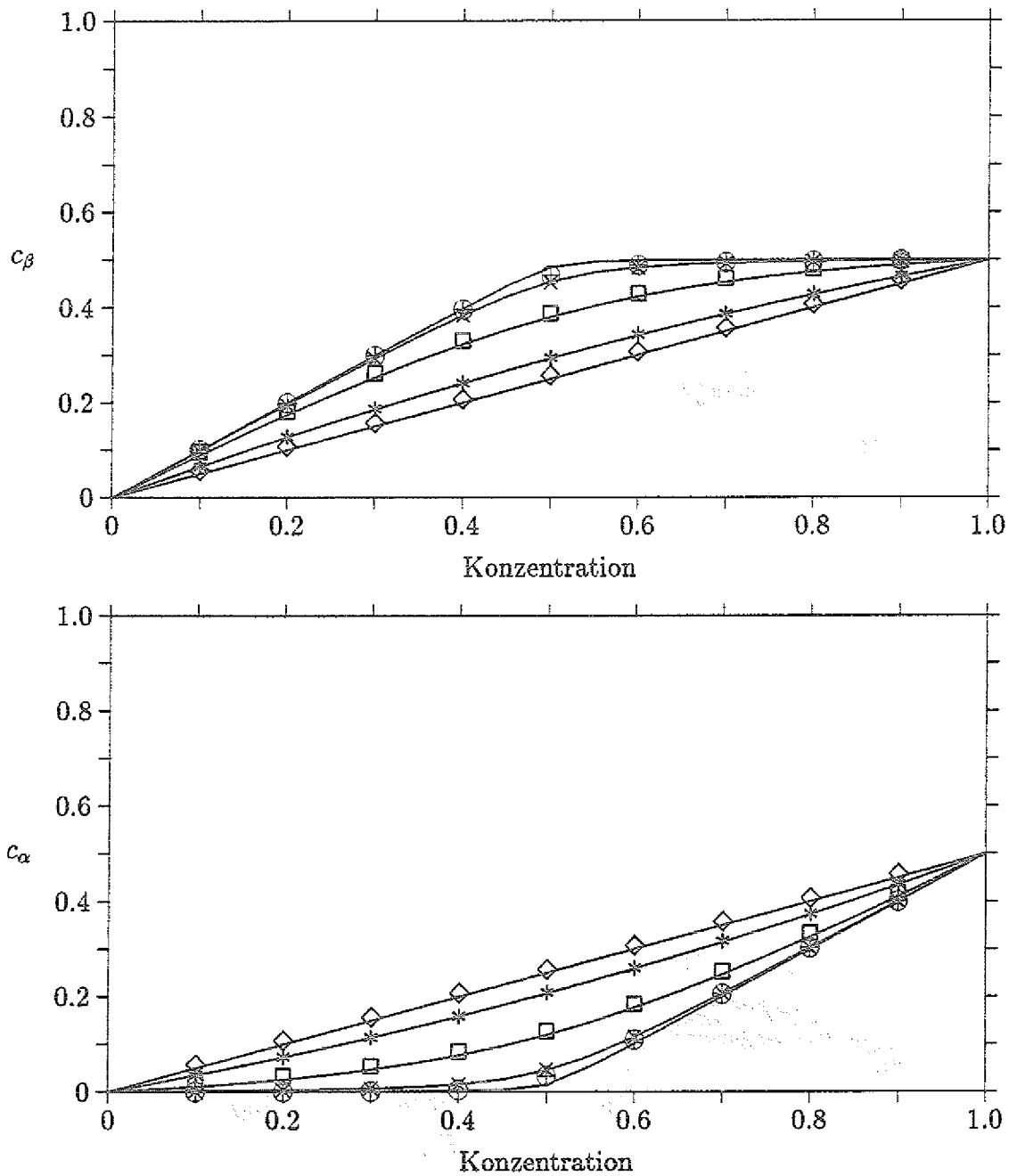


Abbildung B.4: Darstellung des Verhaltens der Teilchenkonzentrationen von getrappten (oben) und freien (unten) Teilchen bei konstanter Trapkonzentration $c_t = 0.5$ und verschiedenen Gesamtkonzentrationen. Verschiedene Symbole bezeichnen verschiedene Traptiefen: $\Gamma_{<} = 1.0(\diamond)$, $\Gamma_{<} = 0.5(*)$, $\Gamma_{<} = 0.1(\square)$, $\Gamma_{<} = 0.05(\otimes)$, $\Gamma_{<} = 0.01(\times)$, $\Gamma_{<} = 0.001(\oplus)$.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Adler, Y. Meir, A. Aharony, A. B. Harris, L. Klein, J. Stat. Phys. **58** (1990) 511.
- [2] S. Alexander, R. Orbach, J. Phys. Lett. (Paris) **43** (1982) L625.
- [3] S. Alexander, P. Pincus, Phys. Rev. B **18** (1978) 2011.
- [4] *Hydrogen in Metals I*, herausgegeben von G. Alefeld, J. Völkl, Topics in Applied Physics **28** (1978).
- [5] *Hydrogen in Metals II*, herausgegeben von G. Alefeld, J. Völkl, Topics in Applied Physics **29** (1978).
- [6] J. G. Amar, F. E. Sullivan, R. D. Mountain, Phys. Rev. B **37** (1988) 196.
- [7] C. Amitrano, A. Bunde, H. E. Stanley, J. Phys. A: Math. Gen. **18** (1985) L923.
- [8] J. Bardeen, C. Herring, in *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, herausgegeben von W. Shockley, Wiley, New York, (1952) 261.
- [9] D. Ben-Avraham, S. Havlin, J. Phys. A: Math. Gen. **15** (1982) L691.
- [10] P. Benoist, J. L. Bouquet, P. La Fore, Acta Met. **25** (1977) 265.
- [11] C. H. Bennet, B. J. Alder, J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 2111.
- [12] G. Bhanot, D. Duke, R. Salvador, J. Stat. Phys. **44** (1986) 985.
- [13] F. Billi, R. Blender, W. Dieterich, H. L. Frisch Z. Phys. B **64** (1986) 35.
- [14] R. Blumberg Selinger, H. E. Stanley, Vorabdruck 1989.
- [15] M. Bowker, D. A. King, Surf. Sci. **71** (1978) 783.
- [16] R. Blender, W. Dieterich, Solid State Ionics **18 & 19** (1986) 240.
- [17] R. Blender, W. Dieterich, H. L. Frisch, Phys. Rev. B **33** (1986) 3538.
- [18] M. Braun, K. W. Kehr, Phil. Mag. A **61** (1990) 855.
