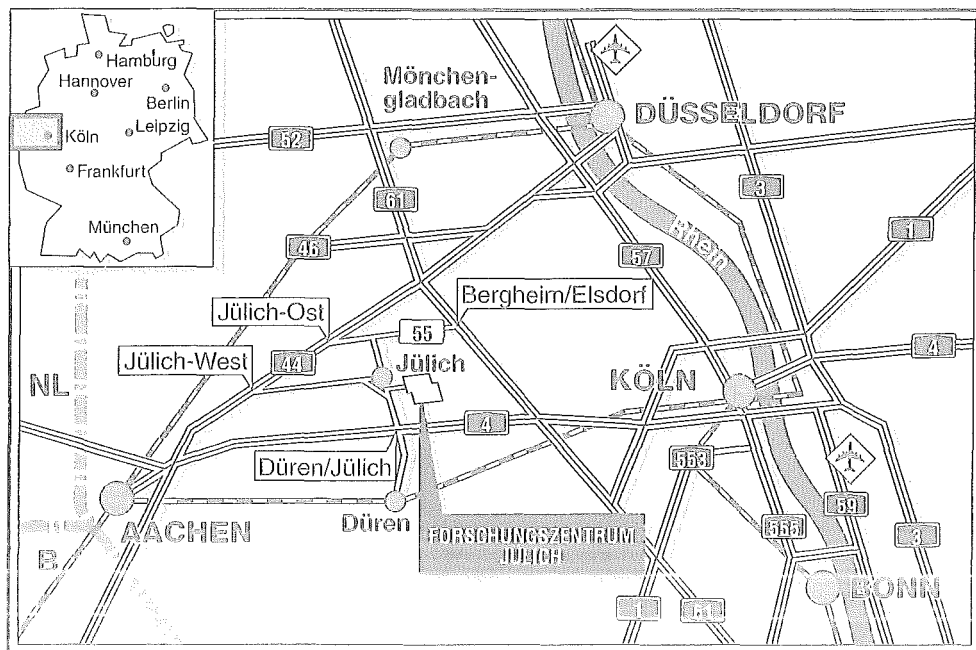


Institut für Festkörperforschung

*Diffusion von einzelnen Teilchen und
Gittergasen auf ungeordneten Gittern*

Thomas Wichmann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3342
 ISSN 0944-2952
 Institut für Festkörperforschung Jülich-3342
 D38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
 D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
 ☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Diffusion von einzelnen Teilchen und Gittergasen auf ungeordneten Gittern

Thomas Wichmann

Abstract

In this PhD thesis diffusion of single particles and of lattice gases on arbitrary dimensional lattices is studied. Transitions of particles are allowed only between nearest neighbour sites with disordered transition rates. In the case of lattice gas diffusion, transitions to occupied sites are forbidden. No further interactions between lattice gas particles are taken into account.

The aim of this thesis is a general analytical description of the single-particle and collective or chemical diffusion coefficient for different kinds of disorder models. For this purpose an effective medium theory for single-particle diffusion and symmetric transition rates is generalized by introducing weighted symmetrized rates. Monte Carlo simulations are performed to examine the validity of the approximations.

An exact result is found for the diffusion coefficient of single particles on a linear chain. A first-passage time method is used to derive the diffusion coefficient. It is equivalent to a linear response theory. A phenomenological theory for the collective diffusion coefficient, introduced for example by metal physicists, is identified as an exact expression for an infinite dimensional lattice.

The generalized effective medium theory is consistent with the results in one and infinite dimensions and summarizes all known exact results for the studied problems. It becomes exact in the limits of very low and very large particle concentrations on linear chains for arbitrary disorder models and is identical to a mean-field solution for intermediate concentrations in the random-trap model. For arbitrary concentrations it becomes a better approximation with increasing dimension of the lattice.

Mussawisade and the author applied the generalized effective medium theory to a model suggested by Limoge and Bocquet to describe the Arrhenian temperature dependence of single-particle diffusion in amorphous substances. In more detail single-particle and collective diffusion for the random-trap and the Miller-Abrahams model, of which both are based on disordered site energies, are investigated. Because of the disordered site energies they show a complicated behaviour of the collective diffusion coefficient as a function of particle concentration. Of special interest is the exponential distribution of site energies where collective diffusion is found even in the absence of a single-particle diffusion coefficient.

The main effects that determine the behaviour of the collective diffusion are saturation of lattice sites with very deep site energies at low particle concentrations and blocking effects by occupied sites at large concentrations.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Teilchendiffusion auf Gittern	5
2.1	Modellbeschreibung	5
2.2	Grundlagen der analytischen Beschreibung	7
2.2.1	Einteilchendiffusion	7
2.2.2	Vielteilchendiffusion	10
2.3	Unordnungsmodelle	11
2.4	Energieverteilungen	16
2.5	Diffusionskoeffizienten	18
2.5.1	Tracer-Diffusion	19
2.5.2	Kollektive Diffusion	20
2.5.3	Leerstellendiffusion	25
2.6	Besetzungswahrscheinlichkeiten	26
2.7	Exakte Resultate	27
3	Simulationsmethoden	30
3.1	Poisson-Prozeß und Standardalgorithmus	31
3.2	Der vektorisierbare Algorithmus	35
3.3	Berechnung der Diffusionskoeffizienten	40
3.3.1	Tracer-Diffusion	40
3.3.2	Kollektive Diffusion	42
3.4	Diffusion im pseudounendlichdimensionalen Gitter	47
4	Phänomenologische Ansätze und Richards-Modell	48
4.1	Phänomenologische Lösungen der kollektiven Diffusion	48
4.2	Das Richards-Modell	55
5	Die Lineare Kette	61
5.1	Einleitung	62
5.2	Trap am Kettenende	64
5.3	Trap innerhalb der Kette	66

6	Exakte Lösung der Einteilchendiffusion in einer Dimension	75
6.1	Lineare Response-Theorie	76
6.2	Mean-First-Passage-Time-Methode	78
6.3	Anwendung auf verschiedene Modelle	82
6.3.1	Verifizierung bekannter Resultate	83
6.3.2	Anwendung auf eine geordnete Verteilung	84
6.3.3	Anwendung auf das Miller-Abrahams-Modell	85
7	Effektive-Medium-Theorie für Einteilchendiffusion	91
7.1	Vorüberlegungen	91
7.2	Effektive-Medium-Theorie	95
7.3	Abhängigkeit der Diffusion von der Dimension	98
7.4	Anwendung auf das kombinierte Modell	100
7.5	Anwendung auf das Miller-Abrahams-Modell	104
7.5.1	Ungeordnetes Zwei-Niveau-System	105
7.5.2	Kontinuierliche Verteilungen	106
8	Effektive-Medium-Theorie für Gittergasdiffusion	108
8.1	Vorüberlegungen	108
8.2	Anwendung der Mittlere-Feld-Theorie der Gittergasdiffusion in einer Dimension	110
8.3	Effektive-Medium-Theorie für Gittergase	112
8.4	Schlußüberlegung zum unendlichdimensionalen Gitter	113
8.5	Schlußbemerkung zur Effektive-Medium-Theorie für Gittergase	114
9	Anwendungen für verschiedene Unordnungsmodelle	115
9.1	Ungeordnetes Zwei-Niveau-System	115
9.1.1	Random-Trap-Modell	115
9.1.2	Miller-Abrahams-Modell	119
9.2	Normalverteilung	120
9.2.1	Random-Trap-Modell	121
9.2.2	Miller-Abrahams-Modell	122
9.3	Exponentialverteilung	123
9.3.1	Random-Trap-Modell	124
9.3.2	Miller-Abrahams-Modell	126
9.4	Schlußbemerkung	126
10	Zusammenfassung	129
A	Einteilchen-Diffusionskoeffizient für ideale hyperkubische Gitter	131
B	Begründung des Einteilchen-Diffusionskoeffizienten im Trap-Modell	133
C	Effektive-Medium-Theorie für Widerstandsnetzwerke	135

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Gittergasmodells	6
2.2	Unordnungsmodelle für Übergangsraten	12
2.3	Rücksprungkorrelationen im Random-Barrier-Modell	12
2.4	Miller-Abrahams-Modell	14
2.5	Potentialverlauf bei In-Site-Randomness für die Übergangsraten	15
2.6	Allgemeine Zusammensetzung einer Übergangsrate	15
2.7	Potentialverlauf für das ungeordnete Zwei-Niveau-System im Random-Trap-Modell	16
2.8	Kontinuierliche Energieverteilungen für die Gitterplatzenergien	17
2.9	Übergang von der Teilchen- zur Leerstellendiffusion	26
3.1	Untergitterstruktur für den vektorisierbaren Algorithmus in einer Dimension	36
3.2	Helikale Randbedingungen auf dem Quadratgitter	37
3.3	Potentialverlauf bei äußerem Feld im Random-Barrier-Modell	44
4.1	Teilchenfluß durch ein Gitter	50
4.2	Potentialverlauf im Richards-Modell	56
4.3	Kollektiver Diffusionskoeffizient im Richards-Modell	57
4.4	Richards-Modell in zwei Dimensionen	58
4.5	Kollektiver Diffusionskoeffizient im Richards-Modell für höhere Dimensionen	59
5.1	Lineare Kette mit individuellem Trap	63
5.2	Dichteprofil auf einer Kette mit individuellem Trap an einem Ende	66
5.3	Dichteprofil auf einer Kette mit individuellem Trap in der Mitte	72
5.4	Dichteprofil auf einer Kette mit individuellem Trap an verschiedenen Positionen	73
6.1	Mean-First-Passage-Time-Problem	78
6.2	Zweigeteilte Kette mit langreichweitigen Korrelationen	81
6.3	Leerstellendiffusion als Funktion der Trap-Dichte im ungeordneten Zwei-Niveau-System	84
6.4	Geordneter Potentialverlauf für die Leerstellendiffusion bei $c_t = 2/3$	85
6.5	Einteilchen-Diffusionskoeffizient für das Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in einer Dimension	86
6.6	Einteilchen-Diffusionskoeffizient für das Miller-Abrahams-Modell mit Gleich- und Normalverteilung in einer Dimension	87

6.7	Einteilchen-Diffusionskoeffizient für das Miller-Abrahams-Modell mit Exponentialverteilung in einer Dimension	89
7.1	Einteilchen-Diffusionskoeffizient für das Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in unendlicher Dimension	92
7.2	Critical-Path-Näherung	94
7.3	Effektive-Medium-Theorie: Single-Bond-Approximation	96
7.4	Diffusionskoeffizient im kombinierten Modell für eine Normalverteilung . .	103
7.5	Einteilchendiffusion für das Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in höheren Dimensionen	106
7.6	Einteilchendiffusion für das Miller-Abrahams-Modell mit der Normalverteilung und Exponentialverteilung in höheren Dimensionen	107
8.1	Kollektive Diffusion für das Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in einer Dimensionen	111
9.1	Kollektive Diffusion im Random-Trap-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in verschiedenen Dimensionen bei kleiner Trap-Dichte . . .	116
9.2	Kollektive Diffusion im Random-Trap-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in verschiedenen Dimensionen bei großer Trap-Dichte . . .	118
9.3	Kollektive Diffusion im Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in drei Dimensionen bei verschiedenen Trap-Dichten .	119
9.4	Kollektive Diffusion im Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System im unendlichdimensionalen Gitter bei verschiedenen Trap-Dichten	121
9.5	Kollektive Diffusion im Random-Trap-Modell mit der Normalverteilung in verschiedenen Dimensionen	122
9.6	Kollektive Diffusion im Miller-Abrahams-Modell mit der Normalverteilung in verschiedenen Dimensionen	123
9.7	Kollektive Diffusion im Random-Trap-Modell mit der Exponentialverteilung in verschiedenen Dimensionen	124
9.8	Kollektive Diffusion im Miller-Abrahams-Modell mit der Exponentialverteilung in verschiedenen Dimensionen	127
C.1	Effektive-Medium-Theorie: Single-Bond-Approximation für ein Widerstandnetzwerk	135

Symbolverzeichnis

Häufig verwendete Symbole		
Symbol	Bedeutung	definiert in:
a	Gitterkonstante	Kapitel 2.2.1
B	Beweglichkeit	Gleichung (3.14)
c	Mittlere Gittergaskonzentration	Gleichung (2.13)
c_t	Trap-Konzentration	Kapitel 2.4
c_1, c_2	Gittergaskonzentration auf normalen und Trap-Plätzen	Kapitel 2.6
d	Gitterdimension	Kapitel 2.5.1
D	Diffusionskoeffizient	Kapitel 2.1
D_{cm}	Schwerpunkts-Diffusionskoeffizient	Gleichung (2.37)
D_{tr}	Tracer-Diffusionskoeffizient	Gleichung (2.33)
D_{coll}	kollektiver Diffusionskoeffizient	Kapitel 2.5.2
$\text{erf}(\cdot)$	Fehlerfunktion	Gleichung (2.30)
E_i	Gitterplatzenergie zum Platz i	Kapitel 2.2.2
$\bar{E}$	Mittlere Energie	Kapitel 2.4
$E^<$	Energie des Trap-Platzes im Zwei-Niveau-System	Kapitel 2.4
f	Korrelationsfaktor	Kapitel 2.5.2
F	Kraft	Kapitel 3.3.2
J	Teilchenstrom	Gleichung (2.11)
N	Gitterplatzzahl	Kapitel 3.1
N_p	Teilchenzahl auf dem Gitter	Kapitel 2.5.1
p_{eq}	Besetzungswahrscheinlichkeit im Gleichgewicht	Gleichung (2.19)
P	Besetzungswahrscheinlichkeit	Kapitel 2.2.1
$P(l, l', t)$	Wahrscheinlichkeit für Plätze l und l' besetzt	Kapitel 2.2.2
$P(l, \bar{l}', t)$	Wahrscheinlichkeit für Platz l besetzt und l' unbesetzt	Kapitel 2.2.2
$\vec{r}$	Verschiebungsvektor	Gleichung (2.32)
t	Zeit (kontinuierlich)	Kapitel 2.2.1
v	Geschwindigkeit	Kapitel 3.3.2
x	Ort (kontinuierlich)	Kapitel 2.2.1
z	Koordinationszahl	Kapitel 2.2.1
Z	Zustandssumme	Gleichung (2.20)
β	Inverse Temperatur $1/k_B T$	Gleichung (2.1)
$\delta(\cdot)$	δ -Funktion	Kapitel 2.4

SYMBOLVERZEICHNIS

ΔE	Energiedifferenz	Gleichung (2.1)
Γ_0	Versuchsfrequenz	Kapitel 2.1
$\Gamma_{i,f}$	Übergangsrate von i nach f	Kapitel 2.1
$\Gamma^<$	Übergangsrate des Trap-Platzes im Zwei-Niveau-System	Kapitel 2.4
μ	Chemisches Potential	Gleichung (2.13)
$\nu(E)$	Energieverteilung	Kapitel 2.4
$\psi(.)$	Wartezeitverteilung	Gleichung (3.1)
$\Psi(.)$	Überlebenswahrscheinlichkeit	Gleichung (3.3)
ρ_i	Besetzungsfaktor ($= Np_{eq}(i)$)	Gleichung (4.43)
σ	Standardabweichung	Kapitel 2.4
$\langle . \rangle$	Unordnungsmittelung über indizierte Variablen	Kapitel 2.5.2
$?_{coll}$	„coll“ steht für „collective“	Kapitel 2.5.2
$?_{emt}$	„emt“ steht für „effective medium theory“	Kapitel 7.2
$?_{mf}$	„mf“ steht für „mean field“	Kapitel 8.1
$?_{pheno}$	„pheno“ steht für „phenomenological“	Kapitel 4.1
$?_{sp}$	„sp“ steht für „single particle“	Kapitel 2.2.1
$?_{sv}$	„sv“ steht für „single vacancy“	Kapitel 2.5.3
$?_{sym}$	„sym“ steht für „symmetric“	Kapitel 7.2

Kapitel 1

Einleitung

Die statistische Physik beschäftigt sich mit komplexen Vielkörperproblemen unter Verwendung statistischer Methoden. Dabei gelingt selbst die Lösung einfach strukturierter Modelle nur in bestimmten herausgehobenen Fällen [10], wie z. B. beim Ising-Modell [56] für Teilchen, die zwei Zustände annehmen können. Exakte Lösungen beschränken sich im wesentlichen auf eindimensionale und teilweise auch zweidimensionale Systeme.

Als ein weiteres Modell, dessen Phasendiagramm noch nicht einmal vollständig qualitativ für Dimensionen größer eins bekannt ist, ist das Hubbard-Modell [45, 53, 59] für korrelierte Fermi-Systeme mit einer rein lokalen Wechselwirkung zu nennen.

Sowohl beim Ising- als auch beim Hubbard-Modell ist allerdings ein qualitativer Zugang über die Mittlere-Feld-Theorie möglich, der für zunehmende Dimensionalität genauer und schließlich bei unendlicher Dimension exakt wird [10, 104]. Bei der Mittlere-Feld-Theorie wird die Nachbarschaft eines Teilchens durch ein statisches (Ising-Modell) bzw. dynamisches (Hubbard-Modell) mittleres Feld ersetzt.

In dieser Arbeit werde ich für das Diffusionsproblem von einzelnen Teilchen und Gittergasen auf ungeordneten Gittern ebenfalls eine allgemeine Mittlere-Feld-Theorie herleiten. Im Zusammenhang mit diesen Diffusionsproblemen spricht man bei der Mittlere-Feld-Theorie von einer Effektive-Medium-Theorie. Die behandelten Modellteilchen können sich beliebig ausgedehnt bewegen, mit der Einschränkung, daß diese Bewegung auf einem Gitter geschieht. Bei den Gittergasen wird im Gegensatz zu den einzelnen Teilchen die Doppelbesetzung von Gitterplätzen ausgeschlossen.

Beim Diffusionsproblem geht es dabei nicht um die Vorhersage eines Phasendiagrammes wie beim Ising- oder Hubbard-Modell, sondern um die Behandlung von Nichtgleichgewichtsphänomenen. Besonders schwierig sind solche Probleme in der statistischen Physik dann, wenn sie mit Unordnung behaftet sind. Wenn ich entweder nur geordnete Gitter oder Gleichgewichtseigenschaften untersuchen würde, dann wäre die analytische Lösung einfach. Doch in dieser Arbeit soll gerade das dynamische Verhalten von Teilchen auf Gittern mit Unordnung behandelt werden.

Auch bei der Teilchendiffusion auf Gittern ist eine exakte Lösung auf dem eindimensionalen Gitter bei nicht wechselwirkenden Teilchen und auf dem unendlichdimensionalen Gitter auch bei einer lokalen Wechselwirkung der Teilchen möglich. Diese exakten Lö-

sungen werden wichtig für die Herleitung und den Konsistenztest der Effektive-Medium-Theorie sein. Denn auch an die Effektive-Medium-Theorie für die Teilchendiffusion auf Gittern muß die Forderung gestellt werden, daß sie für das unendlichdimensionale System exakt wird.

Zwar werde ich für den endlichdimensionalen Bereich lediglich in einer Dimension ein exaktes Resultat angeben können. Jedoch können in einer Reihe von Fällen eindimensionale Lösungen in höheren Raumdimensionen verwendet werden, wenn nämlich das zugrundeliegende Modell eine eindimensionale Struktur hat. So ist das Transportproblem von Teilchen durch ein höherdimensionales geordnetes Medium mit Grenzflächen ein effektiv eindimensionales Problem mit Störstellen. Desweiteren lassen sich Lösungen für unendlichdimensionale Modelle dazu verwenden, mittlere Eigenschaften der entsprechenden niederdimensionalen Modelle zu beschreiben. Allerdings ist hierbei Vorsicht geboten.

Bei all meinen Überlegungen wird es im Vordergrund stehen, die Teilchendiffusion auf ungeordneten Gittern möglichst allgemein zu beschreiben, um generelle Eigenschaften aufzuzeigen, die nicht von einem speziellen Unordnungsmodell abhängen, und diese verständlich zu machen. Auf diese Weise soll das Universum an Unordnungsmodellen für die Teilchen- und Gittergasdiffusion ein wenig strukturiert werden. Dies ist ein allgemeines Bemühen in der statistischen Physik.

Die Teilchen befinden sich bei der Diffusionsbewegung nur noch im zeitlichen Mittel in ihrer Gleichgewichts- oder Ausgangslage, können sich aber durch eine Zufallsbewegung beliebig weit davon entfernen. Diffusion könnte man als quadratische Verschiebung oder anschaulicher *Ausschmierung* pro Zeiteinheit auffassen. Verhält sich die mittlere quadratische Verschiebung der Teilchen proportional zur Zeit, dann spricht man von normaler Diffusion und die Proportionalitätskonstante ist gerade der Diffusionskoeffizient, dessen Berechnung das konkrete Ziel dieser Dissertation ist. Dies wird nur dadurch schwierig, daß ich Gitter mit Unordnung betrachte. Als hierfür idealisierte Theorie kann man die Random-Walk-Theorie anwenden [49].

Neben der normalen Diffusion gibt es noch beliebige andere Zusammenhänge zwischen quadratischer Verschiebung und der Zeit, die man mit dem Begriff der anormalen Diffusion umschreiben kann. Ich werde mich in dieser Arbeit auf die normale Diffusion von Gittergasen beschränken und den anormalen Fall nur am Rande streifen (Kapitel 9.3).

Das Modell der Teilchendiffusion auf Gittern, das ich im nächsten Kapitel näher erläutern werde, ist ein sehr allgemeines theoretisches Modell. Es findet die vielfältigsten Anwendungen, wobei für mich nur solche mit Unordnungsphänomenen interessant sein werden. Ein allgemeines Beispiel ist die Diffusion von Wasserstoff in Metallen [2, 3, 43, 79, 80, 94]. Unordnung tritt bei der Wasserstoff-Diffusion in ungeordneten Legierungen [27, 28, 52, 136], in Metgläsern [77, 78, 81, 82, 133] oder der Diffusion von Alkali-Ionen in Oxidgläsern [82] auf. Weitere Beispiele sind der Ladungstransport in Mischoxiden [21, 128, 129], die Diffusion von Adatomen auf inhomogenen Oberflächen [100] oder die Superionenleitfähigkeit [92, 134].

Ich werde mich in dieser Arbeit auf die sogenannte kollektive Diffusion konzentrieren, d. h. die Diffusion eines wechselwirkenden Gittergases von nicht markierten Teilchen als Ganzes. Als einzige Wechselwirkung zwischen den Gittergasteilchen wird dabei eine

„harte Kern“-Wechselwirkung angenommen. Diese beinhaltet den Ausschluß der Doppelbesetzung von Gitterplätzen. Bei dieser Art von Diffusion ist vor allem die Unordnung, die im weitesten Sinne auf zufällig verteilte Gitterplatzenergien basiert, interessant, denn nur sie führt zu einem nichttrivialen kollektiven Diffusionsverhalten des Gittergases, d. h. einem Diffusionsverhalten, das sich von dem nichtwechselwirkender einzelner Teilchen unterscheidet. Letzteres wird Einteilchendiffusion genannt. Auch im wechselwirkenden Gittergas kann die Diffusionsbewegung einzelner Teilchen behandelt werden. Sie wird als Tracer-Diffusion bezeichnet und ist schwieriger zu behandeln als die kollektive Diffusion, da die Bewegungen einzelner Teilchen im Gittergas stark korreliert sind.

Im nächsten Kapitel werde ich das Modell zur Teilchendiffusion auf Gittern genauer erläutern und auf verschiedene Modelle für ungeordnete Gitter sowie deren Bedeutung für die Teilchendiffusion eingehen. Desweiteren sollen die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden und einige bekannte exakte Lösungen für sie Erwähnung finden.

Im Kapitel 3 werden die verschiedenen Monte-Carlo-Simulationsmethoden für die einzelnen Diffusionskoeffizienten vorgestellt. Dabei werde ich die Vor- und Nachteile der verschiedenen Algorithmen beschreiben.

Das darauf folgende Kapitel 4 dient der Erläuterung eines phänomenologischen Resultates für den kollektiven Diffusionskoeffizienten. Speziell werde ich dessen Einteilchengrenzwert untersuchen. Ein exaktes nicht triviales Resultat für die kollektive Diffusion ist für das sogenannte Richards-Modell [132] bekannt. Dies soll ebenfalls angegeben werden. Das Richards-Modell fällt zwar als geordnetes Modell ein wenig aus dem Rahmen dieser Arbeit, es erlaubt aber die Klärung von Eigenschaften des kollektiven Diffusionskoeffizienten.

Das anschließende Kapitel 5 über stationäre kollektive Zustände auf der linearen und uniformen Kette mit nur einer Störstelle ist als Einschub zu verstehen. Es hat sich aus Versuchen ergeben, einen analytischen Vielteilchenansatz zur Beschreibung der kollektiven Diffusion in einer Dimension zu finden, was ich schließlich nicht weiter verfolgt habe. Dieses Kapitel dient dazu, die Komplexität des Problems einer analytischen Beschreibung der kollektiven Diffusion aufzuzeigen.

Im Kapitel 6 werde ich zwei analytische Ansätze beschreiben, die zu einer exakten Beschreibung der Einteilchendiffusion in einer Dimension führen. Ein Ansatz geht auf Überlegungen von Dieterich [38] zurück, während der zweite auf eigene Arbeiten beruht.

Schließlich beginne ich mit dem nächsten Kapitel 7, den Weg zur allgemeinen Effektive-Medium-Theorie für die Gittergasdiffusion darzustellen, indem zuerst eine allgemeine Effektive-Medium-Theorie für die Einteilchendiffusion eingeführt und auf zwei Modelle angewandt wird. Im Kapitel 8 wird diese Theorie dann auf Gittergase mit einer Harte-Kern-Wechselwirkung verallgemeinert. Das Kapitel 9 umfaßt Anwendungen.

Ich schließe diese Arbeit mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

Historisch stand am Anfang meiner Rechnungen eine Beschreibung der kollektiven Diffusion für ein spezielles Modell mit reiner Unordnung in den Platzenergien (Random-Trap-Modell). Für dieses spezielle Modell ist bereits der Grenzfall der Einteilchendiffusion exakt bekannt gewesen. Der Übergang zu einer generellen Unordnung führte dann zu ei-

nem exakten Ergebnis für die Einteilchendiffusion in einer Dimension, das äquivalent zu anderen Arbeiten [38, 91] ist. Eine Verallgemeinerung ergab daraufhin Resultate im Rahmen der Effektive-Medium-Theorie für die Einteilchendiffusion in höheren Dimensionen und schließlich ein ganz allgemeines Ergebnis für die kollektive Diffusion in allen Dimensionen.

Kapitel 2

Grundlagen der Teilchendiffusion auf Gittern

2.1 Modellbeschreibung

Grundlage dieser Arbeit über Diffusion ist das Modell der Teilchendiffusion auf Gittern, d. h. die Teilchen, deren Diffusionsverhalten analysiert werden soll, befinden sich auf einem räumlich fest vorgegebenen Gitter. Die räumliche Struktur, auf der sich die Teilchen bewegen können, bleibt damit zeitlich unverändert. Von Gittergasdiffusion spreche ich, wenn die Doppelbesetzung von Gitterplätzen ausgeschlossen ist, wenn also von einem echten Vielteilchensystem die Rede sein kann. Die diffundierenden Gase können eine beliebige Konzentration haben. Von einem Gas kann in diesem Zusammenhang gesprochen werden, weil die Teilchen eine langreichweitige und zufallsbestimmte Bewegung ausführen und räumlich nicht lokalisiert sind. Die Gittergasteilchen können durch Sprünge von Gitterpunkt zu Gitterpunkt eine Diffusionsbewegung ausführen.

Sicher ist dieses Modell eine mehr oder weniger starke Vereinfachung der Gegebenheiten in realen Systemen; es wird aber durchaus der Anspruch erhoben, daß es in der Lage ist, experimentelle Befunde näherungsweise zu beschreiben, d. h., daß es mindestens qualitative Ergebnisse korrekt reproduzieren kann.

Wesentlich werden in dieser Arbeit die quantitative und qualitative Beschreibung der Einflüsse von *Unordnung* auf das Diffusionsverhalten von Gittergasen sein. Realisiert wird das Gittergasmodell mit Unordnung z. B. bei der Diffusion von Wasserstoff auf Zwischengittern in ungeordneten Metallen, der Diffusion in nicht-stöchiometrischen Oxiden oder der Interdiffusion in ungeordneten Legierungen (siehe Referenzen in [69]).

In der Abbildung 2.1 wird das Gittergasdiffusionsmodell für den Fall eines einfach quadratischen Gitters dargestellt. Die Dynamik des Gittergases wird durch zeitlich konstante Übergangsraten auf unbesetzte nächste Nachbarplätze bestimmt. Die Doppelbesetzung von Gitterplätzen soll außer bei der Behandlung einzelner unabhängiger Teilchen ausgeschlossen werden, d. h. bei den Gittergasteilchen handelt es sich um Fermi-Teilchen. Andere als diese „triviale“ Wechselwirkung werden nicht in Betracht gezogen. In experimentellen Systemen ist dies in der Regel eine starke Vereinfachung. Auch lassen sich

in vielen Fällen Sprung-Wahrscheinlichkeiten zu übernächsten Nachbarplätzen oder über noch größere Distanzen diskutieren. Ich will in dieser Arbeit wirklich nur das „einfachste“ Gittergasmodell behandeln, um die Phänomene, die sich bei diesem Vielteilchensystem mit Unordnung ergeben, klarer herausarbeiten zu können und zumindest genähert auch analytisch beschreiben zu können.

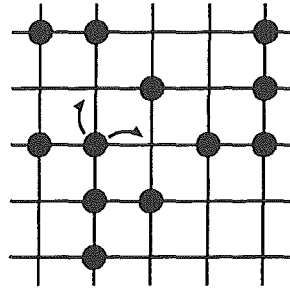


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Gittergasmodells für die Diffusion. Die ausgefüllten Kreise repräsentieren Teilchen. Für ein Teilchen sind die möglichen Sprünge zu benachbarten Plätzen durch Pfeile gekennzeichnet.

Für die Übergangsraten der Teilchen auf nächste Nachbarplätze nehme ich ein Arrheniusgesetz an. Dies besagt, daß einem Sprung von einem Gitterplatz i zum Platz f ¹ eine positive Energiebarriere $\Delta E_{i,f}$ entgegensteht², die durch eine thermische Anregung überwunden werden muß. Die thermische Anregung wird dabei durch Phononen vermittelt. Daher wird für die Übergangsrate $\Gamma_{i,f}$ von i nach f ein Exponentialgesetz angenommen

$$\Gamma_{i,f} = \Gamma_0 \exp(-\beta \Delta E_{i,f}), \quad (2.1)$$

wobei β die inverse Temperatur $1/k_B T$ ist und Γ_0 die Bedeutung einer Versuchsfrequenz hat, also ein generelles von der Temperatur unabhängiges Maß für die Ankopplung der Gittergasteilchen an die Phononen ist. Bei der Annahme eines Arrheniusgesetzes wird davon ausgegangen, daß die eigentlichen Sprünge instantan geschehen, d. h. die einzige relevante Zeit ist die Wartezeit bis ein Sprung stattfindet. Die Betrachtung dieser Wartezeiten kann als analytischer Zugang dienen, was später noch gezeigt werden wird (Kapitel 3.1).

Von einem Arrhenius-Verhalten der Diffusion wird gesprochen, wenn sich auch der Diffusionskoeffizient entsprechend dem Arrheniusgesetz verhält, d. h. in einer logarithmischen Auftragung gegen die inverse Temperatur ein lineares Verhalten zeigt.

Quantenmechanische Effekte wie das Tunneln von Teilchen durch die Energiebarrieren, das bei sehr niedrigen Temperaturen eine Rolle spielen könnte und zu komplizierteren Übergangsgesetzen führen würde, werden bei einem einfachen Arrheniusgesetz vernachlässigt. Weiterhin werde ich davon ausgehen, daß die Übergangsraten zeitlich unveränderlich

¹Hier steht i für „initial“ und f für „final“.

²Dies ist genauer eine freie Energie, wenn das Volumen konstant gehalten wird bzw. eine freie Enthalpie, wenn der Druck konstant ist.

sind. Insbesondere bedeutet dies, daß bei der Behandlung der Gittergasdiffusion keine Abhängigkeiten der Raten von den Besetzungen der Gitterplätze existieren. Dies ist sicherlich eine Näherung, denn i. a. sollte es durchaus eine Rückkopplung der Besetzung von Zwischengitterplätzen auf das zugrundeliegende Gitter geben. Die Approximation fester Raten hat sich aber bewährt [42].

Die Übergangsraten der Form (2.1) werden in meiner Arbeit in der Regel als ungeordnet verteilt angenommen. Dies gelingt durch eine zufällige Verteilung der Energiebarrieren $\Delta E_{i,j}$ zwischen den Gitterplätzen. Die Energieunordnung wird im Folgenden immer als eingefroren, d. h. als zeitlich konstant, und fest vorgegeben vorausgesetzt. Bei der Deutung von Experimenten besteht dagegen gerade in der Entschlüsselung der Übergangsratenverteilung bzw. der Hüpfmechanismen die eigentliche Schwierigkeit. Sind umgekehrt allerdings die Wirkungen bestimmter Energieverteilungen auf das Diffusionsverhalten des Gittergases bekannt, so sollte dies durchaus bei der Experimenterklärung hilfreich sein.

2.2 Grundlagen der analytischen Beschreibung

Die analytische Beschreibung der Gittergasdiffusion ist beim Vorhandensein von Unordnung sehr schwierig und exakt nur in wenigen Grenzfällen möglich. Wo im einzelnen exakte Lösungen gelingen, wird schon an den Grundgleichungen des Problems deutlich.

2.2.1 Einteilchendiffusion

Als erstes soll eine Gleichung für die Dynamik des Gittergases abgeleitet werden (siehe hierfür z. B. [47]). Dabei will ich mich in diesem Kapitel auf die Betrachtung unabhängiger Teilchen beschränken. Hierdurch lassen sich einige grundlegende Überlegungen klarer darstellen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein gegebenes Teilchen auf einem Gitterplatz $\vec{l}$ zur Zeit $t_n + \tau$ befindet, ist durch die Funktion $P(\vec{l}, t_n + \tau)$ bestimmt. Für diese Größe muß bei einem angenommenen Markov-Prozeß gelten

$$P(\vec{l}, t_n + \tau) = \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} \tilde{\Gamma}_{\vec{l}, \vec{l}'} P(\vec{l}', t_n), \quad (2.2)$$

denn zur Zeit t_n muß sich das Teilchen auf einem benachbarten Gitterplatz $\vec{l}'$ befunden haben. Die Summe in (2.3) geht über alle Nachbarplätze, was durch die spitzen Klammern $\langle . \rangle$ angedeutet werden soll. Von Interesse für die Dynamik des Teilchens ist nun die Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort $\vec{l}$ im Zeitintervall τ . Sie kann sich lediglich durch Sprünge auf benachbarte Plätze verringern:

$$\frac{P(\vec{l}, t_n + \tau) - P(\vec{l}, t_n)}{\tau} = \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} [\Gamma_{\vec{l}', \vec{l}} P(\vec{l}', t_n) - \Gamma_{\vec{l}, \vec{l}'} P(\vec{l}, t_n)]. \quad (2.3)$$

Die Übergangsraten Γ sind hier Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit τ . Wenn man das Zeitintervall τ sehr klein macht, dann geht der Differenzenquotient in (2.3) in eine Ableitung über und es ergibt sich die sogenannte Mastergleichung

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

Eigentlich ist die verwendete Formulierung der Besetzungswahrscheinlichkeiten $P(\vec{l}, t)$ schon eine vereinfachte Darstellung, denn im Grunde handelt es sich um bedingte Wahrscheinlichkeiten, nämlich die Besetzung am Ort $\vec{l}$ zur Zeit t unter der Bedingung, daß sich das Teilchen zur Zeit t_0 am Ort $\vec{l}_0$ aufgehalten hat, d. h. es müßte konsequenterweise eine Anfangsbedingung mit angegeben werden [57]. Aus Gründen der Einfachheit und Übersichtlichkeit werde ich in der Regel darauf verzichten, ohne daß dies die Richtigkeit meiner Rechnungen beeinträchtigen wird.

Zu beachten ist, daß die Mastergleichung nur dann gültig ist, wenn nicht zwei oder mehrere grundsätzlich verschiedene Transportmechanismen der Diffusionsbewegung zugrunde liegen [54]. Dies ist z. B. der Fall beim Transport durch poröse Medien, wenn zwei voneinander sehr verschiedene Verteilungen von Porengrößen vorliegen oder beim Transport durch poröses Gestein, wenn der Hauptteil des Transports entlang von Brüchen geht. Letzteres Modell ist bei den Ölgesellschaften sehr populär bei der Beschreibung des Transports durch Gesteinsreservoirs [31].

Bei der stationären Lösung der Mastergleichung erhält man eine Detaillierte-Gleichgewichts-Bedingung zwischen beliebigen benachbarten Gitterplätzen $\vec{l}$ und $\vec{l}'$

$$\Gamma_{\vec{l}', \vec{l}} P(\vec{l}', t) = \Gamma_{\vec{l}, \vec{l}'} P(\vec{l}, t). \quad (2.5)$$

Aus Gründen der Einfachheit beschränke ich mich jetzt auf den Fall der eindimensionalen Mastergleichung und nehme eine uniforme Übergangsrate Γ auf dem Gitter an. Dann führt die Taylor-Entwicklung von (2.4) bis zum ersten nicht verschwindenden Glied zu

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(l, t) &= \Gamma [P(l, t) + P(l, t) - 2P(l, t)] \\ &+ \left(\frac{d}{dl}P(l, t) - \frac{d}{dl}P(l, t) \right) a \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dl^2}P(l, t) + \frac{d^2}{dl^2}P(l, t) \right) a^2 \\ &+ \dots, \end{aligned}$$

wobei a die in dieser Arbeit auf eins normierte Gitterkonstante ist. Der Übergang zur Kontinuumsbeschreibung, d. h. $l \rightarrow x$, gelingt durch $a \rightarrow 0$:

$$\frac{d}{dt}P(x, t) = \Gamma a^2 \frac{d^2}{dx^2}P(x, t). \quad (2.6)$$

Dies ist die Diffusionsgleichung in einer Dimension mit dem Einteilchen-Diffusionskoeffizienten D_{sp} der Form³

$$D_{sp} = \Gamma a^2. \quad (2.7)$$

Die Lösung der Diffusionsgleichung ist bei der Anfangsbedingung $P(x, 0) = f(x)$ für alle Zeiten $t > 0$

$$P(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' G(x, t|x', 0) f(x') \quad (2.8)$$

mit

$$G(x, t|x', t') = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{sp}[t - t']}} \exp\left(-\frac{(x - x')^2}{4D_{sp}[t - t']}\right). \quad (2.9)$$

Die Größe $G(x, t|x', t')$ ist die Lösung für die Anfangsbedingungen $f(x) = \delta(x - x')$ bei $t = t'$.

Im Anhang A wird der von Ort und Zeit unabhängige Einteilchen-Diffusionskoeffizient unabhängig von der Dimension des Gitters über die Fourier-Transformation der Mastergleichung (2.4) hergeleitet.

In (2.3) bzw. (2.4) sowie der Gleichung (2.6) ist Γ die Übergangsrate zwischen zwei Plätzen. Da z Nachbarplätze, wobei z die Koordinationszahl ist, vorhanden sein können, ist es zweckmäßig die folgende Normierung

$$z\Gamma = 1 \quad (2.10)$$

zugrunde zu legen. Hierdurch kann bei der Angabe der Diffusionskoeffizienten von trivialen Faktoren durch Geometrieeffekte abgesehen werden.

Die Diffusionsgleichung (2.6) folgt auch aus dem ersten Fick'schen Gesetz, das den Teilchenstrom J eines Gittergases der Konzentration c verursacht durch einen Konzentrationsgradienten beschreibt:

$$J = -D_{sp} \frac{dP}{dx}. \quad (2.11)$$

Wird auf diese Beziehung nämlich die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (2.12)$$

angewendet, so ergibt sich sofort wieder die Diffusionsgleichung.

³Eine mit dem übrigen deutschsprachigen Text konsistente Schreibweise wäre natürlich D_{eT} statt D_{sp} , wobei „sp“ für „single particle“ steht. Ich möchte aber bei der Variablenbezeichnung durchgehend englische Kürzel verwenden, um mit sonstiger Literatur vergleichbare Bezeichnungen zu benutzen.

2.2.2 Vielteilchendiffusion

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Einteilchendiffusion ist nicht Hauptgegenstand dieser Arbeit, sondern vielmehr ein Grenzfall der Vielteilchendiffusion, der mein eigentliches Interesse gilt. Später werde ich allerdings den Vielteilchenfall doch stets auf exakte oder approximative Weise auf den Fall einzelner, unabhängiger Teilchen zurückführen. Wie dies grundsätzlich möglich ist, soll schon hier beschrieben werden.

Die einzige Wechselwirkung, die die einzelnen Teilchen voneinander abhängig macht, soll, wie schon oben erwähnt, der Ausschluß der Doppelbesetzung von Gitterplätzen sein. Es handelt sich bei den Gittergasteilchen also um spinlose Fermi-Teilchen, die im thermodynamischen Gleichgewicht der Fermi-Dirac-Statistik gehorchen. Damit ist die mittlere Besetzung c_i für einen Gitterplatz der Energie E_i gegeben durch

$$c_i(E_i) = \frac{1}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))}, \quad (2.13)$$

wobei μ das chemische Potential ist. Diese c_i werde ich im weiteren auch kurz als (thermische) *Besetzungsfaktoren* bezeichnen.

Befindet sich auf einem Gitter eine bestimmte Dichte an Teilchen, so sind die Besetzungen verschiedener Plätze keine unabhängigen statistischen Variablen mehr und man muß Verbundwahrscheinlichkeiten einführen. Die Verbundwahrscheinlichkeit, daß Platz $\vec{l}$ und $\vec{l}'$ zur selben Zeit t besetzt sind sei durch $P(\vec{l}, \vec{l}', t)$ gegeben. Die Verbundwahrscheinlichkeit, daß Platz $\vec{l}$ besetzt ist und $\vec{l}'$ unbesetzt, soll durch $P(\vec{l}, \vec{l}', t)$ beschrieben werden. Im Folgenden werde ich bei diesen beiden Größen von Zweipunktkorrelationsfunktionen oder auch kurz Zweipunktfunktionen sprechen. Zwischen den beiden Korrelationsfunktionen besteht die Beziehung

$$P(\vec{l}, t) = P(\vec{l}, \vec{l}', t) + P(\vec{l}, \vec{l}', t). \quad (2.14)$$

Eigentlich ist es ein wenig unsauber auch im Fall der Vielteilchendiffusion Größen der Form $P(\cdot)$ zu verwenden, denn nun haben sie die Bedeutung einer Besetzung, die entweder 0 oder 1 ist. Im Einteilchenfall beschreibt die gleiche Größe einen stochastischen Prozeß des betrachteten Teilchens, ist also an ein bestimmtes Teilchen gebunden.

Die Relation (2.14) besagt gerade nur, daß wenn der Platz $\vec{l}$ besetzt ist, Platz $\vec{l}'$ entweder auch besetzt oder unbesetzt ist. Die Schwierigkeit in der Behandlung der Vielteilchendiffusion besteht darin, daß die Zweipunktkorrelationsfunktion i. a. nicht faktorisiert. Ein trivialer Fall, bei dem eine Faktorisierung gültig ist, ist das thermodynamische Gleichgewicht. Jedoch schon der allgemeine stationäre Fall läßt keine Faktorisierung zu.

Die obige Einteilchen-Mastergleichung (2.4) lautet im Vielteilchenfall

$$\frac{d}{dt}P(\vec{l}, t) = \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} \left[\Gamma_{\vec{l}, \vec{l}'} P(\vec{l}', \vec{l}, t) - \Gamma_{\vec{l}, \vec{l}'} P(\vec{l}, \vec{l}', t) \right] \quad (2.15)$$

$$= \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} \left[\Gamma_{\vec{l}, \vec{l}'} (P(\vec{l}', t) - P(\vec{l}', \vec{l}, t)) - \Gamma_{\vec{l}, \vec{l}'} (P(\vec{l}, t) - P(\vec{l}, \vec{l}', t)) \right]. \quad (2.16)$$

Die stationäre Lösung dieser Gleichung liefert wieder eine Detaillierte-Gleichgewicht-Relation und zwar diesmal für den Vielteilchenfall:

$$\Gamma_{\vec{l},\vec{l}'}P(\vec{l}',\vec{l},t) = \Gamma_{\vec{l}',\vec{l}}P(\vec{l},\vec{l}',t). \quad (2.17)$$

Diese Relation gilt nicht nur im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern allgemeiner für beliebige stationäre Lösungen.

Im Spezialfall symmetrischer Übergangsraten $\Gamma_{\vec{l},\vec{l}'} = \Gamma_{\vec{l}',\vec{l}}$ läßt sich (2.16) in die Form einer Mastergleichung (2.4) für einzelne Teilchen bringen. Diese Transformation des Vielteilchenproblems in ein Einteilchenproblem hat Kutner [89] gefunden. Wenn die Vielteilchendynamik in eine Einteilchendynamik übergeht, bedeutet dies insbesondere, daß die Diffusion des Gittergases unabhängig von der Dichte der Teilchen ist! Den physikalischen Grund hierfür möchte ich im nächsten Kapitel erläutern.

2.3 Unordnungsmodelle

Wie schon erwähnt, ist die analytische Lösung der allgemeinen Mastergleichung (2.15) oder auch nur ihrer Einteilchenvariante (2.4) bei „Unordnung“ gleich welcher Art sehr schwierig. Inwieweit überhaupt approximative oder exakte analytische Ansätze gefunden werden können, hängt entscheidend von den speziellen Gegebenheiten des Unordnungsmodells ab. Im Folgenden soll auf die verschiedenen denkbaren Modelle zur Unordnung eingegangen werden und ihre Lösbarkeit besprochen werden.

Im wesentlichen lassen sich zwei verschiedene Klassen von Unordnung unterscheiden:

- Die Pfade der diffundierenden Teilchen bilden keine geordnete Gitterstruktur, sondern sind topologisch ungeordnet.
- Es liegt dem Diffusionsproblem eine topologisch geordnete Gitterstruktur zugrunde, aber die Übergangsraten zwischen verschiedenen Gitterplätzen sind ungeordnet verteilt.

Die topologische Unordnung stellt sicher eine besondere Herausforderung dar. Sie soll aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Experimentell ist sie z. B. in amorphen Substanzen realisiert und hat deshalb für die Beschreibung vieler Experimente durchaus Bedeutung. Praktisch wird aber stets versucht, die topologische Unordnung auf eine energetische zu transformieren [78].

Hier sollen allein die ungeordneten Übergangsraten von Interesse sein und zwar, wie schon oben erwähnt, nur Übergangsraten auf jeweils nächste Nachbarplätze. Übergänge auf weiter entfernte Nachbarplätze oder gar eine ungeordnete Verteilung von Sprungdistanzen werden nicht zugelassen. Dann sind für diese Arbeit im wesentlichen vier Unordnungsmodelle von Belang, die in der Abb. 2.2 dargestellt sind.

Beim Random-Barrier-Modell (Abb. 2.2a) sind die Übergangsraten symmetrisch, d. h. $\Gamma_{\vec{l},\vec{l}'} = \Gamma_{\vec{l}',\vec{l}}$. Dadurch läßt sich, wie im vorherigen Kapitel 2.2.2 beschrieben, das Vielteilchen- auf ein Einteilchenproblem zurückführen. In diesem Modell sind die einzelnen

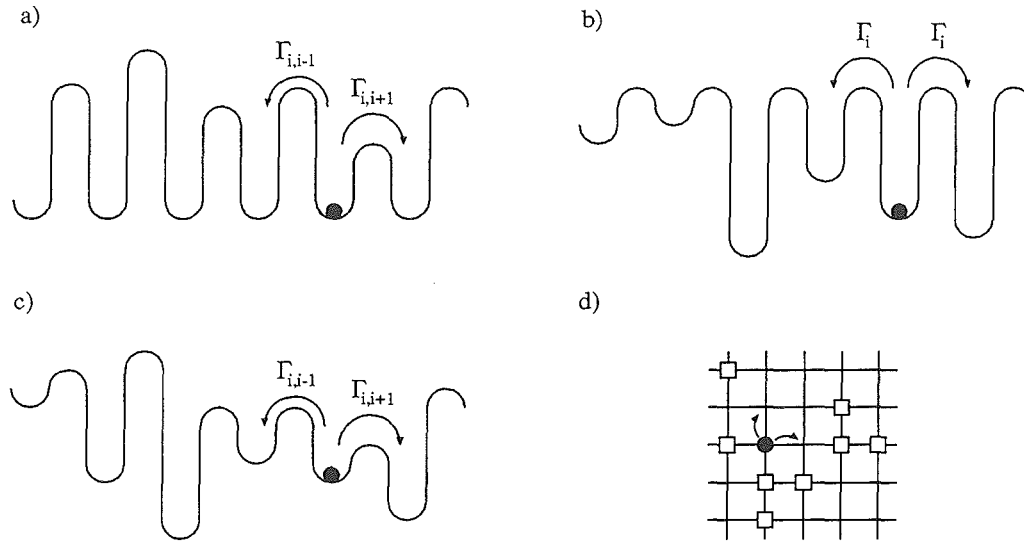


Abbildung 2.2: Verschiedene Modelle für ungeordnete Übergangsraten: a) Random-Barrier-Modell mit symmetrischen Übergangsraten, b) Random-Trap-Modell, bei dem die Übergangsraten richtungsunabhängig sind, c) Modell mit völlig symmetrielosen Übergangsraten und d) Perkulationsmodell, bei dem nur ein Teil der Gitterplätze zugänglich ist; die durch weiße Kästchen gekennzeichneten Plätze sind für Teilchen blockiert.

Gitterplätze nicht energetisch abgesenkt, lediglich die Sattelpunkte der Energieverteilung haben unterschiedliche Niveaus. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das Gittergas auf dem Gitter also gleichverteilt. Unterschiedliche Gitterplätze haben im Gleichgewicht keine differierenden Besetzungswahrscheinlichkeiten. Dies ist der physikalische Grund dafür, daß in diesem Modell bei der kollektiven Diffusion keine Vielteilcheneffekte auftreten.

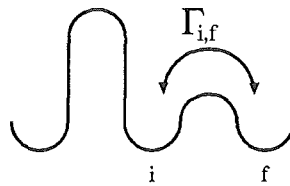


Abbildung 2.3: Rücksprungkorrelationen im Random-Barrier-Modell.

Was dieses Modell in endlichen Dimensionen schwierig macht sind die Rücksprungkorrelationen, die schon bei einzelnen Teilchen auf dem Gitter auftreten (Abb. 2.3). Die Teilchen werden nämlich stets bevorzugt in Richtung kleiner Barrieren springen. Hat ein Gittergasteilchen einen Sprung von Gitterplatz f zum Platz i ausgeführt, so müßte das Teilchen für einen weiteren Sprung in die gleiche Richtung eine wesentlich höhere Barriere überwinden. Deshalb ist ein Rücksprung zum Platz f über die niedrigere Barriere sehr viel wahrscheinlicher. Erhöhte Barrieren haben eine rücktreibende Wirkung auf die Gittergasteilchen!

Die Rücksprungkorrelationen treten allgemein bei einer Barrierenunordnung auf und nicht nur beim reinen Random-Barrier-Modell.

Ein praktisch gegenteiliges Modell ist das Random-Trap-Modell⁴ (Abb. 2.2b), das durch richtungsunabhängige Übergangsraten $\Gamma_{\vec{l}}$ ausgezeichnet ist. Die Sattelpunkte der Energieverteilung auf dem Gitter sind hier von konstanter Höhe und die Gitterplatzenergien unterschiedlich. Dies hat zur Folge, daß im Gleichgewicht die energetisch verschieden stark abgesenkten Gitterplätze unterschiedliche Besetzungen aufweisen. Insbesondere sind diese Besetzungen von der Dichte oder Konzentration c des Gittergases abhängig. Das ist der physikalische Grund für die komplexen Vielteilcheneffekte beim Random-Trap-Modell. Der Grenzfall einzelner Teilchen ist bei der Random-Trap-Unordnung allerdings einfacher zu behandeln, weil die Richtungsunabhängigkeit der Übergangsraten die Diffusion unabhängig von der Dimension des Gitters macht.

Allgemein können die Raten in diesem Modell in der Form

$$\Gamma_{\vec{l}} = \exp(\beta E_{\vec{l}}) \quad (2.18)$$

geschrieben werden, wobei $E_{\vec{l}}$ die negativ gezählte Platzenergie ist. Im Einteilchenfall ist die Besetzungswahrscheinlichkeit dieses Gitterplatzes im Gleichgewichtszustand⁵

$$p_{\text{eq}}(\vec{l}) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_{\vec{l}}). \quad (2.19)$$

Die Größe Z bezeichnet die Zustandssumme, die die Form

$$Z = \sum_{\vec{l}} \exp(-\beta E_{\vec{l}}) \quad (2.20)$$

hat. Man erkennt, daß die Übergangsraten (2.18) umgekehrt proportional zu den Gleichgewichtsbesetzungen (2.19) sind. Ich setze hier allgemein voraus, daß die Gleichgewichtsbesetzungen überhaupt existieren. Bei allen in dieser Arbeit behandelten Modellen ist dies der Fall. Ein Gegenbeispiel ist das Sinai-Modell [142], bei dem die Platzenergie $E_{\vec{l}}$ einen Random-Walk beschreibt und keine feste Referenzenergie existiert.

In der Abb. 2.2c) ist die Verteilung der Übergangsraten völlig unsymmetrisch, d. h. sowohl die Sattelpunkte als auch die Senken des Potentials auf dem Gitter sind zufällig verteilt. Schränkt man diese Art der Unordnung dadurch ein wenig ein, indem man keine Senken zuläßt, die sich auf einem höheren Energieniveau befinden als irgendein Sattelpunkt der Energie, dann handelt es sich bei diesem Unordnungsmodell um eine reine (unter Umständen korrelierte) Kombination aus Random-Trap- und Random-Barrier-Modell. Ein solches Modell möchte ich im weiteren als kombiniertes Modell bezeichnen. Es ist von Limoge und Bocquet [97] zur Interpretation des Diffusionsverhaltens von einzelnen Teilchen in amorphen Materialien herangezogen worden. Obwohl diese Materialien ungeordnet sind, beobachtet man experimentell teilweise ein Arrhenius-Verhalten der Diffusion, was auf eine relevante effektive Energiebarrierehöhe hindeutet. Limoge und Bocquet haben versucht, dies im Rahmen des kombinierten Modells zu erklären (Kapitel 7.4).

⁴Als deutsche Entsprechung dieses Begriffes könnte „Zufallsverteiltes Haftstellen-Modell“ dienen.

⁵Das Kürzel „eq“ steht für „equilibrium“.

Das vierte Modell (2.2d)) beschreibt die Gittergasdiffusion auf einem Perkulationsgitter (siehe hierzu [145]). Bei diesem Typ von Gitter sind nicht alle Plätze für das Gittergas zugänglich, d. h. eine zufällig verteilte Dichte von Plätzen ist permanent blockiert und lediglich ein Anteil p ist offen. Liegt dieser Anteil p unterhalb der Perkulationsschwelle p_c , so existieren keine über das Gitter unendlich ausgedehnten Bereiche, auf denen sich die Teilchen bewegen können. Damit ist keine langreichweitige Bewegung mehr möglich und die Diffusion anormal. In diesem Fall einer blockierten Bewegung ist das Diffusionsverhalten subdiffusiv. Insbesondere sind auf einem Perkulationsgitter die Übergangsraten symmetrisch, wodurch die Vielteilchenbewegung wieder einer Eichteilchendynamik entspricht. Dies ist von Braun und Kehr [24] numerisch bestätigt worden.

Die oben aufgeführten Grundmodelle lassen sich nach Belieben kombinieren und ergänzen. Ein Modell, daß in dieser Arbeit ebenfalls näher untersucht werden soll, ist das sogenannte Miller-Abrahams-Modell [105]. Es ist von Miller und Abrahams zur Beschreibung des Ladungstransportes in gedopten Halbleitern eingeführt worden. Allerdings bezog sich ihr Modell auf Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Distanzen, so daß auch die Übergangsraten eine Längenabhängigkeit hatten. Da ich ihr Modell auf nächste Nachbarübergänge beschränke, entfällt die Längenabhängigkeit.

Im Miller-Abrahams-Modell werden lediglich Übergänge zu energetisch höheren Gitterplätzen thermisch angeregt, während Übergänge auf Plätze niedrigerer Energie mit einer uniformen Rate gelingen (siehe Abb. 2.4). Die Übergangsraten sind in diesem Fall

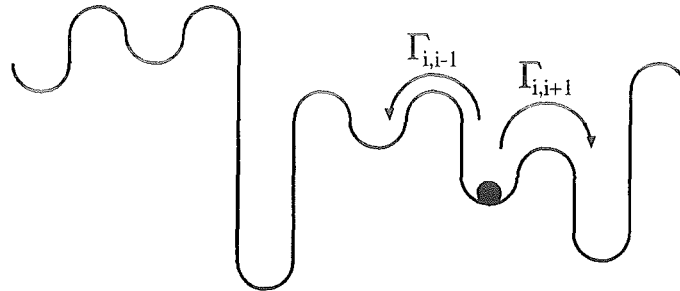


Abbildung 2.4: Potentialverlauf im Miller-Abrahams-Modell.

definiert durch

$$\Gamma_{i,f} = \begin{cases} \Gamma_0 \exp(-\beta(E_f - E_i)) & \text{für } E_i \leq E_f \\ \Gamma_0 & \text{für } E_i > E_f, \end{cases} \quad (2.21)$$

wobei E_i die Energie des Startplatzes und E_f die Energie des Zielplatzes des Überganges ist. Diese Wahl der Übergangsraten genügt eher der physikalischen Anschauung als die oben besprochenen Grundmodelle.

