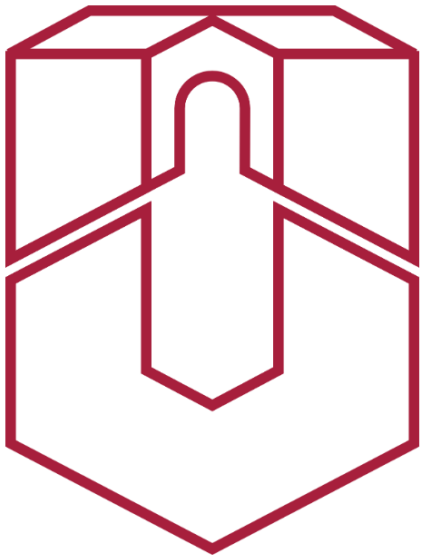
Universität Osnabrück
FB4-Physik
AG Statistische Physik



Bachelorarbeit

Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf Gleichgewichts- und Transporteigenschaften des klassischen Fermi-Gittergases mit Platzenergieunordnung

Justus Leiber

23. November 2022

Erstprüfender: Prof. Dr. Philipp Maaß
Zweitprüfender: M. Sc. Marco Bosi

Zusammenfassung

Der Ladungstransport in amorphen Festkörpern ist thermisch aktiviert. Er kann auf einer vergröberten Zeitskala durch Sprünge von Teilchen von einem Platz zu einem Nachbarplatz beschrieben werden. Als vereinfachtes Modell zur Beschreibung des Ladungstransportes dient das Fermi-Gittergas, in dem die Plätze in einem Gitter angeordnet sind. Die Plätze sind mit verschiedenen Platzenergien versehen. Ein Platz kann nicht von mehr als einem Teilchen besetzt sein (fermionische Ausschlusswechselwirkung).

In dieser Arbeit wird untersucht, wie sich Gleichgewichts- und Transporteigenschaften ändern, wenn neben dem Verbot der Mehrfachbesetzung zusätzlich eine Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen herrscht. Der Langreichweitigkeit der Coulomb-Wechselwirkung wird durch die Methode der Ewald-Summation Rechnung getragen.

Wesentliche Ergebnisse der Untersuchungen sind: Unter Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung liegt im thermodynamischen Gleichgewicht keine Fermiverteilung der mittleren Besetzungszahl als Funktion der Platzenergien vor. Die Verteilung ist der Fermiverteilung ähnlich. Die Coulomb-Wechselwirkung liefert zu den Platzenergien einen annähernd konstanten Beitrag. Sie ändert die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit um einen konstanten Wert. Die relative Änderung der Aktivierungsenergie bei Änderung der Platzenergieverteilung wird von der Coulomb-Wechsewlirkung nur unwesentlich beeinflusst.

Abstract

In solid state electrolytes the transport of charge is thermally activated. Considering an enlarged time scale the transport can be described by particle hopping from a site to a neighbour site. A simplified model for the description of the transport processes is the Fermi lattice. In this model the sites are arranged in a regular lattice. The sites have various site energies. One site cannot be occupied by more than one particle (fermionic exclusion interaction). In this thesis we investigate the influence of the Coulomb interaction on equilibrium states and transport processes. In addition to the exclusion of multiple occupation there is a Coulomb interaction between the particles. The long range of the Coulomb interaction has to be taken into account. This is done by using the method of the Ewald summation.

The most important results of the investigations are: If the Coulomb interaction is included there is no Fermi distribution of the mean occupation number in the equilibrium state, but a similar distribution.

The coulomb interaction contibutes a nearly constant energy to the site energies. The coulomb interaction yields a constant shift to the activation energy of the hopping conductivity. The relative change of the activation energy with changes of the site energy distribution is almost not influenced by the coulomb interaction.

Danksagung

Mein herzlicher Dank ergeht an Herrn Prof. Dr. Philipp Maaß für sein Angebot, seiner Arbeitsgruppe beizutreten, und schließlich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe „Statistische Physik“. Ich danke ihm außerdem für sein Engagement, mit dem er mir die Themen meiner Bachelorarbeit zugänglich machte und mir bei Unklarheiten stets zur Verfügung stand.

Einen weitereren herzlichen Dank möchte ich Herrn M. Sc. Marco Bosi aussprechen. Er unterstützte mich bei meiner Arbeit umfangreich und zeigte sich bei Fragen und Problemen inhaltlicher sowie technischer Natur stets hilfsbereit.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Statistische Physik“, da sie mir ebenfalls offen und verständnisvoll gegenüber standen.

Zuletzt möchte ich mich bei allen weiteren Personen bedanken, die mir stets Sicherheit gaben und akzeptierten, dass ich ihnen zeitweise nicht zur Verfügung stand.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**

2 Theoretische Grundlagen des Fermi-Gittergases **7**
2.1 Modell des klassischen Fermi-Gittergases 7
2.2 Hopping-Dynamik 9
2.3 Stationärer Transport 10
2.4 Arrheniusverhalten der Leitfähigkeit 12
2.5 Teilchen-Loch-Symmetrie 12
2.6 Theorie nach Ambegaokar, Halperin und Langer 13

3 Coulomb-Wechselwirkung im Fermi-Gittergas **17**
3.1 Abschätzung der Wechselwirkungsstärke 17
3.2 Berechnung des Coulomb-Potentials 19
3.3 Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf die Platzenergien 22
3.4 Teilchen-Loch-Symmetrie bei Coulomb-Wechselwirkung 23

4 Monte-Carlo-Simulation **25**

5 Gleichgewichtssimulationen **29**
5.1 Gleichgewichtssimulationen ohne Coulomb-Wechselwirkung –Nachweis der Fermi-Verteilung 29
5.2 Thermalisierung 31
5.3 Mittlere Besetzungszahlen unter Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung 32
5.4 Effektive Fermi-Verteilung für mittlere Besetzungszahlen 37
5.5 Mittlere Platzenergien als effektive Platzenergien 40

6 Transport im stationären Nicht-Gleichgewichtszustand **43**
6.1 Bestimmung des Regimes linearen Transportverhaltens 43
6.2 Arrheniusdiagramm 44
6.3 Aktivierungsenergie aus der Perkolationstheorie 45
6.4 Teilchen-Loch-Symmetrie 47
6.5 Verteilung der Übergangsenergien bei Coulomb-Wechselwirkung 49

7 Leitfähigkeiten realer Gläser am Beispiel von Borophosphatglas **59**
7.1 Modellierung des Borophosphatglases 59
7.2 Schätzwerte für Modellparameter 59
7.3 Aktivierungsenergien in Borophosphatgläsern 60

8 Zusammenfassung **63**

Kapitel 1

Einleitung

Festkörperelektrolyte sind die Grundlage vieler moderner Technologien, z.B. Akkumulatoren [1], Sensoren [2], Superkondensatoren [3] oder Lichtleitern [4]. In Akkumulatoren kommen bisher standardmäßig flüssige Elektrolyte zum Einsatz, gegenüber deren die Festelektrolyte essentielle Vorteile besitzen. Festkörperektrolyte sind schwerer entzündbar und besitzten eine höhere Energie- und Leistungsdichte, was für eine erhöhte Sicherheit der Akkumulatoren und für eine kompaktere Konstruktion ausgenutzt werden kann. Es bestehen allerdings auch Nachteile. Die Verwendung von Festkörperelektrolyten führt in Akkumulatoren zu einem hohen Innenwiderstand. Daher sind die Materialien der Festelektrolyte noch zu verbessern und es ist lohnenswert, ein besseres Verständnis solcher Materialien zu gewinnen.
Eine Möglichkeit zur Herstellung von Festkörperelektrolyten ist das Hinzufügen von Alkaliionen zu Gläsern, z.B. Borophosphatglas oder Borosilikatglas [5, 6]. Das Glas besitzt eine amorphe Struktur. Die Atome und Ionen, aus denen das Glas aufgebaut ist, besitzten Nahordnung, aber keine Fernordnung. Diese Anordnung erzeugt eine Energielandschaft innerhalb des Materials. Die Alkaliionen halten sich in dieser Struktur zumeist an den Stellen auf, an denen ein lokales Energieminimum herrscht. Diese Energieminima definieren feste Plätze, auf denen sich Ionen befinden können. Jeder Platz besitzt eine eigene Platzenergie. Ladungstransport kann durch Hüpfen der Alkaliionen von einem Platz zu einem benachbarten erfolgen. Dieser Mechanismus ist dem Ladungstransport durch Elektronen in amorphen Halbleitern [7] ähnlich. Da diese sogenannten Hopping-Prozesse in der amorphen Struktur mathematisch schwierig zu beschreiben sind, wird zur Vereinfachung angenommen, dass die Plätze in einem einfach kubischen Gitter angeordnet sind. Dieses Modell wird als Gittergas bezeichnet. Da sich auf einem Platz nur ein Teilchen zur Zeit aufhalten kann, handelt es sich bei den Teilchen um Fermionen im klassischen Sinne. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt die Fermiverteilung vor.
In diesem klassischen Fermi-Gittergas können Transportprozesse beschrieben werden, die im Hinblick auf die Anwendung von Festkörperelektrolyten von zentraler Bedeutung sind. Eine Beschreibung lieferten Ambegaokar, Halperin und Langer [8]. Beim Transport zeigt die Leitfähigkeit erfahrungsgemäß Arrheniusverhalten [9], woraus sich eine Aktivierungsenergie bestimmen lässt.
Alle bisherigen Erkenntnissen über Transprotprozesse im klassichen Fermi-Gittergas wurden auf Grundlage dieses stark vereinfachten Modells getroffen, dem als einzige Teilchen-Teilchen Wechselwirkung das Verbot der Mehrfachbesetzung eines Platzes zugrunde liegt. Die in der Realität stets vorhandene Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ionen wurde vernachlässigt. Nichtsdestotrotz wurden durch Simulationen dieses Modells Ergebnisse erzielt, die experimentelle Daten zuverlässig widerspiegeln [10].
Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, das klassiche Fermi-Gittergas unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zu untersuchen und den Einfluss dieser Wechselwirkung zu analysieren. Dabei stehen Transportprozesse im Vordergrund und die Frage, ob

die experimentellen Daten auch unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung beschrieben werden können.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen des Fermi-Gittergases

In diesem Kapitel wird die den Simulationen zugrunde liegende Theorie dargelegt. Zuerst wird das Modell des klassischen Fermi-Gittergases beschrieben inklusive des Hopping-Mechanismus [11]. Danach wird kurz auf die Theorie von Ambegaokar, Halperin und Langer (AHL-Theorie) [8] eingegangen.

2.1 Modell des klassischen Fermi-Gittergases

Grundlage des Modells des klassischen Fermi-Gittergases ist ein einfach kubisches Gitter der Länge L. In drei Dimensionen ist die Anzahl aller Plätze $L^3 = M$. Jeder Platz i dieses Gitters ist mit einer individuellen Platzenergie ε_i versehen.

Die Plätze können von Teilchen besetzt werden. Ein Platz kann nicht mehrfach besetzt sein und die Besetzungszahl n_i des i-ten Platzes ist

$$n_i = \begin{cases} 1, & \text{wenn Platz } i \text{ besetzt ist,} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{2.1}$$

Die Besetzungszahlen besitzen die Eigenschaften $n_i^2 = n_i$ und $n_i(1 - n_i) = 0$ und die Gesamtzahl der im Gitter befindlichen Teilchen ist durch

$$N = \sum_{i=0}^{M} n_i \tag{2.2}$$

gegeben. Die mittlere Anzahl an Teilchen pro Platz bzw. die Teilchenkonzentration ist

$$c = \frac{N}{M}. \tag{2.3}$$

Die Gesamtenergie des Systems wird duch den Hamiltonian

$$H = \sum_{i=0}^{M} \varepsilon_i n_i \tag{2.4}$$

beschrieben und entspricht der Summe der Platzenergien aller besetzten Plätze.

Im Allgemeinen sind die Platzenergien von den Plätzen unabhängig, was als Energieunordnung bezeichnet wird. Es kann lediglich die Häufigkeitsverteilung der Energien betrachtet werden. Für die folgenden Kapitel wird diese relevant sein. Die

Verteilung wird durch die normierte Verteilungfunktion $g(\varepsilon)$ angegeben,

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, g(\varepsilon) = 1. \tag{2.5}$$

Als mögliche Verteilungen werden drei Verteilungsfunktionen betrachtet:

(i) Gleichverteilung:

$$g_{\mathrm{I}}(\varepsilon) = \begin{cases} \Delta_\varepsilon^{-1}, & 0 \le \varepsilon \le \Delta_\varepsilon, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{2.6}$$

Alle Energien $\varepsilon_i \in [0,\Delta_\varepsilon]$ kommen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor. Energien außerhalb dieses Intervalls sind nicht vorhanden. Die obere Grenze Δ_ε legt die Breite der Verteilung und damit die charakteristische Energieskala fest.

(ii) Gauß-Verteilung:

$$g_{\mathrm{II}}(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\varepsilon}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma_\varepsilon^2}\right) \tag{2.7}$$

Die Energien sind gaußförmig um den Mittelwert 0 mit der Standardabweichung σ_ε verteilt. Die charakteristische Energieskala wird also durch σ_ε bestimmt.

(iii) Exponentialverteilung:

$$g_{\mathrm{III}}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_0} \exp\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \Theta(-\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon_0} \exp\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right), & \varepsilon \le 0, \\ 0, & \varepsilon > 0 \end{cases} \tag{2.8}$$

mit der Heaviside-Sprungfunktion $\Theta(\varepsilon)$.

Bei der Exponentialverteilung treten nur Werte $\varepsilon < 0$ auf, wobei $\varepsilon = 0$ am wahrscheinlichsten ist. Zu niedrigen Werten hin nimmt die Verteilung exponenetiell mit dem Faktor $1/\varepsilon_0$ ab. Entsprechend legt $1/\varepsilon_0$ die charakteristische Energieskala fest.

Im Folgenden werden die Größen mit den Indices I für die Gleichverteilung, II für die Gauß-Verteilung und III für die Exponentialverteilung versehen.

Mit der Information über die Verteilungen können Parameter für das stationäre Gleichgewicht bestimmt werden. Die Teilchen unterliegen gemäß Gl.(2.1) der Fermi-Dirac-Statistik, d.h. im Gleichgewichtszustand liegt die Fermi-Verteilung vor. Die mittlere Besetzungszahl $\langle n_i \rangle$ wird durch

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_i - \mu)) + 1} = f(\beta(\varepsilon - \mu)) \tag{2.9}$$

beschrieben, mit der Fermifunktion

$$f(x) = \frac{1}{\exp(x) + 1}, \tag{2.10}$$

wobei $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$ die inverse thermische Energie (k_{B}: Boltzmann-Konstante, T: Temperatur) und μ das chemische Potential ist. Bei $T = 0$ wird Gleichung (2.9) zu einer Sprungfunktion, womit alle Plätze bis zur Energie $\varepsilon_{\mathrm{F}} = \mu(T \to 0)$ besetzt sind. Die höchste besetzte Energie ε_{F} wird als Fermi-Energie bezeichnet. Für Temperaturen

nahe $T = 0$ erfüllt die Fermi-Energie

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_\mathrm{F}} d\varepsilon\, g(\varepsilon) = c. \tag{2.11}$$

Es lassen sich für jede der Energieverteilungen (i) bis (iii) analytische Ausdrücke für die Fermi-Energie

$$\varepsilon_\mathrm{F}^\mathrm{I} = c\Delta_\varepsilon, \tag{2.12}$$
$$\varepsilon_\mathrm{F}^\mathrm{II} = \sqrt{2}\sigma_\varepsilon \mathrm{erf}^{-1}(2c-1) \tag{2.13}$$
$$\varepsilon_\mathrm{F}^\mathrm{III} = \varepsilon_0 \ln c \tag{2.14}$$

und asymptotisches Verhalten des chemischen Potentials im Limes $T \to 0$ herleiten [12]:

$$\mu_\mathrm{I} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\exp(\beta\Delta_\varepsilon c) - 1}{1 - \exp(-\beta\Delta_\varepsilon(1-c))}, \tag{2.15}$$
$$\mu_\mathrm{II} \overset{\mathcal{O}}{=} \varepsilon_\mathrm{F}\left[1 + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{k_\mathrm{B}T}{\sigma_\varepsilon}\right)^2\right], \tag{2.16}$$
$$\mu_\mathrm{III} \overset{\mathcal{O}}{=} \varepsilon_\mathrm{F}\left[1 - \frac{\pi^2}{6}\frac{(k_\mathrm{B}T)^2}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{F}}\right]. \tag{2.17}$$

2.2 Hopping-Dynamik

Im klassischen Fermi-Gittergas können die Teilchen von ihrem Platz zu einem unbesetzten Nachbarplatz springen. Dieser Vorgang wird „Teilchen-Hopping“ genannt. Sprünge sind von jedem Platz zu einem direkten Nachbarplatz möglich, siehe Abbildung 2.1. Wie oft tatsächlich ein Sprung von einem Platz i zum Nachbarplatz j stattfindet, wird durch die Sprungraten ω_{ij} beschrieben. Wenn die Sprungraten das detaillierte Gleichgewicht

$$\omega_{ij}^0 \exp(-\beta\varepsilon_i) = \omega_{ji}^0 \exp(-\beta\varepsilon_j) \tag{2.18}$$

erfüllen, führen sie mit Sicherheit ins Gleichgewicht. Für einen mathematischen Ausdruck der Gleichgewichtssprungraten ω_{ij}^0 wird zunächst die Dynamik eines Sprunges betrachtet. Für den Übergang vom Platz i zum Platz j muss das Teilchen eine Energiebarriere überwinden. Die zu überwindende Maximalenergie sei $\varepsilon_{ij}^\mathrm{b}$, siehe Abbildung 2.2. Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.18) wählen wir hier für die Gleichgewichtssprungraten als Ausdruck

$$\omega_{ij}^0 = \nu \exp(-\beta(\varepsilon_{ij}^\mathrm{b} - \varepsilon_i)) \tag{2.19}$$

mit der Versuchsfrequenz ν, welche beschreibt, wie viele Sprungversuche in einem elementaren Zeitschritt stattfinden. Die Versuchsfrequenz liegt typischerweise im Tera-Hertz-Bereich.

Die zu überwindende Energiebarriere ist zunächst noch nicht bestimmt. Eine einfache Annahme ist, dass die Energiebarriere der höheren der beiden am Sprung beteiligten Energien $\varepsilon_{ij}^\mathrm{b} = \max(\varepsilon_i,\varepsilon_j)$ entspricht. Die Sprungraten nehmen damit die Metropolis-Form

$$\omega_{ij}^0 = \left\{ \begin{array}{cc} \nu, & \text{falls } \varepsilon_i \geq \varepsilon_j \\ \nu\exp(-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_i)), & \text{falls } \varepsilon_i < \varepsilon_j \end{array} \right\} = \nu \min[1, \exp(-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_i))] \tag{2.20}$$

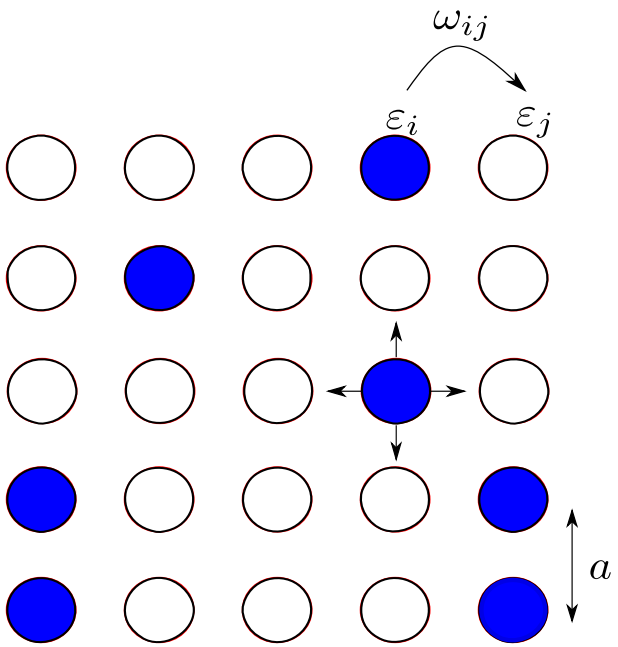


Abbildung 2.1: Modell des klassischen Fermi-Gittergases: Es sind M Plätze in einem kubischen Gitter im Abstand a zueinander angeordnet. Ein Gitterplatz kann von einem Teilchen besetzt sein (blau) oder frei sein (weiß). Ein Teilchen kann von einem Platz i mit Platzenergie ε_i zu einem unbesetzten Nachbarplatz j mit Platzenergie ε_j springen. Die Pfeile zeigen die möglichen Sprungrichtungen an. Die Häufigkeit eines Sprunges von Platz i nach Platz j wird durch die Übergangsrate ω_{ij} angegeben.

an. Diese Form bleibt unter Teilchen-Loch-Symmetrie erhalten. Die Teilchen-Loch-Symmetrie wird in Kapitel 2.5 diskutiert. Alternativ gibt es auch andere Formen der Energiebarriere, z.B. $\varepsilon_{ij}^{\mathrm{b}} = \max(\varepsilon_i,\varepsilon_j) + |\varepsilon_j - \varepsilon_i|/2$. Im Folgenden wird ausschließlich die Metropolis-Form der Sprungraten zugrunde gelegt.

2.3 Stationärer Transport

Das in Kapitel 2.2 beschriebene Hopping-Modell kann zur Beschreibung von Transportprozessen erweitert werden. Im Gleichgewichtszustand fließt kein Strom. Ein Strom fließt erst, wenn ein äußeres elektrisches Feld $\vec{E}$ angelegt wird. Dieses zeichnet eine bevorzugte Sprungrichtung aus. Das System geht dadurch in den stationären Nichtgleichgewichtszustand („Non-equilibrium-stationary-state“, „NESS“) über. Das elektrische Feld wird durch den sogenannten „Bias“.

$$B = \beta q |\vec{E}| a \tag{2.21}$$

beschrieben, wobei die Ladung $q = e$ einer Elementarladung entspricht.

Die Sprungraten im NESS ändern sich gegenüber den Sprungraten im Gleichgewichtszustand zu

$$\omega_{ij} = \omega_{ij}^0 \exp\left(\frac{B_{ij}}{2}\right), \tag{2.22}$$

wobei B_{ij} den richtungsbezogenen Bias

$$B_{ij} = \beta q \vec{E} \cdot \vec{r}_{ij} = B \vec{e}_E \cdot \vec{e}_{r_{ij}} \tag{2.23}$$

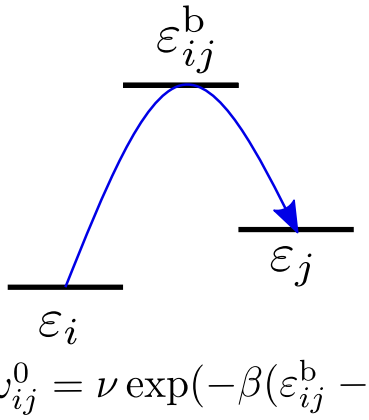


Abbildung 2.2: Sprung von einem Platz i mit Energie ε_i zum Platz j mit Energie ε_j. Um den Sprung ausführen zu können muss die Energiebarriere $\varepsilon_{ij}^{\mathrm{b}}$ überwunden werden. Diese Energiebarrie ist höher oder gleich der höheren der beiden beteiligten Platzenergien.

angibt mit dem Ortsvektor $\vec{r}_{ij}$ vom Start- zum Zielplatz bzw. den Einheitsvektoren $\vec{e}_E = \vec{E}/|\vec{E}|$ und $\vec{e}_{r_{ij}} = \vec{r}_{ij}/|\vec{r}_{ij}| = \vec{r}_{ij}/a$. Für einen Sprungversuch in Richtung $\vec{e}_E$, wenn $\vec{r}_{ij}$ parallel zu $\vec{E}$, ist $B_{ij} = B$. Wenn $\vec{r}_{ij}$ antiparallel zu $\vec{E}$, gilt $B_{ij} = -B$. Dies bedeutet stets $B_{ij} = -B_{ji}$. Für alle Richungen $\vec{r}_{ij} \perp \vec{E}$ ist $B_{ij} = 0$. Die Sprünge werden damit in Richtung des Feldes wahrscheinlicher, entgegen des Feldes hingegen weniger wahrscheinlich. Für kleine Werte für B kann Gleichung (2.22) linearisiert werden. Die veränderten Sprungraten können in diesem Fall durch

$$\omega_{ij} = \omega_{ij}^0 \left(1 + \frac{B_{ij}}{2}\right) \tag{2.24}$$

angenährert werden. Der Bereich von B, in dem diese Näherung vertretbar ist, wird als Regime linearen Transportverhaltens„Linear response regime“ bezeichnet.