- [19] R. C. Brouwer, E. Salomons, R. Griessen, Phys. Rev. B **38** (1988) 1021.

- [20] R. C. Brouwer, J. Rector, N. Koeman, R. Griessen, Phys. Rev. B **40** (1989) 3547.
- [21] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. **15** (1943) 1.
- [22] K. Compaan, Y. Haven, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 786.
- [23] H. J. De Bruin, G. E. Murch, Phil. Mag. **27** (1973) 1475.
- [24] P. D. de Gennes, La Recherche **7** (1976) 919.
- [25] A. De Masi, P. A. Ferrari, J. Stat. Phys. **38** (1985) 603.
- [26] B. Derrida, D. Stauffer, H. J. Herrmann, J. Vannimenus, J. Phys. Lett. **44** (1983) L701.
- [27] W. Dieterich, Solid State Ionics **40 & 41** (1989) 509.
- [28] G. Driesen, K. W. Kehr, Phys. Rev. B **39** (1989) 8132.
- [29] G. Driesen, K. W. Kehr, D. Richter, Z. Phys. Chem. Neue Folge **163** (1989) 411.
- [30] R. J. Elliot, J. A. Krumhansel, P. L. Leath, Rev. Mod. Phys. **46** (1974) 465.
- [31] H. Ernst, Th. M. Nieuwenhuizen, P. F. J. van Velthoven, J. Phys. A **20** (1987) 5335.
- [32] Evans, Hoffman Phys. Rev. B **30** (1984) 2704.
- [33] R. Feenstra, R. Griessen, D. G. de Groot, J. Phys. F: Met. Phys. **16** (1986) 1933.
- [34] R. Feenstra, R. C. Brouwer, R. Griessen, Europhys. Lett. **7** (1988) 425.
- [35] K. Froboese, wird veröffentlicht.
- [36] Y. Fukai, H. Sugimoto, Advances in Physics **34** (1985) 263.
- [37] P. Gartner, R. Pitis, Vorabdruck 1991.
- [38] Y. Gefen, A. Aharony, S. Alexander, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 77.
- [39] D. B. Gingold, C. J. Lobb, Phys. Rev. B **42** (1990) 8220.
- [40] R. Granek, A. Nitzan, J. Chem. Phys. **90** (1989) 3784.
- [41] R. Granek, A. Nitzan, J. Chem. Phys. **92** (1990) 1329.
- [42] R. Granek, A. Nitzan, J. Chem. Phys. **93** (1990) 5918.
- [43] G. S. Grest, B. Dünweg, K. Kremer, Comput. Phys. Commun. **55** (1989) 269.
- [44] R. Griessen, in *Hydrogen in Disordered and Amorphous Solids* herausgegeben von G. Bambakidis und R. C. Bowman jr, Plenum, New York (1986) 153.