Bei einem weiteren Unordnungsmodell, das von van den Broeck [25] mit dem Begriff „In-Site-Randomness“ umschrieben worden ist, sind die Übergangsraten von allen Nachbarplätzen zu einem Platz hin identisch. Dies wird in Abb. 2.5 für den Fall zweier unterschiedlicher Übergangsraten illustriert. Es bildet sich die typische Doppelbarrierenstruktur

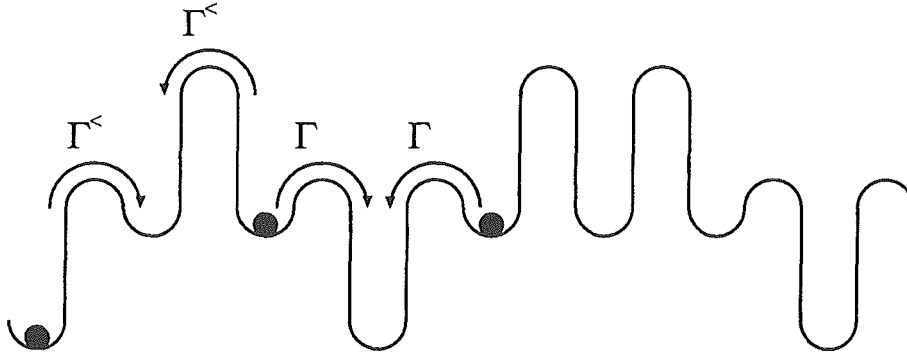


Abbildung 2.5: Darstellung des Potentialverlaufes bei In-Site-Randomness der Übergangsraten für den Fall von zwei unterschiedlichen Raten Γ und $\Gamma^<$.

aus [151]. Dieses Modell ist speziell für die Leerstellendiffusion im Random-Trap-Modell von Bedeutung (siehe Kapitel 2.5.3).

Allgemein ist es bei der Art der vorgestellten Unordnungsmodelle mit einer festen Referenzenergie E_{ref} immer möglich, zwischen einem Trap- und einen Barrierenanteil der Übergangsrate $\Gamma_{i,f}$ zu unterscheiden (siehe Abb. 2.6). Der Trapanteil $\Gamma_{i,f}^T = \exp(-\Delta E_{i,f})$ ergibt sich aus der (relativ zu Platz f) energetisch stärkeren Absenkung des Gitterplatzes i . Er bildet den asymmetrischen Anteil der Rate. Der symmetrische Anteil ist der Barrierenanteil $\Gamma_{i,f}^B = \exp(-E_{i,f})$, der in der zusätzlich zwischen Platz i und f bestehenden symmetrischen Energiebarriere begründet ist. Die allgemeine Form einer Übergangsrate kann also in die Form

$$\Gamma_{i,f} = \Gamma_{i,f}^T \Gamma_{i,f}^B \quad (2.22)$$

$$= \Gamma_0 \exp(-(\Delta E_{i,f} + E_{i,f})) \quad (2.23)$$

gebracht werden.

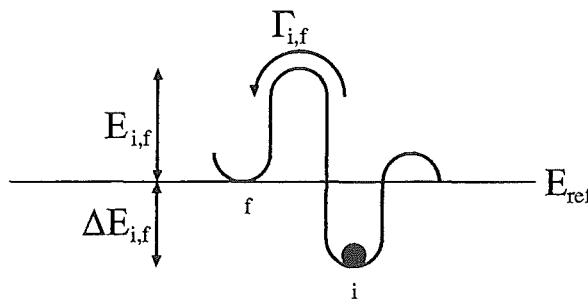


Abbildung 2.6: Allgemeine Zusammensetzung einer Übergangsrate aus einem Trapanteil $\Delta E_{i,f}$ und einem Barrierenanteil $E_{i,f}$.

2.4 Energieverteilungen

Im Laufe meiner Simulationen und analytischen Rechnungen zur Diffusion von Gittergasen auf ungeordneten Gittern habe ich eine Reihe unterschiedlicher Energieverteilungen zur Generierung der Unordnung verwendet. Hierbei bezieht sich „Unordnung“ im wesentlichen auf ungeordnete Gitterplatzenergien. Den Platzenergien werden stets negative Energiewerte zugewiesen. Verteilungen von Barrierenhöhen können entsprechend ausgewählt werden. Bei den Barrieren ist lediglich zu beachten, daß ihnen positive Energiewerte zugewiesen werden.

Grundsätzlich kann man zwischen zwei unterschiedlichen Verteilungen unterscheiden, nämlich den diskreten und den kontinuierlichen. Als Beispiel für eine diskrete Verteilung habe ich das sehr einfache sogenannte ungeordnete Zwei-Niveau-System, das aus nur zwei unterschiedlichen Energieniveaus besteht, untersucht. Von mir behandelte kontinuierliche Verteilungen sind die Gleich-, Normal- und Exponentialverteilung.

Beim ungeordneten Zwei-Niveau-System im Random-Trap-Modell gibt es Gitterplätze zweier unterschiedlicher Arten, die *normalen Gitterplätze* und die *Trap-Plätze* oder einfach *Traps*. Die normalen Gitterplätze sind Plätze mit höherer Energie, die am einfachsten auf null gesetzt wird, so daß die zugehörige Übergangsrate gleich der Versuchsfrequenz Γ_0 ist. Die Traps sind Plätze mit abgesenkter Energie $E^< < 0$ und zugehöriger Übergangsrate $\Gamma^<$. Dies wird in der Abb. 2.7 dargestellt.

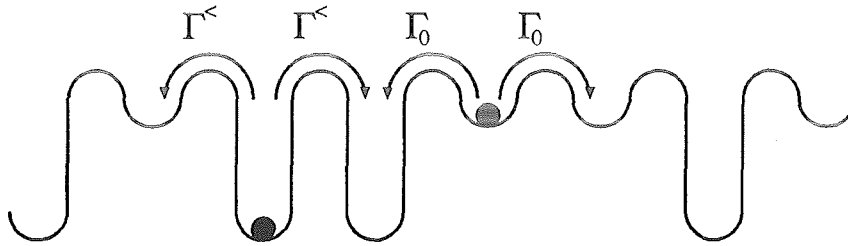


Abbildung 2.7: Potentialverlauf für das ungeordnete Zwei-Niveau-System im Random-Trap-Modell. Gitterplätze mit der Übergangsrate Γ_0 habe ich nur zur besseren Illustration ebenfalls leicht abgesenkt dargestellt.

Das ungeordnete Zwei-Niveau-System ist somit durch die folgende Verteilung charakterisiert:

$$\nu(E) = (1 - c_t)\delta(E) + c_t\delta(E - E^<). \quad (2.24)$$

Die Größe c_t ist die *Trap-Konzentration* und $\delta(\cdot)$ die δ -Funktion.

Die kontinuierlichen Verteilungen sind in Abb. 2.8 illustriert. Unter diesen Verteilungen ist die Gleichverteilung (Abb. 2.8a) die einfachste. Bei dieser Verteilung sind alle Energien auf einem endlichen Energieintervall gleichwahrscheinlich:

$$\nu(E) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma} & \text{für } -\sigma \leq E \leq 0 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.25)$$

Diese Verteilung hat den Mittelwert $\sigma/2$ und die Varianz⁶ $\sigma^2/12$.

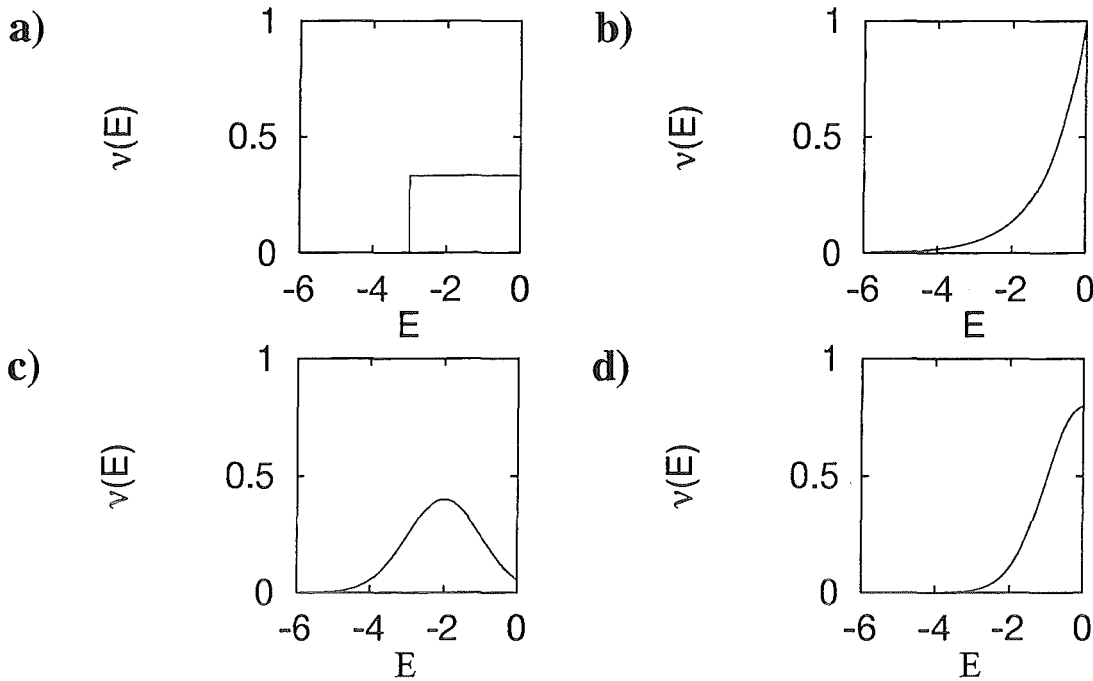


Abbildung 2.8: Kontinuierliche Energieverteilungen für die Gitterplatzenergien: a) Gleichverteilung, b) Exponentialverteilung, c) Normalverteilung und d) halbe Normalverteilung.

Eine weitere einfache Energieverteilung ist die Exponentialverteilung (Abb. 2.8b)), bei der die Gittergasdiffusion ein sehr interessantes Verhalten zeigt:

$$\nu(E) = \frac{1}{\sigma} \exp\left(-\frac{E}{\sigma}\right). \quad (2.26)$$

Bei der exponentiellen Verteilung ist der Mittelwert σ und die Varianz gleich σ^2 .

Als letztes sei die Normalverteilung (Abb. 2.8c) und d)) erwähnt:

$$\nu(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2.27)$$

Die Normalverteilung hat den Mittelwert $\bar{E}$ und die Varianz σ^2 . Sie fällt wesentlich stärker ab als die Exponentialverteilung und hat von den Resultaten der Gittergasdiffusion her Ähnlichkeit mit der Gleichverteilung. Man kann die Normalverteilung als eine an den Rändern aufgeweichte Gleichverteilung auffassen.

Allerdings tritt bei normalverteilten Gitterplatzenergien eine Schwierigkeit auf, da diese Verteilung für Energiewerte von $-\infty$ bis $+\infty$ definiert ist, die Platzenergien aber

⁶Im Folgenden werde ich auch einfach von der *Breite* einer Verteilung reden, wenn ich deren Standardabweichung bzw. Wurzel aus der Varianz meine.

immer negativ sein müssen. Man muß den in den positiven Energiebereich hineinreichenden Schwanz der Verteilung abschneiden. Dann muß die Verteilung jedoch wieder normiert werden. Dies gelingt auf verschiedene Weise. Zum einen kann man die Energiewerte, die man im positiven Bereich abgeschnitten hat, auf null setzen. Dadurch ergibt sich die leicht veränderte Normalverteilung

$$\nu(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2}\right) + (1 - q)\delta(E) \quad (2.28)$$

$$\text{mit } q = \text{erf}\left(-\frac{\bar{E}}{\sigma}\right). \quad (2.29)$$

Hierbei ist $\text{erf}(\cdot)$ die Fehlerfunktion:

$$\text{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{E^2}{2}\right) dx. \quad (2.30)$$

Damit die neue Verteilung sich nicht wesentlich von der reinen Normalverteilung unterscheidet, wird man bemüht sein, den Peak bei der Energie $E = 0$ möglichst klein zu halten, d. h. nur einen kleinen Teil $(1 - q)$ der ursprünglichen Verteilung abzuschneiden (siehe Abb. 2.8c). Dazu wird die Normalverteilung allerdings entsprechend weit in den negativen Energiebereich verschoben, was zumindest bei den Simulationen nicht unbegrenzt geschehen kann, denn kleinere Gitterplatzenergien verringern selbstverständlich auch die Gittergasdiffusionsbewegung. Bei meinen Rechnungen hat sich $q = 0.99$, also ein Abschneiden von 3% der Verteilung, als zweckmäßig erwiesen.

Eine weitere Möglichkeit der Renormierung ist die Multiplikation eines Faktors $1/q$ an die Verteilung. Hierdurch vermeidet man den Peak bei $E = 0$, wodurch die veränderte Verteilung mehr Ähnlichkeit mit der ursprünglichen Normalverteilung erhält:

$$\nu(E) = \frac{1}{q} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2.31)$$

Dann läßt sich im Extremfall auch die sogenannte *halbe Normalverteilung* (Abb. 2.8d) behandeln, bei der man nur einen Ast der Verteilung benutzt. Dabei wird davon ausgegangen, daß schon ein Ast der Normalverteilung die wesentlichen Eigenschaften der ganzen Verteilung liefert.

2.5 Diffusionskoeffizienten

Wie komplex das Diffusionsproblem ist, wird leicht bei der Betrachtung der verschiedensten Definitionen von Diffusionskoeffizienten klar. In diesem Kapitel soll nur auf die für meine Doktorarbeit wichtigsten eingegangen werden.

2.5.1 Tracer-Diffusion

Bei der Tracer-Diffusion interessiert man sich für das Diffusionsverhalten von einzelnen Gittergasteilchen. Man spricht in diesem Zusammenhang auch oft von Selbstdiffusion, wenn die Dynamik der individuellen Teilchen vor einem Hintergrund gleichartiger Teilchen betrachtet wird. Bestimmt ist die Tracer-Diffusion über die mittlere quadratische Verschiebung der Gittergasteilchen

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \vec{r}_i^2(t), \quad (2.32)$$

wobei N_p die Anzahl der Teilchen auf dem Gitter ist. Die Definition des Tracer-Diffusionskoeffizienten D_{tr} lautet damit

$$D_{tr} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle \vec{r}^2(t) \rangle, \quad (2.33)$$

wobei d die Dimension des Gitters ist. Es wird in diesem Fall das Langzeitverhalten der quadratische Verschiebung gemessen und in diesem Grenzfall ein linearer Zusammenhang mit der Zeit postuliert. Das Kurzzeitverhalten kann hiervon durchaus verschieden sein. Dies gilt insbesondere für ungeordnete Systeme [7]. Besteht dagegen für das Langzeitverhalten der allgemeinere Zusammenhang

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle \sim t^\alpha \quad (2.34)$$

und der Koeffizient $\alpha \neq 1$, so spricht man von *anormaler Diffusion*. Ein Koeffizient $\alpha < 1$ bedeutet *subdiffusives* Verhalten und ein Koeffizient $\alpha > 1$ *superdiffusives* Verhalten der quadratischen Verschiebung.

Bei der Diffusion einzelner Teilchen hat man es mit Random-Walkern zu tun, die zumindest in geordneten Gittern einen Markov-Prozeß beschreiben, d. h. einen unkorrelierten Random-Walk. Bei einem wechselwirkenden Gittergas, und sei es auch nur eine „harte Kern“-Wechselwirkung durch den Ausschluß der Doppelbesetzung von Gitterplätzen, vollziehen die einzelnen Teilchen dagegen einen korrelierten Random-Walk, der kein Markov-Prozeß mehr ist. Bei den Teilchensprüngen treten komplexe Rücksprungkorrelationen als Gedächtniseffekt des Random Walkers auf.⁷ Ist nämlich ein Teilchen von Platz i auf Platz f gesprungen, dann ist sofort nach dem Sprung der Platz f unbesetzt und es besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für einen Sprung zurück auf den Ausgangsplatz. Diese Rücksprungkorrelationen machen eine analytische Behandlung der Tracer-Diffusion sehr schwierig. Speziell gilt dies in ungeordneten Systemen. In dieser Arbeit wird das Tracer-Problem von wechselwirkenden Gittergasen keinen breiten Raum einnehmen. Der Grenzfall einzelner unabhängiger Teilchen für die Tracer-Diffusion eines Gittergases wird allerdings von größeren Interesse sein. In diesem Fall ist auch ein analytischer Zugang einfacher.

⁷Sie sind zum ersten mal von Bardeen und Herring zur Erklärung eines verringerten Tracer-Diffusionskoeffizienten von radioaktiv markierten Metallteilchen in Metallsystemen mit Leerstellen postuliert worden [11].

Im Grenzfall einer sehr kleinen Konzentration c des Gittergases $c \rightarrow 0$ ist die Tracer-Diffusion identisch mit der Einteilchendiffusion und es gilt

$$D_{tr} = D_{sp}. \quad (2.35)$$

Der Einteilchen-Diffusionskoeffizient D_{sp} ist für verschiedene Fälle exakt bekannt. Sie werden im Kapitel 2.7 beschrieben.

2.5.2 Kollektive Diffusion

Bei der *kollektiven Diffusion* oder auch *chemischen Diffusion*⁸ interessiert man sich nicht mehr für das dynamische Verhalten einzelner Teilchen, sondern vielmehr für das des gesamten Gittergasensembles als Ganzes. Definiert ist der Diffusionskoeffizient für die kollektive Diffusion wie der für einzelne Teilchen über das erste Fick'sche Gesetz (2.11).

Wie schon erwähnt (Kapitel 2.3), ist der kollektive Diffusionskoeffizient bei symmetrischen Übergangsraten äquivalent zum Einteilchen-Diffusionskoeffizienten. Dies hat zuerst Kutner [89] entdeckt. Er konnte auf diese Weise D_{coll} ⁹ auf einem idealen Gitter mit der uniformen Übergangsrate Γ_0 zu

$$D_{coll} = \Gamma_0 \quad (2.36)$$

bestimmen. Es mag auf den ersten Blick verwunderlich wirken, daß keine Konzentrationsabhängigkeit der kollektiven Diffusion vorliegt, denn schließlich blockieren sich die Gittergasteilchen zunehmend bei steigender Konzentration. Doch andererseits nehmen auch mehr Teilchen an der Diffusionsbewegung teil, die reflektierend auf andere Teilchen wirken, was den Diffusionskoeffizienten insgesamt konstant hält.

Es läßt sich an dieser Stelle auf einfache Weise eine Symmetrieeigenschaft des kollektiven Diffusionskoeffizienten D_{coll} begründen. Diese gilt für den Fall, daß $D_{coll}(c \rightarrow 0) = D_{coll}(c \rightarrow 1)$ erfüllt ist. Dies bedeutet, daß sich in dem betreffenden Modell die Diffusion einzelner Teilchen äquivalent zu der einzelner Leerstellen verhält. Deshalb muß $D_{coll}(c)$ im Teilchenbild gleich $D_{coll}(1 - c)$ im Leerstellenbild¹⁰ sein. D. h. der kollektive Diffusionskoeffizient ist als Funktion von c symmetrisch um $c = 0.5$.

Es existieren mannigfaltige Möglichkeiten, den kollektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Hier sollen lediglich zwei sich unterscheidende Zugänge zu D_{coll} besprochen werden.

Bei der ersten Methode betrachtet man wie bei der Tracer-Diffusion die mittlere quadratische Verschiebung, nun allerdings nicht mehr der einzelnen Teilchen, sondern des Schwerpunktes des Gittergases. Dadurch ist erst einmal ein Schwerpunkts-Diffusionskoeff-

⁸Ich habe auch die Bezeichnung „makroskopische Diffusion“ in der Literatur gefunden.

⁹Das Kürzel „coll“ steht für „collective diffusion“.

¹⁰Im Leerstellenbild werden die unbesetzten Gitterplätze als Teilchen aufgefaßt und deren Diffusion behandelt.

fizient D_{cm} ¹¹ definiert:

$$D_{cm} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle \vec{R}^2(t) \rangle \quad (2.37)$$

$$\text{mit } \langle \vec{R}^2(t) \rangle = \frac{1}{N_p} \left(\sum_{i=1}^{N_p} \vec{r}_i(t) \right)^2. \quad (2.38)$$

Dieser Diffusionskoeffizient ist zuerst von Richards [132] eingeführt worden. Er ist davon ausgegangen, daß die Größe D_{cm} identisch mit dem kollektiven Diffusionskoeffizienten ist. Zwirger¹² hat dagegen analytisch gezeigt [156], daß dies nur bis auf einen rein thermodynamischen Faktor korrekt ist. Es gilt nämlich¹³

$$D_{coll} = \beta c \frac{\partial \mu}{\partial c} D_{cm}, \quad (2.39)$$

wobei c die mittlere Teilchenkonzentration ist. Kutner [90] hat diesen Zusammenhang mit Monte Carlo-Simulationen bestätigt. In der Gleichung (2.39) kann die thermodynamische Gleichgewichtsgröße $d\mu/dc$ leicht bestimmt werden, wenn man annimmt, daß die Gittergastteilchen der Fermi-Statistik (2.13) gehorchen. Dann gilt nämlich

$$c = \int_{-\infty}^0 dE_i \nu(E_i) \frac{1}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))}, \quad (2.40)$$

wenn $\nu(E_i)$ die Platzenergieverteilung ist. Damit folgt sofort

$$\frac{\partial c}{\partial \mu} = \int_{-\infty}^0 dE_i \nu(E_i) \beta \exp(\beta(E_i - \mu)) \left(\frac{1}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))} \right)^2 \quad (2.41)$$

und wegen

$$1 - c_i = 1 - \frac{1}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))} \quad (2.42)$$

$$= \frac{\exp(\beta(E_i - \mu))}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))} \quad (2.43)$$

schließlich

$$\frac{\partial c}{\partial \mu} = \beta \langle c_i(1 - c_i) \rangle \quad (2.44)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial c} = \frac{1}{\beta \langle c_i(1 - c_i) \rangle}. \quad (2.45)$$

¹¹Die Bezeichnung „cm“ steht für „centre of mass“.

¹²Zwirger spricht von „bulk diffusion“ statt „centre-of-mass diffusion“.

¹³In der Dissertation von Pätzold [127] ist dieser Zusammenhang (dort Gleichung (3.4)) nicht korrekt wiedergegeben worden.

Die Klammern $\langle \cdot \rangle$ sollen stets für die Unordnungsmittelung über alle indizierten Variablen stehen.

Für mich wird also nur die folgende Form der Zwerger-Gleichung (2.39) von Bedeutung sein:

$$D_{coll} = D_{cm} \frac{c}{\langle c_i(1 - c_i) \rangle}. \quad (2.46)$$

D. h. insbesondere für ideale Gitter, das sind Gitter mit einer uniformen Übergangsrate und allen Platzenergien auf einem Energieniveau,

$$D_{coll} = D_{cm} \frac{1}{(1 - c)}. \quad (2.47)$$

Der kollektive Diffusionskoeffizient ist ebenfalls durch die Untersuchung des Verhaltens von Abweichungen vom Gleichgewicht zugänglich. Beispielsweise bestimmt er die „Geschwindigkeit“ des Zerfalls eines Dichteprofiles auf dem Gitter. Hier soll als Beispiel das Kosinusprofil behandelt werden. Zur Zeit $t = 0$ sei die Besetzung der Gitterplätze gegeben durch

$$P(\vec{l}, t = 0) = c + \delta c(t = 0) \cos(\vec{k}\vec{l}). \quad (2.48)$$

Die Größe $\delta c(t = 0)$ beschreibt dabei die Anfangsamplitude und $\vec{k}$ den Wellenvektor des Profils. Es zerfällt entsprechend der Diffusionsgleichung (2.6), die in mehreren Dimensionen die Form

$$\frac{d}{dt} P(\vec{l}, t) = D_{coll} \Delta P(\vec{l}, t) \quad (2.49)$$

hat. Wie man leicht einsieht, lautet die Lösung für das mit der Zeit zerfallende Kosinusprofil

$$P(\vec{l}, t) = c + \delta c(t) \cos(\vec{k}\vec{l}). \quad (2.50)$$

mit

$$\delta c(t) = \delta c(t = 0) \exp(-D_{coll} \vec{k}^2 t). \quad (2.51)$$

Wenn man also die zeitliche Änderung der Profilamplitude $\delta c(t)$ halblogarithmisch aufträgt, so erhält man einen linearen Zusammenhang und kann der Steigung die Größe des kollektiven Diffusionskoeffizienten entnehmen.

Zu beachten ist bei dieser Methode, daß der Wellenvektor stets klein genug gewählt wird, denn die Wellenlänge des Kosinusprofils muß stets größer sein als alle relevanten Längenskalen des Systems. Man will schließlich das dynamische Verhalten auf großen Längenskalen untersuchen. Problematisch wird dies insbesondere auf Perkulationsgittern [100, 145], wenn sich das System nahe der Perkulationsschwelle befindet. Dann werden

nämlich die relevanten Längenskalen, auf denen noch ein Zerfall des Dichteprofiles möglich ist, zunehmend größer und bei der Perkolationschwelle schließlich unendlich. Der Wellenvektor des Profils müßte also entsprechend beliebig klein werden.

Kollektiver und Tracer-Diffusionskoeffizient stehen miteinander in Beziehung. Vernachlässigt man nämlich alle Korrelationseffekte verursacht durch die im vorigen Kapitel beschriebenen Rücksprungkorrelationen, dann ist der Diffusionskoeffizient der individuellen Teilchenbewegung D_{tr} gleich dem der kollektiven Bewegung D_{coll} multipliziert mit einem Blockierungsfaktor $(1 - c)$, der die Blockierung eines Anteils c der Gitterplätze durch andere Teilchen berücksichtigt. Dies führt zu

$$D_{tr} = (1 - c)D_{coll}. \quad (2.52)$$

Insbesondere werden im Einteilchengrenzfall beide Diffusionskoeffizienten identisch, was aber ohnehin klar ist.

Mit zunehmender Konzentration des Gittergases werden Korrelationseffekte wichtiger. Es treten die schon erwähnten Rücksprungkorrelationen auf (siehe Kapitel 2.5.1). Deshalb muß die Gleichung (2.52) durch einen konzentrationsabhängigen Korrelationsfaktor $f(c)$ ergänzt werden, der zum ersten mal von Bardeen und Herring [11] im Grenzfall $c \rightarrow 1$ eingeführt worden ist:

$$D_{tr} = (1 - c)f(c)D_{coll}. \quad (2.53)$$

Die Bestimmung des Korrelationsfaktors ist für beliebige Konzentrationen sehr schwierig. Exakt lösbar sind lediglich die Grenzfälle hoher und kleiner Teilchenkonzentration auf einem idealen Gitter. Der Grenzwert für $c \rightarrow 0$ ist trivialerweise $f = 1$. Für $c \rightarrow 1$, d. h. im Grenzfall eines fast vollen Gitters, auf dem sich nur noch einzelne Leerstellen unabhängig voneinander bewegen können¹⁴, ist ebenfalls eine exakte Angabe der Größe der Korrelationen möglich. Dazu betrachtet man einen Random-Walker, der Austauschsprünge mit den Tracer-Teilchen vollzieht [32, 30, 101]. Allgemein ist der Korrelationsfaktor in diesem Fall bestimmt durch [32]

$$f = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle}. \quad (2.54)$$

Hierbei bezeichnet $\langle \cos \theta \rangle$ den mittleren Winkel zwischen aufeinander folgenden Sprüngen, der aufgrund der erhöhten Rücksprungwahrscheinlichkeit größer als 90° ist, wodurch f stets kleiner als eins wird.

Der Korrelationsfaktor hängt stark von der genauen Gitterstruktur ab und ist für die verschiedensten Gittertypen berechnet worden [13, 85, 107]. Bei Montet [107] findet man einen allgemeinen und einfach zu bestimmenden Näherungswert für Gitterstrukturen

¹⁴Im Fall von $c \rightarrow 1$ will ich in Zukunft von Leerstellendiffusion sprechen und den zugehörigen Diffusionskoeffizienten mit D_{sv} für „single vacancy“ bezeichnen.

mit der Koordinationszahl z und der am meisten geöffneten Struktur in der jeweiligen Raumdimension¹⁵.

$$f = 1 - \frac{2}{z}. \quad (2.55)$$

Insbesondere geht der Korrelationsfaktor für ein Gitter mit unendlicher Koordinationszahl gegen eins, d. h. die Korrelationseffekte verschwinden in diesem Fall. Der physikalische Grund hierfür ist, daß die einzelnen Gitterplätze bei unendlich vielen Nachbarplätzen eine mittlere Umgebung „sehen“. Der mittlere Winkel zwischen aufeinander folgenden Sprüngen ist 90° , denn nur bei Parallelität zwischen den Sprüngen ergibt sich eine Abweichung vom rechten Winkel. Die Übergangswahrscheinlichkeit zu einem bestimmten Nachbarplatz verringert sich mit $1/z$, so daß sich entsprechend auch die Korrelationseffekte vermindern. Schon zwischen quadratischen und einfach kubischen Gittern lassen sich deutliche Unterschiede erkennen.

In der Tabelle 2.1 sind einige Korrelationsfaktoren, die für mich von Wichtigkeit sein werden, aufgeführt.

Gitterstruktur	$-\cos \theta$	f	$1 - 2/z$
planar honigwabenartig	1/2	1/3	1/3
quadratisch	0.36338023	0.46694219	1/2
einfach kubisch	0.209842	0.653109	2/3
hyperkubisch ($d \rightarrow \infty$)	0	1	1

Tabelle 2.1: Korrelationsfaktoren für hyperkubische Gitter.

Für allgemeine Konzentrationen des Gittergases kann keine exakte Aussage über den Verlauf des Korrelationsfaktors $f(c)$ gemacht werden. Nach meinen Kenntnissen sind die ersten Simulationen zum konzentrationsabhängigen Korrelationsfaktor von Bruin und Murch [29] für einfach kubische Gitter durchgeführt worden. Ihr Interesse hat sich auf die Defektdiffusion bei komplizierten Defektstrukturen bezogen. Bei kooperativen Sprungmechanismen haben sie auch negative Korrelationen beobachtet, d. h. einen Korrelationsfaktor größer als eins. Weitere Simulationen zu $f(c)$ existieren von Murch und Thorn für Zwischengitterdiffusion in einfach kubischen Metallgittern [114], von Murch in fcc-Gittern (Kohlenstoff-Diffusion in Urancarbid [109]) sowie ebenfalls für fcc-Gitter von Kehr, Kutner und Binder, die Wartezeitverteilungen zur Berechnung von $f(c)$ benutzt haben [70]. Murch und Thorn [113] haben Simulationen auf dem zweidimensionalen Honigwabengitter durchgeführt und ein beinahe lineares Verhalten des Korrelationsfaktors mit der Konzentration gefunden. Kutner hat Simulationsdaten zum quadratischen Gitter erzeugt, die in [68] veröffentlicht worden sind. Wieder findet man ein lineares Verhalten.

Die erste erfolgreiche Näherung für $f(c)$ für den gesamten Konzentrationsbereich ist von Sankey und Fedders [137] berechnet worden. Dazu haben sie eine komplexe Formulierung der Tracer-Diffusion in Gittergasen über Diagramme eingeführt. Allerdings ist ihre

¹⁵Hierunter fallen z. B. die hyperkubischen Gitter.

Theorie nicht völlig selbstkonsistent, was sich in einer leichten Abweichung des Grenzwertes $f(c \rightarrow 1)$ vom exakten Wert widerspiegelt. Eine selbstkonsistente Behandlung ist Nakazato und Kitahara [121] im Rahmen der Random-Walk-Theorie gelungen. Sie haben eine allgemeine Lösung für den Fall gefunden, daß dem Tracer eine andere Übergangsrate zugrunde gelegt wird, als den Hintergrund-Teilchen. Auf die hier behandelten Verhältnisse gleicher Raten für alle Teilchen reduziert lautet ihr Resultat, das eine sehr gute Näherung darstellt,

$$f(c) = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 + \frac{2-3c}{2-c} \langle \cos \theta \rangle}. \quad (2.56)$$

Die Größe $\langle \cos \theta \rangle$ hat wieder die gleiche Bedeutung wie im Ausdruck (2.54) für $f(c \rightarrow 1)$. Wie es bei einer „guten“ Näherung sein sollte, ist (2.56) im Grenzfall $c \rightarrow 1$ äquivalent mit dem exakten Resultat (2.54).

2.5.3 Leerstellendiffusion

Als letztes soll die Leerstellendiffusion bzw. der Leerstellen-Diffusionskoeffizient D_{sv} ¹⁶ beschrieben werden. Im Grunde genommen ist die Diffusion von Leerstellen nichts neues, sondern vielmehr äquivalent zur Diffusion einzelner Teilchen. Sie bezieht sich auf den Grenzfall der kollektiven Diffusion bei sehr großen Gittergasdichten $c \rightarrow 1$. In diesem Fall ist es nötig vom *Teilchenbild* zum *Leerstellenbild* der Diffusionsbewegung überzugehen, da die Diffusion durch die Dynamik der Leerstellen geprägt ist. Ich gehe auf diesen Spezialfall nur deshalb gesondert ein, weil er für das Verständnis des Diffusionsverhaltens von Gittergasen bei großen Gittergaskonzentrationen wichtig ist.

Springt eine Leerstelle von Gitterplatz i auf Platz f , so bedeutet dies, daß ein Teilchen in die umgekehrte Richtung springen muß. Die Übergangsraten für die Leerstellendiffusion $\Gamma_{i,f}^{sv}$ lauten deshalb

$$\Gamma_{i,f}^{sv} = \Gamma_{f,i}. \quad (2.57)$$

In der Abb. 2.9 ist der Übergang von der Teilchen- zur Leerstellendiffusion am Beispiel des ungeordneten Zwei-Niveau-Systems dargestellt.

In Unordnungsmodellen ohne Vielteilcheneffekte sind Einteilchen- und Leerstellendiffusion äquivalent, so z. B. für das Random-Barrier-Modell. Existiert aber ein konzentrationsabhängiger kollektiver Diffusionskoeffizient, dann sind die beiden Diffusionskoeffizienten i. a. nicht identisch. Ein Beispiel hierfür ist das Random-Trap-Modell, das ich in meiner Diplomarbeit diesbezüglich untersucht habe [73, 151]. Die Leerstellenübergangsraten sind in diesem Fall einfach durch die Platzenergie des Zielgitterplatzes bestimmt:

$$\Gamma_i^{sv} = \Gamma_f = \exp(\beta E_f). \quad (2.58)$$

Wegen der Richtungsunabhängigkeit der Übergangsraten im Random-Trap-Modell ergibt sich für die Leerstellendiffusion die „In-Site-Randomness“ (Kapitel 2.3).

¹⁶Das Kürzel „sv“ steht in diesem Fall für „single vacancy“.

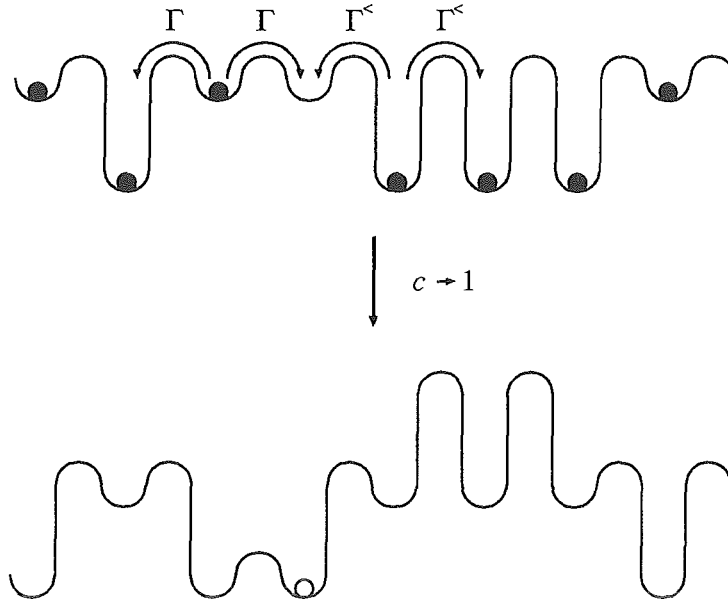


Abbildung 2.9: Übergang von der Teilchen- zur Leerstellendiffusion im ungeordneten Zwei-Niveau-System bei $c \rightarrow 1$.

Das Miller-Abrahams-Modell wird dagegen beim Übergang von der Teilchen- zur Leerstellendiffusion wieder auf ein Miller-Abrahams-Modell abgebildet. Lautet die Verteilung der Gitterplatzenergien für die Einteilchendiffusion $\nu_{sp}(E)$, so ergibt sich die Verteilung für die Leerstellendiffusion $\nu_{sv}(E)$ leicht aus Gleichung (2.21) zu $\nu_{sv}(E) = \nu_{sp}(-E)$. Ist also die Energieverteilung symmetrisch, dann ist die Diffusion von Leerstellen äquivalent zur Diffusion von Teilchen. Dann folgt mit der in Kapitel 2.5.2 auf Seite 20 aufgezeigten Symmetrieeigenschaft für die kollektive Diffusion in Abhängigkeit von der Gittergaskonzentration, daß der kollektive Diffusionskoeffizient im Miller-Abrahams-Modell mit einer symmetrischen Energieverteilung eine symmetrische Funktion um $c = 0.5$ ist.

2.6 Besetzungswahrscheinlichkeiten

In diesem Abschnitt möchte ich Möglichkeiten zur Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeiten im thermodynamischen Gleichgewicht beschreiben. Diese werden sowohl für die phänomenologischen Beschreibungen als auch innerhalb der Effektive-Medium-Theorie benötigt werden. Zwar ist dies kein Lehrbuch, aber dennoch werde ich der Vollständigkeit halber einige einfache Rechnungen ausführen.

Im Gittergas mit Ausschluß der Doppelbesetzung von Gitterplätzen gehorchen die Gittergasteilchen, wie schon oben erwähnt (Kapitel 2.2.2), der Fermi-Statistik:

$$c_i(E_i) = \frac{1}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))}. \quad (2.59)$$

Durch diese Gleichung können die Besetzungen c_i von Gitterplätzen mit der Gitterplatz-

Energie E_i noch nicht direkt berechnet werden, denn das chemische Potential μ ist nicht bekannt. Es ist für ein Gittergas der Konzentration c implizit durch

$$c = \int_{-\infty}^0 dE_i \nu(E_i) \frac{1}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))}. \quad (2.60)$$

definiert. I. a. muß diese Gleichung numerisch nach μ aufgelöst werden, was aber keine Schwierigkeit bedeutet.

Ein spezieller Fall, in dem eine exakte Angabe der Besetzungswahrscheinlichkeiten leicht möglich ist, ist das ungeordneten Zwei-Niveau-System, bei dem es lediglich zwei unterschiedliche diskrete Energieniveaus gibt.

Eine genaue Beschreibung der Ableitung der Besetzungen findet man z. B. bei Pätzold [127, Seite 16ff]. Ich will die wesentlichen Punkte hier in einer einfacheren Darstellung kurz rekapitulieren.

Nach der Definition des ungeordneten Zwei-Niveau-Systems in Kapitel 2.3 hat ein Teil $(1 - c_t)$ der Gitterplätze die Energie $E = 0$ und der übrige Teil c_t der Gitterplätze die abgesenkte Energie $E^<$. Die Teilchenkonzentration auf den normalen Plätzen möchte ich mit c_1 bezeichnen und die auf den Trap-Plätzen mit c_2 . Dann folgt für die Gesamtkonzentration c des Gittergases

$$c = (1 - c_t)c_1 + c_t c_2. \quad (2.61)$$

Weiter ergibt die Anwendung der Detaillierte-Gleichgewicht-Relation im Vielteilchenfall (2.17)

$$c_1(1 - c_2) = \Gamma^< c_2(1 - c_1). \quad (2.62)$$

Zur Bestimmung von c_1 und c_2 löst man z. B. (2.61) nach c_1 auf, setzt das Ergebnis in (2.62) ein und erhält eine quadratische Gleichung für c_2 . Die Lösung für c_2 muß schließlich nur noch in (2.61) zur Bestimmung von c_1 eingesetzt werden. Das Resultat lautet

$$c_1 = \frac{1}{2(1 - c_t)} \left[c - c_t - \frac{1}{\exp(-\beta E^<) - 1} + S \right] \quad (2.63)$$

$$c_2 = \frac{1}{2c_t} \left[c + c_t + \frac{1}{\exp(-\beta E^<) - 1} - S \right] \quad (2.64)$$

$$\text{mit } S = \sqrt{(c - c_t)^2 + 2 \frac{c + c_t - 2cc_t}{\exp(-\beta E^<) - 1} + \left(\frac{1}{\exp(-\beta E^<) - 1} \right)^2}.$$

2.7 Exakte Resultate

Zum Schluß des einleitenden Kapitels möchte ich ohne Anspruch auf Vollständigkeit einige exakt bekannte Resultate für den Diffusionskoeffizienten in ungeordneten Gittern vorstellen. Alle exakten Lösungen, die ich hier behandeln werde, beziehen sich auf Einzelteilchenprobleme.

Exakte Resultate sind in erster Linie für eindimensionale Gitter gefunden worden. Ein Unordnungsmodell, das für alle Dimensionen exakt gelöst ist, ist das Random-Trap-Modell für hyperkubische Gitter. Der Diffusionskoeffizient lautet in diesem Fall

$$D_{sp} = \left\langle \frac{1}{\Gamma_i} \right\rangle^{-1}, \quad (2.65)$$

wobei alle Übergangsraten ungleich Null sein müssen. Dieser Ausdruck ist zuerst von Schröder [138] abgeleitet worden. Haus et al. [48] haben direkt aus der Mastergleichung (2.4) gezeigt, daß das Resultat exakt ist, indem sie nachgewiesen haben, daß sich die mittlere quadratische Verschiebung im Random-Trap-Modell für alle Zeiten strikt linear verhält, wenn sich das System im Anfangszustand im Gleichgewicht befunden hat; und die zugehörige Proportionalitätskonstante berechnet haben. Die Form des Diffusionskoeffizienten (2.65) gilt ganz allgemein für reine Trap-Modelle in beliebigen Dimensionen, gleichgültig ob die Verteilung der Übergangsraten völlig ungeordnet, in irgendeiner Form korreliert ungeordnet oder geordnet erfolgt. Es muß lediglich eine Gleichverteilung der Raten auf einer endlichen Längenskala vorliegen. Revathi und Balakrishnan [130] haben spezielle Verteilungen von Übergangsraten auf linearen Ketten behandelt. Sie haben obige Form des Diffusionskoeffizient (2.65) für periodische Verteilungen bestätigt aber für den Fall asymptotisch verschiedener Raten in den beiden Richtungen der Kette ein differierendes Ergebnis berechnet.

Für das eindimensionale Random-Barrier-Modell ist ebenfalls die exakte Form des Diffusionskoeffizienten bekannt:

$$D_{sp} = \left\langle \frac{1}{\Gamma_{i,f}} \right\rangle^{-1}. \quad (2.66)$$

Alexander et al. haben in einem Übersichtsartikel [1] die Lösung beschrieben und auch gezeigt, daß sie äquivalent zum Resultat für das Random-Trap-Modell (2.65) ist. Die Äquivalenz der beiden Modelle in einer Dimension ist nicht verwunderlich, denn schließlich müssen die diffundierenden Teilchen auf jeden Fall alle bei beiden Modellen vorkommenden Barrieren überwinden, um eine bestimmte Auslenkung aus der Ausgangslage zu erreichen, und zwar unabhängig davon, wie die Barrieren oder Raten verteilt sind (siehe hierzu auch Abb. 2.2a) und b)).

Das Random-Barrier-Modell kann auch auf Quadratgittern mit symmetrischer Verteilung der Sattelpunktenergien wegen der Selbstdualität des Quadratgitters exakt berechnet werden. Bernasconi et al. [14] haben dies im Rahmen ihrer Behandlung von ungeordneten planaren Leiternetzwerken durchgeführt. Ihr Resultat lautet

$$D_{sp} = \Gamma_0 \exp(-\beta \bar{E}), \quad (2.67)$$

wobei $\bar{E}$ der Mittelwert der symmetrischen Sattelpunktenergieverteilung ist.

Ein weiteres Modell, das in einer Dimension exakt gelöst worden ist [73, 151], ist durch die In-Site-Randomness gegeben (vergleiche Abb. 2.5). Dieses Modell ist als Grenzfall der

kollektiven Diffusion bei sehr großen Gittergaskonzentrationen ($c \rightarrow 1$) im Random-Trap-Modell interessant. Der Diffusionskoeffizient ist in diesem Fall

$$D_{sp} = \langle \Gamma_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\Gamma_i} \right\rangle^{-2}. \quad (2.68)$$

Die hier angegebenen exakten Lösungen des Einteilchen-Diffusionskoeffizienten in eindimensionalen Unordnungsmodellen werden später (Kapitel 6) zur Verifikation einer allgemeinen exakten Lösung für eindimensionale Gitter von Interesse sein.

Kapitel 3

Simulationsmethoden

Die Computerprogramme zur Simulation der Gittergasdiffusion, mit denen ich gearbeitet habe, sind ursprünglich von Pätzold [126, 127] während seiner Doktorarbeit im *IFF*¹ entwickelt worden. Im Laufe dieser Arbeit habe ich seine Programme allerdings erheblich geändert und entsprechend den von mir untersuchten Modellen ergänzt. Die aktuell verwendeten Programme enthalten aber immer noch einen Teil originalen Pätzold-Quellcode.

In diesem Kapitel möchte ich die verschiedenen Methoden zur Simulation der Diffusion von Gittergasen einführen. Dabei werde ich im wesentlichen nur auf die Methoden eingehen, die ich selber angewendet habe. Weitere Simulationsmethoden werde ich nur kurz streifen.

Es soll in den folgenden Abschnitten auch auf spezielle Algorithmen für die verschiedenen Rechenplattformen (sequentielle und parallele Rechner) eingegangen werden.

Die Vor- und Nachteile der einzelnen Simulationsmethoden sollen erläutert werden und vor allem meine persönlichen Erfahrungen bei der teilweise extensiven Anwendung der einzelnen Verfahren vorgestellt werden. Tatsächlich bin ich am Ende meiner Dissertation zu der Meinung gelangt, die für die von mir behandelten Probleme optimale Methode gefunden zu haben.

Allen verwendeten Algorithmen liegen Standard-Monte-Carlo-Verfahren zugrunde. Für einen Überblick der Monte-Carlo-Methoden sei auf das einführende Werk von Binder und Heermann [18] verwiesen. Einen umfassenden Überblick von Computersimulationen in der Physik liefert der entsprechende *IFF*-Ferienkurs-Band [55]. Speziell für Anwendungen von Monte-Carlo-Verfahren zur Untersuchung von Diffusionsproblemen sei auf den Übersichtsartikel von Murch [112] verwiesen.

Die Algorithmen basieren auf der Simulation des Poisson-Prozesses, bei dem die Wartezeiten Poisson-verteilt sind. Sie sind von der sogenannten Kawasaki-Spin-Austausch-Dynamik [63, 64, 65] durch Binder im Rahmen seiner Behandlung der Phasenseparation in binären Systemen [16, 17] abgeleitet worden.

Im nächsten Kapitel soll das Monte-Carlo-Verfahren zur Simulation eines Poisson-Prozesses abgeleitet werden.

¹*IFF*: Institut für Festkörperforschung

3.1 Poisson-Prozeß und Standardalgorithmus

Zu Anfang möchte ich mich ohne Einschränkung der Allgemeinheit der Einfachheit halber auf den Einteilchenfall beschränken und dann eine Verallgemeinerung auf viele durch den Ausschluß der Doppelbesetzung nicht länger unabhängige Teilchen durchführen.

Wenn ein Random-Walker, d. h. ein Teilchen, zum Zeitpunkt 0 eine bestimmte Position erreicht hat, dann liefert die *Wartezeitverteilung* $\psi(t)$ die Verteilung der Zeitspannen von 0 bis t , die der Random-Walker warten muß, bis er zur Zeit t einen Übergang macht. Solche Verteilungen sind von Montroll und Weiss [108] (siehe auch [68, Seite 187ff.]) in ihrer Behandlung des Random-Walk-Problems auf verschiedenen dimensional Gittern eingeführt worden.

Bei einem Poisson-Prozeß, den ich als Grundlage für die Gittergasdynamik annehme, entspricht die Wartezeitverteilung einer Poisson-Verteilung:

$$\psi(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (3.1)$$

Dabei ist $1/\tau$ die Übergangsrate zu einem Nachbarplatz und $\exp(-(t/\tau))$ die Wahrscheinlichkeit, daß bis zur Zeit t noch kein Übergang stattgefunden hat, d. h. die „Überlebenswahrscheinlichkeit“. Ausgeschrieben für eine ungeordnete Verteilung von Übergangsraten hat die Wartezeitverteilung folgende Gestalt:

$$\psi(t) = \left(\sum_{\langle f \rangle}^z \Gamma_{i,f} \right) \exp \left[- \left(\sum_{\langle f \rangle}^z \Gamma_{i,f} \right) t \right], \quad (3.2)$$

wobei z die Koordinationszahl ist. Die zugehörige Überlebenswahrscheinlichkeit hat damit die Form:

$$\Psi(t) = \exp \left[- \left(\sum_{\langle f \rangle}^z \Gamma_{i,f} \right) t \right]. \quad (3.3)$$

Sie hat diese Form für einen zeitkontinuierlichen Random-Walk, der durch die Mastergleichung (2.4) beschrieben wird.

Es mag an dieser Stelle einleuchtend erscheinen, bei einer Simulation direkt die Zeiten für Übergänge entsprechend der Wartezeitverteilung zu wählen [93, 96]. Dieses Simulationsverfahren ist von Kehr [66] untersucht worden, ohne daß er hierin irgendwelche Vorteile gegenüber der indirekten Simulation des Poisson-Prozesses feststellen konnte.

Bei der Standard-Monte-Carlo-Simulation der Gittergasdiffusion [66, 68] wird der Poisson-Prozeß durch Sprungversuche simuliert. Es werden N_p Teilchen auf dem Gitter verteilt, wobei einzelne Plätze auch doppelt besetzt sein können. Die einzelnen Gittergas-Teilchen sind ununterscheidbar.

Dazu definiere ich die normierte Gesamtübergangswahrscheinlichkeit von einem Gitterplatz i auf einen beliebigen Nachbarplatz

$$p_i = \sum_{\langle f \rangle}^z \Gamma_{i,f} \quad (3.4)$$

und die komplementäre Wahrscheinlichkeit, daß kein Übergang stattfindet,

$$q_i = 1 - p_i. \quad (3.5)$$

Ein Monte-Carlo-Schritt besteht aus N_p Sprungversuchen. Es wird also im Mittel bei einem Monte-Carlo-Schritt für jedes Teilchen ein Sprungversuch durchgeführt, es können aber auch mehrere oder keiner sein.

Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Teilchen bei N_p Auswahlen lediglich m mal gewählt wird

$$\left(1 - \frac{1}{N_p}\right)^{N_p-m} \quad (3.6)$$

und die Gesamtwahrscheinlichkeit, daß das Teilchen m mal ausgewählt wird und bei den m Sprungversuchen nicht springt

$$\frac{N_p!}{m!(N_p-m)!} \left(1 - \frac{1}{N_p}\right)^{N_p-m} \left(\frac{q_i}{N_p}\right)^m. \quad (3.7)$$

Der Vorfaktor ergibt sich aus der Unabhängigkeit der Gesamtwahrscheinlichkeit von der Reihenfolge der Selektierungen und Sprungversuche.

Um die vollständige Überlebenswahrscheinlichkeit zu erhalten, ist es noch notwendig, über alle möglichen Werte von m zu summieren:

$$\Psi = \sum_{m=0}^{N_p} \binom{N_p}{m} \left(1 - \frac{1}{N_p}\right)^{N_p-m} \left(\frac{q_i}{N_p}\right)^m \quad (3.8)$$

$$= \left(1 - \frac{1 - q_i}{N_p}\right)^{N_p} \quad (3.9)$$

$$= \left(1 - \frac{p_i}{N_p}\right)^{N_p} \quad (3.10)$$

$$\xrightarrow{N_p \rightarrow \infty} \exp(-p_i). \quad (3.11)$$

Wie man jetzt einsieht, ist die zufällige Auswahl von Teilchen für Sprungversuche ein wesentliches Element der Simulation.

Das obige Resultat (3.11) bezieht sich auf einen Monte-Carlo-Schritt. Das ist eine Zeiteinheit. Für größere Zeiten t vermindert sich die Übergangswahrscheinlichkeit um einen entsprechenden Faktor im Exponenten und ich erhalte wieder die obige Form (3.3) für diese Wahrscheinlichkeit.

Bei der Betrachtung der Vielteilchendiffusion wird entsprechend vorgegangen. Der einzige Unterschied ist, daß bei der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit p_i die Übergangsraten $\Gamma_{i,f}$ jeweils mit Blockierungsfaktoren $1 - c_f$ multipliziert werden müssen.

Soll die Tracer- und nicht nur die kollektive Diffusion simuliert werden, dann ist es zusätzlich notwendig, die einzelnen Teilchen zu nummerieren, damit man deren *Spur* durch das diffundierende Gittergas beobachten kann.

Der gesamte Algorithmus zur Simulation des Poisson-Prozesses hat die im folgenden symbolischen FORTRAN 90 Programm angedeutete Gestalt

```
DO realization_number = 1, number_of_realizations

    distribute transition rates on the lattice
    distribute particles on the lattice

    equilibration of the system

    DO step_number = 1, number_of_Monte_Carlo_steps

        DO particle = 1, N_p

            choose randomly a particle on site I
            choose randomly a direction for a transition to site F

!           for many particle diffusion only
            IF (site F is unoccupied) THEN

                choose random probability for transition
                IF (probability for transition < transition rate) THEN
                    transition of choosen particle from I to F
                    store data of transition
                END IF

            END IF

        END DO !loop over particles

        measure some data of the diffusion process

    END DO !loop over Monte Carlo steps

END DO !loop over different realizations of the system
```

Die Hauptschleife des Programms geht somit über verschiedene Realisierungen, d. h. hier Initialisierungen des zu untersuchenden Systemmodells. Dadurch eröffnet sich eine Möglichkeit der trivialen Parallelisierung des Programms auf einem Parallelrechner. Denn die

Parallelisierung könnte man einfach dadurch erreichen, daß zu Beginn der Schleife über die einzelnen Systemrealisierungen die voneinander unabhängigen Schleifendurchläufe auf verschiedene Prozessoren verteilt werden. Nach der vollständigen Abarbeitung der Schleife müßten lediglich die Simulationsresultate von den einzelnen Prozessoren gesammelt und gemittelt werden.

Während meiner Dissertation habe ich wegen des zur Verfügung stehenden relativ instabil laufenden Parallelrechners vom Typ *Intel Paragon XP/S 10* und der alternativ zugänglichen sehr schnellen Workstations die Möglichkeit zur einfachen Parallelisierung nicht genutzt.

Ich möchte nun kurz den Lauf durch den oben skizzierten Algorithmus beschreiben:

Zu Beginn der Simulation einer Systemrealisierung muß das Gitter, auf dem die Gittergasdiffusion untersucht werden soll, initialisiert werden. Das heißt, es werden jedem Gitterplatz bezüglich jeder möglichen Übergangsrichtung entsprechend dem ausgewählten Modell Übergangsraten zugeordnet.

Darauf werden die Teilchen zufällig und gleichmäßig über das ganze Gitter verteilt. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Bei der Simulation der Einteilchendiffusion würde man a priori lediglich ein einzelnes Teilchen zufällig auf dem Gitter positionieren. Dies wäre aber ein äußerst zeitraubendes Verfahren, da man sehr viele Systeme simulieren müßte, um das statistische Mittel zu erhalten.

Deshalb wird ein Ensemble von Teilchen zufällig auf dem Gitter verteilt. Ich habe dabei stets $N_p \leq N$ gewählt, wobei N die Anzahl der Gitterplätze ist.

- Bei der Vielteilchendiffusion mit Ausschluß der Doppelbesetzung wird eine vorgegebene Konzentration des Gittergases gleichmäßig oder entsprechend einem vorgegebenen Profil auf dem Gitter verteilt.

Nach der Initialisierung des Gitters ist es notwendig, das Gittergas ins Gleichgewicht zu bringen. Ich habe dies in einfacher Weise dadurch erreicht, daß vor dem eigentlichen Start der Simulation des Diffusionsprozesses eine ausreichende Anzahl von Monte-Carlo-Schritten der Gittergasdiffusion durchgeführt werden, allerdings ohne die zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten notwendigen Messungen durchzuführen. Als Indikator für den thermodynamischen Zustand des simulierten Systems wird die Gesamtenergie des Gittergases aus den Platzenergien der von den Teilchen besetzten Plätze berechnet. Die Equilibrierung des Systems gelingt auch bei großer Unordnung stets sehr schnell und scheint unkritisch für die untersuchten Modelle zu sein.

Nach der Equilibrierung beginnt die eigentliche Simulation der Gittergasdiffusion, die über ausreichend viele Monte-Carlo-Schritte geht. Wieviele Monte-Carlo-Schritte nötig sind, hängt stark vom zugrundeliegenden Unordnungsmodell ab und muß stets neu ausgetestet werden. Ich habe mit Simulationszeiten von 10^2 bis 10^9 Monte-Carlo-Schritten gearbeitet.