Aufgrund der bevorzugten Bewegungsrichtung der Teilchen in diesem Zustand lässt sich im System ein Strom

$$I_{\mathrm{sim}} = \frac{N_+ - N_-}{M \Delta t_{\mathrm{sim}}} \tag{2.25}$$

messen. Die Anzahl der Teilchen, die während der Simulationszeit Δt_{sim} in Richung $\vec{e}_E$ springen, sei mit N_+ bezeichnet, die Anzahl derjenigen, die in selbiger Zeit in Gegenrichtung springen, mit N_-. Wenn B im Bereich des „Linear response regime“ liegt, kann $I_{\mathrm{sim}} \propto B$ angenommen werden. Es gilt in diesem Fall

$$I_{\mathrm{sim}} \overset{\mathcal{O}}{=} \sigma_{\mathrm{sim}} B \tag{2.26}$$

mit der Leitfähigkeit σ_{sim}. Das Symbol $\mathcal{O}$ bedeutet, dass die Äquivalenz nicht exakt, sondern nur in führender Ordnung gilt. Der Simulationsstrom I_{sim} lässt sich in einen Ladungsstrom umrechnen, d.h. den Strom, der in experimentellen Untersuchungen gemessen wird. Die Umrechnung in eine Ladungsstromdichte J ist durch

$$J = \frac{q\nu}{a^2} I_{\mathrm{sim}} \tag{2.27}$$

gegeben [12]. Dieser Rechnung liegt die Annahme zugrunde, dass die Querschnittfläche, durch die ein Strom I_{ij} zwischen zwei Nachbarplätzen fließt, a^2 beträgt. Analog ergibt

sich die tatsächliche Leitfähigkeit

$$J \overset{\mathcal{O}}{=} \sigma E, \tag{2.28}$$

sodass die Beziehung

$$\sigma = \frac{\beta q^2 \nu}{a} \sigma_{\mathrm{sim}} \tag{2.29}$$

die simulierte Leitfähigkeit mit der tatsächlichen Leitfähigkeit verbindet.

2.4 Arrheniusverhalten der Leitfähigkeit

Die Form der Sprungraten nach den Gleichungen (2.19) und (2.24) legt nahe, dass die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch ein Arrheniusgesetz

$$\sigma T = A e^{-\beta E_{\mathrm{a}}} \tag{2.30}$$

beschrieben werden kann [13]. Dabei ist E_{a} die Aktivierungsenergie.

Zur Gewinnung der Aktivierungsenergie aus dem Strom bzw. der Leitfähigkeit wird Gleichung (2.30) logarithmiert. Dies ergibt einen linearen Zusammenhang

$$\ln(\sigma T) = \ln \tilde{A} - \beta E_{\mathrm{a}}, \tag{2.31}$$

aus dem mittels linearer Regression E_{a} bestimmt werden kann.

2.5 Teilchen-Loch-Symmetrie

Das System des Gittergases kann anstatt über die Sprungdynamik der Teilchen äquivalent über die Sprungdynamik der Teilchen-Fehlstellen, der sogenannten Löcher, beschrieben werden. Findet ein Sprung eines Teilchens vom Platz i zu einem Platz j statt, kann dieser Sprung auch als ein Sprung eines Loches von Platz j nach Platz i angesehen werden. Ein System mit N Teilchen enthält $(M - N)$ Löcher. Ein Platz mit Besetzungszahl n_i bezüglich der Teilchen besitzt bezüglich der Löcher die Besetzungszahl $\tilde{n}_i = 1 - n_i$. Bei Teilchenkonzentration c beträgt die Konzentration an Löchern $(1 - c)$. Die Platzenergien besitzen bezüglich der Löcher das umgekehrte Vorzeichen, $\tilde{\varepsilon}_i = -\varepsilon_i$. Der Hamiltonian des Systems, aus Gleichung (2.4) kann zu

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i n_i \\ &= \sum_{i=1}^{M} [-\tilde{\varepsilon}_i (1 - \tilde{n}_i)] \\ &= \sum_{i=1}^{M} (-\tilde{\varepsilon}_i) + \tilde{\varepsilon}_i \tilde{n}_i \\ &= -\sum_{i=1}^{M} \tilde{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^{M} \tilde{\varepsilon}_i \tilde{n}_i \\ &= H_0 + \tilde{\varepsilon}_i \tilde{n}_i \end{aligned} \tag{2.32}$$

umgeschrieben werden, wobei H_0 eine Konstante ist, die für die Dynamik des Systems unbedeutend ist, da für die Hopping-Dynamik beschreibenden Sprungraten Energiedifferenzen maßgeblich sind.

Da die zu überwindende Maximalenergie durch die höhere der beiden am Sprung beteiligten Energien bestimmt wird, bleiben die Metropolis-Sprungraten aus Gleichung (2.20)

$$\tilde{\omega}_{ij}^{0} = \nu \min(\tilde{\varepsilon}_i,\tilde{\varepsilon}_j). \tag{2.33}$$

unter Teilchen-Loch-Symmetrie erhalten. In Anwesenheit eines Bias B muss dieser auf die Löcher in Gegenrichtung im Vergleich zu den Teilchen wirken, woraus

$$\tilde{B}_{ij} = -B_{ij} \tag{2.34}$$

folgt. Die Sprungraten im „NESS“ sind unter Berücksichtigung von Gleichung (2.22) und (2.24) als

$$\tilde{\omega}_{ij} = \exp\left(\frac{\tilde{B}_{ij}}{2}\right)\tilde{\omega}_{ij}^{0} \overset{\mathcal{O}}{=} \left(1+\frac{\tilde{B}_{ij}}{2}\right)\tilde{\omega}_{ij}^{0} \tag{2.35}$$

gegeben. Für den Strom bedeutet dies, dass er die Eigenschaft $J(c,\varepsilon) = J(1-c,-\varepsilon)$ erfüllt.

Bei einer symmetrischen Platzenergieverteilung $g(\varepsilon)$ ist dies der Fall, wenn sie $g(\varepsilon) = g(-\varepsilon)$ erfüllt. Die Teilchen-Loch-Symmetrie hat zur Folge, dass sich ein System mit Teilchenkonzentration $(1-c)$ ähnlich wie ein System mit Teilchenkonzentration c verhält. Für die Stromdichte bedeutet dies, dass im thermodynamischen Limes $J(c) = J(1-c)$ gilt. Auch bei Symmetrie der Energieverteilung um einen konstanten Wert $\varepsilon_{\mathrm{sym}}$ mit $g(\varepsilon_{\mathrm{sym}}+\varepsilon) = g(\varepsilon_{\mathrm{sym}}-\varepsilon)$ ist diese Eigenschaft gültig, da eine Verschiebung der Energieverteilung um einen konstanten Wert die Sprungdynamik nicht verändert [12]. Für hinreichend große Systeme und kann $J(c) \simeq J(1-c)$ für die Stromdichte und demnach auch $E_{\mathrm{a}}(c) = E_{\mathrm{a}}(1-c)$ für die Aktivierungsenergie angenommen werden.

2.6 Theorie nach Ambegaokar, Halperin und Langer

Neben dem Gesamtstrom J durch das System fließt zwischen zwei benachbarten Plätzen i und j ein Strom. Zur Berechnung dieser Verbindungsströme I_{ij} liefert die Theorie nach Ambegaokar, Halperin und Langer, kurz AHL-Theorie, eine Näherung [8].

Zwischen zwei benachbarten Plätzen fließt ein lokaler Teilchenstrom $\Gamma_{ij} = \omega_{ij}\langle n_i(1-n_i)\rangle$, wobei $\langle ...\rangle$ die zeitliche Mittelung bedeutet. Insgesamt fließt zwischen den Plätzen i und j ein Nettostrom

$$I_{ij} = \Gamma_{ij} - \Gamma_{ji} = \omega_{ij}\langle n_i(1-n_i)\rangle - \omega_{ji}\langle n_j(1-n_j)\rangle, \tag{2.36}$$

welcher der Differenz der entgegengesetzten lokalen Ströme entspricht. Daraus ist sofort ersichtlich, dass im Gleichgewicht mit $I_{ij}^{0} = 0$ kein Nettosrom vorhanden ist. Die AHL-Theorie bedient sich im Wesentlichen der sogenannten „Mean-Field-Approximation“

$$\langle n_i n_j\rangle \simeq \langle n_i\rangle\langle n_j\rangle, \tag{2.37}$$

zu Deutsch auch „Molekularfeldnäherung“. Die mittlere Besetzungszahl $\langle n_i\rangle$ im Nichtgleichgewichtszustand kann durch

$$\langle n_i\rangle = f(\beta(\varepsilon_i - \mu_i)) \tag{2.38}$$

beschrieben werden. Das chemische Potential ist hier nicht mehr konstant, wie im Gleichgewichtszustand, sondern variiert für jeden Platz. Es gilt $\mu_i = \mu_i(\vec{E})$. Die

Differenz des chemischen Potentials benachbarter Plätze $\mu_i - \mu_j$ liefert eine Spannung

$$U_{ij} = \vec{E} \cdot \vec{r}_{ij} + \frac{1}{q}(\mu_i - \mu_j). \tag{2.39}$$

Diese steht gemäß

$$qI_{ij} = g_{ij}U_{ij} \tag{2.40}$$

mit dem Strom im Zusammenhang, wobei g_{ij} der Leitwert ist. Da der Strom die Fläche a^2 durchsetzt, ist der Leitwert über $\sigma_{ij} = g_{ij}/a$ mit der Leitfähigkeit verknüpft.

Unter Annahme der Gültigkeit von Gleichung (2.37) und den Abkürzungen $\delta\omega_{ij} = \omega_{ij} - \omega_{ij}^0$ bzw. $\langle \delta n_i \rangle = \delta\langle n_i \rangle = \langle n_i \rangle - \langle n_i \rangle_{\text{eq}}$ lässt sich der lokale Teilchenstrom als

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ij} &= \omega_{ij}\langle n_i(1-n_i)\rangle \\
&\simeq \omega_{ij}\langle n_i\rangle\langle(1-n_i)\rangle \\
&= \omega_{ij}^0\left(1+\frac{\delta\omega_{ij}}{\omega_{ij}^0}\right)\langle n_i\rangle_{\text{eq}}\left(1+\frac{\langle\delta n_i\rangle}{\langle n_i\rangle_{\text{eq}}}\right)(1-\langle n_j\rangle_{\text{eq}})\left(1-\frac{\langle\delta n_j\rangle}{1-\langle n_j\rangle_{\text{eq}}}\right) \\
&\overset{\mathcal{O}}{=} \Gamma_{ji}^0\left(1+\frac{\delta\omega_{ij}}{\omega_{ij}^0}+\frac{\langle\delta n_i\rangle}{\langle n_i\rangle_{\text{eq}}}-\frac{\langle\delta n_j\rangle}{1-\langle n_j\rangle_{\text{eq}}}\right).
\end{aligned} \tag{2.41}$$

ausdrücken. Der Nettostrom wird mit dieser Information zu

$$\begin{aligned}
I_{ij} &\overset{\mathcal{O}}{=} \left[\frac{\delta\omega_{ij}}{\omega_{ij}^0}-\frac{\delta\omega_{ji}}{\omega_{ji}^0}+\langle\delta n_i\rangle\left(\frac{1}{\langle n_i\rangle_{\text{eq}}}+\frac{1}{\langle 1-n_i\rangle_{\text{eq}}}\right)-\left(\frac{1}{\langle n_j\rangle_{\text{eq}}}+\frac{1}{\langle 1-n_j\rangle_{\text{eq}}}\right)\right] \\
&= \left[\frac{\delta\omega_{ij}}{\omega_{ij}^0}-\frac{\delta\omega_{ji}}{\omega_{ji}^0}+\frac{\langle\delta n_i\rangle}{\langle n_i\rangle_{\text{eq}}(1-\langle n_i\rangle_{\text{eq}})}-\frac{\langle\delta n_j\rangle}{\langle n_j\rangle_{\text{eq}}(1-\langle n_j\rangle_{\text{eq}})}\right],
\end{aligned} \tag{2.42}$$

wobei nach Gleichung (2.24) $\delta\omega_{ij}/\omega_{ij}^0 \overset{\mathcal{O}}{=} B_{ij}/2$ gilt. Unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.23) lässt sich

$$\frac{\delta\omega_{ij}}{\omega_{ij}^0}-\frac{\delta\omega_{ji}}{\omega_{ji}^0} \overset{\mathcal{O}}{=} \frac{B_{ij}-B_{ji}}{2} = \beta q\vec{E}\cdot\vec{r}_{ij} \tag{2.43}$$

umformen. Durch Entwicklung von Gleichung (2.38) wird

$$\langle\delta n_i\rangle \overset{\mathcal{O}}{=} \left.\frac{\partial\langle n_i\rangle}{\partial\mu_i}\right|_{\mu_i=\mu}\delta\mu_i = \beta\exp(\beta(\varepsilon_i-\mu))\langle n_i\rangle_{\text{eq}}^2\delta\mu_i \tag{2.44}$$

erhalten mit $\delta\mu_i = \mu_i - \mu$. Damit kann mithilfe von Gleichung (2.9) und unter Ausnutzung der Eigenschaft $1 - f(x) = \exp(x)f(x)$ der Fermifunktion der Term

$$\frac{\langle\delta n_i\rangle}{\langle n_i\rangle_{\text{eq}}(1-\langle n_i\rangle_{\text{eq}})} \overset{\mathcal{O}}{=} \frac{\beta\exp(\beta(\varepsilon_i-\mu))\langle n_i\rangle_{\text{eq}}^2\delta\mu_i}{\langle n_i\rangle_{\text{eq}}(1-\langle n_i\rangle_{\text{eq}})} = \frac{\beta\exp(\beta(\varepsilon_i-\mu))\langle n_i\rangle_{\text{eq}}\delta\mu_i}{\exp(\beta(\varepsilon_i-\mu))\langle n_i\rangle_{\text{eq}}} = \beta\delta\mu_i \tag{2.45}$$

vereinfacht werden. Der Strom lässt sich als

$$I_{ij} = \beta\Gamma_{ji}^0(q\vec{E}\cdot\vec{r}_{ij}+\delta\mu_i-\delta\mu_j) = \beta\Gamma_{ji}^0(q\vec{E}\cdot\vec{r}_{ij}+\mu_i-\mu_j) = \beta q\Gamma_{ji}^0U_{ij} \tag{2.46}$$

schreiben. Diese Form liefert für den Leitwert

$$g_{ij} = \beta q^2\Gamma_{ij}^0. \tag{2.47}$$

Dies ist das Ergebnis der AHL-Theorie.

Kapitel 3

Coulomb-Wechselwirkung im Fermi-Gittergas

Zur Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung im klassischen Fermigittergas sind zunächst einige Überlegungen nötig.

3.1 Abschätzung der Wechselwirkungsstärke

Die Energie der Coulomb-Wechselwirkungs zwischen zwei geladenen Teilchen ist allgemein durch

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}} \frac{q_j q_i}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \tag{3.1}$$

mit der elektrische Feldkonstante (Permittivität) des Vakuums ϵ_0 und der relativen Permittivität ϵ_r gegeben. Letztere ist eine materialspezifische Konstante. Dabei sind q_i und q_j die beiden beteiligten Ladungen und $\vec{r}_i$ und $\vec{r}_j$ die Orte der Ladungen. Im Falle von Elektronen oder Ionen, die eine Elementarladung e tragen, ist $q_i = q_j = e$. Das Coulomb-Potential wird dann durch

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} = V_0 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \tag{3.2}$$

beschrieben mit

$$V_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}}. \tag{3.3}$$

Alle Konstanten werden der Einfachheit halber zu einer Konstanten V_0 zusammengefasst. In ionenleitenden Gläsern sind typische Werte für die relative Permittivität $\epsilon_\mathrm{r} = 4 \ldots 7$ [14]. Die relative Permittivität bestimmt unter anderem die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung im Verhältnis zum strukturellen Anteil der Platzenergien. Letzterer muss allerdings dominieren, da ansonsten nicht vom Modell des klassischen Fermi-Gittergases ausgegangen werden könnte.

Die Stärke des Coulombanteils kann durch den Plasmaparameter

$$\Gamma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r} k_\mathrm{B} T r_\mathrm{s}} \tag{3.4}$$

beschrieben werden mit dem Ionen-Sphären-Radius r_s. Dieser ist der Radius, den die Ionen hätten, wenn sie volumenfüllend wären. Er ist proportional zur Größe des Systems und antiproportional zur Ionenanzahl und entspricht dem mittleren Abstand der Ionen. Es gilt

$$V = \frac{4}{3}\pi r_\mathrm{s}^3 = \frac{M}{N} = \frac{1}{c}. \tag{3.5}$$

In dieser Arbeit wird die Wechselwirkungsstärke direkt über V_0 aus Gleichung (3.2) charakterisiert. Um die Stärke des Coulombanteils für reelle Systeme abzuschätzen, muss V_0 ins Verhältnis zur Enegieskala der Platzenergien gesetzt werden. Diese Energieskala wird durch die Breite σ_ε der Energieverteilung bestimmt. Für eine realistische Schätzung muss auch die Distanz zwischen den Teilchen berücksichtigt werden. Im Modell des kubischen Gitters ist die Distanz die Gitterkonstante a. Da im Modell stets $a = 1$ gesetzt wird, ist $V_0/a = V_0$ und a muss nicht gesondert berücksichtigt werden.

Eine mögliche Abschätzung der Wechselwirkungsstärke kann über die charakteristische Energie des Systems, der Fermi-Energie, vorgenommen werden. Bei Wechselwirkung über die Distanz benachbarter Plätze, sollte die Coulomb-Wechselwirkung im Bereich der charakteristischen Energie des Systems liegen, welche durch die Fermi-Energie $\varepsilon_\mathrm{F} = b(c)$ gegeben ist. Die Fermi-Energie hängt von der Konzentration ab. Da die Fermi-Energie in den betrachteten Fällen negativ ist, ist eine grobe Abschätzung für die Stärke des Coulombanteils durch

$$\frac{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}a}}{\sigma_\varepsilon} = -b(c) \tag{3.6}$$

gegeben.

Eine genauere Abschätzung unabhängig von der Teilchenkonzentration kann unter Zuhilfenahme bekannter Daten typischer Materialien vorgenommen werden. Ein Material, das durch das vorliegende Modell in guter Näherung beschrieben werden kann, ist Natrium-Borophosphatglas [10, 15, 16]. Im Glas findet die Wechselwirkung über die kürzeste Distanz im Wesentlichen zwischen positiv geladenen Natriumionen und negativ geladenen Sauerstoffionen statt. Die Stärke der Wechselwirkung über diese Distanz entspricht schätzungsweise der Wechselwirkung über minimale Distanz im kubischen Gitter, was zu der Schätzung

$$a = r_\mathrm{NaO} \approx 2.4\,\text{Å}$$

führt [17]. Mit dieser Information kann der Faktor

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}a} = 1.44\,\mathrm{eVnm}\frac{1}{\epsilon_\mathrm{r}r_\mathrm{NaO}} \tag{3.7}$$

berechnet werden. Mit $\epsilon_r^\mathrm{min} = 4$ und $\epsilon_r^\mathrm{max} = 7$ ergibt sich für das Natrium-Borophosphatglas die Abschätzung

$$0.86\,\mathrm{eV} \lesssim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}a} \lesssim 1.5\,\mathrm{eV}. \tag{3.8}$$

Um die Wechselwirkungsstärke in Einheiten von σ_ε auszudrücken, wird die Breite σ_ε unter Annahme einer gaußschen Energieverteilung herangezogen. Es könnte σ_ε willkürlich gewählt werden, wenn V_0 entsprechend angepasst würde. Als praktische Wahl in den Simulationen wird allerdings $\sigma_\varepsilon = 1$ gewählt, damit keine Parameter abgeändert werden müssen. Für das vorliegende Natrium-Borophosphatglas wird $\sigma_\varepsilon = 0.83\,\mathrm{eV}$ angenommen [10], was

$$1 \lesssim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}a\sigma_\varepsilon} \lesssim 1.8 \tag{3.9}$$

als realistische Abschätzung ergibt. Daher werden die Simulationen sowohl für

$$V_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}} = 1$$

als auch für

$$V_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}} = 2$$

durchgeführt. Die Abschätzung in Gleichung (3.6) ist mit dieser Abschätzung verträglich.

3.2 Berechnung des Coulomb-Potentials

Bei der Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungsenergie muss die Langreichweitigkeit der Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Das System wird dazu periodisch in alle Raumrichtungen fortgesetzt. Da das Coulomb-Potential, das proportional zum reziproken Abstand $1/r$ ist, in drei Dimensionen mit wachsender Systemlänge divergiert, ist eine unendliche Fortsetzung des Systems nötig.

3.2.1 Periodische Randbedingungen

Das betrachtete System ist mit einer festen Größe L endlich. Damit Randeffekte keine Rolle spielen, wird dieses System periodisch in alle Raumrichtungen fortgesetzt. Ein Teilchen, das einen Sprung von einem Rand des Systems ausführt, wird daher direkt an den gegenüberliegenden Rand übertragen. Bei Berücksichtigung des Coulomb-Potentials werden zudem die vorhandenen Ladungen in alle Raumrichtungen unendlich periodisch fortgesetzt. Diese Fortsetzungen werden Spiegelladungen genannt. Dies ist bei einem $1/r$-Potential in drei Dimensionen nötig, da $\int_0^\infty (1/r)r^2$ nicht konvergiert. Mit wachsender Systemlänge wächst die innere Energie unendlich weiter. Aus diesem Grund ist die Berücksichtigung aller Spiegelladungen nötig. Zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungsenergie wird die Methode der Ewald-Summation verwendet [18]. Wäre das Coulomb-Potential integrabel, d.h. würde das integral $\int_0^\infty (1/r)r^2$ konvergieren, wäre die unendliche Fortsetzung des Systems mit allen Spiegelladungen nicht nötig.

3.2.2 Berechnung

Im Gittergas wird die Gesamtenergie durch den Hamiltonian

$$H = H_0 + H_1 \tag{3.10}$$

beschrieben, wobei H_0 den bekannten, nicht aus Wechselwirkungen resultierenden Teil ausdrückt und der Wechselwirkungsanteil durch

$$H_1 = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{3.11}$$

gegeben ist. Bei periodischer Fortsetzung wird H_1 zu

$$H_1 = \frac{1}{2}\sum_{i,j}{\sum_{\vec{n}}}'\frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + L\vec{n}|} \tag{3.12}$$

mit

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad n_1,n_2,n_3 \in \mathbb{Z}. \tag{3.13}$$

Das Summenzeichen $\sum_{\vec{n}}{}'$ bedeutet, dass bei $i = j$ derjenige Summand mit $\vec{n} = \vec{0}$ nicht in der Summe enthalten ist. Da das das Coulomb-Potential mit der Ausdehnung des Systems skaliert, definieren wir

$$\phi(\vec{r},L) = q_i q_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + L\vec{n}|}, \tag{3.14}$$

wobei als charakteristische Länge die Einheitslänge $\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i = a = 1$ gewählt wird.

Gleichung (3.12) lässt sich zu

$$\frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{\vec{n}}{}' \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + L\vec{n}|} = \underbrace{\sum_{1\le i\le j\le N} q_i q_j \frac{1}{L}\Psi\left(\frac{\vec{r}_{ij}}{L}\right)}_{\text{Wechselwirkungsterm}} + \underbrace{\frac{\xi}{2L}\sum_{i=1}^{N} q_i^2}_{\text{const.}} + \underbrace{\frac{2\pi}{3L^3}\left|\sum_{i=1}^{N} q_i \vec{r}_i\right|^2}_{\text{vernachlässigbar}} \tag{3.15}$$

umschreiben mit $1/L\Psi(r/L) = \phi(\vec{r},L)$ und $\xi = \lim_{|\vec{r}|\to 0}(\Psi(\vec{r}) - 1/|\vec{r}|)$ [18, 19]. Der erste Term dieser Summe ist in seiner mathematischen Struktur ein Wechselwirkungsterm und wird weiter betrachtet. Der zweite Term mit einer Konstanten ξ ist eine vom Ort $\vec{r}$ unabhängige Konstante, die weitestgehend unbedeutend ist, für den Fall $\vec{n} = \vec{0}$ aber wichtig wird. Der letzte Term ist aufgrund der Proportionalität zu L^{-3} klein gegenüber den anderen und kann daher vernachlässigt werden.