- [45] H. Harder, A. Bunde, W. Dieterich, J. Chem. Phys. **85** (1986) 4123.
- [46] J. W. Haus, K. W. Kehr, Physics Report **150** (1987) 263.
- [47] J. W. Haus, K. W. Kehr, K. Kitahara, Z. Phys. B **50** (1983) 161.
- [48] H. Hemmes, E. Salomons, R. Griessen, P. Sänger, A. Driessen, Phys. Rev. B **39** (1989) 10606.
- [49] R. Hempelmann, J. Less-Common Met. **101** (1984) 69.
- [50] L. Heupel, J. Stat. Phys. **42** (1986) 541.
- [51] P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49** (1977) 435.
- [52] K. Kawasaki, Phys. Rev. **145** (1966) 224.
- [53] K. Kawasaki, Phys. Rev. **148** (1966) 375.
- [54] K. Kawasaki, Phys. Rev. **150** (1966) 285.
- [55] K. W. Kehr, R. Kutner, K. Binder, Phys. Rev. B **23** (1981) 4931.
- [56] K. W. Kehr, private Mitteilungen.
- [57] K. W. Kehr, K. Binder, in *Applications of the Monte-Carlo Method in Statistical Physics*, herausgegeben von K. Binder, Topics in Current Physics **36** (1987) 181.
- [58] K. W. Kehr, K. Binder, S. M. Reulein, Phys. Rev. B **39** (1989) 4891.
- [59] R. Kirchheim, F. Sommer, G. Schluckebier, Acta metall. **30** (1982) 1059.
- [60] R. Kirchheim, Acta metall. **30** (1982) 1069.
- [61] R. Kirchheim, U. Stolz, J. Non-Cryst. Solids **70** (1985) 323.
- [62] R. Kirchheim, Acta metall. **35** (1987) 271.
- [63] R. Kirchheim, U. Stolz, Acta metall. **35** (1987) 281.
- [64] S. Kirkpatrick, P. E. Stoll, J. Comp. Physics. **40** (1981) 517.
- [65] M. Koiwa, S. Ishioka, J. Stat. Phys. **30** (1983) 477.
- [66] R. Kutner, K. W. Kehr, Phil. Mag. A **48** (1983) 199.
- [67] R. Kutner, Phys. Lett. A **81** (1981) 239.
- [68] R. Kutner, unveröffentlicht, vgl. auch [57] S. 186.
- [69] R. Kutner, Z. Phys. B im Druck.

- [70] R. Kutner, K. Binder, K. W. Kehr, Phys. Rev. B **26** (1982) 2967.
- [71] R. Kutner, K. Binder, K. W. Kehr, Phys. Rev. B **28** (1983) 1846.
- [72] A. D. Le Claire, Physical Chemistry **10** (1970) 261 (Academic, New York).
- [73] C. H. Mak, H. C. Andersen, S. M. George J. Chem. Phys. **88** (1988) 4052.
- [74] B. B. Mandelbrot, Ann. Israel Phys. Soc. **5** (1983) 59.
- [75] J. R. Manning, *Diffusion Kinetics for Atoms in Solids*, Van Nostrand, New York, 1968.
- [76] Hj. Matzke, in *Nonstoichiometric Oxides*, herausgegeben von O. Toft Sorensen, Academic Press, New York (1981).
- [77] C. Mitescu, J. Rousseny, Ann. Israel Phys. Soc. **5** (1983) 81.
- [78] C. Mitescu, M. J. Musolf, J. Phys. Lett. (Paris) **44** (1983) L679.
- [79] G. L. Montet, Phys. Rev. B **7** (1973) 650.
- [80] G. E. Murch, R. J. Thorn, J. Phys. Chem. Solids **38** (1977) 789.
- [81] G. E. Murch J. Nucl. Mat. **57** (1975) 239.
- [82] G. E. Murch, R. J. Thorn, Phil. Mag. **35** (1977) 493.
- [83] G. E. Murch in *Diffusion in Crystalline Solids* ed. by G. E. Murch and A. S. Nowick, Academic Press New York 1984.
- [84] K. Nakazato, K. Kitahara, Prog. Theor. Phys. **64** (1980) 2261.
- [85] Th. M. Nieuwenhuizen, P. F. J. van Velthoven, H. Ernst, J. Phys. A **20** (1987) 4001.
- [86] T. Odagaki, M. Lax, Phys. Rev. B **24** (1981) 5284.
- [87] S. M. Ossadnik, Diplomarbeit Universität zu Köln, unveröffentlicht (1991).
- [88] O. Paetzold, Comput. Phys. Commun. **64** (1991) 1.
- [89] O. Paetzold, J. Phys. Lett. (Paris) **45** (1984) L193.
- [90] O. Paetzold, K. W. Kehr, Phys. Lett. A **146** (1990) 397.
- [91] O. Paetzold, J. Stat. Phys. **61** (1990) 495.
- [92] O. Paetzold, in Vorbereitung.
- [93] R. B. Pandey, D. Stauffer, A. Margolina, J. G. Zabolitzky, J. Stat. Phys. **34** (1984) 427.

