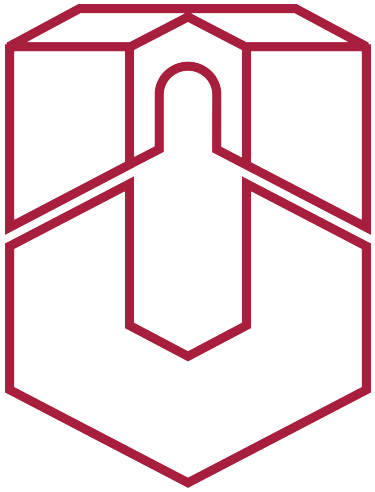
Universität Osnabrück

Statistische Physik



Bachelorarbeit

Räumliche Korrelationen in einem stromdurchflossenen Zustand eines inhomogenen Fermi-Gittergases

Johannes Paulsen

Erstprüfer
Prof. Dr. Philipp Maaß

Zweitprüfer
M. Sc. Marco Bosi

24. März 2022

Zusammenfassung

Die Theorie nach Ambegaokar, Halperin und Langer [1] (AHL-Theorie) liefert eine Methode, um Aktivierungsenergien für die Gleichstrom-Leitfähigkeit in einem Fermi-Gittergas mit variierenden Platzenergien vorherzusagen. Ein Fermi-Gittergas besteht aus Teilchen, welche die Plätze eines Gittergases besetzen können. Außer dem Verbot der Doppelbesetzung von Plätzen besteht keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen. In Monte-Carlo-Simulationen solcher Systeme kommt es für hohe Teilchenkonzentrationen zu Aktivierungsenergien, die von der AHL-Theorie abweichen. Die einzige Näherung in der AHL-Theorie ist die Annahme, dass im Nichtgleichgewichtszustand mit stationärem Strom keine Korrelationen zwischen den Besetzungen von benachbarten Plätzen bestehen. In dieser Arbeit wird untersucht, inwieweit diese Näherung gerechtfertigt ist und in welcher Weise sich stärkere Abweichungen von der Näherungsannahme in den Diskrepanzen zwischen den von der AHL-Theorie vorhergesagten und den in Simulationen gefundenen Aktivierungsenergien widerspiegeln.

Erklärung zur selbstständigen Abfassung der Bachelorarbeit

Name: **Johannes Paulsen**

Geburtsdatum: **11.05.1999**

Matrikelnummer: **974341**

Titel der Bachelorarbeit: **Räumliche Korrelationen in einem stromdurchflossenen Zustand eines inhomogenen Fermi-Gittergases**

Ich versichere, dass ich die eingereichte Bachelorarbeit 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

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Philipp Maaß für die freundliche und vorbehaltslose Aufnahme in die Arbeitsgruppe *Statistische Physik*. Durch das Betrauen mit einem so interessanten und anspruchsvollen Thema und die äußerst engagierte Betreuung konnte ich wertvolle Einblicke in die Arbeitsweise der theoretischen Forschung erlangen. Mich auf einem komplexen Forschungsgebiet zufriedenstellend zurecht zu finden und gleichzeitig nicht den Fokus auf die wesentlichen Arbeitsschritte zu verlieren, haben sich dabei als die größte Herausforderung dargestellt. Ich bin deshalb sehr dankbar für das, was ich über die eigenständige Strukturierung von Forschungsarbeiten lernen durfte.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn M. Sc. Marco Bosi bedanken, der mir in inhaltlichen Belangen stets seine volle Unterstützung angeboten hat und mir als erster Ansprechpartner für die gesamte Zeit der Anfertigung dieser Arbeit zur Seite stand. Dieses Engagement überstieg meine Erwartungen in vollem Umfang und hat mir das Kennenlernen des wissenschaftlichen Arbeitens enorm vereinfacht.

Durch die wöchentlichen Gruppenmeetings mit den Mitgliedern der Arbeitsgruppe und die zur Verfügung gestellten Räumlichkeiten und Arbeitsplätze bestanden optimale Rahmenbedingungen zur Kommunikation sowie zum eigenständigen Arbeiten. Dafür möchte ich mich bei der gesamten Gruppe bedanken.

Außerdem möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für den stetigen sozialen Ausgleich zur Studienarbeit und die bedingungslose Akzeptanz meiner zeitweiligen Unverfügbarkeit in den intensiven Arbeitsphasen meines Studiums danken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **11**

2 Theoretische Grundlagen **13**
2.1 Hopping-Transport in ungeordneten Systemen 13
2.2 Teilchen-Loch-Symmetrie 15
2.3 Gittergas-Modell 16
2.4 Fermi-Gittergas im Gleichgewicht 18
2.5 Theorie nach Ambegaokar, Halperin und Langer 20

3 Methodik **23**
3.1 First-Reaction-Time-Kinetic-Monte-Carlo-Verfahren 23
3.2 Systemparameter 25
3.3 Darstellung der Daten und Standardfehler 26

4 Arrheniusverhalten der Leitfähigkeit **27**

5 Korrelationen der Energiebesetzungen **31**
5.1 Richtungssymmetrie 33
5.2 Konzentrationssymmetrie 37
5.3 Teilchen-Loch-Symmetrie und Platzenergien 39
5.4 Temperaturverhalten 42

6 Fazit und Ausblick **47**

Kapitel 1

Einleitung

In der Physik leitfähiger Festkörper kennen wir zwei grundlegende Mechanismen des Ladungstransports. Während wir bei den meisten geordneten, periodischen Systemen von Ladungstransport auf kontinuierlichen Leitungsbändern sprechen, ist dies in amorphen Festkörpern ohne Fernordnung in der Regel nicht möglich. Durch die räumliche Unordnung bilden solche Systeme ein unregelmäßiges Netzwerk aus Potentialfallen aus, in deren Nähe sich die Ladungsträger hauptanteilig aufhalten. Zwischen diesen Fallen können Ladungen dann über den Mechanismus des *Hopping* (engl. für ‚hüpfen') bewegt werden. Diesen Mechanismus können wir sowohl beim Transport von Elektronen [2, 3] (z.B. in amorphem Germanium, Silizium [4] oder Kohlenstoff [5]) als auch von weitaus größeren Ladungsträgern (z.B. Alkaliionen in amorphen Gläsern wie z.B. Natriumsilikat [6] oder -borat [7]) finden. Die amorphe Molekülstruktur solcher Gläser (z.B. Natriumsilikat) besteht in der Regel aus einem Netzwerkbildner (z.B. Siliziumoxid) und zugefügten Modifikatoren (z.B. Natrium). Wählt man als Modifikator Alkalimetalle, geben diese ihr Valenzelektron an ein naheliegendes Bildnermolekül ab, was zur Ausbildung von Coulombfallen und freien Alkaliionen an diesen Stellen im Netzwerk führt. Die freien Ionen können anders als Elektronen nicht über weite Distanzen tunneln, deshalb findet der Ionentransport in solchen Gläsern hauptanteilig durch Sprünge zwischen benachbarten Fallen statt. In dieser Transportform wird die Ionenkonzentration zu einem wichtigen Parameter, der die Leitungseigenschaften maßgeblich beeinflusst. Je nach technischem Anwendungsfall können damit besonders gut leitende wie auch isolierende Materialien geschaffen werden. Weitere Vorteile bestehen auch in der Biokompatibilität und Festigkeit der Gläser. Sie finden unter anderem Anwendung in dimmbaren Fenstern, Herzschrittmachern oder als Festelktrolyte in Batterien.
Zur Vorhersage der thermischen Aktivierungsenergien von makroskopischen Gleichstrom-Leitfähigkeiten solcher Systeme formulierten Ambegaokar, Halperin und Langer 1971 eine Theorie [1] (AHL-Theorie), mit welcher sie die mikroskopischen Leitwerte zwischen benachbarten Coulombfallen für einen stromdurchflossenen Zustand analytisch herleiten können. Aus einem solchen Netzwerk aus mikroskopischen Leitwerten können anschließend Aktivierungsenergien für das Auftreten eines makroskopischen elektrischen Stroms bestimmt werden. Als Grundlage dient Ambegaokar et al. das Modell des Fermi-Gittergases, welches ein ungeordnetes Netzwerk aus Potentialfallen durch ein periodisches Gitter mit inhomogenen Platzenergien an und

Potentialbarrieren zwischen den Gitterplätzen (Fallen) darstellt. Jeder Gitterplatz kann dann von maximal einem Ladungsträger besetzt werden, wobei außer dem Verbot der Doppelbesetzung keine Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern besteht. Dabei macht die AHL-Theorie die einzige Annahme, dass zwischen den Besetzungen von Ladungsträgern benachbarter Gitterplätze keine räumlichen Korrelationen bestehen.
Wir untersuchen in dieser Arbeit, inwiefern die in der AHL-Theorie getroffene Annahme gerechtfertigt ist, indem wir einen Monte-Carlo-Algorithmus nutzen, um den Hopping-Transport eines Fermi-Gittergases zu simulieren und so die räumlichen Korrelationen zwischen benachbarten Gitterplätzen darzustellen. Wir können dann sehen, inwieweit die Diskrepanzen zwischen den von der AHL-Theorie vorhergesagten und den in Simulationen gefundenen Aktivierungsenergien auf das Auftreten von Korrelationen zurückzuführen sind.
Mit einem besseren Verständnis der Form und der thermischen Aktivierung von räumlichen Korrelationen in ungeordneten Systemen kann es in Zukunft gelingen, die AHL-Theorie neu zu beurteilen und gegebenenfalls eine Korrektur der mit ihr ermittelten Aktivierungsenergien zu formulieren.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel führen wir zunächst in die Beschreibung eines thermisch aktivierten Hopping-Transports in ungeordneten Systemen ein. In den Abschnitten 2.3 und 2.4 spezifizieren wir diesen Transport für ein Fermi-Gittergas, auf dessen Grundlage wir weiterhin die Theorie von Ambegaokar, Halperin und Langer [1] erläutern. Diese liefert eine analytische Form, ein ungeordnetes System aus Fermionen als ein Netzwerk aus mikroskopischen Leitwerten zu interpretieren, aus denen anschließend Aktivierungsenergien für die makroskopische Leitfähigkeit eines solchen Netzwerks bestimmt werden können. Für ihre Theorie setzen Ambegaokar et al. voraus, dass die Teilchen auch im Nichtgleichgewicht mit stationärem Strom keinen räumlichen Korrelationen unterliegen. Diese Annahme wollen wir später in Kapitel 5 mittels Monte-Carlo-Simulationen genauer betrachten.

2.1 Hopping-Transport in ungeordneten Systemen

Wenn wir von Hopping-Transport sprechen, ist damit ein lokaler Teilchentransport gemeint, der durch Sprünge zwischen benachbarten diskreten Orten stattfindet, an welchen sich ein Teilchen aufhalten darf. Diese diskreten Orte sind in Abbildung 2.1 skizziert und werden im Folgenden als Knoten bezeichnet. Für die Spezifikation der Besetzung eines Knotens i führen wir eine Besetzungszahl n_i ein mit der Eigenschaft

$$n_i = \begin{cases} 0, & \text{Knoten ist unbesetzt,} \\ 1, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{2.1}$$

Damit der Sprung $i \to j$ eines Teilchens an Knoten i zu einem benachbarten Knoten j gelingen kann, muss der Knoten i besetzt ($n_i = 1$) und der Knoten j unbesetzt ($n_j = 0$) sein. Wir drücken dies in der notwendigen Bedingung

$$n_i(1 - n_j) \stackrel{!}{=} 1 \tag{2.2}$$

aus.
Für den Fall, dass sich das System dauerhaft in einem stationären Zustand befindet, kennzeichnen wir im Folgenden mit der Notation „$\langle ... \rangle$“ den Mittelwert im Limes unendlicher Zeit

$$\langle X(t)\rangle = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathrm{d}\tau\, X(\tau) \tag{2.3}$$

einer von der Systemzeit t abhängigen Größe $X(t)$. Wir gehen davon aus, dass für diese Mittelwerte Ergodizität gilt. Um zusätzlich kenntlich zu machen, um welche Art stationären Zustandes es sich handelt, führen wir die Kürzel „eq“ (*equilibrium*, eng. für ‚Gleichgewicht‘) und „ness“ (*non-equilibrium steady state*, engl. für ‚stationärer Nichtgleichgewichtszustand‘) ein. Ersteres kennzeichnet das thermodynamische Gleichgewicht, in diesem Fall ist der makroskopische Strom null. Letzteres kennzeichnet ein Nichtgleichgewicht mit konstantem makroskopischen Strom verschieden von null. Wenn wir keines der Kürzel explizit anführen, so reden wir im Allgemeinen von beiden Zuständen.
Der Zeitmittelwert des in Gleichung (2.2) angegebenen Ausdrucks $\langle n_i(1-n_j)\rangle$ gibt damit an, wie häufig diese notwendige Bedingung einens Sprungs erfüllt wird, die aus dem Verbot der Doppelbesetzung folgt. Zwischen den Teilchen gibt es keine weiteren Wechselwirkungen, jedoch gibt es noch eine Reihe an Potentialen, welche die zeitliche Häufigkeit von Sprüngen $i \to j$ ebenfalls bedingen. Diese Potentiale resultieren aus der Temperatur des Systems, der lokalen Potentiallandschaft an und zwischen den Knoten und ggf. aus externen Potentialen, welche auf die Teilchen des Systems wirken. Den Einfluss dieser Potentiale auf das Sprungverhalten präzisieren wir durch eine primäre Sprungrate ω_{ij}, welche genau dann die zeitliche Häufigkeit eines Sprungs $i \to j$ beschreibt, wenn die dazu notwendige Bedingung aus Gleichung (2.2) bereits erfüllt ist.