Der Wechselwirkungsterm wird nun weiter aufgeschlossen. Die Berechnung dieses Wechselwirkungsterms ist kompliziert und am geschicktesten mithilfe der Methode der sogenannten Ewald-Summation zu bewältigen [19]. Das Potential

$$\phi(\vec{r},L) = \underbrace{\sum_{\vec{n}\in\mathbb{Z}^3} \frac{e^{-\frac{\pi^2 n^2}{L^2 G^2}}}{|\vec{n}|} e^{\frac{2\pi}{L}\vec{n}\cdot\vec{r}}}_{\phi_a(\vec{r},L)} + \underbrace{\frac{1}{\pi L}\sum_{\vec{n}\in\mathbb{Z}^3,\vec{n}\neq\vec{0}} \frac{\operatorname{erfc}(G|\vec{r} - L\vec{n}|)}{|\vec{r} - L\vec{n}|}}_{\phi_b(\vec{r},L)} \tag{3.16}$$

wird dabei in einen langreichweitigen und einen kurzreichweitigen Teil zerlegt. Die Summation des kurzreichweitigen Anteils erfolgt über den Realraum, diejenige des langreichweitigen über den reziproken Raum. Dies sorgt dafür, dass die Summation schnell konvergent ist. Wie groß welcher Anteil ist, wird durch den sogenannten Splitting-Parameter G bestimmt. Da die Anteile schnell konvergieren und die Summe für große $\vec{n}$ schnell abfällt, wird ein „Cutoff“ n_c für n_1, n_2 und n_3 gewählt, der für alle n verschieden gewählt sein kann und über den hinaus nicht summiert wird. Die Summation kann somit auf

$$\sum_{\vec{n}\in\mathbb{Z}^3} = \sum_{n_1=-n_\mathrm{c}}^{n_\mathrm{c}} \sum_{n_2=-n_\mathrm{c}}^{n_\mathrm{c}} \sum_{n_3=-n_\mathrm{c}}^{n_\mathrm{c}} \quad \text{und} \quad \sum_{\vec{n}\in\mathbb{Z}^3,\vec{n}\neq\vec{0}} = \sum_{n_1=-n_\mathrm{c}}^{n_\mathrm{c}} \sum_{n_2=-n_\mathrm{c}}^{n_\mathrm{c}} \sum_{n_3=-n_\mathrm{c}}^{n_\mathrm{c}} (1 - \delta_{\vec{n}\vec{0}})$$

reduziert werden. Aus Symmetriegründen kann die Exponenentialfunktion des ersten Terms in Cosinus-Terme zerlegt werden, wobei nur über den halben Bereich summiert

werden muss, nämlich von 0 bis n_c anstatt von $-n_c$ bis n_c. Es gilt

$$\sum_{\vec{n}\in\mathbb{Z}^3} \frac{e^{-\frac{\pi^2 n^2}{L^2 G^2}}}{|\vec{n}|} e^{\frac{2\pi}{L}\vec{n}\cdot\vec{r}} = \sum_{n_1=0}^{n_c}\sum_{n_2=0}^{n_c}\sum_{n_3=0}^{n_c} \frac{e^{-\frac{\pi^2 n^2}{L^2 G^2}}}{|\vec{n}|} \left[2\cos\left(\frac{2\pi}{L}n_1 x\right) - \delta_{n_1 0}\right] \left[2\cos\left(\frac{2\pi}{L}n_2 x\right) - \delta_{n_2 0}\right] \left[2\cos\left(\frac{2\pi}{L}n_3 x\right) - \delta_{n_3 0}\right]. \tag{3.17}$$

Dies führt zu den Ausdrücken

$$\phi_a(\vec{r},L) = \sum_{n_1=0}^{n_c}\sum_{n_2=0}^{n_c}\sum_{n_3=0}^{n_c} \left[2\cos\left(\frac{2\pi}{L}n_1 x\right) - \delta_{n_1 0}\right] \tag{3.18}$$

und

$$\phi_b(\vec{r},L) = \frac{1}{\pi L}\sum_{n_1=-n_c}^{n_c}\sum_{n_2=-n_c}^{n_c}\sum_{n_3=-n_c}^{n_c} \frac{\operatorname{erfc}(G|\vec{r}-\vec{Ln}|)}{|\vec{r}-\vec{Ln}|}. \tag{3.19}$$

Diese Berechnung gilt wohlgemerkt nur für $\vec{r} \neq \vec{0}$. Wenn ein Platz im Gittergas besetzt ist, liefern nur die anderen Teilchen einen Beitrag zum Potential, die Ladung auf dem besetzten Platz erzeugt jedoch auch Spiegelladungen. Deshalb muss für den Fall $\vec{r} = \vec{0}$ der zweite Term in Gleichung (3.15) berücksichtigt werden. Das Potential muss in diesem Fall um $2G/\sqrt{\pi}$ korrigiert werden. Außerdem muss ϕ_b aus Gleichung (3.16) zu

$$\tilde{\phi}_b = \frac{1}{\pi L}\sum_{n_1=-n_c}^{n_c}\sum_{n_2=-n_c}^{n_c}\sum_{n_3=-n_c}^{n_c} (1-\delta_{\vec{n}\vec{0}}) \frac{\operatorname{erfc}(G|\vec{Ln}|)}{|\vec{Ln}|} \tag{3.20}$$

abgeändert werden, während ϕ_a unverändert bleibt. Das Nullpunktpotential setzt sich aus

$$\phi(\vec{0},L) = \phi_a(\vec{0},L) + \tilde{\phi}_b(\vec{0},L) - \frac{2G}{\sqrt{\pi}} \tag{3.21}$$

zusammen. Der freie Parameter G, der Splitting-Parameter, muss so gewählt werden, dass das Potential in Abhängigkeit des Parameters stationär ist. Bei minimaler Änderung dürfen sich die Ergebnisse der Berechnung nicht verändern [18, 20]. Ein geeigneter Wert ist

$$G = \frac{\pi}{L}. \tag{3.22}$$

3.2.3 Madelung-Konstante

Zur Kontrolle der korrekten Berechnung des Potentials am Nullpunkt wird die sogenannte Madelung-Konstante herangezogen. Die Madelung-Konstante ergibt sich, indem aus der Wechselwirkungsenergie alle Konstanten herausskaliert werden. Für unterschiedliche Gitterstrukturen ergibt sich jeweils ein anderer Wert für die Madelung-Konstante. Die einfach kubische Struktur ist in der Literatur als Caesiumchlorid-Struktur angegeben, da Caesiumchlorid (CsCl) in dieser Struktur kristallisiert.

Bei Caesiumchlorid ist die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Teilchen, das an einer Ecke der Elementarzelle mit Länge 1 sitzt, und einem in der Mitte dieser

Zelle nach Gleichung (3.12) und (3.15) durch

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{CsCl}} &= -\frac{e^2}{L}\Psi\left(\frac{(\frac{L}{2},\frac{L}{2},\frac{L}{2})}{L}\right) - \frac{e^2\xi}{L} \\ &= -\frac{e^2}{L}\Psi\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right) - \frac{e^2\xi}{L} \end{aligned} \tag{3.23}$$

gegeben. Es ist $N = 2$ mit $q_i = e$ und $q_j = -e$. Die Konstante ξ lässt sich mit $1/L\Psi(\vec{0}/L)$ identifizieren. Die Ausdrücke sind nicht äquivalent, unterscheiden sich aber nur um Konstanten. Zur Berechnung der Madelung-Konstante für ein Gitter mit L^3 Plätzen muss die Energiedifferen zwischen dem Mittelpunkt und dem Nullpunkt betrachtet werden. Diese wird auf die Länge der Elementarzelle normiert, was den korrekten Ausdruck

$$\alpha = L\left(\phi\left(\frac{L}{2},\frac{L}{2},\frac{L}{2}\right) - \phi(0,0,0)\right) \tag{3.24}$$

liefert [20]. Der Wert bertägt $\alpha_{\mathrm{CsCl}} = 2.035$ [20]. Dieser sollte bei jeder Berechnung des Potentials im Computer überprüft werden, um sich von der Korrektheit des Ergebnisses zu überzeugen. Er muss unabhängig von L sein, da alle Potentialdifferenzen $L(\Psi(\vec{r}_j,L) - \Psi(\vec{r}_i,L))$ für beliebige r_i und r_j unabhängig sind.

3.3 Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf die Platzenergien

Durch die Coulomb-Wechselwirkung werden die Platzenergien modifiziert. Wir bezeichnen die unmodifizierten Platzenergien, die allein von den Wechselwirkungen mit den Atomen des Glasnetzwerk herrühren, mit $\varepsilon_i^{\mathrm{s}}$ („struktureller Anteil“). Die Platzenergien bei Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung sind

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\mathrm{s}} + V_i. \tag{3.25}$$

Der Coulombanteil V_i wird durch

$$V_i = \sum_{j=1}^{M} n_j V_{ij} \tag{3.26}$$

mit

$$V_{ij} = V_0\phi(\vec{r}_{ij},L). \tag{3.27}$$

gegeben, wobei V_{ij} die Wechselwirkungsenergie zwischen den Ionen auf den Plätzen i und j ist. Diese Wechselwirkung schließt alle Spiegelladungen auf den periodischen Fortsetzungen des Systems ein. Ein Ion auf einem Platz wechselwirkt nicht mit sich selber. Aufgrund der periodischen Fortsetzung des Systems wechselwirkt es aber mit seinen eigenen Spiegelladungen. Die entsprechende Wechselwirkungsenergie ist V_{ii}.

Bei einem Sprung eines Ions von Platz i zu Platz j ist in der Energiedifferenz $\Delta\varepsilon_{ij}$ die Änderung des Coulombanteils der Platzenergien zu berücksichtigen. Die Energiedifferenz ist durch

$$\Delta\varepsilon_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i - V_{ij} + V_{jj} \tag{3.28}$$

gegeben.

3.4 Teilchen-Loch-Symmetrie bei Coulomb-Wechselwirkung

Ein System mit Teilchenkonzentration c kann bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung auf ein System mit Lochkonzentration $(1-c)$ übertragen werden. Bei Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung ist zu prüfen, ob diese Symmetrie weiterhin besteht. Das System mit einer Teilchenkonzentration c lässt sich auf ein entsprechendes System mit Lochkonzentration $(1-c)$ abbilden, da die Addition bzw. Subtraktion von Konstanten im Hamiltonian die Dynamik des Systems nicht beeinflusst.

Die Gesamtenergie des wechselwirkenden Systems mit Teilchenkonzentration c wird durch den Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} n_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} n_i n_j \tag{3.29}$$

beschrieben. Für die Fehlstellen (Löcher) im System sei $\tilde{n}_i$ die Besetzungszahl

$$\tilde{n}_i = 1 - n_i. \tag{3.30}$$

Ihre Anzahl ist

$$\tilde{N} = \sum_{i=1}^{M} \tilde{n}_i. \tag{3.31}$$

Die strukturellen Platzenergien bezüglich der Löcher sind

$$\tilde{\varepsilon_i^{\mathrm{s}}} = -\varepsilon_i^{\mathrm{s}}. \tag{3.32}$$

Der Hamiltonian lässt sich wie folgt umschreiben:

$$
\begin{aligned}
H &= \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} n_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} n_i n_j \\
&= \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} - \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j \\
&= \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} - \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} - \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j \\
&= \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} - \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} - \sum_{i=1}^{M} \underbrace{\left(\sum_{j=1}^{M} V_{ij} \right)}_{K_0} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j \\
&= \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} - \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} - K_0 \sum_{i=1}^{M} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j \\
&= \underbrace{\sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}}}_{K_1} - \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} \tilde{n}_i + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij}}_{K_2} - \underbrace{\tilde{N} K_0}_{K_3} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j \\
&= \underbrace{K_1 + K_2 - K_3}_{K} - \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j \\
&= K - \sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i^{\mathrm{s}} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j \\
&= K + \sum_{i=1}^{M} \tilde{\varepsilon}_i^{\mathrm{s}} \tilde{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{M} V_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j
\end{aligned}
\tag{3.33}
$$

Somit unterscheiden sich die Gleichungen (3.29) und das Endergebnis aus Gleichung(3.33) nur um eine Konstante. Die Selbstwechselwirkung wird hierbei nicht explizit ausgeschlossen, da diese ebenalls wegen $V_{ii} = V_{jj} = \text{const.}$ nur eine Konstante ist.

Kapitel 4

Monte-Carlo-Simulation

Zur Modellierung des Systems des klassischen Fermi-Gittergases, in dem Teilchen-Hopping stattfindet, wird eine Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Eine Monte-Carlo-Simulation ist im Allgemeinen eine Simulation, die aus wiederholter Ziehung von Zufallszahlen besteht und zur Beschreibung stochastischer Prozesse dient. Im konkreten Fall ist in dieser Arbeit das Teilchen-Hopping der zu beschreibende Mechanismus, der durch Ziehung von Zufallszahlen simuliert wird. Diese Art von Simulation wird kinetische Monte-Carlo-Simulation genannt [21]. Die Simulation wird mit einem Programm der Programmiersprache C++ durchgeführt. Das Ziehen von Zufallszahlen wird durch eine Header-Datei „Mersenne-Twister.h“ implementiert. Diese Datei ist ein Zufallszahlengenerator und generiert sogenannte Pseudozufallszahlen. Diese Pseudozufallszahlen heißen so, da sie sich in Wirklichkeit periodisch wiederholen, allerdings erst nach einer sehr hohen Anzahl von Schritten, beim „Mersenne-Twister.h“ sind es $(2^{199937} - 1)$ Schritte [22].

Um die Sprünge durchführen zu können, wird im Computerprogramm zunächst das Gitter mit der entsprechenden Anzahl an Plätzen generiert, die entsprechenden Platzenergien vergeben und die Teilchen auf die Plätze verteilt. Die Platzenergien, die Besetzungszahlen sowie die Besetzungszeit werden jeweils in einem dreidimensionalen Array bzw. Pointer mit L Einträgen in jeder Dimension gespeichert. Die Platzenergien werden zufällig vergeben. Dazu werden Zufallszahlen $r \in [0,1]$ generiert, die gleichverteilt zwischen 0 und 1 liegen. In den meisten Simulationen wird allerdings die Gauß-Verteilung der Platzenergien zugrunde gelegt. Deshalb müssen die Zufallszahlen zwischen 0 und 1 in Gaußsche Zufallszahlen umgewandelt werden. Dies geschieht mithilfe des Box-Muller-Verfahrens, mit dem paarweise zwei Zufallszahlen $r_1, r_2 \in [0,1]$ in zwei gaußsche Zufallszahlen z_1, z_2 umgewandelt werden können [23]. Die Transformation erfolgt gemäß

$$\begin{aligned} z_1 &= \sqrt{-2\ln r_1}\cos(2\pi r_2) \\ z_2 &= \sqrt{-2\ln r_1}\sin(2\pi r_2). \end{aligned} \tag{4.1}$$

Die so gewonnenen Zufallszahlen z_i werden als Energien an die Plätze vergeben, $\varepsilon_i^{\mathrm{s}} = z_i$. Die z_i haben die Standardabweichung $\sigma_\varepsilon = 1$ und den Erwartungswert $\mu_\varepsilon = 0$. Sollen diese Parameter verändert werden, müssen die Zufallszahlen z_i mit σ_ε multipliziert werden und es muss μ_ε hinzuaddiert werden. Dies ergibt gaußsche Zufallszahlen

$$\tilde{z}_i = \sigma_\varepsilon z_i + \mu_\varepsilon \tag{4.2}$$

mit Standardabweichung σ_ε und Erwartungswert μ_ε. Da der Erwartungswert für die Dynamik des Systems komplett unerheblich ist, wird stets $\mu_\varepsilon = 0$ gesetzt. Außerdem wird in der Regel $\sigma_\varepsilon = 1$ gesetzt, d. h. wir wähllen σ_ε als Energieeinheit.

Ist eine Energielandschaft einmal erzeugt, kann sie in einer Datei gespeichert

werden und muss für die Simulationen nur noch eingelesen werden. Dies ist in vielen Fällen sinnvoll, zum Beispiel, wenn unterschiedliche Simulationen für dieselbe Energielandschaft durchgeführt werden sollen.

Nach Vergabe der Platzenergien werden N Teilchen zufällig auf die Plätze verteilt. Dazu müssen Zufallszahlen zwischen 0 und 1 in ganze Zufallszahlen zwischen 1 und einer natürlichen Zahl $n > 1$ transformiert werden. Diese Transformation einer Zufallszahl $r \in [0,1], r \in \mathbb{R}$ in $u \in [1,n] \in \mathbb{N}$ kann nach

$$u = \lfloor nr \rfloor + 1 \tag{4.3}$$

vorgenommen werden. Das Symbol $\lfloor ... \rfloor$ ist die untere Gaußklammer und liefert die nächstkleinere ganze Zahl des Arguments. Für die Teilchenvergabe müssen drei solcher Zufallszahlen u_1, u_2, u_3 gezogen werden, sodass $x = u_1$, $y = u_2$ und $z = u_3$ zugewiesen wird. Die Positionen x, y und z werden mit den entsprechenden Indizes i,j,k der Arrays identifiziert. Es muss allerdings vor jeder Vergabe überprüft werden, ob der Platz schon vergeben ist. Ist dies der Fall, werden die Zufallszahlen verworfen und neue gezogen, mit denen in gleicher Weise verfahren wird. Dieses Prozedere wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Anzahl an Teilchen untergebracht ist.

Nachdem die Startkonfiguration festgelegt worden ist, wird mit der eigentlichen Simulation begonnen. Die Simulation besteht aus einer festgelegten Anzahl $\mathcal{N}_\mathrm{t}$ an elementaren Zeitschritten. Ein elementarer Zeitschritt beträgt $\Delta t_\mathrm{el} = 1/N$. Ein Monte-Carlo-Zeitschritt $\Delta t_\mathrm{MC} = N \Delta t_\mathrm{el} = 1$ entspricht N elementaren Zeitschritten. Diese Festlegung dient dazu, Systeme unterschiedlicher Größe und Konzentration vergleichen zu können. Da ein Zeitschritt antiproportional zur Anzahl an Teilchen ist, sind für die gleiche Anzahl an Monte-Carlo-Zeitschritten im größeren System mehr elementare Zeitschritte nötig. Als Simulationszeit sollte stets ein natürliches Vielfaches des Monte-Carlo-Zeitschrittes verwendet werden, $\Delta t_\mathrm{sim} = \mathcal{N}_\mathrm{MC} \Delta t_\mathrm{MC}, \mathcal{N}_\mathrm{MC} \in \mathbb{N}$. Die Anzahl an Zeitschritten beträgt deshalb $\mathcal{N}_\mathrm{t} = \mathcal{N}_\mathrm{MC} N$. Für zwei Systeme unterschiedlicher Größe muss somit dieselbe Anzahl an Monte-Carlo-Zeitschritten verwendet werden, damit sich beide Systeme in der Simulationszeit zeitlich gleich weit entwickeln, denn das größere System entwickelt sich langsamer.

In jedem Zeitschritt wird zufällig ein Teilchen ausgewählt, welches versucht wird zu bewegen. Dies bedeutet, dass die Versuchsfrequenz, siehe Gleichung (2.19), $\nu = 1$ gesetzt wird. Es gibt sechs Sprungrichtungen und zwar x-, y-, und z-Richtung jeweils in positive und negative Richtung. Deshalb wird eine Zufallszahl $m \in [0,5], m \in \mathbb{N}$ ausgewählt. Jede der sechs Zahlen ist einer möglichen Sprungrichtung zugeordnet. Nach Auswahl der Sprungrichtung wird überprüft, ob der in Sprungrichtung befindliche benachbarte Zielplatz besetzt oder frei ist. Wenn er besetzt ist, wird der Sprung abgelehnt. Ist der Zielplatz frei, wird die Energiedifferenz $\Delta\varepsilon_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ zwischen Ziel- und Startplatzenergie betrachtet, denn diese entspricht der Änderung der Energie des gesamten Systems bei Ausführung des Sprungs. Bei $\Delta\varepsilon_{ij} < 0$ wird der Sprung ausgeführt, bei $\Delta\varepsilon_{ij} > 0$ wird eine reelle Zufallszahl $r \in [0,1]$ gezogen und der Sprung ausgeführt, wenn $r < [\exp(-\beta(\Delta\varepsilon_{ij}))]$ ist. Dieser Algorithmus entspricht den Metropolis-Sprungraten nach Gleichung (2.20) und heißt auch Metropolis-Algorithmus [21]. Nachdem ein Sprung ausgeführt oder abgelehnt wurde, ist der Zeitschritt beendet.

Als Energien ε_i werden anfangs nur die strukturellen Platzenergien ε_i^s verwendet. Später kommt der Coulomb-Anteil hinzu, sodass die Platzenergien durch $\varepsilon_i = \varepsilon_i^\mathrm{s} + V_i$ dargestellt werden, vergleiche Gleichung (3.25). Die Spiegelladungen müssen dabei alle mitberücksichtigt werden. Für die Berechnung des Coulombpotentials mitsamt Spiegelladungen, siehe Gleichung (3.16), ist es vorteilhaft, die Potentialbeiträge nicht durch den Abstand $|\vec{r}|$ zu charakterisieren, sondern durch die einzelnen Komponenten

Δx, Δy und Δz des Abstandes. Der Beitrag $V_{\Delta x \Delta y \Delta z} = \phi(\vec{r},L)$ gibt somit das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Teilchen an, die den Abstand Δx in x-Richtung, Δy in y-Richtung und Δz in z-Richung besitzen. Da der Abstand $|\vec{r}| = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}$ bei Vertauschung von Δx, Δy und Δz unverändert bleibt, ist das Potential inklusive Spiegelladungen unter der Vertauschung invariant. Das Potential wird vorteilhafter Weise in einem gesonderten Programm berechnet und anschließend in einer Datei gespeichert. Im Simulationsprogramm wird diese Datei eingelesen. Sie kann beliebig oft verwendet werden, ohne dass das Potential neu berechnet werden muss. Für unterschiedlich große Simulationssysteme können verschiedene Potentiale unter Variation der Länge L erzeugt werden.

In der Anwesenheit eines Bias $B_{ij} > 0$ verändern sich die Sprungraten nach Gleichung (2.22) und der Algorithmus muss entsprechend angepasst werden. Die Bedingung $r < [\exp(-\beta(\Delta\varepsilon_{ij}))]$ ändert sich zu zu $r < [\exp(-\beta(\Delta\varepsilon_{ij}) + B_{ij}/2)]$ in Richtung des Bias und zu $r < [\exp(-\beta(\Delta\varepsilon_{ij}) - B_{ij}/2)]$ in Gegenrichtung. Ein Sprung in Richtung des Bias wird direkt ausgeführt, ohne eine weitere Zufallszahl bestimmen zu müssen, wenn $[\beta(\Delta\varepsilon_{ij}) - B_{ij}/2] < 0$ ist. Ein Sprung entgegen der Richtung des Bias wird bei $[\beta(\Delta\varepsilon_{ij}) + B_{ij}/2] < 0$ ausgeführt.

Nach den $\mathcal{N}_\mathrm{t}$ Zeitschritten ist die Simulation beendet. Es ist damit zunächst nicht klar, ob diese Anzahl an Schritten eine ausreichend gute Statistik liefert, denn das System befindet sich am Anfang nicht im stationären Zustand. Bei ausreichend hohem $\mathcal{N}_\mathrm{t}$ spielen diese Effekte eine geringe Rolle. Geschickter ist allerdings, wenn in der Simulation einige Schritte vorweggenommen werden, bevor die Datenerfassung beginnt, damit sich der stationäre Zustand zuvor einstellt. Dieser Prozess wird Thermalisierung genannt und in Kapitel 5.2 genauer beschrieben.

Kapitel 5

Gleichgewichtssimulationen

In diesem Kapitel werden Monte-Carlo-Simulationen des Gleichgewichtszustandes durchgeführt. Auf den Bias wird zunächst verzichtet. Dies dient zur Überprüfung des Codes und soll Informationen zum Gleichgewichtszustand im Coulomb-Gittergas liefern.

5.1 Gleichgewichtssimulationen ohne Coulomb-Wechselwirkung –Nachweis der Fermi-Verteilung

Erstes Ziel ist der Nachweis der Fermi-Verteilung. Die Fermi-Verteilung ist die Gleichgewichtsverteilung im System ohne Coulomb-Wechselwirkung.

Die Simulationen werden nach dem Metropolis-Algorithmus, siehe Kapitel 4, durchgeführt. Die Simulationen beginnen, wie später noch genauer in Kapitel 5.2 beschrieben, mit der Thermalisierung. Bei dieser wird eine festgelegte Anzahl an Sprüngen unternommen, ohne dass eine Erhöhung der Simulationszeit erfolgt. Danach beginnt das Sampling zur Bestimmung der mittleren Besetzungszahl. Dazu wird bei jedem Versuch, ein Teilchen zu bewegen, die Simulationszeit um einen elementaren Zeitschritt $\Delta t_{\mathrm{el}} = 1/N$ erhöht. Zudem wird nach jedem Versuch für jeden Platz die Besetzungszahl bestimmt und im Falle der Besetzung die besetzte Zeit t_i^{occ} um Δt_{el} erhöht.