Jeder Monte-Carlo-Schritt besteht aus N_p zufälligen Teilchenauswahlen für jeweils einen Sprungversuch. Bei jedem Sprungversuch wird ebenfalls zufällig eine Sprungrich-

tung ausgewählt. Dies bedeutet, daß der Zielplatz für den Sprung zufällig bestimmt wird. Bei der Vielteilchendiffusion mit Ausschluß der Doppelbesetzung ist es notwendig darauf eine Abfrage in das Programm einzubauen, ob der Zielplatz besetzt ist. Bei der Einteilchendiffusion entfällt dies. Wenn der Zielplatz unbesetzt ist, dann wird eine Zufallszahl für die Sprungwahrscheinlichkeit bestimmt. Ist sie kleiner als die vorgegebene Sprungrate zum Zielplatz, so wird der Sprung ausgeführt.

Jeweils nach einer bestimmten Anzahl von Monte-Carlo-Schritten werden die Meßgrößen bestimmt, die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten benötigt werden. Welche Größen dies im einzelnen sind, wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.2 Der vektorisierbare Algorithmus

In diesem Abschnitt möchte ich den vektorisierbaren Algorithmus von Pätzold und weitere von ihm verwendete Methoden zur Beschleunigung des Simulationsverfahrens beschreiben.

In seiner Dissertation hat Pätzold² [127] versucht, Monte-Carlo-Simulationen zur Gittergasdiffusion auf Vektorrechnern zu implementieren. Der Grund für diese Bemühungen ist die zu der damaligen Zeit unbefriedigende Rechenleistung skalar arbeitender Computer gewesen. Insbesondere haben die damaligen Workstations eine für Gittergasdiffusionsprobleme unbefriedigende Rechenleistung angeboten.

Bei der Einteilchendiffusion sind die Teilchensprünge der einzelnen Teilchen zwar unabhängig voneinander, jedoch verhindert schon die zufällige Auswahl der Teilchen zur Simulation des Poisson-Prozesses die Vektorisierung der innersten Schleife des Standardalgorithmus. Dagegen verhindert bei der Vielteilchendiffusion zusätzlich der Ausschluß der Doppelbesetzung im Zusammenspiel mit der zufälligen Auswahl von Teilchen für Sprungversuche eine Vektorisierung, denn in diesem Fall sind die einzelnen Teilchensprünge nicht mehr unabhängig voneinander. Springt z. B. ein bestimmtes Teilchen zur Zeit t auf einen Gitterplatz l , so darf natürlich zur gleichen Zeit kein zweites Teilchen einen Sprungversuch auf diesen Platz unternehmen. Die einzelnen Teilchensprünge müssen explizit nacheinander berechnet werden.

Die Pätzold'sche Idee ist es gewesen, nur die Teilchen gleichzeitig springen zu lassen, die einen genügend großen Abstand zueinander haben. Dazu muß eine geschickte Untergitterstruktur eingeführt werden, so daß simultane Teilchensprünge auf einem Untergitter ausgeführt werden können. Damit weiterhin ein Poisson-Prozeß simuliert wird, ist es notwendig, die Untergitter zufällig für Sprungversuche auszuwählen. Ein Monte-Carlo-Schritt unterteilt sich bei m Untergittern in m Untergitterwahlen. In einer Dimension reicht es aus, daß Gitter in drei Untergitter zu teilen, denn dann liegen zwischen zwei Teilchen die simultan springen können, mindestens zwei Gitterplätze. Es kann deshalb zu keinen Konflikten wegen des Verbots der Doppelbesetzung kommen. Dies wird in der Abb. 3.1 verdeutlicht.

²In Pätzolds Dissertation ist im Anhang A der FORTRAN 77-Quellcode des vektorisierbaren Algorithmus abgedruckt.

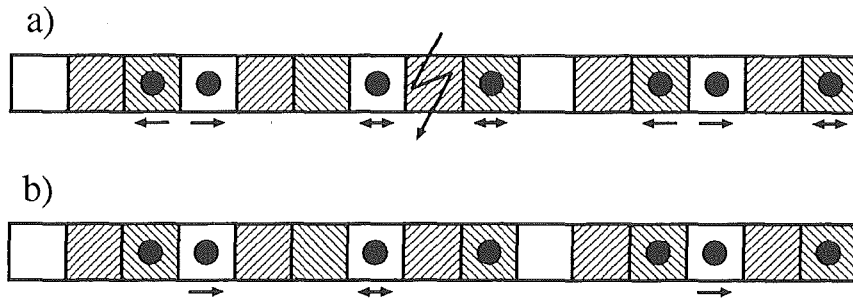


Abbildung 3.1: Untergitterstruktur für den vektorisierbaren Algorithmus in $d = 1$. Die Abb. a) bezieht sich auf den vektorisierten Algorithmus ohne Untergitter und Abb. b) auf den Algorithmus nach Einführung der Untergitterstruktur. Es werden periodische Randbedingungen verwendet. In a) ist angenommen worden, daß alle Teilchen simultan bei einem Monte-Carlo-Schritt springen können und zwar lediglich unter Berücksichtigung der Besetzung vor diesem Monte-Carlo-Schritt. Die möglichen Sprünge sind durch Pfeile gekennzeichnet. An einer Stelle kann es in diesem Fall zu einem Konflikt mit dem Verbot der Doppelbesetzung kommen. In Abb. b) können nur Teilchen, die sich gemeinsam auf einem der drei Untergitter befinden, gleichzeitig springen.

Pätzold hat festgestellt, daß für höherdimensionale hyperkubische Gitter der Dimension d die Untergitterzahl mindestens $2d + 1$ betragen muß. Es ist wichtig eine möglichst kleine Anzahl von Untergittern zu nehmen, weil dann die Vektorlängen der gleichzeitig ausgeführten Rechenoperationen größer werden, was die Rechengeschwindigkeit auf Vektorrechnern erhöht.

Es muß an dieser Stelle auch Erwähnung finden, daß der Vektoralgorithmus einen für gewisse Probleme großen Nachteil hat. Die innerste DO-Schleife im Algorithmus zur Simulation des Poisson-Prozesses geht nämlich über alle Teilchen auf dem gesamten Gitter. Beim Vektoralgorithmus aber muß die innerste Schleife über alle Teilchen auf einem der eingeführten Untergitter gehen. Diese Teilchen auf einem Untergitter machen notwendigerweise Übergänge zu anderen Untergittern. Ihre absolute Zahl auf einem Untergitter ist nicht konstant. Deshalb ist es leider notwendig, daß die innerste Schleife effektiv über alle Plätze eines Untergitters geht³. Der Vektoralgorithmus ist gitterplatzorientiert im Gegensatz zum teilchenorientierten skalaren Algorithmus. Dies führt vornehmlich dann zu einer geringeren Effizienz des Algorithmus, wenn sich insgesamt eine geringe Gittergaskonzentration auf dem Gitter befindet.

Gewöhnlich werden für die Ränder des in einer Simulation immer endlichen Gitters periodische Randbedingungen angenommen, da sie physikalisch am natürlichsten erscheinen. Die Daten des Gitters werden dann in einem entsprechend der Gitterdimension dimensionierten Feld abgelegt. Es können jedoch viele Abfragen wegen der Ränder im Algorithmus

³In der Programmierung des Vektoralgorithmus hat Pätzold in einer extra DO-Schleife über alle Plätze eines ausgewählten Untergitters vor der eigentlichen Schleife über die Sprungversuche die Teilchenpositionen auf dem Untergitter gesammelt, so daß die „innerste“ Schleife zumindest zum Teil doch über alle Teilchen auf einem Untergitter geht.

gespart werden, wenn helikale Randbedingungen benutzt werden. Dann reichen nämlich unabhängig von der Dimension des Gitters zwei Abfragen aus und zwar, ob ein Teilchen sich nach einem Sprung auf einem Gitterplatz kleiner 1 oder größer N befindet, wenn die Plätze von 1 bis N durchnummeriert werden. Bei helikalen Randbedingungen erfolgt die Speicherung der Gitterdaten natürlicherweise in eindimensionalen Feldern. Durch das Verwenden von eindimensionalen Feldern werden die Indexberechnungen einfacher. Desweiteren kann der Algorithmus auf diese Weise sehr flexibel für Anwendungen auf verschieden dimensionalen Gittern gestaltet werden. Die helikalen Randbedingungen werden für die Diffusion auf einem Quadratgitter in Abb. 3.2 veranschaulicht.

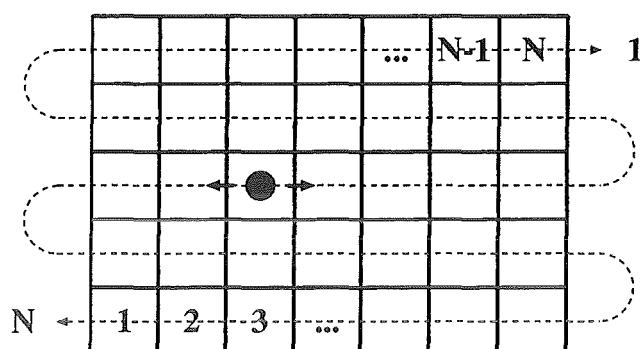


Abbildung 3.2: Helikale Randbedingungen auf dem Quadratgitter. Die gestrichelte Linie durch das Gitter beschreibt den Pfad, auf dem sich ein Teilchen bewegen kann. Das Gitter hat insgesamt N Plätze. Von Platz 1 ist nach „links“ ein Sprung auf den Platz N möglich und von Platz N nach „rechts“ ein Sprung auf den Platz 1.

Die genaueren Einzelheiten des Algorithmus werden vor allem dadurch bestimmt, wie man den Diffusionskoeffizienten messen will und nicht zuletzt, welcher Diffusionskoeffizienten überhaupt gemessen werden soll.

Für den Fall, daß die eigentliche Meßgröße, die während der Monte-Carlo-Simulation zu bestimmen ist, die mittlere quadratische Verschiebung der einzelnen Gittergasteilchen oder des Gittergases als Ganzes, d. h. des Schwerpunktes des Gittergases, ist, hat sich Pätzold eine intelligente Bitarithmetik zur Beschleunigung des Algorithmus für das Rechnen mit dem Verschiebungsfeld, das ich hier mit LX bezeichnen möchte, hergeleitet.

Beim Standardalgorithmus wird die Verschiebung der Teilchen mit der Zeit in jeder Raumrichtung in einem eigenen eindimensionalen Feld gespeichert, bzw. alle Raumrichtungen zusammen in einem entsprechend dem Gittertyp dimensionierten mehrdimensionalen Feld. Bewegt sich ein Teilchen bei einem Sprung in eine bestimmte Raumrichtung, so muß im Grunde genommen aber nur ein Bit verschoben, also addiert oder subtrahiert, werden. Der überwiegende Teil des verwendeten Datenspeichers wird somit garnicht verändert, muß aber trotzdem mit umkopiert werden, denn das Feld LX zur Speicherung der Teilchenverschiebungen hat (im Vektoralgorithmus!) als Index die Gitterplatznummer und nicht etwa die Nummer des gesprungenen Teilchens.

Moderne Rechnertypen, wie z. B. die DEC-Alpha-Workstations des IFF haben eine 64-Bit-Architektur, speichern Daten also in der Regel in 64-Bit-Wörtern ab. Der über-

wiegende Teil dieser 64-Bit-Wörter für die Abspeicherung der Teilchenverschiebung wird somit überhaupt nicht geändert. Pätzold hat deshalb das gesamte Verschiebungsfeld in einem Datenvektor gesammelt. Dieser Datenvektor besteht nunmehr aus Elementen, die in einzelne Bitbereiche für die verschiedenen Sprungrichtungen unterteilt sind. Für den Fall, daß die Gittergasdiffusion in dreidimensionalen Gittern simuliert werden soll, werden die Elemente des Verschiebungsvektors in drei 20 Bit lange Untereinheiten geteilt. Nimmt man an, daß alle Sprünge in eine Richtung erfolgen, so kommt es erst nach $2^{20} = 1\,048\,576$ erfolgreichen Sprüngen zu einem Bit-Überlauf. In Wirklichkeit wird es aber einen sehr viel geringeren Überschuß an erfolgreichen Sprüngen in eine Richtung geben, weil sich die meisten Sprünge effektiv durch solche mit entgegengesetzter Orientierung aufheben und insgesamt nur $1/d$ Sprünge entlang einer Gitterachse erfolgen. Deshalb wird man im Normalfall keine Überlaufprobleme bekommen.

Wenn lediglich Rechner mit einer Datenverarbeitung geringerer Bandbreite zur Verfügung stehen, dann müssen die einzelnen Bitbereiche entsprechend kleiner gewählt werden. Bei einer 32-Bit-Architektur wird entsprechend eine Einteilung in 10-Bit-Bereiche gewählt.

Für das Rechnen mit diesen speziellen Datenelementen ist auch eine spezielle Bitarithmetik notwendig, die ich im Folgenden erläutern möchte. Dabei werde ich davon ausgehen, daß ein Langwort in drei Kurzwörter mit der Bit-Länge L unterteilt wird. Werden niederdimensionalere Probleme behandelt, so muß an der Aufteilung in Kurzwörter nichts geändert werden. Es werden bei der Simulation lediglich einige Bitbereiche nicht berücksichtigt. Bei höherdimensionaleren Problemen ist eine Aufteilung in eine größere Anzahl von Kurzwörtern mit entsprechend kleinerer Länge notwendig. In der Regel sind die behandelten Probleme aber höchstens dreidimensional.

Springt ein Teilchen in $-x$ -Richtung, dann wird man im ersten Bit-Unterbereich eine -1 addieren müssen. Dies bedeutet jedoch, daß alle Bits gesetzt werden würden. Um das zu verhindern, werden zu Beginn der Simulation die Bits $L - 1$, $2L - 1$ und $3L - 1$ auf 1 gesetzt.⁴ Es werden nicht die Bits L , $2L$ und $3L$ ausgewählt, weil die Bitnummerierung bei 0 beginnt. Wenn nach dieser Initialisierung ein Sprung z. B. in $-x$ -Richtung erfolgt, dann muß eine $2^L - 1$ gespeichert werden, dann werden die Bits 0 bis $L-2$ auf 1 gesetzt und Bit $L-1$ auf 0. Die Bits auf den Positionen $nL - 1$ haben also die Bedeutung von Vorzeichenbits für die Kurzwörter.

Allgemein wird zur Verschiebung bei einem Sprung in Richtung $\pm\hat{r}_i$; der Wert $2^{(i-1)L}$ addiert bzw. subtrahiert, je nach Orientierung des Sprunges.

Bei der Berechnung der mittleren quadratischen Verschiebung aus dem Verschiebungsfeld ist es zu Anfang notwendig, die Daten der Kurzwörter für die verschiedenen Richtungen dem Verschiebungsfeld zu entnehmen. Dazu wird durch eine logische, bitweise AND-Operation alles bis auf ein Kurzwort ausgeblendet. Das Kurzwort für die x -Richtung erhält man durch $\text{IAND}(LX, 2^L - 1)$ ⁵. Darauf wird das bei der Initialisierung gesetzte Vorzeichenbit für das Kurzwort durch eine entsprechende Subtraktion zurückgesetzt. Die Kurzwörter zu den weiteren Richtungen müssen erst verschoben werden und können dann

⁴Für die Abschätzung eines möglichen Überlaufs ist also die Bit-Länge $L - 1$ entscheidend.

⁵ $\text{IAND}(i, j)$ ist eine vordefinierte FORTRAN 90-Funktion zur bitweisen „UND“-Operation der Integer-Zahlen i und j .

auf LX abgefragt werden. Für die y -Richtung ergibt sich $\text{IAND}(\text{ISHFT}(\text{LX}, -L), 2^L - 1)$ ⁶. Entsprechendes gilt für die z -Richtung. Darauf kann mit den Daten zu den Teilchenverschiebungen in die einzelnen Richtungen aus den Kurzwörtern die mittlere quadratische Verschiebung bestimmt werden.

Durch die Verwendung von Bitmanipulationsfunktionen konnte zu Pätzolds Zeiten, d. h. zur Zeit des FORTRAN 77-Standards die Portierbarkeit des Algorithmus auf verschiedene Rechnerplattformen nicht gewährleistet werden. Jedoch hat eine Anpassung des Programms an Spezialitäten verschiedener Rechner oder FORTRAN-Compiler keine große Anforderung dargestellt.

Pätzold hat bei seinen Rechnungen auf der CRAY X-MP des *FZ Jülich*⁷ eine Reduzierung der Rechenzeit in zwei Dimensionen von 16% und in drei Dimensionen von 20% durch diese spezielle Bitarithmetik festgestellt. Der gesamte Vektoralgorithmus hat auf der CRAY einen Vektorisierungsfaktor von 11.7 erreicht, d. h. das Programm ist vektorisiert 11.7 mal schneller gewesen als skalar. Durch die Bitarithmetik und die Verwendung helikaler Randbedingungen hängt die Geschwindigkeit der Programme nur noch gering von der Dimension des simulierten Gitters ab, wenn die Gesamtzahl der Gitterplätze konstant gehalten wird.

Der Vektoralgorithmus ist von Pätzold ausgiebig getestet worden. Er konnte dessen Stabilität für einen großen Bereich von Problemen nachweisen. Es gibt allerdings bestimmte Fälle, in denen der Algorithmus zu falschen Resultaten führt. Die Einschränkung in der Anwendbarkeit ergibt sich aus der Einführung einer Untergitterstruktur. Ein Fall ist der durch ein starkes Feld getriebene Teilchenstrom auf einer linearen Kette. Ist die Gittergaskonzentration kleiner als die inverse Zahl der Untergitter, dann sammeln sich nach kurzer Zeit alle Teilchen in einem Untergitter und bewegen sich fortan simultan über die Kette. Dies widerspricht dem von analytischen Rechnungen von de Masi und Ferrari vorhergesagten Verhalten [102].

Ein weiterer Fall, für den der Algorithmus fehlerhafte Ergebnisse erzeugt, liegt bei der Bestimmung globaler Mittelwerte wie der mittleren quadratischen Verschiebung des Teilchenschwerpunktes zur Bestimmung des Schwerpunkts-Diffusionskoeffizienten (Kapitel 2.5.2) vor. Vermutlich werden durch die systematische Teilchenauswahl durch die Untergitterstruktur die Schwankungen solcher globaler Mittelwerte nicht korrekt bestimmt.

Für weitere Informationen zum Vektoralgorithmus möchte ich auf die Dissertation von Pätzold [127] verweisen.

Sowohl während meiner gesamten Diplomarbeit [151] als auch in der ersten Phase meiner Doktorarbeit habe ich alle Simulationen mit dem Vektoralgorithmus durchgeführt. Mit der Anschaffung schneller Workstations vom Typ DEC-Alpha im *IFF* haben mir aber schließlich auch sehr schnelle skalare Rechner zur mehr oder weniger freien Verfügung gestanden, so daß eine echte Alternative zu zentralen Großrechnern wie dem CRAY-Vektorrechner existierte. Deshalb habe ich den originalen Pätzold'schen Vektoralgorithmus für skalare Rechner umgeschrieben. Dies bedeutet in erster Linie, daß ich die

⁶ISHFT(i , shift) ist eine vordefinierte FORTRAN 90-Funktion zur Verschiebung der Integer-Zahl i um shift Bitpositionen.

⁷*FZ Jülich*: Forschungszentrum Jülich

Strukturierung des Gitters in Untergitter beseitigt habe und im Quelltext darüberhinaus alle Details, die auf die Optimierung des Programms für Vektorrechner, wie z. B. die Abfrage von Feldelementen in Schleifen, abgestimmt waren, geändert habe.

Desweiteren habe ich den Quellcode auf die neue ISO-Norm FORTRAN 90 umgeschrieben. Diese Norm erlaubt es, die von mir weiter verwendete Bitarithmetik vollständig portierbar zu implementieren. Auch die Speicherplatzverwaltung konnte dadurch fast vollständig dynamisch organisiert werden, so daß das Programm flexibler gestaltet werden konnte.

Weil ich sehr viele verschiedene Modelle behandelt habe und oft zeitlich simultan zu mehreren unterschiedliche Modellen Simulationen durchgeführt habe, ist es für mich sehr angenehm gewesen, das originale Programm sehr flexibel für sämtliche behandelte Modelle zu gestalten, wobei die Modellauswahl einfach durch entsprechende Eingabeparameter erfolgt. Hierdurch ist das Programm von in der ursprünglichen Pätzold'schen vektorisierbaren Version von ca. 500 Zeilen bei sehr ausführlicher Kommentierung auf ungefähr 1400 Zeilen angewachsen, ohne daß der zugrundeliegende Algorithmus komplexer geworden wäre.

Eine systematische Untersuchung der Effizienz meiner Neu- bzw. Umprogrammierung habe ich nicht durchgeführt, sondern mich stets auf meine qualitativen Eindrücke bei den Simulationen verlassen. Auf jeden Fall sollte der Vorteil durch die verwendete Bitarithmetik wegen der von mir durchgeführten Änderungen im Programm marginal geworden sein. Ich habe sie aber dennoch im Programm behalten. Allgemein kann ich feststellen, daß ich auf den skalar rechnenden Workstations Resultate mit wesentlich besserer Statistik und auch sehr viel mehr Monte-Carlo-Schritten erzeugt habe, als zur Zeit meiner Simulationen auf der CRAY X-MP des *FZ Jülich*.

Sicherlich würde sich ein Vergleich zwischen modernen Workstations und der neuen *FZ Jülich*-CRAY vom Typ T90 anders darstellen und zwar sehr viel günstiger für den Vektorrechner. Da aber im allgemeinen Workstations für die behandelten Probleme eine ausreichende Rechenleistung zur Verfügung stellen, macht es keinen Sinn, weiter teure Supercomputer-Ressourcen zu verbrauchen.

3.3 Berechnung der Diffusionskoeffizienten

In den folgenden Abschnitten werden die Spezialitäten des Algorithmus zur Simulation des Poisson-Prozesses bei der Berechnung der verschiedenen Diffusionskoeffizienten erläutert. Dabei kommen auch unterschiedliche Simulationsmethoden zur Sprache.

3.3.1 Tracer-Diffusion

Bei der Tracer-Diffusion, gleich ob Einteilchen- oder Vielteilchendiffusion mit Ausschluß der Doppelbesetzung untersucht werden soll, reicht es aus, die mittlere quadratische Verschiebung der Teilchen zu messen, was schon im vorherigen Kapitel erklärt worden ist. Die aus Kapitel 2.5.1 bekannte Formel zur Berechnung des Tracer-Diffusionskoeffizienten

D_{tr} lautet

$$D_{tr} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle \vec{r}^2(t) \rangle \quad (3.12)$$

mit der mittleren quadratischen Verschiebung

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \vec{r}_i^2(t). \quad (3.13)$$

Es muß das Langzeitverhalten der mittleren quadratischen Verschiebung der Gittergas-
teilchen untersucht werden. Dabei ist zu beachten, daß die Diffusion nicht selbstmittelnd
ist, d. h. durch sehr lange Simulationszeiten wird keine Mittelung erreicht, denn die Fluk-
tuationen der mittleren quadratischen Verschiebung nehmen mit der Zeit zu.

Es ist erforderlich bei den Simulationen festzustellen, wann das Langzeitverhalten
erreicht worden ist. Ich habe mich dabei einfach auf das Verhalten der mittleren quadra-
tischen Verschiebung mit der Zeit verlassen. Wenn mir dieses Verhalten qualitativ linear
erschieden ist, dann bin ich davon ausgegangen, daß ich mit der Simulation das Langzeit-
verhalten erreicht habe. Wenn das Kurzzeitverhalten der Verschiebungsdaten qualitativ
offensichtlich nichtlinear gewesen ist, so habe ich es bei der Bestimmung des Diffusionsko-
effizienten nicht berücksichtigt und nur die Daten für große Zeiten verwendet. Wenn ich
mir nicht sicher gewesen bin, ob die Anzahl der Monte-Carlo-Schritte für das Erreichen des
Langzeitverhaltens ausgereicht hat, so habe ich Kontrollsimulationen mit einer erhöhten
Anzahl an Monte-Carlo-Schritten durchgeführt. Wenn diese andere Ergebnisse, d. h. in
den von mir behandelten Modellen kleinere Diffusionskoeffizienten, ergeben haben, dann
sind die Simulationszeiten offenbar nicht ausreichend gewesen.

Der gemessene Diffusionskoeffizient ist für zu kleine Simulationszeiten oft größer als der
wirkliche Diffusionskoeffizient gewesen, weil die mittlere quadratische Verschiebung stets
eine nach unten gekrümmte, konvexe Funktion der Zeit ist, wenn sie denn überhaupt eine
Krümmung aufweist. In den überwiegenden Fällen hat die Verschiebung nämlich keinen
Unterschied zwischen Kurz- und Langzeitverhalten aufgewiesen.

Avramov et al. [9] haben das zeitliche Verhalten der mittleren quadratischen Verschie-
bung mit der Zeit im Random-Barrier-Modell für Einteilchendiffusion näher untersucht
und einen klaren Übergang vom Kurzzeitverhalten mit anormaler Diffusion zum Lang-
zeitverhalten entsprechend dem normalen, asymptotischen Diffusionskoeffizienten festge-
stellt. Dieser Übergang hat sich mit sinkender Temperatur zu größeren Zeiten verschoben.
Dies bedeutet, daß er sich ebenfalls mit steigender Unordnung, d. h. größerer Breite der
Verteilungsfunktion der Barrieren, zu längeren Zeiten verschieben wird: Je größer die
Unordnung, desto längere Zeiten müssen simuliert werden.

Ich habe für die komplizierteren Unordnungsmodelle, für die ich die Tracer-Diffusion
einzelner Teilchen untersucht habe, keinen klaren Übergang vom Kurz- zum Langzeitver-
halten festgestellt. Ebenfalls bei der Tracer-Diffusion von Gittergasen mit Ausschluß der
Doppelbesetzung und Unordnung in den Übergangsraten gibt es in der Regel einen mehr
oder weniger kontinuierlichen Übergang vom Kurz- zum Langzeitverhalten. Systematische
Untersuchungen hierzu habe ich nicht durchgeführt.

Für den Fall von Gittergasdiffusion mit Harter-Kern-Wechselwirkung auf Quadratgittern und uniformen Übergangsraten haben Beijeren und Kutner [12] eine logarithmische Korrektur gefunden, indem sie das Langzeitverhalten der Geschwindigkeitsautokorrelation untersucht haben. Diese Korrektur steht in Übereinstimmung mit Vorhersagen der Moden-Kopplungs-Theorie. In drei Dimensionen findet man dagegen eine Korrektur proportional zu $1/\sqrt{t}$.

Um eine Mittelung des Tracer-Diffusionskoeffizienten über die Unordnung zu erreichen, reicht es bei der Einteilchendiffusion aus, ein hinreichend großes System zu simulieren und darauf die Diffusion vieler zufällig verteilter unabhängiger Teilchen zu betrachten. Nach den Gesetzen der mathematischen Statistik nehmen dann die Schwankungen des gemessenen Diffusionskoeffizienten proportional zu $1/\sqrt{N_p}$ ab.

Bei der Simulation der Tracer-Diffusion von Gittergasen mit Ausschluß der Doppelbesetzung von Gitterplätzen ist es notwendig, viele Systeme zu berechnen, um ein statistisches Mittel des Diffusionskoeffizienten über die Unordnung zu erhalten.

Es lassen sich auch die im folgenden Kapitel beschriebenen Methoden zur Simulation der kollektiven Diffusion auf die Simulation der Tracer-Diffusion übertragen. Jedoch ist die Methode, den Diffusionskoeffizienten über die mittlere quadratische Verschiebung zu messen, die Standardmethode, die ich ausschließlich angewandt habe. Sie sollte auch das „natürlichste“ Verfahren sein.

3.3.2 Kollektive Diffusion

Für die Berechnung des kollektiven Diffusionskoeffizienten bei der Simulation des Poisson-Prozesses bieten sich vielerlei Möglichkeiten an, von denen ich einen Ausschnitt in den nächsten Abschnitten erläutern möchte. Generell sind es Abwandlungen bzw. Ergänzungen der oben beschriebenen Monte-Carlo-Verfahren.

Feldmethode

Bei der Feldmethode wird ein äußeres Kraftfeld an das Gitter gelegt, das einen Drift der Teilchen in Richtung der Kraft $\vec{F}$ verursacht. Dieses Verfahren ist von Murch und Thorn [115] sowie von Braun und Kehr [24] verwendet worden, um die Gültigkeit der Nernst-Einstein-Relation für Perkolationsgitter numerisch zu verifizieren. Weiterhin haben Ambaye und Kehr [4, 5] den Diffusionskoeffizienten—allerdings für einzelne Teilchen—neben der üblichen Methode durch die Berechnung der mittleren quadratischen Verschiebung auch über die Beweglichkeit bestimmt, um die Güte von Effektive-Medium-Theorie und Critical-Path-Näherung⁸ für das Random-Barrier-Modell in kubischen Gittern zu prüfen.

Die eigentliche „Meßgröße“ ist bei dieser Methode die lineare mittlere Verschiebung mit der Zeit. Durch sie läßt sich die mittlere, zeitunabhängige Driftgeschwindigkeit $\langle \vec{v} \rangle$ des Gittergases bestimmen, die über

$$\vec{B} = \frac{\langle \vec{v} \rangle}{\vec{F}} \quad (3.14)$$

⁸Die Effektive-Medium-Theorie und die Critical-Path-Näherung werden im Kapitel 7 näher erläutert.

mit der Beweglichkeit $\vec{B}$ verknüpft ist. Diese Beweglichkeit steht wiederum über die Nernst-Einstein-Relation mit dem kollektiven Diffusionskoeffizienten in Zusammenhang. Für ein Gittergas, wie ich es in dieser Arbeit behandle, lautet sie

$$D_{\text{coll}} = Bc \frac{d\mu}{dc}, \quad (3.15)$$

wobei $d\mu/dc$ durch (2.45) zu

$$\frac{\partial\mu}{\partial c} = \frac{1}{\beta \langle c_i(1 - c_i) \rangle}. \quad (3.16)$$

bestimmt ist. Die obige Form der Nernst-Einstein-Relation ist von Kubo [88] ohne Beweis aufgestellt worden. Murch [110, 111] hat gezeigt, daß sie exakt ist.

Die klassische Form der Nernst-Einstein-Relation bezieht sich auf den Fall vollständig unabhängiger geladener Teilchen. Sie hat die Form

$$D_{\text{coll}} = B \frac{1}{\beta q}, \quad (3.17)$$

wobei q die Ladung der Teilchen ist. Da für unabhängige Teilchen ferner $\mu = \ln(c)/\beta$ gilt, folgt (3.17) abgesehen von der bloßen Skalierungskonstante q aus (3.15).

Die Kraft F wird im Gitter implementiert, indem die Übergangsraten, die entsprechend einem vorgegebenen Modell auf dem Gitter verteilt worden sind, modifiziert werden. In die Richtung der Kraft werden die Raten um den multiplikativen Faktor b erhöht und in die entgegengesetzte Richtung um b^{-1} erniedrigt. Dies geschieht durch eine Verschiebung des den Übergangsraten zugrundeliegenden Potentialverlaufes im Gitter in Richtung des Feldes, wie in Abb. 3.3 für den Fall eines Random-Barrier-Modells skizziert. Die neuen Übergangsraten nach Einführung des Feldes in dessen Richtung lauten

$$\Gamma_{i \rightarrow i+1}^{\text{bias}} = \Gamma_0 \exp \left[-\beta \left(E_{i,i+1} - \frac{Fa}{2} \right) \right] \quad \text{mit } a = 1 \quad (3.18)$$

$$= \Gamma_{i \rightarrow i+1} b. \quad (3.19)$$

Der multiplikative Faktor b ist somit

$$b = \exp \left(\beta \frac{F}{2} \right). \quad (3.20)$$

Die Übergangsrate in entgegengesetzter Richtung ergibt sich entsprechend. Die Raten in die anderen Richtungen senkrecht zum Feld werden nicht modifiziert.

Um Übergangsraten größer eins durch die Multiplikation mit den b -Faktoren zu vermeiden, werden sie auf $(b + b^{-1})$ normiert.

Bei diesem Verfahren ist es notwendig, sehr kleine Felder anzulegen, um das Lineare-Response-Verhalten nicht zu verlassen. Genaugenommen muß man mehrere kleine Felder für ein System simulieren, um dann den Diffusionskoeffizienten aus der Extrapolation $F \rightarrow 0$ zu berechnen.

Ich habe während meiner Dissertation lediglich einige Tests mit diesem Verfahren durchgeführt, es aber nicht zur „Datenproduktion“ verwendet, weil ich dabei keine Vorteile gegenüber den in den folgenden Kapiteln beschriebenen Methoden gesehen habe.

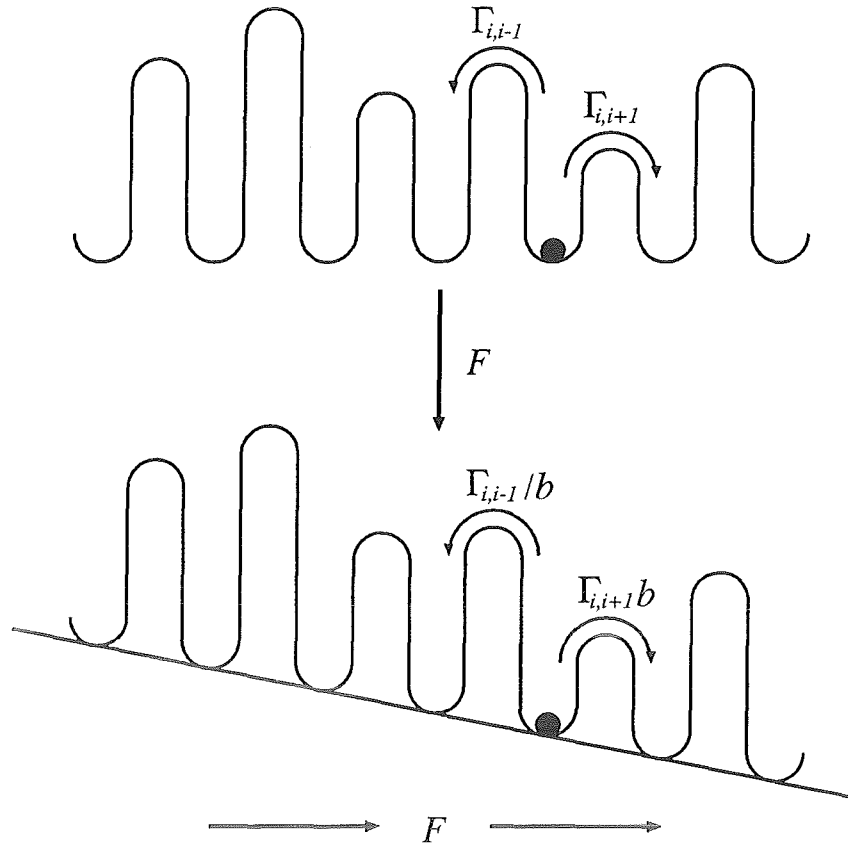


Abbildung 3.3: Potentialverlauf bei äußerem Feld $\vec{F}$ im Random-Barrier-Modell. Die Übergangsraten in $-\vec{F}$ -Richtung werden um den Faktor b verkleinert und die Raten in $\vec{F}$ -Richtung um den gleichen Faktor vergrößert.

Dichtegradientenmethode

Auch bei der Dichtegradientenmethode simuliert man die lineare Antwort eines Gittergases, diesmal aber nicht auf ein äußeres Feld, sondern auf einen Dichtegradienten in der Verteilung des Teilchengases auf dem Gitter.

Die Dichtegradientenmethode ist von Bowker und King [22] bzw. Kutner [89] eingeführt worden. Bowker und King haben als Anfangszustand eine Stufenfunktion der Gittergaskonzentration auf dem Gitter verwendet, d. h. sie haben in einem Teil des Gitters die Konzentration gleich eins gesetzt und im übrigen gleich null. Ihr Interesse hat der Oberflächendiffusion von Adatomen gegolten. Kutner hat die von ihm gefundene Konstanz des kollektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion der Gittergaskonzentration auf einem idealen Gitter benutzt, um die Simulationemethode für ein periodisches Profil zu testen. Pätzold [127] hat diese Simulationemethode ebenfalls ausführlich bei seinen Gittergassimulationen in ungeordneten Gittern mit dem von ihm entwickelten Vektoralgorithmus verwendet. Dabei hat er das Gittergas in eine Richtung entsprechend dem vorgegebenen Profil und in die übrigen Richtungen uniform und entsprechend der Gleichgewichtsverteilung

lung verteilt. Es ist deshalb nicht nötig, zu Beginn der Simulation eine Equilibrierung des Systems in Richtungen senkrecht zum Profil durchzuführen.

Bei einem periodisches Profil ist der Zerfall des Konzentrationsgradienten schon in Kapitel 2.5.2 berechnet und der sich daraus ergebene Wert für den kollektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt worden. Dort habe ich wie Pätzold ein Kosinus-Profil behandelt. Wenn man nichtlineare Effekte vernachlässigen kann, dann ist der Verlauf des Gradientenzerfalls exponentiell.

Ich habe die von Pätzold entwickelten Programme in überarbeiteter Form während meiner Diplomarbeit [151] verwendet, um die kollektive Diffusion im Random-Trap-Modell zu untersuchen. Dabei bin ich auch ausführlich auf die Problematik des Verfahrens eingegangen (siehe dazu auch Kapitel 2.5.2). Während des ersten Teils dieser Dissertation habe ich weiterhin die Simulationen zur kollektiven Diffusion mit der Dichtegradientenmethode durchgeführt, bin aber zum Schluß der Arbeit zur im nächsten Abschnitt beschriebenen Schwerpunktmethode übergewechselt.

Die Zerfallszeit ist nach Gleichung (2.51) proportional zum Quadrat der Profilwellenlänge. Deshalb sollte die Wellenlänge so klein wie möglich gewählt werden. Andererseits muß der Bedingung Rechnung getragen werden, daß man sich im hydrodynamischen Limes befindet, d. h. das die Fluktuationen im Gittergas auf Längenskalen, die nicht sehr viel größer als die Gitterkonstante sind, klein bleiben. Die Wellenlänge muß deshalb hinreichend groß sein, denn sonst würde das gemessene Diffusionsverhalten von der Dynamik auf kleinen Clustern von Gitterplätzen bestimmt, die in der Regel verschieden von der auf großen Längenskalen ist. Es lassen sich in Gittern mit ungeordneten Übergangsraten stets zusammenhängende kleine Cluster von Gitterplätzen mit überdurchschnittlich hohen Übergangsraten finden, die das Diffusionsverhalten zu Anfang der Simulation bestimmen werden. Dieses Einlaufverhalten der Diffusion wird sich in den Simulationsergebnissen als Abweichung vom exponentiellen Zerfall bemerkbar machen. Der Zerfall des Konzentrationsprofils wird in diesem Bereich stärker sein. Um das Einlaufverhalten zu verhindern oder zu beschränken, muß eine große Wellenlänge des Profils gewählt werden, denn dann ist der Zerfall auf kleinen Clustern mit Längenskalen sehr viel kleiner als die Wellenlänge irrelevant.

Den Grenzwert sehr großer Wellenlängen des Profils kann man vergleichen mit dem Grenzwert sehr großer Simulationszeiten bei der Tracer-Diffusion. Beide Grenzübergänge sind bei einem veränderten Kurzzeitverhalten des Gittergases notwendig.

Bei meinen Simulationen mit der Dichtegradientenmethode habe ich in der Regel Wellenlängen von 50 bis 100 Gitterplätze verwendet. Insbesondere in einer Dimension, in der Nichtlinearitäten eine verstärkte Rolle zu spielen scheinen [151], habe ich auch größere Wellenlängen bis 150 Plätze benutzt.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß durch die Auflegung eines Konzentrationsprofils über der durchschnittlichen als Parameter der Simulation vorgegebenen Gittergaskonzentration Bereiche mit unterschiedlicher Konzentration auf dem Gitter geschaffen werden. Dies führt zu einer unterschiedlich schnellen Diffusion in ungeordneten Gittern, in denen der Diffusionskoeffizient von der Konzentration abhängig ist, in den verschiedenen Gitterbereichen. Deshalb muß die Anfangsamplitude des Profils in Abhängigkeit

von der Veränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration genügend klein gewählt werden. Wenn der Diffusionskoeffizient eine lineare Funktion der Konzentration ist, dann sollte der Einfluß der gewählten Amplitude in einem erweiterten Bereich unerheblich sein. Zu große Konzentrationsvariationen würden aber wieder nichtlineare Effekte verursachen. Ich habe absolute Profilamplituden von 0.01 bis 0.1 verwendet. Die durchschnittliche Konzentration c habe ich von null bis eins variiert.

Schwerpunktmethode

Diese Simulationmethode basiert auf den in Kapitel 2.5.2 dargestellten theoretischen Überlegungen. Sie stellt die natürliche Fortsetzung des Simulationsverfahrens zur Bestimmung des Tracer-Diffusionskoeffizienten für die Untersuchung des kollektiven Verhaltens eines Gittergases dar.

Es taucht bei der Verwendung der Schwerpunktmethode ein statistisches Problem auf. Die statistische fluktuierende „Meßgröße“ ist hier nämlich nicht mehr die mittlere quadratische Verschiebung eines Teilchens, sondern die mittlere quadratische Verschiebung des gesamten Teilchenensembles. Die Varianz des berechneten Schwerpunkts-Diffusionskoeffizienten ist deshalb umgekehrt proportional zur Anzahl der simulierten Systeme. Es muß also eine möglichst große Zahl von Systemen simuliert werden, um hinreichend genaue Ergebnisse zu erhalten. Andererseits dürfen die einzelnen Systeme im ungeordneten Fall nicht zu klein gewählt werden, damit die Systemparameter möglichst genau bei der Realisierung des Systems in der Simulation wiedergegeben werden. Eine Mittelung des Diffusionsverhaltens über Systemrealisierungen mit um die vorgegebenen Werte statistisch schwankenden Systemparametern ergibt i. a. nicht das Diffusionsverhalten des gemittelten Systems. Dies würde nur dann der Fall sein, wenn der Diffusionskoeffizient linear von den Systemparametern abhängen würde.

Im letzten Teil meiner Dissertation habe ich ausschließlich die Schwerpunktmethode zur Simulation der kollektiven Diffusion benutzt, weil mir diese Methode am genauesten erschienen ist. Insbesondere gilt dies für Systeme mit sehr starker Unordnung. Dann macht sich nämlich die „Parameterfreiheit“ der Schwerpunktmethode vorteilhaft bemerkbar. Denn zur Berechnung der wirklichen Diffusionskoeffizienten ist es in diesem Fall lediglich nötig, entsprechend lange Simulationszeiten zu verwenden. Das gilt zwar im Prinzip auch für die Dichtegradientenmethode bzw. die Bewegunglichkeitsmessung über ein angelegtes Feld, doch in den beiden letztgenannten Fällen muß die Simulationszeit zum Erreichen des wirklichen Langzeitverhaltens auf indirekte Weise eingestellt werden. Bei der Dichtegradientenmethode gelingt dies über die Wahl einer entsprechend großen Wellenlänge des Dichteprofiles und bei der Bewegunglichkeitsmessung durch den Übergang zu sehr kleinen äußeren Feldern.

Bei den von mir durchgeführten Simulationen mit der Schwerpunktmethode habe ich in der Regel Systemgrößen von ca. 1000 Gitterplätzen benutzt und bis zu 10^6 Systeme zur statistischen Mittelung berechnet.

3.4 Diffusion im pseudounendlichdimensionalen Gitter

Die verallgemeinerte Effektive-Medium-Theorie, die ich im Kapitel 7 für Einteilchendiffusion bzw. im Kapitel 8 für Gittergasdiffusion einführen werde, sollte dann exakt werden, wenn Korrelationseffekte jedweder Art vernachlässigt werden können. Dies ist eine allgemeine Forderung an mittlere-Feld-artige Näherungen. Korrelationen zwischen aufeinander folgenden Teilchensprüngen bzw. den Besetzungswahrscheinlichkeiten benachbarter Gitterplätze sollten dann verschwinden, wenn Teilchen auf einem bestimmten Platz eine gemittelte Umgebung „sehen“. Dies sollte durch eine sehr hohe Koordinationszahl erreicht werden können und im Grenzfall eines unendlichdimensionalen Gitters exakt gelten. Deshalb wäre es wünschenswert, wenn solche Systeme auch in Computersimulationen untersucht werden könnten, um die Güte der effektiven Theorien in diesem Grenzfall zu testen.

Leider steigt die Anzahl der Gitterplätze in den Systemen für Computersimulationen exponentiell mit der Dimension des Gitters an. Analog verhält sich die Laufzeit der Simulation. Eine Verkleinerung der linearen Ausdehnung des Gitters kann dieses Verhalten der Laufzeit lediglich begrenzt aufheben.

Es besteht deshalb die Notwendigkeit, die Gittergasdiffusion auf einem unendlichdimensionalen Gitter auf eine andere Weise durchzuführen als bei endlichen Dimensionen.

Für $d \rightarrow \infty$ bei hyperkubischen Gittern spielen die räumlichen Anordnungen der Gitterplätze zueinander keine Rolle. Deswegen sollte es vernünftig sein, bei der Simulation die relative Position der Plätze zueinander völlig zu vernachlässigen. Ein Teilchen auf einem bestimmten Gitterplatz kann dann nicht mehr nur auf benachbarte Plätze springen, sondern auf alle anderen Plätze, sofern die Sprungbedingungen dafür erfüllt sind. Wenn sich die Übergangsrate zwischen Start- und Zielplatz aus den beiden zugehörigen Platzenergien oder aus einer Energiebarriere zwischen den Plätzen ergibt, dann muß sie für jeden Sprungversuch neu berechnet werden. Alternativ wäre es möglich die Übergangsraten von jedem Gitterplatz zu jedem anderen vor Beginn der Monte-Carlo-Simulation ein für alle mal zu berechnen und zu speichern.

Im Prinzip ist die wirkliche Dimension des in der Simulation verwendeten Gitters ohne Bedeutung. Ich habe aus Gründen der Einfachheit bei der Anwendung dieses Verfahrens stets eindimensionale Gitter benutzt.

Wenn der Diffusionskoeffizient über die mittlere quadratische Verschiebung berechnet werden soll, dann ist es nötig, bei der Berechnung der Verschiebung bei einem Sprung, nur dessen Richtung zu berücksichtigen und die wirkliche Sprunglänge auf die Gitterkonstante zu reduzieren.

Die Feldmethode und die Dichtegradientenmethode sind wegen ihrer inhärenten Anisotropie für dieses Verfahren der Gittergasdiffusion in pseudounendlichdimensionalen Gittern nicht geeignet.

Kapitel 4

Phänomenologische Ansätze und Richards-Modell

In diesem Kapitel möchte ich auf einige phänomenologische Überlegungen zum Diffusionsproblem eingehen. Insbesondere soll eine erste Näherung für den kollektiven Diffusionskoeffizienten vorgestellt werden, die für meine eigenen analytischen Berechnungen als korrelationsfreie Näherung einen Grenzfall beschreiben wird.

Desweiteren soll das generelle qualitative Verhalten des kollektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion der Gittergaskonzentration erläutert werden. Insbesondere sollen Sättigungs- und Perkolationseffekte beschrieben werden.

Zum Schluß dieses Kapitels möchte ich einige Worte über das Richards-Modell [132] verlieren. Für dieses Modell ist der kollektive Diffusionskoeffizient in einer Dimension exakt bekannt. Eine Aussage über das qualitative Verhalten der Diffusion in höheren Dimensionen liefert die phänomenologische Näherung.

4.1 Phänomenologische Lösungen der kollektiven Diffusion

Die erste phänomenologische Beschreibung der kollektiven Diffusion ist von Oriani [124] im Zusammenhang mit der Wasserstoffdiffusion in Stahl mit Haftstellen für Wasserstoff gefunden worden. Das zugrundeliegende Modell ist ein ungeordnetes Zwei-Niveau-System im Random-Trap-Modell. Eigentlich hat Oriani zusätzlich noch erhöhte Barrieren um die Traps herum angenommen, doch effektiv hat er lediglich ein Trap-Modell berechnet. Bei seinem phänomenologischen Ansatz nimmt er an, daß der kollektive Diffusionskoeffizient im wesentlichen durch die Gittergasdiffusion auf dem ungestörten Gitter gegeben ist. Sein Resultat D_{coll}^{pheno} lautet dann in meiner Notation

$$D_{coll}^{pheno} = \Gamma_0 \frac{c_1(1 - c_t)}{(1 - c_t)c_1 + c_2(1 - c_2)c_t}. \quad (4.1)$$

Zumindest ist der Grenzwert für $c_t \rightarrow 0$ korrekt. Doch wenn die Traps äquivalent zu den normalen Plätzen sind, dann ergibt sich schon ein vom theoretischen Resultat $D_{coll} = \Gamma_0$ verschiedenes Ergebnis. Die Oriani-Näherung ist damit nicht zufriedenstellend.

Weitere frühe phänomenologische Lösungsansätze findet man bei de Avellez et al. [8]. Dort sind auch Vergleiche mit experimentellen Daten der Sauerstoff-Diffusion in auf Niob basierenden Legierungen durchgeführt worden. Ihnen gemeinsam ist allerdings, daß sie nicht den richtigen exakt bekannten Einteilchengrenzwert des kollektiven Diffusionskoeffizienten liefern. Dies sollte aber eine Mindestforderung an eine „korrekte“ phänomenologische Theorie sein. Solche Lösungen sind von Brouwer [27] und Salomons [135] gefunden worden. Brouwer et al. haben die Wasserstoff-Diffusion in $Ti_{1-y}V_y$ -Legierungen untersucht und dabei auch die mikroskopischen Verhältnisse berücksichtigt. Tatsächlich war es gerade das Ziel von Brouwer et al., Informationen über die mikroskopischen Zusammenhänge in einer Legierung über eine makroskopische Meßgröße, nämlich den kollektiven Diffusionskoeffizienten, zu erhalten. Auch Salomons hat die Wasserstoff-Diffusion in Metallen und Legierungen behandelt. Allerdings hat er seine phänomenologischen Überlegungen mit Monte-Carlo-Simulationen verglichen.

Ihren Überlegungen liegt die Nernst-Einstein-Relation zugrunde. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen kollektiven Diffusionskoeffizienten und der Mobilität B der Gittergastteilchen. Für ein Gittergas, wie ich es in dieser Arbeit behandle, lautet sie auf einem idealen Gitter

$$D_{coll} = Bc \frac{d\mu}{dc}, \quad (4.2)$$

wobei $d\mu/dc$ durch (2.45) zu

$$\frac{\partial\mu}{\partial c} = \frac{1}{\beta \langle c_i(1 - c_i) \rangle} \quad (4.3)$$

gegeben ist und damit den Faktor $1/(\beta c(1 - c))$ liefert. Die Beziehung (4.2) hat sehr viel Ähnlichkeit mit der Relation zwischen D_{coll} und dem Schwerpunkts-Diffusionskoeffizienten D_{cm} (2.39), wenn man D_{cm} mit der Beweglichkeit identifiziert.

Für die Beweglichkeit setzt man im idealen Gitter

$$B = \Gamma_0(1 - c)\beta \quad (4.4)$$

an. Die Beweglichkeit ist somit als Produkt der uniformen Übergangsrate auf dem Gitter und einem *Blockierungsfaktor* $(1 - c)$ gegeben. Der Blockierungsfaktor berücksichtigt, daß nur Übergänge auf unbesetzte nächste Nachbarplätze ausgeführt werden können. Die Gleichung (4.2) vereinfacht sich dadurch zu

$$D_{coll}^{pheno} = \Gamma_0. \quad (4.5)$$

Das Ergebnis ist also äquivalent zum exakt bekannten Resultat (2.36).

Für ungeordnete Gitter haben die Autoren eine gemittelte Nernst-Einstein-Relation angesetzt:

$$D_{\text{coll}}^{\text{pheno}} = \langle B_i c_i \rangle \frac{d\mu}{dc}. \quad (4.6)$$

Für den kinetischen „Beweglichkeitsfaktor“ B_i wird analog zum idealen Gitter

$$B_i = \langle \Gamma_{i,f}(1 - c_f) \rangle_f \beta \quad (4.7)$$

angesetzt. Dies führt zum allgemeinen phänomenologischen Ausdruck für den kollektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{coll}}^{\text{pheno}} = \frac{\langle \Gamma_{i,f} c_i (1 - c_f) \rangle}{\langle c_i (1 - c_i) \rangle}. \quad (4.8)$$

Der Mittelwert im Zähler ist, wenn $\Gamma_{i,f}$ von i und f abhängt, ein zweidimensionales Integral.

Die phänomenologische Gleichung (4.8) kann man auch mikroskopisch begründen. Dies ist von Brouwer, Salomons und Griessen [28] bei der Erklärung der Konzentrationsabhängigkeit von Wasserstoff-Diffusion in $\text{Nb}_{1-y}\text{V}_y$ -Legierungen durchgeführt worden. Sie haben dazu den Teilchenstrom auf einem Gitter, der durch einen Konzentrationsgradienten induziert wird, betrachtet (Abb. 4.1). Unter Vernachlässigung aller Korrelationseffekte gelingt dann die Ableitung des kollektiven Diffusionskoeffizienten. Diese Ableitung will ich nun kurz beschreiben.

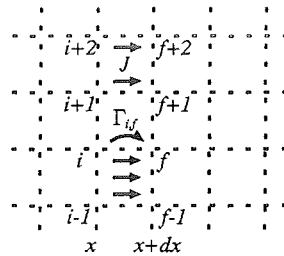


Abbildung 4.1: Teilchenfluß J durch ein reguläres Gitter. Die Darstellung beschreibt den Fluß durch ein quadratisches Gitter, gibt aber die Verhältnisse für ein allgemeines hyperkubisches Gitter wieder.

Für einen Teilchenstrom J gilt allgemein das erste Ficksche Gesetz (2.11). Es lautet verallgemeinert für ein Gittergas in einem beliebig dimensionalen Gitter

$$\vec{J} = -D_{\text{coll}} \vec{\nabla} c. \quad (4.9)$$

Wie in der Abb. 4.1 angedeutet, soll der Konzentrationsgradient auf die x -Richtung beschränkt sein. Damit reduziert sich (4.9) auf einen eindimensionalen Zusammenhang:

$$J = -D_{\text{coll}} \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (4.10)$$

Der Strom J ist über eine Kontinuitätsgleichung (2.12) mit der Mastergleichung (2.15) verknüpft, kann also auch in Form einer Ratengleichung geschrieben werden. Sie beschreibt den lokalen Fluß durch eine Grenzfläche senkrecht zur x -Richtung und besteht aus N Gitterplätzen:

$$J = a \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{f=1}^N [\Gamma_{i,f} c_i(x) (1 - c_f(x + dx)) - \Gamma_{i,f} c_i(x + dx) (1 - c_f(x))], \quad (4.11)$$

wobei c_i die Besetzungsfaktoren sind und a wieder die uniforme Gitterkonstante ist. Da ich nur einen kleinen Konzentrationsgradienten betrachte, d. h. lediglich kleine Abweichungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten vom Gleichgewicht zulasse, und desweiteren auch keine Korrelationseffekte berücksichtigt werden sollen, faktorisieren die Zweipunktkorrelationsfunktionen und können als Näherung durch Produkte der Gleichgewichts-Besetzungsfaktoren ersetzt werden.

Die Taylor-Entwicklung der Besetzungsfaktoren $c_i(x + dx) = c_i(x) + \frac{\partial c_i}{\partial x}(x) dx$ führt dann auf

$$J = a \frac{1}{N^2} \sum_{i,f=1}^N \Gamma_{i,f} \left[c_i - c_i c_f - c_i \frac{\partial c_f}{\partial x} dx - c_i + c_i c_f - \frac{\partial c_i}{\partial x} dx + \frac{\partial c_i}{\partial x} c_f dx \right]. \quad (4.12)$$

Da jetzt alle Faktoren c_i Funktionen von x sind, müssen die Argumente nicht mehr ausgeschrieben werden. Eine Vereinfachung und anschließendes Ausnutzen von $dx = a$ führt auf

$$J = -a^2 \frac{1}{N^2} \sum_{i,f=1}^N \Gamma_{i,f} \left[c_i \frac{\partial c_f}{\partial x} dx + \frac{\partial c_i}{\partial x} dx - \frac{\partial c_i}{\partial x} c_f dx \right] \quad (4.13)$$

$$= -a^2 \frac{1}{N^2} \sum_{i,f=1}^N \Gamma_{i,f} \left[(1 - c_f) \frac{\partial c_i}{\partial c} + c_i \frac{\partial c_f}{\partial c} \right] \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (4.14)$$

Der Vergleich mit (4.10) liefert den kollektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{coll}}^{\text{pheno}} = \left\langle \Gamma_{i,f} (1 - c_f) \frac{\partial c_i}{\partial c} + \Gamma_{i,f} c_i \frac{\partial c_f}{\partial c} \right\rangle. \quad (4.15)$$

Die Berechnung von $\frac{\partial c_i}{\partial c}$ gelingt einfach durch Differentiation der Fermi-Funktion (2.59)

$$\frac{\partial}{\partial c} c_i(E_i) = \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{1}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))} \right) \quad (4.16)$$

$$= \left(\frac{1}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))} \right)^2 \exp(\beta(E_i - \mu)) \beta \frac{d\mu}{dc} \quad (4.17)$$

$$= c_i^2 \frac{1 - c_i}{c_i} \beta \frac{d\mu}{dc} \quad (4.18)$$

$$= c_i(1 - c_i) \beta \frac{d\mu}{dc}. \quad (4.19)$$

Mit diesem Ergebnis vereinfacht sich (4.15) zu

$$D_{coll}^{pheno} = \langle \Gamma_{i,f}(1 - c_f)c_i(1 - c_i) + \Gamma_{i,f}c_i c_f(1 - c_f) \rangle \beta \frac{d\mu}{dc} \quad (4.20)$$

und mit der Detaillierte-Gleichgewicht-Relation $\Gamma_{i,f}c_i(1 - c_f) = \Gamma_{f,i}c_f(1 - c_i)$ folgt weiter

$$D_{coll}^{pheno} = \langle \Gamma_{i,f}c_i(1 - c_f) - \Gamma_{i,f}c_i^2(1 - c_f) + \Gamma_{f,i}c_f^2(1 - c_i) \rangle \beta \frac{d\mu}{dc} \quad (4.21)$$

$$= \langle \Gamma_{i,f}c_i(1 - c_f) \rangle \beta \frac{d\mu}{dc} \text{ q.e.d..} \quad (4.22)$$

Kirchheim [77] hat im Zusammenhang mit der Wasserstoff-Diffusion in Legierungen und amorphen Metallen ebenfalls eine phänomenologische Theorie der beschriebenen Art behandelt. Durch eine kleine Ungenauigkeit ergibt sich ein zusätzlicher Faktor im Endresultat, der sich aber bei sehr kleinen Konzentrationen nicht auswirkt.