- [94] R. B. Pandey, D. Stauffer, J. G. Zabolitzky, J. Stat. Phys. **49** (1987) 849.
- [95] R. Pitis, Phys. Rev. B **41** (1990) 7156.
- [96] R. Pitis, Phys. Rev. B **42** (1990) 2514.
- [97] R. Pitis, Phys. Rev. B **42** (1990) 8375.
- [98] R. Pitis, P. Gartner, Phys. Rev. B **43** (1991) 11294.
- [99] M. Przyborowski, M. von Woerkum, Eur. J. Phys. **6** (1985) 242.
- [100] R. Rammell, J. C. Angles d'Auriac, A. Benoit, Phys. Rev. B **30** (1984) 4087.
- [101] P. M. Richards, Phys. Rev. B **16** (1977) 1393.
- [102] D. Richter, G. Driesen, R. Hempelmann, I. S. Anderson, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 731.
- [103] H. E. Roman, J. Stat. Phys. **58** (1990) 375.
- [104] M. Sahimi, S. Arbabi, J. Stat. Phys. **62** (1991) 453.
- [105] E. Salomons, U. Ljungblad, R. Griessen, Defects and Diffusion Forum **66-69** (1989) 327.
- [106] E. Salomons, J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988) 5953.
- [107] E. Salomons, H. Hemmes, R. Griessen, J. Phys.: Condensed Matter **2** (1990) 817.
- [108] O. F. Sankey, P. A. Fedders, Phys. Rev. B **15** (1977) 3586.
- [109] W. Schleier, G. Besold, K. Heinz, DPG-Tagung 1991 Münster, Verhandlungen der DPG 1991 S. 1035.
- [110] K. Schroeder, unveröffentlicht.
- [111] M. Schwarz Jr., D. Poland, J. Chem. Phys. **63** (1975) 557.
- [112] M. Silverberg, A. Ratner, R. Granek, A. Nitzan, J. Chem. Phys. **93** (1990) 3420.
- [113] H. Spohn, unveröffentlichtes Manuskript.
- [114] H. Spohn, J. Phys. A **16** (1983) 4275.
- [115] D. Stauffer *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis 1985.
- [116] R. H. Swendsen, K. W. Kehr, Phys. Rev. B **13** (1976) 5096.
- [117] R. A. Tahir-Kheli, R. J. Elliott, Phys. Rev. B **27** (1983) 844.
- [118] R. A. Tahir-Kheli, Phys. Rev. B **28** (1983) 3049.

- [119] R. C. Tausworthe, Math. Comp. **19** (1965) 201.
- [120] H. van Beijeren, R. Kutner, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 238.
- [121] H. van Beijeren, R. Kutner, K. W. Kehr, Phys. Rev. B **28** (1983) 5711.
- [122] H. Wagner, in [4], S. 5.
- [123] S. Wansleben, J. G. Zabolitzky, C. Kalle, J. Stat. Phys. **37** (1984) 271.
- [124] S. Wansleben, Comput. Phys. Commun. **43** (1987) 315.
- [125] I. Webman, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1496.
- [126] K. Weltner (Herausgeber) *Mathematik für Physiker Band 2* Vieweg Braunschweig 1978.
- [127] G. O. Williams, M. H. Kalos, J. Stat. Phys. **37** (1984) 283.
- [128] W. Zwerger Z. Phys. B. **42** (1981) 333.
- [129] M. Q. Zhang, J. Stat. Phys. **56** (1989) 939.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. K. W. Kehr für die Überlassung des Themas und das persönliche Verhältnis, das sich unter anderem in der kontinuierlichen und engagierten Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit äußerte, ganz herzlich danken.

Weiter bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. D. Stauffer für die Anregung, den vektorisierbaren Algorithmus auf Gittergas-Diffusion auf Perkulationsgittern anzuwenden.

Herrn Prof. Dr. K. Kitahara und Herrn Dr. R. Kutner sei für die anregenden Diskussionen während ihres Aufenthaltes am IFF gedankt.

Bei den Mitarbeitern des Instituts Theorie II des Instituts für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich und dem Institut für Methodische Grundlagen II der Gesellschaft für Mathematik und Datenverarbeitung Sankt Augustin bedanke ich mich für die ständige Diskussionsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt der Gesellschaft für Mathematik und Datenverarbeitung Sankt Augustin, die mir die Gelegenheit zur Promotion gegeben hat.

JUL-2602

März 1992

ISSN 0366-0885