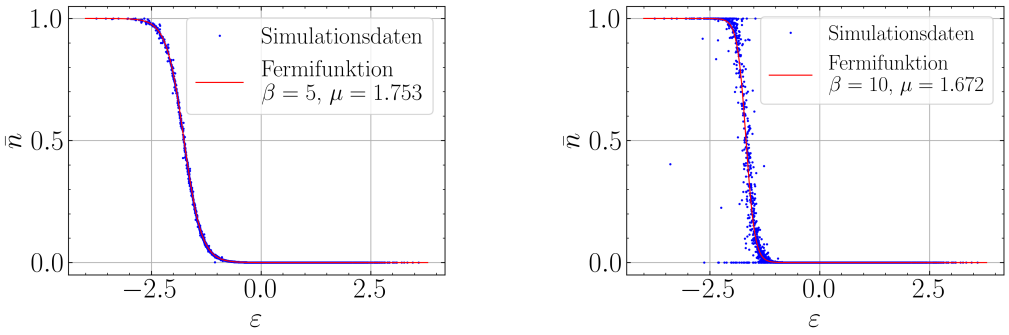
Die zeitlich gemittelte Besetzungszahl des i-ten Platzes errechnet sich aus

$$\bar{n}_i = \frac{t_i^{\mathrm{occ}}}{\Delta t_{\mathrm{sim}}}. \tag{5.1}$$

Die Platzenergien ε_i werden nach der Simulation zusammen mit der jeweils zugehörigen mittleren Besetzungszahl $\bar{n}_i$ gespeichert. Für alle i wird $\bar{n}_i$ gegen ε_i graphisch aufgetragen.

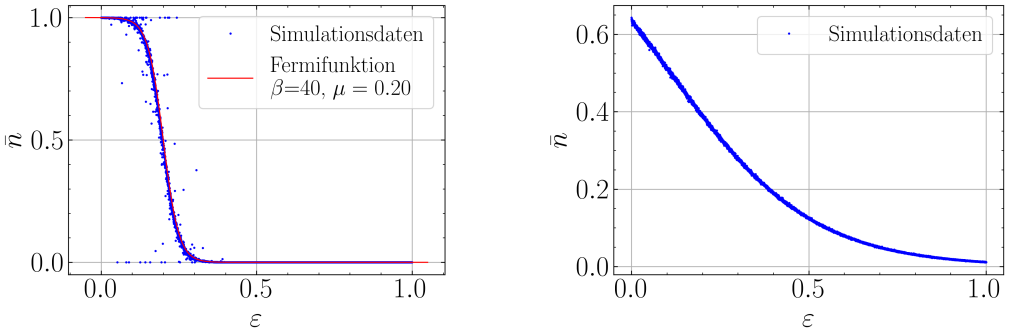
Es werden Simulationen für die Gauß-Verteilung und die Gleichverteilung durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 gegeben.

Bei der Gauß-Verteilung ist, wie erwartet, die Fermi-Verteilung zu erkennen, welche auch mit der analytischen Lösung, der Fermifunktion, übereinstimmt. Sie weist für hohe β eine steile Kante auf, die mit abnehmendem β flacher wird. Der Algorithmus arbeitet offenbar korrekt. Einzelne Datenpunkte können von der Fermi-Funktion abweichen. Die Abweichungen sind der Anfangsrealisierung geschuldet. Eine Realisierung ist eine spezifische Anordnung von Platzenergien und Teilchen. Aufgrund der endlichen Simulationszeit ist bei ausreichend hohem β möglich, dass ein Platz unerreichbar ist. Wenn z.B. ein Platz niedriger Energie ausschließlich von Plätzen hoher Energie umgeben ist, kann dieser möglicherweise praktisch nicht erreichbar sein. Umgekehrt könnte auch ein Teilchen auf einem Platz höherer Energie von weitaus



(a) $\beta = 5$ (b) $\beta = 10$

ABBILDUNG 5.1: Gleichgewichtsverteilung der mittleren Besetzungszahl $\bar{n}$ über der Platzenergie ε in einem System der Länge $L = 19$ mit Teilchenkonzentration $c = 0.05$ für $\beta = 5$ (A) und $\beta = 10$ (B). Die Verteilung der Platzenergien entspricht einer Gauß-Verteilung.



(a) $\beta = 40$ (b) $\beta = 5$

ABBILDUNG 5.2: Gleichgewichtsverteilung der mittleren Besetzungszahl $\bar{n}$ über der Platzenergie ε in einem System der Länge $L = 19$ mit Teilchenkonzentration $c = 0.2$ für $\beta = 40$ (A) und $\beta = 5$ (B). Die Verteilung der Platzenergien entspricht einer Gleichverteilung.

höheren Energien festgesetzt sein. Solche Effekte können dazu führen, dass die mittlere Besezungszahl höher oder niedriger liegt als erwartet. Bei Veränderung der Realisierung finden diese Effekte nicht oder auf anderen Plätzen statt. Bei Mittelung über mehrere Realisierungen würden die genannten Effekte in den Hintergrund treten und sich die Verteilung „glätten“.

Im Falle der Gleichverteilung sind die Systemparameter nicht mit denen der Gauß-Verteilung vergleichbar. Es muss stets das „Low-temperature regime “ vorliegen, damit die Fermi-Verteilung sichtbar ist. Liegt die Temperatur außerhalb dieses Bereiches, ist im Wesentlichen die exponentielle Abnahme der Boltzmann-Verteilung zu sehen, wie in Abbildung 5.2b zu erkennen ist. Für die Gauß- und die Gleichverteilung unterscheiden sich die Grenzen des „Low-temperature regime“ deutlich. Für die Gleichverteilung liegt das „Low-temperature regime“ vor, wenn

$$\beta\Delta_\varepsilon \gg \max\left(\frac{1}{c}, \frac{1}{1-c}\right) \tag{5.2}$$

erfüllt ist [12], während bei der Gauß-Verteilung das „Low-temperature regime“ durch

$$T < \frac{\sqrt{6}\sigma_\varepsilon}{\pi k_\mathrm{B}} \tag{5.3}$$

definiert wird [12]. Deshalb wurde zum Nachweis der Fermi-Verteilung bei der Gleichverteilung $\beta = 40$ gewählt, siehe Abbildung 5.2a. Auch die Konzentration wurde von $c = 0.05$ auf $c = 0.2$ erhöht, um ausreichend gute Sichtbarkeit der Verteilung zu erzielen.

5.2 Thermalisierung

Zur Beurteilung, wann eine ausreichende Thermalisierung erreicht ist, werden die Simulationsergebnisse zweier Thermalisierungszeiten verglichen. Diese dürfen sich nur um einen geringen, willkürlich festgelegten, Wert unterscheiden. Im Fall ohne Coulomb-Wechselwirkung ist mit der Fermi-Verteilung das analytische Ergebnis bekannt. Bei Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung ist kein analytisches Ergebnis bekannt, weshalb kein exakter Vergleich stattfinden kann.

Es müsste so lange thermalisiert werden, bis sich die mittlere Besetzungszahl mit fortschreitender Simulationszeit nicht mehr ändert. Da in Wahrheit immer eine Fluktuation der Simulationsdaten vorhanden ist, wird die mittlere Besetzungszahl an zwei unterschiedlichen Zeitpunkten betrachtet. Wenn die Differenz zwischen den mittleren Besetzungszahl an diesen Zeitpunkten eine Grenze $\epsilon > 0$ unterscheidet, wird die Thermalisierung als ausreichend erachtet.

Die Annäherung der Simulationsdaten an die tatsächlichen Werte stellt einen Relaxationsprozess dar. Es wird angenommen, dass die Differenz $|\bar{n}_i(t_\mathrm{th}) - \langle n_i\rangle_\mathrm{eq}|$ zwischen mittlerer Besetzungszahl zur Thermalisierungszeit t_th und der tatsächsichen mittleren Besetzungszahl $\langle n_i\rangle_\mathrm{eq}$ einer exponentiellen Abnahme

$$|\bar{n}_i(t_\mathrm{th}) - \langle n_i\rangle_\mathrm{eq}| = |\bar{n}_{i0} - \langle n_i\rangle_\mathrm{eq}|e^{-t_\mathrm{th}} \tag{5.4}$$

folgt. Die Schritte, in denen die Thermalisierungszeit in einer Simulation erhöht wird, sollte demnach auch als Exponentialfolge

$$t_\mathrm{th}^{(k)} = a^k \text{ mit } a > 0 \text{ und } k \in \mathbb{N} \tag{5.5}$$

gewählt werden. Da der Wert $\langle n_i\rangle_\mathrm{eq}$ im Allgemeinen nicht bekannt ist, kann zur Beurteilung der Thermalisierung lediglich die Differenz zwischen den Simulationswerten zu zwei Zeiten $t_\mathrm{th}^{(k)}$ und $t_\mathrm{th}^{(k+1)}$ herangezogen werden. Bei ausreichender Thermalisierung gilt

$$|\bar{n}_i(t_\mathrm{th}^{(k)}) - \bar{n}_i(t_\mathrm{th}^{(k+1)})| \leq \epsilon. \tag{5.6}$$

Es wäre zu aufwändig, dieses Kriterium für jedes i zu überpfüfen. Deshalb ist es sinvoller, die Summe der Abweichngen aller Plätze zu betrachten. Korrekt wäre, die Abweichungen mit dem Kehrwert der Varianz

$$\sigma_i^2 = \langle n_i^2\rangle - \langle n_i\rangle^2 = \langle n_i\rangle(1 - \langle n_i\rangle) \simeq \bar{n}_i(1 - \bar{n}_i) \tag{5.7}$$

zu wichten, sodass

$$\sqrt{\sum_{i=1}^{L^3} \frac{(\bar{n}_i(t_\mathrm{th}^{(k+1)}) - \bar{n}_i(t_\mathrm{th}^{(k)}))^2}{\frac{1}{2}(\sigma_i^2(t_\mathrm{th}^{(k+1)}) + \sigma_i^2(t_\mathrm{th}^{(k)}))}} \leq \epsilon, \tag{5.8}$$

als Kriterium zur Beurteilung der Thermalisierung dient. Allerdings könnte hierbei das Problem der Division durch Null auftreten, weshalb der Nenner um ein kleines δ verändert werden müsste. Trotzdem können extrem hohe Werte auftreten, wenn der Nenner sehr klein ist.

Es scheint daher geeigneter, die Gewichtung nicht zu berücksichtigen, sondern lediglich die Summe

$$\sum_{i=1}^{L^3} |\bar{n}_i(t_{\text{th}}^{(k)}) - \bar{n}_i(t_{\text{th}}^{(k+1)})| \leq \epsilon \tag{5.9}$$

zu betrachten. Es können jedoch auch hier Ausreißer auftreten.

Weil die aufgeführten Möglichkeiten zur Überprüfung der Thermalisierung nicht mit Sicherheit zuverlässig sind und die Implementierung und Ausführung im Computer zum Teil zeitaufwändig sind, wird die Thermalisierungszeit für die Simulationen dieser Arbeit durch Vergleich der Graphen abgeschätzt. Bei Variation der Parameter, z.B. β, ändert sich die nötige Thermalisierungszeit. Daher muss sie für jede Simulation individuell abgeschätzt werden. Die nötige Thermalisierungszeit hängt von der Wahl der Systemparameter ab, z.B. von der Systemlänge L und der inversen thermischen Energie β. Als Standard wird $L = 19$ und $\beta = 5$ gewählt. Die zu $\beta = 5$ entsprechende Temperatur kann mit der Abschätzung $\sigma_\varepsilon = 0.83\,\text{eV}$ [10] errechnet werden,

$$\beta = \frac{1}{k_\text{B} T} = \frac{5}{\sigma\varepsilon} \approx 6\,\text{eV}^{-1}. \tag{5.10}$$

Die Umstellung nach der Temperatur liefert schließlich mit $k_\text{B} = 8.617 \cdot 10^{-5}\,\text{eV/K}$

$$T = \frac{1}{6\,\text{eV}^{-1} \cdot \text{k}_\text{B}} = 8.61710^{-5}\,\text{eV/K} = 1.93 \cdot 10^3\,\text{K}. \tag{5.11}$$

5.3 Mittlere Besetzungszahlen unter Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung

In diesem Kapitel wird die Gleichgewichtsverteilung der mittleren Besetzungszahl unter Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung betrachtet. Da diese Wechselwirkung die Platzenergien ändert, kann einerseits die Abhängigkeit von den strukturellen Platzenergien ε_i^s anderseits die Abhängigkeit von den Coulomb-modifizierten Platzenergien ε_i betrachtet werden.

5.3.1 Strukturelle Platzenergien

Es wird die Verteilung der mittleren Besetzungszahl über den strukturellen Platzenergien untersucht. Die zeitlich gemittelte Besetzungszahl wird gegen die strukturellen Platzenergien aufgetragen.

Es werden zunächst unterschiedliche Potentialstärken untersucht, um den Einfluss des Potentials abschätzen zu können.

5.3.2 Aussagen über die Gleichgewichtsverteilung

Aus den Abbildungen 5.3 und 5.4 ist zu erkennen, dass die Fermifunktion in ihrer Form im Wesentlichen erhalten bleibt. Im Bereich der Fermi-Energie wird sie allerdings mit zunehmendem V_0 immer breiter. Für geringe V_0 von $V_0 = 0.1$ bis etwa $V_0 = 0.4$ liefert die Fermi-Funktion noch eine gute Beschreibung der mittleren Besetzungszahl

als Funktion des strukturellen Anteils der Platzenergien. Bei höherer Potentialstärke ist die Abweichung von der Fermi-Funktion größer.

Das Verhalten lässt sich besser erkennen, indem die Platzenergien in Intervalle, sogenannte „Bins“, fester Länge l_{bin} zusammengefasst werden. Allen Werten in einem Bin wird derselbe Wert zugeordnet. Wir wählen das arithmetische Mittel der mittleren Besetzungszahlen von den Energien im entsprechenden Bin. Dieses Verfahren wird als „Binning“bezeichnet. Einige Daten sind in den Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 gezeigt, und zwar für $V_0 = 0.1$ in Abbildung 5.5, für $V_0 = 1$ in Abbildung 5.6 und für $V_0 = 2$ in Abbildung 5.7. Die Bins wurden so gewählt, dass die Differenz zwischen maximaler- und minimaler Platzenergie in N_{bin} gleich große Intervalle der Länge

$$l_{\mathrm{bin}} = \frac{\varepsilon^{\mathrm{s}}_{\mathrm{max}} - \varepsilon^{\mathrm{s}}_{\mathrm{min}}}{N_{\mathrm{bin}}} \tag{5.12}$$

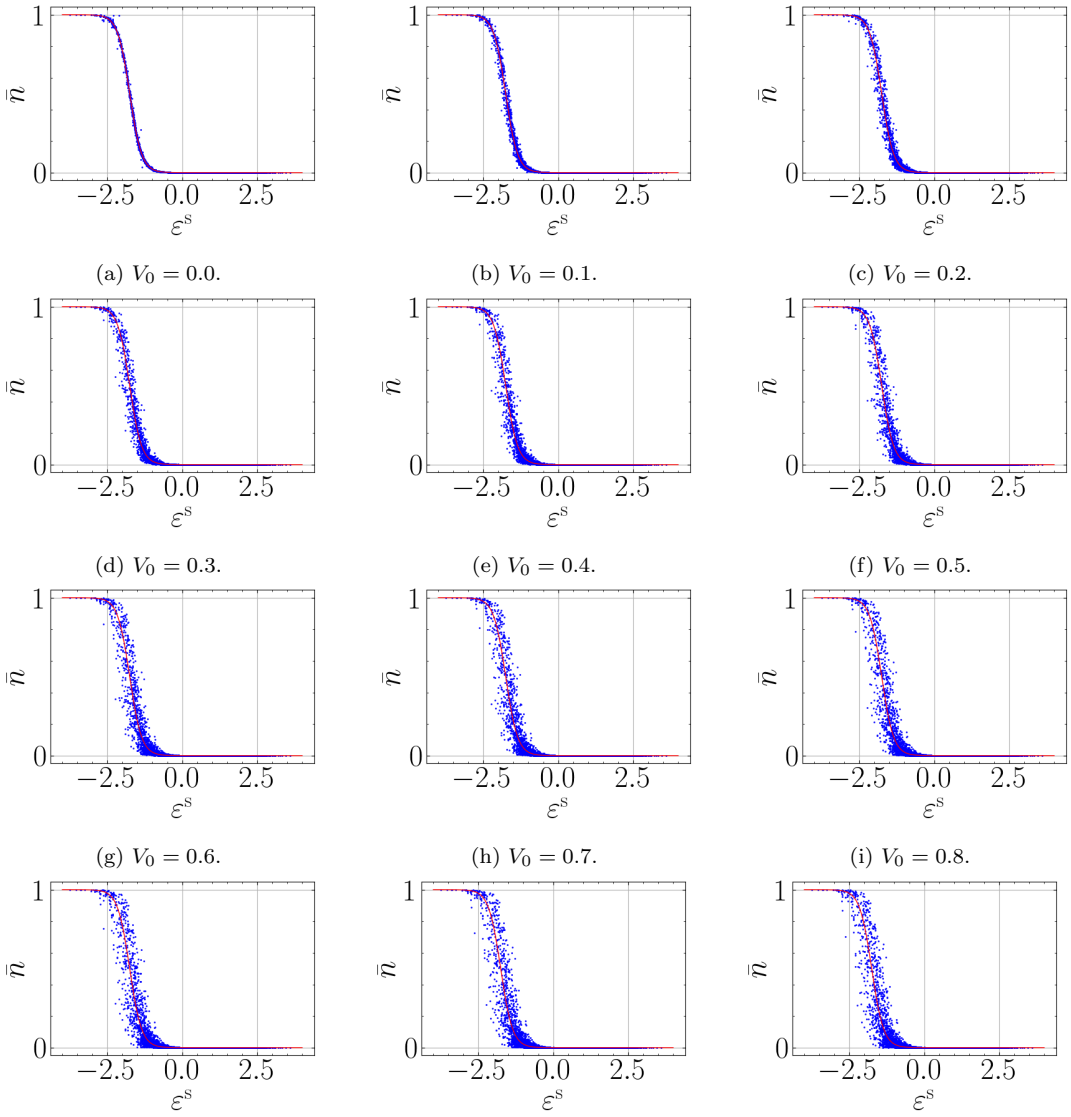
unterteilt wurde, wobei $N_{\mathrm{bin}} = 200$ gesetzt wurde. Die Intervallmitte wurde stellvertretend für die Energiewerte im Intervall gewählt.

Es ist zu sehen, dass die Daten bei $V_0 = 0.1$ die Fermifunktion ziemlich genau treffen. Es ist keine Abweichung zu erkennen, während sich bei höherem V_0 deutliche Abweichungen von der Fermifunktion zeigen. Bei $V_0 = 2$ sind diese größer als bei $V_0 = 1$. Die Abweichungen zeigen sich weniger deutlich in den Randbereichen, an denen $\bar{n} = 0$ oder $\bar{n} = 1$ gilt. Bei den Energien unterhalb der Fermi-Energie $\varepsilon_i < \varepsilon_{\mathrm{F}}$ liegen die gemittelten Daten unterhalb der Fermifunktion. Bei $\varepsilon_i > \varepsilon_{\mathrm{F}}$ weichen die Daten weniger stark ab und verfehlen die Fermifunktion eher nach oben.

Diese Erkenntnisse zeigen, dass bei großen V_0 die Fermi-Funktion keine gute Beschreibung der funktionalen Abhängigkeit der mittleren Besetzungszahl von der strukturellen Platzenergie liefert. Die Daten sind allerdings nur bedingt aussagekräftig, da bei der Mittelung der mittleren Besetzungszahl $\bar{n}$ über die Energien in einem Bin jeweils nur das arithmetische Mittel gebildet wurde. Es erfolgte keine Gewichtung mit der Varianz σ^2, die bei $n = 0.5$ mit $\sigma^2 = 0.25$ am größten ist. Wir sind davon ausgegangen, dass die Bins so schmal sind, dass sich die $\bar{n}_i$ aller ε_i in einem Bin nicht nennenswert unterscheiden.

Die Coulomb-Wechselwirkung scheint den vorausgagangenen Ergebnissen zufolge vor allem auf die Besetzung derjenigen Platzenergien einen Einfluss zu haben, die nahe der Fermi-Energie liegen. Dies sind die Plätze, deren Besetzungszahl zeitlich stark schwankt. Auf die Besetzung der Plätze, deren Besetzungszahl nahezu konstant ist, hat die Wechselwirkung weniger Auswirkungen. Die Form der Verteilung lässt sich durch zwei begrenzende Fermifunktionen mit gleichem β, aber unterschiedlichem μ beschreiben, sodass alle oder ein Großteil der Daten innerhalb der Begrenzungen liegt. Mit zunehmendem V_0 entfernen sich diese Grenzen immer weiter voneinander. Die Fermifunktion ist nicht mehr scharf, weil sich die tatsächlichen Platzenergienmbei jedem Sprung eines Teilchens ändert.

Um Aussagen treffen zu können, ob effektiv von einer Fermifunktion ausgegangen werden kann, werden die tatsächlichen Platzenergien betrachtet. Zuerst wird überlegt, wie die effektiven Platzenergien als konstante Werte betrachtet werden können.



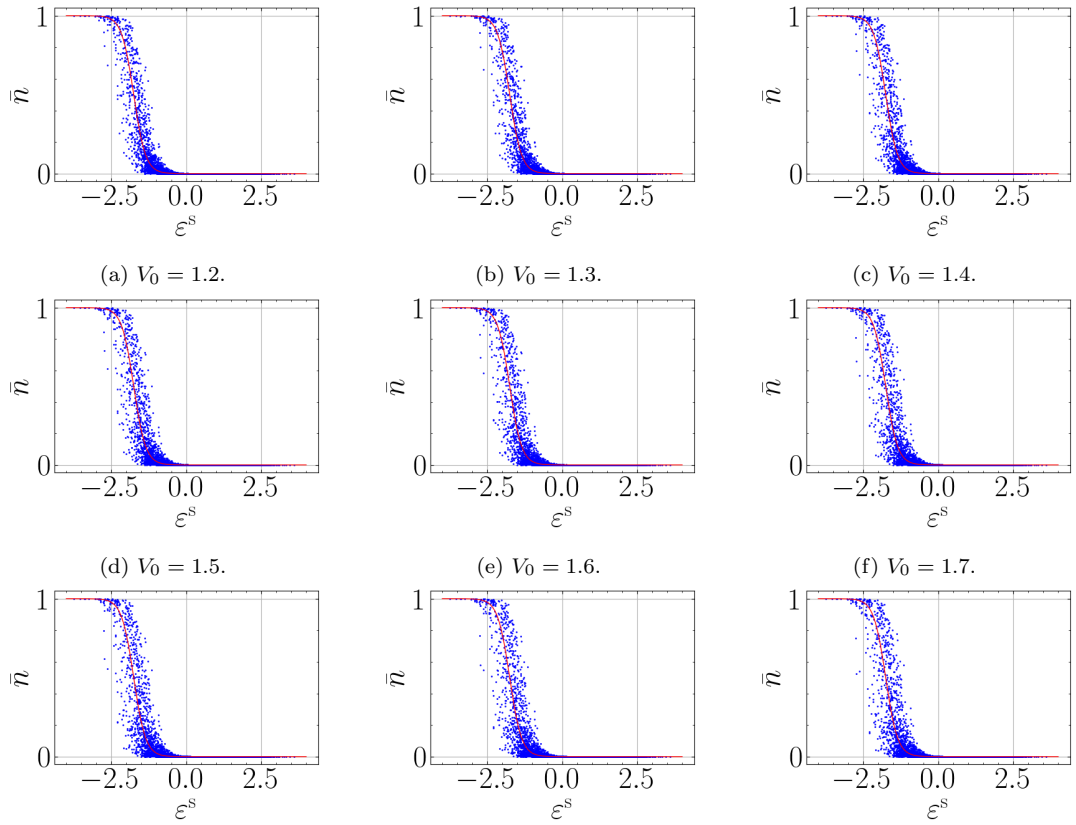
(a) $V_0 = 0.0$. (b) $V_0 = 0.1$. (c) $V_0 = 0.2$.

(d) $V_0 = 0.3$. (e) $V_0 = 0.4$. (f) $V_0 = 0.5$.

(g) $V_0 = 0.6$. (h) $V_0 = 0.7$. (i) $V_0 = 0.8$.

(j) $V_0 = 0.9$. (k) $V_0 = 1.0$. (l) $V_0 = 1.1$.

Abbildung 5.3: Gleichgewichtsverteilung der mittleren Besetzungszahl $\bar{n}$ über den strukturellen Platzenergien für Potentialstärken zwischen $V_0 = 0$ und $V_0 = 1.1$ in Schritten von 0.1, wobei durchgängig $\beta = 5$ und $\sigma_\varepsilon = 1$ gesetzt wurde. Die Systemlänge beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$.