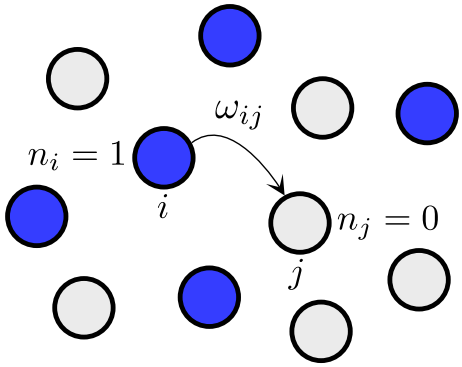


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Knoten eines ungeordneten Systems. Ein Knoten kann frei (grau) oder von einem Teilchen besetzt sein (blau). Solange das Ereignis $n_i(1-n_j) = 1$ gilt, springt ein Teilchen mit der Häufigkeit ω_{ij} von i nach j.

Für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht gehen wir davon aus, dass die Sprünge dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität [8] genügen und damit die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts bezüglich der Boltzmann-Statistik mit

$$\exp(-\beta\varepsilon_i)\omega_{ij}^{\mathrm{eq}} = \exp(-\beta\varepsilon_j)\omega_{ji}^{\mathrm{eq}} \tag{2.4}$$

erfüllen. Dabei beschreibt $\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ (k_B: Boltzmann-Konstante, T: Temperatur) die Temperaturabhängigkeit und ε_i die potentielle Energie eines Teilchens an einem

Knoten i. Die primäre Sprungrate ω_{ij}, also die Häufigkeit eines Sprungs $i \to j$ für $n_i = 1$ und $n_j = 0$, können wir demnach im thermodynamischen Gleichgewicht mit

$$\omega_{ij}^{\mathrm{eq}} = \nu \exp\left[-\beta(\varepsilon_{ij}^{\mathrm{s}} - \varepsilon_i)\right] \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{ij}^{\mathrm{s}} \overset{(2.4)}{=} \varepsilon_{ji}^{\mathrm{s}} \tag{2.5}$$

ausdrücken, wobei $\varepsilon_{ij}^{\mathrm{s}}$ als Sattelpunktenergie eine lokale Potentialbarriere zwischen den Knoten darstellt, die ein Teilchen während eines Sprungs überwinden muss. Der Vorfaktor ν in der primären Sprungrate ist eine Versuchsfrequenz. In einem simulierten System gilt sie als reziproke Zeiteinheit und stellt für jedes physikalische System eine charakteristische Größe dar.

Wir wollen nun eine konstante externe Triebkraft $\mathbf{F}_{\mathrm{ext}}$ einführen, die auf die Teilchen wirkt. Dies führt zu einer modifizierten primären Sprungrate

$$\omega_{ij}^{\mathrm{ness}} = \omega_{ij}^{\mathrm{eq}} \exp\left(\frac{B_{ij}}{2}\right), \tag{2.6}$$

wobei wir $\mathbf{F}_{\mathrm{ext}}$ in der dimensionslosen Größe

$$B_{ij} = \beta\, \mathbf{F}_{\mathrm{ext}} \cdot \mathbf{R}_{ij} \tag{2.7}$$

einbringen. Der Vektor $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ zeigt von Knoten i am Ort $\mathbf{R}_i$ zu Knoten j am Ort $\mathbf{R}_j$ und beschreibt damit, in welcher Richtung und Distanz ein Sprung $i \to j$ stattfindet. Für $\mathbf{F}_{\mathrm{ext}} = \mathbf{0}$ befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht. Ist $|\mathbf{F}_{\mathrm{ext}}| = \text{konst.} > 0$ und $T > 0$, wollen wir davon ausgehen, dass sich ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand einstellt. Die konstante Triebkraft ungleich null wird früher oder später zu einem zeitlich konstanten („stationären“), von null verschiedenen („Nichtgleichgewichts-“) Strom führen.

Die allgemeine Häufigkeit eines Sprungs von einem Knoten i zu einem benachbarten Knoten j können wir damit in einem direktionalen lokalen Teilchenstrom

$$\Gamma_{ij} = \omega_{ij} \langle n_i (1 - n_j) \rangle \tag{2.8}$$

als Anzahl solcher Sprünge $i \to j$ im zeitlichen Mittel ausgedrücken. Mit der Bezeichnung „direktional“ wollen wir hier darauf hinweisen, dass dies lediglich der Teilchenstrom in einer von zwei Richtungen, nämlich von i nach j ist. Zusammen mit dem direktionalen Teilchenstrom Γ_{ji} in entgegengesetzter Richtung bilden wir einen effektiven lokalen Teilchenstrom

$$\mathbf{I}_{ij} = (\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji}) \hat{\mathbf{R}}_{ij} \tag{2.9}$$

von Knoten i zu Knoten j, also in der Richtung $\hat{\mathbf{R}}_{ij} = \mathbf{R}_{ij}/|\mathbf{R}_{ij}|$.

2.2 Teilchen-Loch-Symmetrie

Wenn sich an jedem besetzten Knoten ($n = 1$) ein Teilchen befindet, nennen wir äquivalent dazu ein „Loch“, was wir an einem unbesetzten Knoten ($n = 0$) vorfinden. Mit jedem Sprung eines Teilchens von i nach j, springt auch ein Loch von j nach

i. Die Besetzung eines Knotens durch ein Loch beschreiben wir mit $\tilde{n} = 1 - n$ durch das Fehlen eines Teilchens. Für den Transport bedeutet das, dass sich auch das effektive Potential an den Knoten auf ein Loch genau gegensätzlich auswirken muss, wie es das auf ein Teilchen tut. In unserer Form der primären Sprungrate ω_{ij} müssen wir dafür die Platzenergien ε_i , ε_j und den Einfluss des externen Kraftfeldes B_{ij} umkehren. Für ein Loch ergibt sich also die primäre Sprungrate

$$\tilde{\omega}_{ij}^{\text{ness}} = \nu \exp\left[-\beta(\varepsilon_{ij}^{\text{s}} - \varepsilon_j) + \frac{B_{ji}}{2}\right] = \omega_{ji}^{\text{ness}} \tag{2.10}$$

und der effektive lokale Teilchenstrom

$$\tilde{\mathbf{I}}_{ij} = (\tilde{\Gamma}_{ij} - \tilde{\Gamma}_{ji})\hat{\mathbf{R}}_{ij} = (\Gamma_{ji} - \Gamma_{ij})\hat{\mathbf{R}}_{ij} = -\mathbf{I}_{ij}. \tag{2.11}$$

Wir schreiben die Symmetriebedingung

$$\gamma(-\varepsilon_i\,,\,-\varepsilon_j) = \gamma(\varepsilon_j\,,\,\varepsilon_i). \tag{2.12}$$

2.3 Gittergas-Modell

Wenn wir die Knoten eines ungeordneten Systems in einem kubischen Gitter anordnen, beschreibt die Gitterkonstante a den Abstand eines jeden Knotens zu seinen sechs Nachbarn. In Abbildung 2.2 haben wir diesen Aufbau schematisch dargestellt.

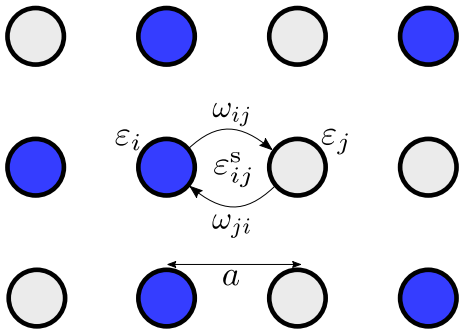


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der Knoten eines Gittergases mit Gitterkonstante a. Solange das Ereignis $n_i(1 - n_j) = 1$ gilt, springt ein Teilchen mit der Häufigkeit ω_{ij} von Knoten i mit Energie ε_i zu Knoten j mit Energie ε_j.

Dadurch stehen jedem Knoten in jeder Raumrichtung genau zwei Nachbarknoten zur Seite. Die räumliche Unordnung eines nicht-periodischen Systems resultiert aus den Fluktuationen der Bindungslängen und -winkel zwischen den Knoten. Diese beeinflussen das Sprungverhalten der Teilchen maßgeblich in der Energie, die für einen Sprung aufgebracht werden muss. Im Gittergas-Modell berücksichtigen wir diese Fluktuationen, indem wir die Knotenenergien ε_i aus einer genormten Zufafallsverteilung $g(\varepsilon)$ mit

$$\int \mathrm{d}\varepsilon\, g(\varepsilon) = 1 \tag{2.13}$$

generieren. Aus einer Vielzahl möglicher Energieverteilungen betrachten wir folgende drei Verteilungen:

(I) Gleichverteilung:

$$g_{\mathrm{I}}(\varepsilon) = \begin{cases} \Delta_\varepsilon^{-1}, & 0 \leq \varepsilon \leq \Delta_\varepsilon, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{2.14}$$

Im Intervall $[0, \Delta_\varepsilon]$ sind alle Knotenenergien mit gleicher Wahrscheinlichkeit vertreten. Der Parameter Δ_ε ist ein Maß für die Stärke der Unordnung.

(II) Gaußverteilung:

$$g_{\mathrm{II}}(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\varepsilon^2}} \left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma_\varepsilon^2} \right). \tag{2.15}$$

Nach dem zentralen Grenzwertsatz eignet sich die Gaußverteilung dazu, solche Systeme zu approximieren, deren Unordnung einer additiven Überlagerung vieler unabhängiger Zufallseffekte entspricht. Sie präferiert den Mittelwert als häufigstes Ereignis und liefert über die Standardabweichung σ_ε einen Parameter für die Stärke der Unordnung im System.

(III) Exponentialverteilung für negative Platzenergien:

$$g_{\mathrm{III}}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_0} \exp\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \Theta(-\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon_0} \exp\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right), & \varepsilon \leq 0, \\ 0, & \varepsilon > 0. \end{cases} \tag{2.16}$$

Die Exponentialverteilung präferiert die maximal mögliche Energie $\varepsilon_{\max}/\varepsilon_0 = 0$, wobei die Häufigkeit niedriger Energien mit der Rate $1/\varepsilon_0$ abnimmt. Diese Rate ist damit ein Maß für die Stärke der Unornung.

Ebenso wie die Knotenenergien können auch die Potentialbarrieren auf verschiedene Weisen gewählt werden, um eine bestimmte Form der Unordnug im System zu modellieren. Allgemein soll gelten, dass die Sattelpunktenergien

$$\varepsilon_{ij}^{\mathrm{s}} = \max(\varepsilon_i, \varepsilon_j) + u_{ij} \quad \text{mit} \quad u_{ij} > 0 \quad \text{und} \quad u_{ij} = u_{ji} \tag{2.17}$$

lokale Maxima in der Potentiallandschaft für die Teilchen beschreiben und somit größer sind als die Knotenenergien ε_i, ε_j. Die Energie u_{ij} kann hier als die kleinere von zwei Barrieren verstanden werden, welche ein Teilchen auf zwei verschiedenen Wegen $i \to j$, $j \to i$ überwinden muss. Es sollen folgende zwei Verteilungen $\Psi_u(u_{ij})$ dieser kleineren Barriere betrachtet werden:

(I) „CSP“-Modell (*constant saddle point*, engl. für ‚konstanter Sattelpunkt‘):

Ein erster Ansatz ist, die Sattelpunktenergie

$$\varepsilon_{ij}^{\mathrm{s}} = \varepsilon_{\mathrm{s}} \tag{2.18}$$

konstant zu halten. Die kleinere Barriere u_{ij} ist damit vom Maximum der Knotenenergien $\max(\varepsilon_i, \varepsilon_j)$ abhängig.

(II) „CLB“-Modell (*constant lower barrier*, engl. für ‚konstante kleinere Barriere‘):

Wählt man $\Psi_u(u_{ij}) = \delta(u - u_0)$, so erhält man

$$u_{ij} = u_0 > 0 \tag{2.19}$$

als konstante kleinere Barriere. Hier stehen anders als beim CSP-Modell die Sattelpunkte $\varepsilon^{\mathrm{s}}_{ij}$ in direktem Bezug zu den Knotenenergien.

Wegen der periodischen Struktur des Gitters besteht ein konstanter Abstand $|\mathbf{R}_{ij}| = a$ zwischen allen benachbarten Gitterknoten. Damit lässt sich auch die lokale Einwirkung der in Gleichung (2.7) betrachteten Kraft $\mathbf{F}_{\mathrm{ext}}$ mit

$$B_{ij} = B\,\hat{\mathbf{F}}_{\mathrm{ext}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij} = -B_{ji} \quad \text{und} \quad B = \beta a F_{\mathrm{ext}} \tag{2.20}$$

für jeden Sprung ebenfalls als konstant betrachten. Dabei ist $\hat{\mathbf{F}}_{\mathrm{ext}} = \mathbf{F}_{\mathrm{ext}}/F_{\mathrm{ext}}$ mit $F_{\mathrm{ext}} = |\mathbf{F}_{\mathrm{ext}}|$ der Einheitsvektor in Richtung der Kraft.