Milne et al.[106] haben das phänomenologische Resultat (4.8) aus thermodynamischen Überlegungen hergeleitet. Sie haben die Oberflächendiffusion von Cs-Adatomen auf einer Si(100)-Oberfläche untersucht und dabei auch langreichweitige Wechselwirkungen berücksichtigt.

Ähnliche Zusammenhänge sind schon früher bei der Behandlung eines Teilchenstromes auf einer uniformen Oberfläche im Rahmen des Gittergasmodells berechnet worden (siehe z. B. [155], dort finden sich auch weitere Referenzen).

Wenn nicht schon in der Verteilung der Übergangsraten Korrelationen vorhanden sind wie z. B. im Miller-Abrahams-Modell, dann ist der einzige Effekt, der bei der phänomenologischen Theorie berücksichtigt wird und der eine Abhängigkeit des kollektiven Diffusionskoeffizienten von der Konzentration des Gittergases erzeugt, die Besetzung energetisch tiefliegender Gitterplätze analog der Fermi-Dirac-Statistik (2.13). Diese *Sättigung* tiefer Traps führt dazu, daß mit steigender Konzentration nur noch Gitterplätze mit zunehmender Platzenergie zugänglich sind. Die beweglichen Gittergasteilchen findet man schließlich stets an der Fermi-Kante, die sich bei steigender Konzentration zu höheren Energien entlang der Gitterplatz-Energieverteilung verschiebt. Deshalb ist die phänomenologische Formel eine monoton steigende Funktion von c .

Der Monotonie-Beweis gelingt einfach über eine kleine Umformung von (4.8). Damit sie gelingt, ist es aber wichtig, daß die einzelnen Übergangsraten unkorreliert sind, d. h. Trap- und Barrierenanteil der Übergangsrate seien unabhängig voneinander verteilt. Dann lassen sich die Ensemble-Mittelungen über den Trapanteil der Übergangsrate Γ_i^T und den Barrierenanteil $\Gamma_{i,f}^B$ (siehe auch (2.22) in Kapitel 2.3) unabhängig voneinander ausführen:

$$\langle \Gamma_{i,f} \rangle = \langle \Gamma_{i,f}^B \rangle \langle \Gamma_i^T \rangle. \quad (4.23)$$

Es folgt hieraus für (4.8)

$$D_{coll}^{pheno} = \frac{\langle \Gamma_{i,f}c_i(1 - c_f) \rangle}{\langle c_i(1 - c_i) \rangle} \quad (4.24)$$

$$= \langle \Gamma_{i,f}^B \rangle \frac{\langle \Gamma_i^T c_i(1 - c_f) \rangle}{\langle c_i(1 - c_i) \rangle}. \quad (4.25)$$

Mit der Detaillierte-Gleichgewicht-Relation $\Gamma_r^T c_r (1 - c_i) = \Gamma_i^T c_i (1 - c_r)$ bezüglich i und einen festen Referenzplatz r bzw. den Plätzen f und r gilt weiter

$$D_{coll}^{pheno} = \langle \Gamma_{i,f}^B \rangle \frac{\langle \Gamma_i^T c_i \Gamma_f^T c_f \frac{1-c_r}{c_r} \rangle}{\langle \Gamma_i^T c_i^2 \frac{1-c_r}{c_r} \rangle} \quad (4.26)$$

$$= \langle \Gamma_{i,f}^B \rangle \frac{\langle \langle c_i c_f \rangle \rangle}{\langle \langle c_i^2 \rangle \rangle}, \quad (4.27)$$

wobei die Mittelung $\langle \langle \cdot \rangle \rangle$ über die um Γ_i^T modifizierte Energieverteilung geht. Dies ist zulässig, weil die Übergangsraten immer kleiner als eins sind.

Nun leitet man den Ausdruck für D_{coll}^{pheno} einfach nach der Konzentration c ab

$$\frac{d}{dc} D_{coll}^{pheno} = \frac{d}{dc} \langle \Gamma_{i,f}^B \rangle \frac{\langle \langle c_i \rangle \rangle^2}{\langle \langle c_i^2 \rangle \rangle} \quad (4.28)$$

$$= \frac{2 \langle \langle c_i \rangle \rangle}{\langle \langle c_i^2 \rangle \rangle^2 \langle c_i (1 - c_i) \rangle} \left[\langle \langle c_i (1 - c_i) \rangle \rangle \langle \langle c_i^2 \rangle \rangle - \langle \langle c_i \rangle \rangle \langle \langle c_i c_i (1 - c_i) \rangle \rangle \right] \quad (4.29)$$

$$= \frac{2 \langle \langle c_i \rangle \rangle}{\langle \langle c_i^2 \rangle \rangle^2 \langle c_i (1 - c_i) \rangle} \left[\langle \langle c_i \rangle \rangle \langle \langle c_i^3 \rangle \rangle - \langle \langle c_i^2 \rangle \rangle^2 \right] \quad (4.30)$$

$$= \frac{2 \langle \langle c_i \rangle \rangle}{\langle \langle c_i^2 \rangle \rangle^2 \langle c_i (1 - c_i) \rangle} \Omega. \quad (4.31)$$

Es reicht aus zu zeigen, daß $\Omega > 0$ gilt, weil der Vorfaktor auf jeden Fall positiv ist. Dazu betrachtet man eine Art Schwarz'sche Ungleichung für Zufallsvariablen¹. Sind x und y zwei beliebige Zufallsvariablen, für die die Erwartungswerte $\langle x^2 \rangle$ und $\langle y^2 \rangle$ existieren, dann gilt

$$|\langle xy \rangle|^2 \leq \langle x^2 \rangle \langle y^2 \rangle. \quad (4.32)$$

Daraus folgt

$$\langle \langle c_i \rangle \rangle \langle \langle c_i^3 \rangle \rangle \geq \left\langle \left\langle \sqrt{c_i} \sqrt{c_i^3} \right\rangle \right\rangle^2 \quad (4.33)$$

$$= \langle \langle c_i^2 \rangle \rangle^2, \text{ q.e.d..} \quad (4.34)$$

Ist es aber überhaupt physikalisch sinnvoll, daß der kollektive Diffusionskoeffizient auf der ganzen Konzentrationsskala ansteigt? Für kleine Gittergaskonzentrationen ist ein solches Verhalten sicherlich vernünftig, denn in diesem Bereich können die freien Teilchen, d. h. die Teilchen an der mehr oder weniger aufgeweichten Fermi-Kante, die keine Traps sättigen, eine wenig gestörte Diffusionsbewegung um die gesättigten tiefen Traps herum vollführen. Diese Argumentation ist aber nur in endlichen Dimensionen schlüssig, da nämlich in einer Dimension² schon ein besetzter Trap ausreicht, um die Bewegung der übrigen Teilchen zu blockieren.

¹Als Referenz sei auf Standardwerke der Wahrscheinlichkeitsrechnung verwiesen. Ich habe die Ungleichung einem Werk von Renyi [131] entnommen. Dort ist sie lediglich für diskrete Zufallsvariablen formuliert. Eine Verallgemeinerung auf den kontinuierlichen Fall ist aber unproblematisch.

²Perkolationsschwelle gleich eins.

Wenn nun aber die Konzentration größer wird und ein zunehmender Teil der Platzenergieverteilung besetzt wird, dann sollten Blockierungseffekte mehr Einfluß auf das Diffusionsverhalten bekommen und schließlich müßte der Diffusionskoeffizient wieder sinken!

Ein für alle c steigender kollektiver Diffusionskoeffizient bedeutet, daß nicht eingefangene Teilchen immer einen nicht blockierten Pfad durch das Gitter finden können. Dies bedeutet eine Perkolationsschwelle $p_c = 0$, was für ein unendlichdimensionales Gitter charakteristisch ist.

Ohnehin sollte man annehmen können, daß die Vernachlässigung aller Korrelationen gerade im unendlichdimensionalen Gitter erfüllt ist. Denn wenn jeder Gitterplatz eine unendliche Anzahl von Nachbarplätzen hat und damit auch eine unbegrenzte Anzahl von Sprungrichtungen, dann „sehen“ Teilchen auf diesem Platz sozusagen nur eine mittlere Umgebung, aber keine ausgezeichneten Plätze.

Die Effektive-Medium-Theorie, die ich in Kapitel 8 entwickeln werde, wird als Grenzfall für $d \rightarrow \infty$ das phänomenologische Resultat (4.8) ergeben. Dies ist aber nicht überraschend, sondern sollte vielmehr als ein erwartetes Resultat angesehen werden!

Abschließend soll noch der Einteilchengrenzwert von D_{coll}^{pheno} untersucht werden, d. h. der Grenzfall $c \rightarrow 0$. Dabei wird der Zusammenhang

$$\begin{aligned} 1 - c_i &= 1 - \frac{1}{1 + \exp(\beta(E_i - \mu))} \\ &= c_i \exp(\beta(E_i - \mu)) \end{aligned} \quad (4.35)$$

verwendet. Es ergibt sich für D_{sp}^{pheno}

$$D_{sp}^{pheno} = D_{coll}^{pheno}(c \rightarrow 0) \quad (4.36)$$

$$= \frac{\langle \Gamma_{i,f} c_i \rangle}{\langle c_i \rangle} \quad (4.37)$$

$$\stackrel{(4.35)}{=} \frac{\langle \Gamma_{i,f} \exp(-\beta E_i) \rangle}{\langle \exp(-\beta E_i) \rangle} \quad (4.38)$$

$$= \frac{\langle \Gamma_{i,f} \rho_i \rangle}{\langle \rho_i \rangle}, \quad (4.39)$$

wobei

$$\rho_i = \exp(-\beta E_i) \quad (4.40)$$

proportional zur Gleichgewichtsbesetzungswahrscheinlichkeit (2.19) des Gitterplatzes mit der Energie E_i ist. Die im Kapitel 2.3 auf Seite 13 angegebene Form der Gleichgewichtsbesetzung lautet nämlich

$$p_{eq}(i) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i). \quad (4.41)$$

Die Größe Z bezeichnet die Zustandssumme, die auf einem Gittersegment mit N Plätzen die Form

$$Z = \sum_{i=1}^N \exp(-\beta E_i). \quad (4.42)$$

hat. Daraus folgt die Relation

$$\rho_i = N p_{eq}(i). \quad (4.43)$$

Bei den normierten Besetzungsfaktoren $\rho_i / \langle \rho_i \rangle$ ist zu beachten, daß sie nicht auf eins normiert sind, sondern auf einem endlichem Gittersegment der Größe N betrachtet auf N .

Diese Besetzungsfaktoren ρ_i , die die Form eines Boltzmann-Faktors haben, sind das Einteilchenanalogon zu c_i . Sie sind, wie in Kapitel 2.3 auf Seite 13 besprochen, gerade invers proportional zum Trap-Anteil der Übergangsrate (siehe (2.22)).

Ein entsprechendes Resultat für den Diffusionskoeffizienten findet man beim Leerstellengrenzfall $c \rightarrow 1$. Bei der Leerstellendiffusion ist lediglich zu beachten, daß die Gitterplatzenergien ein anderes Vorzeichen haben.

Für das Random-Trap-Modell, in dem die Besetzungsfaktoren invers proportional zu den Übergangsraten für den gleichen Gitterplatz sind, ergibt sich das exakte Resultat (2.65)

$$D_{sp}^{\text{pheno}} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \quad (4.44)$$

$$= \left\langle \frac{1}{\Gamma_i} \right\rangle^{-1}. \quad (4.45)$$

Somit läßt sich im Random-Trap-Modell die Verringerung des Diffusionskoeffizienten als Folge der erhöhten Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Gitterplätze deuten.

Im reinem Random-Barrier-Modell findet man

$$D_{sp}^{\text{pheno}} = \langle \Gamma_{i,f} \rangle. \quad (4.46)$$

Der Diffusionskoeffizient ist also durch die mittlere Übergangsrate zu benachbarten Gitterplätzen gegeben, was erst in hochdimensionalen Gittern als angemessene Näherung angesehen werden darf.

4.2 Das Richards-Modell

Das Richards-Modell [132] ist ein reines Trap-Modell für die lineare Kette—allerdings ohne Unordnung. Richards hat im Zusammenhang mit der Superionen-Leitung ein Modell postuliert, bei dem es nur zwei Gitterplatztypen gibt, die auf der Kette abwechselnd verteilt sind. Dies wird in Abb. 4.2 illustriert. Insbesondere sind die Übergangsraten auch

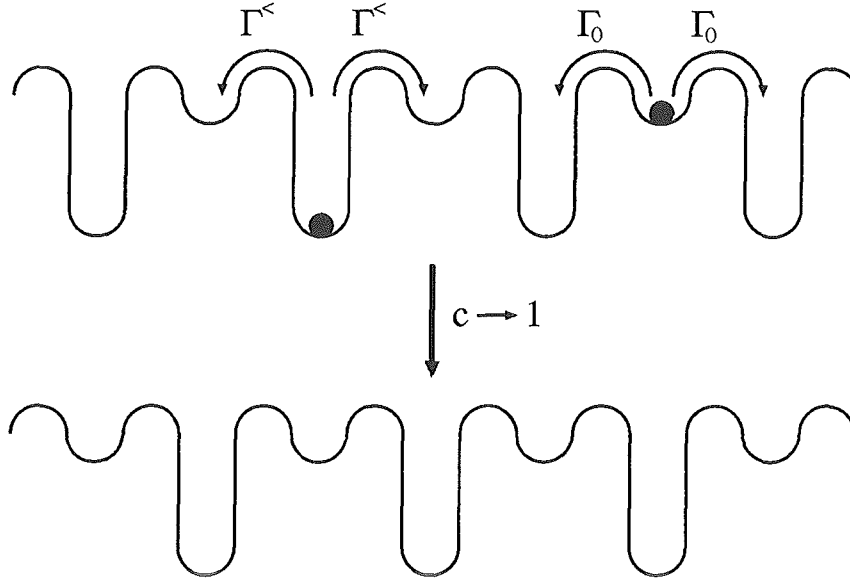


Abbildung 4.2: Illustration des Potentialverlaufes im Richards-Modell. Die Hälfte der Gitterplätze ist energetisch abgesenkt mit zugehöriger Übergangsrate $\Gamma^< = \exp(\beta E^<)$, mit $E^< < 0$. Der anderen Hälfte der Plätze kann man die Rate $\Gamma = \Gamma_0 = 1$ zuordnen. Im unteren Teil der Abbildung ist das Richards-Modell für die Leerstellendiffusion dargestellt.

lokal bis auf eine Translation um einen Gitterplatz im Leerstellenbild gleich denen im Teilchenbild verteilt. Dies ist eine Besonderheit dieses Modells³.

Richards ist in der Lage gewesen, für dieses Modell die Leitfähigkeit des Gittergases exakt zu berechnen, wobei er angenommen hat, daß jedes Gittergasteilchen eine Ladung q (hier gleich eins gesetzt) trägt. Die Harte-Kern-Wechselwirkung ist allerdings in seinem Modell trotzdem als einzige Wechselwirkung zwischen den Teilchen angenommen worden. Sein Resultat (Gleichung (42) in [132]) für die Leitfähigkeit σ lautet in meiner Notation

$$\sigma = \Gamma^< c_2 (1 - c_1) \left(1 - \frac{\Gamma - \Gamma^<}{\Gamma + \Gamma^<} (c_2 - c_1) \right). \quad (4.47)$$

Der allgemeine Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Beweglichkeit B ist

$$\sigma = cqB, \quad \text{mit } q = 1. \quad (4.48)$$

Daraus folgt mit (4.2) und $c_t = 1 - c_t = 0.5$

$$D_{\text{coll}} = Bc\beta \frac{d\mu}{dc} \quad (4.49)$$

$$= \frac{2\Gamma^< c_2 (1 - c_1)}{c_1 (1 - c_1) + c_2 (1 - c_2)} \left(\frac{\Gamma + \Gamma^< - \Gamma(c_2 - c_1) + \Gamma^< (c_2 - c_1)}{\Gamma + \Gamma^<} \right) \quad (4.50)$$

³Im Miller-Abrahams-Modell (Kapitel 2.3) findet man für symmetrische Verteilungen der Platzenergien zwar ebenfalls ein Leerstellenbild der Übergangsratenverteilung, das dem Teilchenbild ähnlich ist, aber bei diesem Modell gilt die Übereinstimmung nur im Ensemble-Mittel.

und weiter mit dem detaillierten Gleichgewicht (DG) $\Gamma c_1(1 - c_2) = \Gamma^< c_2(1 - c_1)$

$$D_{coll} = \frac{2}{\frac{c_1}{\Gamma^< c_2} + \frac{1-c_2}{\Gamma^<(1-c_1)}} \left(\frac{\Gamma(1-c_2)\Gamma c_1 + \Gamma^<(1-c_1)\Gamma^< c_2}{\Gamma + \Gamma^<} \right) \quad (4.51)$$

$$\stackrel{\text{DG}}{=} \frac{2}{\frac{1}{\Gamma\Gamma^<} (\Gamma^{\frac{c_1}{c_2}} + \Gamma^{\frac{c_2}{c_1}})} \left(\frac{\Gamma^{\frac{c_2}{c_1}}(1-c_1) + \Gamma c_1 + \Gamma^{\frac{c_1}{c_2}}(1-c_2) + \Gamma^< c_2}{\Gamma + \Gamma^<} \right) \quad (4.52)$$

$$= \left\langle \frac{1}{\Gamma_i} \right\rangle^{-1}. \quad (4.53)$$

Dies besagt aber gerade, daß der kollektive Diffusionskoeffizient im Richards-Modell gleich dem Einteilchen-Diffusionskoeffizienten ist, also keine Konzentrationsabhängigkeit der kollektiven Diffusion existiert! In der Abb. 4.3 habe ich Simulationsergebnisse dazu aufgetragen.

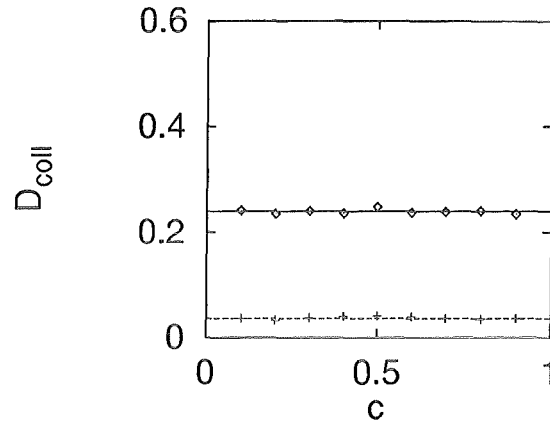


Abbildung 4.3: Kollektiver Diffusionskoeffizient im Richards-Modell. Symbole geben Simulationsdaten mit der Schwerpunktmethode wieder ($E^< = -2$ ($\diamond$), $E^< = -4$ ($+$)). Die Kurven repräsentieren das theoretische Resultat (4.53).

Gartner und Pites [44] haben dieses Modell ebenfalls innerhalb ihrer allgemeinen Abschätzung von D_{coll} als ein Beispiel behandelt, bei dem ihre Abschätzung exakt wird. Ihr Ergebnis (Gleichung (4.3) in [44]) lautet in meiner Notation

$$D_{coll} = \frac{2\Gamma c_1(1 - c_2)}{(c_1 - c_2)^2 + c_1(1 - c_1) + c_2(1 - c_2)}. \quad (4.54)$$

Auch dieses Ergebnis läßt sich unter Ausnutzung des detaillierten Gleichgewichtes natürlich wieder auf die obige einfache Form (4.53) bringen⁴.

⁴Gartner und Pites haben dies entweder nicht gesehen oder interessierten sich einfach nicht für die konkrete Gestalt des Diffusionskoeffizienten, da bei ihnen die Methodik der Abschätzung desselben im Vordergrund gestanden hat.

Soll das Richards-Modell auf höhere Dimensionen übertragen werden, so ist bei der Verteilung der Übergangsraten zu beachten, daß Übergänge zu benachbarten Gitterplätzen stets auf einen Platz der jeweils anderen Platzenergie gehen. Als Beispiel erhält man in zwei Dimensionen ein Schachbrettmuster wie in Abb. 4.4a).

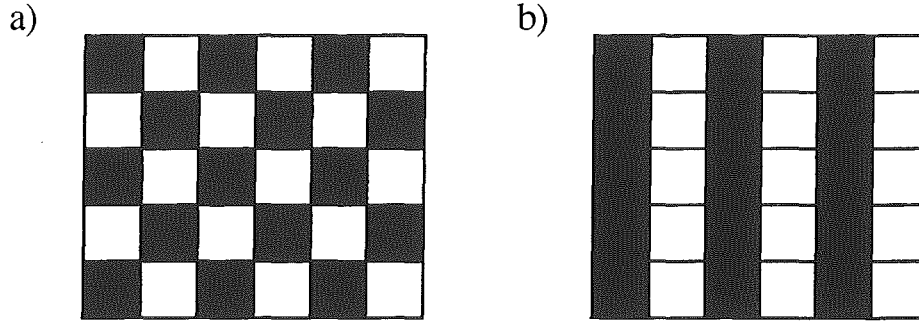


Abbildung 4.4: a) Richards-Modell in zwei Dimensionen. Die „schwarzen“ und die „weißen“ Gitterplätze gehören zu je einer der beiden Platzenergien im Richards-Modell. b) Richards-Modell in zwei Dimensionen mit einer eindimensionalen Struktur.

In höheren Dimensionen ist das Verhalten der kollektiven Diffusion verschieden vom eindimensionalen Fall. Die Auswertung des phänomenologischen Resultates (4.8), das im unendlichdimensionalen Gitter exakt sein sollte, für das Richards-Modell liefert unter Ausnutzung des detaillierten Gleichgewichts

$$D_{coll}^{pheno} = \frac{2\Gamma c_1(1 - c_2)}{c_1(1 - c_1) + c_2(1 - c_2)}, \quad (4.55)$$

denn es sind nur Übergänge zwischen nichtäquivalenten Gitterplätzen möglich. In der Abb. 4.5a) habe ich (4.55) aufgetragen und mit Simulationen im pseudounendlichdimensionalen Gitter verglichen. Die Simulationsdaten verifizieren das phänomenologische Ergebnis für den unendlichdimensionalen Fall. In der gleichen Abbildung habe ich auch einige Simulationen in zwei und drei Dimensionen wiedergegeben. Es ist klar erkennbar, daß der kollektive Diffusionskoeffizient offenbar mit der Dimensionalität zunimmt und sich ein zunehmend stärkeres Maximum bei der Konzentration $c = 0.5$ ausbildet. Die Symmetrie um dieses Maximum ergibt sich aus der Äquivalenz von Teilchen- und Leerstellendiffusion im Richards-Modell.

Der Einteilchen- bzw. Leerstellengrenzwert des kollektiven Diffusionskoeffizienten ist für alle Dimensionen gleich, weil es sich um ein Trap-Modell handelt.

Es stellt sich die Frage, was sich für ein kollektiver Diffusionskoeffizient ergibt, wenn man die Struktur des eindimensionalen Richards-Modells in eine zweite Dimension fortsetzt, wie in Abb. 4.4b) geschehen. Die Einteilchendiffusion ist auf dieser Struktur gleich der im originalen Richards-Modell. Leerstellen diffundieren in der veränderten Struktur aber anders. In Richtung der abgesenkten Gitterplätze werden sich auf den dazugehörigen Platzreihen die aus Kapitel 2.3 bekannten Doppelbarrieren aufbauen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Leerstellen in den Traps ist deshalb stark vermindert. Sie werden

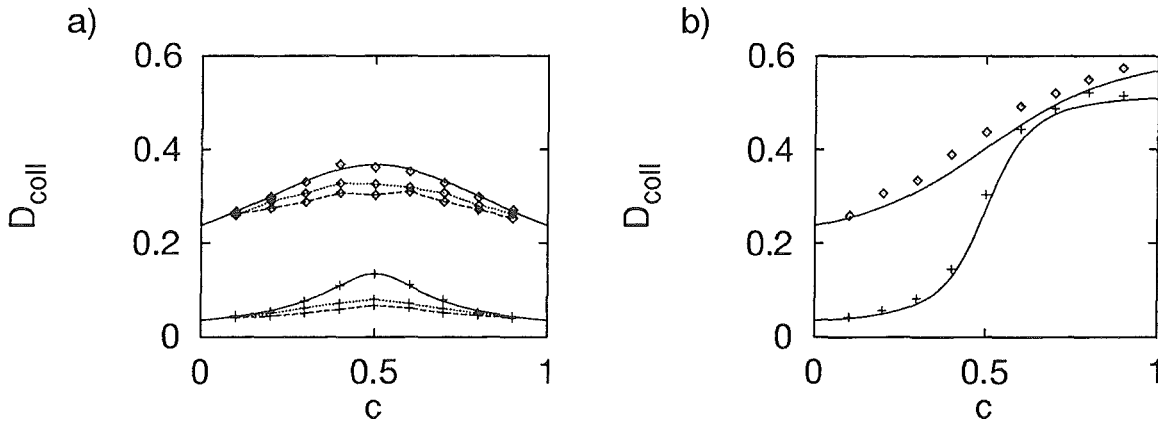


Abbildung 4.5: Kollektiver Diffusionskoeffizient im Richards-Modell. Symbole geben Simulationsdaten mit der Schwerpunktmethode wieder ($E^< = -2$ ($\diamond$), $E^< = -4$ ($+$)). Die Kurven repräsentieren theoretische Resultate: a) $d = 2$ (punktiert), $d = 3$ (gestrichelt), $d = \infty$ (durchgezogen (4.55)) und b) $d = 2$ mit spezieller anisotroper Struktur nach Abb. 4.4b) (Kurven zu (4.56)).

bevorzugt entlang den Reihen mit normalen Plätzen, die praktisch von Reihen für die Leerstellendiffusion erhöhter Barrieren eingerahmt werden, eine schnelle Diffusion vollziehen.

Wenn auch für die Vielteilchendiffusion in der anisotropen Version näherungsweise davon ausgegangen wird, daß die beiden unterschiedlichen Richtungen unabhängig voneinander behandelt werden können, dann setzt sich der „Gesamtdiffusionskoeffizient“ aus den Beiträgen der beiden Richtungen zusammen. In der einen Richtung erhält man ein eindimensionales Richards-Modell mit einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten und in der dazu senkrechten Richtung existieren jeweils für die Gitterplatzreihen mit normalen und mit Trap-Plätzen uniforme Übergangsraten. Deshalb sollte in dieser Richtung die phänomenologische Theorie anwendbar sein. Das Ergebnis für den über beide Achsen im zweidimensionalen Gitter gemittelten Diffusionskoeffizienten lautet dann

$$D_{\text{coll}}^{\text{pheno}} = \frac{1}{\frac{1}{\Gamma} + \frac{1}{\Gamma^<}} + \frac{1}{2} \frac{\Gamma c_1(1 - c_1) + \Gamma^< c_2(1 - c_2)}{c_1(1 - c_1) + c_2(1 - c_2)}. \quad (4.56)$$

In Abb. 4.5b) habe ich die Form von (4.56) im Vergleich zu Simulationsergebnissen aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß der qualitative Verlauf des kollektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration zwar korrekt durch (4.56) wiedergegeben wird, es aber quantitative Abweichungen gibt. Diese ergeben sich daraus, daß es zwar für die Einteilchendiffusion möglich ist, das Diffusionsverhalten entlang der einzelnen Gitterachsen unabhängig voneinander zu berechnen, dies aber nicht auf die Vielteilchendiffusion übertragen werden kann.

Einschränkend muß zur obigen Behandlung des anisotropen Richards-Modells in zwei Dimensionen bemerkt werden, daß es eigentlich wenig Sinn macht, einen gemittelten Diffusionskoeffizienten für die beiden Gitterachsen anzugeben. Vielmehr müßte man in diesem

Fall einen zweidimensionalen Diffusionstensor betrachten, bei dem alle Elemente außer den Diagonalelementen gleich null sind. Die Diagonalelemente oder Eigenwerte des Diffusionstensors würden sich hierbei unterscheiden. Die theoretische, approximative Form des Tensors ist

$$D_{coll} = \begin{pmatrix} \frac{2}{\frac{1}{\Gamma} + \frac{1}{\Gamma^<}} & 0 \\ 0 & \frac{\Gamma c_1(1-c_1) + \Gamma^< c_2(1-c_2)}{c_1(1-c_1) + c_2(1-c_2)} \end{pmatrix}. \quad (4.57)$$

Es ist an dieser Stelle jedoch nur mein Ziel gewesen aufzueigen, daß bei der kollektiven Diffusion die einzelnen Sprungrichtungen nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können. Deshalb sei hier die kleine Ungenauigkeit gestattet.

Kapitel 5

Die Lineare Kette

In diesem Kapitel möchte ich auf stationäre Teilchenflüsse von Gittergasen in einfachen Modellen für die Verteilung von Übergangsraten auf einer linearen Kette eingehen. Die Diffusion auf der Kette sollte noch am ehesten einer theoretischen Behandlung zugänglich sein. Es hat sich allerdings herausgestellt, daß auch schon stark eingeschränkte Kettenmodelle sehr schwierig werden.

Von speziellem Interesse sind stationäre Nichtgleichgewichtsprobleme in einem asymmetrischen Modell, bei dem Übergänge nur in eine ausgezeichnete Richtung erfolgen können [95]. Denn solche Systeme zählen zu den einfachsten stochastischen Nichtgleichgewichtsproblemen [144]. Sie stellen ein Beispiel für getriebene Diffusion dar [62]. Abgebildet werden kann dieses Problem auf die Hüpfleitfähigkeit [132], wobei die in diesem Fall geladenen Teilchen von einem äußeren Feld getrieben werden, auf Vertex-Modelle [60], Wachstumsprozesse [61, 87], Verkehrsfluß- oder Warteschlangenmodelle [76, 120] sowie auf das Problem gerichteter Polymere in ungeordneten Systemen [58, 148]. Im wesentlichen sind Modelle untersucht worden, die einen Diffusionsprozeß mit zufälliger Wahl der Teilchen für Übergänge zu benachbarten Plätzen beschreiben. Schütz [139, 140] hat darüber hinaus ein Modell behandelt, in dem die Teilchenauswahl deterministisch erfolgt.

Die stationäre Lösung der asymmetrischen Dynamik eines Gittergases auf einer idealen Kette einer beliebigen Länge ist exakt bekannt [34, 35, 103, 141]. Dabei ist die Lösung einfach für den Fall periodischer Randbedingungen [103], weil alle Konfigurationen dieselbe Wahrscheinlichkeit haben. Für die sogenannten „offenen“ Randbedingungen ist der stationäre Zustand sehr viel komplizierter [141]. Offene Randbedingungen bedeuten, daß Teilchen mit einer vorgegebenen Rate α an einem Ende der Kette hineingelangen und mit einer zweiten Rate β die Kette am anderen Ende wieder verlassen können. Wenn die Kette unendlich lang wird, dann wird der Fluß auf der Kette durch bestimmte Linien im $\alpha - \beta$ -Phasendiagramm nichtanalytisch, so daß unterschiedliche Phasen erkannt werden können: eine Niedrigdichtephase, eine Hochdichtephase und eine Phase maximalen Flusses [34, 35, 36, 86, 141]. Zeitabhängige Größen wie Korrelationsfunktionen im stationären Zustand sind für dieses Modell wesentlich schwieriger zu behandeln als die stationären Teilchenflüsse und Dichteprofile [140]. Eine Lösungsmöglichkeit bietet der Bethe-Ansatz [37, 46].

Ich werde im wesentlichen Ketten behandeln, auf denen es einen einzigen Trap gibt. Die Dynamik soll dabei der in dieser Arbeit behandelten Gittergasdiffusion entsprechen, d. h. Teilchen können sich in beide Richtungen fortbewegen. Sie sind somit Random-Walker mit einer symmetrischen Dynamik.

Es wird sich herausstellen, daß selbst für ein solch einfaches Modell, die Zweipunktkorrelationsfunktionen nicht auf einfache Weise berechenbar sind und eine exakte Lösung verhindern. Die Dynamik des Gittergases ist sehr viel anders als im asymmetrischen Modell, denn es können nun Rückwertskorrelationen auftreten, die die Lösung sehr viel schwieriger machen als im asymmetrischen Fall. Phasenübergänge werden im symmetrischen Fall nicht beobachtet.

Ziel wird es sein, stationäre Zustände auf der Kette zu berechnen, wenn sich insgesamt durch entsprechende Randbedingungen ein Konzentrationsgradient aufbaut. Das wird dadurch erreicht, daß an einem Ende der Kette Teilchen in sie hineinfließen (Quelle) und am anderen Ende wieder entnommen werden (Senke).

Dieses Problem ist bereits von Pätzold [127, Kapitel 6] in seiner Dissertation angegangen worden. Er hat exakte Lösungen von Kitahara und Kehr für sehr kurze Ketten, d. h. $N \leq 5$ Plätze, vorgestellt und sie mit eigenen Computersimulationen verglichen. Für lange Ketten ist eine genäherte Teillösung vorgestellt worden.

Ich habe mich mit dem gleichen Problem beschäftigt, weil ich der Meinung gewesen bin, daß hier ein möglicher Lösungsansatz für die kollektive Diffusion in $d = 1$ liegen könnte. Dies hat sich allerdings schnell zerschlagen.

Es ist mir lediglich gelungen, eine allgemeine approximative Lösung zu entwickeln. In dieser Lösung wird Pätzolds Teillösung für lange Ketten enthalten sein. Sie wird für den Fall exakt, daß der Trap sich an einem Ende der Kette befindet.

Darüber hinaus habe ich ein Programm für Monte-Carlo-Simulationen eines Teilchenflusses durch eine lineare Kette geschrieben. Darin habe ich auch allgemeine Randbedingungen für Anfang und Ende der Kette implementiert und die Simulationsergebnisse mit den exakten (zur Überprüfung des Algorithmus) bzw. den genäherten (zur Prüfung der Näherung) theoretischen Lösungen verglichen.

5.1 Einleitung

Zuerst soll die Kette näher definiert werden. Sie ist in Abb. 5.1 dargestellt. Ihre Länge beträgt $L + 1$ Gitterplätze, die von 0 bis L durchnummeriert werden. Die Plätze 0 und N definieren die Ränder der Kette mit den vorgegebenen festen Besetzungswahrscheinlichkeiten $c_l = P(0, t) \equiv P(0)$ und $c_r = P(N, t) \equiv P(N)$.

Auf einer beliebigen Position l_t der Kette befindet sich ein Trap. Die Übergangsrate von normalen Gitterplätzen ist Γ und vom Trap aus $\Gamma^<$. In den Rechnungen mit einem Trap auf der Kette werde ich diese beiden Raten der einfacheren Schreibweise wegen auf 1 bzw. $\gamma = \Gamma^</\Gamma$ skalieren. Übergänge von Platz 0 nach „links“ auf Platz -1 bzw. von L nach „rechts“ auf $L + 1$ sind nicht definiert.

Für den Fall, daß $c_l = c_r$ gilt, besteht auf der Kette ein Gleichgewichtszustand, der den

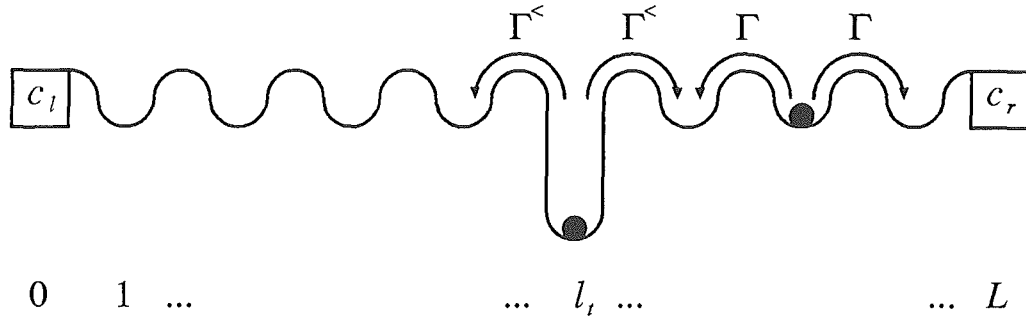


Abbildung 5.1: Lineare Kette der Länge L mit einem einzelnen Trap mit der verkleinerten Übergangsrate $\Gamma^<$ an der Position l_t . An den Rändern sind feste Teilchenkonzentrationen c_l und c_r vorgegeben.

trivialen Grenzfall des Problems darstellt, denn der Konzentrationsgradient verschwindet und die Teilchenverteilung entspricht der Gleichgewichtsverteilung. Sie ist in Kapitel 2.6 exakt berechnet worden.

Wenn $c_l \neq c_r$ und $\gamma = 1$ gilt, dann läßt sich ebenfalls auf einfache Weise eine Lösung berechnen. Diese Rechnung ist zum Beispiel in Pätzolds Dissertation zu finden [127, Seite 53f]. Ich werde sie an dieser Stelle kurz rekapitulieren.

Der Ausgangspunkt der Rechnung ist die Mastergleichung (2.16), die bei einer idealen Kette in die Einteilchenform überführt werden kann:

$$\frac{d}{dt}P(l, t) = \Gamma \left[P(l-1, \bar{l}, t) + P(l+1, \bar{l}, t) - \left(P(l, \bar{l}-1, t) + P(l, \bar{l}+1, t) \right) \right] \quad (5.1)$$

$$\stackrel{(2.14)}{=} \Gamma \left[P(l-1) - P(l-1, l, t) + P(l+1) - P(l, l+1, t) - (2P(l) - P(l, l-1, t) - P(l, l+1, t)) \right] \quad (5.2)$$

$$= \Gamma \left[P(l-1, t) + P(l+1, t) - 2P(l, t) \right]. \quad (5.3)$$

In erster Linie bin ich hier am stationären, zeitunabhängigen Verhalten des Gittergases interessiert. Die zeitliche Entwicklung des Auffüllvorganges der Kette mit dem Gittergas bis zum stationären Dichtegradient möchte ich nicht behandeln. Deshalb sollen im Folgenden die Besetzungswahrscheinlichkeiten $P(l)$ ohne ausgeschriebenes Zeitargument das stationäre Verhalten bezeichnen, während die gleichen Größen mit Zeitargument die allgemeinen Besetzungen beschreiben.

Der im stationären Zustand auf der gesamten Kettenlänge konstante Strom J ist an einer beliebigen Stelle

$$J = -\Gamma (P(l) - P(l-1)). \quad (5.4)$$

Daraus folgt sofort, daß die Steigung des Dichteprofiles konstant ist und zwar gleich

$$-\frac{c_l - c_r}{L}. \quad (5.5)$$

Daraus folgt die stationäre Konzentration für einen beliebigen Gitterplatz l

$$P(l) = c_l - \frac{n}{L} (c_l - c_r). \quad (5.6)$$

Kitahara et al. [84] haben für die ideale Kette auch das zeitliche Verhalten des Gittergases beim Auffüllen der Kette behandelt. Wenn zur Zeit $t = 0$ die Kette vollständig unbesetzt ist und dann Quelle bzw. Senke an deren Enden eingeschaltet werden, dann füllt sie sich entsprechend einem Exponentialgesetz auf. Die Zeitkonstante ist invers proportional zur Kettenlänge.

Ebenso ist von Kitahara et al. [84] die Zweipunktkorrelationsfunktion $P(l, l')$ für die ideale Kette im stationären Zustand berechnet worden. Die Plätze l und l' sind nicht notwendigerweise benachbart aber ungleich den Randplätzen. Ihr Ergebnis lautet

$$\begin{aligned} P(l, l') &= \frac{1}{L(L-1)} [(L-l-1)(c_l - c_r) + c_r(L-1)] \\ &\quad \times [(L-l')(c_l - c_r) + c_r(L-1)] + \frac{c_l c_r}{L}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Für das Produkt der einzelnen Besetzungen haben sie

$$P(l)P(l') = c_l^2 - c_l(c_l - c_r)\frac{l+l'}{L} + \frac{l'l'}{L^2}(c_l - c_r)^2 \quad (5.8)$$

berechnet. Die Stärke der Korrelationen ergibt sich daraus für den übersichtlicheren Fall $c_l = 1$ und $c_r = 0$

$$P(l, l') - P(l)P(l') = -\frac{l'(L-l)}{L^2(L-1)}. \quad (5.9)$$

Dies bedeutet, daß zwischen den Besetzungen im stationären Zustand eine abstoßende Korrelation besteht. Im Innern der Kette ist die Korrelation invers proportional zur Länge der Kette. Im Fall eines verschwindenden Dichtegradienten $c_l = c_r$ faktorisiert die Zweipunktkorrelationsfunktion (5.7) dagegen und die Korrelationen verschwinden.

Für höherdimensionale Gitter ($d \geq 3$) hat Spohn [143] ebenfalls negative Korrelationen gefunden. Sie sind proportional zum angelegten Dichtegradienten. Im Gegensatz zu den hier vorgestellten eindimensionalen Fall sind sie invers proportional zum Abstand der beiden Gitterplätze $l - l'$, zerfallen also bei sehr großem Platzabstand.

5.2 Trap am Kettenende

Die ideale Kette aus dem vorigen Abschnitt soll jetzt dadurch ein wenig komplexer gestaltet werden, daß sich an einem Ende ein Trap befindet. Damit können Teilchen auf der Kette zwar weiterhin mit der normalen Übergangsrate $\Gamma = 1$ diese am Trap-Ende verlassen, aber nur mit einer verminderten Rate $\gamma = \Gamma^</\Gamma$ auf die Kette gelangen.

Dieses einfache Einzel-Trap-Modell läßt sich noch exakt lösen. Dazu müssen die exakten Lösungen auf dem idealen inneren Teil der Kette und am Trap-Ende zusammengebunden werden. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit befinde sich der Trap-Platz am „rechten“ Ende der Kette, d. h. $l_t = L$.

Für die Gitterplätze $1, \dots, L-1$ ergibt sich analog zum vorigen Abschnitt ein konstanter Dichtegradient der Form

$$P(l) = c_l - \frac{l}{L-1}(c_l - P(L-1)). \quad (5.10)$$

Da die Konzentration am Platz L mit c_r fest vorgegeben ist, faktorisiert die Zweipunktkorrelationsfunktion an diesem Ende, d. h. $P(L-1, L) = P(L-1)c_r$. Die Mastergleichung (5.3) für $P(L-1)$ lautet deshalb im stationären Fall

$$0 = P(L-2) + \gamma c_r + (1-\gamma)P(L-1)c_r - 2P(L-1). \quad (5.11)$$

Die Größe $P(L-2)$ läßt sich durch Auswerten von (5.10) für $l = L-2$ in (5.11) eliminieren. Nach entsprechendem Auflösen lautet das Ergebnis für $P(L-1)$.

$$P(L-1) = \frac{\frac{1}{L-1}c_l + \gamma c_r}{\frac{L}{L-1} - (1-\gamma)c_r}. \quad (5.12)$$

Mit (5.10) und (5.12) ist das Dichteprofil im stationären Fall vollständig definiert.

Eine exakte Lösung ist in diesem Fall möglich gewesen, weil die Zweipunktkorrelationsfunktion um den Trap herum faktorisiert werden kann und sich für den Rest der Kette das Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem abbilden läßt.

Will man das Ergebnis für das Dichteprofil mit Computersimulationen vergleichen, so stellt sich die Frage, wie die allgemeinen Randbedingungen der Kette mit den fest vorgegebenen Konzentrationen auf den Plätzen 0 und L zu implementieren sind. Dies gelingt durch die Einführung effektiver Übergangsraten für jene Plätze.

Alle Übergangsraten innerhalb der Kette für die Plätze 2 bis $L-2$ können unverändert gelassen werden. Die übrigen effektiven Raten sind

$$\begin{aligned} \Gamma_{0,1}^{\text{eff}} &= c_l \Gamma \\ \Gamma_{1,0}^{\text{eff}} &= (1 - c_l) \Gamma \\ \Gamma_{1,2}^{\text{eff}} &= \Gamma \\ \Gamma_{L-1,L-2}^{\text{eff}} &= \Gamma \\ \Gamma_{L-1,L}^{\text{eff}} &= (1 - c_r) \Gamma \\ \Gamma_{L,L-1}^{\text{eff}} &= c_r \Gamma^<. \end{aligned}$$

Wenn bei der Simulation Sprungversuche von 0 nach -1 bzw. von L nach $L+1$ ausgewählt werden, dann werden sie einfach unberücksichtigt gelassen und der nächste Sprungversuch bestimmt.

Als Startprofil für die Besetzung der Kette verwende ich einen linearen Gradienten von c_l für Platz 0 bis c_r für Platz L . Eine Alternative wäre, die Kette bis auf die Ränder zu Beginn der Simulation unbesetzt zu lassen. Dann müßte allerdings auch der Auffüllprozeß simuliert werden, was die Simulationszeiten unnötig verlängern würde. Denn ich möchte hier nur den stationären Zustand der Kette behandeln, so daß die zeitliche Entwicklung der Kettenbesetzung nicht von Interesse ist. Der Anfangszustand bei der Simulation sollte deshalb dem stationären Zustand möglichst nahe kommen. Selbstverständlich sollte daher die Benutzung der analytischen Vorhersage für den stationären Zustand als Anfangskonfiguration am günstigsten sein. Hiergegen hatte ich allerdings grundsätzliche Vorbehalte, weil ich nicht das Ergebnis, das mir die Simulation liefern sollte, als Anfangszustand vorgeben wollte.

Ansonsten entspricht der Algorithmus der in Kapitel 3.1 beschriebenen Simulation des Poisson-Prozesses.

In der Abb. 5.2a) und b) werden für verschiedene Parameter Simulationsergebnisse mit den analytischen Resultaten verglichen. Man erkennt im Rahmen der Streuung der Simulationsdaten eine perfekte Übereinstimmung, was nicht anders zu erwarten war.

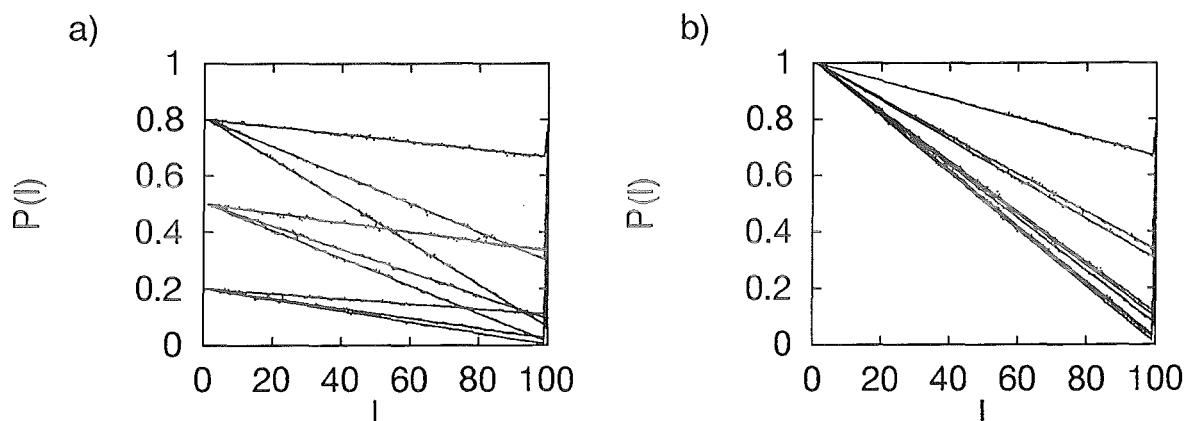


Abbildung 5.2: Dichteprofil auf einer Kette mit einem einzelnen Trap am „rechten“ Ende. Die Länge der Kette beträgt 100 Gitterplätze. Die durchgezogenen Kurven sind die theoretischen Resultate ((5.10) und (5.12)) und die gepunkteten Kurven Simulationsergebnisse. a) $c_l = c_r = 0.2, 0.5$ und 0.8 sowie für jede Randkonzentration jeweils $\gamma = 0.01, 0.1$ und 0.5 . b) $c_l = 1$ immer und $c_r = 0.2, 0.5$ und 0.8 sowie für jedes c_r $\gamma = 0.01$ (untere der drei Kurven), 0.1 (mittlere Kurve) und 0.5 (obere Kurve).

5.3 Trap innerhalb der Kette

Ist im vorigen Abschnitt der Trap auf der Kette an einem Ende positioniert gewesen, so werde ich jetzt zum allgemeineren Fall eines Traps irgendwo im Innern der Kette übergehen.

Dieses Problem ist meines Wissens noch immer ungelöst. Blender et al. [20] haben die Diffusion von Teilchen durch eine Störstelle, die die Kette in zwei Hälften mit unterschiedlichen Übergangsraten teilt, behandelt. Sie haben versucht, damit den globalen zeitlichen Verlauf der Besetzung in Festkörpern mit Grenzflächen aus den atomistischen Übergangsraten abzuleiten. Billi et al. [15] haben ebenfalls ein Gittergasdiffusionsmodell für den eindimensionalen Fall behandelt, wenn die Kette in einer Störstelle in zwei Bereiche unterteilt wird. Die beiden Teile unterscheiden sich in verschieden stark abgesenkten Platzenergien. Sie interessierten sich ebenfalls für die zeitliche Entwicklung des Systems. Zur genäherten Lösung haben sie die Zweipunktkorrelationsfunktionen an der Störstelle faktorisiert. Sie haben eine Reduzierung des Teilchenstromes durch die Störstelle nachgewiesen.

In der kurzen Übersicht von Blender und Dieterich [19] wird unter anderen Modellen auch auf das hier besprochene Problem eines Traps innerhalb einer Kette eingegangen. Dabei gilt das Hauptaugenmerk der Widerstandsänderung durch eine Grenzfläche, die als eine Störstelle behandelt wird. Es werden in dieser Referenz allerdings nur qualitative Argumente im Rahmen einer Faktorisierungsnäherung diskutiert.

Ich werde nun eine approximative Lösung herleiten. Sie gelingt dadurch, daß zwei Lösungen für das Problem eines Traps am Kettenende miteinander verknüpft werden. Es wird insofern eine Näherung sein, als daß um den Trap herum die Zweipunktkorrelationsfunktionen faktorisiert werden müssen, was für Nichtgleichgewichtsbedingungen i. a. nicht erfüllt ist.

Es befinde sich somit im Folgenden ein Trap an einem Platz l_t irgendwo im Ketteninneren. Um mir lästige Fallunterscheidungen an den Kettenrändern zu sparen, gelte $1 < l_t < L - 1$. Die ausgeschlossenen Spezialfälle können mit leichten Änderungen analog behandelt werden, bzw. sind bereits im vorigen Abschnitt behandelt worden.

Zuerst werde ich das Dichteprofil auf der „linken“ Seite des Traps berechnen. Auf den Plätzen 0 bis $l_t - 1$ ist die Kette ideal, d. h. es ergibt sich in diesem Bereich analog zum vorigen Abschnitt ein linearer Gradient:

$$P(l) = c_l - \frac{l}{l_t - 1}(c_l - P(l_t - 1)). \quad (5.13)$$

Analog zum vorigen Abschnitt soll wieder die Konzentration von $P(l_t - 1)$ bestimmt werden. Jetzt ergibt sich allerdings die Schwierigkeit, daß die Besetzung des Traps nicht fest vorgegeben ist. Die Zweipunktkorrelationsfunktionen um den Trap herum werden deshalb für Nichtgleichgewichtsbedingungen nicht mehr faktorisierbar sein. Dies war aber die Voraussetzung für die exakte Berechnung von $P(l_t - 1)$. Approximativ werde ich annehmen, daß eine Faktorisierung möglich ist. Die mit dieser Näherung berechneten Dichteprofile werde ich mit Simulationen vergleichen, um sie zu testen. Es ergibt sich in dieser Faktorisierungsnäherung

$$P(l_t - 1) = \frac{\frac{1}{l_t - 1}c_l + \gamma p_t}{\frac{l_t}{l_t - 1} - (1 - \gamma)p_t}, \quad (5.14)$$

wobei $p_t = P(l_t)$ ist.

Die approximative Lösung der „rechten“ Seite der Kette für die Plätze $l_t + 1$ bis L gelingt analog. Für die Plätze $l_t + 1$ bis L erhält man den linearen Dichtegradienten

$$P(l) = P(l_t + 1) - \frac{l - l_t - 1}{L - l_t - 1} (P(l_t + 1) - c_r) \quad (5.15)$$

und für die Besetzung des Trap-Nachbarplatz

$$P(l_t + 1) = \frac{\frac{1}{L - l_t - 1} c_r + \gamma p_t}{\frac{L - l_t}{L - l_t - 1} - (1 - \gamma) p_t}. \quad (5.16)$$

Es ist nun notwendig, die Teillösungen für die beiden getrennten Bereiche der Kette zusammenzufügen, um die noch unbekannte Besetzung des Traps p_t zu berechnen.

Ich weiß bereits, daß das Teilchenprofil zu beiden Seiten des Traps linear ist. Es wird jetzt mein Ziel sein zu zeigen, daß auf beiden Seiten die Steigung dieses linearen Gradienten gleich ist.

Als Ausgangspunkt werden die stationären Lösungen der Mastergleichungen der Form (2.16) für die Plätze $l_t - 1$, l_t und $l_t + 1$ benutzt. Sie lauten

$$0 \quad \frac{d}{dt} P(l_t - 1, t) = 0 \quad P(l_t - 2) + \gamma p_t - 2P(l_t - 1) - \gamma P(l_t, l_t - 1) + P(l_t - 1, l_t) \quad (5.17)$$

$$0 \quad \frac{d}{dt} P(l_t, t) = 0 \quad P(l_t - 1) - P(l_t - 1, l_t) + P(l_t + 1) - P(l_t, l_t + 1) - \gamma (2p_t - P(l_t - 1, l_t) - P(l_t, l_t + 1)) \quad (5.18)$$

$$0 \quad \frac{d}{dt} P(l_t + 1, t) = 0 \quad P(l_t + 2) + \gamma p_t - 2P(l_t + 1) - \gamma P(l_t, l_t + 1) + P(l_t, l_t + 1). \quad (5.19)$$

Die Summe dieser drei Gleichungen führt zu

$$P(l_t - 2) - P(l_t - 1) = P(l_t + 1) - P(l_t + 2), \text{ q.e.d..} \quad (5.20)$$

Somit kann als Lösungsansatz für p_t die Gleichheit der beiden Steigungen „rechts“ und „links“ des Traps verwendet werden:

$$\frac{c_l - P(l_t - 1)}{l_t - 1} = \frac{P(l_t + 1) - c_r}{L - l_t - 1}. \quad (5.21)$$

Mit (5.14) und (5.16) folgt der Zusammenhang

$$\frac{c_l - \frac{\frac{1}{l_t - 1} c_l + \gamma p_t}{\frac{l_t}{l_t - 1} - (1 - \gamma) p_t}}{l_t - 1} = \frac{\frac{\frac{1}{L - l_t - 1} c_r + \gamma p_t}{\frac{L - l_t}{L - l_t - 1} - (1 - \gamma) p_t} - c_r}{L - l_t - 1}. \quad (5.22)$$

Diese Gleichung werde ich nicht sofort allgemein lösen. Vielmehr werde ich zuerst einen Spezialfall behandeln, der sehr viel einfacher als der allgemeine Fall ist.

Dieser Spezialfall ist durch $L = 2l_t$ definiert, d. h. der Trap liegt genau in der Mitte der Kette. Dadurch erhalten die Nenner in den Quotienten in (5.22) eine wesentlich einfachere Form. Ein Ausmultiplizieren der Nenner liefert

$$\begin{aligned} c_l \left(\frac{l_t}{l_t - 1} - (1 - \gamma)p_t \right) - \left(\frac{1}{l_t - 1} c_l + \gamma p_t \right) = \\ \left(\frac{1}{l_t - 1} c_r + \gamma p_t \right) - c_r \left(\frac{l_t}{l_t - 1} - (1 - \gamma)p_t \right). \end{aligned} \quad (5.23)$$

In dieser Gleichung heben sich alle l_t -Glieder auf und ich erhalte

$$0 = c_l + c_r - (1 - \gamma)p_t(c_l + c_r) - 2\gamma p_t. \quad (5.24)$$

Daraus folgt schließlich für p_t

$$p_t = \frac{1}{1 - \gamma + \frac{2}{c_l + c_r} \gamma}. \quad (5.25)$$

Man erkennt, daß die Besetzung des Traps unabhängig von der Länge der Kette ist. Dies hängt damit zusammen, daß bei der speziellen Symmetrie der Kette mit dem Trap in der Mitte die Konzentration an diesem Platz unabhängig von der Kettenlänge ist und lediglich von den Randkonzentrationen c_l und c_r abhängt.