(a) $V_0 = 1.2$. (b) $V_0 = 1.3$. (c) $V_0 = 1.4$.

(d) $V_0 = 1.5$. (e) $V_0 = 1.6$. (f) $V_0 = 1.7$.

(g) $V_0 = 1.8$. (h) $V_0 = 1.9$. (i) $V_0 = 2.0$.

Abbildung 5.4: Gleichgewichtsverteilung der mittleren Besetzungszahl $\bar{n}$ über den strukturellen Platzenergien für Potentialstärken zwischen $V_0 = 1.2$ und $V_0 = 2$ in Schritten von 0.1, wobei durchgängig $\beta = 5$ und $\sigma_\varepsilon = 1$ gesetzt wurde. Die Systemlänge beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$.

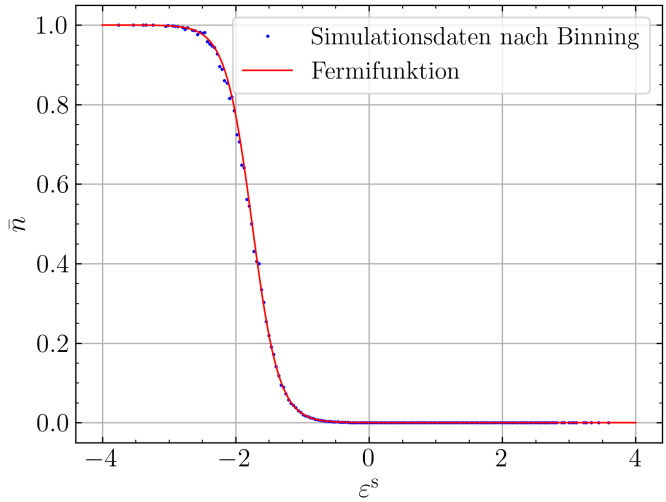


Abbildung 5.5: Binning der Gleichgewichtswichtsverteilung über den strukturellen Platzenergien für $V_0 = 0.1$ mit $N_{\text{bin}} = 200$ Bins bei $L = 19$, $\beta = 5$ und $c = 0.05$. Die strukturellen Platzenergien werden in Intervalle, sogenannte Bins, zusammengefasst und über der Binmitte der Mittelwert der mittleren Besetzungszahl aller enthaltenden Energien aufgetragen.

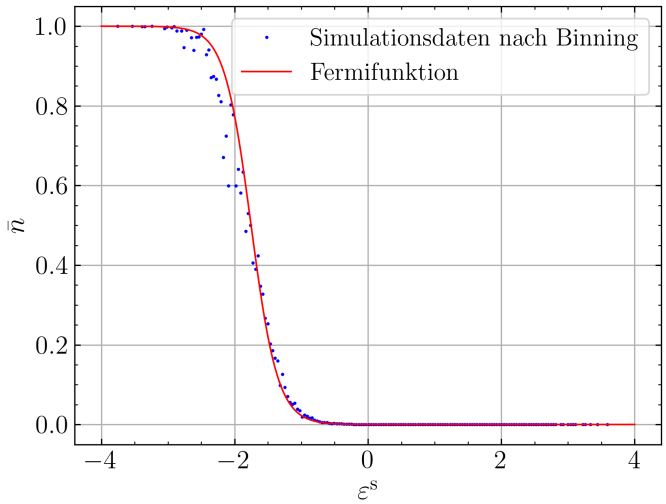


Abbildung 5.6: Binning der Gleichgewichtswichtsverteilung über den strukturellen Platzenergien für $V_0 = 1$ mit $N_{\text{bin}} = 200$ Bins bei $L = 19$, $\beta = 5$ und $c = 0.05$. Die strukturellen Platzenergien werden in Intervalle, sogenannte Bins, zusammengefasst und über der Binmitte der Mittelwert der mittleren Besetzungszahl aller enthaltenden Energien aufgetragen.

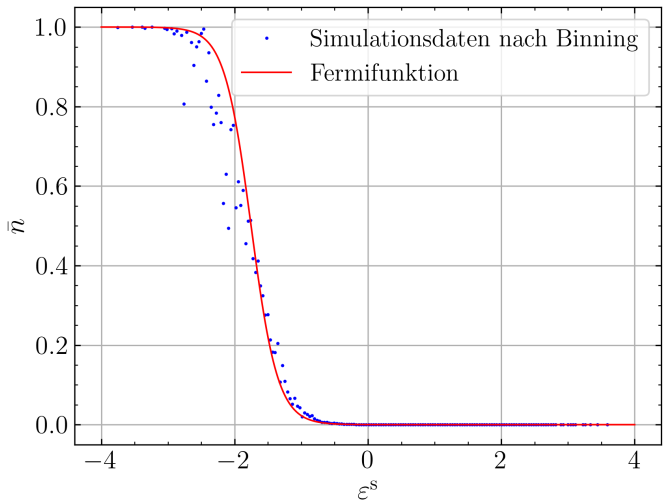


Abbildung 5.7: Binning der Gleichgewichtswichtsverteilung über den strukturellen Platzenergien für $V_0 = 2$ mit $N_{\text{bin}} = 200$ Bins bei $L = 19$, $\beta = 5$ und $c = 0.05$. Die strukturellen Platzenergien werden in Intervalle, sogenannte Bins, zusammengefasst und über der Binmitte der Mittelwert der mittleren Besetzungszahl aller enthaltenden Energien aufgetragen.

5.4 Effektive Fermi-Verteilung für mittlere Besetzungszahlen

Als Ansatz, effektive Platzenergien zu berechnen, wird in diesem Kapitel eine Art „Fermi-See“ betrachtet, d. h. es sind die N niedrigsten Energien besetzt. Die Platzenergien, die bei der benannten Konfiguration vorliegen, werden als effektive Platzenergien angenommen.

5.4.1 Zurückrechung der mittleren Besetzungszahlen auf die entsprechenden Energie anhand der Fermifunktion

Um die durch den Fermi-See-Ansatz berechneten Energien auf Eignung zu prüfen, werden sie mit den Energien verglichen, die sich durch Umkehrung der Fermi-Funktion ergeben. Die mittleren Besetzungszahlen über den strukturellen Platzenergien aus Kapitel 5.3 werden auf diejenigen Energien zurückgerechnet, die laut Fermifunktion diese Besetzungszahl zur Folge hätten. Diese Energien seien mit $\varepsilon_i^{\mathrm{sim}}$ bezeichnet. Sie ergeben sich durch Umkehrung der Fermifunktion

$$\langle n_i \rangle = f(\beta(\varepsilon_i - \mu)) := f_{\mathrm{f}}(\varepsilon_i) \tag{5.13}$$

bezüglich der Energien. Die Parameter β und μ sind konstant. Zu diesem Zweck wurde die Funktion f_{f} definiert. Die Berechnung von

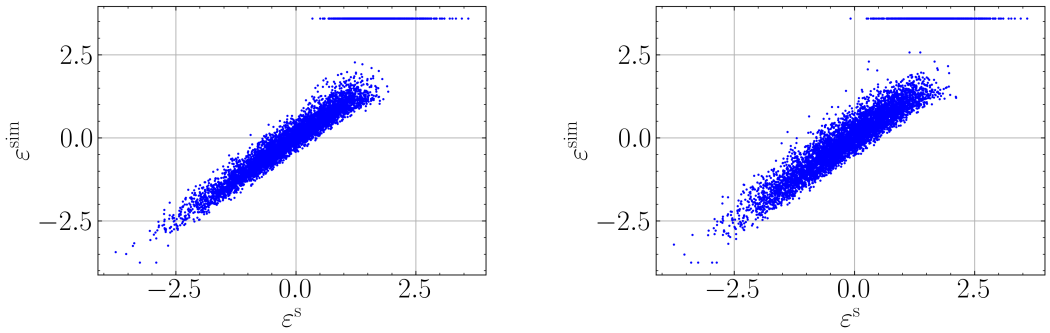
$$\varepsilon_i^{\mathrm{sim}} = f_{\mathrm{f}}^{-1}(\bar{n}_i) \tag{5.14}$$

erfolgt in einem Computerprogramm. Dazu wird das Intervallhalbierungsverfahren implementiert, um sich der Fermifunktion schrittweise anzunähern. Nach der Berechnung der $\varepsilon_i^{\mathrm{sim}}$ kann der Zusammenhang mit den gegebenen $\varepsilon_i^{\mathrm{s}}$ betrachtet werden, indem $\varepsilon^{\mathrm{sim}}$ gegen ε^{s} graphisch dargestellt wird. Dies geschieht für die Potentialstärken $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$.

Anhand der Graphen in Abbildung 5.8 lässt sich der lineare Zusammenhang zwischen $\varepsilon^{\mathrm{sim}}$ und ε^{s} erkennen, wobei eine Unsicherheit besteht, da keine schmale Linie vorliegt, sondern die Linie eine deutliche Breite aufweist, die bei $V_0 = 2$ größer ist als bei $V_0 = 1$.

Da bei hohen Besetzungszahlen $\bar{n}_i$ nicht mehr unterschieden werden kann, von welcher Energie ε_i diese stammt, liegt bei $\varepsilon^{\mathrm{sim}} = 3.5916$ eine konstante horizontale Linie vor. Bei der Umkehrung der Fermifunktion würden alle $\bar{n}_i = 0$ die Energie $\varepsilon_i = \infty$ zugeordnet bekommen. Da für das Intervallhalbierungsverfahren endliche Grenzen festgelegt werden müssen, besitzen diese $\bar{n}_i$ dann die obere Schranke als Energie. Das gleiche würde auch für $\bar{n}_i = 1$ passieren. In diesem Fall würden die Energien nach $-\infty$ verschoben und in der Praxis würde der Wert der unteren Schranke zugeordnet. Es sind allerdings nur wenige Plätze permanent besetzt, sodass die untere Grenze bei $\varepsilon^{\mathrm{sim}} = -3.75596$ in den Graphen nicht eindeutig zu erkennen ist. Als Grenzen $\varepsilon_{\mathrm{max}}^{\mathrm{sim}} = 3.5916$ und $\varepsilon_{\mathrm{min}}^{\mathrm{sim}} = -3.75596$ werden das Maximum und das Minimum der auftretenden strukturellen Platzenergien gewählt.

Weitergehend lässt sich sogar bahaupten, der Lineare Zusammenhang zwischen $\varepsilon^{\mathrm{sim}}$ und ε^{s} sei die Identitätsabbildung. Aufgrund der Breite der Linie ist dieser Zusammenhang allerdings ungenau und kann nicht auf ein einzelnen Wertepaar $(\varepsilon_i^{\mathrm{s}},\ \varepsilon_i^{\mathrm{sim}})$ angewandt werden. Dies lässt dafauf schließen, dass die strukturellen Platzenergien keine Fermi-Verteilung zur Folge haben, sofern jene überhaupt in Anwesenheit der Coulomb-Wechselwirkung existiert.



(a) $V_0 = 1$. (b) $V_0 = 2$.

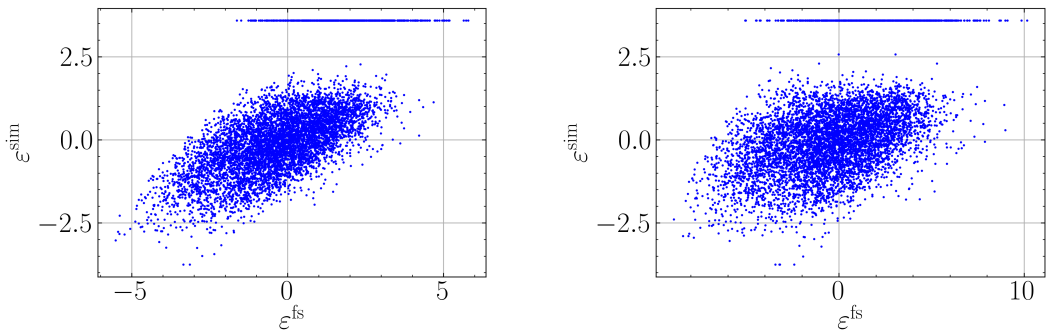
Abbildung 5.8: Die durch Umkerhung der Fermifunktion gewonnenen Platzenergien $\varepsilon^{\mathrm{sim}}$ werden gegen die strukturellen Platzenergien ε^{s} aufgetragen für ein System mit den Parametern $L = 19$, $\beta = 5$ und $c = 0.05$ für $V_0 = 1$ (A) und $V_0 = 2$ (B).

5.4.2 Platzenergien bei $T = 0$ als effektive Platzenergien

In diesem Kapitel wird die Annahme getroffen, dass die effektiven Platzenergien bei beliebiger Temperatur nährungsweise mit den Energien am absoluten Nullpunkt übereinstimmen. In diesem Fall sind alle Plätze mit Energien unterhalb der Fermi-Energie besetzt, jene darüber unbesetzt. Diese Konstellation der Teilchen wird mit dem Begriff „Fermi-See“ bezeichnet.

Zur Überprüfung, ob sich die Platzenergien $\varepsilon_i^{\mathrm{fs}}$, die sich durch den „Fermi-See“ ergeben, als effektive Platzenergien eignen, wird der Zusammenhang dieser Energien mit den berechneten theoretischen Platzenergien $\varepsilon_i^{\mathrm{sim}}$ überprüft. Wenn sie in linearem Zusammenhang stehen, kann davon ausgegangen werden, dass die Platzenergien bei $T = 0$ als effektive Platzenergien betrachtet werden können.

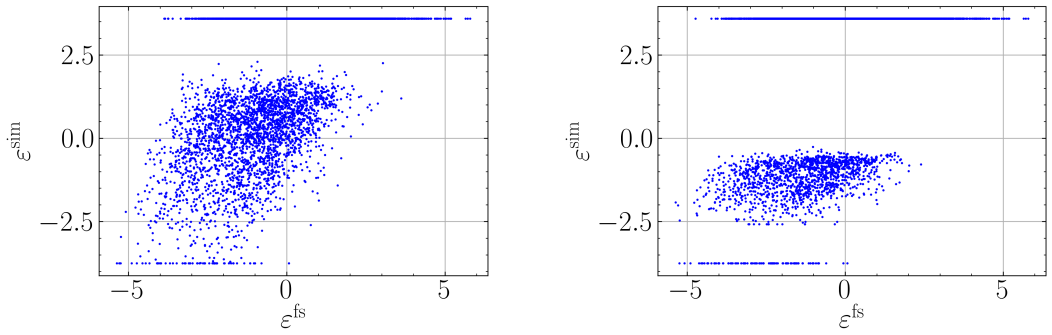
Es wird jeweils ein Diagramm mit der Auftragung $\varepsilon^{\mathrm{sim}}$ gegen $\varepsilon^{\mathrm{fs}}$ für $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$ erstellt, siehe Abbildung 5.9. Der Zusammenhang lässt sich noch weniger genau erkennen als bei der Auftragung $\varepsilon^{\mathrm{sim}}$ gegen ε^{s} in Kapitel 5.4.1. Es ist eine Linearität erkennbar. Die Unsicherheit ist aber zu groß, um die Linearität als exakt betrachten zu können.



(a) $V_0 = 1$ (b) $V_0 = 2$

Abbildung 5.9: Die aus der Fermifunktion berechneten $\varepsilon^{\mathrm{sim}}$ sind gegen die „Fermi-See-Energien“ $\varepsilon^{\mathrm{fs}}$ aufgetragen für $V_0 = 1$ (A) und $V_0 = 2$ (B). Das System besitzt die festen Systemparameter $L = 19$ und $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ gewählt.

Es liegt nahe, dass das Modell des „Fermi-Sees“ bei geringeren Temperaturen, also höherem β, bessere Ergebnisse liefert. Es werden daher neben der bekannten Simulation mit $\beta = 5$ weitere Simulationen für $\beta = 10$ und $\beta = 15$, durchgeführt und die Berechnung mit entsprechendem β für $V_0 = 1$ wiederholt. Dieselbe Auftragung von ε^{sim} gegen ε^{fs} wird vorgenommen, siehe Abbildung 5.10.



(a) $\beta = 10$ (b) $\beta = 15$

Abbildung 5.10: Die aus der Fermifunktion berechneten ε^{sim} sind gegen die „Fermi-See-Energien“ ε^{fs} aufgetragen für $\beta = 10$ (A) und $\beta = 15$ (B). Das System besitzt die Länge $L = 19$ und es wurde $\beta = 5$ und $V_0 = 1$ gewählt.

Es lässt sich erkennen, dass sich die Vermutung, die Ergebnisse würden mit steigendem β genauer, nicht bewahrheitet. Die Wertepaare liegen nicht enger zusammen, sondern es treten vermehrt die in Kapitel 5.4.1 spezifizierten Randeffekte für große und kleine Besetzungszahlen auf.

Somit lässt sich folgern, dass der Ansatz des „Fermi-Sees“ keine geeigneten effektiven Platzenergien liefert.

5.5 Mittlere Platzenergien als effektive Platzenergien

Die Platzenergien am absoluten Temperaturnullpunkt erwiesen sich als ungeeignet für die Betrachtung als effektive Platzenergien. In diesem Kapitel wird ein anderer Ansatz vorgenommen, indem die zeitlich gemittelten Platzenergien als effektive Platzenergien betrachtet werden. Diese als $\bar{\varepsilon}_i$ bezeichneten Energien werden erhalten, indem für jeden Platz i die Energien aller Zeitschritte aufsummiert und druch die Anzahl aller Zeitschritte dividiert werden. Sei ε_i^n die Platzenergie des i-ten Platzes nach n Zeitschritten und $\mathcal{N}_\mathrm{t}$ die Gesamtzahl an Zeitschritten. Die mittleren Platzenergien

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{\mathcal{N}_\mathrm{t}} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}_\mathrm{t}} \varepsilon_i^n \tag{5.15}$$

entsprechen dem arithmetischen Mittel der Platzenergien über der Anzahl der Zeitschritte.

Um die Gleichgewichtsverteilung bestimmen zu können, werden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, in denen die Platzenergien gemäß Gleichung (5.15) gemittelt wird. In Abbildung 5.11 ist die zeitlich gemittelte Besetzungszahl $\bar{n}$ gegen die mittlere Platzenergie $\bar{\varepsilon}$ für $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$ aufgetragen. Es ist eine eindeutige Form der Verteilung zu erkennen, die einer Fermi-Verteilung mit verändertem β und μ ähnelt.

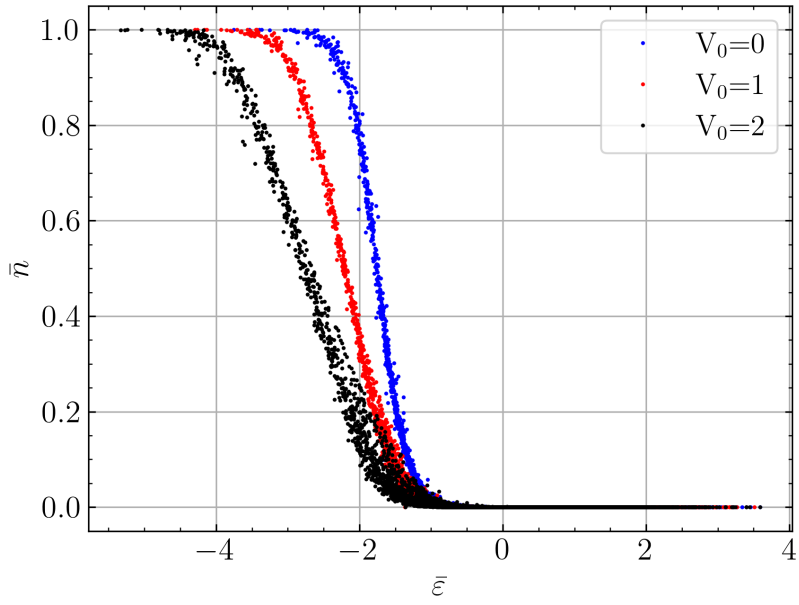


Abbildung 5.11: Auftragung der zeitlich gemittelten Besetzungszahl $\bar{n}$ gegen die mittlere Platzenergie $\bar{\varepsilon}$ in einem System mit $L = 19$, $c = 0.05$ bei $\beta = 5$. Dargestellt sind die Daten für $V_0 = 0$ (blau), die der Fermi-Funktion folgen, $V_0 = 1$ (rot) und $V_0 = 2$ (schwarz).

Der funtktionale Zusammenhang ist jedoch nicht durch die Fermi-Funktion gegeben, da β nicht unverändert bleibt. Wenn die Fermi-Funktion eine korrekte Beschreibung lieferte, dürfte sich β nicht verändern, da die Temperatur des Systems nicht verändert wird und die Verteilung der Platzenergien im Wesentlichen weiterhin gaußförmig ist, siehe Abbildung 5.12. Die Form des Graphen lässt jedoch darauf schließen, dass von einer effektiven Fermi-Verteilung mit veränderten Parametern β_eff und μ_eff ausgegangen

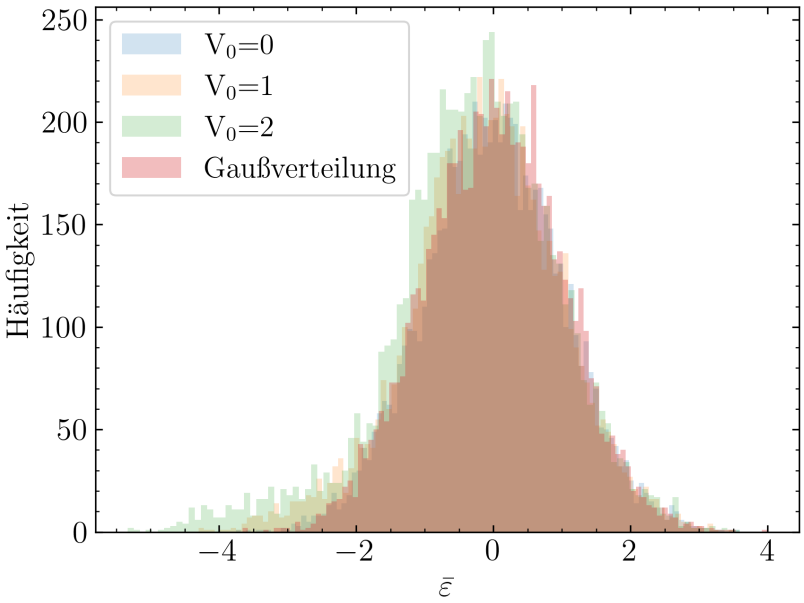


Abbildung 5.12: Absolute Häufigkeit der mittleren Platzenergien bei $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$. Die Energien wurden in 100 Intervalle („Bins“) sortiert. Zum Vergleich ist eine Gauß-Verteilung dargestellt.

werden kann. Dazu wird in einem Computerprogramm der Programmiersprache „Python“ eine Kurvenanpassung („Curve-Fit“) der Fermi-Funktion mit den Parametern β_{eff} und μ_{eff} vorgenommen.

An den angepassten Graphen ist zu erkennen, dass mit steigender Stärke des Coulombotential von $V_0 = 0$ über $V_0 = 1$ zu $V_0 = 2$ β_{eff} von 5.012 über 3.262 bis hin zu 2.308 abnimmt, während μ_{eff} von -1.760 über -2.213 auf -2.753 sinkt, siehe Abbildung 5.13.

Es ist allerdings deutlich zu erkennen, dass die Anpassung keine zuverlässigen Ergebnisse liefert. Dies bedeutet, dass keine Fermi-Verteilung vorliegt, sondern ein anderer Funktionaler Zusammenhang zwischen $\bar{n}$ und $\bar{\varepsilon}$ besteht. Dieser Zusammenhang wird im Rahmen dieser Bachelorarbeit nicht weiter untersucht, da die Untersuchung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

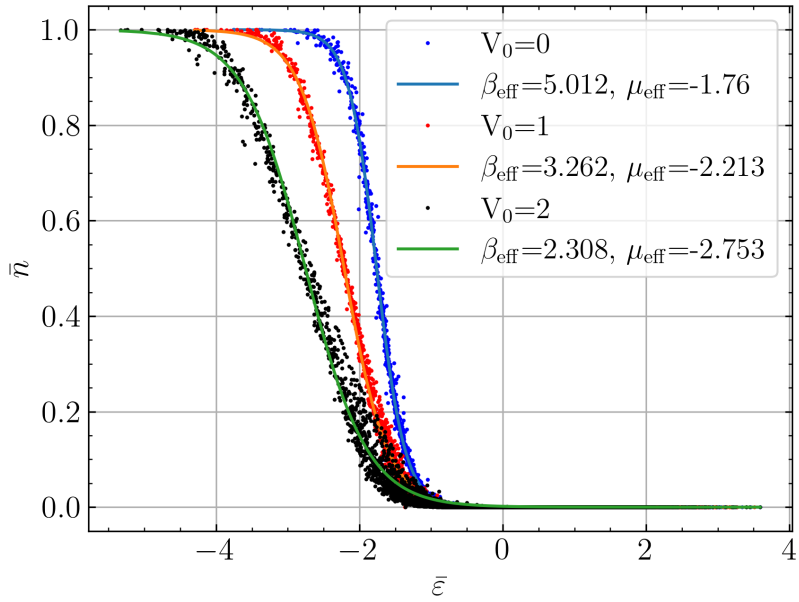


Abbildung 5.13: Kurvenanpassung einer Fermifunktion an die Gleichgewichtsverteilung für ein System mit den Parametern $L = 19$, $c = 0.05$ und $\beta = 5$. Für die Gleichgeweichtsverteilungen bei $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$ wird eine Kurvenanpassung der Fermifunktion mit den Anpassungsparametern β_{eff} und μ_{eff} vorgenommen. Für $V_0 = 0$ liefert die Anpassung $\beta_{\text{eff}} = 5.012$ und $\mu_{\text{eff}} = -1.760$. Für $V_0 = 1$ liefert die Anpassung $\beta_{\text{eff}} = 3.262$ und $\mu_{\text{eff}} = -2.213$. Bei $V_0 = 2$ liefert die Kurvenanpassung $\beta_{\text{eff}} = 2.308$ und $\mu_{\text{eff}} = -2.753$.