2.4 Fermi-Gittergas im Gleichgewicht

Betrachten wir ein Gittergas aus gleichartigen Fermionen im thermodynamischen Gleichgewicht, ist der Zeitmittelwert der Besetzung eines Knotens i im großkanonischen Ensemble

$$\langle n_i \rangle_{\mathrm{eq}} = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\varepsilon_i - \mu_{\mathrm{eq}})]} = f(\beta(\varepsilon_i - \mu_{\mathrm{eq}})) \tag{2.21}$$

durch die Platzenergie ε_i an diesem Knoten gegeben, wobei

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(x)} \tag{2.22}$$

die Fermifunktion und μ_{eq} das chemische Potential ist.
Wir werden im Folgenden zeigen, dass mit der Bedingung des detaillierten Gleichgewichts und den Mittelwerten der Besetzungszahlen nach der Fermifunktion der lokale Teilchenstrom verschwindet. Dazu verwenden wir, dass die Mittelwerte der Besetzungszahlen in der Form

$$\langle n_i n_j \rangle_{\mathrm{eq}} = \langle n_i \rangle_{\mathrm{eq}} \langle n_j \rangle_{\mathrm{eq}} \tag{2.23}$$

statistisch unabhängig voneinander sind. Deshalb können wir die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts aus Gleichung (2.4) nun mit der Fermiverteilung in der Form

$$\frac{\omega^{\mathrm{eq}}_{ij}}{\omega^{\mathrm{eq}}_{ji}} \overset{(2.4)}{=} \exp[\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)] = \frac{\langle n_i \rangle^{-1}_{\mathrm{eq}} - 1}{\langle n_j \rangle^{-1}_{\mathrm{eq}} - 1} = \frac{\langle n_j \rangle_{\mathrm{eq}} - \langle n_i \rangle_{\mathrm{eq}} \langle n_j \rangle_{\mathrm{eq}}}{\langle n_i \rangle_{\mathrm{eq}} - \langle n_i \rangle_{\mathrm{eq}} \langle n_j \rangle_{\mathrm{eq}}} \tag{2.24}$$

schreiben. Hieraus folgt, dass der direktionale lokale Teilchenstrom aus Gleichung (2.8)

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ij}^{\mathrm{eq}} &= \omega_{ij}^{\mathrm{eq}} \langle n_i(1-n_j)\rangle_{\mathrm{eq}} \\
&\overset{(2.23)}{=} \omega_{ij}^{\mathrm{eq}} \Big(\langle n_i\rangle_{\mathrm{eq}} - \langle n_i\rangle_{\mathrm{eq}} \langle n_j\rangle_{\mathrm{eq}} \Big) \\
&\overset{(2.4)}{=} \omega_{ji}^{\mathrm{eq}} \exp[\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)] \Big(\langle n_i\rangle_{\mathrm{eq}} - \langle n_i\rangle_{\mathrm{eq}} \langle n_j\rangle_{\mathrm{eq}} \Big) \\
&\overset{(2.24)}{=} \omega_{ji}^{\mathrm{eq}} \Big(\langle n_j\rangle_{\mathrm{eq}} - \langle n_i\rangle_{\mathrm{eq}} \langle n_j\rangle_{\mathrm{eq}} \Big) \\
&\overset{(2.23)}{=} \omega_{ji}^{\mathrm{eq}} \langle n_j(1-n_i)\rangle_{\mathrm{eq}} \\
&= \Gamma_{ji}^{\mathrm{eq}}
\end{aligned} \tag{2.25}$$

für beide Sprungrichtungen $i \to j$, $j \to i$ gleich ist und der effektive lokale Teilchenstrom aus Gleichung (2.9)

$$\mathbf{I}_{ij}^{\mathrm{eq}} = (\Gamma_{ij}^{\mathrm{eq}} - \Gamma_{ji}^{\mathrm{eq}}) \hat{\mathbf{R}}_{ij} = \mathbf{0} \tag{2.26}$$

für das thermodynamische Gleichgewicht verschwindet.

Für $T \to 0$ ist $\mu_{\mathrm{eq}} = \varepsilon_{\mathrm{F}}$, wobei ε_{F} die Fermienergie ist. Sie beschreibt die maximale besetzte Energie eines Systems bei $T \to 0$, wobei alle Energien $\varepsilon_i \leq \varepsilon_{\mathrm{F}}$ besetzt und alle Energien $\varepsilon_i > \varepsilon_{\mathrm{F}}$ unbesetzt sind. Damit ergibt sie sich aus der Verteilung der Platzenergien $g(\varepsilon)$ und der Konzentration an Fermionen

$$c = \sum_{-\infty \leq \varepsilon_i \leq \varepsilon_{\mathrm{F}}} g(\varepsilon_i) = \frac{N}{M}, \tag{2.27}$$

welche außerdem durch das Verhältnis zwischen der Anzahl an Fermionen N und der Anzahl an Knoten M im System beschrieben werden kann. Die Fermienergie ermitteln wir numerisch, indem wir M nach den Gleichungen (2.14) bis (2.16) zufällig generierte Platzenergien aufsteigend sortieren und je nach Konzentration an Fermionen die Energie an $N(c)$-ter Stelle in dieser sortierten Reihe auswählen.
Für ein unendlich großes Fermi-Gittergas mit gleicher Konzentration an Fermionen ($M \to \infty$ und $c = $ konst.) gehen wir davon aus, dass jede erlaubte Platzenergie ε_i vorkommt. Dann geht die Summe für diskrete Platzenergien ε_i aus Gleichung (2.27) in ein Integral für kontinuierliche Platzenergien ε über,

$$c \to \int_{-\infty}^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \mathrm{d}\varepsilon \, g(\varepsilon). \tag{2.28}$$

Aus der Umkehrfunktion $\varepsilon_{\mathrm{F}}(c)$ erhalten wir für die in den Gleichungen (2.14) bis (2.16) angeführten Energieverteilungen die Fermienergien

$$\varepsilon_{\mathrm{F}}^{\mathrm{I}}(c) \to c\Delta_\varepsilon, \tag{2.29}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{F}}^{\mathrm{II}}(c) \to \sqrt{2}\sigma_\varepsilon \, \mathrm{erf}^{-1}(2c-1), \tag{2.30}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{F}}^{\mathrm{III}}(c) \to \varepsilon_0 \ln c. \tag{2.31}$$

2.5 Theorie nach Ambegaokar, Halperin und Langer

Um den stationären Nichtgleichgewichtszustand weiter zu spezialisieren, wollen wir im Folgenden beispielhaft von elektrisch geladenen Fermionen ausgehen, welche durch eine externe Kraft $\mathbf{F}_{\text{ext}} = q\mathbf{E}$ getrieben werden, wobei $\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{E}/E$ mit $E = |\mathbf{E}|$ der Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldes und q die elektrische Ladung eines Teilchens ist. Aus Gleichung (2.20) ergibt sich für elektrisch geladene Teilchen der Parameter

$$B_{ij} = B\hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij} = -B_{ji} \quad \text{mit} \quad B = \beta q E a, \tag{2.32}$$

mit welchem wir die Sprungrate nach Gleichung (2.6) modifizieren.

Bereits 1971 lieferten Ambegaokar, Halperin und Langer [1] einen Ansatz, den mikroskopischen Hopping-Transport in einem Fermi-Gittergas im stationären Nichtgleichgewichtszustand als ein Netzwerk aus lokalen elektrischen Leitwerten zwischen den Knoten zu interpretieren. Für diese Leitwerte geben Ambegaokar et al. eine analytische Beschreibung im Grenzverhalten $T \to 0$ an. Anschließend können wir aus einem Netzwerk der Leitwerte die Aktivierungsenergie seiner Gleichstromleitfähigkeit finden.
Für ihre Theorie setzen Ambegaokar et al. voraus, dass zwischen den Besetzungszahlen von Nachbarknoten keine Korrelationen bestehen. Diese Bedingung können wir in der Form

$$\langle n_i n_j \rangle_{\text{ness}} - \langle n_i \rangle_{\text{ness}} \langle n_j \rangle_{\text{ness}} \simeq 0 \tag{2.33}$$

schreiben, wobei „$\langle ... \rangle_{\text{ness}}$“ nach Gleichung (2.3) den Zeitmittelwert beschreibt. Diese Bedingung wollen wir hier und im Folgenden als Molekularfeldnäherung bezeichnen. Weil sie die einzige wirkliche Näherung in der AHL-Theorie ist, wird der Hauptteil dieser Arbeit darin bestehen, die Korrelationen für verschiedene Systeme numerisch zu simulieren (Kapitel 3) und zu diskutieren (Kapitel 5). Damit wollen wir eine Grundlage schaffen, auf welcher die Zulässigkeit der Molekularfeldnäherung (2.33) beurteilt werden kann.
Akzeptieren wir diese Näherung jedoch vorerst, können wir im *Linear-Response*-Regime (engl. für ‚lineare Antwort‘) des stationären Nichtgleichgewichts zu einer analytischen Formulierung von elektrischen Leitwerten G_{ij} für $T \to 0$ gelangen. Die Bezeichnung „Linear-Response“ kennzeichnet hier das Regime der Kontrollparameter, in welchem sich die primäre Sprungrate $\omega_{ij}^{\text{ness}}$ aus Gleichung (2.6) und die mittleren Besetzungszahlen $\langle n_i \rangle_{\text{ness}}$ näherungsweise linear zur Triebkraft bzw. zu B_{ij} verhalten. Wir wollen diese Größen deshalb im Folgenden in erster Ordnung um den Gleichgewichtszustand nähern und kennzeichen dies mit dem Symbol „$\mathcal{O}_{\text{I}}$“ über dem Gleichheitszeichen. Für das Linear-Response-Regime entwickeln wir die primäre Sprungrate um $B_{ij}^{\text{eq}} = 0$,

$$\omega_{ij}^{\text{ness}} = \omega_{ij}^{\text{eq}} \exp\left(\frac{B_{ij}}{2}\right) \overset{\mathcal{O}_{\text{I}}}{=} \omega_{ij}^{\text{eq}} \left(1 + \frac{B_{ij}}{2}\right). \tag{2.34}$$

Den Mittelwert einer Besetzungszahl im stationären Nichtgleichgewicht können wir mit

$$\langle n_i \rangle_{\text{ness}} = \langle n_i \rangle_{\text{eq}} + \langle \delta n_i \rangle = f(\beta(\varepsilon_i - \mu_i)) \tag{2.35}$$

durch ein lokales chemisches Potential $\mu_i(\mathbf{E}) = \mu_{\text{eq}} + \delta\mu_i(\mathbf{E})$ ausdrücken, welches für jeden Knoten i spezifisch ist. Wir entwickeln $\langle n_i \rangle_{\text{ness}}$ im Linear-Response-Regime in erster Ordnung um μ_{eq},

$$\langle n_i \rangle_{\text{ness}} = f(\beta(\varepsilon_i - \mu_i)) \overset{\mathcal{O}_{\text{I}}}{=} \langle n_i \rangle_{\text{eq}} + \Big(\langle n_i \rangle_{\text{eq}} - \langle n_i \rangle_{\text{eq}}^2 \Big) \beta \delta\mu_i. \tag{2.36}$$

Damit können wir den direktionalen lokalen Teilchenstrom

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ij}^{\text{ness}} &= \omega_{ij}^{\text{ness}} \langle n_i (1 - n_j) \rangle_{\text{ness}} \overset{(2.33)}{\simeq} \omega_{ij}^{\text{ness}} \langle n_i \rangle_{\text{ness}} \Big(1 - \langle n_j \rangle_{\text{ness}} \Big) \\
&\overset{(2.37)}{\underset{(2.35)}{=}} \omega_{ij}^{\text{eq}} \exp\left(\frac{B_{ij}}{2} \right) \Big(\langle n_i \rangle_{\text{eq}} + \langle \delta n_i \rangle \Big) \Big(1 - \langle n_j \rangle_{\text{eq}} - \langle \delta n_j \rangle \Big) \\
&= \exp\left(\frac{B_{ij}}{2} \right) \left(1 + \frac{\langle \delta n_i \rangle}{\langle n_i \rangle_{\text{eq}}} \right) \left(1 - \frac{\langle \delta n_j \rangle}{1 - \langle n_j \rangle_{\text{eq}}} \right) \Gamma_{ij}^{\text{eq}} \\
&\overset{\mathcal{O}_{\text{I}}}{=} \left(1 + \frac{B_{ij}}{2} + \frac{\langle \delta n_i \rangle}{\langle n_i \rangle_{\text{eq}}} - \frac{\langle \delta n_j \rangle}{1 - \langle n_j \rangle_{\text{eq}}} \right) \Gamma_{ij}^{\text{eq}}
\end{aligned} \tag{2.37}$$

und den effektiven lokalen Teilchenstrom

$$\begin{aligned}
\mathbf{I}_{ij}^{\text{ness}} &= (\Gamma_{ij}^{\text{ness}} - \Gamma_{ji}^{\text{ness}}) \hat{\mathbf{R}}_{ij} \\
&\overset{(2.37)}{=} \left(\frac{B_{ij} - B_{ji}}{2} + \frac{\langle \delta n_i \rangle}{\langle n_i \rangle_{\text{eq}}} + \frac{\langle \delta n_i \rangle}{1 - \langle n_i \rangle_{\text{eq}}} - \frac{\langle \delta n_j \rangle}{\langle n_j \rangle_{\text{eq}}} - \frac{\langle \delta n_j \rangle}{1 - \langle n_j \rangle_{\text{eq}}} \right) \Gamma_{ij}^{\text{eq}} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \\
&\overset{(2.20)}{=} \left(\beta q \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \frac{\langle \delta n_i \rangle}{\langle n_i \rangle_{\text{eq}} (1 - \langle n_i \rangle_{\text{eq}})} - \frac{\langle \delta n_j \rangle}{\langle n_j \rangle_{\text{eq}} (1 - \langle n_j \rangle_{\text{eq}})} \right) \Gamma_{ij}^{\text{eq}} \hat{\mathbf{R}}_{ij} \\
&\overset{(2.36)}{=} \big(q \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \mu_i - \mu_j \big) \, \beta \Gamma_{ij}^{\text{eq}} \hat{\mathbf{R}}_{ij}
\end{aligned} \tag{2.38}$$

für das Linear-Response-Regime im stationären Nichtgleichgewicht beschreiben. Den ersten Teil des effektiven Teilchenstroms verstehen wir als elektro-chemische Potentialdifferenz bzw. als Spannung

$$U_{ij} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \frac{\mu_i - \mu_j}{q}. \tag{2.39}$$

Den zweiten Teil interpretieren wir in diesem Zusammenhang als lokalen elektrischen Leitwert

$$G_{ij} = \frac{q I_{ij}^{\text{ness}}}{U_{ij}} = \beta q^2 \Gamma_{ij}^{\text{eq}} = \beta q \omega_{ij}^{\text{eq}} \langle n_i \rangle_{\text{eq}} \Big(1 - \langle n_j \rangle_{\text{eq}} \Big) \tag{2.40}$$

einer Verbindung zweier Knoten.