Wenn die Randkonzentrationen gleich sind, d. h. $c_l = c_r = c$ gilt, dann liegt ein Gleichgewichtszustand vor und p_t sollte der Gleichgewichtsbesetzung entsprechen. Aus (5.25) folgt in diesem Fall

$$p_t = \frac{c}{c(1 - \gamma) + \gamma}. \quad (5.26)$$

Zum Beweis hiervon benutzt man das detaillierte Gleichgewicht zwischen Trap und normalem Platz:

$$c(1 - p_t) = \gamma p_t(1 - c) \quad (5.27)$$

$$\Rightarrow c - p_t c = p_t \gamma (1 - c) \quad (5.28)$$

$$\Rightarrow p_t = \frac{c}{c + \gamma(1 - c)} \quad (5.29)$$

$$= \frac{c}{c(1 - \gamma) + \gamma}, \text{ q.e.d..} \quad (5.30)$$

Pätzold [127] hat in seiner Dissertation einen ganz ähnlichen Zusammenhang¹ wie (5.25) berechnet. Er hat dazu eine Teilkette aus drei Plätzen mit dem Trap in der Mitte betrachtet und diese kurze Kette für sich behandelt. Daraus folgt, daß sämtliche Zweipunktkorrelationsfunktionen faktorisieren, da den beiden äußeren Plätzen als Randbedingung wieder fest vorgegebene Besetzungen zugeteilt werden. Die Plätze sind mit -1, 0 und

¹Gleichung 6.84 auf Seite 63.

1 durchnummeriert. Pätzold hat einen Teilchenstrom durch die Kette betrachtet. Sein Ausgangspunkt ist die Überlegung, daß der Strom $J_{-1,0}$ zwischen den Plätzen -1 und 0 bzw. $J_{0,1}$ zwischen 0 und 1 im stationären Zustand gegeben ist durch

$$J_{-1,0} = P(-1)(1 - P(0)) - \gamma [P(0)(1 - P(-1))] \quad (5.31)$$

$$J_{0,1} = \gamma [P(0)(1 - P(1))] - P(1)(1 - P(0)) \quad (5.32)$$

und von gleicher Größe ist. Die Differenz aus (5.31) und (5.32) führt zu

$$P(-1)(1 - P(0)) + P(1)(1 - P(0)) - \gamma P(0) [2 - P(-1) - P(1)] = 0. \quad (5.33)$$

Das Auflösen dieser Gleichung nach $p_t = P(0)$ ergibt

$$p_t = \frac{1}{1 - \gamma + \frac{2}{P(-1) + P(1)} \gamma}. \quad (5.34)$$

Pätzold hat (5.34) als Näherung für die Berechnung der Besetzung des Traps bei langen Ketten verwendet, wenn die Werte für $P(-1)$ und $P(1)$ von Simulationen gegeben waren. Für einen nicht zu tiefen Trap ($\gamma = 0.2$) hat er gute Übereinstimmung von (5.34) mit den Simulationen gefunden. Auch die Faktorisierung der Zweipunktfunktionen stimmt in diesem Bereich gut mit seinen Simulationen überein.

Man erkennt, daß (5.34) der Spezialfall von (5.25) für eine Kette mit drei Plätzen ist, was zu erwarten war. Die Dreiplatznäherung für die Besetzung des Traps bei langen Ketten ist aber sicherlich nur zulässig, wenn sich der Trap ungefähr in der Kettenmitte befindet, was ich im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch zeigen werde.

Jetzt soll die allgemeine Lösung von (5.22) für die Trap-Besetzung p_t für eine beliebige Trap-Position l_t berechnet werden.

Mit den skalierten Randbesetzungen $\tilde{c}_l = c_l/(l_t - 1)$ und $\tilde{c}_r = c_r/(L - l_t - 1)$ kann (5.22) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$0 = \frac{1}{L - l_t - 1} \frac{\tilde{c}_r + \gamma p_t}{\frac{L - l_t}{L - l_t - 1} - (1 - \gamma)p_t} + \frac{1}{l_t \frac{l_t}{l_t - 1} - (1 - \gamma)p_t} - \tilde{c}_l - \tilde{c}_r \quad (5.35)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 &= \frac{1}{L - l_t - 1} (\tilde{c}_r + \gamma p_t) \left(\frac{l_t}{l_t - 1} - (1 - \gamma)p_t \right) + \\ &\quad \frac{1}{l_t - 1} (\tilde{c}_l + \gamma p_t) \left(\frac{L - l_t}{L - l_t - 1} - (1 - \gamma)p_t \right) - \\ &\quad (\tilde{c}_l + \tilde{c}_r) \left(\frac{l_t}{l_t - 1} - (1 - \gamma)p_t \right) \left(\frac{L - l_t}{L - l_t - 1} - (1 - \gamma)p_t \right) \end{aligned} \quad (5.36)$$

$$\begin{aligned} &= - \left[\frac{L - 2}{(L - l_t - 1)(l_t - 1)} \gamma(1 - \gamma) + (\tilde{c}_l + \tilde{c}_r)(1 - \gamma)^2 \right] p_t^2 \\ &\quad + \left[-(\tilde{c}_l r_l + \tilde{c}_r r_r)(1 - \gamma) + \frac{L}{(L - l_t - 1)(l_t - 1)} \gamma \right] p_t \\ &\quad - \tilde{c}_l \frac{l_t}{l_t - 1} - \tilde{c}_r \frac{L - l_t}{L - l_t - 1} \end{aligned} \quad (5.37)$$

mit

$$r_l = \frac{1}{l_t - 1} - \frac{l_t}{l_t - 1} - \frac{L - l_t}{L - l_t - 1} \quad (5.38)$$

$$\text{und } r_r = \frac{1}{L - l_t - 1} - \frac{l_t}{l_t - 1} - \frac{L - l_t}{L - l_t - 1}. \quad (5.39)$$

Zur Vereinfachung benötige ich folgende Beziehungen

$$(L - l_t - 1)(l_t - 1)\tilde{c}_l r_l = c_l(L - l_t - 1) \left(\frac{1}{l_t - 1} - \frac{l_t}{l_t - 1} - \frac{L - l_t}{L - l_t - 1} \right) \quad (5.40)$$

$$= c_l(1 - 2(L - l_t)) \quad (5.41)$$

$$(L - l_t - 1)(l_t - 1)\tilde{c}_r r_r = c_r(l_t - 1) \left(\frac{1}{L - l_t - 1} - \frac{l_t}{l_t - 1} - \frac{L - l_t}{L - l_t - 1} \right) \quad (5.42)$$

$$= c_r(1 - 2l_t). \quad (5.43)$$

Die Addition dieser beiden Resultate liefert

$$c_l(1 - 2(L - l_t)) + c_r(1 - 2l_t) = -2(c_r(l_t - 1) + c_l(L - l_t - 1)) - (c_r + c_l). \quad (5.44)$$

Weiterhin gilt

$$(L - l_t - 1)(l_t - 1) \left(\tilde{c}_r \frac{l_t}{l_t - 1} + \tilde{c}_l \frac{L - l_t}{L - l_t - 1} \right) = c_r(l_t - 1) + c_l(L - l_t - 1) + c_r + c_l. \quad (5.45)$$

Nach der Multiplikation von (5.37) mit $(L - l_t)(l_t - 1)$ folgt mit (5.44) und (5.45)

$$0 = p_t^2 - \frac{L\gamma + (2r + c_l + c_r)(1 - \gamma)}{s} p_t + \frac{r + c_l + c_r}{s} \quad (5.46)$$

$$\text{mit } r = c_r(l_t - 1) + c_l(L - l_t - 1) \quad (5.47)$$

$$s = [(L - 2)\gamma + r(1 - \gamma)](1 - \gamma). \quad (5.48)$$

Wenn die Gleichung (5.46) in die Form

$$0 = p_t^2 + pp_t + q \quad (5.49)$$

gebracht wird, dann lauten die beiden mathematischen Lösungen

$$p_{t,1} = -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (5.50)$$

$$p_{t,2} = -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}. \quad (5.51)$$

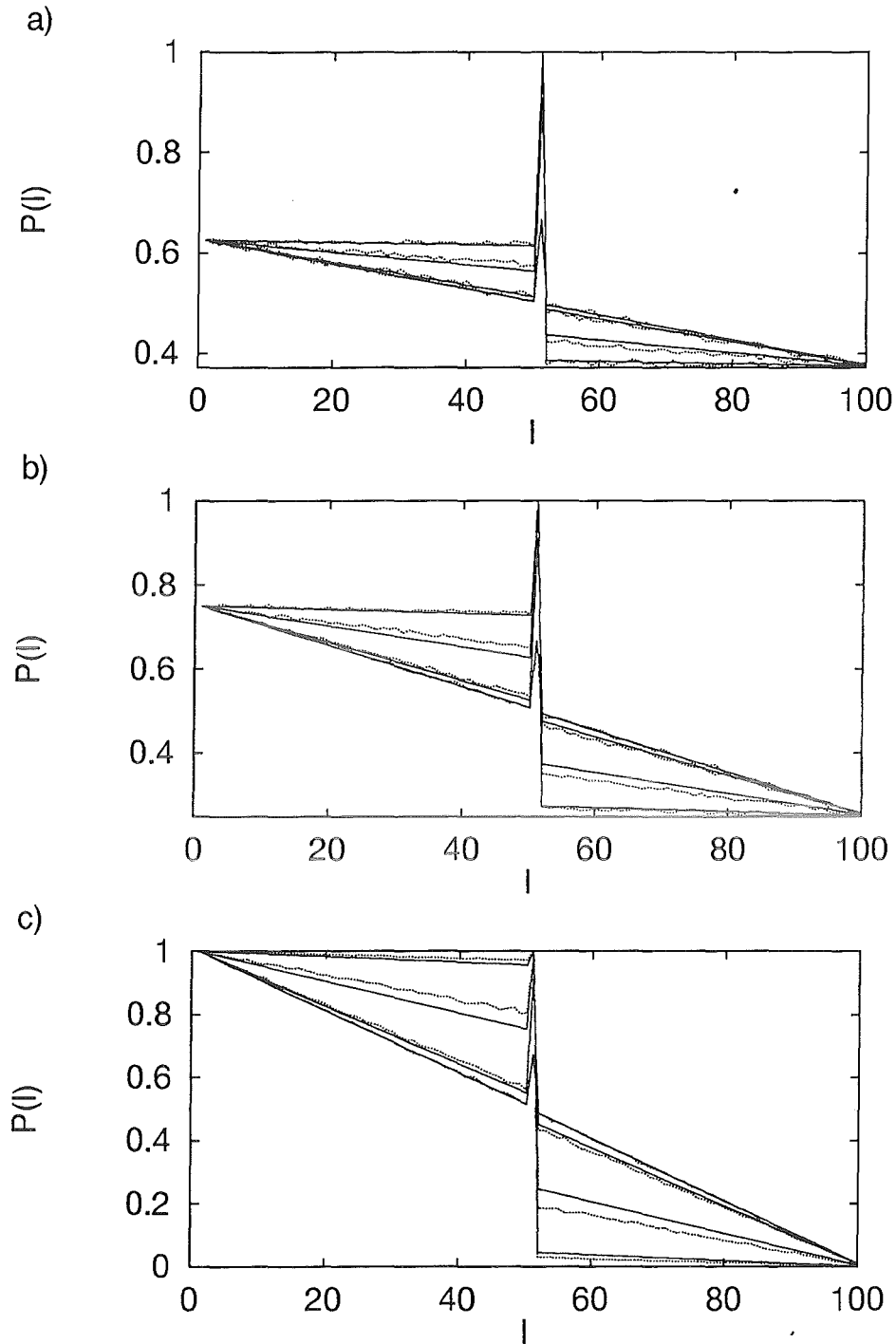


Abbildung 5.3: Dichteprofil auf einer Kette mit einem einzelnen Trap in der Mitte. Die durchgezogenen glatten Kurven sind die theoretischen Resultate (5.25) und die fluktuierenden Kurven Simulationsergebnisse. a) $c_l = 0.625$, $c_r = 0.375$ und $\gamma = 0.001, 0.01, 0.1$ und 0.5 (kleinere γ beziehen sich auf größere Stufen beim Trap); b) $c_l = 0.75$, $c_r = 0.25$; c) $c_l = 1$, $c_r = 0$.

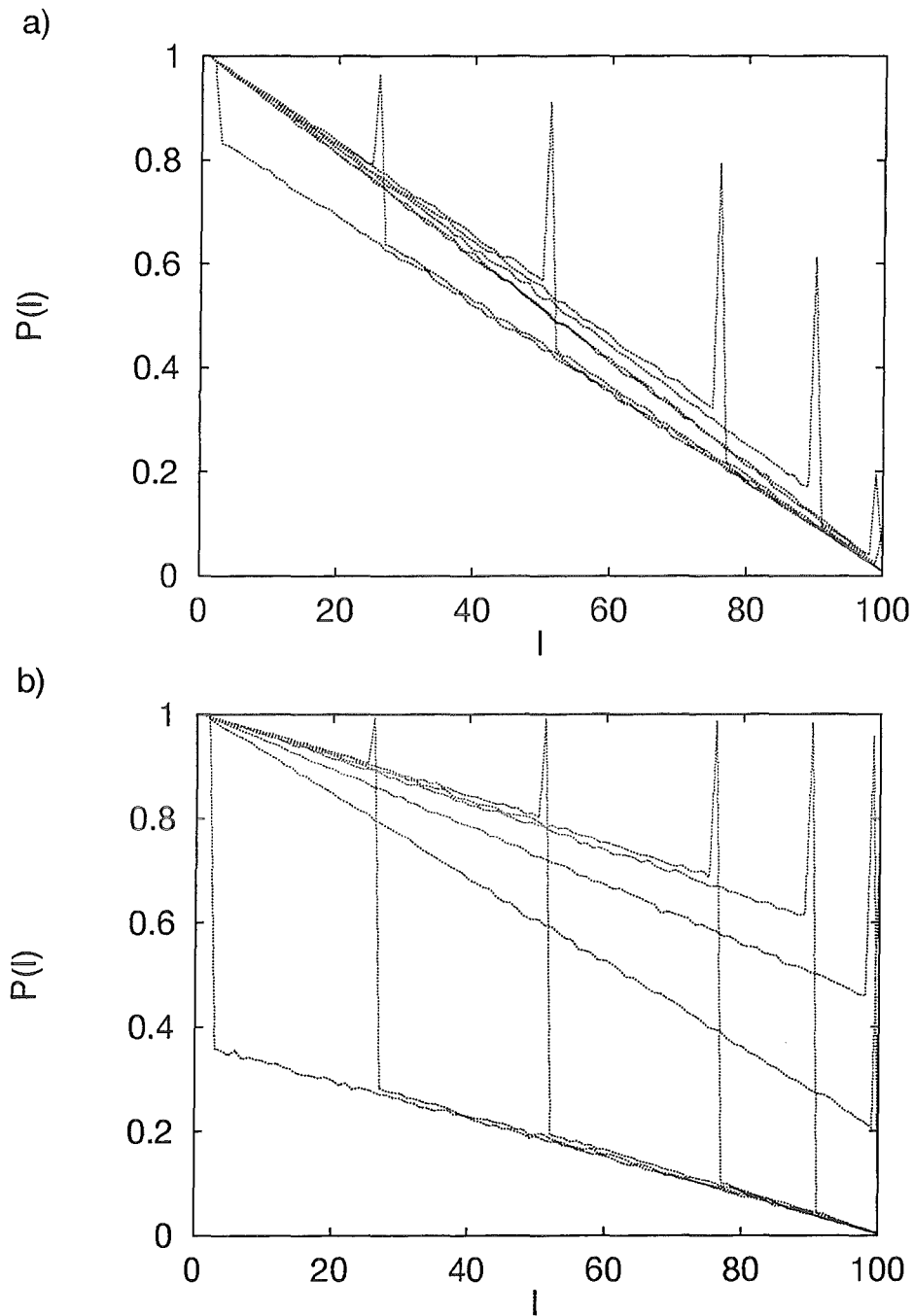


Abbildung 5.4: Dichteprofil auf einer Kette mit einem einzelnen Trap an verschiedenen Positionen. Die Kurven geben Simulationsergebnisse wieder. Die Randkonzentrationen sind $c_l = 1$ und $c_r = 0$ sowie die Trap-Positionen $l_t = 1, 25, 50, 75, 89, 98$ und 99 bei $L = 100$. a) $\gamma = 0.1$; b) $\gamma = 0.01$.

Die Lösung $p_{t,1}$ ist allerdings physikalisch unsinnig, da sie für $\gamma = 0$ zu einer Trap-Besetzung größer eins führt. Deshalb ist die einzig relevante Lösung $p_{t,2}$. Sie führt für $\gamma = 0$ zu $p_t = 1$, was der Erwartung entspricht.

Ein Test von $p_{t,2}$ für $c_l = c_r = c$ ergibt mit Hilfe des Computer-Algebra-Programms Maple V.3 die bekannte Gleichgewichtsbesetzung (5.26) für den Trap bzw. verschwindende Dichtegradienten.

In der Abb. 5.3 sind für den Fall eines Traps in der Mitte der Kette ($2l_t = L$) mit der Länge $L = 100$ Simulationsergebnisse der analytischen Approximation (5.25) entgegengestellt. Ich habe verschiedene Trap-Tiefen untersucht. Stärker abgesenkte Trap-Energien führen zu größeren Dichtestufen um den Trap herum. Im Extremfall eines unendlich tiefen Traps würde die Dichte eine Stufenfunktion beschreiben. Der Verlauf des Dichteprofiles ist bei allen Trap-Tiefen punktsymmetrisch um den Trap, was in Übereinstimmung mit den analytischen Überlegungen (5.3 auf Seite 68) ist.

Man erkennt, daß die analytische Näherung für sehr kleine und sehr große Trap-Tiefen genauer wird. Im Grenzfall $\gamma \rightarrow 1$ einer idealen Kette ergibt sich ein lineares Dichteprofil und die Näherung wird exakt. Ebenso ist sie beim Grenzfall $\gamma \rightarrow 0$ eines unendlich tiefen Traps exakt, weil dann der Trap permanent besetzt ist, womit die Trap-Besetzung fest für alle Zeiten ist. Dadurch faktorisieren die Zweipunktfunktionen um den Trap herum, was als einzige Annahme in meine analytische Approximation einfließt.

Die Abb. 5.4 gibt Simulationsergebnisse für verschiedene Trap-Positionen auf der Kette bei jeweils konstanter Trap-Tiefe wieder. Aus Gründen der Übersichtlichkeit habe ich in diesem Fall darauf verzichtet, auch die theoretischen Ergebnisse aufzutragen. Auf einem weiten Bereich für die Trap-Position sind die Steigungen der sich einstellenden stationären Dichteprofile mehr oder weniger gleich. Erst wenn sich der Trap nahe dem rechten Rand mit der kleineren Teilchenbesetzung ($c_r = 0$) befindet, dann verändert sich die Profilsteigung deutlich. Sie wird größer, denn die absolute Teilchendichte nimmt beim Trap-Platz ab, so daß sich das Gittergas weniger stark vor dem Trap aufstauen kann. Im Grenzfall eines Traps auf dem rechten Rand wird das Profil linear zwischen c_l und c_r und das Aufstauen der Teilchen vor dem Trap verschwindet völlig. In diesem Grenzfall wird die approximative Theorie wieder exakt, denn dieser Fall entspricht dem im vorigen Kapitel 5.2 beschriebenen Sachverhalt, der analytisch exakt beschrieben worden ist.

Kapitel 6

Exakte Lösung der Einteilchendiffusion in einer Dimension

Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung der Gittergasdiffusion in ungeordneten Gittern. Dieses schwierige Problem ist i. a. nur approximativ zu lösen. Die Näherungslösung wird eine verallgemeinerte Effektive-Medium-Theorie sein. Eine Verallgemeinerung wird es in dem Sinne sein, daß eine bereits bekannte Effektive-Medium-Theorie für die Einteilchendiffusion im Random-Barrier-Modell auf die Gittergasdiffusion in einem allgemeinen Unordnungsmodell verallgemeinert wird.

Die Verallgemeinerung einer Theorie für das Random-Barrier-Modell gelingt in Analogie zu einer exakten allgemeinen Lösung der Einteilchendiffusion (für $d = 1$ und $d = \infty$) bzw. einer genäherten Lösung der Gittergasdiffusion in einer Dimension, die ich im Kapitel 8 besprechen werde.

Ausgangspunkt ist die exakte Lösung für die Einteilchendiffusion in einer Dimension, die in diesem Kapitel beschrieben werden soll. Sie gelingt auf zwei unterschiedliche Weisen, die ich beide vorstellen werde. Eine Verallgemeinerung dieser Lösung erlaubt eine approximative Beschreibung der Einteilchendiffusion in höheren Dimensionen, die im unendlichdimensionalen Fall exakt wird. Die Exaktheit für $d = \infty$ werde ich streng mathematisch nicht zeigen. Ich werde sie lediglich mathematisch und physikalisch plausibel machen.

Ein älterer Lösungsansatz für eine allgemeine analytische Beschreibung der Einteilchendiffusion in einer Dimension stammt von Derrida [33]. Er hat den stationären Zustand auf einer Kette mit einer periodischen Verteilung der Übergangsraten mit willkürlicher Periodenlänge berechnet. Daraus sind dann explizite Formeln für die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen und den Diffusionskoeffizienten abgeleitet worden. In diese Ausdrücke geht lediglich die Verteilung der Übergangsraten ein. Derrida hat versucht Resultate für den allgemeinen eindimensionalen Fall durch den Übergang zu einer unendlichen Periodenlänge zu erhalten. Allerdings ist dieser Grenzübergang nicht ganz unproblematisch, so daß die recht komplexen Formeln Derrida's für den Diffusionskoeffizient und die mittlere Geschwindigkeit nur eine unbefriedigende Beschreibung darstellen.

Die beiden exakten Lösungen zur Einteilchendiffusion sind unabhängig voneinander

berechnet worden. Die erste Lösung stammt von Dieterich [38] und gelingt über die Berechnung der Beweglichkeit im Rahmen einer linearen Response-Theorie. Sie ist ausführlich von Kutner [91] ausgearbeitet worden. Unabhängig davon habe ich über die sogenannte „Mean-First-Passage-Time“ [73, 116] ein äquivalentes Resultat gefunden

Ich werde zuerst den Ansatz von Dieterich erläutern, wobei ich den Notizen von Kehr [66] in leicht modifizierter Weise folge, und danach auf meinen Lösungsweg eingehen.

6.1 Lineare Response-Theorie

Für diesen Ansatz wird eine Kraft an ein Ensemble unabhängiger Teilchen angelegt und die linearisierte Antwort des Teilchenstromes darauf berechnet. Daraus erhält man einen Ausdruck für die Beweglichkeit, die über die klassische Form der Nernst-Einstein-Relation (3.17) bis auf einen Faktor gleich dem Diffusionskoeffizienten ist.

Ausgangspunkt der Rechnung ist die Einteilchen-Mastergleichung

$$\frac{d}{dt}P(l, t) = \Gamma_{l-1, l}P(l-1, t) + \Gamma_{l+1, l}P(l+1, t) - (\Gamma_{l, l-1} + \Gamma_{l, l+1})P(l, t). \quad (6.1)$$

Bei diesem Ansatz muß angenommen werden, daß ein Gleichgewichtszustand existiert, d. h. eine Detaillierte-Gleichgewicht-Relation der Form

$$\Gamma_{l, l+1}p_{\text{eq}}(l) = \Gamma_{l+1, l}p_{\text{eq}}(l+1) \quad (6.2)$$

mit nicht näher spezifizierten Gleichgewichtsbesetzungen $p_{\text{eq}}(l)$ für die Gitterplätze existiert.

An das Gittergas wird eine Kraft F angelegt, die nach Kapitel 3.3.2 die Übergangsraten folgendermaßen modifiziert:

$$\Gamma_{l, l+1} \rightarrow \Gamma_{l, l+1} \exp\left(\frac{\beta F}{2}\right) \quad (6.3)$$

$$\Gamma_{l+1, l} \rightarrow \Gamma_{l+1, l} \exp\left(-\frac{\beta F}{2}\right). \quad (6.4)$$

Die Gitterkonstante a ist hier wieder auf eins gesetzt worden. Mit diesen Raten ergibt sich nach obiger Mastergleichung (6.1) ein lokaler Fluß zwischen den Plätzen l und $l+1$

$$J_{l, l+1} = \Gamma_{l, l+1}P(l, t) - \Gamma_{l+1, l}P(l+1, t). \quad (6.5)$$

Im stationären Fall wird dieser lokale Fluß unabhängig von l . Für dessen Berechnung bestimme ich nun die lineare Response auf eine als klein angenommene Kraft. In der linearen Response auf eine äußere Kraft weichen die stationären Besetzungen $P(l)$ mit einem Term erster Ordnung in der Kraft von den Gleichgewichtsbesetzungen ab:

$$P(l) = p_{\text{eq}}(l)h(l) \text{ mit } h(l) = 1 + O(F). \quad (6.6)$$

Damit folgt für den stationären Fluß J in linearer Response, in der auch (6.3) und (6.4) bis zur ersten Ordnung in F entwickelt werden,

$$J = \Gamma_{l,l+1} p_{\text{eq}}(l) \left(1 + \frac{\beta F}{2}\right) h(l) - \Gamma_{l+1,l} p_{\text{eq}}(l+1) \left(1 - \frac{\beta F}{2}\right) h(l+1) \quad (6.7)$$

$$= \Gamma_{l,l+1} p_{\text{eq}}(l) h(l) - \Gamma_{l+1,l} p_{\text{eq}}(l+1) h(l+1) + (\Gamma_{l,l+1} p_{\text{eq}}(l) + \Gamma_{l+1,l} p_{\text{eq}}(l+1)) \frac{\beta F}{2} \quad (6.8)$$

und mit dem detaillierten Gleichgewicht (6.2) ergibt sich daraus

$$J = \Gamma_{l,l+1} p_{\text{eq}}(l) (h(l) - h(l+1) + \beta F). \quad (6.9)$$

An dieser Stelle ist es noch nötig, den Nichtgleichgewichtsbeitrag $h(l) - h(l+1)$ zu eliminieren. Dazu wird eine Kette der Länge N mit periodischen Randbedingungen betrachtet und Gleichung (6.9) über diese Kette aufsummiert:

$$J \sum_{l=1}^N \frac{1}{\Gamma_{l,l+1} p_{\text{eq}}(l)} = h_1 - h_{N+1} + N\beta F. \quad (6.10)$$

Wegen der Annahme periodischer Randbedingungen verschwindet der Term $h_1 - h_{N+1}$. Allerdings kann dieser Term auch bei anderen Randbedingungen vernachlässigt werden, wenn man den Übergang zu sehr langen Ketten $N \rightarrow \infty$ macht, da er von der Größenordnung $O(1)$ ist —im Gegensatz zu $N\beta F$. Somit ergibt sich allgemein bei sehr großem N für den Strom

$$J = \beta F \left(\frac{1}{N} \sum_{l=1}^N \frac{1}{\Gamma_{l,l+1} p_{\text{eq}}(l)} \right)^{-1}. \quad (6.11)$$

Weil die Einteilchendiffusion untersucht wird, ist die Teilchendichte auf dem Kettensegment $1/N$ und die durch die Kraft initiierte Geschwindigkeit des Teilchens im stationären Fall $v = JN$. Damit kann die zugehörige Beweglichkeit $B = v/F$ bestimmt werden:

$$B = \beta \left(\frac{1}{N} \sum_{l=1}^N \frac{1}{\Gamma_{l,l+1} N p_{\text{eq}}(l)} \right)^{-1}. \quad (6.12)$$

Die Gleichgewichtsbestzungen können mit (2.19) als

$$p_{\text{eq}}(l) = \frac{\exp(-\beta E_l)}{\sum_{l=1}^N \exp(-\beta E_l)}. \quad (6.13)$$

angegeben werden.

Mit den in Kapitel 4.1 auf Seite 54 eingeführten Besetzungsfaktoren $\rho_l = \exp(-\beta E_l)$ ergibt sich dann im Limes $N \rightarrow \infty$ folgender Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{sp}} = \frac{1}{\langle \rho_l \rangle} \left\langle \frac{1}{\rho_l \Gamma_{l,l+1}} \right\rangle^{-1}. \quad (6.14)$$

Dies ist das Ergebnis der linearen Response-Theorie für die Einteilchendiffusion.

6.2 Mean-First-Passage-Time-Methode

Ich habe als Ansatz zur Berechnung des Einteilchen-Diffusionskoeffizienten in einer Dimension ein exaktes Resultat für die sogenannte Mean-First-Passage-Time für Random-Walker auf einer linearen Kette verwendet. Bei der Mean-First-Passage-Time handelt es sich um die mittlere Zeit, die ein Random-Walker benötigt, um das erste mal von einem Startplatz 0 bis zu einem Platz N auf der Kette zu gelangen. Ich beziehe mich dabei auf Arbeiten von Murthy und Kehr [71, 116].

Die Idee dieses Ansatzes ist es, den Zusammenhang zwischen der mittleren Zeit, die ein Walker bis zum Platz N benötigt, und N , der zurückgelegten Distanz, zu bestimmen. Der Koeffizient von $O(N^2)$ sollte gleich der inversen Diffusionskonstante sein, denn N^2 entspricht einer quadratischen Verschiebung. Weil ich eine mittlere Zeit behandle, wird es sich dabei auch um die mittlere quadratische Verschiebung, die den Diffusionskoeffizient bestimmt, handeln.

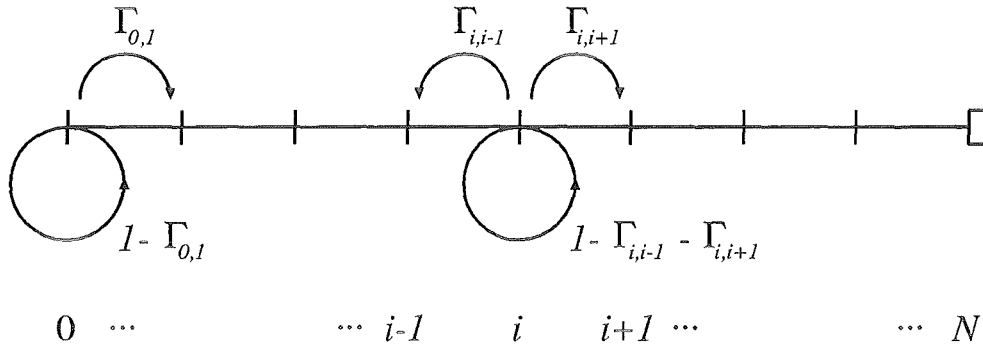


Abbildung 6.1: Mean-First-Passage-Time-Problem eines Random-Walkers auf einer linearen Kette. Die Zeichenerklärung findet sich im Text.

Die Form des von Murthy und Kehr behandelten Modells ist in Abb. 6.1 dargestellt. Der Walker startet auf einem Platz 0 und kann von diesem Randplatz nur Sprünge in Richtung der Kette machen. Auf den übrigen Plätzen $1 \dots N-1$ innerhalb der Kette sind Übergänge nach beiden Seiten mit den Raten $\Gamma_{i,i-1}$ bzw. $\Gamma_{i,i+1}$ möglich. Der Platz N ist vollständig absorbierend.

In [116] haben Murthy und Kehr über das Kalkül der Erzeugende-Funktionen für den Random-Walk die Mean-First-Passage-Time $\bar{t}_{0,N}$ ausgerechnet. Ihr Ergebnis (Gleichung (11) in [116]) lautet, umgeschrieben auf Übergangsraten,

$$\bar{t}_{0,N} = \sum_{k=0}^{N-1} \frac{1}{\Gamma_{k,k+1}} + \sum_{k=0}^{N-2} \frac{1}{\Gamma_{k,k+1}} \sum_{i=k+1}^{N-1} \prod_{j=k+1}^i \frac{\Gamma_{j,j-1}}{\Gamma_{j,j+1}}. \quad (6.15)$$

Diese allgemeine Beziehung gibt einen Zusammenhang zwischen $\bar{t}_{0,N}$ und den Übergangsraten auf dem Kettensegment von 0 bis N an. Dabei ist es gleichgültig, wie die Raten auf der Kette verteilt sind. Die Verteilung kann geordnet oder ungeordnet sein.

In der obigen Gleichung (6.15) für $\bar{t}_{0,N}$ ist die quadratische Ordnung in N natürlich noch nicht zu erkennen. Insbesondere ist das Produkt $\prod_{j=k+1}^i$ sehr störend. Es ist deshalb nötig, die Gleichung wesentlich zu vereinfachen. Der Ansatz hierfür ist wie schon bei der linearen Response-Theorie eine Detaillierte-Gleichgewicht-Relation. Ich werde sie an dieser Stelle gleich mit den Besetzungsfaktoren $\rho_i = \exp(-\beta E_i)$ statt den Gleichgewichtsbesetzungen $p_{\text{eq}}(i)$ wie in (6.2) verwenden. Die Relation hat dann die Form

$$\Gamma_{j,j+1}\rho_j = \Gamma_{j+1,j}\rho_{j+1}. \quad (6.16)$$

Wie zu erwarten gewesen ist, muß deswegen wie bei der linearen Response-Theorie angenommen werden, daß ein Gleichgewichtszustand existiert.

Das Produkt $\prod_{j=k+1}^i$ lautet ausgeschrieben

$$\frac{\Gamma_{k+1,k}}{\Gamma_{k+1,k+2}} \frac{\Gamma_{k+2,k+1}}{\Gamma_{k+2,k+3}} \dots \frac{\Gamma_{i-1,i-2}}{\Gamma_{i-1,i}} \frac{\Gamma_{i,i-1}}{\Gamma_{i,i+1}}. \quad (6.17)$$

Die Orientierung der Raten ist in Zähler und Nenner entgegengesetzt. Wenn man mit Hilfe des detaillierten Gleichgewichts (6.16) die Orientierung der Raten im Zähler umkehrt, dann sollten sich die Raten bis auf Randterme wegekürzen. Ich setze deshalb im Nenner

$$\Gamma_{j,j+1} = \frac{\rho_{j+1}\Gamma_{j+1,j}}{\rho_j} \quad (6.18)$$

ein und erhalte für das Produkt

$$\frac{\rho_k \Gamma_{k,k+1}}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}}. \quad (6.19)$$

Die gesamte Gleichung (6.15) wird damit zu

$$\bar{t}_{0,N} = \sum_{k=0}^{N-1} \frac{1}{\Gamma_{k,k+1}} + \sum_{k=0}^{N-2} \sum_{i=k+1}^{N-1} \frac{\rho_k}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}}. \quad (6.20)$$

Beim Diffusionsproblem ist nur das Langzeitverhalten von Interesse. Dieses korrespondiert selbstverständlich mit dem Verhalten auf großen Längenskalen $N \gg 1$. In (6.20) hat der erste Summenterm die Ordnung $O(N)$ und der zweite $O(N^2)$. Deshalb kann (6.20) für sehr große N vereinfacht werden, indem der erste Summenterm vernachlässigt wird und vom zweiten nur die Ordnung $O(N^2)$ berücksichtigt wird. Ich erhalte bei gleichzeitiger Unordnungsmittelung

$$\langle \bar{t}_{0,N} \rangle = \frac{1}{2} N^2 \langle \rho_i \rangle \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \right\rangle. \quad (6.21)$$

Bei dieser Vereinfachung ist zusätzlich angenommen worden, daß in (6.20) im zweiten Summenterm die ρ_k und $\rho_i \Gamma_{i,i+1}$ maximal auf einer endlichen Längenskala korreliert sind. Dann kann die Mittelung wie in (6.21) getrennt durchgeführt werden. Korrelationen auf

endlichen Längenskalen sind unproblematisch, weil bei $N \rightarrow \infty$ endlich viele Summenglieder vernachlässigt werden können. Räumlich unendlich ausgedehnte Korrelationen müssen allerdings ausgeschlossen werden. Bei Korrelationen auf einer unendlichen Längenskala macht die obige Formel für die Mean-First-Passage-Time ohnehin keinen Sinn mehr, weil in diesem Fall alle Summen sowie $\langle \bar{t}_{0,N} \rangle$ divergieren und keine Aussagen mehr abgeleitet werden können. Bei langreichweitigen Korrelationen ist ein anderer Formalismus vonnöten [130].

Ein Beispiel für unendlich ausgedehnte Korrelationen der Unordnungsvariablen wäre eine Kette, die an einer Stelle in zwei Bereiche unterteilt wird, die unterschiedlich stark abgesenkte Platzenergien haben. Dieses Beispiel werde ich weiter unten besprechen.

Natürlich muß weiterhin angenommen werden, daß die Mittelwerte $\langle \rho_i \rangle$ und $\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \rangle$ überhaupt konvergieren. Dabei ist die Konvergenz von $\langle \rho_i \rangle$ bereits vorausgesetzt worden, weil sie äquivalent zur Existenz eines Gleichgewichtszustandes ist.

Wenn darüber hinaus vorausgesetzt wird, daß $\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \rangle \neq 0$ ist, dann kann der Diffusionskoeffizient D_{sp} folgendermaßen bestimmt werden

$$D_{sp} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \right\rangle^{-1}. \quad (6.22)$$

Der Fall eines divergierenden Mittelwertes $\langle \rho_i \rangle^{-1}$ ist ein trivialer Grenzfall, denn für die Divergenz müßten alle ρ_i verschwinden oder, was äquivalent ist, alle Platzenergien gegen $-\infty$ gehen. Dann wären die einzelnen Teilchen aber permanent gebunden und es gebe keine Dynamik.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der wie in (6.22) bestimmte Diffusionskoeffizient weder divergieren noch verschwinden darf, denn $\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \rangle$ und $\langle \rho_i \rangle$ dürfen nicht verschwinden bzw. $\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \rangle$ darf nicht divergieren.

Die Schwierigkeit ist an dieser Stelle, daß in (6.21) eine über die Unordnung der Übergangsraten gemittelte Zeit, nämlich die Mean-First-Passage-Time, mit einer nicht fluktuierenden quadratischen Verschiebung N^2 verknüpft wird. Bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten (siehe Gleichung (2.33), Kapitel 2.5.1 auf Seite 19) über die mittlere quadratische Verschiebung ist dies aber gerade umgekehrt. Wobei die mittlere quadratische Verschiebung scharf wird, wenn über viele Teilchen oder Random-Walker wie bei der Mean-First-Passage-Time gemittelt wird. Diese Nichtanalogie sollte dann ohne Bedeutung sein, wenn $\langle \bar{t}_{0,N} \rangle$ für große N scharf wird. Um diese Bedingung zu prüfen, berechne ich die mittleren Fluktuationen $\Delta \bar{t}_{0,N} / \langle \bar{t}_{0,N} \rangle$ von $\bar{t}_{0,N}$, wobei die Standardabweichung $\Delta \bar{t}_{0,N}$ definiert ist als

$$\Delta \bar{t}_{0,N} = \sqrt{\langle \bar{t}_{0,N}^2 \rangle - \langle \bar{t}_{0,N} \rangle^2}. \quad (6.23)$$

Dabei kann $\langle \bar{t}_{0,N} \rangle^2$ mit (6.20) und (6.22) zu

$$\langle \bar{t}_{0,N} \rangle^2 \stackrel{N \gg 1}{\approx} \left\langle \frac{1}{\Gamma_{i,i+1}} \right\rangle \langle \rho_i \rangle \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \right\rangle N^3 + \frac{1}{4} D_{sp}^{-2} N^4 + O(N^2) \quad (6.24)$$

bestimmt werden. Desweiteren ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \bar{t}_{0,N}^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_{k=0}^{N-1} \frac{1}{\Gamma_{k,k+1}} + \sum_{k=0}^{N-2} \sum_{i=k+1}^{N-1} \frac{\rho_k}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \right) \right. \\ &\quad \left. \left(\sum_{k=0}^{N-1} \frac{1}{\Gamma_{k,k+1}} + \sum_{k=0}^{N-2} \sum_{i=k+1}^{N-1} \frac{\rho_k}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (6.25)$$

$$\stackrel{N \gg 1}{\approx} \left\langle \frac{\rho_i}{\Gamma_{i,i+1}} \right\rangle \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \right\rangle N^3 + \frac{1}{4} D_{sp}^{-2} N^4 + O(N^2). \quad (6.26)$$

Damit folgt für $\Delta \bar{t}_{0,N} / \langle \bar{t}_{0,N} \rangle$ bei $N \rightarrow \infty$

$$\frac{\Delta \bar{t}_{0,N}}{\langle \bar{t}_{0,N} \rangle} = \sqrt{\frac{\left\langle \frac{\rho_i}{\Gamma_{i,i+1}} \right\rangle \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \right\rangle - \left\langle \frac{1}{\Gamma_{i,i+1}} \right\rangle \left\langle \rho_i \right\rangle \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \right\rangle}{\frac{1}{4} D_{sp}^{-2}}} N^{-\frac{1}{2}}. \quad (6.27)$$

Die relativen Fluktuationen der Mean-First-Passage-Time verschwinden also mit der Wurzel aus N . Damit ist der Ausdruck (6.22) für den Diffusionskoeffizienten korrekt und ich habe das gleiche Resultat wie in der linearen Response-Theorie (6.14).

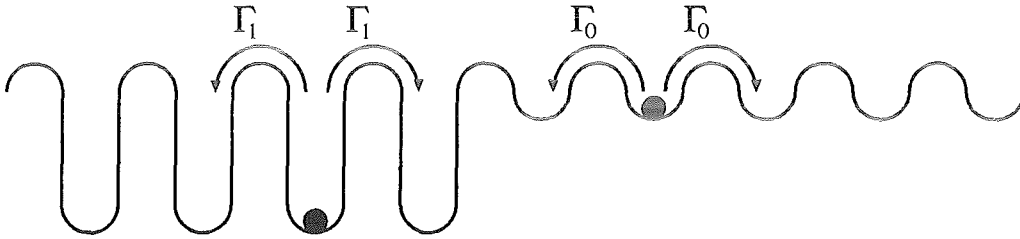


Abbildung 6.2: Zweigeteilte Kette mit langreichweitigen Korrelationen. Die Hälfte der Gitterplätze ist energetisch stärker abgesenkt (Übergangsrate Γ_1 , Besetzungsfaktor ρ_1) als die andere (Γ_0 , ρ_0).

Ich komme nun zu einem Fall, bei dem die obige Argumentation zur Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten der Form (6.22) nicht mehr zulässig ist. Als Beispiel verwende ich die in der Abb. 6.2 skizzierte Kette die in zwei Hälften (Γ_0 , ρ_0 bzw. Γ_1 , ρ_1) geteilt ist. Es handelt sich um ein Trap-Modell, bei dem zwischen zwei räumlich getrennten Bereiche mit jeweils gleichförmig abgesenkten Platzenergien unterschieden werden kann. Es gilt deshalb (siehe Kapitel 4.1 auf Seite 54)

$$\Gamma_0 = 1/\rho_0 \quad (6.28)$$

$$\Gamma_1 = 1/\rho_1. \quad (6.29)$$

Es muß bei diesem Modell mit langreichweitig korrelierten Übergangsraten wieder von

der ursprünglichen Formel (6.20) für die Mean-First-Passage-Time ausgegangen werden:

$$\bar{t}_{0,N} = \sum_{k=0}^{N-2} \sum_{i=k+1}^{N-1} \frac{\rho_k}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} + O(N) \quad (6.30)$$

$$\stackrel{(6.28),(6.29)}{=} \sum_{k=0}^{N-2} \sum_{i=k+1}^{N-1} \rho_k + O(N). \quad (6.31)$$

Man erkennt, daß sich die langreichweitigen Korrelationen in den Übergangsraten in diesem Fall überhaupt nicht ausgewirkt haben. Dies hängt mit der Richtungsunabhängigkeit der Raten im Trap-Modell zusammen.

Aus (6.31) könnte man bei naiver Betrachtungsweise folgern, daß der Diffusionskoeffizient

$$D_{sp} = 2 \left(\frac{1}{\Gamma_0} + \frac{1}{\Gamma_1} \right)^{-1} \quad (6.32)$$

lautet.

Revathi und Balakrishnan [130] haben dieses Problem näher untersucht und darauf hingewiesen, daß in diesem Fall der Diffusionskoeffizient ortsabhängig wird und die Diffusionsgleichung (2.6) die folgende Gestalt annimmt:

$$\frac{dP}{dt}(x, t) = \frac{d}{dx} D(x) \frac{d}{dx} P(x, t). \quad (6.33)$$

Es läßt sich dann nicht länger ein eindeutiger globaler Diffusionskoeffizient definieren. Revathi und Balakrishnan haben über eine andere Formulierung der Mean-First-Passage-Time den globalen Diffusionskoeffizienten zu

$$D_{sp} = \frac{1}{2} (\Gamma_0 + \Gamma_1) \quad (6.34)$$

bestimmt. Über die mittlere quadratische Verschiebung haben sie ein verändertes Resultat erhalten, das aber ebenfalls im Widerspruch zu (6.32) steht. Der Grund für die Widersprüche zu (6.32) ist darin zu suchen, daß das obige naive Vorgehen bei der Auswertung von (6.31) nicht zulässig ist. Denn wenn sich auf der Kette Korrelationen zwischen den Übergangsraten unendlich weit ausbreiten, dann muß auch die Formel für die Mean-First-Passage-Time für unendlich große N ausgewertet werden. In diesem Grenzwert divergieren aber $\bar{t}_{0,N}$ und die Summen in (6.31) und es können keine Aussagen mehr abgeleitet werden.

6.3 Anwendung auf verschiedene Modelle

In diesem Abschnitt möchte ich das allgemeine Ergebnis (6.22) zuerst für verschiedene bereits exakt gelöste und in Kapitel 2.7 vorgestellte Unordnungsmodelle auswerten. Anschließend werde ich den Einteilchen-Diffusionskoeffizienten für zwei meines Wissens noch nicht exakt gelöste Modelle mit (6.22) berechnen.

6.3.1 Verifizierung bekannter Resultate

Die Lösung des Random-Barrier-Modells (2.66) erkennt man sofort, denn in diesem Modell sind die einzelnen Gitterplätze nicht energetisch abgesenkt, d. h. $\rho_i = 1$. Es folgt

$$D_{sp} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,i+1}} \right\rangle^{-1} \quad (6.35)$$

$$= \left\langle \frac{1}{\Gamma_{i,i+1}} \right\rangle^{-1}, \quad (6.36)$$

was mit (2.66) übereinstimmt.

Interessanter ist die Anwendung auf das Random-Trap-Modell, in dem zwischen Übergangsrate Γ_i und Besetzungsfaktor ρ_i nach dessen Definition in Kapitel 4.1 auf Seite 54 die Relation

$$\Gamma_i = \rho_i^{-1} \quad (6.37)$$

gilt. Deshalb hebt sich in der Formel für D_{sp} die Rate mit dem wichtenden Besetzungsfaktor weg und ich erhalte

$$D_{sp} = \langle \rho_i \rangle^{-1}. \quad (6.38)$$

Diese Gleichung ist äquivalent zu (2.65), in der der Diffusionskoeffizient wie im Random-Barrier-Modell als Mittel über die Übergangsraten ausgedrückt wird.

Der Ausdruck (6.38) führt auf eine andere Interpretation des Diffusionskoeffizienten im Random-Trap-Modell, denn nach (6.38) wird die Diffusion nicht durch verkleinerte Raten zu den Nachbarplätzen verringert, sondern durch die tiefere energetische Absenkung von Gitterplätzen. Diese Interpretation veranschaulicht den grundsätzlichen Unterschied zum Random-Barrier-Modell.

Ein drittes bereits in Kapitel 2.7 angegebenes Modell ist durch die In-Site-Randomness gegeben. Dieses Modell könnte man auch als Random-Trap-Modell aus „Leerstellensicht“ bezeichnen. D. h. nicht die Raten von einem Platz i zu allen Nachbarplätzen f sind von gleicher Größe, sondern umgekehrt die Raten von allen benachbarten Plätzen zum Platz i sind gleich. Deshalb folgt $\Gamma_{i,f} = \Gamma_f$ und der Diffusionskoeffizient ist

$$D_{sv} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,f}} \right\rangle^{-1} \quad (6.39)$$

$$= \langle \rho_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\rho_i} \right\rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\Gamma_f} \right\rangle^{-1} \quad (6.40)$$

$$\stackrel{(6.37)}{\equiv} \langle \Gamma_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\Gamma_i} \right\rangle^{-2}, \quad (6.41)$$

was mit (2.68) übereinstimmt. Bei diesem Modell ist bereits das ursprüngliche exakte Resultat über die Mean-First-Passage-Time berechnet worden [73, 151].

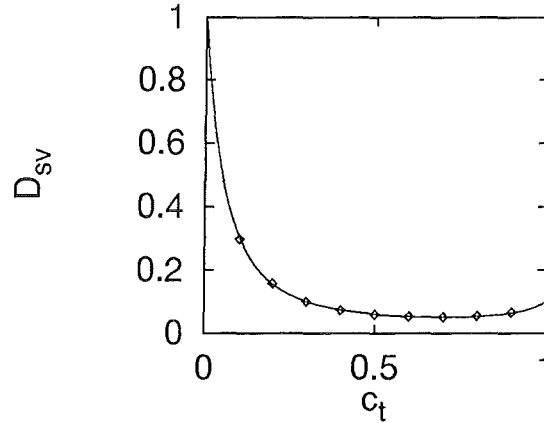


Abbildung 6.3: D_{sv} als Funktion von c_t im ungeordneten Zwei-Niveau-System für $\Gamma^< = 0.1$. Die Symbole repräsentieren Simulationsergebnisse und die durchgezogene Kurve die Gleichung (2.68).

6.3.2 Anwendung auf eine geordnete Verteilung

Bei der Untersuchung der In-Site-Randomness im ungeordneten Zwei-Niveau-System habe ich während meiner Diplomarbeit [151] festgestellt, daß der Leerstellen-Diffusionskoeffizient D_{sv} für sehr tiefe Traps bei einer Trap-Konzentration $c_t \approx 2/3$ ein flaches Minimum annimmt (siehe Abb. 6.3), denn in diesem Bereich bilden sich gerade maximal viele der typischen Doppelbarrieren aus (siehe Kapitel 2.5.3). Dies ist neben [73, 151] auch in den Konferenz-Verhandlungen [74] erläutert worden.

Der Diffusionskoeffizient lautet mit (2.68)

$$D_{sv} = \frac{1}{\left(\frac{1}{3}\Gamma + \frac{2}{3}\Gamma^<\right) \left(\frac{1}{3}\frac{1}{\Gamma} + \frac{2}{3}\frac{1}{\Gamma^<}\right)^2} \quad (6.42)$$

$$\stackrel{\Gamma^< \ll \Gamma}{\approx} \frac{27}{4} \frac{(\Gamma^<)^2}{\Gamma}. \quad (6.43)$$

Wie zu erkennen ist, wird die Diffusion im Grenzfall sehr tiefer Traps effektiv durch Doppelbarrieren $\Gamma^{<2}$ bestimmt.

Die Frage ist in diesem Fall, wie sich die Unordnung auf die Größe des Leerstellen-Diffusionskoeffizienten bei $c_t = 2/3$ auswirkt. Zum Vergleich kann man ein geordnetes Analogon betrachten, bei dem auf jeweils zwei Traps ein normaler Platz folgt (Abb. 6.4).

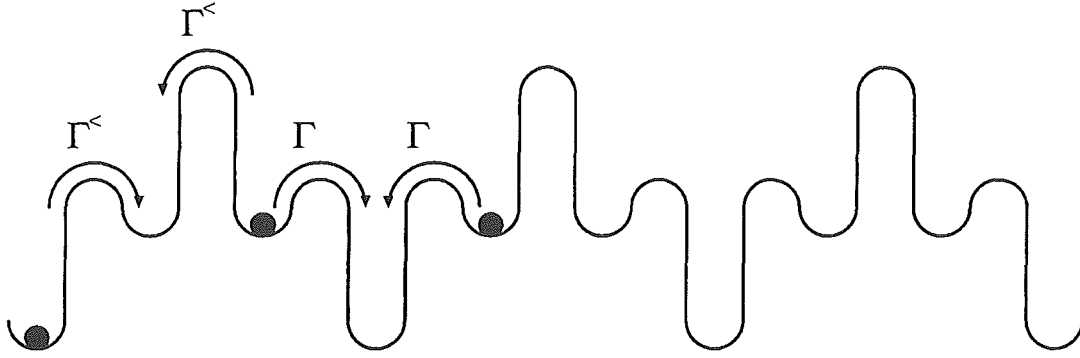


Abbildung 6.4: Geordneter Potentialverlauf für die Leerstellendiffusion bei $c_t = 2/3$ und den beiden Übergangsraten Γ und $\Gamma^<$.

Mit der Abb. 6.4 und (6.22) folgt

$$D_{sv} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,f}} \right\rangle^{-1} \quad (6.44)$$

$$= \frac{1}{\left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \Gamma^< \right) \left(\frac{1}{3} \frac{1}{(\Gamma^<)^2} + \frac{2}{3} \frac{1}{\Gamma \Gamma^<} \right)} \quad (6.45)$$

$$= \frac{9\Gamma}{\left(2 + \frac{\Gamma}{\Gamma^<} \right)^2} \quad (6.46)$$

$$\stackrel{\Gamma^< \ll \Gamma}{\approx} 9 \frac{(\Gamma^<)^2}{\Gamma}. \quad (6.47)$$

Dieses Ergebnis hat auch Kehr [66] durch Fourier-Transformation der Mastergleichung zu der betreffenden Ratenverteilung erhalten.

Durch Vergleich von (6.43) und (6.47) folgt, daß der Diffusionskoeffizient für die ungeordnete Verteilung bei sehr kleinen $\Gamma^<$ um den Faktor $3/4$ kleiner ist als für die entsprechende geordnete Verteilung der Übergangsraten.

6.3.3 Anwendung auf das Miller-Abrahams-Modell

Ein Beispiel, das ich innerhalb dieser Arbeit als Test für das exakte Resultat des Einteilchen-Diffusionskoeffizienten D_{sp} in einer Dimension (6.22) herangezogen habe, ist das im Kapitel 2.3 auf Seite 14 beschriebene Miller-Abrahams-Modell mit den Übergangsraten (2.21)

$$\Gamma_{i,f} = \begin{cases} \Gamma_0 \exp(-\beta(E_f - E_i)) & \text{für } E_i \leq E_f \\ \Gamma_0 & \text{für } E_i > E_f. \end{cases} \quad (6.48)$$

Damit ergibt sich folgender Diffusionskoeffizient¹

$$D_{sp} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,f}} \right\rangle^{-1} \quad (6.49)$$

$$= \langle \exp(-\beta E_i) \rangle^{-1} \left\langle \left(\exp(-\beta E_i) \begin{cases} \Gamma_0 \exp(-\beta(E_f - E_i)) & \text{für } E_i \leq E_f \\ \Gamma_0 & \text{für } E_i > E_f \end{cases} \right)^{-1} \right\rangle^{-1} \quad (6.50)$$

$$= \langle \exp(-\beta E_i) \rangle^{-1} \left\langle \left(\begin{cases} \Gamma_0 \exp(-\beta E_f) & \text{für } E_i \leq E_f \\ \Gamma_0 \exp(-\beta E_i) & \text{für } E_i > E_f \end{cases} \right)^{-1} \right\rangle^{-1} \quad (6.51)$$

$$= \frac{1}{2} \Gamma_0 \langle \exp(-\beta E_i) \rangle^{-1} \langle \exp(\beta E_i) \rangle_{E_i > E_f}^{-1}. \quad (6.52)$$

Ich möchte im Folgenden die Formel (6.52) für einige Verteilungen der Platzenergien anwenden.

Als erstes und einfachstes Beispiel berechne ich den Diffusionskoeffizienten für das ungeordnete Zwei-Niveau-System (siehe Kapitel 2.4).

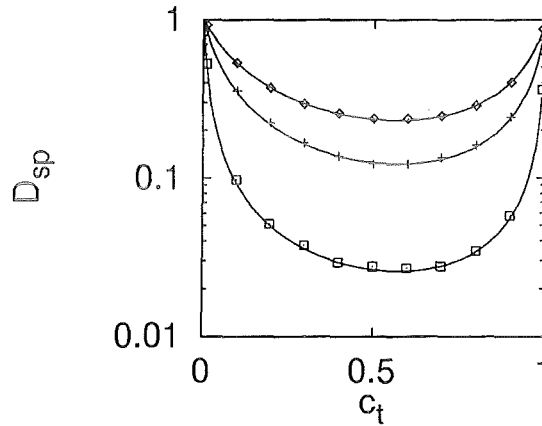


Abbildung 6.5: Einteilchen-Diffusionskoeffizient für das Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in einer Dimension. Die durchgezogenen Kurven geben das exakte Resultat (6.53) wieder und die Symbole repräsentieren die Computersimulationen: $\Gamma^< = 0.1$ ($\diamond$), 0.05 ($+$) und 0.01 ($\square$).

Die Auswertung von (6.52) liefert

$$D_{sp} = \frac{\Gamma_0}{\left(c_t \frac{1}{\Gamma^<} + (1 - c_t) \frac{1}{\Gamma} \right) \left(c_t^2 \Gamma^< + 2c_t (1 - c_t) \Gamma + (1 - c_t)^2 \Gamma \right)}. \quad (6.53)$$

¹Ursprünglich habe ich den Diffusionskoeffizienten für das Miller-Abrahams-Modell direkt aus der Mean-First-Passage-Time-Formel (6.15) ohne Ausnutzung einer Detaillierte-Gleichgewicht-Relation abgeleitet und selbstverständlich das zu (6.52) äquivalente Resultat erhalten.

In der Abb. 6.5 habe ich D_{sp} gegen die Trap-Konzentration c_t aufgetragen. Wie es nicht anders zu erwarten war, ist eine klare Übereinstimmung zwischen Theorie und Computersimulation zu erkennen.

Der Diffusionskoeffizient wird für $c_t \rightarrow 0$, aber auch für $c_t \rightarrow 1$, gleich eins, denn auch bei $c_t = 1$ sind alle Gitterplätze auf demselben Energielevel, so daß die Teilchen keine Energiedifferenzen überwinden müssen. Der Koeffizient D_{sp} ist keine symmetrische Funktion von c_t mit einem Minimum bei $c_t = 0.5$. Das Minimum ist vielmehr zu größeren c_t verschoben. Dies hängt mit der Wichtung der Übergangsraten in (6.22) zusammen, denn die Gewichtungsfaktoren ρ_i verringern den Diffusionskoeffizienten relativ zur energetischen Absenkung der Gitterplätze.