Kapitel 6

Transport im stationären Nicht-Gleichgewichtszustand

In diesem Kapitel werden Transportprozesse in klassischen Fermi-Gittergasen untersucht. Transportprozesse können nur in Nicht-Gleichgewichtszuständen stattfinden, in denen durch Sprünge der Teilchen in eine bevorzugte Richtung ein Strom fließt. Deshalb wird für die Simulationen des Transportes ein Bias B hinzugefügt, der eine bevorzugte Sprungrichtung auszeichnet, vergleiche Kapitel 2.3 und 4. Die Sprungraten ω_{ij} ändern sich zu $\omega_{ij} = \omega_{ij}^0 \exp(B_{ij}/2)$. Diese Änderung sorgt dafür, dass sich der stationäre Nicht-Gleichgewichtszustand (NESS) einstellt. Zunächst wird bestimmt, welche Werte für den Bias vertretbar sind, damit das Regime linearen Transportverhaltens vorliegt. Des Weiteren wird die Methode des Arrheniusdiagrammes vorgestellt. Das Arrheniusdiagramm wird verwendet, um Aktivierungsenergien zu bestimmen. Es wird untersucht, ob und inwiefern die Coulomb-Wechselwirkung Einfluss auf die Aktivierungsenergie besitzt. Anschließend wird noch eine andere Methode, die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Perkolationstheorie, vorgestellt und die Ergebnisse, die die unterschiedlichen Methoden liefern, werden verglichen. Die erstgenannte Methode wird noch einmal mit einem erweitereten System getestet und es wird überprüft, ob die vorhergesagte Teilchen-Loch-Symmetrie im Coulomb-System (vergleiche Kapitel 3.4) tatsächlich vorliegt. In einem weiteren Teil dieses Kapitels wird der Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf die Platzenergien genauer untersucht, indem die Verteilung der beim Sprung zu überwindenden Energiedifferenzen bestimmt wird.

6.1 Bestimmung des Regimes linearen Transportverhaltens

Als erstes wird überprüft, bis zu welchem Wert der Bias im Regime linearen Transportverhaltens liegt. Gleichung (2.24) muss erfüllt sein, damit der Strom gemäß Gleichung (2.26) linear vom Bias abhängt.

Die vertretbaren Werte des Bias lassen sich durch die Gleichung

$$\exp\left(\frac{B}{2}\right) \stackrel{\mathcal{O}}{=} 1 + \frac{B}{2} \tag{6.1}$$

überprüfen. Um zu testen, bis zu welchem Wert der Bias Gleichung (6.1) gehorcht, werden Sprung-Simulationen mit Werten von $B = 0$ bis $B = 1$ in Schritten von 0.1 durchgeführt. Dabei sollte $B = 1$ als obere Grenze genügen, da diese mit $\exp(0.5) = 1.649$ und $1 + 0.5 = 1.5$ bereits außerhalb des Regimes linearen Transportverhaltens liegt. Mit einigen Werten innerhalb des Regimes linearen Transportverhaltens wird eine lineare Regression vorgenommen. Es sollten dafür genügend Werte genutzt werden. Wir benutzen die Werte von $B = 0$ bis $B = 0.4$. Diese liegen alle innerhalb

des Regimes linearen Transportverhaltens, da der maximale Wert $B = 0.4$ mit $\exp(0.2) = 1.221$ und $1 + 0.2 = 1.2$ hinreichend innerhalb des Regimes linearen Transportverhaltens liegt. Abbildung 6.1 wird entnommen, dass ein Wert von $B = 0.5$ für die anstehenden Simulationen geeignet ist. Dieser Wert liegt innerhalb des Regimes linearen Transportverhaltens und scheint hoch genug zu sein, um ausreichend gute Statistik zu liefern.

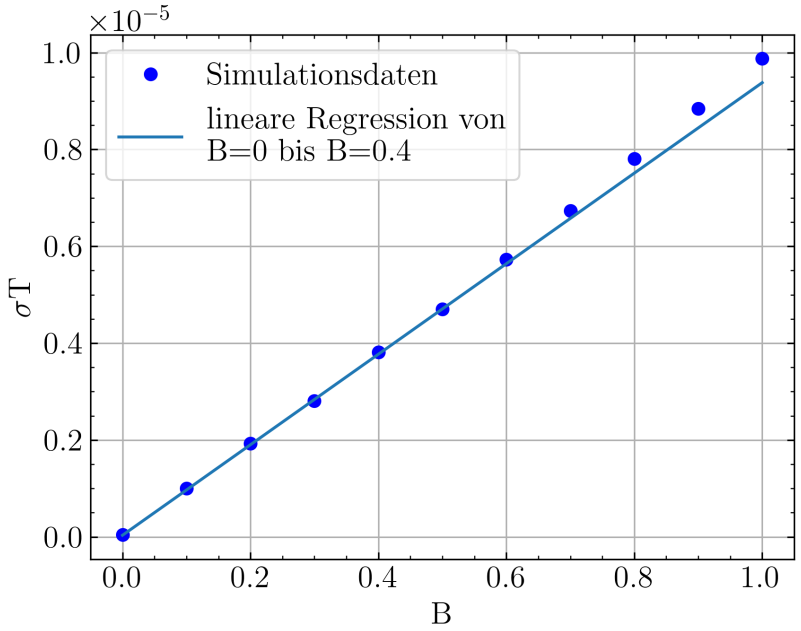


Abbildung 6.1: Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Bias in einem System mit Parametern $L = 19$, $c = 0.05$ und $\beta = 5$. Die Leitfähigkeit σT wird über dem Bias B in einem Diagramm aufgetragen. Mit den Datenpunkten von $B = 0$ bis $B = 0.4$ wird eine lineare Regression durchgeführt, welche die Regressionsgleichung $\sigma T = 9.335 \cdot 10^{-6} B + 3.396 \cdot 10^{-8}$ liefert. Bis $B = 0.6$ liegen die Punkte auf der Regressionsgeraden, bei größeren B weichen die Datenpunkte zunehmend von der Regression ab.

6.2 Arrheniusdiagramm

Aus den Simulationen, in denen für unterschiedliche Werte von β der Strom I_{sim} ermittelt wurde, kann die Aktivierungsenergie mithilfe eines Arrheniusdiagrammes bestimmt werden. Dazu wird in einem Diagramm mit logarithmisch skalierter y-Achse $\sigma T \propto I_{\text{sim}}$ gegen β aufgetragen. Alternativ wird $\ln(\sigma T)$ gegen β aufgetragen. Aus diesem Arrheniusdiagramm ergibt sich die Aktivierungsenergie E_{a} gemäß Gleichung (2.31) aus der negativen Steigung. Die Steigung wird aus den Simulationsdaten mittels linearer Regression gewonnen, wobei die Daten aus den Randbereichen von β ausgeschlossen werden müssen, wenn an den Randbereichen kein lineares Verhalten vorliegt.

Ein Arrheniusdiagramm für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$ ist in Abbildung 6.2 gegeben. Es zeigt sich sowohl für den Fall ohne als auch für den Fall mit Coulomb-Wechselwirkung ein linearer Zusammenhang zwischen β und σT. Es liegt somit auch in Anwesenheit der Coulomb-Wechselwirkung Arrheniusverhalten vor. Für alle V_0 wird mit den jeweiligen Datenpunkten eine lineare Regression durchgeführt, wobei alle Punkte berücksichtigt werden. Die Regression liefert für das System ohne

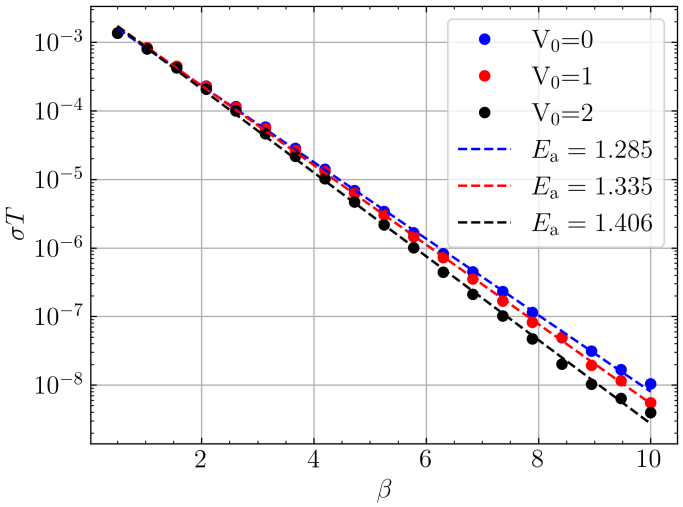


ABBILDUNG 6.2: Arrheniusdiagramm des Stroms σT für Werte von $\beta = 0.5$ bis $\beta = 10$ in Schritten von 0.5278 jeweils für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$. Die Systemlänge beträgt $L = 25$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Für den Bias wurde $B = 0.5$ gewählt. Sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit der Coulomb-Wechselwirkung zeigt sich ein lineares Verhalten. Für alle V_0 wird eine lineare Regression der Daten vorgenommen. Die Aktivierungsenergie entspricht der negativen Steigung der Geraden. Bei $V_0 = 0$ beträgt sie $E_a = 1.285$, bei $V_0 = 1$ ist $E_a = 1.335$ und bei $V_0 = 2$ beträgt $E_a = 1.406$.

Coulomb-Wechselwirkung $E_a = 1.285$ als Aktivierungsenergie. Beträgt die Stärke der Wechselwirkung $V_0 = 1$, ist $E_a = 1.335$. Bei $V_0 = 2$ beträgt $E_a = 1.406$. Die Abweichungen zur Aktivierungsenergie im wechselwirkungsfreien Fall betragen etwa 10% bei $V_0 = 2$ und ca. 4% bei $V_0 = 1$.

Daraus lässt sich ableiten, dass die Coulomb-Wechselwirkung einen, wenn auch geringen, Einfluss auf die Aktivierungsenergie des Systems hat. Die Arrheniusgleichung bleibt allerdings korrekt. Es liegt über der Temperatur eine konstante Aktivierungsenergie vor.

6.3 Aktivierungsenergie aus der Perkolationstheorie

Die Aktivierungsenergie kann auch nach der sogenannten Prekolationstheorie aus der Fermi-Energie ε_F und der kritischen Energie ε_c berechnet werden [16, 24, 25]. In dieser Theorie ist die Aktivierungsenergie E_a aus der Differenz zwischen der sogenannten kritischen- und der Fermi-Energie gegeben. Es gilt

$$E_a = \varepsilon_c - \varepsilon_F. \tag{6.2}$$

Die Fermi-Energie ist bekanntlich nach Gleichung (2.11) konzentrationsabhängig. Die kritische Energie ist dagegen fix. Sie wird nach der Definition

$$p_c = \int_{-\infty}^{\varepsilon_c} g(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{6.3}$$

aus der sogenannten Perkolationsschwelle berechnet, die für ein einfach kubische Gitter $p_c = 0.3317$ beträgt [24]. Bei einer Gauß'schen Verteilung der Platzenergien ist analog

zur Fermi-Energie nach Gleichung (6.3) und (2.11) die kritische Energie durch

$$\varepsilon_c = \sqrt{2}\sigma_\varepsilon \operatorname{erf}^{-1}(2p_c - 1) \tag{6.4}$$

gegeben. Bei $\sigma_\varepsilon = 1$ ist $\varepsilon_c = -0.491$ und $\varepsilon_F = 1.645$. Dies ergibt für die Aktivierungsenergie $E_a = 1.154$. Die Abweichung von der aus dem Arrheniusdiagramm bestimmten Aktivierungsenergie beträgt 10%.

Die Idee ist nun, die Aktivierungsenergie aus der Energielandschaft bestimmen zu können, sowohl ohne als auch mit Coulomb-Wechselwirkung. Dazu werden alle Plätze unterhalb der Fermi-Energie besetzt, d.h. für ein System der Länge $L = 19$ und der Teilchenkonzentration $c = 0.05$ werden die untersten 342 Plätze besetzt. Wenn die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt wird, werden die mittleren Platzenergien verwendet. Zur Bestimmung der kritischen Energie wird dasselbe für eine theoretische Konzentration $c = p_c$ wiederholt. Dies bedeutet für die oben erwähnte Systemgröße, dass die untersten 2137 Plätze zu besetzen sind. Ob dieses Modell für die Coulomb-Wechselwirkung eine korrekte Beschreibung liefert, ist unklar und soll an dieser Stelle untersucht werden.

Die Berechnung wird in einem Computerprogramm vorgenommen und liefert für das System ohne Coulomb-Wechselwirkung $E_a = 1.155$. Dieser Wert liegt nahe der analytischen Lösung und zeigt weniger als 0.1% Abweichung. Beim wechselwirkenden System liefert die Berechnung $E_a = 1.403$ für $V_0 = 1$ und $E_a = 1.775$ für $V_0 = 2$. Die Abweichungen betragen in diesem Fall 5% und 26%, d.h. die Abweichung ist nur im ersten Fall klein. Da im zweiten Fall die Abweichung doch beachtlich ist, ist zu bezweifeln, dass die hier aufgeführte Art zur Berechnung der Aktivierungsenergie auch bei Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung gültig ist. Aufgrund des geringen Unterschiedes der Aktivierungsenergie je nach Art der Bestimmung wird noch einmal eine zweite Simualtion für eine Systemgröße von $L = 25$ durchgeführt, aber lediglich für $V_0 = 0$ und $V_0 = 1$. Das Arrheniusdiagramm ist in Abbildung 6.3 gegeben. Die

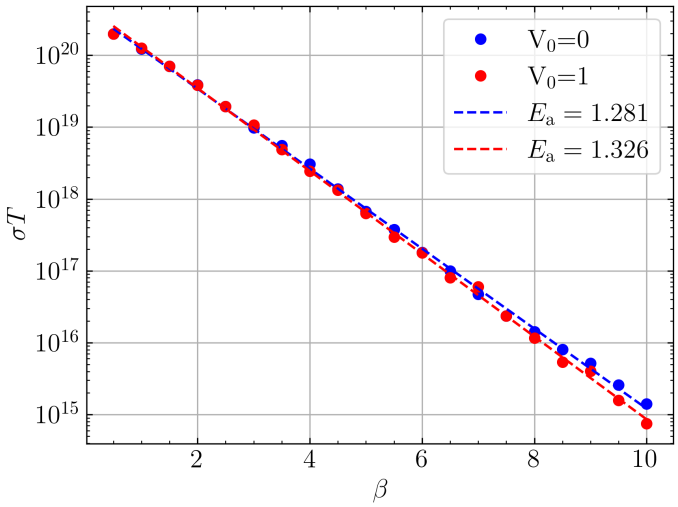


Abbildung 6.3: Arrheniusdiagramm eines Systems der Länge $L = 25$ mit Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Der Bias beträgt $B = 0.5$. Es wurde β von $\beta = 0.5$ bis $\beta = 10$ in Schritten von 0.5 erhöht. Es zeigt sich nach wie vor ein linearer Zusammenhang. Durch lineare Regression ergeben sich die Werte $E_a = 1.281$ bei $V_0 = 0$ und $E_a = 1.326$ bei $V_0 = 1$.

Aktivierungsenergie bei $V_0 = 0$ beträgt $E_a = 1.281$ und ist daher nah dem Wert bei

Systemgröße $L = 19$ und etwas näher am analytischen Wert als dieser. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung vom analytischen Wert ist die endliche Systemgröße. Die Perkolationsschwelle p_c ist nur bei unendlicher Systemgröße scharf definiert [24]. Je geringer die Systemgröße, desto größer kann die Abweichung der Perkolationsschwelle vom angegebenen Wert sein.

6.4 Teilchen-Loch-Symmetrie

Auch in einem Fermi-Gittergas mit Coulomb-Wechselwirkung herrscht nach Gleichung (3.33) Teilchen-Loch-Symmetrie. Zur Überprüfung werden Simulationen die Teilchenkonzentrationen $c = 0.95$ und $c = 0.05$ durchgeführt. Als Wechselwirkungsstärke wird exemplarisch $V_0 = 1$ gewählt. Es werden bei $c = 0.95$ nur sechs Werte für β gewählt, da die Simulationen für hohe Teilchenkonzentrationen sehr zeitaufwändig sind. Außerdem werden für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$ Simulationen mit Teilchenkonzentration $c = 0.5$ durchgeführt, um zu sehen, wie sich das System bei halber Besetzung verhält.

Die Daten für das System mit $c = 0.95$ sind in Abbildung 6.4 neben den entsprechenden Daten für $c = 0.05$ in einem Arrheniusdiagramm aufgetragen. Die Ak-

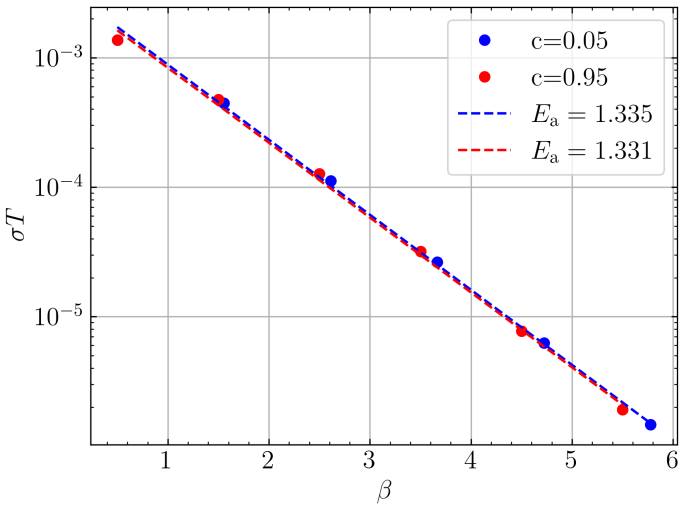


Abbildung 6.4: Arrheniusdiagramm für $V_0 = 1$ eines Systems der Länge $L = 19$ mit $B = 0.5$ bei einer Teilchenkonzentration von $c = 0.05$ und $c = 0.95$. Es wird für beide Konzentrationen eine lineare Regression durchgeführt. Die Aktivierungsenergien entsprechen den negativen Steigungen der Geraden. Bei $c = 0.05$ ergibt die Regression $E_a = 1.335$. Bei $c = 0.95$ ergibt sie $E_a = 1.331$.

tivierungsenergien für $c = 0.05$ und $c = 0.95$ sind mit 1.335 und 1.331 annähernd identisch (Unterschied 0.3%). Die Teilchen-Loch-Symmetrie für das Coulomb-System kann damit bestätigt werden.

In Abbildung 6.5 finden sich die Simulationsdaten für $c = 0.5$. In diesem Fall sind die Teilchen- und die Lochkonzentration gleich hoch. Die Aktivierungsenergie von $V_0 = 0$ liegt mit $E_a = 0.660$ in diesem Fall zwischen den anderen beiden. Die höchste Aktivierungsenergie ist diejeinige bei $V_0 = 2$ mit $E_a = 0.704$. Die niedrigste liegt bei $V_0 = 1$ mit $E_a = 0.595$ vor. Diese Beobachtung ist unerwartet und kann nicht ohne Weiteres erklärt werden. Sie passt jedoch zu dem Befund, dass bei $c = 0.5$ ungewöhnliche Effekte zu beobachten sind.

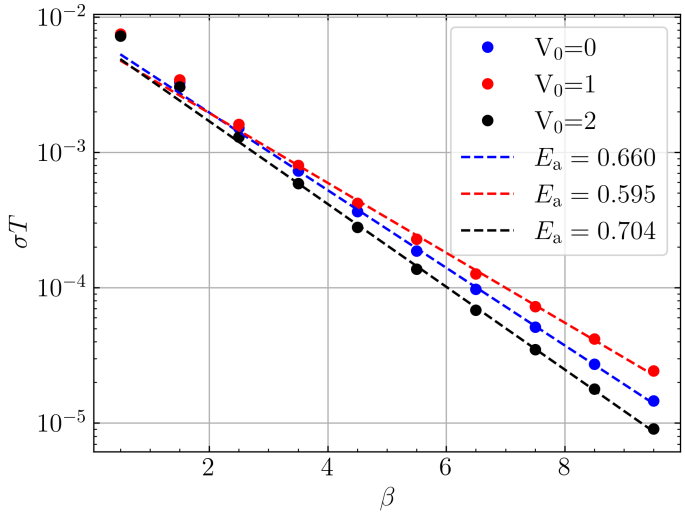


ABBILDUNG 6.5: Arrheniusdiagramm für $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$ bei einer Teilchenkonzentration von $c = 0.5$, einer Sytemlänge $L = 19$ und konstantem Bias $B = 0.5$. Für alle V_0 wird jeweils eine lineare Regression unter Ausschluss des jeweiligen Wertes bei $\beta = 0.5$ durchgeführt. Aus der negativen Steigung ergibt sich die Aktivierungsenergie E_a. Die Regression liefert die Aktivierungsenergien $E_a = 0.660$ bei $V_0 = 0$, $E_a = 0.595$ bei $V_0 = 1$ und $E_a = 0.704$ bei $V_0 = 2$.

6.5 Verteilung der Übergangsenergien bei Coulomb-Wechselwirkung

Um den Mechanismus des Transportverhaltens im Fermi-Gittergas besser verstehen zu können, werden die Übergangsenergien $\Delta\varepsilon_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ näher untersucht. Die $\Delta\varepsilon_{ij}$ bestimmen, ob ein Sprung stattfindet. Somit bestimmen sie den Transport. Zu diesem Zweck werden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, in denen die Übergangsenergien bestimmt werden. Die Häufigkeitsverteilung der Übergansenergien wird ermittelt.

Im Folgenden wird zunächst die Methode beschrieben, mit der die Häufigkeitsverteilungen bestimmt werden. Es folgt die Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Übergangsenergien für alle ausgeführten Sprünge. Um ein klareres Bild der Sprungdynamik zu erhalten, wird auch die Häufigkeitsverteilung der Energiedifferenzen aller Sprungversuche betrachtet, wobei die Einschränkung vorgenommen wird, dass der Zielplatz unbesetzt ist. Es wird jedoch auch der Fall ohne diese Einschränkung untersucht.

Für jeden der oben erwähnten Fälle werden sowohl die Differenz der strukturellen Platzenergien $\Delta\varepsilon^{\mathrm{s}}$ als auch die Differenz der Coulomb-modifizierten Platzenergien $\Delta\varepsilon$ betrachtet. Außerdem wird die Häufigkeitsverteilung der Differenz $\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon^{\mathrm{s}}$ untersucht. Die Häufigkeitsverteilung wird mit Ψ_{s} für die Verteilung der strukturellen Platzenergien bezeichnet. Die Verteilung der modifizierten Platzenergien wird mit Ψ bezeichnet und die Verteilung der Differenzen zwischen strukturellen und modifizierten Platzenergien mit Ψ_Δ.

Im letzten Kapitel wird die Bedeutung endlicher Simulationszeit und endlicher Systemgröße für die Ergebnisse thematisiert.

6.5.1 Verfahren zur Bestimmung der Energieverteilungen

Zur Bestimmung einer Verteilung der Übergangsenergien werden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, in denen die Energiedifferenzen zwischen Ziel- und Startplatz gemessen werden. Dabei sollte eine ausreichende Thermalisierungszeit eingehalten werden.