Für tiefe Temperaturen ($T \to 0$) geht das chemische Potential gegen die Fermienergie ($\mu \to \varepsilon_\mathrm{F}$) und die Fermifunktion zeigt das Verhalten

$$f(\beta(\varepsilon-\mu)) = \frac{1}{1+\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]} \to \exp[-\beta \max(0,(\varepsilon-\mu))], \tag{2.41}$$

sodass für die lokalen elektrischen Leitwerte dann das Verhalten

$$\begin{aligned} & G_{ij} \to \beta q^2 \nu \exp(-\beta \Delta_{ij}) \\ \text{mit} \quad & \Delta_{ij} = \varepsilon_{ij}^\mathrm{s} + \max(0, \varepsilon_\mathrm{F} - \varepsilon_i) + \max(0, \varepsilon_\mathrm{F} - \varepsilon_j) - \varepsilon_\mathrm{F} \end{aligned} \tag{2.42}$$

folgt. Damit können wir den Hopping-Transport im stationären Nichtgleichgewicht durch thermisch aktivierte Leitwerte beschreiben, nach welchen in Form effektiver Potentialbarrieren an den Verbindungen der Knoten im Fermi-Gittergas ein lokaler Teilchenstrom erst dann möglich ist, wenn die Energie der Teilchen diese Barrieren überschreitet. Für die in Gleichung (2.18) beschriebenen Sattelpunkte des CSP-Modells finden wir die effektiven Potentialbarrieren

$$\Delta_{ij}^\mathrm{CSP} = \varepsilon_\mathrm{s} + \frac{|\varepsilon_i - \varepsilon_\mathrm{F}| + |\varepsilon_j - \varepsilon_\mathrm{F}| - \varepsilon_i - \varepsilon_j}{2}, \tag{2.43}$$

während das in Gleichung (2.19) beschriebene CLB-Modell

$$\Delta_{ij}^\mathrm{CLB} = u_0 + \frac{|\varepsilon_i - \varepsilon_\mathrm{F}| + |\varepsilon_j - \varepsilon_\mathrm{F}| + |\varepsilon_i - \varepsilon_j|}{2}. \tag{2.44}$$

ist. Ein Netzwerk aus diesen effektiven Barrieren liefert uns die Aktivierungsenergie E_A für die Gleichstromleitfähigkeit des Systems, wie wir in Kapitel 4 sehen werden.

Kapitel 3

Methodik

Um das Verhalten der Besetzungskorrelationen zu untersuchen und die in Gleichung (2.33) getroffene Annahme von Ambegaokar, Halperin und Langer [1] zu überprüfen, simulieren wir die in Abschnitt 2.4 beschriebene Fermi-Gittergase mittels einer Monte-Carlo-Methode [9]. Mit dieser Methode können wir jedes einzelne Teilchen und jeden einzelnen Knoten instanziieren und somit zu jeder Zeit alle mikroskopischen Informationen über Ort, Transport und Energie abfragen.

3.1 First-Reaction-Time-Kinetic-Monte-Carlo-Verfahren

Zur Simulation verwenden wir einen Algorithmus, in welchem wir anfangs einmalig für jeden potentiellen Sprung $i \to j$ einen Zeitpunkt $t_{ij} = t_0 + \Delta t_{ij}$ als stochastische Variable ermitteln, zu dem ein solcher Sprung $i \to j$ theoretisch stattfindet. Jeder Zeitpunkt t_{ij} ist damit von einer Reaktionszeit Δt_{ij} abhängig. Anschließend führen wir denjenigen Sprung mit der kleinsten Reaktionszeit $\min\{\Delta t_{ij}\}$ aus, erhöhen die Systemzeit um $\min\{\Delta t_{ij}\}$ und aktualisieren die Reaktionszeiten für alle diejenigen potentiell nächsten Sprünge, an welchen die Knoten i oder j des ausgeführten Sprungs erneut beteiligt wären. Dies können wir dann für eine endliche Anzahl an Sprüngen wiederholen.
Die Zulässigkeit eines Sprungs $n_i(1 - n_j)$ überprüfen wir durch Abfrage der Besetzungen an den beteiligten Knoten. Ist ein potentieller Sprung möglich, so ermitteltn wir eine Reaktionszeit. Ist ein potentieller Sprung nicht möglich, weil ein Zielknoten j besetzt oder ein Startknoten i unbesetzt ist, so beziehen wir ihn nicht in die Auswahl des nächsten Sprungs mittels der Reaktionszeiten ein. Auch diese Zulässigkeit müssen wir nach jedem Sprung für all diejenigen potentiell nächsten Sprünge aktualisieren, an welchen i oder j erneut beteiligt wären.
Zur Ermittlung der kleinsten Reaktionszeit können wir die primären Sprungraten ω_{ij} benutzen. Gillespie lieferte 1978 eine Form [10] für solche Reaktionszeiten aus Übergangsraten von Systemzuständen. Wenn wir davon ausgehen, dass sich das System in einem Zustand t_0 befindet, für den alle ω_{ij} und alle n_i bekannt sind, wird das System durch einen Sprung $i \to j$ zur Zeit $t_{ij} > t_0$ in einen neuen Zustand t_{ij} mit verändertem n_i und n_j übergehen. Wenn wir im Folgenden von einem Sprung reden, dann meinen wir einen Übergang des Systems in einen neuen Systemzustand mit veränderten Besetzungszahlen, der durch eine fortgeschrittene Systemzeit cha-

rakterisiert wird.
Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Reaktionszeit eines Sprungs $i \to j$ zur Zeit t_{ij}

$$\begin{aligned}\rho_{ij}(\Delta t_{ij}) &= \omega_{ij} \exp\left[-\int_{t_0}^{t_{ij}} \mathrm{d}\tau \sum_j \omega_{ij}\right] \\ &= \omega_{ij} \exp\left[-\Delta t_{ij} \sum_j \omega_{ij}\right]\end{aligned} \tag{3.1}$$

schreiben wir als Produkt der primären Sprungrate und der Verweilwahrscheinlichkeit eines Teilchens am Startknoten i. Für diese Verweilwahrscheinlichkeit gilt, dass die Verweildauer bzw. die Reaktionszeit exponentialverteilt ist. Daraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Reaktionszeit eines Sprungs

$$P_{ij}(\Delta t_{ij}) = \int_0^{\Delta t_{ij}} \mathrm{d}\tau\, \rho_{ij}(\tau) = \frac{\omega_{ij}}{\sum_j \omega_{ij}} \left[1 - \exp\left(-\Delta t_{ij} \sum_j \omega_{ij}\right)\right] \tag{3.2}$$

mit $P_{ij} \in [0, 1]$. Die Umkehrfunktion

$$\Delta t_{ij}(P_{ij}) = \frac{1}{\sum_j \omega_{ij}} \ln\left(\frac{\sum_j \omega_{ij}}{\omega_{ij}} P_{ij}\right) \tag{3.3}$$

liefert uns eine Verteilung der Reaktionszeit Δt_{ij}. In unserer Implementierung simulieren wir die Reaktionszeit für jeden Sprung, indem wir ihre Wahrscheinlichkeitsverteilung P_{ij} nach der Inversionsmethode [11] mittels gleichverteilter Zufallszahlen im Intervall $[0, 1]$ erzeugen.
In der zuvor beschriebenen Form des Algorithmus ist nur die kleinste Reaktionszeit $\min\{\Delta t_{ij}\}$ zur Auswahl des nächsten Sprungs entscheidend. Für diesen Sprung gilt, dass zuvor kein anderer Sprung stattgefunden hat. Innerhalb dieser Reaktionszeit $\min\{\Delta t_{ij}\}$ ist dann die Verweilwahrscheinlichkeit eines Teilchens am Platz i gleich der Wahrscheinlichkeit

$$P_{i \nrightarrow j}(\tau \leq \min\{t_{ij}\}) = \exp(-\tau \omega_{ij}), \tag{3.4}$$

nicht von i nach j zu springen. Analog zu den Gleichungen (3.1) bis (3.3) finden wir für die Reaktionszeit des tatsächlich nächsten Sprungs eine Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{ij}(\Delta t_{ij}) &= \omega_{ij} \exp\left[-\omega_{ij} \int_{t_0}^{t_{ij}} \mathrm{d}\tau\right] \\ &= \omega_{ij} \exp\left(-\omega_{ij} \Delta t_{ij}\right)\end{aligned} \tag{3.5}$$

und eine Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\tilde{P}_{ij}(\Delta t_{ij}) = \int_0^{\Delta t_{ij}} \mathrm{d}\tau\, \tilde{\rho}_{ij}(\tau) = 1 - \exp\left(-\omega_{ij} \Delta t_{ij}\right) \tag{3.6}$$

für $t_{ij} = \min\{t_{ij}\}$. Aus der Umkehrfunktion

$$\Delta t_{ij} = \frac{\ln\left(\tilde{P}_{ij}\right)}{\omega_{ij}} \quad \text{für} \quad t_{ij} = \min\{t_{ij}\}$$

erhalten wir eine Verteilung der Reaktionszeit, wenn $i \to j$ der tatsächlich nächste Sprung ist. Analog zu Gleichung (3.3) können wir die minimale Reaktionszeit

$$\min\{\Delta t_{ij}\} = \min\left\{\frac{\ln\left(\tilde{P}_{ij}\right)}{\omega_{ij}}\right\} \tag{3.7}$$

ebenfalls nach der Inversionsmethode [11] simulieren, indem wir für $\tilde{P}_{ij}$ auf dem Intervall $[0, 1]$ gleichverteilte Zufallszahlen erzeugen und mit der primären Sprungrate ω_{ij} verrechnen.

3.2 Systemparameter

Die in Kapitel 2.3 eingeführten Parameter wie etwa die Knoten- und Sattelpunktenergien können wir bei der Initialisierung des Systems generieren. Die Knotenzahl $M \in \mathbb{N}$, die Teilchenzahl $N \in \mathbb{N}$ und die daraus resultierende Teilchenkonzentration c legen wir ebenfalls bei der Initialisierung fest. Für die Parameter M und N müssen wir je nach Rechenkapazität und Laufzeit natürliche Zahlen festlegen und das System auf eine endliche Ausdehnung begrenzen. Dabei verwenden wir periodische Randbedingungen.

Für die in dieser Arbeit gezeigten Simulationsdaten wollen wir einige Systemparameter stets konstant halten. Ihren Einfluss wollen wir hier nicht weiter betrachten. Wenn wir im Folgenden von Simulationen oder simulierten Systemen sprechen, so haben wir diese immer für 10^{10} Sprünge in einem Gitter mit $M = 10^6$ kubisch angeordneten Knoten und gaußverteilten Platzenergien durchgeführt. Außerdem haben wir die Parameter der Gaußverteilung der Platzenergien (2.15) mit dem Erwartungswert $\langle \varepsilon_i \rangle = 0$ bzw. der Standardabweichung $\sigma_\varepsilon = 1$ innerhalb der Simulation auf dimensionslose Werte genormt, so auch die Gitterkonstante mit $a = 1$ und die Versuchsfrequenz mit $\nu = 1$. Die Sattelpunktenergien an den Potentialbarrieren haben wir stets mit dem CLB-Modell berechnet und die konstante kleinere Barriere auf $u_0 = 0$ gesetzt. Diese Parameter werden erst relevant, wenn es darum geht, die Simulationen an reale Systeme anzupassen. Ein derartiger Vergleich findet in dieser Arbeit nicht statt. Die Triebkraft halten wir durch den Parameter $B = 0{,}2$ ebenfalls konstant und gehen davon aus, dass er klein genug ist, um im Linear-Response-Regime simulieren zu können. Dieser Wert für B ist ein Erfahrungswert aus Simulationen von Marco Bosi [12]. Für diesen Wert wissen wir, dass sich der makroskopische Teilchenstrom I, den wir in Kapitel 4 simulieren, näherungsweise linear zur Triebkraft verhält.

3.3 Darstellung der Daten und Standardfehler

Die simulierten Daten unterliegen in der Regel einem statistischen Rauschen, was die Bildung von Durchschnittswerten zur Veranschaulichung des Datenverlaufs teilweise unumgänglich macht. Dies gilt insbesondere für alle Parameter, die in Abhängigkeit der Platzenergien simuliert werden. Die Platzenergien sind zufällig generiert und durch den verwendeten Datentyp in der Regel einmalig vertreten. Abhängig von den Platzenergien sind vorallem die mittleren Besetzungszahlen und die damit zusammenhängenden Korrelationen, deren Abbildung wir uns in Kapitel 5 widmen. Um zu vermeiden, einen zu stark verrauschten Datenverlauf zu erhalten, benutzen wir ein sogenanntes *Binning*. Wir unterteilen in Abhängigkeit von ε_i gemessene Werte $X(\varepsilon_i)$ in Intervalle m mit der Indikatorfunktion

$$\mathbf{1}_m(\varepsilon_i) = \begin{cases} 1, & \varepsilon_m - \frac{\Delta\varepsilon}{2} \leq \varepsilon_i < \varepsilon_m + \frac{\Delta\varepsilon}{2}, \\ 0, & \text{sonst}, \end{cases} \tag{3.8}$$

wobei $\Delta\varepsilon$ die Intervallbreite und ε_m die Intervallmitte ist. Für jedes Intervall m bilden wir das arithmetische Mittel

$$\mathcal{A}_m\big(X(\varepsilon_i)\big) = \frac{1}{N_m} \sum_i \mathbf{1}_m(\varepsilon_i)\, X(\varepsilon_i) \quad \text{mit} \quad N_m = \sum_i \mathbf{1}_m(\varepsilon_i) \tag{3.9}$$

und tragen es gegen die Intervallmitte ε_m auf. Dabei ist N_m die Anzahl aller Werte $X(\varepsilon_i)$ im Intervall m. Im Folgenden werden wir ein solches Intervall evt. als „*Bin*“ (engl. für ‚Lager‘) bzw. den Vorgang an sich als „*Binning*“ bezeichnen. Zur Einschätzung der Genauigkeit bilden wir die Standardfehler der arithmetischen Mittel

$$\sigma_m^{\mathrm{S}} = \frac{\sigma_m}{\sqrt{N_m}} \quad \text{mit} \quad \sigma_m = \sqrt{\mathcal{A}_m\Big(\big[X(\varepsilon_i) - \mathcal{A}\big(X(\varepsilon_i)\big)\big]^2 \Big)} \tag{3.10}$$

für jedes Intervall m und fügen sie in Form von Fehlerbalken in die Abbildngen ein. Dabei ist σ_m die Standardabweichung des arithmetischen Mittels im Intervall m. Der Standardfehler ist ein Maß für die durchschnittliche Abweichung der Datenpunkte von ihrem arithmetischen Mittel. Weitere Fehlerquellen liegen in der Implementierung der Simulation. Intern benutzen wir den Datentyp *double* der Programmiersprache C++ zum Speichern von Zahlenwerten und geben die darin enthaltenen Daten mit einem Fehler in der Größenordung von 10^{-6} aus.