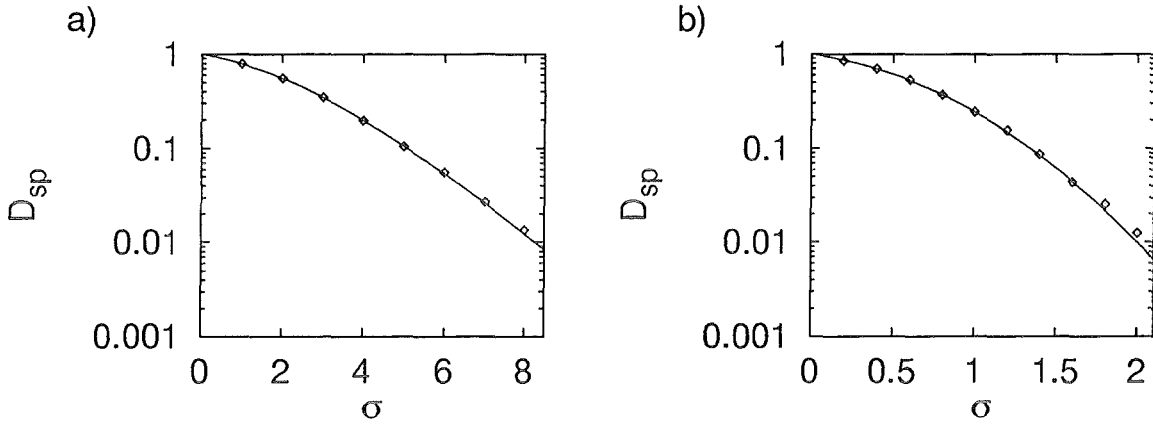


Abbildung 6.6: Einteilchen-Diffusionskoeffizient für das Miller-Abrahams-Modell mit a) Gleich- und b) Normalverteilung in einer Dimension als Funktion des Verteilungsparameters σ der Verteilung. Die durchgezogenen Kurven geben das exakte Resultat (6.52) wieder und die Symbole $\diamond$ repräsentieren die Computersimulationen.

Als nächstes sollen zwei kontinuierliche Verteilungen der Platzenergien behandelt werden, nämlich die Gleich- und die Normalverteilung (siehe Kapitel 2.4). Diese beiden Verteilungen unterscheiden sich nur wenig.

Für die Gleichverteilung ergibt sich mit (6.52)

$$D_{sp} = \frac{1}{2} \Gamma_0 \langle \exp(-\beta E) \rangle^{-1} \langle \exp(\beta E') \rangle_{E' > E}^{-1} \quad (6.54)$$

$$= \frac{1}{2} \Gamma_0 \left[\left(\int_{-\sigma}^0 dE \frac{1}{\sigma} \exp(-\beta E) \right) \left(\int_{-\sigma}^0 dE \int_E^0 dE' \frac{1}{\sigma^2} \exp(\beta E') \right) \right]^{-1} \quad (6.55)$$

$$= \frac{1}{2} \Gamma_0 \left[\left(\frac{1}{\beta \sigma} (1 - \exp(-\beta \sigma)) \right) \left(\int_{-\sigma}^0 dE \left(\frac{1}{\beta \sigma^2} (1 - \exp(\beta E)) \right) \right) \right]^{-1} \quad (6.56)$$

$$= \frac{1}{2} \Gamma_0 \frac{(\beta \sigma)^2}{(\exp(-\beta \sigma) - 1) \left(1 + \left(\frac{1}{\beta \sigma} (1 - \exp(\beta \sigma)) \right) \right)}. \quad (6.57)$$

Das Resultat (6.57) ist in Abb. 6.6a) zusammen mit Simulationsergebnissen aufgetragen.

Ich komme nun zu der Normalverteilung für die Platzenergien. Der Vorteil des Miller-Abrahams-Modells ist hierbei, daß die ganze und nicht eine abgeschnittene Normalverteilung verwendet werden kann. Denn nach der Definition der Übergangsraten im Miller-Abrahams-Modell (6.48) sind nur die Differenzen der Platzenergien und nicht ihre absoluten Werte von Belang.

Bei der Normalverteilung für die Platzenergien läßt sich die Integration in den Unordnungsmittelungen allerdings nicht mehr vollständig ausführen:

$$\begin{aligned}
 D_{sp}^{-1} &= \frac{2}{\Gamma_0} \langle \exp(-\beta E) \rangle \langle \exp(\beta E') \rangle_{E' > E} \\
 &= \frac{2}{\Gamma_0} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-\beta E) \right) \\
 &\quad \left(\int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \int_E^{\infty} dE' \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E'^2}{2\sigma^2}\right) \exp(\beta E') \right) \\
 &\stackrel{\text{quad. Erg.}}{=} \frac{2}{\Gamma_0} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E + \beta\sigma^2)^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(\frac{\beta^2\sigma^2}{2}\right) \right) \\
 &\quad \left(\int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(\frac{\beta^2\sigma^2}{2}\right) \right. \\
 &\quad \left. \int_E^{\infty} dE' \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E' - \beta\sigma^2)^2}{2\sigma^2}\right) \right) \\
 &= \frac{2}{\Gamma_0} \exp(\beta^2\sigma^2) \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{E - \beta\sigma^2}{\sigma}\right) \right).
 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich der Diffusionskoeffizient

$$D_{sp} = \frac{\Gamma_0}{2} \exp(-\beta^2\sigma^2) \left(1 - \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{E - \beta\sigma^2}{\sigma}\right) \right)^{-1}. \quad (6.58)$$

In der Abb. 6.6b) habe ich (6.58) gegen Simulationsergebnisse aufgetragen. Man erkennt, daß das theoretische Resultat mit dem Computerexperiment übereinstimmt. Die leichten Abweichungen bei großen σ sind auf nicht ausreichend lange Simulationszeiten zurückzuführen.

Interessant ist die Auswertung von (6.58) für $\beta\sigma \ll 1$. Dies ist gerade der Grenzwert großer Unordnung. Die Fehlerfunktion in (6.58) wird in diesem Grenzfall zu

$$\operatorname{erf}\left(\frac{E - \beta\sigma^2}{\sigma}\right) \rightarrow \begin{cases} 0, & \text{für } E < 0 \\ 1, & \text{für } E > 0 \end{cases}. \quad (6.59)$$

Daraus folgt der Diffusionskoeffizient

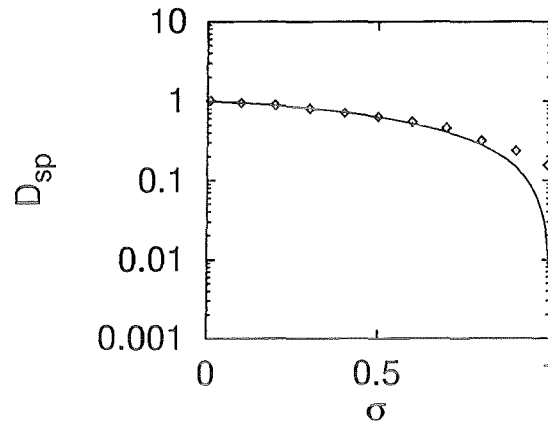
$$D_{sp} = \Gamma_0 \exp(-\beta^2\sigma^2). \quad (6.60)$$

Im Random-Trap-Modell hatte ich [151] für die Normalverteilung und die halbe Normalverteilung für den gleichen Grenzfall jeweils Diffusionskoeffizienten der Größe

$$D_{sp} = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta^2\sigma^2\right) \quad (6.61)$$

bestimmt. Der Faktor $1/2$ resultiert daraus, daß im Miller-Abrahams-Modell im Gegensatz zum Random-Trap-Modell eine Differenz in der Energieverteilung ausgemessen wird und nicht einfach eine bestimmte Energie für die Berechnung der Übergangsrate entnommen wird.²

Als letzte Anwendung der exakten Formel (6.52) für den Diffusionskoeffizienten im eindimensionalen Miller-Abrahams-Modell werde ich die Exponentialverteilung (2.26) der Platzenergien behandeln.



Abbildungung 6.7: Einteilchen-Diffusionskoeffizient für das Miller-Abrahams-Modell mit einer Exponentialverteilung in einer Dimension als Funktion der Breite σ der Verteilung. Die durchgezogene Kurve gibt das exakte Resultat (6.62) wieder und die Symbole $\diamond$ repräsentieren die Computersimulationen.

Der Diffusionskoeffizient berechnet sich zu

$$\begin{aligned} D_{sp}^{-1} &= \frac{2}{\Gamma_0} \langle \exp(-\beta E) \rangle \langle \exp(\beta E') \rangle_{E' > E} \\ &= \frac{2}{\Gamma_0} \left(\int_{-\infty}^0 dE \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{E}{\sigma}\right) \exp(-\beta E) \right) \\ &\quad \left(\int_{-\infty}^0 dE \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{E}{\sigma}\right) \int_E^0 dE' \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{E'}{\sigma} + \beta E'\right) \right) \\ &\stackrel{\beta\sigma \neq 1}{=} \frac{2}{\Gamma_0} \frac{1}{1 - \beta\sigma} \int_{-\infty}^0 dE \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{E}{\sigma}\right) \frac{1}{1 + \beta\sigma} \left(1 - \exp\left(\left(\beta + \frac{1}{\sigma}\right) E\right) \right) \\ &= \frac{2}{\Gamma_0} \frac{1}{(1 - \beta\sigma)(1 + \beta\sigma)} \left(1 - \frac{1}{2 + \beta\sigma} \right). \end{aligned}$$

²Den gleichen Faktor $1/2$ kann man auch dann wahrnehmen, wenn man in einer Stadt den Fahrplan der U-Bahn nicht kennt und sich gleichzeitig die U-Bahnen nur im Mittel an den Fahrplan halten.

Daraus folgt für $\beta\sigma \neq 1$ der Diffusionskoeffizient

$$D_{sp} = \Gamma_0 (1 - \beta\sigma) \left(1 + \frac{\beta\sigma}{2} \right). \quad (6.62)$$

Was aber geschieht bei $\beta\sigma \rightarrow 1$? In diesem Grenzfall verschwindet der Diffusionskoeffizient und würde bei einer Auswertung der Formel (6.62) für $\beta\sigma > 1$ negativ werden, was natürlich unphysikalisch wäre. Offenbar vollzieht sich bei $\beta\sigma = 1$ ein Übergang im Diffusionsverhalten und der Ausdruck (6.62) wird für $\beta\sigma > 1$ unzulässig.

Es sei an dieser Stelle schon erwähnt, daß für zu große Breiten σ der Exponentialverteilung die Diffusion anormal wird und zwar subdiffusiv. Der Grund hierfür liegt darin, daß diffundierende Teilchen bei größeren σ zunehmend von energetisch sehr tiefen Gitterplätzen eingefangen werden und sich nur noch gehindert bewegen können. Genauer werde ich diesen Sachverhalt später in Kapitel 9.3 erläutern.

In der Abb. 6.7 habe ich das exakte Resultat (6.62) im Vergleich zu Simulationen aufgetragen. Man erkennt bei $\sigma \rightarrow 1$ eine deutliche Abweichung zwischen Theorie und Simulation. Der Grund für diese Diskrepanz ist die bei $\beta\sigma = 1$ anormal werdende Diffusion, die die Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus Simulationsergebnissen der mittleren quadratischen Verschiebung der Teilchen verfälscht.

Eine weitere Anwendung des exakten Resultates (6.22) ist von Mussawisade in Zusammenarbeit mit mir [117, 119] für das kombinierte Modell (Kapitel 2.3 auf Seite 13) durchgeführt worden.

Die Übergangsraten haben in diesem Modell die Form

$$\Gamma_{i,f} = \exp(\beta(E_i - E_{i,f})). \quad (6.63)$$

Diese Form der Übergangsraten läßt sich in einen Trap- und einen Barrierenanteil faktorisieren. Folglich läßt sich auch der Diffusionskoeffizient als Produkt eines zu den Barrieren gehörigen Koeffizienten D_{sp}^{RB} nach (6.36) und einen der Trap-Verteilung entsprechenden Koeffizienten D_{sp}^{RT} nach (6.38) schreiben:

$$D_{sp} = \frac{1}{\Gamma_0} D_{sp}^{RB} D_{sp}^{RT}. \quad (6.64)$$

Der Vorfaktor $1/\Gamma_0$ muß aus Normierungsgründen eingeführt werden.

Ich werde später in Kapitel 7.4 noch einmal auf dieses Modell zurückkommen und es genauer erläutern.

Kapitel 7

Effektive-Medium-Theorie für Einteilchendiffusion

Bevor ich zum eigentlichen Ziel dieser Arbeit, nämlich der Gittergasdiffusion, komme, werde ich eine allgemeine approximative Beschreibung der Einteilchendiffusion einführen. Ihre Verallgemeinerung wird im nächsten Kapitel zu einer analytischen Approximation der Gittergasdiffusion führen.

Zuerst sollen einige Vorüberlegungen dazu gemacht werden, worauf sich eine allgemeine Beschreibung stützen könnte. Allgemein soll sie insofern sein, als daß die Diffusion in allen zu den im Kapitel 2.3 beschriebenen Unordnungsklassen gehörigen Modellen durch *eine* Theorie beschrieben werden soll.

Nach den Vorüberlegungen werde ich den Lösungsansatz formulieren. Dieser wird die Form einer Effektive-Medium-Theorie haben. Schließlich werde ich Anwendungen vorstellen.

7.1 Vorüberlegungen

In den vorangegangenen Kapiteln habe ich bereits zwei Lösungen für die Einteilchendiffusion hergeleitet. Im vorigen Kapitel habe ich ein exaktes Resultat für den Diffusionskoeffizienten in einer Dimension berechnet:

$$D_{sp} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,f}} \right\rangle^{-1}. \quad (7.1)$$

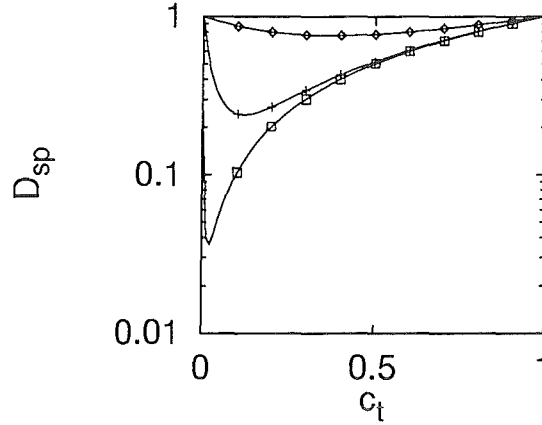
Im Kapitel 4.1 über die phänomenologischen Lösungen habe ich ein anderes Resultat für den Fall, daß alle Korrelationseffekte zwischen aufeinander folgenden Teilchensprüngen vernachlässigt werden können, erhalten:

$$D_{sp}^{\text{pheno}} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \langle \rho_i \Gamma_{i,f} \rangle. \quad (7.2)$$

Dabei entspricht der Fall verschwindender Korrelationen der Situation in einem unendlich-dimensionalen Gitter. Darin hat jeder Gitterplatz unendlich viele nächste Nachbarplätze

und damit jedes Teilchen unendlich viele „Wahlmöglichkeiten“ für ein Übergangsziel, so daß eventuelle Korrelationen in einer bestimmten Übergangsrichtung verschwinden.

Als ein Beispiel für die Diffusion in $d = \infty$ berechne ich den Diffusionskoeffizienten für das ungeordnete Zwei-Niveau-System im Miller-Abrahams-Modell (Abb. 7.1).



Abbildungung 7.1: Einteilchen-Diffusionskoeffizient für das Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in unendlicher Dimension. Die durchgezogenen Kurven geben das exakte Resultat (7.3) wieder und die Symbole repräsentieren die Computersimulationen im pseudounendlichdimensionalen Gitter: $E^< = -1$ ($\diamond$), -4 ($+$) und -8 ($\square$).

Die Auswertung von (7.2) liefert mit den Miller-Abrahams-Raten (2.21)

$$D_{sp} = \Gamma_0 \frac{(1 - c_t)^2 \frac{1}{\Gamma_0} + 2c_t(1 - c_t) \frac{1}{\Gamma_0} + c_t^2 \frac{1}{\Gamma^<}}{(1 - c_t) \frac{1}{\Gamma_0} + c_t \frac{1}{\Gamma^<}}. \quad (7.3)$$

Es ist in der Abb. 7.1 eine klare Übereinstimmung zwischen Theorie und Computersimulation zu erkennen.

Der Diffusionskoeffizient wird für die Trap-Konzentration $c_t \rightarrow 0$, aber auch für $c_t \rightarrow 1$, gleich eins, denn auch bei $c_t = 1$ sind alle Gitterplätze auf demselben Energielevel, so daß die Teilchen keine Energiedifferenzen überwinden müssen. Der Koeffizient D_{sp} ist wie in $d = 1$ (Kapitel 6.3.3 auf Seite 86) keine symmetrische Funktion von c_t mit einem Minimum bei $c_t = 0.5$. Das Minimum ist im unendlichdimensionalen Fall zu kleineren c_t verschoben. Denn hier besteht stets ein Anteil von c_t der Nachbarn eines Traps ebenfalls aus Trap-Plätzen, so daß für größere c_t die Wahrscheinlichkeit einen Trap-Platz als Sprungziel auszuwählen steigt und damit auch die Wahrscheinlichkeit, daß der Übergang nicht thermisch angeregt werden muß. Dies führt zu einem schnellen Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit der Trap-Konzentration.

Was die Resultate für den Diffusionskoeffizienten in $d = 1$ und in $d = \infty$ gemeinsam haben, das ist die Form der Übergangsraten, über die in ihnen gemittelt wird: Beide Ausdrücke enthalten die vom Unordnungsmodell vorgegebenen Raten $\Gamma_{i,f}$ in einer gewichteten Form. Die Gewichte sind dabei die thermischen Besetzungsfaktoren ρ_i , die proportional zur Besetzungswahrscheinlichkeit des betreffenden Gitterplatzes sind. Es ist durchaus physikalisch einsichtig, daß über die *effektiven* durch Besetzungsfaktoren gewichteten

Übergangsraten gemittelt werden muß. Denn die Gewichtungsfaktoren sind ein Maß dafür, wie wahrscheinlich sich das Teilchen auf dem betreffenden Gitterplatz befindet, d. h. wie wahrscheinlich es mit den zugehörigen Raten von diesem Platz auf benachbarte springen muß. Raten von energetisch tiefliegenden Plätzen werden somit öfters „angesprochen“ als Raten von Plätzen mit höherer Platzenergie, die deshalb auch mit einem kleineren Gewichtungsfaktor multipliziert werden.

Es fragt sich nun, wie man die Diffusion in Gittern endlicher Dimension $d \geq 2$ beschreiben kann. Es erscheint einleuchtend, die gewichteten und damit „physikalischen“ Übergangsraten als Grundlage für eine allgemeine analytische Beschreibung zu machen. Diese Raten haben die Eigenschaft, wegen des detaillierten Gleichgewichts (6.16) symmetrisch zu sein. Dieser Umstand wird noch von Bedeutung sein.

Zuerst möchte ich als eine Art Einführung, und um die Verbindung zwischen den obigen Resultaten (7.1) und (7.2) für $d = 1$ und $d = \infty$ zu schaffen, eine *Primitivnäherung* nullter Ordnung für ein beliebig d -dimensionales Gitter einführen.

Primitiv wird diese Näherung insofern sein, als daß ich annehmen werde, daß alle Übergangsrichtungen unabhängig voneinander behandelt werden können und die Teilchen keine „Umwege“ über andere Richtungen nehmen können, um eine hohe Barriere für einen Übergang in eine bestimmte Richtung zu umgehen. Damit vernachlässige ich einen geometrieabhängigen Faktor. Deshalb wird es eine Näherung nullter Ordnung sein.

Wenn die einzelnen Übergangsrichtungen f von einem Gitterplatz i aus als unabhängig voneinander behandelt werden können, dann sollte die mittlere Wartezeit τ , wenn man die gewichteten Übergangsraten $\rho_i \Gamma_{i,f}$ zugrunde legt, für einen Übergang gleich

$$\tau = \frac{1}{\frac{1}{d} \sum_{f=1}^d \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \rho_i \Gamma_{i,f}} \quad (7.4)$$

sein. Mit der allgemeinen Wartezeitverteilung (3.1) folgt

$$\tau = \int_0^\infty dt' t' \frac{1}{d} \sum_{f=1}^d \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \rho_i \Gamma_{i,f} \exp \left(-t' \frac{1}{d} \sum_{f=1}^d \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \rho_i \Gamma_{i,f} \right) \quad (7.5)$$

$$\stackrel{\text{partielle Int.}}{=} \int_0^\infty dt' \exp \left(-t' \frac{1}{d} \sum_{f=1}^d \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \rho_i \Gamma_{i,f} \right) \quad (7.6)$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{d} \sum_{f=1}^d \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \rho_i \Gamma_{i,f}}. \quad (7.7)$$

Der Diffusionskoeffizient ist in einfachster Näherung unter Vernachlässigung sämtlicher Korrelationseffekte zwischen den einzelnen Übergängen gerade durch die inverse mittlere Wartezeit gegeben:

$$D_{sp} = \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \left\langle \frac{1}{\frac{1}{d} \sum_{f=1}^d \rho_i \Gamma_{i,f}} \right\rangle^{-1}. \quad (7.8)$$

Man erkennt sofort, daß für $d = 1$ das exakte Resultat (7.1) wiedergegeben wird. Bei $d = \infty$ hat die Mittelung in (7.8) über die inversen gewichteten Übergangsraten keinen

Sinn mehr, weil schon durch $\frac{1}{d} \sum_{f=1}^d \rho_i \Gamma_{i,f}$ eine Mittelung über die Raten vorgenommen wird. Deswegen folgt (7.2) im unendlich dimensionalen Gitter. Allerdings gilt diese Argumentation nur, wenn man die ursprüngliche Übergangsrate ganz allgemein in einen Barrieren- und einen Trap-Anteil faktorisieren kann. Wenn der Barrierenanteil von Start- und Zielplatz des Sprunges abhängt, dann führt der obige einfache Ansatz nicht zum gewünschten Ergebnis.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß offensichtlich die durch Besetzungsfaktoren gewichteten Übergangsraten $\rho_i \Gamma_{i,f}$ eine Möglichkeit für einen allgemeinen Ansatz zur Beschreibung der Einteilchendiffusion in ungeordneten Gittern aufzeigen.

Die grundsätzliche Idee ist nun, eine allgemeine Theorie für die Berechnung der Einteilchen-Diffusionskoeffizienten in beliebig dimensional Gittern mit Barrierenunordnung, auf die gewichteten, d. h. symmetrisierten, Raten zu erweitern. Hierdurch sollte sich eine zumindest approximative Theorie für allgemeine Unordnungsmodelle im Rahmen des hier behandelten Gittergasdiffusionsmodells ergeben.

Eine Abschätzung für den Diffusionskoeffizienten im Barrierenmodell ist die sogenannte *Critical-Path-Näherung* von Ambegaokar, Halperin und Langer [6].

Bei der Critical-Path-Näherung wird versucht, den Diffusionskoeffizienten D_{sp} durch eine effektive, kritische Übergangsrate D_{sp}^{cp} abzuschätzen. Diese Rate ist die kleinste in einem „kritischen“ Pfad durch das gesamte Gitter, der aus den größten Raten auf dem Gitter besteht (Abb. 7.2). Dazu werden nacheinander Raten ausgewählt und zwar in absteigender Größe bis ein Pfad durch das ganze Gitter entstanden ist. Die letzte ausgewählte Rate bestimmt dann die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten (siehe Abb. 7.2b)).

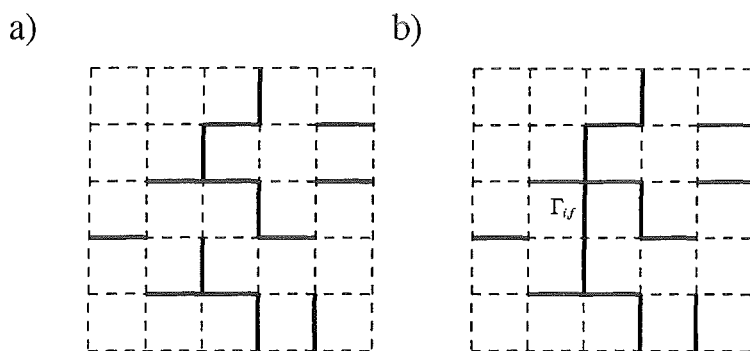


Abbildung 7.2: Critical-Path-Näherung: Es werden nacheinander Raten mit absteigender Größe auf dem Gitter ausgewählt (a) bis ein Pfad durch das ganze Gitter entstanden ist (b). Der Diffusionskoeffizient D_{sp} wird durch die letzte den Pfad schließende Rate $\Gamma_{i,f}$ abgeschätzt.

Mathematisch ausgedrückt bedeutet diese Näherung

$$D_{sp}^{cp} = \Gamma_c \quad (7.9)$$

$$\text{mit } \Gamma_c \text{ gegeben durch } p_c = \int_{\Gamma_c}^1 d\Gamma' w(\Gamma'), \quad (7.10)$$

wobei p_c die Bond-Perkolationsschwelle ist [145] und $w(\Gamma)$ die Ratenverteilung. Auf die Energieverteilung $\nu(E)$ der Barrierenhöhen oder Sattelpunktenergien $E_{i,f}$ bezogen, lautet (7.9)

$$D_{sp}^{cp} = \Gamma_0 \exp(-E_c) \quad (7.11)$$

$$\text{mit } E_c \text{ gegeben durch } p_c = \int_0^{E_c} dE' \nu(E'). \quad (7.12)$$

Für Quadratgitter mit symmetrischer Energieverteilung ist $p_c = 0.5$ [145] und es ergibt sich aus (7.11) sofort das exakte Ergebnis (2.67).

Im eindimensionalen Fall, für den die Critical-Path-Näherung allerdings nicht hergeleitet worden ist, ist $p_c = 1$ und D_{sp}^{cp} wäre durch das Minimum in $w(\Gamma)$ bestimmt, was inkonsistent mit dem exakten Resultat (7.1) ist und nur im Grenzfall sehr tiefer Temperaturen eine angemessene Näherung wäre.

Für den unendlichdimensionalen Fall gilt $p_c = 0$ und D_{sp}^{cp} wird gleich der maximalen Rate aus $w(\Gamma)$, was wiederum inkonsistent mit der betreffenden exakten Lösung (7.2) ist.

Es muß an dieser Stelle jedoch Erwähnung finden, daß die hier vorgestellte Critical-Path-Näherung nur die einfachste dieser Form ist. Korrekturen sind von Tyc und Halperin [149] bzw. von le Doussal [39] im Rahmen ihrer Berechnung der Leitfähigkeit bei zufälligen Widerstandsnetzwerken mit großer Unordnung bestimmt worden. Allgemein läßt sich feststellen, daß der Ansatz über den Critical-Path speziell dann zu guten Ergebnissen führt, wenn die Unordnung sehr groß ist.

In dieser Arbeit will ich aber gerade eine möglichst einfache und allgemeingültige Näherung verwenden. Dabei hängt die Allgemeinheit durchaus mit der Einfachheit zusammen. Darüberhinaus sollen die bekannten exakten Resultate für $d = 1$ (7.1) und $d = \infty$ (7.2) korrekt wiedergegeben werden.

Die allgemeine, d. h. für alle Dimensionen hyperkubischer Gitter anwendbare, Näherung für symmetrische Übergangsraten, die ich im weiteren zugrunde legen möchte, ist die sogenannte Effektive-Medium-Theorie^{1 2}. Bei dieser Näherung wird versucht, das ungeordnete Gitter durch ein dazu konsistent bestimmtes Gitter mit uniformen effektiven Übergangsraten zu modellieren.

7.2 Effektive-Medium-Theorie

Die Effektive-Medium-Theorie ist von Webman [150] sowie Odagaki und Lax [123] für die Behandlung der Hüpfleitfähigkeit auf Perkolationsgittern berechnet worden. Als weiteren Autor zu dieser Näherungstheorie muß Summerfield [146] genannt werden. Er hat eine ältere Arbeit von Kirkpatrick [83] zur Effektive-Medium-Theorie für die Leitfähigkeit

¹Diese Näherung kann auch auf andere kompliziertere Gittertypen angewendet werden, aber ich möchte mich hier auf hyperkubische Strukturen beschränken.

²Das Äquivalent zur Näherung durch ein effektives Medium für das Ising- oder Hubbard-Modell ist die Mittlere-Feld-Theorie (siehe Kapitel 1).

in einem ungeordneten Widerstandsnetzwerk auf frequenzabhängige Hüpfleitfähigkeiten verallgemeinert.

Luck [99] hat eine systematische Störungstheorie für die Leitfähigkeit in ungeordneten Widerstandsnetzwerken für hyperkubische Gitterstrukturen in allen Dimensionen und bei beliebigen Widerstandsverteilungen berechnet. Er konnte eine Übereinstimmung der Effektive-Medium-Theorie in der hier verwendeten Form mindestens bis zur dritten Ordnung mit seiner exakten Störungstheorie nachweisen. Bei hohen Gitterdimensionen hat er eine Abweichung der Ordnung $1/d^3$ zu seiner Störungstheorie bestimmt. Dies impliziert, daß die Effektive-Medium-Theorie für $d \rightarrow \infty$ exakt wird. Hintergrund seiner Arbeit ist die quantitativ zu beantwortende Fragestellung gewesen, warum die Effektive-Medium-Theorie sehr gute Ergebnisse bei der Beschreibung der Diffusion liefert.

Ambaye hat in Zusammenarbeit mit Kehr [4, 5] die Effektive-Medium-Theorie im Vergleich zur Critical-Path-Näherung für eine Gleichverteilung im Random-Barrier-Modell und $d = 2, 3$ untersucht und für nicht zu starke Unordnung wesentlich bessere Ergebnisse mit der Effektive-Medium-Theorie erhalten.

Einen etwas älteren Überblick der Effektive-Medium-Theorie findet sich bei Elliot et al. [40]. Weitere Referenzen sind im Übersichtsartikel von Haus und Kehr [49] angegeben.

Zur konsistenten Bestimmung eines effektiven Gitters oder Mediums wird ein Cluster bestehend aus einer bestimmten Anzahl von Bonds, d. h. symmetrischen und ungeordneten Übergangsraten, auf dem Gitter ausgewählt. Für die übrigen Bonds muß eine zeitabhängige effektive Rate $\Gamma(t)$ auf selbstkonsistente Weise bestimmt werden. Selbstkonsistenz bedeutet an dieser Stelle, daß die „Wirkung“ des effektiven Mediums gleich der des eingebetteten Clusters als Störung sein muß.

In dieser Arbeit soll die Effektive-Medium-Theorie in ihrer einfachsten Form Verwendung finden. Diese beruht auf die Einbettung eines einzelnen Bonds in das effektive Gitter, wie in Abb. 7.3.

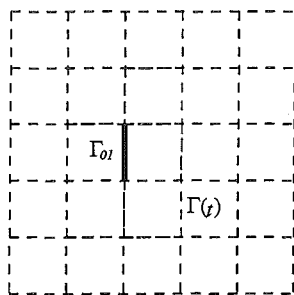


Abbildung 7.3: Effektive-Medium-Theorie durch Einbettung eines einzelnen Bonds $\Gamma_{0,1}$ in ein effektives Medium $\Gamma(t)$.

Für das effektive Medium kann man eine verallgemeinerte Mastergleichung angeben:

$$\frac{d}{dt} E(\vec{l}, t) = \int_0^t dt' \Gamma(t - t') \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} [E(\vec{l}', t') - E(\vec{l}, t')], \quad (7.13)$$

wobei $E(\vec{l}, t)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Gitterplatzes $\vec{l}$ im ungestörten effektiven Medium ist.

Das gleiche System mit dem eingebetteten Cluster führt zu folgender Mastergleichung

$$\frac{d}{dt}P(\vec{l}, t) = \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} \left[\Gamma_{\vec{l}, \vec{l}'} \Delta_{\vec{l}, \vec{l}'} (P(\vec{l}', t) - P(\vec{l}, t)) + \int_0^t dt' \Gamma(t - t') (P(\vec{l}', t') - P(\vec{l}, t')) \right] \quad (7.14)$$

$$\text{mit } \Delta_{\vec{l}, \vec{l}'} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } \vec{l} \text{ und } \vec{l}' \text{ Nachbarplätze auf dem eingebetteten Cluster sind} \\ 0, & \text{sonst,} \end{cases} \quad (7.15)$$

die das effektive Medium mit dem eingebetteten Störungscluster verknüpft.

Durch Laplace- und Fourier-Transformation erhält man aus (7.13) und (7.14) ein lineares Gleichungssystem für die Besetzungswahrscheinlichkeiten im eingebetteten Cluster im Laplace-Raum. Dies läßt sich z. B. nach $P(0, s)$, wobei s die Frequenz aus der Laplace-Transformation ist, und den $E(l, s)$ für das Cluster auflösen.

Selbstkonsistent wird die Effektive-Medium-Theorie dadurch, daß das Unordnungsmittel über die Besetzungen im eingebetteten Cluster gleich dem im effektiven Medium eingestellt wird:

$$\langle P(0, s) \rangle = E(0, s). \quad (7.16)$$

Man erhält folgende Selbstkonsistenzbedingung [150] für den Diffusionskoeffizienten D_{sp}^{emt} in der Effektive-Medium-Theorie

$$\left\langle \frac{D_{sp}^{\text{emt}} - \Gamma_{i,f}}{(d-1)D_{sp}^{\text{emt}} + \Gamma_{i,f}} \right\rangle = 0, \quad (7.17)$$

wenn man den Langzeitgrenzwert $s \rightarrow 0$ betrachtet.

In Anhang C habe ich die Ableitung von (7.17) nach Kirkpatrick [83] für die Hüpfefähigkeiten in ungeordneten Widerstandsnetzwerken erläutert. Diese Ableitung ist nicht vollständig gleichrangig zu der oben vorgestellten Effektive-Medium-Theorie, da keine Zeitabhängigkeit vorhanden ist. Diese wäre erst in einem kombinierten Netzwerk aus Widerständen und Kondensatoren gegeben. Die obige Konsistenzbedingung (7.17) für den Grenzfall $s \rightarrow 0$ läßt sich jedoch auch in einem reinen Widerstandsnetzwerk bestimmen. Die Widerstände entsprechen den symmetrischen Übergangsraten.

Für beliebige Dimensionen d kann (7.17) nicht unabhängig von der Verteilung der Raten $w(\Gamma)$ aufgelöst werden. Lediglich in zwei Grenzfällen ist eine Lösung möglich. In $d = 1$ findet man

$$D_{sp} = \left\langle \frac{1}{\Gamma_{i,f}} \right\rangle^{-1}, \quad (7.18)$$

was äquivalent zum exakten Resultat (2.66) ist. In einer Dimension führt die Effektive-Medium-Theorie also auf ein exaktes Resultat. Auch für $d \rightarrow \infty$ ist die Lösung von

(7.17) möglich, denn in diesem Fall kann der Nenner $[(d-1)D_{sp}^{\text{emt}} + \Gamma_{i,f}]$ in (7.17) durch $[(d-1)D_{sp}^{\text{emt}}]$ ersetzt werden. Dies führt auf

$$D_{sp} = \langle \Gamma_{i,f} \rangle. \quad (7.19)$$

Auch dieses Resultat ist konsistent mit der exakten Lösung (7.2). Diese Feststellung ist wichtig, da es eine Mindestforderung an eine Effektive-Medium-Theorie sein sollte, daß sie im korrelationsfreien Limes $d \rightarrow \infty$ exakt wird.

Die Verallgemeinerung der Effektive-Medium-Theorie für das Random-Barrier-Modell auf andere Unordnungsmodelle besteht nun darin, die gewichteten und symmetrisierten Übergangsraten

$$\Gamma_{i,f}^{\text{sym}} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \rho_i \Gamma_{i,f} \quad (7.20)$$

der exakten Lösungen (7.1) für $d = 1$ und (7.2) für $d = \infty$ anstelle der ursprünglichen Raten $\Gamma_{i,f}$ zu verwenden. Dann lautet obige Selbstkonsistenzbedingung (7.17)

$$\left\langle \frac{D_{sp}^{\text{emt}} - \Gamma_{i,f}^{\text{sym}}}{(d-1)D_{sp}^{\text{emt}} + \Gamma_{i,f}^{\text{sym}}} \right\rangle = 0. \quad (7.21)$$

Diese generalisierte Form der Effektive-Medium-Theorie für die Diffusion einzelner Teilchen bei einer weitgefaßten Form des zugrundeliegenden Unordnungsmodells werde ich im nächsten Kapitel 8 auf die Gittergasdiffusion weiter verallgemeinern.

Im restlichen Teil dieses Kapitels werde ich die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Dimensionalität des Gitters, auf dem die Diffusion stattfindet, besprechen und anschließend eine Anwendung vorstellen.

7.3 Abhängigkeit der Diffusion von der Dimension

Im vorigen Abschnitt ist eine allgemeine Effektive-Medium-Theorie für beliebige Gitterdimensionen eingeführt worden. Interessant wäre es zu wissen, wie der Diffusionskoeffizient beim Festhalten aller übrigen Parameter allein von der Dimensionalität d des Gitters abhängt.

Beim Random-Trap-Modell existiert keine Richtungsabhängigkeit der Übergangsraten, was zu einem Diffusionskoeffizienten führt, der unabhängig von der Dimension ist (Kapitel 2.7). Eine Abhängigkeit von d ergibt sich erst, wenn die Raten im Unordnungsmodell eine Richtungsabhängigkeit bekommen, d. h. wenn die Sattelpunktenergien ungeordnet sind.

Die beiden exakten Resultate für D_{sp} (Kapitel 7.1) lauten

$$d = 1 : D_{sp} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,f}} \right\rangle^{-1} \quad (7.22)$$

$$d = \infty : D_{sp}^{\text{pheno}} = \langle \rho_i \rangle^{-1} \langle \rho_i \Gamma_{i,f} \rangle. \quad (7.23)$$

In Kapitel 4.1 auf Seite 53 habe ich eine Ungleichung (4.32) für zwei beliebige Zufallsvariablen x und y angegeben. Ihre Form ist

$$|\langle xy \rangle|^2 \leq \langle x^2 \rangle \langle y^2 \rangle. \quad (7.24)$$

Setzt man $x = \sqrt{\rho_i \Gamma_{i,f}}$ und $y = 1/\sqrt{\rho_i \Gamma_{i,f}}$, dann folgt daraus

$$1 \leq \langle \rho_i \Gamma_{i,f} \rangle \left\langle \frac{1}{\rho_i \Gamma_{i,f}} \right\rangle. \quad (7.25)$$

Damit ist gezeigt, daß der Diffusionskoeffizient für $d = 1$ stets kleiner als für $d = \infty$ ist. Es stellt sich nun nur noch die Frage, wie er sich zwischen diesen beiden Grenzfällen verhält. Physikalisch ist es einsichtig, daß D_{sp} eine monoton steigende Funktion von d ist. Denn je größer die Dimension des Gitters ist, desto mehr Wahlmöglichkeiten für Übergangsrichtungen stehen zur Verfügung. Existiert eine Unordnung in den umliegenden Sattelpunktenergien, dann kann mit steigender Koordinationszahl aus einer zunehmenden Anzahl von Sattelpunktenergien das Minimum für die größte Übergangswahrscheinlichkeit ausgewählt werden. Dieser Idee folgt die „primitive Näherung“ (7.8) von D_{sp} .

Es kann mathematisch plausibel gemacht werden, daß auch die allgemeine Effektive-Medium-Theorie einen mit der Dimension monoton ansteigenden Diffusionskoeffizienten ergibt. Dazu betrachtet man die Selbstkonsistenzbedingung (7.21) als implizite Funktion $F(d, D_{sp}^{\text{emt}})$, deren Nullstellen Lösungen für D_{sp}^{emt} sind. Sie lautet somit

$$F(d, D_{sp}^{\text{emt}}) = \left\langle \frac{D_{sp}^{\text{emt}} - \Gamma_{i,f}^{\text{sym}}}{(d-1)D_{sp}^{\text{emt}} + \Gamma_{i,f}^{\text{sym}}} \right\rangle. \quad (7.26)$$

Für solche impliziten Funktionen gilt allgemein (siehe z. B. [26])

$$\frac{\partial}{\partial d} D_{sp}^{\text{emt}} = - \frac{\frac{\partial}{\partial d} F}{\frac{\partial}{\partial D_{sp}^{\text{emt}}} F}, \quad (7.27)$$

wenn $\partial F / \partial D_{sp}^{\text{emt}} \neq 0$ ist. In diesem speziellen Fall berechnet man

$$\frac{\partial}{\partial d} F = - \left\langle \frac{(D_{sp}^{\text{emt}} - \Gamma_{i,f}^{\text{sym}}) D_{sp}^{\text{emt}}}{((d-1)D_{sp}^{\text{emt}} + \Gamma_{i,f}^{\text{sym}})^2} \right\rangle \quad (7.28)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial D_{sp}^{\text{emt}}} F = \left\langle \frac{((d-1)D_{sp}^{\text{emt}} + \Gamma_{i,f}^{\text{sym}}) - (D_{sp}^{\text{emt}} - \Gamma_{i,f}^{\text{sym}})(d-1)}{((d-1)D_{sp}^{\text{emt}} + \Gamma_{i,f}^{\text{sym}})^2} \right\rangle \quad (7.29)$$

$$= \left\langle \frac{d\Gamma_{i,f}^{\text{sym}}}{((d-1)D_{sp}^{\text{emt}} + \Gamma_{i,f}^{\text{sym}})^2} \right\rangle \quad (7.30)$$

$$> 0. \quad (7.31)$$

Das Vorzeichen von $\frac{\partial}{\partial d} D_{sp}^{emt}$ wird deshalb von

$$\left\langle \frac{D_{sp}^{emt} - \Gamma_{i,f}^{sym}}{\left((d-1)D_{sp}^{emt} + \Gamma_{i,f}^{sym}\right)^2} \right\rangle \quad (7.32)$$

bestimmt. Diese Größe ist der linken Seite in der Selbstkonsistenzbedingung (7.21) ähnlich; mit dem Unterschied, daß in diesem Fall der Nenner quadriert wird. Dadurch werden kleine Werte für $\Gamma_{i,f}^{sym}$ in der Unordnungsmittelung stärker gewichtet als in (7.21). Da die Mittelung in (7.21) insgesamt verschwindet, ist es mathematisch einsichtig, daß die Mittelung in (7.32) auf einen positiven Wert führt. Damit ist mathematisch begründet, auch wenn kein strikter Beweis geführt worden ist, daß auch die Effektive-Medium-Theorie zu einer monoton steigenden Funktion D_{sp}^{emt} der Dimension führt.

7.4 Anwendung auf das kombinierte Modell

Als Anwendung der allgemeinen Effektive-Medium-Theorie werde ich in diesem Abschnitt das von Limoge und Bocquet [97, 98] vorgeschlagene kombinierte Modell³ (siehe Kapitel 2.3 auf Seite 13) behandeln. Diese Anwendung ist Gegenstand der Diplomarbeit von Mussawisade [119]. Als weitere Referenzen sei auf [117, 118] verwiesen.

Die Motivation von Limoge und Bocquet für dieses Modell ist das Temperaturverhalten des Diffusionskoeffizienten in amorphen Substanzen gewesen. Experimentelle Befunde zeigen in solchen Materialien in der Regel ein Arrhenius-Verhalten, d. h. der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten ist eine lineare Funktion der inversen Temperatur β . Vergleicht man dieses Verhalten mit der Form des Arrheniusgesetzes (2.1), das i. a. den Diffusionsprozessen in kondensierter Materie zugrunde gelegt wird, so deutet der Befund in amorphen Festkörpern auf eine wohldefinierte uniforme effektive Anregungsenergie für Teilchenübergänge hin. Dies ist für einen völlig ungeordneten Festkörper eine ungewöhnliche Eigenschaft.

Im kombinierten Modell wird das Arrhenius-Verhalten auf sich kompensierende Effekte der ungeordneten Traps und Barrieren zurückgeführt. Um dies zu verstehen, sollte man sich erst einmal das Verhalten des Diffusionskoeffizienten im Arrhenius-Diagramm im Random-Trap-Modell und im Random-Barrier-Modell vor Augen führen. Im Arrhenius-Diagramm wird gerade der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten gegen die inverse Temperatur aufgetragen.

Im Random-Trap-Modell beobachtet man im Arrhenius-Diagramm stets eine negative Krümmung des Diffusionskoeffizienten. Denn für tiefe Temperaturen halten sich Teilchen vor allem in den tiefen Traps auf, so daß die effektive Anregungsenergie für Übergänge größer wird. Dies wird sehr schön durch die in dieser Arbeit eingeführten gewichteten Übergangsraten veranschaulicht (Kapitel 6.3.1 auf Seite 83).

Dieses Verhalten ist genauer von Kehr [66] erklärt worden: Er hat die Ableitung von $\ln(D_{sp})$ nach β betrachtet. Im Folgenden beschreibe ich diese Rechnung in leicht abgeänderter Form.

³Es besteht aus einer unkorrelierten Unordnung in den Gitterplatz- und Sattelpunktenergien.

Mit der exakten Lösung für D_{sp} im Random-Trap-Modell bei beliebiger Gitterdimension (2.65) ergibt sich für $\partial \ln(D_{sp})/\partial \beta$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(D_{sp}) = \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(\Gamma_0) - \ln \langle \exp(-\beta E_i) \rangle] \quad (7.33)$$

$$= \frac{\langle E_i \exp(-\beta E_i) \rangle}{\langle \exp(-\beta E_i) \rangle} \quad (7.34)$$

$$= \langle E_i \rangle. \quad (7.35)$$

Die Steigung im Arrhenius-Diagramm ist damit gleich der mittleren Energie des diffundierenden Teilchens. Weil diese Energie mit sinkender Temperatur immer kleiner wird, nimmt die negative Steigung von $\ln(D_{sp})$ zu und man erhält eine negative Krümmung.

Im Random-Barrier-Modell beobachtet man dagegen stets eine positive Krümmung im Arrhenius-Diagramm für $d > 2$. In einer Dimension hat das exakte Resultat (2.66) für dieses Modell die gleiche Struktur wie im Random-Trap-Modell für beliebige Dimensionen. Entsprechend findet man auch eine negative Krümmung für diesen Fall. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man ebenfalls bei der Koordinationszahl $z = 3$. In zweidimensionalen Quadratgittern ($z = 4$), die einen Grenzfalle zu bilden scheinen, hat das exakte Resultat für den Diffusionskoeffizienten (2.67) bei symmetrischen Energieverteilungen die Form eines Arrheniusgesetzes. Symmetrische Energieverteilungen führen deshalb in $d = 2$ zu keiner Krümmung im Arrhenius-Diagramm. Bei unsymmetrischen Verteilungen wie z. B. der Exponentialverteilung [23] zeigt das Random-Barrier-Modell gleichwohl eine positive Krümmung.

Im Random-Barrier-Fall läßt sich kein analytisches Argument wie im Random-Trap-Modell angeben, da hier der Diffusionskoeffizient allgemein nicht bekannt ist. In der Arbeit [117] ist für dieses Modell aber ein physikalisches Argument angegeben worden. Es beruht auf den Überlegungen in der Critical-Path-Näherung (Kapitel 7.1 auf Seite 94). Bei dieser Näherung ist der Diffusionskoeffizient durch einen kritischen Pfad bestehend aus den größten Übergangsraten auf dem Gitter bestimmt. Der Koeffizient wird durch die kleinste Rate in diesem kritischen Pfad abgeschätzt. Dies ist insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen eine angemessene Näherung. Bei größeren Temperaturen (sinkendem β) werden für die Teilchen neben dem kritischen Perkulationspfad weitere Pfade „zugänglich“. Diese enthalten kleinere Raten, so daß das Minimum der ausgewählten Raten—der Flaschenhals für die Diffusionsbewegung—kleiner wird. Dies führt zu einer Abnahme der effektiven Anregungsenergie mit steigender Temperatur für die Diffusion und einer positiven Krümmung im Arrhenius-Diagramm.

Es liegt der Gedanke nahe, daß in einem amorphen Festkörper mit $z > 4$ eine kombinierte Unordnung in den Trap- und Barrierenenergien vorliegen könnte, die zu einer Kompensation zwischen positiver Krümmung durch die Barrierenunordnung und negativer Krümmung durch die Trap-Unordnung führen könnte und in der Folge zu einem Arrhenius-Verhalten.

Die exakten Resultate (7.1) in $d = 1$ und (7.2) in $d = \infty$ führen zu einer Faktorisierung des Diffusionskoeffizienten D_{sp}^{CM} im kombinierten Modell in einem Random-Trap-Anteil

D_{sp}^{RT} und einen Random-Barrier-Anteil D_{sp}^{RB} :

$$D_{sp}^{CM} = \frac{1}{\Gamma_0} D_{sp}^{RT} D_{sp}^{RB}. \quad (7.36)$$

Der Faktor $1/\Gamma_0$ muß aus Dimensionsgründen eingefügt werden. Die allgemeine Effektive-Medium-Theorie führt ebenfalls zu einer Faktorisierung von D_{sp}^{CM} und zwar für alle Dimensionen⁴. Es erscheint sehr plausibel, daß dies auch exakt gilt. Es ist eine offene Frage, inwieweit mögliche Korrelationen zwischen Traps und Barrieren die Faktorisierung verhindern. Nach der allgemeinen Effektive-Medium-Theorie sollten sie keine Rolle spielen. Diese Aussage ist in $d = 1$ und $d = \infty$ exakt. Es liegt die Vermutung nahe, daß solche Korrelationen allgemein in beliebig dimensional Gittern keine Auswirkung haben sollten. Eine Anisotropie in der Unordnungsrealisierung auf dem Gitter würde aber sicher die Aussagen der allgemeinen Effektive-Medium-Theorie verfälschen, d. h. es muß in jedem Fall trotz möglicher Korrelationen eine isotrope Unordnung vorherrschen.

Die von ihrer Struktur her „inverse Form“ des exakten Resultates (7.19) im Random-Barrier-Modell für $d = \infty$ zu der exakten Lösung (2.65) im Random-Trap-Modell für beliebige d legte mir die Vermutung nahe, daß eine vollständige Kompensation der Effekte von Barrieren und Traps in $d = \infty$ —und zwar nur in diesem Grenzfall—möglich ist.

Sei im Folgenden $\nu_T(E)$ die Verteilung der Platzenergien und $\nu_B(E)$ die Verteilung der Sattelpunktenergien oder Barrierenhöhen. Die Verteilung $\nu_T(E)$ sei auf das Intervall $[-E_{comb}, 0]$ mit $E_{comb} > 0$ beschränkt. Die Größe E_{comb} kann somit einen beliebig großen Wert annehmen. Für ein Arrhenius-Verhalten von D_{sp}^{CM} muß gelten

$$D_{sp}^{RT} D_{sp}^{RB} = \exp(-\beta E_{comb}), \quad (7.37)$$

wobei sich im Verlauf der folgenden Rechnung zeigen wird, daß die Wahl von E_{comb} als die effektive Anregungsenergie im kombinierten Modell korrekt ist.

Mit den exakten Lösungen (2.65) und (7.19) folgt aus (7.37)

$$\frac{\int_0^\infty dE \nu_B(E) \exp(-\beta E)}{\int_{-\infty}^0 dE \nu_T(E) \exp(-\beta E)} = \exp(-\beta E_{comb}). \quad (7.38)$$

Eine Division mit $\exp(-\beta E_{comb})$ und die Substitution $E = -E'$ führt zu

$$\frac{\int_0^\infty dE \nu_B(E) \exp(-\beta E)}{\int_0^{E_{comb}} dE' \nu_T(-E') \exp(-\beta (E_{comb} - E'))} = 1. \quad (7.39)$$

Mit einer zweiten Substitution $E_{comb} - E' = E''$ ergibt sich

$$\frac{\int_0^\infty dE \nu_B(E) \exp(-\beta E)}{\int_0^{E_{comb}} dE'' \nu_T(E'' - E_{comb}) \exp(-\beta E'')} = 1. \quad (7.40)$$

⁴Insbesondere liefert die allgemeine Effektive-Medium-Theorie in allen Dimensionen das exakte Ergebnis (2.65) für das Random-Trap-Modell.

Diese Gleichung ist mit der Wahl

$$\nu_B(E) = \nu_T(E - E_{\text{comb}}) \text{ mit } 0 \leq E \leq E_{\text{comb}} \quad (7.41)$$

für die Verteilung der Sattelpunktenergien erfüllt. Um eine Kompensation zu erreichen ist es also notwendig, die Verteilung $\nu_T(E)$ um den Wert E_{comb} für die Definition einer entsprechend gewählten Verteilung $\nu_B(E)$ zu verschieben. Dabei muß E_{comb} mindestens die betragliche Größe der minimalen Energie in $\nu_T(E)$ haben. Eine nichtbeschränkte Verteilung der Platzenergien läßt sich in $d = \infty$ deshalb nicht durch eine adäquat gewählte Verteilung $\nu_B(E)$ kompensieren.

Im unendlichdimensionalen Gitter kann man nach der obigen Rechnung also stets die Energieverteilungen, wenn diese beschränkt sind, so zueinander einstellen, daß es eine vollständige Kompensation gibt. Ein Beispiel findet sich in [118].

Wenn man die Faktorisierung (7.36) annimmt, dann müßte nach obiger Rechnung auch bei einer endlichen Gitterdimension eine Lösung wie in $d = \infty$ für das Random-Barrier-Modell existieren, damit eine vollständige Kompensation erreicht wird. Dies erscheint aber nicht plausibel, weil es mit den in Kapitel 7.3 angestellten Überlegungen zur Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im Random-Barrier-Modell von der Dimension nicht vereinbar wäre.

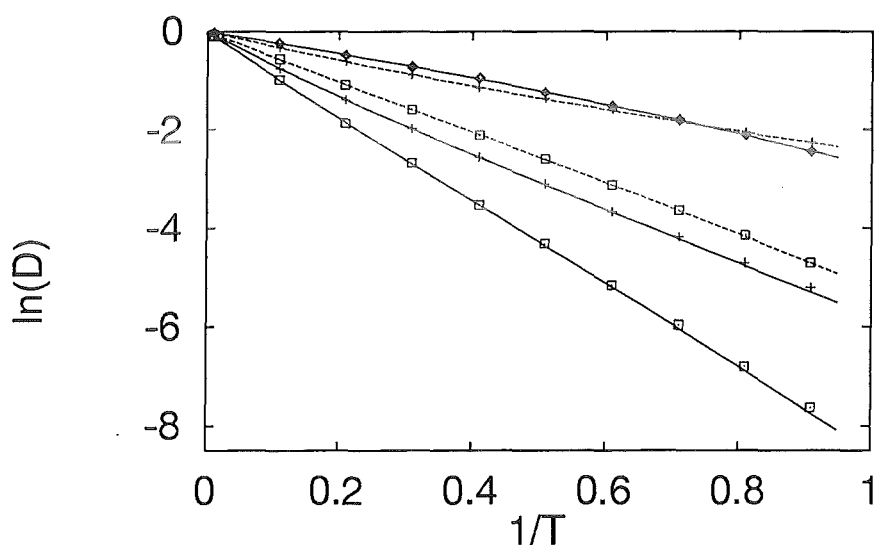


Abbildung 7.4: Diffusionskoeffizient im Arrhenius-Diagramm für das Random-Trap-Modell ($\diamond$), Random-Barrier-Modell (+) und kombinierte Modell ($\square$) bei einer Normalverteilung. Die Symbole repräsentieren Simulationen und die Kurven numerische Lösungen der allgemeinen Effektive-Medium-Theorie (7.21). Der Boltzmann-Faktor k_B ist gleich eins gesetzt worden. Die einzelnen Parameter sind $\sigma_B = 4.0$, $\bar{E} \approx 6.58$ für $d = 3$ (durchgezogene Kurve) und $\sigma_B \approx 1.74$, $\bar{E} \approx 2.86$ für $d = 5$ (gestrichelte Kurven) sowie $\sigma_T = 1.2$, $\bar{E} \approx -1.97$ in beiden Fällen.

Mussawisade hat aber zeigen können, daß in endlichen Dimensionen $d > 2$ durch eine entsprechende Einstellung der Verteilungen $\nu_T(E)$ und $\nu_B(E)$ stets ein approximatives

Arrhenius-Verhalten auf einem begrenzten Temperaturintervall⁵ erreicht werden kann. Er hat dazu die Gleichung (7.37) analytisch, approximativ oder numerisch gelöst.

Mussawisade hat z. B. die Normalverteilung (2.31) mit $q = 0.05$ für Platz- und Sattelpunktenergien untersucht. Die Normalverteilung wird von Experimentatoren gerne als Standard in amorphen Substanzen benutzt. Mussawisade hat die Verteilungen $\nu_T(E)$ und $\nu_B(E)$ numerisch so einstellen können, daß im kombinierten Modell ein ungefähres Arrhenius-Verhalten auftritt. In der Abb. 7.4 sind seine Ergebnisse für $d = 3$ und $d = 5$ aufgetragen. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Effektive-Medium-Theorie und den Simulationen. Für das hier vorgestellte Beispiel liegen die beiden Kurven für das Random-Trap-Modell in den verschiedenen Dimensionen aufeinander, denn es sind dieselben Parameter für die Energieverteilung verwendet worden. Die positive Krümmung für das Random-Barrier-Modell ist in $d = 5$ größer als in $d = 3$, was konsistent mit den Überlegungen zum Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit der Dimension für Random-Barrier-Modelle in Kapitel 7.3 ist. Mussawisade hat numerisch nachweisen können, daß das Arrhenius-Verhalten in $d = 5$ besser ist als in $d = 3$. Dies stimmt mit der oben geäußerten Vermutung überein, daß erst im unendlichdimensionalen Fall eine vollständige Kompensation erreicht wird.