Zur Auswertung der Häufigkeitsverteilung wird das Verfahren des „Binnings“ angewandt. Dabei werden die $\Delta\varepsilon_{ij}$ für einen Sprung bzw. Sprungversuch in Energie-Intervalle („Bins“) der Länge l_ε zusammengefasst. Für jeden erfassten Sprung wird die Energiedifferenz in den entsprechenden Bin eingeordnet. Am Ende wird für jeden Bin die Anzahl der Elemente im jeweiligen Bin bestimmt. Durch Auftragung der Anzahl der Elemente im jeweiligen Bin über der Binmitte kann ein Histogramm der absoluten Häufigkeit erstellt werden. Damit alle Häufigkeiten die gleiche Normierung aufweisen, werden die absoluten Häufigkeiten durch die Gesamtzahl aller Werte dividiert. Dies liefert die relative Häufigkeit der Energien in einem Bin. Die Auftragung der relativen Häufigkeit über der jeweiligen Binmitte lierfert die Häufigkeitsverteilung bzw. Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Energiedifferenzen.

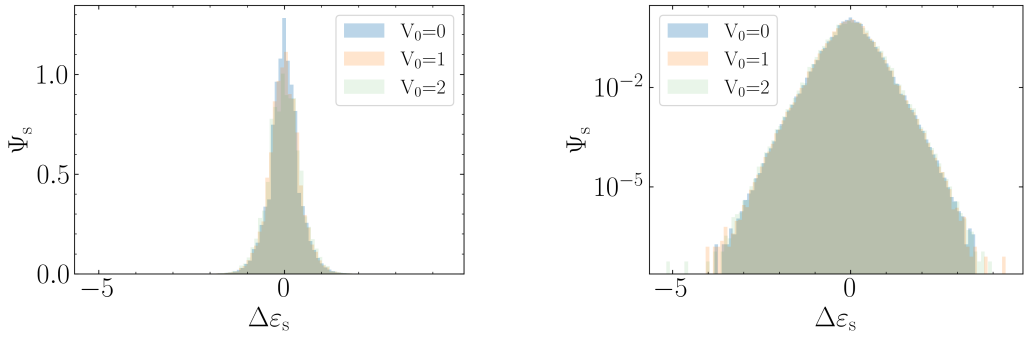
Im Folgenden wird dieses Verfahren für die strukturellen Platzenergien $\varepsilon_i^{\mathrm{s}}$, für die effektiven Platzenergien ε_i und für die Differenz zwischen effektiver und Struktureller Platzenergie angewandt.

6.5.2 Verteilung der Übergangsenergien der Sprünge

In diesem Kapitel werden die Energiedifferenzen bei allen erfolgreichen Sprüngen betrachtet.

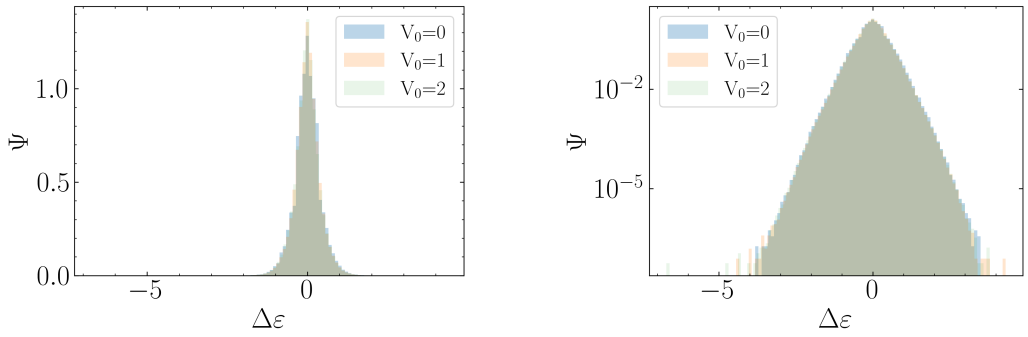
Die Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten sind in den Abbildungen 6.6, 6.7 und 6.8 dargestellt. Abbildung 6.6 zeigt die Verteilung Ψ_{s} der Differenzen in den

strukturellen Platzenergien $\Delta\varepsilon^{\mathrm{s}}$, in Abbildung 6.7 folgt die entsprechende Verteilung Ψ für die Coulomb-modifizierten Platzenergien $\Delta\varepsilon$. In Abbildung 6.8 ist die Verteilung der Differenzen Ψ_{Δ} zwischen modifizierten und strukturellen Platzenergien $\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon^{\mathrm{s}}$ dargestellt. Es ist jeweils eine Darstellung mit linearer Skalierung beider Achsen und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse gegeben. Bei logarithmischer y-Achse zeigen sich Phänomene in den niedrigen Größenordnungen deutlicher. In der Darstellung mit linearer y-Achse wird vor allem das Verhalten in den hohen Größenordnungen sichtbar.



(a) (b)

Abbildung 6.6: Häufigkeitsverteilung Ψ_{s} der Energiedifferenzen zwischen Ziel- und Startplatzenergie $\Delta\varepsilon_{\mathrm{s}}$ für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$. Es werden die strukturellen Platzenergien bei allen erfolgreichen Sprüngen betrachtet. Es ist eine Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B) gegeben. Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.



(a) (b)

Abbildung 6.7: Häufigkeitsverteilung Ψ der Energiedifferenzen zwischen Ziel- und Startplatzenergie $\Delta\varepsilon$ für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$. Es werden die modifizierten Platzenergien bei allen erfolgreichen Sprüngen betrachtet. Es ist eine Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B) gegeben. Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.

Alle drei Verteilungen sind im Wesentlichen gaußförmig. Bei Betrachtung von Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7 fällt auf, dass die Verteilung unter Einfluss der

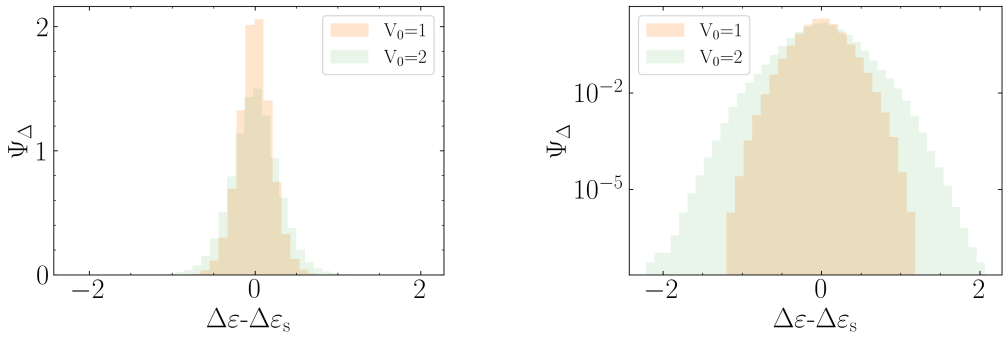


Abbildung 6.8: Häufigkeitsverteilung Ψ_Δ der Differenzen $\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_s$ bei allen erfolgreich ausgeführten Sprüngen. Die Verteilung ist für $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$ dargestellt in einer Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und einer Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B). Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.

Coulomb-Wechselwirkung breiter ist als ohne Coulomb-Wechselwirkung und die Verbreiterung bei höherem V_0 stärker ist. Bei höherem V_0 ist dieser Effekt stärker. Auch die Differenzverteilung, siehe Abbildung 6.8, verbreitert sich mit zunehmender Wechselwirkungsstärke V_0.

Da sich die Verteilungen 6.6 und 6.7 für verschiedene V_0 nur geringfügig unterscheiden, liegt nahe, dass der Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung relativ konstant ist. Die Annahme ist allerdings unsicher, da mit höherem V_0 eine Verbreiterung der Differenzverteilung zu sehen ist.

6.5.3 Verteilung der Übergangsenergien aller Sprungversuche

Da für das Transportverhalten auch die abgelehnten Sprünge eine Rolle spielen, werden in diesem Kapitel die Übergangsenergien aller Sprungversuche untersucht.

Für den Fall, dass der Zielplatz besetzt ist, ist die Energiedifferenz nicht eindeutig definiert. Würde die Energie für den Zustand nach einem ausgeführten Sprung betrachtet, würde das Coulombpotential einer Doppelbesetzung entsprechen. Diese ist allerdings verboten und tritt praktisch nie auf. Dieser Fall wird im Folgenden jedoch kurz untersucht.

Korrekt ist, den Fall des besetzten Zielplatzes auszuschließen und nicht in die Statistik einzubeziehen. Diese Annahme trägt der Tatsache Rechnung, dass sich das System bei besetztem Zielplatz zwar zeitlich weiterentwickelt, aber seine Energie nicht ändern kann, da kein Sprung möglich ist. Diese Betrachtung wird im Folgenden maßgebend sein.

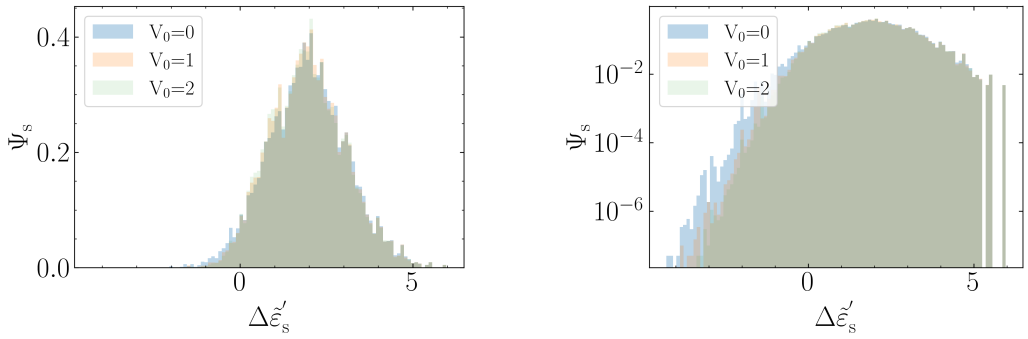
6.5.3.1 Einbeziehung des Falls besetzten Zielplatzes

An dieser Stelle wird die Verteilung der Energiedifferenzen aller Sprungversuche betrachtet. Der Fall, dass der Zielplatz besetzt ist, wird mitberücksichtigt. Um Verwechselungsgefahr zu vermeiden, werden die Energiedifferenzen hier mit $\Delta\tilde{\varepsilon}'_{ij}$ bzw. $\Delta\tilde{\varepsilon}'^{\mathrm{s}}_{ij}$ bezeichnet. Die Energiedifferenzen werden, wie in Kapitel 6.5.1 beschrieben, bestimmt und das Diagramm der Häufigkeitsverteilung erstellt. Dies geschieht mit den strukturellen Energien, zu sehen in Abbildung 6.9, mit den tatsächlichen Energien

(Abbildung 6.10) und mit der Differenz zwischen beiden, siehe Abbildung 6.11. Bei den strukturellen Energien fällt in der logarithmischen Darstellung auf, dass die ansonsten gaußförmige Verteilung am rechten Rand, bei hohen Differenzen, einige scharfe Peaks aufweist und dort abbricht. In der Darstellung mit den modifizierten Energien ist in der logarithmischen Darstellung neben dem Hauptpeak ein schwächerer zweiter Peak links des Hauptpeaks zu erkennen. In der Differenzverteilung ist dieser Doppelpeak besonders deutlich.

Der doppelte Peak ist auf den Fall mit besetztem Zielplatz zurückzuführen. Da die Selbstwechselwirkung ausgeschlossen wird, ist der Coulomb-Beitrag für den besetzten Zielplatz negativ, siehe Kapitel 3.2. Unter der Annahme, ein Platz wäre doppelt besetzt, ergibt sich ein stark negativer Beitrag zum Coulombpotential, der den kleineren, linken Peak verursacht.

Daher lassen sich aus diesen Ergebnissen keine Aussagen über den Einfluss des Coulombpotentials auf die Verteilung der Energiedifferenzen ableiten.



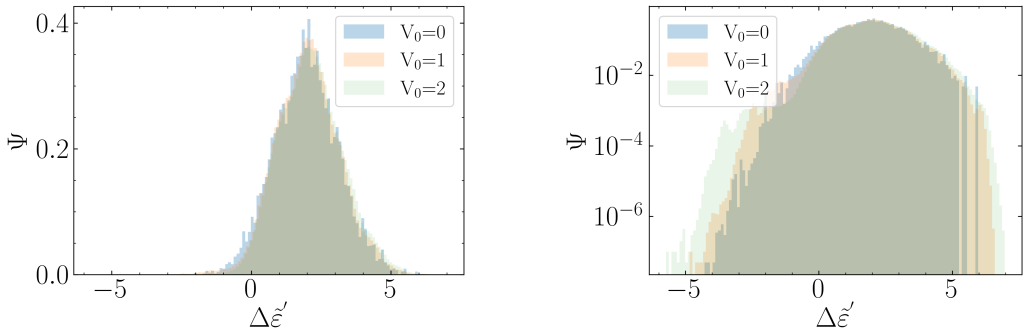
(a) (b)

Abbildung 6.9: Häufigkeitsverteilung Ψ_s der Energiedifferenzen von Ziel- und Startplatzenergie $\Delta\tilde{\varepsilon}'^{s}$ für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$. Betrachtet werden die strukturellen Platzenergien bei allen Sprungversuchen. Der Fall, dass der Zielplatz besetzt ist, wird mitberücksichtigt. Es ist eine Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B) gegeben. Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.

6.5.4 Ausschluss des Falls besetzten Zielplatzes

Nun wird der Fall, dass das Ziel des zu bewegenden Teilchens besetzt ist, ausgeschlossen. Er wird nicht in der Statistik erfasst. Die Energiedifferenzen werden zur Vermeidung von Verwechselung mit $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ij}$ und $\Delta\tilde{\varepsilon}^{s}_{ij}$ bezeichnet. Die Ermittlung der Häufigkeitsverteilung geschieht in derselben Weise wie bei den vorausgegangenen Untersuchungen. Die Verteilungen der Differenzen zwischen Zielplatz- und Startplatzenergie sind in den Abbildungen 6.12, 6.13 und 6.14 gegeben.

Bei den strukturellen Platzenergien sind ebenfalls die scharfen Peaks am rechten Rand der Verteilung vorhanden, siehe Abbildung 6.12, die unter Berücksichtigung der Coulomb-mofifizierten Energien verschwinden bzw. unscharf werden. Ansonsten stimmen die Graphen von $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$ annähernd überein. Die Differenzverteilung Ψ_Δ scheint zudem schmal zu sein im Vergleich zur Verteilung der strukturellen Platzenergien.



(a) (b)

Abbildung 6.10: Häufigkeitsverteilung der Energiedifferenzen von Ziel- und Startplatzenergie $\Delta\tilde{\varepsilon}'$ für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$. Betrachtet werden die modifizierten Platzenergien bei allen Sprungversuchen. Der Fall, dass der Zielplatz besetzt ist, wird mitberücksichtigt. Es ist eine Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B) gegeben. Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.

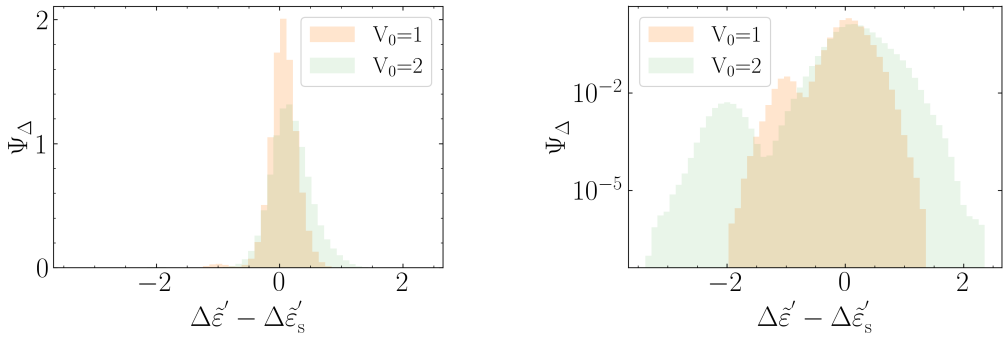
Um letztes zu überprüfen, wird die Differenz $\Delta\tilde{\varepsilon} - \Delta\tilde{\varepsilon}^{\mathrm{s}}$ ins Vehältnis zur Differenz in den strukturellen Platzenergien $\Delta\tilde{\varepsilon}^{\mathrm{s}}$ gesetzt. Die zugehörige Häufigkeitsverteilung $\Psi^{\mathrm{r}}_{\Delta}$ ist in Abbildung 6.15 zu sehen.

Die Darstellung mit linearer Skalierung (6.15a) erweckt den Anschein einer schmalen Verteilung, was durch die Darstellung mit logarithmischer Achsenskalierung (6.15b) bestätigt wird. Sie besitzt einen scharfen Peak und über einen großen Bereich ein Rauschen, das vier bis fünf Größenordnungen unter dem Maximalwert der Verteilung liegt. Dieses Rauschen ist vernachlässigbar.

Die Annahme, dass die Coulomb-Wechselwirkung einen annähernd konstanten Beitrag liefert, ist demnach gerechtfertigt. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass die relative Änderung der Aktivierungsenergie bei Änderungen der Platzenergieverteilung nicht wesentlich durch die Coulomb-Wechselwirkung beeinflusst wird.

6.5.4.1 Peaks in der strukturellen Verteilung

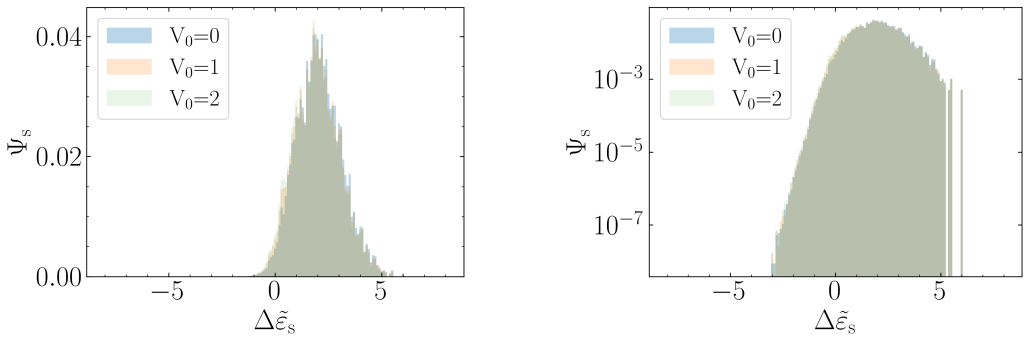
Die scharfen Peaks am rechten Rand der Verteilung bei den strukturellen Platzenergien verwundern. Es liegt keine gaußförmige Verteilung vor, obwohl der linke Rand eine Gaußform aufweist. Eine mögliche Erklärung für diese Peaks sind besetzte Plätze niedriger Energie, die einen benachbarten Platz hoher Energie besitzen. Wenn ein Teilchen versucht, vom Platz niedriger Energie zum Platz hoher Energie zu springen, ist die Energiedifferenz besonders hoch und der Sprung wird mit hoher Wahrscheinlichkeit abgelehnt. Diese Tatsache würde außerdem erklären, warum diese Peaks bei der Betrachtung der ausgeführten Sprünge nicht auftreten. Wenn diese Erklärung stimmt, ist dieses Phänomen ausschließlich der Realisierung geschuldet. Bei einer anderen Realisierung dürften keine Peaks oder Peaks an anderer Stelle und in anderer Höhe auftreten. Bei Mittelung über viele Realisierungen müsste dieser Effekt verschwinden. Zur Überprüfung werden 125 Simulationen mit zufälliger Energielandschaft bei $V_0 = 0$ durchgeführt. Die Anzahl 125 wurde gewählt, da $125 = 5^3$. Aufgrund periodischer Randbedingungen sollte eine Kubikzahl $n^3, n \in \mathbb{N}$ gewählt werden. Ein System der Länge L wird dabei praktisch auf ein System der Länge nL erweitert. Die Erweiterung ist vorteilhaft, da ein größeres System bessere Statistik aufweist. Mit den Daten der



(a) (b)

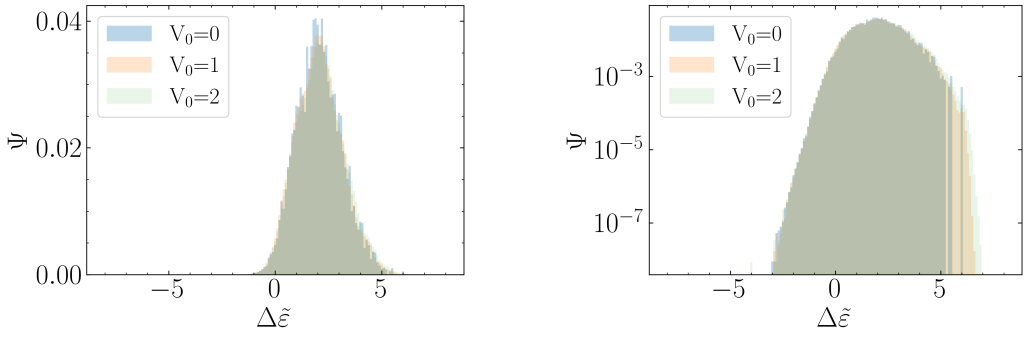
Abbildung 6.11: Häufigkeitsverteilung Ψ_Δ der Differenzen $\Delta\tilde{\varepsilon}' - \Delta\tilde{\varepsilon}'^{s}$ bei allen Sprungversuchen. Der Fall mit besetztem Zielplatz wurde mitberücksichtigt. Es ist eine Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B) gegeben. Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.

125 Realisierungen wird ähnlich verfahren wie mit den Daten einzelner Realisierungen, indem die Energiedifferenzen in Bins zusammengefasst werden und anschließend die Dichteverteilung aus den Daten aller 125 Simulationen errechnet wird. Diese Dichteverteilung ist in Abbildung 6.16 gezeigt. In der gemittelten Dichteverteilung sind die Peaks am rechten Rand nicht mehr sichtbar. Das rechte Ende der gemittelten Verteilung sieht gaußförmiger aus als das rechte Ende der Verteilung einer einzelnen Realisierung. Diese Tatsache stützt die Annahme, dass die Peaks in der einzelnen Realisierung aufgrund endlicher Systemgröße und endlicher Simulationszeit zustande kommen. Bei unendlicher Systemgröße wären alle möglichen Plaztnergien und alle Anordnungen realisiert. Zudem würde bei unendlicher Simulationszeit kein Teilchen auf einem Platz festgesetzt bleiben und es würden alle Sprünge, auch diejenigen mit höchster Energiedifferenz, ausgeführt. Der Einfluss der häufgig besetzten Plätze mit hoher Energiebarriere zu einem Nachbarplatz wäre in diesem Fall gering. Die Verteilung der Energiedifferenzen in den strukturellen Platzenergien wäre exakt gaußförmig.



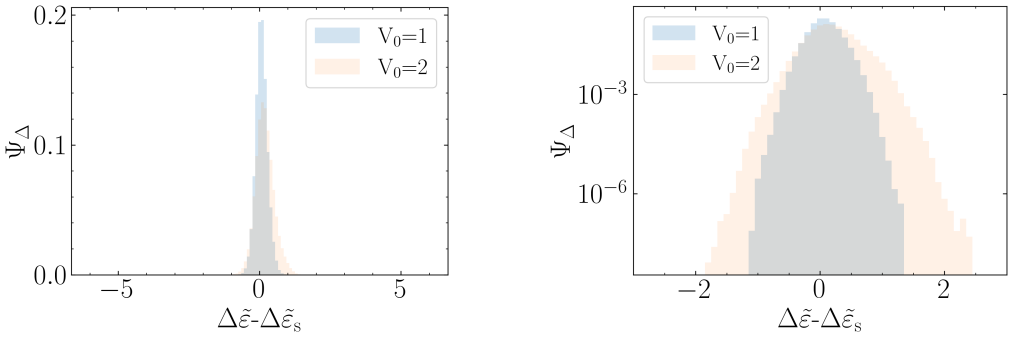
(a) (b)

Abbildung 6.12: Häufigkeitsverteilung Ψ_s der Energiedifferenzen von Ziel- und Startplatzenergie $\Delta\tilde{\varepsilon}^s$ für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$. Betrachtet werden die strukturellen Platzenergien bei allen Sprungversuchen. Der Fall, dass der Zielplatz besetzt ist, wird ausgeschlossen. Es ist eine Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B) gegeben. Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.



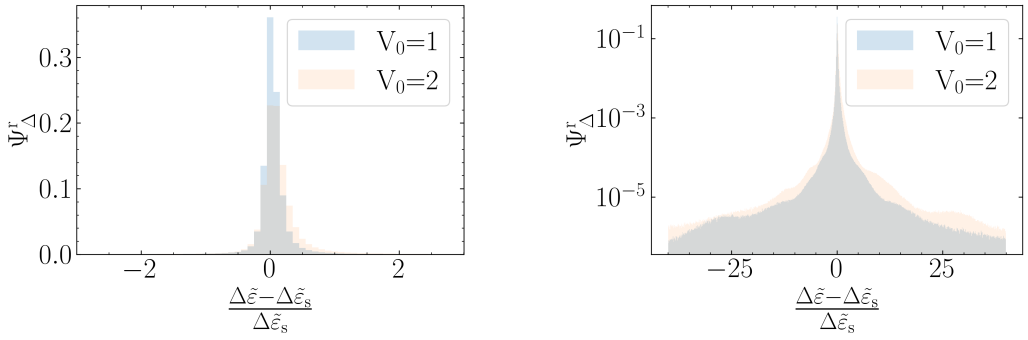
(a) (b)

Abbildung 6.13: Häufigkeitsverteilung Ψ_s der Energiedifferenzen von Ziel- und Startplatzenergie $\Delta\tilde{\varepsilon}$ für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$. Betrachtet werden die modifizierten Platzenergien bei allen Sprungversuchen. Der Fall, dass der Zielplatz besetzt ist, wird ausgeschlossen. Es ist eine Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B) gegeben. Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.