Nach dem Binning der Daten für die Korrelationen, passen wir nachträglich eine durchgezogene Linie an die Durchschnittswerte der Bins an. Diese Linie soll lediglich den Datenverlauf veranschaulichen und hat keine physikalische Interpretation. Als Funktion zur Veranschaulichung der Daten wählen wir

$$F(A\,,\,B\,,\,\beta_1\,,\,\mu_1\,,\,\beta_2\,,\,\mu_2) = f(\beta_1(\varepsilon - \mu_1))^A - f(\beta_2(\varepsilon - \mu_2))^B, \tag{3.11}$$

wobei $f(x)$ die Fermi-Funktion nach Gleichung (2.22) ist.

Kapitel 4

Arrheniusverhalten der Leitfähigkeit

Aus experimentellen Arbeiten wissen wir, dass die elektrische Leitfähigkeit σ (z.B. von Ionen in ungeordneten Gläsern) für tiefe Temperaturen $T \to 0$ der modifizierten Arrheniusgleichung mit

$$\sigma = A \exp(-\beta E_{\mathrm{A}}) \quad \text{mit} \quad A = \frac{\sigma_0}{T} \tag{4.1}$$

folgt, wobei der präexponentielle Faktor $A(T)$ eine Funktion der Temperatur ist. Die Größen σ_0 und E_{A} sind materialspezifische Konstanten, wobei E_{A} die Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit ist und σ_0 eine Funktion der Zahl der mobilen Ionen, der Mobilität der Ionen, der mittleren Distanz eines Ionen-Sprungs, der Sprungrate und der Entropie, die einem Sprung zugeordnet werden kann [6, 13].
Benutzen wir die lokalen elektrischen Leitwerte G_{ij} für kleine Temperaturen $T \to 0$ nach Gleichung (2.42) unter Verwendung der AHL-Theorie, so ergibt sich die lokale elektrische Leitfähigkeit im Linear-Response-Regime

$$\sigma_{ij} \overset{\mathcal{O}_{\mathrm{I}}}{=} \frac{J_{ij}}{E} = \frac{qI_{ij}}{aU_{ij}} = \frac{qG_{ij}}{a} = \frac{\beta q^2 \nu}{a} \exp(-\beta \Delta_{ij}). \tag{4.2}$$

Hierbei ist I_{ij} der lokale Teilchenstrom, U_{ij} eine lokale elektro-chemische Potentialdifferenz und Δ_{ij} nach Gleichung (2.42) eine effektive lokale Potentialbarriere. Für ein Netzwerk aus diesen Barrieren können wir nach der Perkolationstheorie die maximale Barriere innerhalb des ersten perkolierenen Pfades als makroskopische Aktivierungsenergie E_{A} der Leitfähigkeit verstehen. Genauer ist dies nachzulesen in der Bachelorarbeit von Julian Fischer [14]. Hier wird ein Perkolationsalgorithmus nach Hoshen und Kopelmann [15] verwendet. Jeder perkolierende Pfad P, den ein Teilchen durch ein Netzwerk aus effektiven Potentialbarrieren Δ_{ij} von einer zur anderen Seite zurücklegen kann, besteht aus den Potentialbarrieren Δ_{ij}^P. Jeder dieser Pfade hat eine maximale Barriere

$$\Delta_P^{\max} = \max_{ij} \{\Delta_{ij}^P\}. \tag{4.3}$$

Dies ist die Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit eines perkolierenden Pfades P. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit des Netzwerks

$$E_{\mathrm{A}}^{\mathrm{AHL}} = \min_{P} \{\Delta_P^{\max}\} \tag{4.4}$$

ist das Minimum dieser Maximal-Barrieren.

Im Gegenzug zu den Aktivierungsenergien aus der AHL-Theorie können wir im simulierten System einen über alle Knoten und die Simulationszeit gemittelten Teilchenstrom

$$I_{\mathrm{KMC}} = \frac{1}{M} \left(\frac{N_+ - N_-}{\mathcal{T}} \right)_{\mathrm{KMC}} \tag{4.5}$$

ermitteln. Dabei ist N_+ die Anzahl der Sprünge, welche in Richtung der Triebkraft gehen und N_- die Anzahl derer, welche entgegen der Richtung der Triebkraft gehen. Die Größe $\mathcal{T}$ ist die gesamte simulierte Zeit und setzt sich aus der Summe der Reaktionszeiten, aller simulierten Sprünge zusammen. Aus diesem mittleren globalen Teilchenstrom lässt sich eine simulierte mittlere globale Leitfähigkeit

$$\sigma_{\mathrm{KMC}} \overset{\mathcal{O}_{\mathrm{I}}}{=} \frac{q}{aU} I_{\mathrm{KMC}} = \frac{q}{Ea^2 M} \left(\frac{N_+ - N_-}{\mathcal{T}} \right)_{\mathrm{KMC}} \tag{4.6}$$

bestimmen. Tragen wir $T\sigma_{\mathrm{KMC}}$ wie in Abbildung 4.1 logarithmisch gegen T^{-1} auf, finden wir im simulierten System ein Verhalten gemäß der Arrheniusgleichung (4.1). Die Aktivierungsenergie $E_{\mathrm{A}}^{\mathrm{KMC}}$ ergibt sich in der logarithmischen Darstellung als negative Steigung einer linearen Regression der abgebildeten Daten. Wir haben den Datenverlauf aus Abbildung 4.1 im Intervall $5\,\sigma_\varepsilon/\mathrm{k_B} \leq T^{-1} \leq 11\,\sigma_\varepsilon/\mathrm{k_B}$ exponentiell nach der Arrheniusgleichung gefittet und $E_{\mathrm{A}}^{\mathrm{KMC}}$ in Abbildung 4.2 für verschiedene Teilchenkonzentrationen c aufgetragen. In diesem Temperaturbereich folgen die Simulationsdaten zuverlässig einer Exponentialfunktion, was wir aus der Arrheniusgleichung erwarten. Für höhere Temperaturen verlassen wir den Bereich des Grenzverhaltens $T \to 0$ und damit auch den Gültigkeitsbereich der Arrheniusgleichung. Für tiefere Temperaturen treten ebenfalls zu große Abweichungen auf, was wir bei kleinen Konzentrationen ($c \to 0$ bzw. $c \to 1$) früher als bei höheren Konzentrationen ($c \to 0,5$) sehen. Wir gehen davon, dass ein System mit wenig Teilchen bzw. Löchern länger braucht, um den stationären Nichtgleichgewichtszutand zu erreichen.
Vergleichen wir die Aktivierungsenergien der AHL-Theorie mit den simulierten Werten, so fällt zunächst auf, dass beide Datenverläufe die gleiche Symmetrie um eine vertikale Achse bei $c = 0,5$ aufweisen, was auf die Teilchen-Loch-Symmetrie aus Gleichung (2.12) zurückzuführen ist. Bei einer Teilchenkonzentration c bewegen sich genauso viele Teilchen in die eine Richtung, wie bei einer Teilchenkonzentration von $1 - c$ Löcher in die andere Richtung. Daraus resultiert in beiden Fällen der gleiche Strom. Dennoch liegen die Simulationswerte konsequent oberhalb der theoretischen Werte und dies für hohe Teilchenkonzentrationen stärker als für kleine. Weil die einzig bedeutsame Näherung der AHL-Theorie die Molekularfeldnäherung (2.33) ist, welche die Korrelationen der Besetzungszahlen vernachlässigt, liegt es nahe, diese Korrelationen im simulierten System näher zu betrachten. Damit befassen wir uns in Kapitel 5.

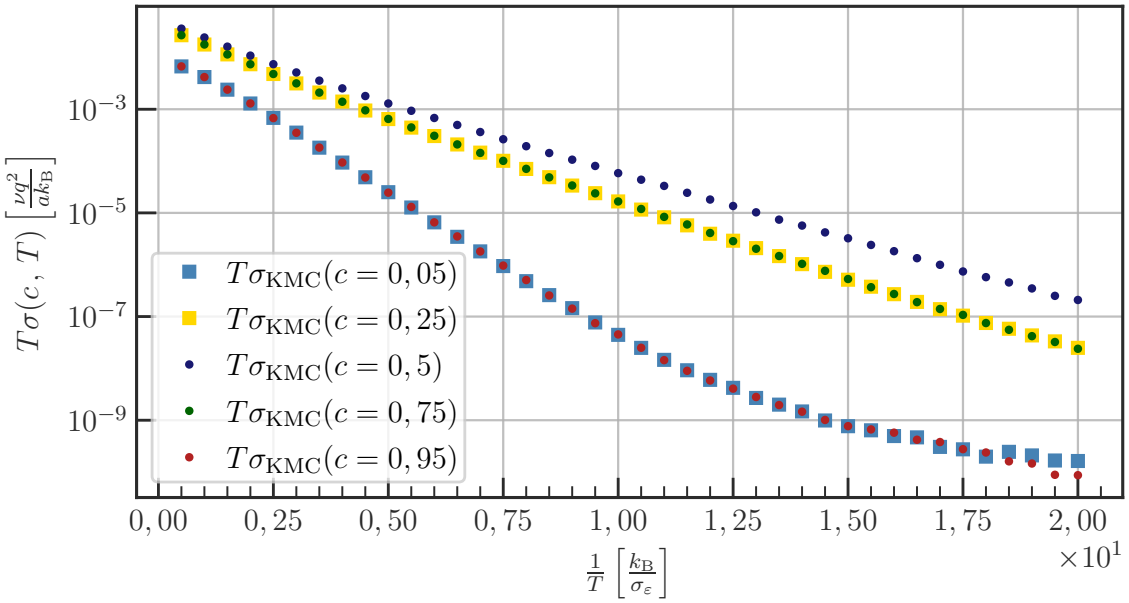


Abbildung 4.1: Arrheniusrelation der simulierten mittleren elektrischen Leitfähigkeit σ_{KMC} für verschiedene Teilchenkonzentrationen c. Die Werte σ_{KMC} wurden mittels der Atempt-Time-Kinetic-Monte-Carlo Methode [9, 10] simuliert. Für jede Kombination aus Temperatur und Konzentration wurde je eine unabhängige Simulation durchgeführt.

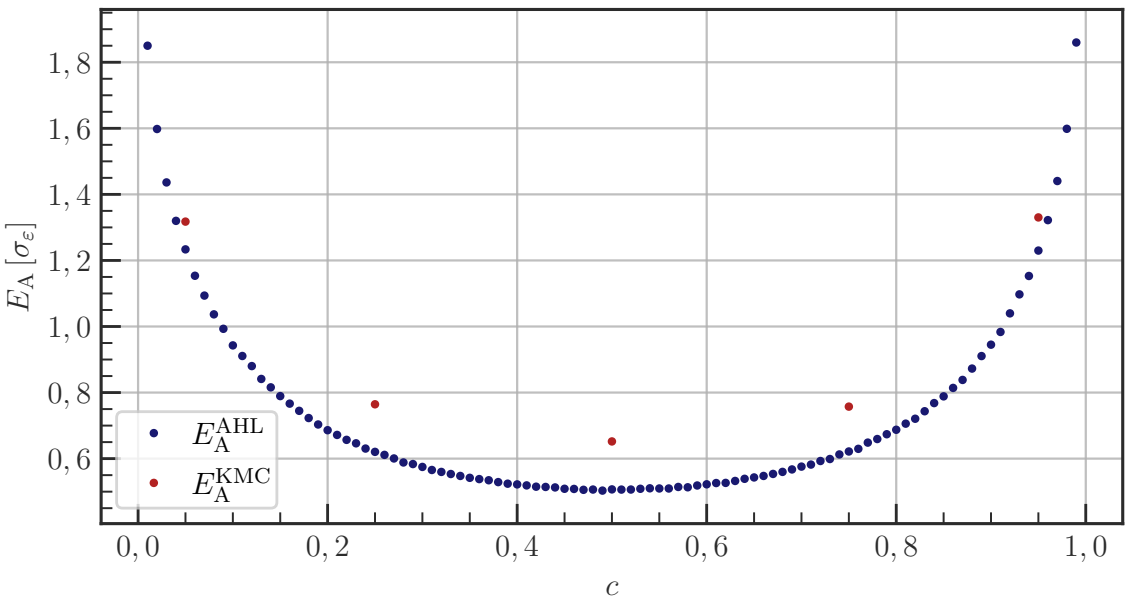


Abbildung 4.2: Aktivierungsenergien E_A für die Gleichstromleitfähigkeit. Die Werte $E_\mathrm{A}^{\mathrm{AHL}}$ wurden aus den effektiven Potentialbarrieren nach Ambegaokar et al. [1] und anschließendem Perkolationsalgorithmus nach Hoshen und Kopelmann [14, 15] ermittelt. Die Werte $E_\mathrm{A}^{\mathrm{KMC}}$ sind die Aktivierungsenergien aus der Arrheniusgleichung für die Leitfähigkeiten σ_{KMC}, welche mittels Atempt-Time-Kinetic-Monte-Carlo-Methode [9, 10] simuliert wurden.