Als Fazit bleibt festzuhalten, daß es zumindest zweifelhaft ist, ob das von Limoge und Bocquet vorgeschlagene Modell zur Erklärung des allgemeinen experimentellen Befundes eines Arrhenius-Verhaltens der Diffusion in amorphen Substanzen ausreichend ist. Denn es ist nicht einsichtig, warum die Natur die Parameter der Energieverteilungen entsprechend einstellen sollte, damit das Arrhenius-Verhalten erreicht wird. Auch sollte man bedenken, daß in amorpher Materie auch eine topologische Unordnung vorherrscht, die hier nur vereinfacht durch die Annahme einer Normalverteilung für die Energien berücksichtigt worden ist. Die Frage ist offen, inwieweit man wirklich die topologische Unordnung berücksichtigen muß.

Vermutlich ist der hier vorgestellte Ansatz für den Diffusionsprozeß schon garnicht zulässig, da man in amorpher Materie eher kollektive Phänomene für die Dynamik untersuchen muß. Diese kollektiven Prozesse könnten schon von ihrer Struktur her eine Mittelung über die Unordnung enthalten.

7.5 Anwendung auf das Miller-Abrahams-Modell

Beim Miller-Abrahams-Modell (siehe Kapitel 2.3 auf Seite 14) werden die Grenzen der allgemeinen Effektive-Medium-Theorie deutlich.

⁵An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, daß in Experimenten stets nur ein begrenztes Temperaturfenster zur Verfügung steht (in der Regel deutlich unter 100 K). Größere Temperaturintervalle werden durch auftretende Phasenübergänge verhindert. Der experimentelle Fakt des Arrhenius-Verhaltens in amorphen Festkörpern bezieht sich deshalb immer auf begrenzte Temperaturbereiche.

Die gewichteten Übergangsraten ergeben sich in diesem Fall zu

$$\frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \rho_i \Gamma_{i,f} = \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \exp(-\beta E_i) \begin{cases} \Gamma_0 \exp(-\beta(E_f - E_i)) & \text{für } E_i \leq E_f \\ \Gamma_0 & \text{für } E_i > E_f \end{cases} \quad (7.42)$$

$$= \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \begin{cases} \Gamma_0 \exp(-\beta E_f) & \text{für } E_i \leq E_f \\ \Gamma_0 \exp(-\beta E_i) & \text{für } E_i > E_f. \end{cases} \quad (7.43)$$

Die physikalische Idee der Wichtung der Übergangsraten mit den Besetzungsfaktoren ist, die Raten mit der Wahrscheinlichkeit zu wichten, mit der sie für Übergangsversuche ausgewählt werden. Die gewichteten und symmetrisierten Raten bilden dann eine Art *effektives Random-Barrier-Modell*. Im Miller-Abrahams-Modell können die einzelnen Raten allerdings nicht in einen Trap- und einen Barrierenanteil faktorisiert werden. Wenn dieses Modell durch die gewichteten Raten global in ein effektives Barrier-Modell überführt wird, dann wird hierdurch die lokale Struktur der Ratenverteilung völlig verändert. Deshalb sollte in diesem Fall die Anwendung der allgemeinen Effektive-Medium-Theorie, die schließlich auf die Beschreibung eines echten Random-Barrier-Modells basiert, zu größeren Fehlern als beim im vorigen Abschnitt behandelten kombinierten Modell, das einen Prototyp für die Anwendung der allgemeinen Effektive-Medium-Theorie darstellt, führen.

Im Folgenden werde ich das Miller-Abrahams-Modell für das ungeordnete Zwei-Niveau-System als diskrete Verteilung sowie für die Normal- und Exponentialverteilung untersuchen.

7.5.1 Ungeordnetes Zwei-Niveau-System

Beim ungeordneten Zwei-Niveau-System (2.24) treten zwei unterschiedliche symmetrisierte Übergangsraten auf:

$$\Gamma_1 = \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \Gamma_0 \quad \text{mit der Wahrscheinlichkeit} \quad w_1 = (1 - c_t)^2 + 2c_t(1 - c_t) \quad (7.44)$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{\langle \rho_i \rangle} \frac{\Gamma_0^2}{\Gamma_0} \quad \text{mit der Wahrscheinlichkeit} \quad w_2 = (c_t)^2. \quad (7.45)$$

Bei lediglich zwei unterschiedlichen Raten entspricht die Selbstkonsistenzbedingung einer quadratischen Gleichung, deren einzige physikalisch sinnvolle Lösung lautet

$$D_{sp}^{emt} = \frac{1}{\Gamma_1} \sqrt{\frac{p^2}{4} + \frac{\Gamma_2 \Gamma_1}{d-1}} - \frac{p}{2} \quad (7.46)$$

$$\text{mit } p = \frac{w_1 \Gamma_2 + w_2 \Gamma_1}{d-1} - w_1 \Gamma_1 - w_2 \Gamma_2. \quad (7.47)$$

Die zweite mathematisch mögliche Lösung mit einem negativen Vorzeichen vor der Wurzel führt für $w_2 = 1$ und $\Gamma_1 = \Gamma_2$ zu einen negativen Diffusionskoeffizienten, was natürlich physikalisch unsinnig ist.

In der Abb. 7.5 habe ich einige Resultate für $d = 2$ und $d = 3$ aufgetragen. Bei kleinen Trap-Konzentrationen c_t ist die Übereinstimmung zwischen der Effektive-Medium-Theorie und den Simulationen gut, denn in diesem Bereich ist das Miller-Abrahams-Modell ähnlich dem Random-Trap-Modell, das durch die Effektive-Medium-Theorie in allen Dimensionen exakt beschrieben wird. Größere Abweichungen sind bei steigendem c_t zu erkennen. Die Verschiebung des Minimums mit steigender Dimension hin zu kleineren Trap-Konzentrationen ist stärker in den Simulationsergebnissen als in der theoretischen Lösung auszumachen⁶. Insgesamt steigt der Diffusionskoeffizient mit der Dimension, denn auch im Miller-Abrahams-Modell existieren in höheren Dimensionen mehr Diffusionspfade zur „Auswahl“ für die Übergänge zu anderen Gitterplätzen. Der qualitative Verlauf der Theoriekurven ist korrekt.

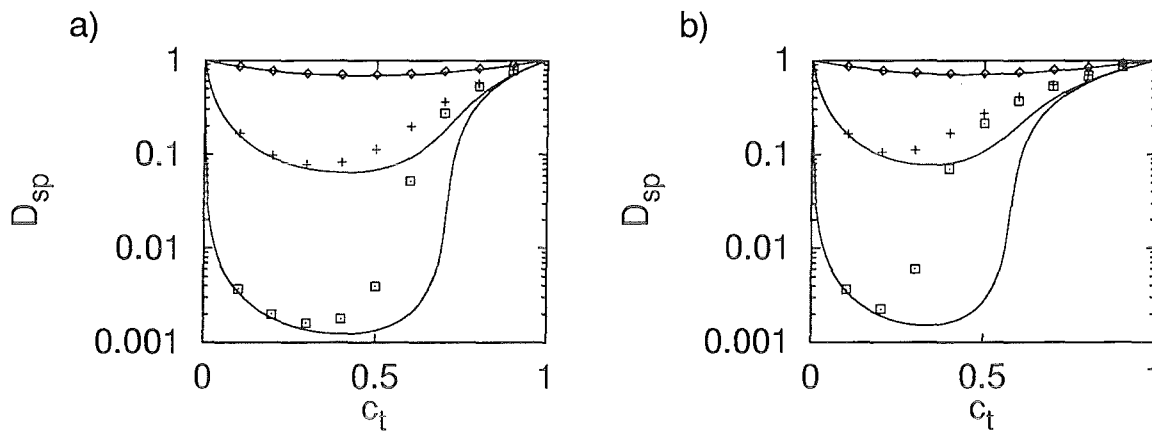


Abbildung 7.5: Einteilchendiffusion für das Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in a) zwei und b) drei Dimension. Die durchgezogenen Kurven geben die Effektive-Medium-Theorie (7.46) wieder und die Symbole repräsentieren die Simulationen: $E^< = -1$ ($\diamond$), -4 ($+$) und -8 ($\square$).

7.5.2 Kontinuierliche Verteilungen

Für die Normalverteilung der Platzenergien (2.27) mit $\bar{E} = 0$ ergeben sich die in Abb. 7.6 dargestellten Kurven für a) $d = 2$ und b) $d = 3$.

Bei großen Breiten σ der Normalverteilung treten wie erwartet quantitative Abweichungen der Theorie von den Simulationen auf. Wieder beobachtet man in $d = 3$ größere Werte für D_{sp} als in $d = 2$.

Für die Gleichverteilung erhält man ganz ähnliche Resultate.

Als letztes stelle ich in der Abb. 7.6c) Ergebnisse für die Exponentialverteilung der Platzenergien dar. Wie schon in einer Dimension (Kapitel 6.3.3 auf Seite 89) verschwindet D_{sp} für $\sigma \rightarrow 1$ in der Effektive-Medium-Theorie. Die Simulationsergebnisse geben dieses Verhalten nicht wieder, was an numerischen Schwierigkeiten liegt, denn bei $\sigma \rightarrow 1$ befindet

⁶Siehe hierzu auch die exakten Grenzfälle $d = 1$ (Abb. 6.5) und $d = \infty$ (Abb. 7.1).

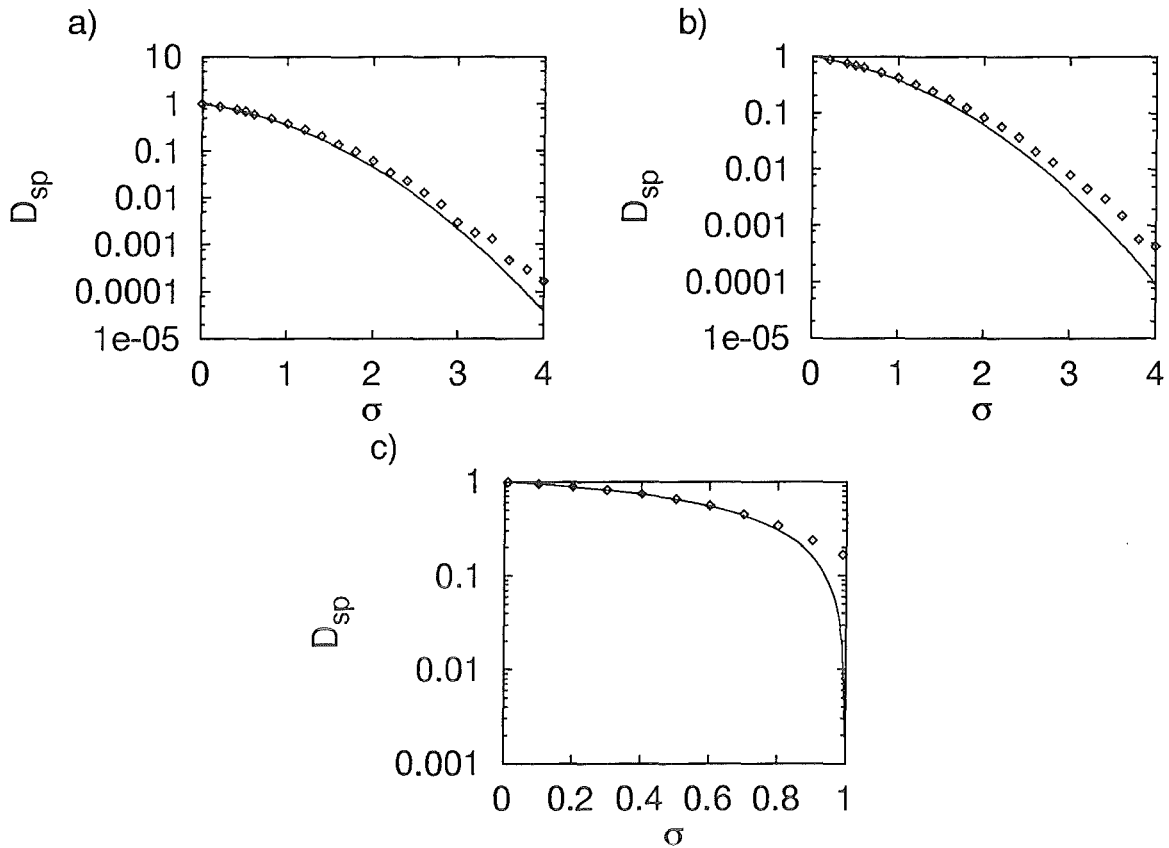


Abbildung 7.6: Einteilchendiffusion für das Miller-Abrahams-Modell mit der Normalverteilung in a) zwei und b) drei Dimension sowie c) für die Exponentialverteilung in drei Dimensionen. Die durchgezogenen Kurven geben die Effektive-Medium-Theorie (7.21) wieder und die Symbole $\diamond$ repräsentieren die Simulationen.

sich ein Übergang zur anormalen Diffusion. Dies werde ich später in Kapitel 9.3 genauer erläutern.

Kapitel 8

Effektive-Medium-Theorie für Gittergasdiffusion

Nachdem im vorigen Kapitel eine Effektive-Medium-Theorie für symmetrische Übergangsraten in der Einteilchendiffusion durch die Einführung gewichteter Raten auf allgemeine Unordnungsmodelle erweitert worden ist, soll in diesem Kapitel eine zweite Verallgemeinerung beschrieben werden. Das Ziel ist, auch die Gittergasdiffusion im Rahmen der Effektive-Medium-Theorie berücksichtigen zu können, d. h. es soll auch der kollektive Diffusionskoeffizient durch diese approximative Theorie berechnet werden.

Dazu ist es notwendig, das Vielteilchenproblem *Gittergasdiffusion* durch eine *effektive Einteilchendiffusion* von unabhängigen Teilchen zu ersetzen. Dies gelingt durch eine zweite Näherung (neben der Effektive-Medium-Theorie an sich). Es ist damit auch klar, daß die Abweichungen zwischen der Effektive-Medium-Theorie für die Gittergasdiffusion und den Monte-Carlo-Simulationen hierzu größer sein werden als bei der Einteilchendiffusion.

Die Verallgemeinerung der Effektive-Medium-Theorie auf Gittergase wird aber in jedem Fall eine Verbesserung der phänomenologischen Theorie in Kapitel 4.1 darstellen.

8.1 Vorüberlegungen

Schon in meiner Diplomarbeit [73, 74, 151] habe ich versucht, die Gittergasdiffusion zumindest in einer Dimension analytisch zu beschreiben. Eine sehr grobe Näherung ist über einen Ansatz von Pätzold [125] gelungen.

Pätzold hat die Mastergleichung für die Gittergasdiffusion (2.15) im eindimensionalen Random-Trap-Modell in linearer Störungsordnung um die Gleichgewichtsbesetzungen c_l entwickelt. Dies bedeutet für die zeitabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten

$$P(l, t) \approx c_l + \delta P(l, t) \quad (8.1)$$

und für die Zweipunktfunktionen

$$P(l, l', t) \approx c_l c_{l'} + c_l \delta P(l', t) + c_{l'} \delta P(l, t). \quad (8.2)$$

Mit (8.1) und (8.2) läßt sich die Mastergleichung für Gittergase (2.15) in eine Mastergleichung der Form (2.4) für die Störung $\delta P(l, t)$ mit den effektiven oder Mittlere-Feld-Raten

$$\Gamma_l^{\text{mf}} = \Gamma_{l'} \frac{c_{l'}}{c_l} \quad (8.3)$$

transformieren. Mit Hilfe der Formel (6.15) für die Mean-First-Passage-Time läßt sich allein aus diesen Raten auch ohne Ausnutzung einer Detaillierte-Gleichgewicht-Relation ein Resultat für den kollektiven Diffusionskoeffizienten herleiten [66]. Das Endergebnis lautet

$$D_{\text{coll}}^{\text{mf}} = \langle c_l^2 \Gamma_l \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{c_l \Gamma_l} \right\rangle^{-2}. \quad (8.4)$$

Mit der Detaillierte-Gleichgewicht-Relation $\Gamma_l c_l (1 - c_0) = \Gamma_0 c_0 (1 - c_l)$ zu einem festen Referenzplatz $l' = 0$ folgt aus (8.4)

$$D_{\text{coll}}^{\text{mf}} = \langle c_l (1 - c_l) \rangle^{-1} \left\langle \frac{1}{\Gamma_l c_l (1 - c_{l'})} \right\rangle^{-1}. \quad (8.5)$$

Dieses Resultat ist äquivalent zu einer systematischen Mittlere-Feld-Theorie von Gartner und Pitis [44]. Sie haben eine Rekursionsmethode angegeben, um eine abnehmende obere Schranke für den kollektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die obige Näherung (8.5) ist ihr erster Rekursionsschritt¹.

Wegen der Gültigkeit des detaillierten Gleichgewichts kann (8.5) in die Form eines Mittelwertes über symmetrisierte Übergangsraten umgeschrieben werden:

$$D_{\text{coll}}^{\text{mf}} = \left\langle \frac{1}{\Gamma_l^{\text{sym}}} \right\rangle^{-1} \quad (8.6)$$

$$\text{mit } \Gamma_l^{\text{sym}} = \frac{\Gamma_l c_l (1 - c_{l'})}{\langle c_l (1 - c_l) \rangle}. \quad (8.7)$$

Die Γ_l^{sym} sind ebenfalls wie die symmetrisierten Raten (7.20) für die Einteilchendiffusion der physikalischen Anschauung entsprechend gewichtet. Einerseits werden sie mit Gittergasbesetzungsfaktoren c_l multipliziert. Diese sind ein Maß dafür, wie oft eine Rate ausgewählt wird, d. h. wie relevant sie für die Gittergasdiffusion ist. Weiterhin werden die Raten mit einem Blockierungsfaktor $(1 - c_{l'})$ gewichtet, der die mögliche Besetzung von Zielgitterplätzen der Übergänge berücksichtigt.

Natürlich springt einem beim Vergleich von (8.6) und dem phänomenologischen Resultat (4.8) für ein korrelationsfreies oder unendlichdimensionales Gitter sofort die Ähnlichkeit dieser beiden Ausdrücke ins Auge. Sie haben zueinander die gleiche Beziehung

¹An dieser Stelle möchte ich dem Referee von [73] für den Hinweis auf die Äquivalenz von (8.4) mit der Mittlere-Feld-Theorie von Gartner und Pitis danken.

wie die beiden entsprechenden Ausdrücke (7.1) ($d = 1$) und (7.2) ($d = \infty$) für die Einteilchendiffusion. Diese Symmetrie wird dann vollständig, wenn das Ergebnis (8.6) vom Random-Trap-Modell auf ein generelles Unordnungsmodell verallgemeinert wird:

$$D_{\text{coll}}^{\text{mf}} = \left\langle \frac{1}{\Gamma_{i,f}^{\text{sym}}} \right\rangle^{-1} \quad (8.8)$$

$$\text{mit } \Gamma_{i,f}^{\text{sym}} = \frac{\Gamma_{i,f} c_i (1 - c_f)}{\langle c_i (1 - c_i) \rangle}. \quad (8.9)$$

Zusammengefaßt lauten nun die Ausdrücke für die Einteilchen- und die Gittergasdiffusion

$$d = 1 : \quad D_{\text{sp/coll}}^{\text{mf}} = \left\langle \frac{1}{\Gamma_{i,f}^{\text{sym}}} \right\rangle^{-1} \quad (8.10)$$

$$d = \infty : \quad D_{\text{sp/coll}}^{\text{mf}} = \langle \Gamma_{i,f}^{\text{sym}} \rangle \quad (8.11)$$

mit

$$\Gamma_{i,f}^{\text{sym}} = \frac{\rho_i \Gamma_{i,f}}{\langle \rho_i \rangle} \quad (8.12)$$

für Einteilchendiffusion und

$$\Gamma_{i,f}^{\text{sym}} = \frac{\Gamma_{i,f} c_i (1 - c_f)}{\langle c_i (1 - c_i) \rangle} \quad (8.13)$$

für Gittergasdiffusion.

Völlig analog wie in der phänomenologischen Theorie (Kapitel 4.1 auf Seite 54) läßt sich zeigen, daß der Einteilchen-Limes $c \rightarrow 0$ von $D_{\text{coll}}^{\text{mf}}$ gleich dem exakten Resultat (8.10) für D_{sp} ist. Analog verhält sich der Grenzwert $c \rightarrow 1$ von $D_{\text{coll}}^{\text{mf}}$.

Im Kapitel 7.3 ist gezeigt worden, daß der Einteilchen-Diffusionskoeffizient in $d = 1$ stets kleiner als der in $d = \infty$ ist. Ein äquivalentes Resultat kann ebenfalls für die kollektive Diffusion bestimmt werden.

Bei all den Analogien zum Einteilchenfall muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß im Gegensatz zum Einteilchen-Diffusionskoeffizienten in $d = 1$ und $d = \infty$ bzw. dem kollektiven Diffusionskoeffizienten in $d = \infty$ derselbe Diffusionskoeffizient (8.8) in $d = 1$ nicht exakt ist. Er stellt vielmehr eine relativ grobe (Random-Trap-Modell) bis schlechte (Miller-Abrahams-Modell) Näherung dar. Dabei ist (8.8) für das Random-Trap-Modell eine obere Schranke.

8.2 Anwendung der Mittlere-Feld-Theorie der Gittergasdiffusion in einer Dimension

In diesem Abschnitt soll anhand des Miller-Abrahams-Modells (siehe Kapitel 2.3 auf Seite 14) mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System kurz aufgezeigt werden, daß die allgemeine Mittlere-Feld-Theorie (8.8) für die kollektive Diffusion in der Regel keine gute

8.2. ANWENDUNG DER MITTLERE-FELD-THEORIE DER GITTERGASDIFFUSION IN EINER DIMENSION

Näherung ist. Beispiele für das Random-Trap-Modell findet man in [73, 151]. Anwendungen für dieses Modell liefern eine bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Mittlere-Feld-Theorie.

Die Auswertung von (8.8) für das Miller-Abrahams-Modell im ungeordneten Zwei-Niveau-System liefert

$$D_{\text{coll}}^{\text{mf}} = [c_1(1-c_1)(1-c_t) + c_2(1-c_2)c_t]^{-1} \left[\frac{(1-c_t)^2}{\Gamma_0 c_1(1-c_1)} + \frac{c_t(1-c_t)}{\Gamma_0 c_1(1-c_2)} + \frac{c_t(1-c_t)}{\Gamma_0 c_2(1-c_1)} + \frac{c_t^2}{\Gamma_0 c_2(1-c_2)} \right]^{-1}. \quad (8.14)$$

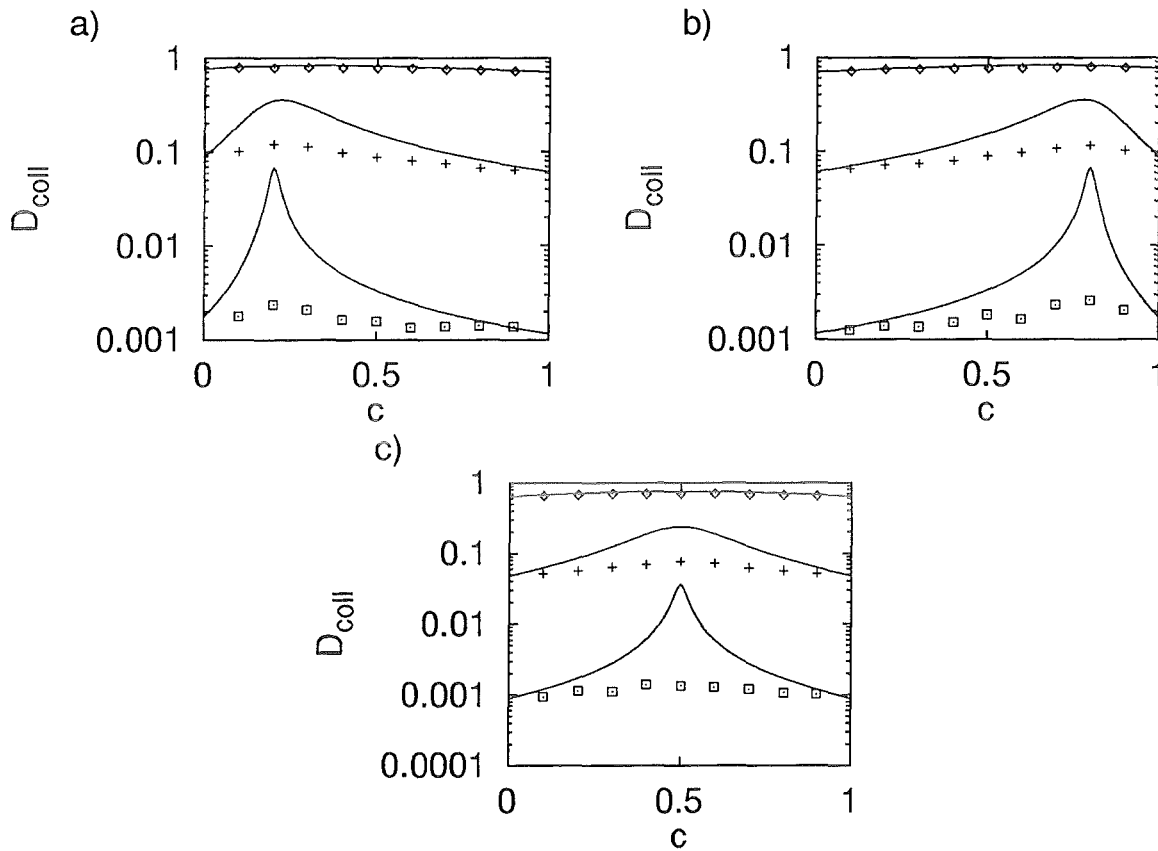


Abbildung 8.1: Kollektive Diffusion für das Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in einer Dimensionen und a) $c_t = 0.2$, b) 0.8 und c) 0.5 . Die durchgezogenen Kurven geben die Gleichung (8.14) wieder und die Symbole repräsentieren die Simulationen: $E^< = -1$ ($\diamond$), -4 ($+$) und -8 ($\square$).

In der Abb. 8.1a) bis c) ist (8.14) gegen Simulationsergebnisse aufgetragen. Die allgemeine Mittlere-Feld-Theorie ist für das Miller-Abrahams-Modell offensichtlich keine adäquate Näherung.

Es ist also Vorsicht geboten mit dem Verallgemeinern! Einschränkend sollte man bei diesem „Fehlversuch“ allerdings bedenken, daß der eindimensionale Fall der kollektiven

Diffusion generell ein schwieriges Problem ist. In höheren Dimensionen wird die weiter unten eingeführte Näherung schnell genauer.

Im letzten Teil dieses Abschnitts möchte ich auf die in den obigen Abbildungen dargestellte Physik eingehen.

Man beobachtet, daß die Kurven von D_{coll} bei $c_t = 0.5$ (Abb. 8.1c) symmetrisch um $c = 0.5$ sind. Denn in diesem Fall ist die zugrundeliegende Energieverteilung symmetrisch, was mit dem im Kapitel 2.5.3 dargelegten Überlegungen zu einer Symmetrie von D_{coll} führt.

In Abb. 8.1 a) und b) sind zueinander spiegelsymmetrische Kurven enthalten. Denn man kann den kollektiven Diffusionskoeffizienten auch als Funktion der Leerstellenkonzentration unter Berücksichtigung einer Leerstellendiffusion auffassen. Die dafür in Betracht zu ziehende Energieverteilung ergibt sich ebenfalls nach Kapitel 2.5.3 als die an $E = 0$ gespiegelte ursprüngliche Verteilung. Die in der Abb. 8.1b) ($c_t = 0.8$) zugrunde gelegte Energieverteilung ergibt sich nunmehr gerade aus der Verteilung für Abb. 8.1a) ($c_t = 0.2$) durch Spiegelung an $E = 0$, wodurch die Spiegelsymmetrie erklärt ist.

8.3 Effektive-Medium-Theorie für Gittergase

Nach den bisherigen Darlegungen in diesem Kapitel ist natürlich klar, wie die zweite Verallgemeinerung der ursprünglich für die Einteilchendiffusion in einem Random-Barrier-Modell berechneten Effektive-Medium-Theorie aussehen wird.

In Anlehnung an die Arbeit von Gartner und Pitis [44] bzw. die phänomenologische Theorie (Kapitel 4.1) wird die Selbstkonsistenzbedingung zu

$$\left\langle \frac{D_{coll}^{emt} - \Gamma_{i,f}^{sym}}{(d-1)D_{coll}^{emt} + \Gamma_{i,f}^{sym}} \right\rangle = 0 \quad (8.15)$$

mit den symmetrisierten und gewichteten Raten

$$\Gamma_{i,f}^{sym} = \frac{\Gamma_{i,f} c_i (1 - c_f)}{\langle c_i (1 - c_i) \rangle} \quad (8.16)$$

verallgemeinert.

Entsprechend dem Vorgehen bei der Effektive-Medium-Theorie für Einteilchendiffusion in Kapitel 7.2 auf Seite 97 können wieder die bekannten Grenzfälle für $d = 1$ (Mittlere-Feld-Theorie nach Gartner und Pitis) und $d = \infty$ (exaktes phänomenologisches Resultat) aus (8.15) entnommen werden.

Im vorigen Abschnitt habe ich das eindimensionale Resultat dieser Effektive-Medium-Theorie für die kollektive Diffusion auf das Miller-Abrahams-Modell angewendet und sehr unbefriedigende Resultate erhalten. Deshalb könnte es zweifelhaft erscheinen, ob die hier beschriebene Verallgemeinerung der Effektive-Medium-Theorie auf die kollektive Diffusion überhaupt zulässig ist. Deshalb soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Verallgemeinerung die bekannten Näherungen enthält und diese lediglich in eine allgemeinere Theorie einbettet. Das Miller-Abrahams-Modell ist in der Tat ein Extremfall für die Diskrepanz zwischen Effektive-Medium-Theorie und Simulationsergebnissen.

Prädestiniert ist diese allgemeine Theorie vor allem für Unordnungsmodelle, in denen es eine Unordnung in den Platz- und Sattelpunktenergien (mit etwaigen Korrelationen) gibt. In komplizierteren Unordnungsmodellen wie dem Miller-Abrahams-Modell darf die hier vorgestellte allgemeine Effektive-Medium-Theorie nie naiv angewendet werden. Dies gilt insbesondere für quantitative Aussagen, während qualitative Eigenschaften für $d > 1$ in der Regel korrekt wiedergegeben werden sollten. Dies wird bei den Anwendungen im nächsten Kapitel deutlich werden.

Eine wichtige Eigenschaft der allgemeinen Effektive-Medium-Theorie ist, daß sie im korrelationsfreien Grenzfall, der durch das unendlichdimensionale Gitter gegeben ist, exakt wird. Denn dies sollte eine Mindestforderung an eine Theorie sein, die versucht Korrelationseffekte approximativ zu berücksichtigen.

8.4 Schlußüberlegung zum unendlichdimensionalen Gitter

Die Diffusion—sei es nun die Diffusion von einzelnen Teilchen oder Gittergasen—ist im unendlichdimensionalen Gitter analytisch besonders angenehm zu behandeln, weil in diesem Grenzfall Korrelationseffekte verschwinden.

Ich habe nach der im Kapitel 3.4 beschriebenen Methode Simulationen zur Schwerpunktdiffusion in einem pseudounendlichdimensionalen Gitter durchgeführt. Dabei habe ich festgestellt, daß der gleichzeitig gemessene Tracer-Diffusionskoeffizient stets die gleiche Größe wie der Diffusionskoeffizient des Schwerpunktes hat.

Sind nämlich die Übergänge der einzelnen Teilchen untereinander nicht korreliert, wie es im unendlichdimensionalen Gitter der Fall ist, dann gilt

$$\left(\sum_{i=1}^{N_p} \vec{r}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^{N_p} (\vec{r}_i)^2, \quad (8.17)$$

denn beim Ausmultiplizieren des Quadrats auf der linken Seite von (8.17) heben sich im Mittel alle Mischterme mit Beiträgen von verschiedenen Teilchen weg, so daß nur die Quadrate der Verschiebungen einzelner Teilchen auf der rechten Seite der Gleichung (8.17) übrig bleiben. Damit ist die Äquivalenz der Diffusionskoeffizienten einzelner Teilchen und des Schwerpunktes des Teilchenensembles gezeigt.

Wenn aber $D_{tr} = D_{cm}$ gilt, dann kann man über die Beziehung (2.39) zwischen D_{cm} und dem exakten Resultat (4.8) für D_{coll} ein Ergebnis für den Tracer-Diffusionskoeffizienten finden:

$$D_{tr} = \frac{\langle \Gamma_{i,f} c_i (1 - c_f) \rangle}{c}. \quad (8.18)$$

Diese Gleichung ist bis auf den Blockierungsfaktor $(1 - c_f)$ das Gittergasäquivalent zu $D_{sp} = \langle \rho_i \Gamma_{i,f} \rangle / \langle \rho_i \rangle$. Für das Random-Trap-Modell folgt aus (8.18)

$$D_{tr} = \frac{\langle \Gamma_i c_i \rangle}{c} (1 - c). \quad (8.19)$$

Die Gleichung (2.53) gibt einen Zusammenhang zwischen Tracer- und kollektiver Diffusion an. Hierbei tritt ein Korrelationsfaktor $f(c)$ für die Tracer-Diffusion auf. Dieser kann nun ebenfalls für den unendlichdimensionalen Fall bestimmt werden:

$$f(c) = \frac{D_{tr}}{(1-c)D_{coll}} \quad (8.20)$$

$$= \frac{\langle c_i(1-c_i) \rangle}{c(1-c)} \neq 1. \quad (8.21)$$

Es ist überraschend, daß das Ergebnis nicht $f(c) = 1$ ist. Eine physikalische Bedeutung ist in (8.21) nicht zu entdecken. Offensichtlich ist die Berücksichtigung des Blockierungseffektes bei der Tracerdiffusion in (2.53) durch den Faktor $(1-c)$ zu sehr vereinfachend. Ich möchte deshalb als neue Form von (2.53), die zu $f(c) = 1$ bei $d = \infty$ führt, vorschlagen

$$D_{tr} = \frac{\langle c_i(1-c_i) \rangle}{c} f(c) D_{coll}. \quad (8.22)$$

8.5 Schlußbemerkung zur Effektive-Medium-Theorie für Gittergase

Zum Ende des Kapitels über die Verallgemeinerung der Effektive-Medium-Theorie auf die kollektive Diffusion von Gittergasen möchte ich die Gelegenheit nutzen, eine Kurzzusammenfassung meiner Doktorarbeit in Form eines mathematischen Ausdruckes zu geben:

$$\left\langle \frac{D_{coll}^{emt} - \frac{\Gamma_{i,f} c_i (1-c_f)}{\langle c_i(1-c_i) \rangle}}{(d-1)D_{coll}^{emt} + \frac{\Gamma_{i,f} c_i (1-c_f)}{\langle c_i(1-c_i) \rangle}} \right\rangle = 0. \quad (8.23)$$

Alle von mir in dieser Arbeit durchgeführten analytischen Rechnungen zur Diffusion sind in (8.23) enthalten. Insbesondere die für $d = \infty$ exakte phänomenologische Theorie für D_{coll} (4.8) und D_{sp} (4.39) sowie das exakte Einteilchenresultat für die Grenzwerte $c \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 1$ (6.22) und die Mittlere-Feld-Theorie in Anlehnung an Gartner und Pitis für D_{coll} in $d = 1$ (8.10).

Kapitel 9

Anwendungen für verschiedene Unordnungsmodelle

In diesem Kapitel soll die oben entwickelte Effektive-Medium-Theorie für die kollektive Diffusion auf verschiedene Verteilungen der Platzenergien im Random-Trap- [74, 151, 152, 153, 154] und im Miller-Abrahams-Modell [75, 154] (siehe Kapitel 2.3) angewendet werden.

Im einzelnen werde ich als diskrete Verteilung das ungeordnete Zwei-Niveau-System [74, 151, 153, 154] und als kontinuierlich Verteilungen die Normal- [151, 153, 154] und die Exponentialverteilung [74, 75, 152, 153, 154] untersuchen. Letztere führt zu einem interessanten Übergang auf subdiffusiven Verhalten der Einteilchendiffusion bei hinreichend kleinen Temperaturen.

Für das Random-Trap-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System finden sich bereits Simulationsergebnisse in [72, 127]. Allerdings ist bei diesen Referenzen die Konzentration der simulierten Gittergase verfälscht angegeben worden. Ältere Rechnungen mit weniger guter Statistik existieren von Mak et al. [100] im Rahmen ihrer Arbeit zur Oberflächendiffusion auf inhomogenen Oberflächen.

Die beiden behandelten Unordnungsmodelle sollen bezüglich der verwendeten Energieverteilungen verglichen werden und Unterschiede und Gemeinsamkeiten aufgezeigt werden.

9.1 Ungeordnetes Zwei-Niveau-System

Das ungeordnete Zwei-Niveau-System ist wegen seiner einfachen Struktur besonders interessant. Bei dieser Verteilung lassen sich viele analytische Rechnungen durchführen, die sonst nur numerisch zu erledigen sind.

9.1.1 Random-Trap-Modell

Im Random-Trap-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System als Energieverteilung muß man zwei generelle Fälle unterscheiden. Zum einen den Fall einer „kleinen“

Trap-Konzentration oder Defektdichte¹ und zum anderen einer „großen“ Trap-Konzentration. Der Übergang von einer kleinen zu einer großen Trap-Konzentration ergibt sich beim Erreichen der Größe $1 - p_c$, wobei p_c die Platzperkolationsschwelle ist. Es ergeben sich in den beiden Fällen völlig unterschiedliche Abhängigkeiten für D_{coll} von der Konzentration. Dies habe ich bereits sehr ausführlich in meiner Diplomarbeit [151] beschrieben.

Für kleine $c_t < 1 - p_c$ wird D_{coll} im Bereich $c < c_t$ stark ansteigen, weil hier bei steigender Gittergaskonzentration die Traps nach und nach mit Teilchen gesättigt werden. Für weitere hinzukommende Teilchen nimmt deshalb die Wahrscheinlichkeit zu, daß sie „schnell“ um die gesättigten Traps herum diffundieren können ohne eingefangen zu werden. Dies wird in den Abbildungen 9.1 a)–c) für $c_t = 0.2$, verschiedene $\Gamma^<$ und Gitterdimensionen $d = 2-5$ verdeutlicht.

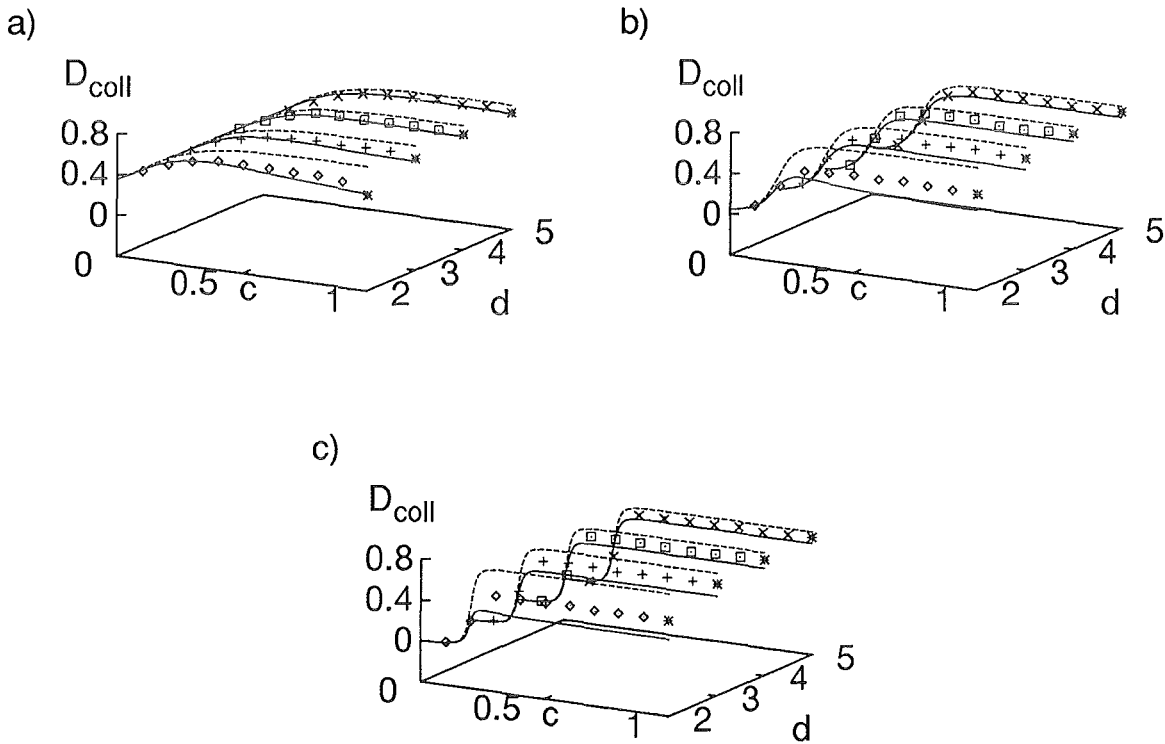


Abbildung 9.1: Kollektive Diffusion im Random-Trap-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System ($c_t = 0.2$) in verschiedenen Dimensionen ($d = 2-5$) und a) $\Gamma^< = 0.1$, b) 0.01 und c) 0.001 . Die durchgezogenen Kurven geben die Effektive-Medium-Theorie (8.23) wieder und die gestrichelten die phänomenologische Theorie (9.3). Die Symbole repräsentieren Simulationen (mit der Dichtegradientenmethode). Die Grenzwerte (*) bei $c \rightarrow 1$ geben die Resultate (9.1) für $d \neq 2$ und (9.2) für $d = 2$ wieder.

¹Dies ist der für experimentelle Realisierungen relevante Fall.

Für den anderen Konzentrationsbereich $c > c_t$ gelten gänzlich andere Verhältnisse. Bei hinreichend tiefen Traps $E^< \ll 0$ sind in diesem Fall nämlich alle Traps mehr oder weniger permanent (je nach Größe von $E^<$) besetzt. Dann kann der verbleibende *freie* Teil des Gittergases auf den normalen Gitterplätzen um die Traps herum diffundieren, was selbstverständlich nur bei $c_t < 1 - p_c$ möglich ist. Dies entspricht der Diffusion auf einem Perkulationsgitter (siehe Kapitel 2.3 auf Seite 13). Da der kollektive Diffusionskoeffizient in diesem Fall gleich dem Einteilchen-Diffusionskoeffizienten ist, liegt keine Abhängigkeit von der Gittergaskonzentration vor. Dieses Verhalten der kollektiven Diffusion ist in Abb. 9.1 deutlich zu erkennen.

Für den Diffusionskoeffizienten auf einem Perkulationsgitter, wie es bei $c > c_t$ und $\Gamma^< \rightarrow 0$ vorliegt, existiert eine Näherung von Tahir-Kheli [147]. Sie lautet

$$D_{sp} = \Gamma_0 \left(1 - \frac{c_t}{f} + O(c_t^2) \right), \quad (9.1)$$

wobei f der Korrelationsfaktor für die Tracer-Diffusion im Grenzfall $c \rightarrow 1$ (Kapitel 2.5.2 auf Seite 23) ist. Die Exaktheit von (9.1) in linearer Ordnung in c_t ist von Nieuwenhuizen, van Velthoven und Ernst [41, 122] in $d = 2$ nachgewiesen worden. Ihr Ergebnis zweiter Ordnung ist

$$D_{sp} = \Gamma_0 \left(1 - \frac{c_t}{f} - 0.8558c_t^2 + O(c_t^3) \right). \quad (9.2)$$

Diese Resultate für Perkulationsgitter werden durch die Simulationen gestützt (siehe auch [24]).

Bei Gittergaskonzentrationen, die nur wenig über c_t liegen, kann der Diffusionskoeffizient sogar durch ein Vertiefen der Traps vergrößert werden.

Die Abweichungen zwischen Effektive-Medium-Theorie (8.23)² und den Simulationen steigen wie erwartet mit steigender Konzentration c und sinkendem $\Gamma^<$, d. h. größerer Unordnung. Für $c \rightarrow 0$ wird der Grenzwert der Einteilchendiffusion korrekt wiedergegeben.

Das phänomenologische Resultat (4.8) für das ungeordnete Zwei-Niveau-System lautet

$$D_{coll}^{pheno} = \frac{(1 - c_t)c_1\Gamma_0 + c_tc_2\Gamma^<}{(1 - c_t)c_1(1 - c_1) + c_tc_2(1 - c_2)}(1 - c). \quad (9.3)$$

In der Abb. 9.1 habe ich auch dieses Ergebnis der phänomenologischen Theorie aufgetragen. Für kleine c ergibt die Effektive-Medium-Theorie eine wenig bessere Übereinstimmung mit den Simulationen. Bei großen c sind die Diskrepanzen beider analytischen Näherungen zu den Simulationen von etwa gleicher Größe. Sie werden bei ansteigender Gitterdimension kleiner.

Für den Fall $c_t > 1 - p_c$ existieren keine unendlich ausgedehnten Cluster normaler Plätze mehr und die Gittergasteilchen müssen bei ihrer langreichweitigen Bewegung, die

²Die Selbstkonsistenzbedingung (8.23) ergibt für das ungeordnete Zwei-Niveau-System eine kubische Gleichung.

zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten betrachtet wird, auch Traps durchwandern. Deshalb ist der Diffusionskoeffizient von der Größenordnung $O(\Gamma^<)$. In der Abb. 9.2 habe ich die phänomenologische und die Effektive-Medium-Theorie Simulationsergebnissen mit der Schwerpunktmethode gegenübergestellt. Die Dichtegradientenmethode hat in dem Fall hoher Trap-Dichten weniger stabile Ergebnisse erbracht und insbesondere das für sehr kleine $\Gamma^<$ ausgeprägte Maximum nicht befriedigend wiedergegeben.

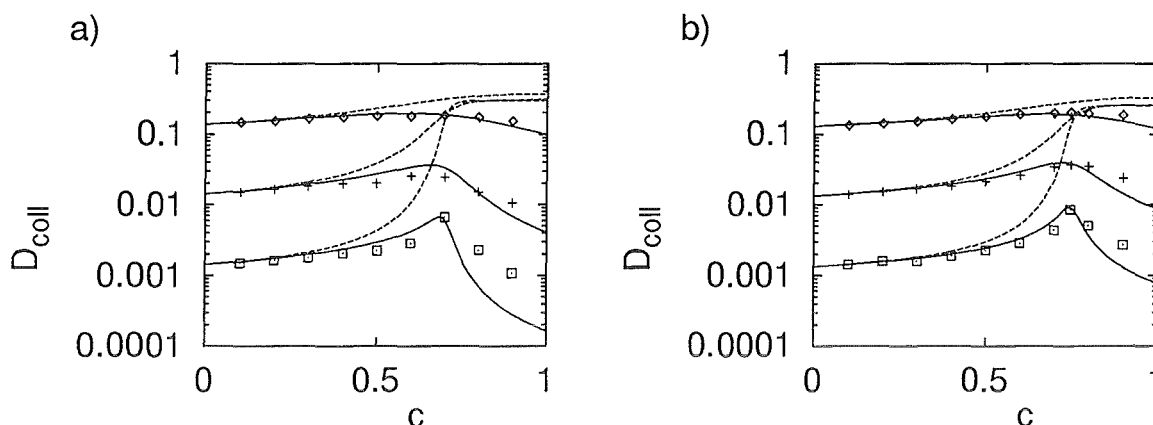


Abbildung 9.2: Kollektive Diffusion im Random-Trap-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System für a) $d = 2$ und $c_t = 0.7$ sowie b) $d = 3$ und $c_t = 0.75$. Die durchgezogenen Kurven geben die Effektive-Medium-Theorie (8.23) wieder und die gestrichelten die phänomenologische Theorie (9.3). Die Symbole repräsentieren Simulationen mit der Schwerpunktmethode mit $\Gamma^< = 0.1$ ($\diamond$), 0.01 ($+$) und 0.001 ($\square$).

Wie schon bei kleinen Trap-Dichten beobachtet man im Bereich $c < c_t$ einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten, der allerdings in diesem Fall flacher ist. Für $c > c_t$ fällt D_{coll} dann aber wieder ab. Dies hängt mit dem Blockierungseffekt durch gesättigte Traps zusammen. Insgesamt fällt D_{coll} für $c \rightarrow 1$ unter den Wert für $c \rightarrow 0$ ab, weil für die Leerstellendiffusion im Random-Trap-Modell wieder die typischen Doppelbarrieren (siehe 2.3 auf Seite 14) auftreten, die die Diffusion stärker einschränken. Bei $c = c_t$ entsteht für sehr kleine $\Gamma^<$ ein ausgeprägtes Maximum, das sowohl in den Simulationen als auch von der Effektive-Medium-Theorie beschrieben wird. Bei $c = c_t$ und sehr tiefen Traps sind diese fast permanent besetzt und haben eine maximal abstoßende Wirkung auf Teilchen, so daß deren Diffusion bei dieser Konzentration am größten ist.

Bei großen Trap-Dichten versagt die phänomenologische Theorie bis auf den Bereich stark verdünnter Gittergase, für den sie hergeleitet worden ist, völlig. Denn sie berücksichtigt keine Perkolationseffekte, die hier wichtig werden. Die phänomenologische Theorie beinhaltet nur die rein thermodynamischen Effekte, wie die Sättigung tiefer Traps.

Simulationen zur Tracer-Diffusion [127] zeigen bei hohen Trap-Dichten kein Maximum, so daß sich für den Korrelationsfaktor der Tracer-Diffusion ein starkes Minimum bei $c = c_t$ ergeben sollte.

9.1.2 Miller-Abrahams-Modell

Das Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System verhält sich relativ ähnlich zum entsprechenden Random-Trap-Modell. Es treten hier allerdings bestimmte Symmetrien auf, die auf die spezielle Beziehung von Teilchen- zur Leerstellendiffusion im Miller-Abrahams-Modell (Kapitel 2.5.3 auf Seite 25) zurückzuführen sind.

In der Abb. 9.3 habe ich Ergebnisse der Effektive-Medium-Theorie mit Simulationen für verschiedene Verteilungsparameter in $d = 3$ verglichen.

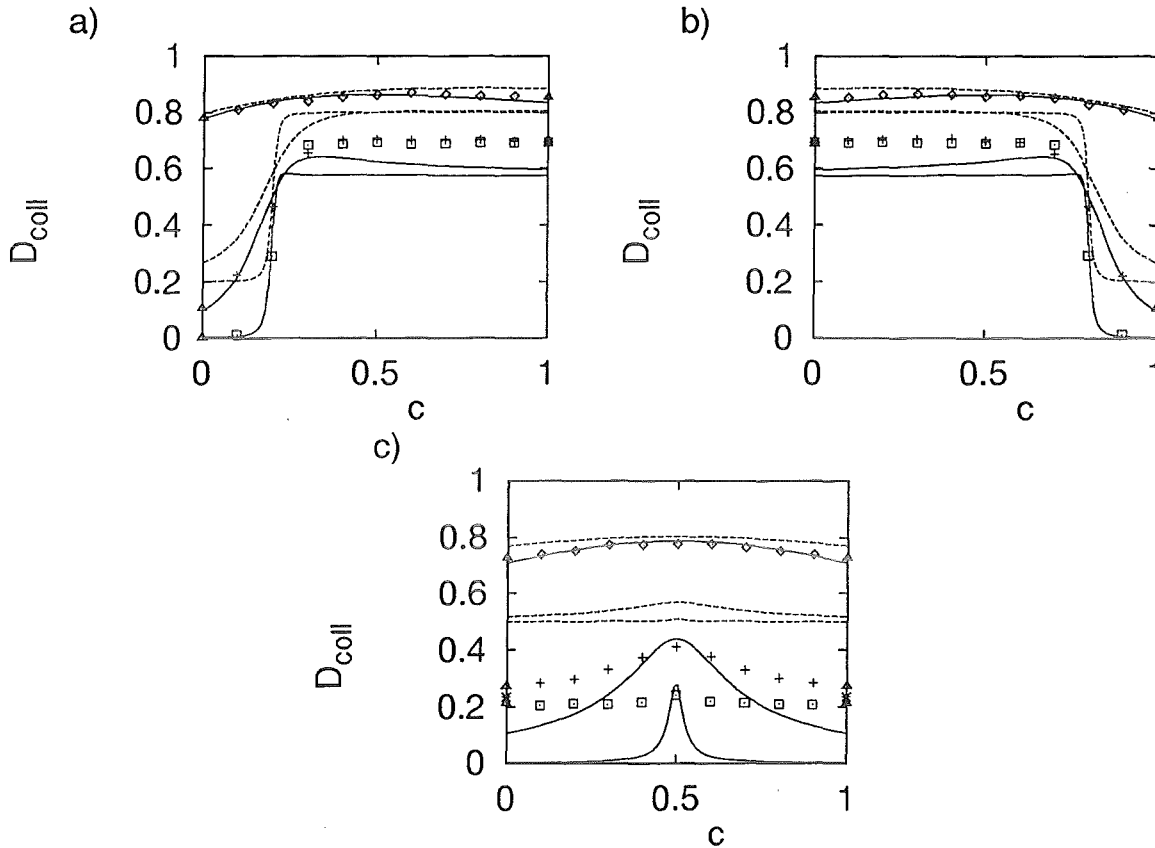


Abbildung 9.3: Kollektive Diffusion im Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System in $d = 3$ für a) $c_t = 0.2$, b) 0.8 und c) 0.5 . Die durchgezogenen Kurven geben die Effektive-Medium-Theorie (8.23) wieder und die gestrichelten die phänomenologische Theorie (9.4). Die Symbole repräsentieren Simulationen mit der Dichtegradientenmethode mit $E^< = -1$ ($\diamond$), -4 ($+$) und -8 ($\square$). Die Grenzwerte ($*$) bei $c \rightarrow 1$ geben den Grenzwert (9.1) wieder sowie ($\triangle$) Simulationen zur entsprechenden Einteilchendiffusion.

Das phänomenologische Resultat (4.8) lautet in diesem Fall

$$D_{\text{coll}}^{\text{pheno}} = \Gamma_0 \frac{(1 - c_t)^2 c_1(1 - c_1) + 2c_t(1 - c_t) c_1(1 - c_2) + c_t^2 c_2(1 - c_2)}{(1 - c_t)c_1(1 - c_1) + c_t c_2(1 - c_2)}. \quad (9.4)$$

Wie man in der Abb. 9.3 erkennt, ist die phänomenologische Näherung im Miller-Abrahams-Modell auch bei sehr verdünnten Gittergasen nicht mehr zulässig, Denn hängt der Einteilchen-Limes von D_{coll} von der Gitterdimension ab, so liefert das Ergebnis für $d = \infty$ ein völlig falsches Bild. Dieses Beispiel ist verschieden von einer Situation, in der man den kollektiven Diffusionskoeffizienten in einen Trap-Anteil, der für die Konzentrationsabhängigkeit sorgt, und einen Barrier-Anteil, der eine Dimensionsabhängigkeit der Diffusion zur Folge hat, aber keine Konzentrationsabhängigkeit beinhaltet, faktorisieren kann. Dann muß D_{coll}^{pheno} lediglich um einen Faktor korrigiert werden, um zumindest für verdünnte Gittergase die Diffusion korrekt beschreiben zu können. Dieser Fall wäre z. B. im kombinierten Modell gegeben.

In der Abb. 9.3 kann man wieder wie schon in einer Dimension (Kapitel 7.5.1) die Spiegelsymmetrie von D_{coll} bezüglich c für die Verteilungen mit $c_t = 0.2$ (Abb. 9.3a)) und $c_t = 0.8$ (Abb. 9.3b)) erkennen. Für die symmetrische Verteilung mit $c_t = 0.5$ (Abb. 9.3c)) ist D_{coll} symmetrisch um $c = 0.5$.

Bei kleinen bzw. großen Trap-Konzentrationen, bei denen sich das Miller-Abrahams-Modell ähnlich dem Random-Trap-Modell verhält, ist die Übereinstimmung zwischen Effektive-Medium-Theorie und den Simulationen bei kleinen c bzw. die Diskrepanzen bei großen c ähnlich zu dem, was man für das Random-Trap-Modell beobachten kann.

Insbesondere sind die Verhältnisse bei $c_t = 0.2$ und $c > c_t$ bzw. bei $c_t = 0.8$ und $c < c_t$ wieder entsprechend einer Diffusion auf einem Perkolationsgitter, so daß für sehr kleine $\Gamma^<$ der Grenzwert (9.1) angenommen wird.

Bei mittleren Trap-Konzentrationen versagt die Effektive-Medium-Theorie, weil in diesem Bereich die Eigenschaften des Miller-Abrahams-Modells zum Tragen kommen. Diese können nur grob qualitativ durch die Effektive-Medium-Theorie beschrieben werden.

In der Abb. 9.4 habe ich die gleichen Energieverteilungen wie in Abb. 9.3 zugrunde gelegt, nur daß diesmal ein unendlichdimensionales Gitter behandelt worden ist. In diesem Fall ist die phänomenologische Theorie äquivalent zur Effektive-Medium-Theorie und insbesondere exakt. Die Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen im pseudounendlichdimensionalen Gitter ist deutlich.

Qualitativ sind die Ergebnisse für $d = \infty$ im Gegensatz zum Random-Trap-Modell gleich denen in niederen Dimensionen größer eins. Man erkennt hier allerdings nicht analog dem Verhalten in $d = 3$ einen Anstieg von D_{coll} mit abnehmenden $E^<$ für Konzentrationen um c_t . Dies hängt mit der Sättigung von Traps, die für kleinere $E^<$ stärker permanent wird, zusammen. Die damit verbundenden größeren Blockierungseffekte wirken sich in $d = \infty$ nicht aus.