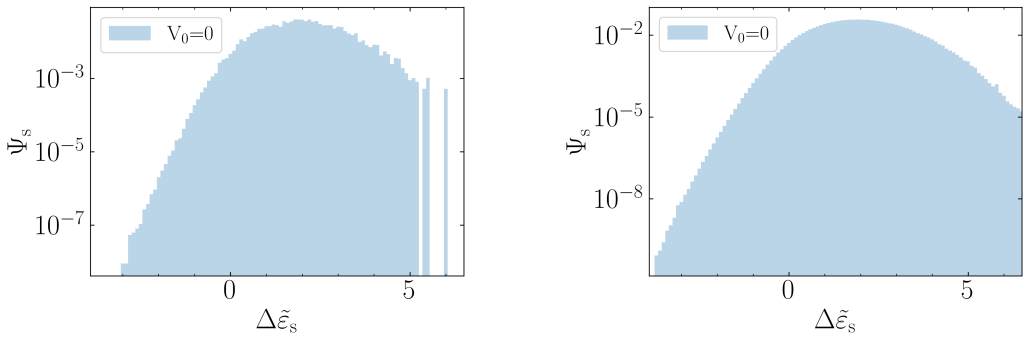
(a) (b)

Abbildung 6.14: Häufigkeitsverteilung Ψ_Δ der Differenzen $\Delta\tilde{\varepsilon}' - \Delta\tilde{\varepsilon}'^{s}$ bei allen Sprungversuchen. Der Fall mit besetztem Zielplatz wurde ausgeschlossen. Es ist eine Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B) gegeben. Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.



(a) (b)

Abbildung 6.15: Häufigkeitsverteilung Ψ^r_Δ der relativen Differenzen $\frac{\Delta\tilde{\varepsilon}-\Delta\tilde{\varepsilon}^s}{\Delta\tilde{\varepsilon}^s}$ für die Wechselwirkungsstärken $V_0 = 0$, $V_0 = 1$ und $V_0 = 2$. Es werden alle Sprungversuche betrachtet, wobei der Fall mit besetztem Zielplatz ausgeschlossen wird. Es ist eine Darstellung mit linear skalierter y-Achse (A) und eine Darstellung mit logarithmisch skalierter y-Achse (B) gegeben. Die Systemgröße beträgt $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt.



(a) (b)

Abbildung 6.16: Häufigkeitsverteilung Ψ_s der Differenzen $\Delta\tilde{\varepsilon}^s$ in den strukturellen Platzenergien bei $V_0 = 0$. Das System besitz die Länge $L = 19$ und die Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Es wurde $\beta = 5$ und $B = 0.5$ gewählt. Unterabbildung (A) zeigt die Verteilung einer einzelnen Realisierung. In (B) wurden 125 Realisierungen ausgewertet. Es wurde jeweils ein Ausschnitt von $\Delta\tilde{\varepsilon}^s = -3{,}9$ bis $\Delta\tilde{\varepsilon}^s = 6{,}1$ gewählt.

Kapitel 7

Leitfähigkeiten realer Gläser am Beispiel von Borophosphatglas

In diesem Kapitel werden Simulationen mit Platzenergieverteilungen, die näherungsweise der Platzenergieverteilung in Borophosphatgläsern entsprechen, durchgeführt.

In Unterkapitel 7.1 wird die mathematische Beschreibung der Borophosphatgläser vorgestellt. Im darauffolgenden Kapitel 7.2 werden die freien Parameter für das Simulationssystem abgeschätzt,um realistische Proportionen des Systems zu erhalten. In Unterkapitel 7.3 werden die Simulationen ausgewertet und der Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf die Aktivierungsenergie des Systems untersucht, indem die Simulationsdaten mit experimentellen Daten [16] verglichen werden.

7.1 Modellierung des Borophosphatglases

Das Borophosphatglas mit der Formel $0.4\mathrm{Na_2O} - 0.6[x\mathrm{B_2O_3} - (1-x)\mathrm{P_2O_5}]$ besitzt einen freien Parameter x, der die Boratkonzentration angibt. Er kann Werte $x \in [0,1]$ annehmen. Bei $x = 0$ liegt pures Phosphat und bei $x = 1$ pures Borat vor.

Für unterschiedliche Boratkonzentrationen variiert die Verteilung der Platzenergien, weil im Glas die Platzenergien durch umliegende Ladungen und die Struktur des Materials bestimmt werden [16]. Hinzu kommen Verunreinigungen. Die Verunreinigungen werden in den Simulationen in erster Näherung durch ein gaußförmiges Rauschen beschrieben. Die strukturellen Platzenergien setzten sich somit aus einem natürlichen Anteil und einem Rauschanteil zusammen. Es gilt

$$\varepsilon_i^{\mathrm{s}} = \varepsilon_0(\varepsilon_i^{\mathrm{Q}} + \delta_i). \tag{7.1}$$

Der Anteil, der sich aus Atomen und Ionen des Glasnetzwerkes ergibt, ist mit ε^{Q} und das Rauschen mit δ bezeichnet. Der Rauschanteil besitzt die Standardabweichung

$$\langle \delta_i \delta_j \rangle = 1. \tag{7.2}$$

Die Skalierungskonstante ε_0 gibt die charakteristische Energieskala vor. Sie entspricht der Breite der Energieverteilung. Es gilt $\varepsilon_0 = \sigma_\varepsilon$.

7.2 Schätzwerte für Modellparameter

Um realitätsnahe Simulationen durchzuführen, muss das Simulationssystem ähnliche Skalen eines realen Systems aufweisen. Dazu wird das ε_0 aus Gleichung (7.1) angepasst. Die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung V_0 muss für dieses System neu abgeschätzt werden.

Die Abschätzungen werden am System mit $x = 0.0$ durchgeführt. Zur Schätzung von ε_0 werden Simulation, in denen der Strom gemessen wird, durchgeführt und die Aktivierungsenergie wird nach dem Vorgehen aus Kapitel 6.2 aus der Steigung des Arrheniusdiagrammes ermittelt. Das Arrheniusdiagramm für das pure Phosphatglas ist in Abbildung 7.1 gegeben. Die Aktivierungsenergie beträgt in Einheiten von σ_ε des Simulationssystems $E_\mathrm{a}^\mathrm{sim} = 0.625$. Die tatsächliche Aktivierungsenergie ist mit $E_\mathrm{a}^\mathrm{eV} = 0.9\,\mathrm{eV}$ angegeben [10]. Die charakteristische Energieskala des Simulationssystems ist

$$\varepsilon_0 = \frac{E_\mathrm{a}^\mathrm{eV}}{E_\mathrm{a}^\mathrm{sim}} = \frac{0.9\,\mathrm{eV}}{0.625} = 1.44\,\mathrm{eV}. \tag{7.3}$$

Nun erfolgt die Abschätzung der Coulomb-Wechselwirkungsstärke nach Gleichung (3.9). Diese Abschätzung ergibt

$$\frac{0.86\,\mathrm{eV}}{1.44\,\mathrm{eV}} = 0.6 \lesssim V_0 \lesssim 1 = \frac{1.5\,\mathrm{eV}}{1.44\,\mathrm{eV}}. \tag{7.4}$$

Für die folgenden Simulationen wird $V_0 = 0.6$ und $V_0 = 1$ neben dem Vergleichswert $V_0 = 0$ gewählt.

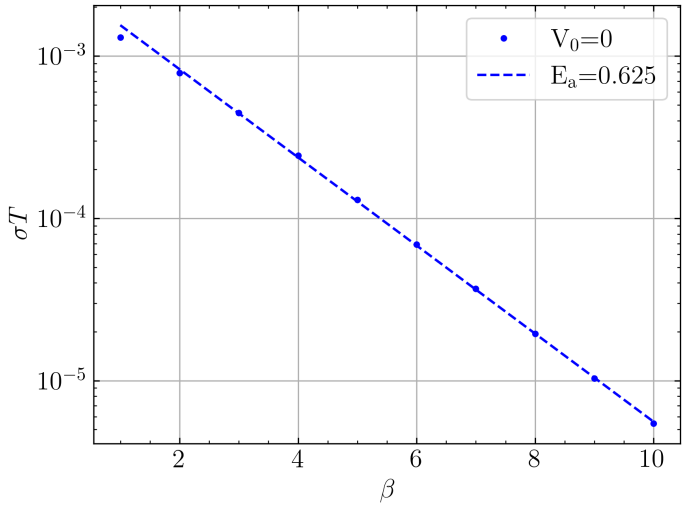


Abbildung 7.1: Arrheniusdiagramm bei $x = 0$ und $V_0 = 0$ für ein System der Länge $L = 25$ mit Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Der Bias beträgt $B = 0.5$. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen σT und β. Die Aktivierungsenergie wird durch eine lineare Regression gewonnen, die $E_\mathrm{a} = 0.625$ liefert.

7.3 Aktivierungsenergien in Borophosphatgläsern

Nach der Bestimmung des korrekten Wertebereiches für V_0 werden die Simulationen mit Coulomb-Wechselwirkung ausgeführt und die Leitfähigkeit bestimmt. Mit der Methode aus Kapitel 6.2 wird die Aktivierungsenergie für jede Boratkonzentration x bestimmt. Die Auftragung der Aktivierungsenergie über der Boratkonzentration liefert das in Abbildung 7.2 dargestellte Verhalten. Die Umrechnung der Aktivierungsenergien in eV wird nach Gleichung (7.3) vorgenommen. Die Form des Graphen bleibt dabei

im Wesentlichen erhalten. Der Graph verschiebt sich allerdings mit wachsendem V_0 nach oben.

Entscheiden ist jedoch die Form der Kurve, da die Normierung willkürlich ist. Anstatt bei $V_0 = 0$ auf $E_a(x = 0) = 0.9\,\text{eV}$ zu normieren, könnten auch die Kurven von $V_0 = 0.6$ oder $V_0 = 1$ entsprechend normiert werden. Zum Vergleich der Form der Graphen aus Abbildung 7.2 werden die Aktivierungsenergien $E_a(x = 0)$ aller V_0 auf auf $E_a(x = 0) = 1$ normiert, was in Abbildung 7.3 dargestellt ist. Die Formen der Graphen für die unterscheiden Potentialstärken unterscheiden sich offenbar nicht oder nur unwesentlich. Die Abweichung von maximal 0.03 ist geringer als der Fehler in den experimentellen Daten, der etwa 0.02 eV beträgt [26]. Da auch der Referenzwert 0.9 eV einen Fehler besitzt, liegt der Fehler bei den normierten Werten im Bereich oder über den 0.03.

Das Modell mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung liefert genauso korrekte Vorhersagen wie das Modell mit Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung. Die Aussage, dass das Coulombpotential lediglich eine konstante Verschiebung der Aktivierungsenergie liefert, ist damit bestätigt. Bei Änderung des Borat-Phosphat-Mischungsverhältnisses ändert sich die relative Änderung der Aktivierungsenergie nur unwesentlich.

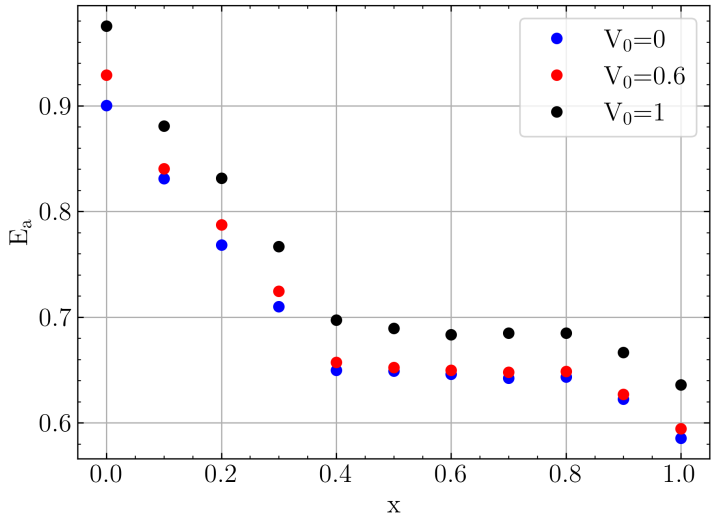


Abbildung 7.2: Verlauf der Aktivierungsenergie E_a über der Boratkonzentration x in einem System der Länge $L = 25$ mit Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Die Coulomb-Wechselwirkungsstärken betragen $V_0 = 0$, $V_0 = 0.6$ und $V_0 = 1$. Der Wert $E_a(x = 0)$ ist für $V_0 = 0$ auf 0.9 eV normiert. Alle anderen Werte sind nach diesem Wert ausgerichtet.

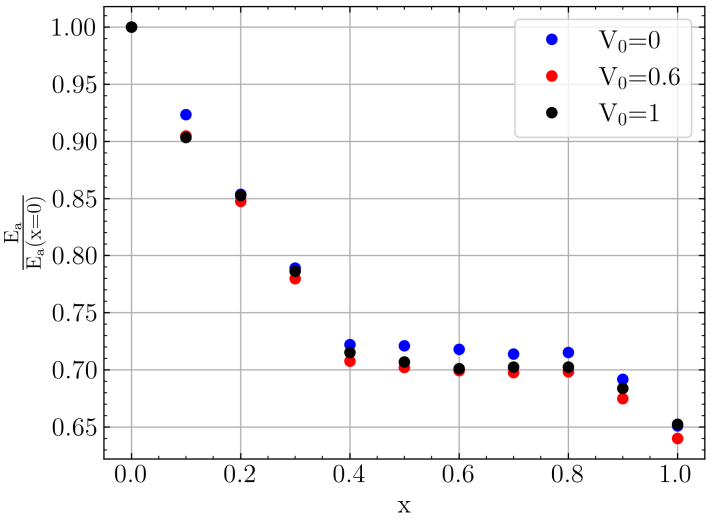


Abbildung 7.3: Verlauf der normierten Aktivierungsenergie $\frac{E_\mathrm{a}}{E_\mathrm{a}(x=0)}$ über der Boratkonzentration x in einem System der Länge $L = 25$ mit Teilchenkonzentration $c = 0.05$. Für $V_0 = 0$, $V_0 = 0.6$ und $V_0 = 1$ wurden die Aktivierungsenergien jeweils auf den Wert $E_\mathrm{a}(x = 0)$ normiert.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In ionenleitenden Gläsern ist die Bewegung der mobilen Ionen thermisch aktiviert, d.h. sie kann auf einer vergröberten Zeitskala durch Sprünge der Ionen zwischen benachbarten Plätzen im Glasnetzwerk beschrieben werden. Auf ihren Plätzen haben die Ionen verschiedene Platzenergien. Die Platzenergien ergeben sich durch Atome und Ionen im umliegenden Glasnetzwerk. Da das Glasnetzwerk ungeordnet ist, besitzen die Plätze variierende Platzenergien. Auf einem Platz kann sich nur ein Ion zur Zeit aufhalten, was in Analogie zu den Eigenschaften von Fermionen in der Quantenmechanik als fermionische Ausschlusswechselwirkung bezeichnet wird. Außerdem wechselwirken die geladenen Teilchen untereinander über die Coulomb-Wechselwirkung. Die Platzenergien werden durch diese Wechselwirkung verändert. Die Ionen können von einem Platz zu einem Nachbarplatz springen, wobei sie sich bevorzugt auf Plätzen niedriger Energie aufhalten.

Zur Modellierung des Ionentransports wird in dieser Arbeit ein Gittergas betrachtet, in dem die Teilchen (Ionen) auf regulär angeordneten Plätzen sein können. Die reguläre Anordnung sollte keine wesentliche Rolle spielen, weil die Variation der Platzenergien der Unordnung im Glasnetzwerk Rechnung trägt. Spezifisch wurde der Einfachheit halber ein kubisches Gitter für die Aufenthaltsplätze der Teilchen gewählt. Ein Platz kann höchstens von einem Teilchen besetzt sein. In bisherigen Arbeiten auf Grundlage dieser Modellierung wurde die Coulomb-Wechselwirkung zumeist vernachlässigt. In dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit diese Vernachlässigung gerechtfertigt ist.

In der Simulation eines Systems mit Coulomb-Wechselwirkung ist die Langreichweitigkeit dieser Wechselwirkung zu beachten. Um ihr gerecht zu werden, wurde das Simulationssystem endlicher Größe in alle Raumrichtungen unendlich periodisch fortgesetzt. Die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungsenergie erfolgt dann unter Berücksichtigung auch der Bildladungen auf den periodisch fortgesetzten Systemreplikationen. Die Berechnung der daraus resultierenden effektiven Wechselwirkungsenergie wird mithilfe der Ewald-Summation bewältigt.

Es ist bekannt, dass bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung im thermodynamischen Gleichgewicht die mittlere Besetzungszahl über der Platzenergie Fermi-verteilt ist. Die mittlere Besetzungszahl eines Platzes entspricht seiner Besetzungswahrscheinlichkeit. Die Coulomb-Wechselwirkung modifiziert die Platzenergien. Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigten, dass die mittlere Besetzungszahl als Funktion der strukturellen Platzenergie (ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung) mit wachsender Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zunehmend von der Fermi-Verteilung abweicht. Ab einer Wechselwirkungsstärke $V_0 = 1/(4\pi\epsilon_0\epsilon_\mathrm{r}) = 0.4$ liefert die funktionale Form der Fermi-Verteilung keine gute Beschreibung mehr. Bei Betrachtung der Colomb-modifizierten Platzenergien ist unklar, wie diese definiert werden, da sie sich mit jedem Sprung ändern. Eine Möglichkeit ist, die Platzenergien mit den Platzenergien am absoluten Temperaturnullpunkt zu identifizieren. Dieser Ansatz erwies sich jedoch nicht als geeignet. Als weitere Möglichkeit wurden die

Zeit-gemittelten Platzenergien betrachtet. Es ergab sich eine Verteilung der mittleren Besetzungszahl, die der Fermi-Verteilung ähnelt.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes an das System wirkt eine Kraft auf die Ionen. Wenn diese Kraft über eine ausreichend lange Zeit besteht, stellt sich der stationäre Nichtgleichgewichtszustand („Non-equilibrium stationary state“, „NESS“) ein. Dadurch fließt ein Strom und das System besitzt eine Leitfähigkeit. Diese Leitfähigkeit ist thermisch aktiviert. Sie zeigt als Funktion der Temperatur ein Arrhenius-Verhalten. In der Modellierung wird der Kraft durch eine Vorzugsrichtung der Ionensprünge Rechnung getragen.

In dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass auch bei Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung die Leitfähigkeit Arrheniusverhalten zeigt. Es wurde festgestellt, dass die Coulomb-Wechselwirkung einen annähernd konstanten Beitrag zu den Platzenergien leistet.

Die relative Änderung der Aktivierungsenergie bei Änderungen der Platzenergieverteilung, wie sie durch strukturelle Äderungen im Glasnetzwerk verursacht werden, ist relativ unempfindlich gegenüber dem Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass bei Anwendung des Modells auf Alkali-Borophosphatgläser die Coulomb-Wechselwirkung nur einen geringen Einfluss auf die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit hat. Die relative Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Borat-Phosphat-Mischungsverhältnis in Gegenwart der Coulomb-Wechselwirkung erwies sich als nahezu gleich der bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung.

Literaturverzeichnis

[1] Joo Gon Kim, Byungrak Son, Santanu Mukherjee, Nicholas Schuppert, Alex Bates, Osung Kwon, Moon Jong Choi, Hyun Yeol Chung, and Sam Park. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. *Journal of Power Sources*, 282:299–322, 2015.

[2] J. W. Fergus. Sensing mechanism of non-equilibrium solid-electrolyte-based chemical sensors. *J. solid state Electrochem.*, 15:971–984, 2011.

[3] A.B. Samui and P. Sivaraman. 11 - solid polymer electrolytes for supercapacitors. In César Sequeira and Diogo Santos, editors, *Polymer Electrolytes*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 431–470. Woodhead Publishing, 2010.

[4] Ari Tervonen, Seppo K. Honkanen, and Brian R. West. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. *Optical Engineering*, 50(7):071107, 2011.

[5] B. Roling, A. Happe, K. Funke, and M. D. Ingram. Carrier concentrations and relaxation spectroscopy: New information from scaling properties of conductivity spectra in ionically conducting glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2160–2163, Mar 1997.

[6] H. Cordes. Zum Ladungstransport in ionischen Gläsern, 2000.

[7] P.A. Walley. Electrical conduction in amorphous silicon and germanium. *Thin Solid Films*, 2(4):327–336, 1968.

[8] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer. Hopping conductivity in disordered systems. *Phys. Rev. B*, 4:2612–2620, Oct 1971.

[9] M. Storek, R. Böhmer, S. W. Martin, D. Larink, and H. Eckert. Nmr and conductivity studies of the mixed glass former effect in lithium borophosphate glasses. *J. Chem. Phys.*, 137(12):124507, 2012.

[10] M. Bosi and P. Maass. Predicting conductivities of alkali borophosphate glasses based on site energy distributions derived from network former unit concentrations. *Z Phys Chem (N F)*, 236(6-8):1055–1076, 2022.

[11] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials. *Philos Mag (Abingdon): A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 19(160):835–852, 1969.

[12] P. Maaß. Hopping conductivity in ideal fermi lattice gases with site energy disorder, Interner Bericht, Universität Osnabrück, März 2021.

[13] J. C. Dyre and T. B. Schrøder. Universality of ac conduction in disordered solids. *Rev. Mod. Phys.*, 72:873–892, Jul 2000.

[14] J. J. Chen, J. He, D. H. Jiang, G. H. Chen, and S. C. Cui. Temperature stable borophosphate glass-ceramics with low permittivity for LTCC application. *Mater. Res. Express*, 6(11):116330, nov 2019.

[15] M. Schuch, C. Trott, and P. Maass. Network forming units in alkali borate and borophosphate glasses and the mixed glass former effect. *RSC Adv.*, 1:1370–1382, 2011.

[16] M. Bosi, J. Fischer, and P. Maass. Network-forming units, energy landscapes, and conductivity activation energies in alkali borophosphate glasses: Analytical approaches. *J. Phys. Chem. C*, 125(11):6260–6268, 2021.

[17] O. L. G. Alderman, C. J. Benmore, A. Lin, A. Tamalonis, and J. K. R. Weber. Borate melt structure: Temperature-dependent b–o bond lengths and coordination numbers from high-energy x-ray diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 101(8):3357–3371, 2018.

[18] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, and John Shipley Rowlinson. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. i. lattice sums and dielectric constants. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 373(1752):27–56, 1980.

[19] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987.

[20] R. M. Pratt. Madelung constants for ionic crystals using the ewald sum. *Journal Kejuruteraan*, 13, 2001.

[21] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N.Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equations of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087–1092, 1953.

[22] M. Matsumoto and T. Nishimura. Mersenne twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Trans. Model. Comput. Simul.*, 8(1):3–30, jan 1998.

[23] G.E.P. Box and M.E. Muller. A note on the generation of random normal deviates. *Ann. Math. Statist.*, 29:610–611, 1958.

[24] M. Porto, P. Maass, M. Meyer, A. Bunde, and W. Dieterich. Hopping transport in the presence of site-energy disorder: Temperature and concentration scaling of conductivity spectra. *Phys. Rev. B*, 61:6057–6062, Mar 2000.

[25] R. Kirchheim. The mixed alkali effect as a consequence of network density and site energy distribution. *J Non Cryst Solids*, 272(2):85–102, 2000.

[26] D. Zielniok, C. Cramer, and H. Eckert. Structure/property correlations in ion-conducting mixed-network former glasses: Solid-state nmr studies of the system na2o-b2o3-p2o5. *Chem. Matr.*, 19(13):3162–3170, 2007.

Anlage:

Erklärung zur selbstständigen Abfassung der Bachelorarbeit

Name: .....

Geburtsdatum: .....

Matrikelnummer: .....

Titel der Bachelorarbeit: .....

.....

Ich versichere, dass ich die eingereichte Bachelorarbeit[1] selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

_____ _____

Ort, Datum Unterschrift

[1]Bei einer Gruppenarbeit gilt o. für den entsprechend gekennzeichneten Anteil der Arbeit.