Kapitel 5

Korrelationen der Energiebesetzungen

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die räumlichen Korrelationen zwischen benachbarten Knoten für eine Auswahl der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Fermi-Gittergase mittels des in Abschnitt 3.1 dargelegten Algorithmus zu simulieren und in einer anschaulichen Form darzustellen.

Für die Mittelwerte der Besetzungen gilt

$$\langle n_i + n_j \rangle = \langle n_i \rangle + \langle n_j \rangle. \tag{5.1}$$

Damit können wir die Korrelation

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \langle n_i(1-n_j)\rangle - \langle n_i\rangle(1-\langle n_j\rangle) \\ &= -\left[\langle n_i n_j\rangle - \langle n_i\rangle\langle n_j\rangle\right] \\ &= \langle n_i\rangle\langle n_j\rangle - \langle n_i n_j\rangle \end{aligned} \tag{5.2}$$

in der Form schreiben, in welcher wir sie simulieren. Die Besetzung

$$\langle n_i \rangle_{\mathrm{KMC}} = \left(\frac{\Delta t_{(n_i=1)}}{\mathcal{T}} \right)_{\mathrm{KMC}} \tag{5.3}$$

können wir durch das Verhältnis aus gesamter Besetzungsdauer $\Delta t_{(n_i=1)}$ eines Knotens i und der gesamten simulierten Zeit $\mathcal{T}$ bestimmen. Analog dazu wollen wir den Mittelwert

$$\langle n_i(1-n_j)\rangle_{\mathrm{KMC}} = \left(\frac{\Delta t_A}{\mathcal{T}} \right)_{\mathrm{KMC}} \quad \text{mit} \quad A: \quad (n_i = 1) \wedge (n_j = 0) \tag{5.4}$$

bestimmen, indem wir das Verhältnis der Zeit Δt_A zur gesamten simulierten Zeit $\mathcal{T}$ bestimmen. In dieser Zeit t_{A} ist der Knoten i besetzt und gleichzeitig sein nächster Nachbar j unbesetzt ist.
Um das chemische Potential μ_{eq} im thermodynamischen Gleichgewicht zu ermitteln, wenden wir ein numerisches Nullstellenverfahren auf die Funktion

$$\eta(\mu_{\mathrm{eq}}) = N - \sum_i f(\beta(\varepsilon_i - \mu^{\mathrm{eq}})) \stackrel{!}{\to} 0. \tag{5.5}$$

an. Dabei ist $f(x)$ die Fermifunktion nach Gleichung (2.22) und N die Anzahl der Teilchen im System. Konkret benutzten wir das Sekantenverfahren [16].

Wir zeigen im Folgenden, wie sich die Korrelationen in verschiedenen Richtungen bezüglich der Triebkraft (Abschnitt 5.1), für verschiedene Konzentrationen c (Abschnitt 5.2), bezüglich der Teilchen-Loch-Symmetrie (Abschnitt 5.3) und bei tiefen Temperaturen T (Abschnitt 5.4) verhalten. Außerdem sind die Korrelationen von den Platzenergien an den beteiligten Knoten ε_i und ε_j abhängig. Um einen Überblick über den Einfluss der genannten Parameter zu erhalten, zeigen wir zunächst einige Symmetrien. Anschließend gehen wir etwas detallierter aber stets qualitativ auf die Form des Datenverlaufs ein. Dabei zeigt sich jedoch auch, dass die Korrelationen auf Grund der vielen verschiedenen Parameter zu komplex sind, um sie hier mit hinreichender Vollständigkeit darzustellen. Wir zeigen deshalb im Folgenden immer Beispiele diskreter Parameterkombinationen, welche für ein allgemeineres Verhalten stehen und geben an, in welchen anderen Parameter-Bereichen wir dieses Verhalten ebenfalls beobachten können, ohne es explizit zu zeigen.
In Abschnitt 3.3 haben wir beschrieben, wie wir die Korrelationsdaten über gleichmäßige Energieintervalle mitteln wollen. Für die Korrelationen haben wir stets 40 unabhängige Systeme gleicher Parameterkombination simuliert und anschließend alle Daten über Intervallbreiten $\Delta\varepsilon_i = \Delta\varepsilon_j = 0{,}1$ gemittelt. Für die Korrelationswerte nach dem Binning führen wir die Notation $K(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ ein, wobei ε die „Anfangsenergie“ und ε' die „Zielenergie“ (korrespondierend zu ε_i und ε_j in K_{ij} nach Gleichung (5.2)) ist. Weiterhin ist c die Teilchenkonzentration und $\beta = 1/(k_B T)$ die Temperaturabhängigkeit. Alle weiteren Simulationsparameter sind Abschnitt 3.2 zu entnehmen.

5.1 Richtungssymmetrie

Im Fermi-Gittergas finden Sprünge in sechs festgelegten Raumrichtungen statt, von denen eine die Richtung $\hat{\mathbf{B}}$ der Triebkraft ist. Daher können wir die Korrelationen

$$K(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta) = \begin{cases} K^{+}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta), & \hat{\mathbf{R}}_{ij} = \hat{\mathbf{B}}, \\ K^{-}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta), & \hat{\mathbf{R}}_{ij} = -\hat{\mathbf{B}}, \\ K^{\perp}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta), & \hat{\mathbf{R}}_{ij} \perp \hat{\mathbf{B}} \end{cases} \tag{5.6}$$

bezüglich der Triebkraft in drei Kategorien unterteilen: entlang (+), entgegen (−) und orthogonal (⊥) zur Triebkraft. Wenn wir die Bezeichnung „$K(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$“ im Folgenden verwenden und die Richtung damit bezeichneter Korrelatiionen nicht weiter spezifizieren, gehen wir davon aus, dass darüber getroffene Aussagen jeweils für alle drei Richtungen gelten.

In Abbildung 5.1 haben wir K verschiedener Richtungen in Abhängigkeit der Zielenergie ε_j aufgetragen.
In Abbildung 5.1a sehen wir, dass der Ausschlag von $K^{\perp}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ um eine Größenordnung kleiner ist als jene von $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ und die Form der jeweiligen Kurven grundsätzlich verschieden ist. Im Bereich um das chemische Potential μ_{eq} ist er auch eindeutig verschieden von 0. Dies kann verschiedene Gründe haben. Weil wir nicht ausschließen können, dass die Abweichung $K^{\perp}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta) \neq 0$ auch ein Fehlverhalten der Simulationsmethodik aufzeigen könnte, muss dies in Zukunft genauer überprüft werden. Dies betrifft insbesondere die Präzision der Größen, aus denen sich die lokale Korrelation K_{ij} ergibt. Es kann aber auch sein, dass es eine physikalische Erklärung gibt. Es kann sein, dass für ein Teilchen ein energetisch günstigerer Pfad durch das Gitter führt, auf dem es sich teilweise orthogonal zur Triebkraft bewegt, um z.B. hohe oder besetzte Platzenergien zu „umgehen“. Welche genauen Effekte eine komplexe Größe wie die lokalen Korrelationen orthogonal zur Triebkraft beeinflussen und wie sich dies anschließend auf die Werte $K^{\perp}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ nach dem Binning auswirkt, können wir noch nicht gut genug verstehen. Das beispielhaft gezeigte Verhalten $K^{\perp}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta) << K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ konnten wir für das gesamte in dieser Arbeit betrachtete Regime der Kontrollparameter beobachten und wir werden $K^{\perp}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ deshalb nicht weiter thematisieren.
Für $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ zeigt sich speziell in Abbildung 5.1a, dass sie bezüglich einer vertikalen Achse bei $\varepsilon' = \mu_{\text{eq}}$ symmetrisch sind. In Abbildung 5.1b haben wir die Differenz der symmetrischen Größen dargestellt. Wir finden ein Rauschen, das innerhalb des Standardfehlers für die meisten Werte bei null liegt. Bei der Betrachtung anderer Systeme mit anderen Werten für ε, c und β stellen wir fest, dass sich eine Symmetrieachse wie bei $\varepsilon' = \mu_{\text{eq}}$ auch für die Anfangsenergie bei $\varepsilon = \mu_{\text{eq}}$ befindet. Daraus folgern wir die Symmetriebedingung

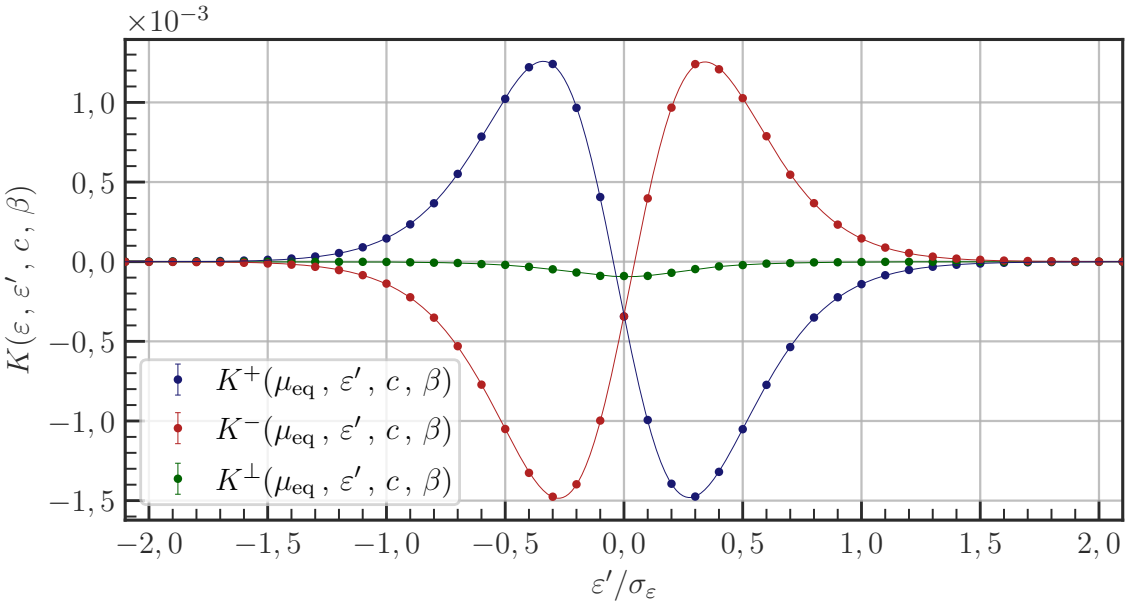
$$K^{+}(\mu_{\text{eq}} + \varepsilon\,,\,\mu_{\text{eq}} + \varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta) = K^{-}(\mu_{\text{eq}} - \varepsilon\,,\,\mu_{\text{eq}} - \varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta), \tag{5.7}$$

von der wir annehmen, dass sie für das gesamte Linear-Response-Regime der Kontrollparameter gilt.
Außerdem sehen wir in Abbildung 5.2 noch eine weitere Symmetrie der Korrelationen bezüglich der Richtung der Triebkraft. Wir sehen hier beispielhaft, dass die

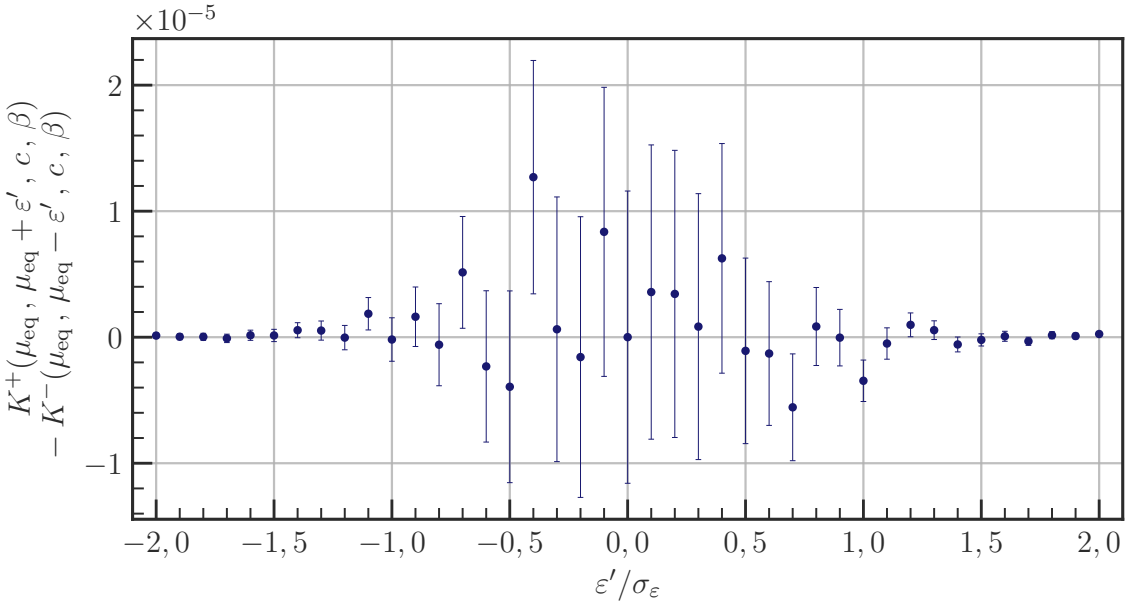
Umkehrung der Triebkraft den gleichen Effekt auf die Korrelationen hat wie das Vertauschen der Anfangs- und Zielenergien. In den Abbildungen 5.2a und 5.2b sehen wir dieses Verhalten daran, dass die Differenz zwischen $K^+(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ und $K^-(\varepsilon'\,,\,\varepsilon\,,\,c\,,\,\beta)$ mit vertauschten Anfangs- und Zielenergien innerhalb des Standardfehlers für alle dargestellten Datenpunkte bei null liegt. Bei der Betrachtung von Systemen mit verschiedenen Werten für die Parameter ε, ε', c und β können wir dies ebenfals feststellen. Wir schreiben daher eine zweite Symmetriebedingung

$$K^+(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta) = K^-(\varepsilon'\,,\,\varepsilon\,,\,c\,,\,\beta), \tag{5.8}$$

von der wir annehmen, dass sie für das gesamte Linear-Response-Regime der Kontrollparameter gilt.