Der Grenzwert (9.1) mit $f = 1$ für $E^< \rightarrow -\infty$ und $c > c_t$ bei $c_t = 0.2$ bzw. $c < c_t$ bei $c_t = 0.8$ ist im unendlichdimensionalen Gitter exakt.

9.2 Normalverteilung

Die Normalverteilung wird gerne benutzt, wenn es um die Beschreibung der Diffusion in amorphen Materialien geht. In amorphen Materialien hängen die Übergangsraten von vie-

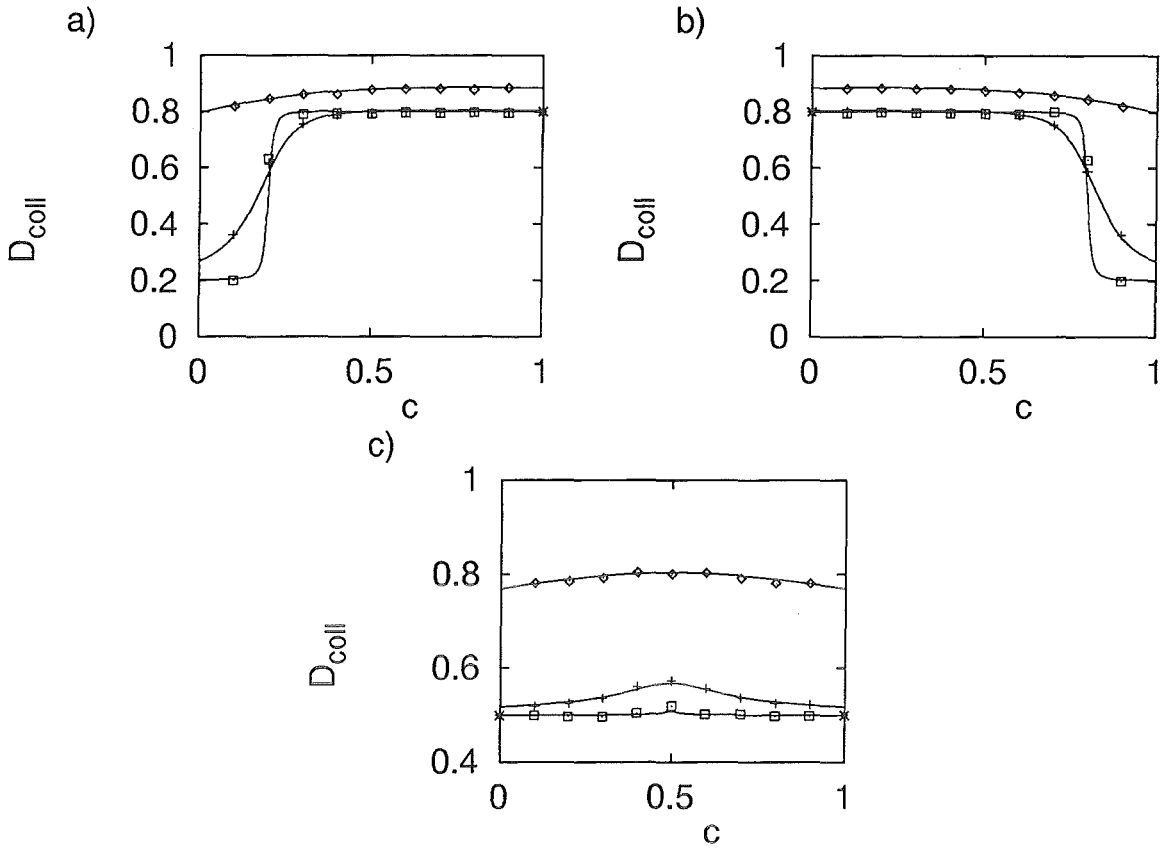


Abbildung 9.4: Kollektive Diffusion im Miller-Abrahams-Modell mit dem ungeordneten Zwei-Niveau-System im unendlichdimensionalen Gitter für a) $c_t = 0.2$, b) 0.8 und c) 0.5 . Die durchgezogenen Kurven geben die phänomenologische Theorie (9.4) wieder. Die Symbole repräsentieren Simulationen mit der Schwerpunktmethode mit $E^< = -1$ ($\diamond$), -4 ($+$) und -8 ($\square$). Die Grenzwerte ($*$) bei $c \rightarrow 0$ bzw. 1 geben den Grenzwert (9.1) wieder.

len unterschiedlichen Zufallsparametern ab, so daß die Annahme einer Normalverteilung vernünftig erscheint. Dies wird durch experimentelle Befunde von z. B. Kirchheim [77] gestützt.

9.2.1 Random-Trap-Modell

Ich verwende hier die Verteilung (2.28), die einer echten Normalverteilung ähnlich ist, aber nur negative Energien liefert, mit $q = 0.99$. In meiner Diplomarbeit [151] habe ich nachweisen können, daß (2.28) mit $q = 0.99$ zu denselben Ergebnissen wie eine vollständige Normalverteilung führt.

In der Abb. 9.5 habe ich die Effektive-Medium-Theorie sowie die phänomenologische Theorie Simulationsergebnissen mit der Dichtegradientenmethode gegenübergestellt.

Bei der Normalverteilung müssen Effektive-Medium-Theorie und das phänomenologi-

sche Resultat numerisch berechnet werden.

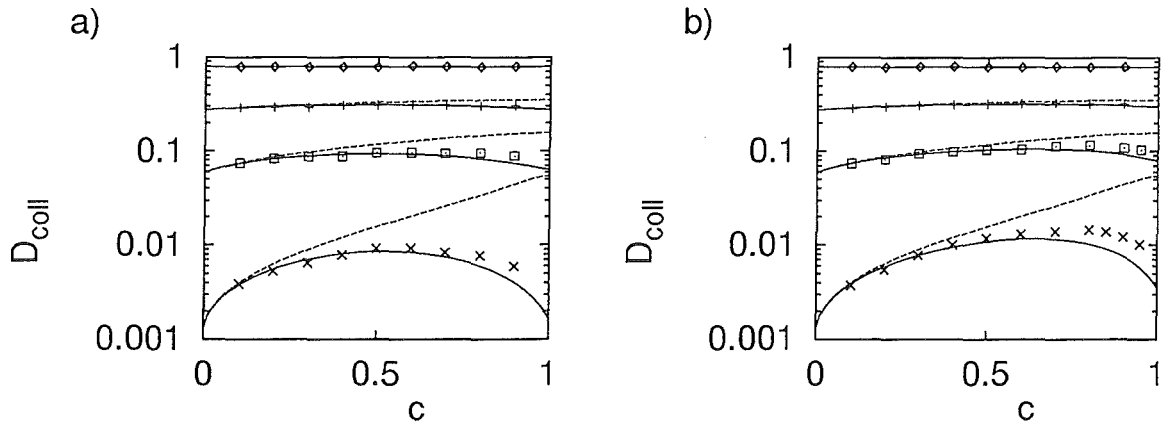


Abbildung 9.5: Kollektive Diffusion im Random-Trap-Modell mit der Normalverteilung in a) $d = 2$ und b) $d = 3$. Die durchgezogenen Kurven geben die Effektive-Medium-Theorie (8.23) wieder und die gestrichelten die phänomenologische Theorie (4.8). Die Symbole repräsentieren Simulationen mit der Dichtegradientenmethode mit $\sigma = 0.1$ ($\diamond$), 0.5 ($+$), 1 ($\square$) und 2 ($\times$).

Bei der Normalverteilung existiert nicht mehr ein klar definierter Übergang des Diffusionskoeffizienten bei einer bestimmten Konzentration wie beim ungeordneten Zwei-Niveau-System. Grundsätzlich treten aber die gleichen Effekte wie die Sättigung von Gitterplätzen mit tiefen Platzenergien und damit ansteigendem D_{coll} bei kleinen c und die zunehmende Blockierung der Diffusion durch mehr oder weniger permanent besetzte Gitterplätze und deshalb sinkendem D_{coll} bei großen c auf. Diese Effekte verstärken sich bei größeren Breiten σ der Normalverteilung. Die Blockierungseffekte nehmen bei höheren Dimensionen ab. Deshalb verschiebt sich auch das Maximum von D_{coll} als Funktion von c bei $d = 3$ im Vergleich zu $d = 2$ zu größeren c .

Die Effektive-Medium-Theorie ist in guter Übereinstimmung mit den Simulationen bei kleinen Konzentrationen, während bei größeren Konzentrationen Abweichungen auftreten. Die phänomenologische Theorie ergibt wie erwartet nur bei stark verdünnten Gittergasen vernünftige Ergebnisse.

9.2.2 Miller-Abrahams-Modell

Im Miller-Abrahams-Modell kann die vollständige Normalverteilung (2.27) mit $\bar{E} = 0$ verwendet werden, weil in diesem Fall nur Differenzen von Platzenergien von Bedeutung sind und deshalb auch positive Werte zugelassen werden können.

Bei der numerischen Berechnung der Effektive-Medium-Theorie und der phänomenologischen Theorie ist es allerdings erforderlich, die Energieverteilung hinreichend weit um $\Delta E > 0$ in den negativen Bereich zu verschieben, da sonst die positiven Energiewerte zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung des chemischen Potentials führen. Der berechnete

Diffusionskoeffizient muß dann durch einen entsprechenden Faktor $\exp(\beta\Delta E)$ renormiert werden.

In der Abb. 9.6 habe ich der Effektive-Medium-Theorie Simulationsergebnisse gegenübergestellt.

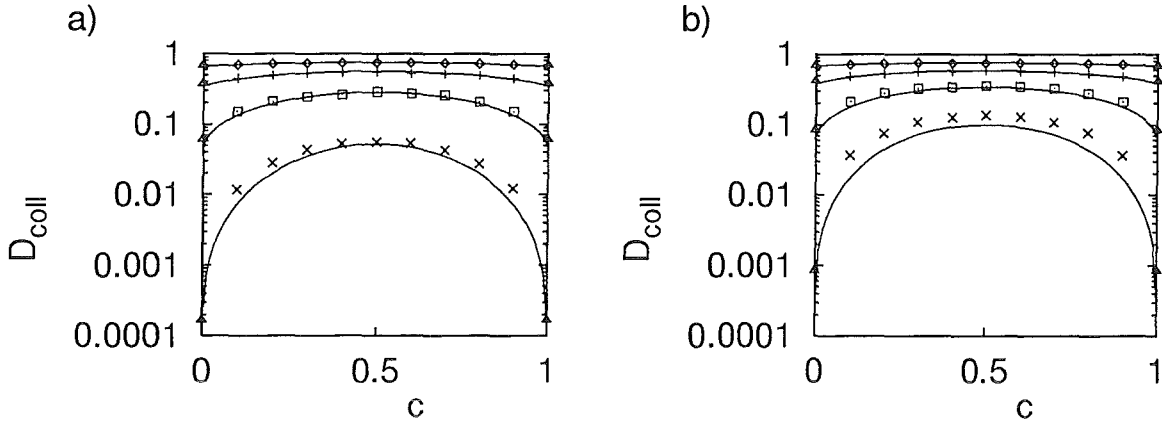


Abbildung 9.6: Kollektive Diffusion im Miller-Abrahams-Modell mit der Normalverteilung in a) $d = 2$ und b) $d = 3$. Die durchgezogenen Kurven geben die Effektive-Medium-Theorie (8.23) wieder. Die Symbole repräsentieren Simulationen mit der Dichtegradientenmethode mit $\sigma = 0.5$ ($\diamond$), 1 ($+$) und 2 ($\square$) und 4 ($\times$). Die Symbole ($\triangle$) stehen für Simulationen zur entsprechenden Einteilchendiffusion.

Die Resultate sind denen im Random-Trap-Modell sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied ist einzig, daß D_{coll} wie im ungeordneten Zwei-Niveau-System mit $c_t = 0.5$ (Kapitel 9.1.2) spiegelsymmetrisch um $c = 0.5$ ist. Dies ist wieder eine Folge der Symmetrie der Energieverteilung um $E = 0$.

Bei $d = 2$ und $d = 3$ sind die quantitativen Abweichungen der Effektive-Medium-Theorie von den Simulationen etwa von gleicher Größe.

9.3 Exponentialverteilung

Die Exponentialverteilung (2.26) ist besonders interessant, weil bei dieser Verteilung der Einteilchen-Diffusionskoeffizient für $\beta\sigma \rightarrow 1$ sowohl im Random-Trap-Modell als auch im Miller-Abrahams-Modell (Kapitel 6.3.3 für $d = 1$ und Kapitel 7.5.2 für $d = 3$) verschwindet. Dieses Verhalten der Einteilchendiffusion ist damit zu begründen, daß die Teilchen mit einer „großen“ Wahrscheinlichkeit von Gitterplätzen mit einer beliebig tiefen Platzenergie eingefangen werden und am Diffusionsprozeß nicht mehr teilnehmen. Zwar existieren auch bei einer Normalverteilung Plätze mit beliebig kleiner Platzenergie, jedoch mit einer geringeren Dichte, da die Normalverteilung viel stärker für $E \rightarrow -\infty$ abfällt.

Für die kollektive Diffusion findet man ein gänzlich anderes Verhalten als für die Einteilchendiffusion.

Temperaturen oder großer Unordnung. Die mittlere quadratische Verschiebung zeigt für diesen Fall subdiffusives Verhalten [50, 51]

$$\langle \bar{r}^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w} \quad (9.7)$$

mit dem Random-Walk-Exponenten

$$d_w = \begin{cases} 1 + \frac{1}{\alpha}, & d = 1 \\ \frac{2}{\alpha}, & d \geq 2. \end{cases} \quad (9.8)$$

In der Abb. 9.7 habe ich Simulationen sowie die Effektive-Medium-Theorie und die phänomenologische Theorie, die beide wie bei der Normalverteilung numerisch gelöst werden müssen, dargestellt.

Im Gegensatz zum Einteilchen-Diffusionskoeffizienten verschwindet der kollektive Diffusionskoeffizient nicht bei $\alpha \leq 1$. Der Grund hierfür ist, daß die sehr tiefen Traps durch einen Teil des Gittergases gesättigt werden und der verbleibende Rest eine normale Diffusion beschreiben kann. Insgesamt führt dies zu einer Existenz eines endlichen Wertes von D_{coll} für das Gittergas.

In der Abb. 9.7 läßt sich wie schon bei den vorherigen Beispielen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Effektive-Medium-Theorie und den Simulationen für kleine c und eine weniger gute rein qualitative Ähnlichkeit bei großen c beobachten.

Bei sehr stark verdünnten Gittergasen folgt D_{coll} bei $\alpha \leq 1$ einem Potenzgesetz in c , das von der Effektive-Medium-Theorie korrekt wiedergegeben wird und damit natürlich auch mit der phänomenologischen Theorie übereinstimmt.

Das Potenzgesetz für D_{coll} läßt sich durch einfache physikalische Argumente bestimmen. Nach der oben angebrachten Begründung für die Existenz einer kollektiven Diffusion nehme ich an, daß der untere Anteil c der Energieverteilung bis zu einer Energie E^* durch das Gittergas gesättigt wird und der Diffusionskoeffizient dann durch die Einteilchendiffusion auf einem Gitter mit dem verbleibenden Rest der Verteilung gegeben ist.

Die Energiegrenze E^* , bis zu der die Exponentialverteilung angefüllt wird, ist durch

$$c = \int_{-\infty}^{E^*} \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{E}{\sigma}\right) \quad (9.9)$$

gegeben. Es folgt

$$E^* = \sigma \ln(c). \quad (9.10)$$

Der kollektive Diffusionskoeffizient ergibt sich dann mit der eingeschränkten Exponenti-

alverteilung von E^* bis 0 zu

$$D_{coll} = D_{sp} \quad (9.11)$$

$$\stackrel{(2.65)}{=} \left[\int_{E^*}^0 dE \frac{1}{\Gamma} \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{E}{\sigma}\right) \right]^{-1} \quad (9.12)$$

$$= \Gamma_0 \left[\frac{1}{\sigma} \int_{E^*}^0 dE \exp\left(E \left(\frac{1}{\sigma} - \beta\right)\right) \right]^{-1} \quad (9.13)$$

$$\stackrel{\beta\sigma \neq 1}{=} \Gamma_0 \frac{\beta\sigma - 1}{c^{1-\beta\sigma} - 1} \quad (9.14)$$

$$\stackrel{c \ll 1}{\approx} \Gamma_0 \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) c^{\frac{1}{\alpha}-1} \quad (9.15)$$

Das Potenzgesetz (9.15)³ ist ebenfalls in Abb. 9.7a2) und b2) aufgetragen. Es ist in seinem Gültigkeitsbereich konsistent mit den Simulationen und der in diesem Bereich quasiexakten Effektive-Medium-Theorie.

9.3.2 Miller-Abrahams-Modell

Das Miller-Abrahams-Modell verhält sich bezüglich der Exponentialverteilung der Platzenergien sehr ähnlich zu dem Random-Trap-Modell. Wie schon in den Kapiteln 6.3.3 für $d = 1$ und 7.5.2 für $d = 3$ gezeigt, verschwindet auch bei diesem Modell der Einteilchen-Diffusionskoeffizient bei $\beta\sigma = 1$. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß das Diffusionsverhalten bei der Exponentialverteilung durch die Gitterplätze niedrigster Energie bestimmt wird. Diese wirken aber im Miller-Abrahams-Modell effektiv wie ein Random-Trap-Modell.

In der Abb. 9.8 habe ich die Effektive-Medium-Theorie und Simulationen einander gegenüber gestellt. Man erkennt eine gute quantitative Übereinstimmung bei niedrigen Konzentrationen und eine qualitative Ähnlichkeit bei großen Konzentrationen.

Die phänomenologische Näherung versagt in diesem Fall völlig, weil sich bei der Exponentialverteilung auswirkt, daß sie in Wahrheit eine Theorie für die Diffusion auf einem unendlichdimensionalen Gitter ist. Zwar sagt diese Theorie ebenfalls ein Verschwinden des Einteilchen-Diffusionskoeffizienten bei $\beta\sigma = 1$ voraus, aber für $\beta\sigma > 2$ erhält man wieder einen endlichen positiven Wert für D_{sp} . Denn mit zunehmender Breite der Energieverteilung steigt die Wahrscheinlichkeit für einen sehr tiefen Trap, unter den unendlich vielen Nachbarplätzen einen ebenfalls energetisch tiefliegenden Platz zu finden. Dorthin ist dann ein Übergang möglich.

9.4 Schlußbemerkung

Allgemein läßt sich feststellen, daß die Effektive-Medium-Theorie generell für kleine Gittergaskonzentrationen eine gute bis befriedigende Näherung ist. Bei großen Konzentrationen

³In der Abb. 9.7 habe ich (9.14) verwendet, damit die Kurven des Potenzgesetzes nicht allzu sehr verschoben zu den Simulationen und der Effektive-Medium-Theorie liegen.

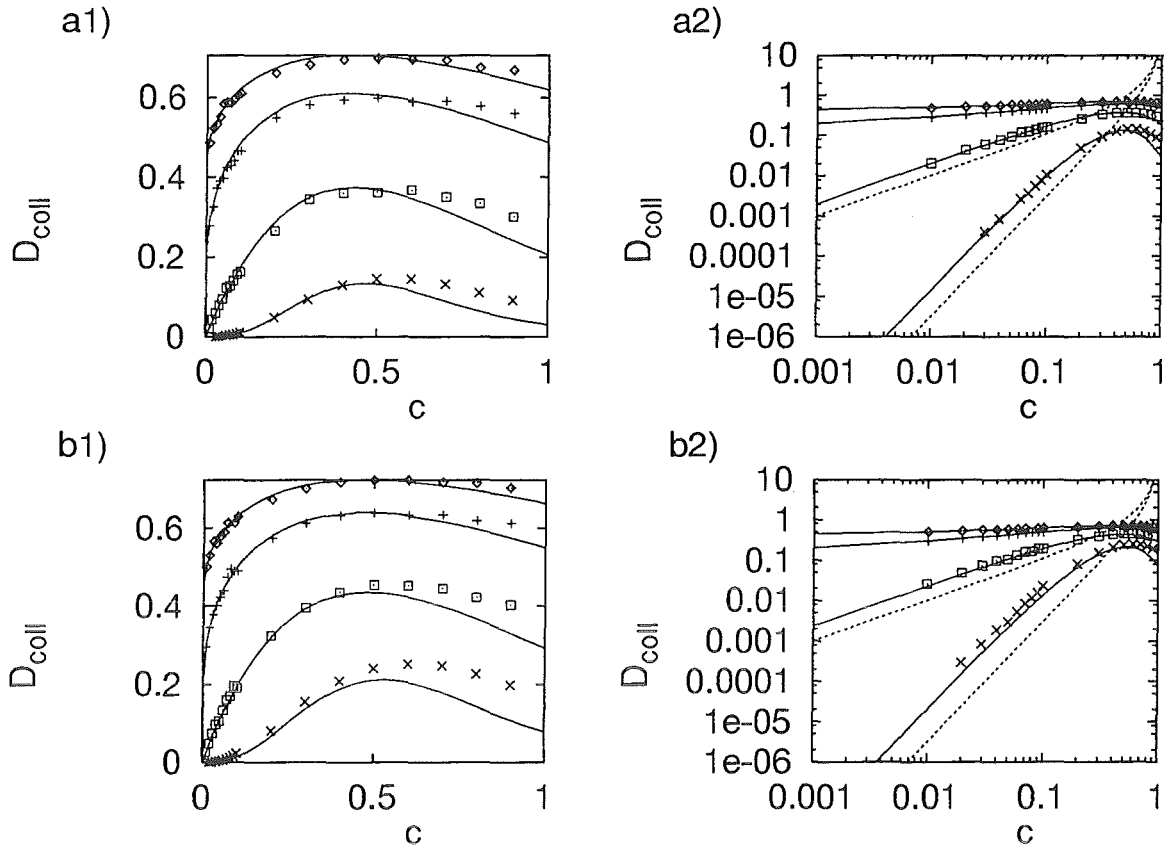


Abbildung 9.8: Kollektive Diffusion im Miller-Abrahams-Modell mit der Exponentialverteilung in a) $d = 2$ und b) $d = 3$. Die Abbildungen a2) und b2) sind die jeweiligen logarithmischen Darstellungen von a1) und b1). Die durchgezogenen Kurven geben die Effektive-Medium-Theorie (8.23) wieder. Die kurzgestrichelten Kurven stellen das Potenzgesetz (9.14) dar. Die Symbole repräsentieren Simulationen mit der Dichtegradientenmethode mit $\sigma = 0.7$ ($\diamond$), 1 (+), 2 ($\square$) und 4 ($\times$).

nen ist sie in der Regel lediglich qualitativ korrekt.

Bei den behandelten Modellen ergibt die Effektive-Medium-Theorie bei großer Konzentration zu kleine Werte für D_{coll} . Der Grund hierfür könnte in den abstoßenden Korrelationen zwischen den Gittergasteilchen (siehe Kapitel 5.1 auf Seite 64) in der kollektiven Diffusion liegen, die bei der Effektive-Medium-Theorie vernachlässigt werden, die aber die Diffusion verstärken sollten.

Ich möchte bezweifeln, daß es gelingen könnte, die Resultate dieser verallgemeinerten Effektive-Medium-Theorie für die kollektive Diffusion durch echte Vielteilchentheorien feldtheoretischer Art zu verbessern. Schon für einfache Modelle wie der Gittergasdynamik auf einer linearen Kette mit einfachen Unordnungsmodellen (Kapitel 5) sind diese Ansätze viel zu komplex.

Einige interessante Gedankengänge haben sich in dieser Arbeit aus der Betrachtung der Diffusion des Schwerpunktes des Gittergases ergeben. Vielleicht kann man sich der

kollektiven Diffusion eines Gittergases auch dadurch nähern, daß man die Diffusion dessen Schwerpunktes behandelt. Dabei muß mit dem Schwerpunkt wieder nur ein einzelnes Quasiteilchen berücksichtigt werden.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Die Diffusion von einzelnen Teilchen und Gittergasen auf beliebig dimensionierten Gittern mit ungeordneten Übergangsraten ist untersucht worden. Der Schwerpunkt lag auf der Entwicklung einer allgemeinen Näherungstheorie für den kollektiven und Einteilchen-Diffusionskoeffizienten. Diese allgemeine Näherung basiert auf einer Verallgemeinerung einer Effektive-Medium-Theorie für die Einteilchendiffusion in Gittern mit symmetrischen Übergangsraten. Verallgemeinert werden konnte diese bekannte Theorie durch die Einführung gewichteter Raten, die physikalisch zu begründen sind und exakten Resultaten bzw. Mittlere-Feld-Näherungen entnommen worden sind.

Auf der linearen Kette konnte ein exaktes Resultat für den Einteilchen-Diffusionskoeffizienten über einen Mean-First-Passage-Time-Ansatz bestimmt werden. Es ist äquivalent zu dem Ergebnis einer Linearen-Response-Theorie zu diesem Problem. Eine phänomenologische Theorie der kollektiven Diffusion ist als exaktes Ergebnis für das unendlichdimensionale Gitter identifiziert worden.

Die verallgemeinerte Effektive-Medium-Theorie ist konsistent mit allen in dieser Arbeit besprochenen exakten Resultaten. Insbesondere beschreibt sie sowohl die Einteilchendiffusion als auch die kollektive Diffusion in sehr hochdimensionalen Gittern exakt. Auf linearen Ketten ergibt sie die exakten Ergebnisse für die Einteilchen- und Leerstellendiffusion. Bezüglich der kollektiven Diffusion entspricht sie auf der linearen Kette mit dem Random-Trap-Modell einer bekannten Mittlere-Feld-Näherung.

Die verallgemeinerte Effektive-Medium-Theorie ist von Mussawisade und mir erfolgreich bei der analytischen Beschreibung eines von Limoge und Bocquet vorgeschlagenen Modells zur Diffusion einzelner Teilchen in amorphen Materialien angewendet worden. Es ging dabei um die Erklärung des Arrhenius-Verhaltens des Diffusionskoeffizienten, das trotz der Unordnung in amorphen Materialien zu beobachten ist. Es konnte begründet werden, daß nur bei einer unendlich großen Koordinationszahl ein vollständiges Arrhenius-Verhalten auftreten kann.

Von mir sind ausführlich das Random-Trap- und das Miller-Abrahams-Modell mit Hilfe der verallgemeinerten Effektive-Medium-Theorie und Monte-Carlo-Simulationen untersucht worden. Beide Modelle basieren auf der Unordnung der Platzenergien auf dem Gitter. Diese führt zu komplexen Vielteilcheneffekten in der kollektiven Diffusion. Für

die Exponentialverteilung der Platzenergien konnte nachgewiesen werden, daß trotz verschwindenden Einteilchen-Diffusionskoeffizienten ein kollektiver Diffusionskoeffizient existiert. Insbesondere konnte ein Potenzgesetz für den kollektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion der Gittergaskonzentration gefunden und physikalisch begründet werden.

Als entscheidende Effekte für das Verhalten der kollektiven Diffusion sind der Sättigungseffekt durch die Besetzung energetisch tiefliegender Gitterplätze bei kleinen Gittergaskonzentrationen und die Blockierungseffekte durch hohe Dichten mehr oder weniger permanent besetzter Gitterplätze bei großen Gittergaskonzentrationen nachgewiesen worden.

Anhang A

Einteilchen-Diffusionskoeffizient für ideale hyperkubische Gitter

In diesem Abschnitt soll der Einteilchen-Diffusionskoeffizient allgemein für hyperkubische, ideale Gitter durch Fouriertransformation der entsprechenden Mastergleichung abgeleitet werden (siehe hierzu auch [67]).

Die Mastergleichung (2.4) hat in diesem Fall die Form

$$\frac{d}{dt} P(\vec{l}, t) = \Gamma \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} [P(\vec{l}', t) - P(\vec{l}, t)]. \quad (\text{A.1})$$

Die Fouriertransformierte von $P(\vec{l}, t)$ ist definiert durch

$$\tilde{P}(\vec{k}, t) = \sum_{\vec{l}} \exp(-i\vec{k}\vec{l}) P(\vec{l}, t). \quad (\text{A.2})$$

Eine Fouriertransformation der gesamten Mastergleichung (A.1) führt zu dem Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{\vec{l}} \exp(-i\vec{k}\vec{l}) P(\vec{l}, t) &= \Gamma \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} \sum_{\vec{l}} \exp(-i\vec{k}\vec{l}) [P(\vec{l}', t) - P(\vec{l}, t)] \\ &= \Gamma \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} \left[\sum_{\vec{l}} \exp(-i\vec{k}(\vec{l} - \vec{l}')) \exp(-i\vec{k}\vec{l}') P(\vec{l}', t) - \tilde{P}(\vec{k}, t) \right] \\ \Rightarrow \frac{d}{dt} \tilde{P}(\vec{k}, t) &= -\Lambda(\vec{k}) \tilde{P}(\vec{k}, t) \\ \text{mit } \Lambda(\vec{k}) &= \Gamma \sum_{\langle \vec{l}' \rangle} [1 - \exp(-i\vec{k}(\vec{l} - \vec{l}'))] \\ &= 2\Gamma \sum_{i=1}^d [1 - \cos(k_i a)]. \end{aligned}$$

Daraus folgt als Lösung der Mastergleichung (A.1) im Fourierraum

$$\tilde{P}(\vec{k}, t) = \exp(-\Lambda(\vec{k})t). \quad (\text{A.3})$$

Die Rücktransformation gelingt durch

$$P(\vec{l}, t) = \frac{1}{N^d} \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{l}) \tilde{P}(\vec{k}, t). \quad (\text{A.4})$$

Die zweimalige Ableitung der Fouriertransformierten im k -Raum liefert

$$\frac{\partial^2}{\partial k_i^2} \tilde{P}(\vec{k}, t) = - \sum_{\vec{l}} l^2 \exp(-i\vec{k}\vec{l}) P(\vec{l}, t) \quad (\text{A.5})$$

und damit folgt für das mittlere Verschiebungsquadrat, wenn das Teilchen sich zur Zeit $t = 0$ am Ort $\vec{r} = 0$ befindet,

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}^2(t) \rangle &= - \sum_{i=1}^d \frac{\partial^2}{\partial k_i^2} \tilde{P}(\vec{k}, t) \Big|_{\vec{k}=0} \\ &= - \sum_{i=1}^d \frac{\partial}{\partial k_i} \left[-2\Gamma a t \sum_{i=1}^d \sin(k_i a) \exp(-(\Lambda(\vec{k})t)) \right] \Big|_{\vec{k}=0} \\ &= - \sum_{i=1}^d \left[\left(-2\Gamma a^2 t \sum_{i=1}^d \cos(k_i a) \exp(-(\Lambda(\vec{k})t)) \right) + \right. \\ &\quad \left. \left(\left(2\Gamma a t \sum_{i=1}^d \sin(k_i a) \right)^2 \exp(-(\Lambda(\vec{k})t)) \right) \right] \Big|_{\vec{k}=0} \\ &= 2d\Gamma a^2 t. \end{aligned}$$

Daraus folgt der Einteilchen-Diffusionskoeffizient für alle hyperkubischen, idealen Gitter

$$D_{sp} = \Gamma a^2, \quad (\text{A.6})$$

q. e. d. .

Anhang B

Begründung des Einteilchen-Diffusionskoeffizienten im Trap-Modell

Es wird in diesem Kapitel nicht nur ein Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten im Random-Trap-Modell hergeleitet, sondern für das Trap-Modell allgemein, d. h. auf die Art der Verteilung der Traps auf dem Gitter, sei sie nun geordnet oder ungeordnet, kommt es nicht an, solange es keine unendlich ausgedehnten Gebiete der gleichen Dimension wie das zugrundeliegende Gitter gibt, die voneinander verschiedene Verteilungen von Trap-Tiefen aufweisen.

Die Gleichung zur Definition des Einteilchen-Diffusionskoeffizienten hat die Form (2.33)

$$D_{sp} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle \vec{r}^2(t) \rangle. \quad (\text{B.1})$$

Der Vektor $\vec{r}$ ist der Verschiebungsvektor nach n Übergängen in der Zeit t mit Verschiebungsvektoren $\vec{r}_i$. Ich kann also schreiben

$$\vec{r}^2 = \left(\sum_{i=1}^n \vec{r}_i \right)^2 \quad (\text{B.2})$$

$$= \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \vec{r}_i + \sum_{i \neq j}^n \vec{r}_i \vec{r}_j. \quad (\text{B.3})$$

Aus der Richtungsunabhängigkeit der Übergangsraten im Trap-Modell kann man folgern, daß Übergänge in alle möglichen Richtungen gleichverteilt vorkommen. Hieraus kann man weiter ableiten, daß auch zwischen aufeinander folgenden Übergängen keine Korrelationen bestehen. Deshalb wird im Grenzfall $n \rightarrow \infty$ die zweite Summe in (B.3) gegenüber der ersten beliebig klein werden, denn Summanden mit $\vec{r}_i \perp \vec{r}_j$ verschwinden und für die Verschiebungsvektoren in gleicher Richtung gilt, daß sie gleich häufig parallel und antiparallel zueinander sind. Hierzu muß lediglich vorausgesetzt werden, daß auf jedem unendlich

ausgedehnten Teilgitter eine Ensemble-Mittelung die gleichen Ergebnisse ergibt. Ohne Bedeutung wäre es aber z. B., wenn auf einem quadratischen Gitter eine Streifenverteilung von Trap-Tiefen vorliegen würde, d. h. eine Anisotropie bestehen würde. Dagegen wäre die Unterteilung des Quadratgitters in zwei sich voneinander unterscheidende Hälften im Rahmen dieser Abhandlung nicht mehr zugelassen.

Vereinfacht kann man also schreiben

$$\bar{r}^2 = n. \quad (\text{B.4})$$

Im Ensemblemittel braucht ein Teilchen die Zeit $\langle t_i \rangle$ für einen Übergang, d. h.

$$n = \frac{t}{\langle t_i \rangle} \quad (\text{B.5})$$

$$= \frac{t}{\left\langle \frac{1}{\Gamma} \right\rangle} \quad (\text{B.6})$$

Übergänge gelingen in der Zeit t . Damit folgt für den Diffusionskoeffizienten

$$D_{sp} = \left\langle \frac{1}{\Gamma} \right\rangle^{-1}, \quad (\text{B.7})$$

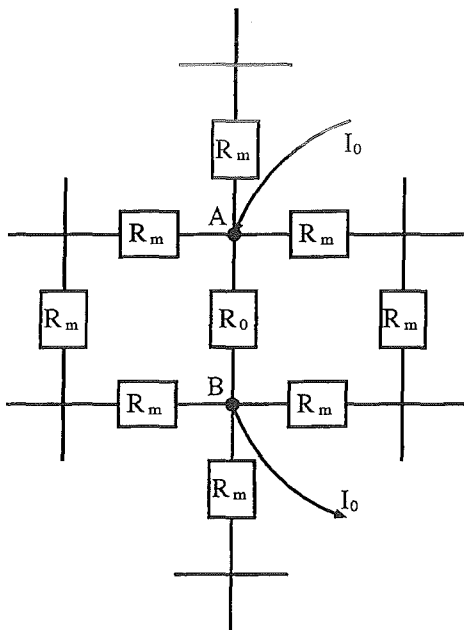
q.e.d..

Anhang C

Effektive-Medium-Theorie für Widerstandsnetzwerke

Zur Herleitung der Selbstkonsistenzbedingung der Effektive-Medium-Theorie für Widerstandsnetzwerke wird ein Widerstand (Bond) aus dem ungeordneten Netzwerk in ein effektives Netzwerk eingebettet (siehe Abb. C.1a)).

a)



b)

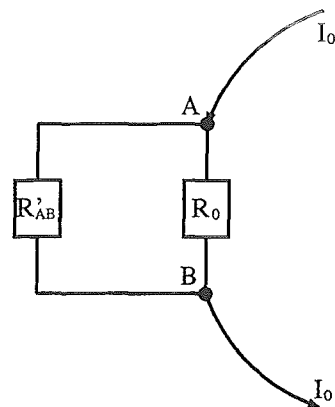


Abbildung C.1: Effektive-Medium-Theorie durch Einbettung eines einzelnen Bonds R_0 in ein effektives Medium R_m .

Der eingebettete Widerstand, der entlang eines äußeren Feldes ausgerichtet ist, ist R_0 . Pro Widerstandsreihe erhöht sich das Potential um U_m im effektiven Netzwerk der Widerstände R_m . Es wird ein fiktiver Strom bei A in das Netzwerk gegeben und bei B

wieder entnommen. Durch den Widerstand R_0 gibt es eine Störung in der sonst uniformen Netzwerklösung. Diese Störung hat die Größe

$$U_m (R_m - R_0) = I_0. \quad (C.1)$$

Die zusätzliche durch die Störung hervorgerufene Spannung U_0 soll jetzt berechnet werden. Dazu sei R'_{AB} der Netzwerkwiderstand ohne R_0 zwischen A und B (Abb. C.1b). Damit ist U_0 durch

$$U_0 = \frac{I_0}{R_0 + R'_{AB}}. \quad (C.2)$$

bestimmt.

Für das reine effektive Netzwerk gilt

$$R_{AB} = R'_{AB} + R_m. \quad (C.3)$$

Die Ableitung von R'_{AB} bzw. R_{AB} gelingt durch folgende Überlegung: In Abb. C.1a) wird der Strom zwischen A und B als Summe zweier Teilströme aufgefaßt. Der eine Strom wird in A eingeführt und in alle Richtungen im Unendlichen entnommen und der zweite fließt gleichverteilt aus dem Unendlichen und tritt bei B aus. Durch jeden Bond, durch den der Strom bei A und B tritt, hat er die Größe I_0/z , d. h. insgesamt ist der Fluß durch den Bond AB gleich $2I_0/z$. Daraus folgt das Widerstandsverhältnis $R_{AB} = (z/2)R_m$ in einem reinen effektiven Medium und man erhält weiterhin $R'_{AB} = (z/2 - 1)R_m$. Mit (C.1) und (C.2) ergibt sich damit

$$U_0 = \frac{U_m (R_m - R_0)}{\left(\frac{z}{2} - 1\right) R_m + R_0}. \quad (C.4)$$

Der effektive Widerstand R_m muß so eingestellt werden, daß die Störung des Netzwerkes durch R_0 aufgehoben wird. Es folgt die Selbstkonsistenzbedingung

$$\left\langle \frac{R_m - R_0}{(d-1) R_m + R_0} \right\rangle_{R_0} = 0, \quad (C.5)$$

wobei über R_0 gemittelt werden muß. Diese Relation ist äquivalent zu (7.17).

Literaturverzeichnis

- [1] S. Alexander, J. Bernasconi, W. R. Schneider und R. Orbach, *Rev. Mod. Phys.* **53** (1981) 175.
- [2] G. Alefeld und J. Völkl (Herausgeber), *Hydrogen in Metals I*, Topics in Applied Physics **28** (1978).
- [3] G. Alefeld und J. Völkl (Herausgeber), *Hydrogen in Metals II*, Topics in Applied Physics **29** (1978).
- [4] H. Ambaye, Diplomarbeit, Forschungszentrum Jülich GmbH unveröffentlicht (1994).
- [5] H. Ambaye und K. W. Kehr, *Phys. Rev. E* **51** (1995) 5101.
- [6] V. Ambegaokar, B. I. Halperin und J. Langer, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 2612.
- [7] P. Argyrakis, A. Milchev, V. Pereyra, und K. W. Kehr, *Phys. Rev. E* **52** (1995) 3623.
- [8] R. R. de Avillez, R. J. Lauf und C. J. Altstetter, *Scr. Metall.* **15** (1981) 909.
- [9] I. Avramov, A. Milchev und P. Argyrakis, *Phys. Rev. E* **47** (1993) 2303.
- [10] R. J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press, London (1982).
- [11] J. Bardeen und C. Herring in *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, herausgegeben von W. Shockley, Wiley New York (1952) 261.
- [12] H. van Beijeren und R. Kutner, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 238.
- [13] P. Benoist, J. L. Bocquet und P. La Fore, *Acta Met.* **25** (1977) 265.
- [14] J. Bernasconi, W. R. Schneider und H. J. Wiesmann, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 5250.
- [15] F. Billi, R. Blender, W. Dieterich und H. L. Frisch, *Z. Phy. B* **64** (1986) 35.
- [16] K. Binder, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Band **5 B**, herausgegeben von C. Domb und M. Green, Academic Press New York (1976) 1.
- [17] K. Binder, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 4425.

- [18] K. Binder und D. W. Herrmann, *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics: An Introduction*, 2. korr. Auflage, Springer Series in Solid State Sciences **80** Springer Berlin (1992).
- [19] R. Blender, W. Dieterich, Solid State Ionics **18 & 19** (1986) 240.
- [20] R. Blender, W. Dieterich und H. L. Frisch, Phys. Rev. B **33** (1986) 3538.
- [21] B. D. Bookout und P. E. Parris, Phys. Rev. B **48** (1993) 12637.
- [22] M. Bowker und D. A. King, Surf. Sci. **71** (1978) 583.
- [23] J. L. Bocquet, private Mitteilungen (1996).
- [24] M. Braun und K. W. Kehr, Phil. Mag. A **61** (1990) 855.
- [25] Van den Broeck in *Noise and Nonlinear Phenomena in Nuclear Systems*, herausgegeben von J. L. Munoz-Cobo und F. C. Difilippo, Plenum New York (1989) 3.
- [26] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, 25. Auflage, herausgegeben von G. Grosche, V. Ziegler und D. Ziegler, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart-Leipzig (1991).
- [27] R. C. Brouwer, J. Rector, N. Koeman und R. Griessen, Phys. Rev. B **40** (1989) 3546.
- [28] R. C. Brouwer, E. Salomons und R. Griessen, Phys. Rev. B **38** (1988) 10217.
- [29] H. J. de Bruin und G. E. Murch, Phil. Mag. **27** (1973) 1475.
- [30] A. D. le Claire, *Correlation Effects in Diffusion in Solids in Physical Chemistry — An Advanced Treatise*, herausgegeben von H. Eyring, D. Henderson und W. Jost, Band **10**, Academic New York (1970) 261.
- [31] K. H. Coats und B. D. Smith, Soc. Pet. Eng. J. **4** (1964) 73.
- [32] K. Compaan und Y. Haven, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 786.
- [33] B. Derrida, J. Stat. Phys. **31** (1983) 433.
- [34] B. Derrida, E. Domany und D. Mukamel, J. Stat. Phys. **69** (1992) 667.
- [35] B. Derrida, M. R. Evans, V. Hakim und V. Pasquier, J. Phys. A **26** (1993) 1493.
- [36] B. Derrida, M. R. Evans und K. Mallick, J. Stat. Phys. **79** (1995) 833.
- [37] D. Dhar, Phase Transitions **9** (1987) 51.
- [38] W. Dieterich, private Mitteilungen an K. W. Kehr (1994).
- [39] P. le Doussal, Phys. Rev. B (39) (1989) 881.

- [40] R. J. Elliot, J. A. Krumhansl und P. L. Leath, Rev. Mod. Phys. **46** (1974) 465.
- [41] M. H. Ernst, T. M. Nieuwenhuizen und P. F. J. van Velthoven, J. Phys. A **20** (1987) 5335.
- [42] P. A. Fedders, Phys. Rev. B **18** (1978) 1055.
- [43] Y. Fukai und H. Sugimoto, Advances in Physics **34** (1985) 263.
- [44] P. Gartner und R. Pitis, Phys. Rev. B **45** (1992) 7739.
- [45] M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 159.
- [46] L. H. Gwa und H. Spohn, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 725.
- [47] H. Haken, *Synergetics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1977).
- [48] J. W. Haus, K. W. Kehr und J. W. Lyklema, Phys. Rev. B **25** (1982) 2905.
- [49] J. W. Haus und K. W. Kehr, Physics Report **150** (1987) 263.
- [50] S. Havlin, B. L. Trus und G. H. Weiss, J. Phys. A **19** (1986) L817.
- [51] S. Havlin und D. Ben-Avraham, Adv. Phys. **36** (1987) 695.
- [52] H. Hemmes, E. Salomons, R. Griessen, P. Sänger und A. Driessen, Phys. Rev. B **39** (1989) 10606.
- [53] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A **276** (1963) 238.
- [54] B. D. Hughes und Muhammad Sahimi, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2581.
- [55] *IFF, 20. IFF-Ferienkurs: Computersimulation in der Physik*, herausgegeben vom Forschungszentrum Jülich GmbH (1989).
- [56] E. Ising, Z. Phy. **31** (1925) 253.
- [57] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North Holland Amsterdam (1987).
- [58] M. Kardar, G. Parisi und Y. C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 889.
- [59] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30** (1963) 275.
- [60] D. Kandel, E. Domany und B. Nienhuis, J. Phys. A **23** (1990) L755.
- [61] D. Kandel und D. Mukamel, Europhys. Lett. **20** (1992) 325.
- [62] S. Katz, J. L. Lebowitz, H. Spohn, J. Stat. Phys. **34** (1984) 497.
- [63] K. Kawasaki, Phys. Rev. **145** (1966) 224.

- [64] K. Kawasaki, Phys. Rev. **148** (1966) 375.
- [65] K. Kawasaki, Phys. Rev. **150** (1966) 285.
- [66] K. W. Kehr, private Mitteilungen.
- [67] K. W. Kehr in *IFF-Ferienkurs '85: Unordnungsphänomene in Festkörpern*, 16. IFF-Ferienkurs, herausgegeben vom Forschungszentrum Jülich GmbH (1985) 59.
- [68] K. W. Kehr und K. Binder in *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, herausgegeben von K. Binder, Topics in Current Physics **36** Springer Berlin 2nd ed. (1987) 181.
- [69] K. W. Kehr, K. Binder und S. M. Reulein, Phys. Rev. B **39** (1989) 4891.
- [70] K. W. Kehr, R. Kutner und K. Binder, Phys. Rev. B **23** (1981) 4931.
- [71] K. W. Kehr und K. P. N. Murthy, Phys. Rev. A **41** (1990) 5728.
- [72] K. W. Kehr und O. Paetzold, Physica A **190** (1992) 1.
- [73] K. W. Kehr, O. Paetzold und T. Wichmann, Phys. Lett. A **182** (1993) 135.
- [74] K. W. Kehr und T. Wichmann, *Diffusion of Lattice Gases in disordered Lattices in Diffusion Processes: Experiment, Theory, Simulations*, Proceedings of the Vth Max Born Symposium, herausgegeben von A. Pekalski, Lecture Notes in Physics **438** (1994) 179.
- [75] K. W. Kehr und T. Wichmann, Materials Science Forum **223-224** (1996) 151.
- [76] C. Kipnis, Ann. Prob. **14** (1986) 397.
- [77] R. Kirchheim, Acta Met. **30** (1982) 1069.
- [78] R. Kirchheim, Prog. Mater. Sci. **32** (1988) 262.
- [79] R. Kirchheim, E. Fromm und E. Wicke (Herausgeber), *Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications*, Proceedings of the First International Symposium combining „Hydrogen in Metals“ and „Metal Hydrides“, Oldenbourg München (1988) Vol. 1.
- [80] R. Kirchheim, E. Fromm und E. Wicke (Herausgeber), *Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications*, Proceedings of the First International Symposium combining „Hydrogen in Metals“ and „Metal Hydrides“, Oldenbourg München (1988) Vol. 2.
- [81] R. Kirchheim, F. Sommer und G. Schluckebier, Acta metall. **30** (1982) 1059.
- [82] R. Kirchheim und U. Stolz, J. Non-Cryst. Solids **70** (1985) 323.

-
- [83] S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. **45** (1973) 574.
- [84] K. Kitahara, K. W. Kehr und O. Paetzold, Notizen, unveröffentlicht (1990).
- [85] M. Koiva, S. Ishioka, J. Stat. Phys. **30** (1983) 477.
- [86] J. Krug, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1882.
- [87] J. Krug und H. Spohn, *Kinetic Roughening of Growing Surfaces in Solids far from Equilibrium*, herausgegeben von C. Godrèche, Cambridge University Press Cambridge (1991).
- [88] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12** (1957) 570.
- [89] R. Kutner, Phys. Lett. **81A** (1981) 239.
- [90] R. Kutner, Z. Phys. B — Condensed Matter **86** (1992) 461.
- [91] R. Kutner, Physica A **224** (1996) 558.
- [92] A. L. Laskar und S. Chandra (Herausgeber) in *Superionic Solids and Solid Electrolytes — Recent Trends*, Academic Boston (1989).
- [93] F. Lancon, L. Billard, W. Chambron und A. Chamberod, J. Phys. F **15** (1985) 1485.
- [94] R. E. Lechner und C. Riekel, Springer Tracts in Modern Physics **101: Neutron Scattering and Muon Spin Rotation**, herausgegeben von D. Richter, Springer-Verlag (1983).
- [95] T. M. Liggett, *Interacting Particle Systems*, Springer New York (1985).
- [96] Y. Limoge und J. L. Bocquet, Acta metall. **36** (1988) 1717.
- [97] Y. Limoge und J. L. Bocquet, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 60.
- [98] Y. Limoge und J. L. Bocquet, Materials Science Forum **223-224** (1996) 175.
- [99] J. M. Luck, Phys. Rev. B **43** (1991) 3933.
- [100] C. H. Mak, H. C. Andersen und S. M. George, J. Chem. Phys. **88** (1988) 4052.
- [101] J. R. Manning in *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, van Nostrand, New York (1968).
- [102] A. de Masi und P. A. Ferrari, J. Stat. Phys. **38** (1985) 603.
- [103] P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander und E. C. Ball, Phys. Rev. A **34** (1986) 5091.
- [104] W. Metzner, Phys. Blätter **51** (1995) 665.
- [105] A. Miller und E. Abrahams, Phys. Rev. **120** (1960) 745.

- [106] R. H. Milne, M. Azim, R. Persaud und J. A. Venables, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1396.
- [107] G. L. Montet, Phys. Rev. B **7** (1973) 650.
- [108] E. W. Montroll und G. H. Weiss, J. Math. Phys. **6** (1965) 167.
- [109] G. E. Murch, J. Nucl. Mat. **57** (1975) 239.
- [110] G. E. Murch, Phil. Mag. A **45** (1982) 685.
- [111] G. E. Murch, Solid State Ionics **7** (1982) 177.
- [112] G. E. Murch, *Simulation of Diffusion Kinetics with the Monte Carlo Method in Diffusion in Crystalline Solids*, Kapitel 7, herausgegeben von G. E. Murch und A. S. Nowick, Academic Press New York (1984).
- [113] G. E. Murch und R. J. Thorn, Phil. Mag. **35** (1977) 493.
- [114] G. E. Murch und R. J. Thorn, J. Phys. Chem. Solids **38** (1977) 789.
- [115] G. E. Murch und R. J. Thorn, J. Phys. Chem. Solids **39** (1978) 1301.
- [116] K. P. N. Murthy und K. W. Kehr, Phys. Rev. A **40** (1989) 2082; Erratum ibid. **41** (1990) 1160.
- [117] K. Mussawisade, T. Wichmann und K. W. Kehr, J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 1181.
- [118] K. Mussawisade, T. Wichmann und K. W. Kehr, in den Verhandlungen der Konferenz *Diffusion in Materials*, 5.–9. 8. 1996 in Nordkirchen, Deutschland, wird veröffentlicht in *Defect and Diffusion Forum*.
- [119] K. Mussawisade, Diplomarbeit Universität zu Köln unveröffentlicht (1996).
- [120] K. Nagel, Phys. Rev. E **53** (1996) 4655.
- [121] K. Nakazato und K. Kitahara, Prog. Theor. Phys. **64** (1980) 2261.
- [122] T. M. Nieuwenhuizen, P. F. J. van Velthoven und M. H. Ernst, J. Phys. A **20** (1987) 4001.
- [123] T. Odagaki und M. Lax, Phys. Rev. B **24** (1981) 5284.
- [124] R. A. Oriani, Acta Metall. **18** (1970) 147.
- [125] O. Paetzold, private Mitteilungen.
- [126] O. Paetzold, Comput. Phys. Commun. **64** (1991) 1.

-
- [127] O. Pätzold, Dissertation Universität zu Köln, Berichte des Forschungszentrums Jülich GmbH **Jül-2602** (1992).
- [128] P. E. Parris und B. D. Bookout, Phys. Rev. B **47** (1993) 562.
- [129] R. Raffaele, H. U. Anderson, D. M. Sparlin und P. E. Parris, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1383.
- [130] S. Revathi und V. Balakrishnan, J. Phys. A **26** (1993) 5661.
- [131] A. Renyi, Hochschulbücher für Mathematik, Band **54**, *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, herausgegeben von H. Grell, K. Maruhn und W. Rinow, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1966) 90.
- [132] P. M. Richards, Phys. Rev. B **16** (1977) 1393.
- [133] D. Richter, G. Driesen, R. Hempelmann und I. S. Anderson, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 731.
- [134] M. B. Salamon, Topics in Current Physics **15**: *Physics of Superionic Conductors*.
- [135] E. Salomons, J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988) 5953.
- [136] E. Salomons, H. Hemmes und R. Griessen, J. Phys. : Condens. Matter **2** (1990) 817.
- [137] O. F. Sankey und P. A. Fedders, Phys. Rev. B **15** (1977) 3586.
- [138] K. Schröder, Proc. Int. Conf. on *Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*, ERDA CONF751006 1, herausgegeben von M. T. Robinson und F. W. Young Jr. (1975) 525.
- [139] G. Schütz, J. Stat. Phys. **71** (1993) 471.
- [140] G. Schütz, Phys. Rev. E **47** (1993) 4265.
- [141] G. Schütz und E. Domany, J. Stat. Phys. **72** (1993) 277.
- [142] Ya G. Sinai, Theory Probab. Appl. **27** (1982) 247.
- [143] H. Spohn, J. Phys. A **16** (1983) 4275.
- [144] H. Spohn, *Large Scale Dynamics of Interacting Particles*, Springer Berlin (1991).
- [145] D. Stauffer und A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis (1992).
- [146] S. Summerfield, Solid State Commun. **39** (1981) 401.
- [147] R. A. Tahir-Kheli, Phys. Rev. B **28** (1983) 3049.

- [148] L. H. Tang, J. Kertész und D. E. Wolf, J. Phys. A **24** (1991) 1193.
- [149] S. Tyc und B. I. Halperin, Phys. Rev. B **39** (1989) 877.
- [150] I. Webman, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1496.
- [151] T. Wichmann, Diplomarbeit Universität zu Köln, unveröffentlicht (1993).
- [152] T. Wichmann, K.G. Wang und K. W. Kehr, J. Phys. A **27** (1994) L263.
- [153] T. Wichmann und K. W. Kehr, J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) 717.
- [154] T. Wichmann und K. W. Kehr, in den Verhandlungen der Konferenz *Diffusion in Materials*, 5.–9. 8. 1996 in Nordkirchen, Deutschland, wird veröffentlicht in *Defect and Diffusion Forum*.
- [155] V. P. Zhdanov, Surface Science **149** (1985) L13.
- [156] W. Zwerger, Z. Phy. B — Condensed Matter **42** (1981) 333.

Danksagung

Mit der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchung der Gittergasdiffusion hat schon Ortwin Pätzold als mein Vorgänger in der Kehr'schen Arbeitsgruppe begonnen. Er entwickelte einen vektorisierbaren Algorithmus für Computersimulationen der Gittergasdiffusion und erste Ansätze zu einer analytischen Beschreibung. Auch wenn ich letztendlich andere Simulationsmethoden und analytische Ansätze verwendet habe, so sind doch Pätzolds Arbeiten als Ausgangspunkt meiner Überlegungen sehr wichtig gewesen.

Schon in meiner Diplomarbeit habe ich mit der Bearbeitung der Gittergasdiffusion begonnen. Es gelang aber lediglich eine relativ ungenaue analytische Beschreibung des kollektiven Diffusionskoeffizienten in einer Dimension, die auf einen Ansatz von Pätzold basierte. Bei der Veröffentlichung der Resultate der Diplomarbeit ist von einem Referee auf eine Arbeit von Gartner und Pitis hingewiesen worden, die äquivalente analytische Ergebnisse beinhaltet. Diese Ergebnisse haben als historischer Ausgangspunkt meiner verallgemeinerten Effektive-Medium-Theorie gedient. Ich bin deshalb auch diesem unbekannten Referee zu Dank verpflichtet.

An dieser Stelle muß ich Herrn Kehr für die Vergabe dieser Arbeit danken. Er lieferte auch den Anstoß, „es mit symmetrisierten Übergangsraten zu versuchen“, worauf sämtliche analytischen Rechnungen basieren.

Ich möchte mich bei Herrn Kehr auch für die viele Freiheit, die er mir gelassen hat, bedanken. Ich habe diese Freiheit bei meinen Arbeiten als sehr angenehm empfunden.

Für weitere interessante Anregungen danke ich den Herren Kirchheim, Murthy, Mussawisade und Übing.

Herrn Murthy, mit dem ich auf einem Gebiet abseits dieser Arbeit zusammen gearbeitet habe, danke ich ebenso für seine pädagogischen Bemühungen.

Hilfreich sind die „Kölner“ Hardy Kietzmann und Kioresch Mussawisade beim Mitfahren nach und von der *FZ Jülich GmbH* gewesen.

Unterstützung bei Computerproblemen habe ich von Martin Kraus sowie den Mitarbeitern der *IFF-Numerikgruppe* und des *ZAM*¹ erfahren.

Für die kritische Durchsicht dieser Arbeit geht ein spezieller Dank an Kioresch Mussawisade und meinen Vater.

Schließen möchte ich mit einem allgemeinen Dankeschön an alle Mitarbeiter der *Theorie II* für die angenehme Zusammenarbeit.

¹*ZAM*: Zentralinstitut für Angewandte Mathematik

Forschungszentrum Jülich



Jül-3342
Januar 1997
ISSN 0944-2952