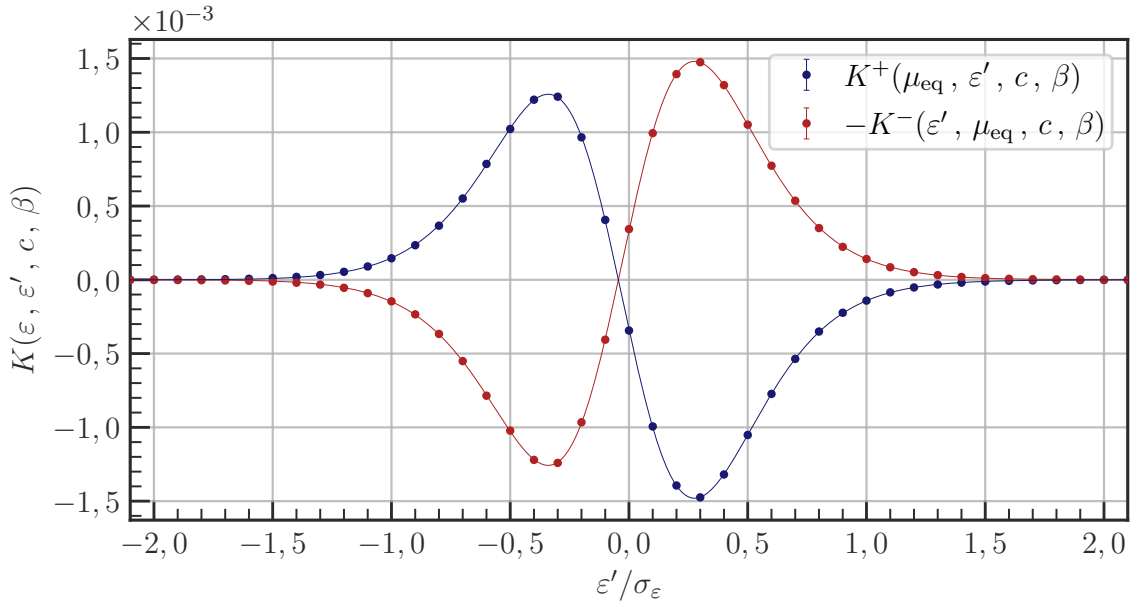


(a) Korrelation $K(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ in Abhängigkeit der Zielenergie ε' für Sprünge gleicher $(+)$, gegensätzlicher $(-)$ und orthogonaler $(\perp)$ Richtung zu $\hat{\mathbf{B}}$.

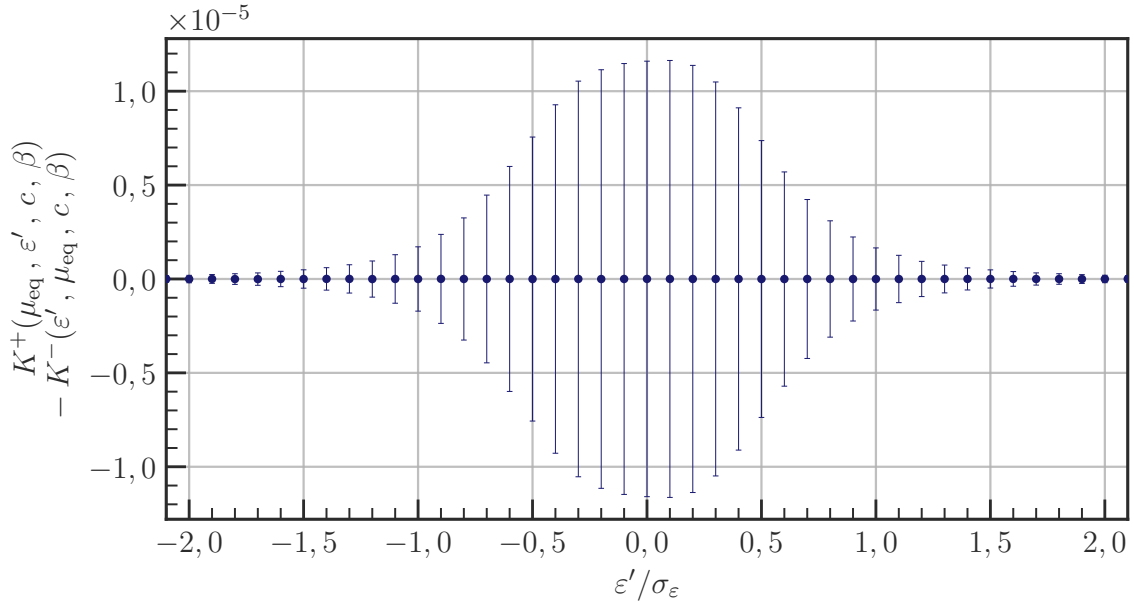


(b) Gültigkeit der Symmetrie $K^+(\mu_{\text{eq}}+\varepsilon\,,\,\mu_{\text{eq}}+\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta) = K^-(\mu_{\text{eq}}-\varepsilon\,,\,\mu_{\text{eq}}-\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$.

Abbildung 5.1: Richtungssymmetrische Korrelationen (Abbildung 5.1a) und die Gültigkeit der diesbezüglichen Symmetriebedingung (Abbildung 5.1b). Es wurde hier beispielhaft für die Parameter $\varepsilon = \mu_{\text{eq}}$, $c = 1/2$ und $\beta = 5/\sigma_\varepsilon$ simuliert. Das chemische Potential des thermodynamischen Gleichgewichts wurde numerisch mittels Nullstellenverfahren aus den Platzenergien der Simulation bestimmt und beträgt gerundet $\mu_{\text{eq}} \approx 3,95 \cdot 10^{-5}\,\sigma_\varepsilon$ $(M = 100)$. Für ein System mit unendlich vielen Knoten $(M \to \infty)$ gilt $\mu_{\text{eq}} = 0$. Alle weiteren Simulationsparameter sind Abschnitt 3.2 zu entnehmen.



(a) Korrelation $K(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ unter Vertauschung von Anfangs- und Zielenergie $\varepsilon \leftrightarrow \varepsilon'$ für Sprünge gleicher $(+)$ und gegensätzlicher $(-)$ Richtung zu $\hat{\mathbf{B}}$.



(b) Gültigkeit der Symmetrie $K^+(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta) = K^-(\varepsilon'\,,\,\varepsilon\,,\,c\,,\,\beta)$.

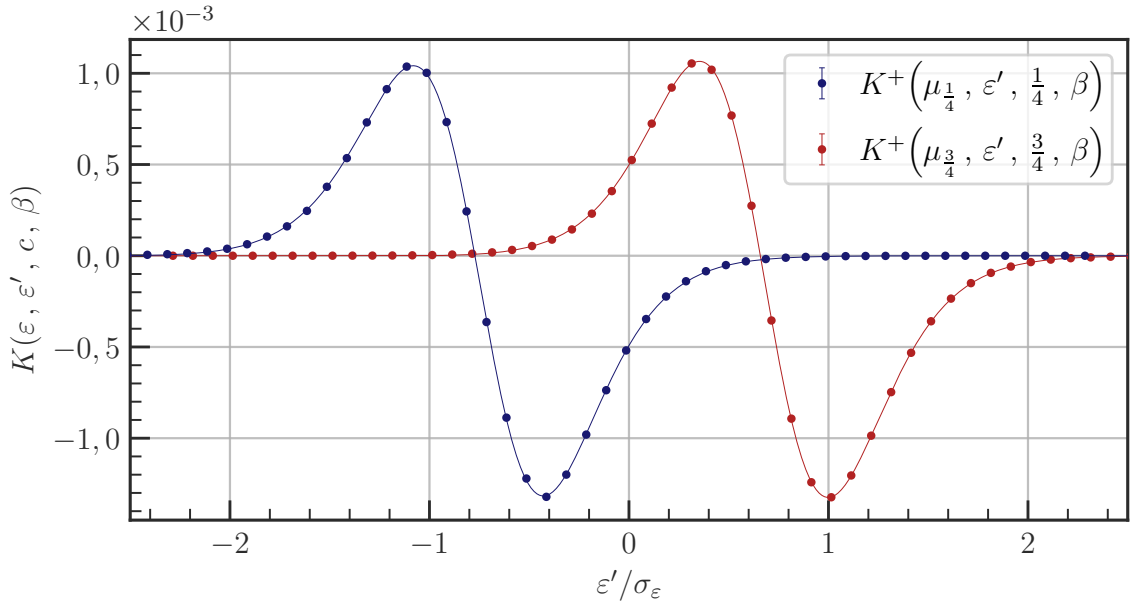
Abbildung 5.2: Richtungssymmetrische Korrelationen (Abbildung 5.2a) und die Gültigkeit der diesbezüglichen Symmetriebedingung (Abbildung 5.2b). Es wurde hier beispielhaft für die Parameter $\varepsilon = \mu_{\mathrm{eq}}$, $c = 1/2$ und $\beta = 5/\sigma_\varepsilon$ simuliert. Das chemische Potential des thermodynamischen Gleichgewichts wurde numerisch mittels Nullstellenverfahren aus den Platzenergien der Simulation bestimmt und beträgt gerundet $\mu_{\mathrm{eq}} \approx 3,95 \cdot 10^{-5}\,\sigma_\varepsilon$ $(M = 100)$. Für ein System mit unendlich vielen Knoten $(M \to \infty)$ gilt $\mu_{\mathrm{eq}} = 0$. Alle weiteren Simulationsparameter sind Abschnitt 3.2 zu entnehmen.

5.2 Konzentrationssymmetrie

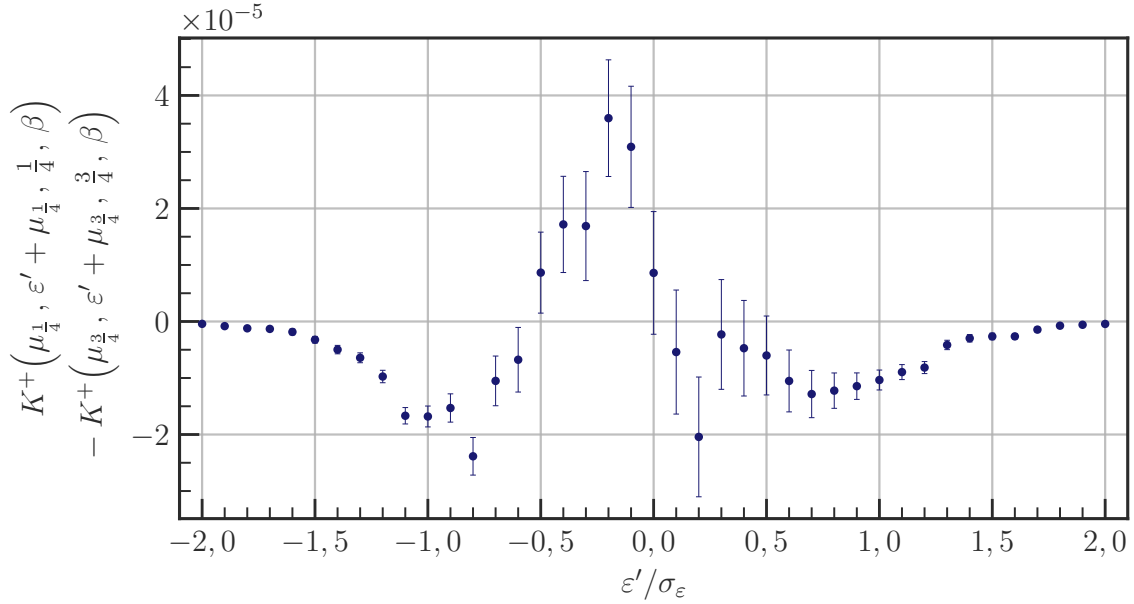
Simulieren wir $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ für verschiedene Teilchenkonzentrationen c, können wir ebenfalls eine Symmetrie finden. In Abbildung 5.3a haben wir beispielhaft die Korrelationen $K^{+}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ und $K^{+}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,1-c\,,\,\beta)$ gegen ε' aufgetragen.
Wenn wir die Konzentration c des Systems variieren, dann damit auch das von c abhängige chemische Potential μ_c^{eq}. Für entsprechend symmetrische Konzentrationen c und $(1-c)$ führt dies jedoch nicht zu einer Veränderung der Form des Datenverlaufs. Es findet hier lediglich eine Verschiebung des Datenverlaufs bezüglich der Anfangs- und Zielenergie statt. Präziser finden wir für das Linear-Response-Regime die Konzentrationssymmetrie

$$K^{\pm}(\varepsilon+\mu_c^{\mathrm{eq}}\,,\,\varepsilon'+\mu_c^{\mathrm{eq}}\,,\,c\,,\,\beta)=K^{\pm}(\varepsilon+\mu_{1-c}^{\mathrm{eq}}\,,\,\varepsilon'+\mu_{1-c}^{\mathrm{eq}}\,,\,1-c\,,\,\beta). \tag{5.9}$$

In Abbildung 5.3b haben wir beispielhaft die Gültigkeit dieser Symmetrie dargestellt. Hier finden wir einen Datenverlauf, der zwei Größenordnungen kleiner ist als $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$. Die Werte liegen im Bereich des Standardfehlers häufig nicht mehr bei null. Ob dies an der Aussagekraft des Standardfehlers bezüglich der Simulationsmethodik liegt oder diese Symmetrie doch nicht gänzlich erfüllt ist, konnten wir im Rahmen vertretbarer Rechenzeiten nicht abschließend feststellen (Für die in Abbildung 5.3 dargestellten Systeme haben wir beispielsweise je 40 Simulationen über eine Rechenzeit von jeweils ca. 65 h ausgeführt).



(a) Korrelation $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ für symmetrische Konzentrationen c bzw. $(1-c)$.



(b) Gültigkeit der Symmetrie $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta) = K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,1-c\,,\,\beta)$.

Abbildung 5.3: Konzentrationssymmetrische Korrelationen (Abbildung 5.2a) und die Gültigkeit der diesbezüglichen Symmetriebedingung (Abbildung 5.2b). Es wurde hier beispielhaft für die Parameter $\varepsilon = \mu_c^{\mathrm{eq}}$, $c = 1/4$ bzw. $c = 3/4$ und $\beta = 5/\sigma_\varepsilon$ simuliert. Die chemischen Potentiale des thermodynamischen Gleichgewichts wurden numerisch mittels Nullstellenverfahren aus den Platzenergien der Simulation bestimmt und betragen gerundet $\mu_{1/4}^{\mathrm{eq}} \approx -0,714\,\sigma_\varepsilon$ und $\mu_{3/4}^{\mathrm{eq}} \approx 0,714\,\sigma_\varepsilon$ $(M = 100)$. Für ein System mit unendlich vielen Knoten $(M \to \infty)$ gelten die gerundeten analytischen Werte $\mu_{1/4}^{\mathrm{eq}} \approx -0,719\,\sigma_\varepsilon$ und $\mu_{3/4}^{\mathrm{eq}} \approx 0,719\,\sigma_\varepsilon$. Alle weiteren Simulationsparameter sind Abschnitt 3.2 zu entnehmen.

5.3 Teilchen-Loch-Symmetrie und Platzenergien

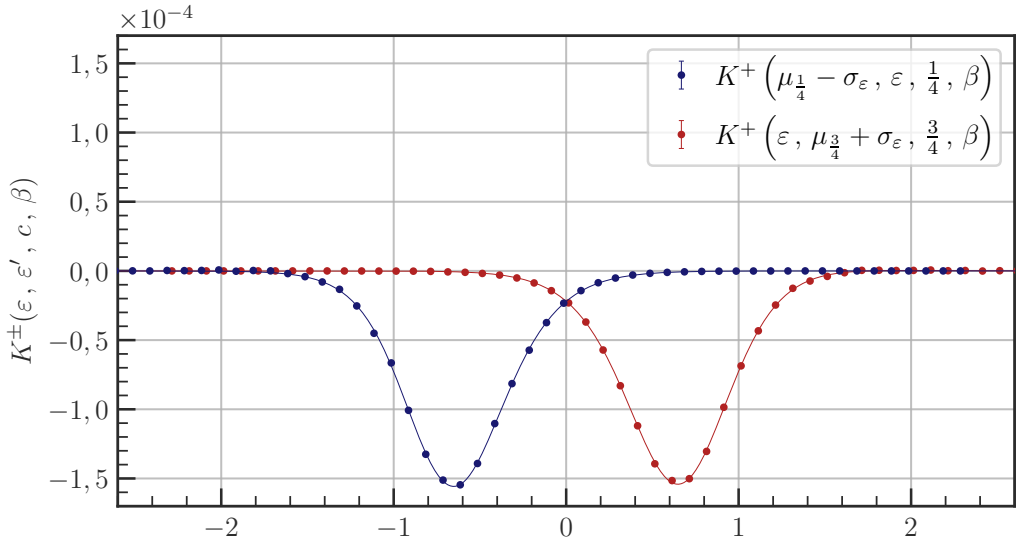
Ein Teilchen bewegt sich in einem System mit Teilchenkonzentration c und gaußverteilten Platzenergien ε_i unter gleichen makroskopischen Bedingungen wie ein Loch in einem System mit Teilchenkonzentration $(1-c)$ und Platzenergien $(-\varepsilon_i)$. Außerdem muss wegen der Definition von $\tilde{n}_i = 1 - n_i$ die Korrelation $\tilde{K}^{\pm}(\tilde{\varepsilon}\,,\,\tilde{\varepsilon}'\,,\,1-c\,,\,\beta)$ der Löcher gleich der Teilchenkorrelation $K^{\pm}(\varepsilon'\,,\,\varepsilon\,,\,c\,,\,\beta)$ vertauschter Anfangs und Zielenergien sein. Folglich erwarten wir

$$K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta) = \tilde{K}^{\pm}(-\varepsilon\,,\,-\varepsilon'\,,\,1-c\,,\,\beta) = K^{\pm}(-\varepsilon'\,,\,-\varepsilon\,,\,1-c\,,\,\beta). \tag{5.10}$$

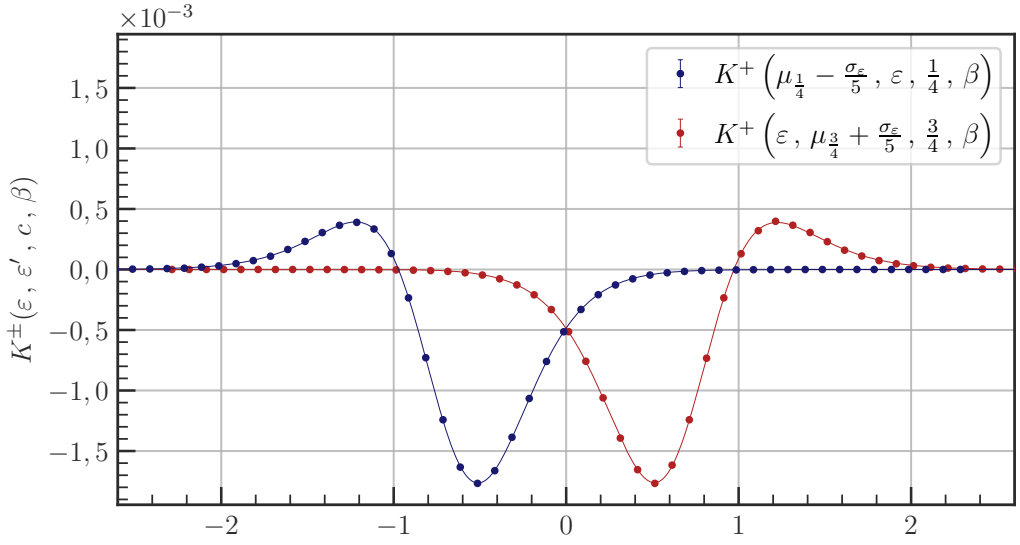
In den Abbildungen 5.4a bis 5.4e haben wir $K^{+}(\varepsilon'\,,\,\varepsilon\,,\,c\,,\,\beta)$ für verschiedene ε, ε' und c aufgetragen. Wir sehen, dass die Kurven in jeder der fünf Abbildungen symmetrisch um eine vertikale Achse bei $\varepsilon = 0$ liegen, was die erwartete Symmetrie (5.10) und damit auch die Teilchen-Loch-Symmetrie beispielhaft bestätigt. Darüber hinaus finden wir dieses Verhalten auch für variierte Parameter ε, ε', c und β und nehmen daher an, dass diese grundlegende Symmetrie im gesamten Linear-Response-Regime zu finden ist.

Außerdem können wir in den Abbildungen 5.4a bis 5.4e beispielhaft einige qualitative Merkmale des Einflusses sehen, welchen die an einem Sprung beteiligten Platzenergien auf die daraus resultierende absolute Besetzungskorrelation $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ haben. Dabei sei erwähnt, dass die absolute Korrelation vom Verhalten relativer Korrelationen $K_{ij}/\left[\langle n_i\rangle(1-\langle n_j\rangle)\right]$ abweichen kann.
Wir sehen vor allem, dass $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ an den energetischen Randbereichen $(\varepsilon\,,\,\varepsilon' << \mu_{\text{eq}}$ bzw. $\varepsilon\,,\,\varepsilon' >> \mu_{\text{eq}})$ sehr gering wird. In den Abbildungen 5.4a und 5.4e sehen wir beispielsweise, dass die Werte $K^{+}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ für Anfangs- oder Zielenergien, die um σ_ε von μ_{eq} verschieden sind, eine Größenordnung kleiner sind als jene bei μ_{eq}. Wenn nur eine der beteiligten Energien stark vom chemischen Potential verschieden ist, scheinen die Korrelationen stark abzunehmen. Das chemische Potential μ_{eq} und dessen nähere Umgebung ist dagegen der Energiebereich, in dem die meisten Teilchenbewegungen stattfinden. Dies sehen wir an der großen Spannweite der absoluten Korrelationswerte in Abbildung 5.4c.
Wenn wir eine der beiden Energien gerade soweit vom chemischen Potential entfernen, dass $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ noch nicht gänzlich verschwindet (beispielsweise um $\sigma_\varepsilon/5$ verschieden von μ_{eq} wie in den Abbildungen 5.4b und 5.4d), so finden wir, dass die Beträge der Ausschläge der absoluten Korrelationswerte im Vergleich zu Abbildung 5.4c ein wenig größer sind. Das Betragsmaximum der absoluten Korrelationswerte $\max_{\varepsilon,\varepsilon'}\{K^{+}\}$ liegt also nicht bei Anfangs- und Zielenergien μ_{eq}, sondern leicht davon verschieden. Außerdem sehen wir in den Abbildungen 5.4b und 5.4d, dass die Ausschläge der absoluten Korrelationen ein negatives oder positives Vorzeichen deutlich bevorzugen. Liegt z.B. die Anfangsenergie leicht unterhalb des chemischen Potentials, so ist der negative Anteil der absoluten Korrelationen deutlich größer, während für Anfangsenergien leicht oberhalb des chemischen Potentials der positive Anteil der absoluten Korrelationen deutlich größer wird. Für die Zielenergien gilt das gegenteilige Verhalten. Bevor die absoluten Korrelationen für zu stark von μ_{eq} verschiedene Anfangs- oder Zielenergien schließlich verschwinden, finden wir bei diesen Energien ausschließlich positive oder ausschließlich negative Korrelationswerte.

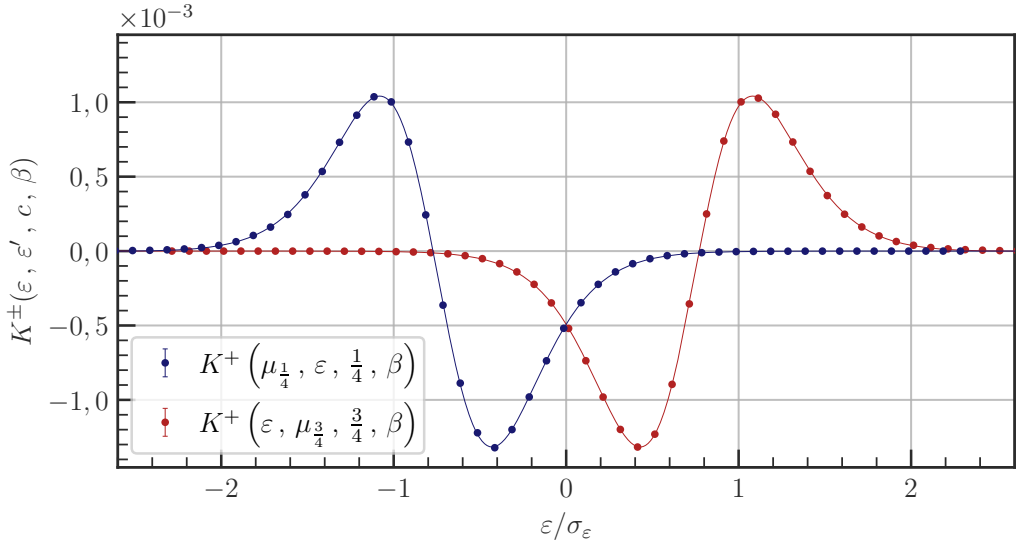
(a)


×10^−4
1,5
1,0
0,5
0,0
−0,5
−1,0
−1,5
−2
−1
0
1
2
$K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$
$K^{+}\left(\mu_{\frac{1}{4}}-\sigma_{\varepsilon}\,,\,\varepsilon\,,\,\frac{1}{4}\,,\,\beta\right)$
$K^{+}\left(\varepsilon\,,\,\mu_{\frac{3}{4}}+\sigma_{\varepsilon}\,,\,\frac{3}{4}\,,\,\beta\right)$

(b)


×10^−3
1,5
1,0
0,5
0,0
−0,5
−1,0
−1,5
−2
−1
0
1
2
$K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$
$K^{+}\left(\mu_{\frac{1}{4}}-\frac{\sigma_{\varepsilon}}{5}\,,\,\varepsilon\,,\,\frac{1}{4}\,,\,\beta\right)$
$K^{+}\left(\varepsilon\,,\,\mu_{\frac{3}{4}}+\frac{\sigma_{\varepsilon}}{5}\,,\,\frac{3}{4}\,,\,\beta\right)$

(c)


×10^−3
1,0
0,5
0,0
−0,5
−1,0
−2
−1
0
1
2
$\varepsilon/\sigma_{\varepsilon}$
$K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$
$K^{+}\left(\mu_{\frac{1}{4}}\,,\,\varepsilon\,,\,\frac{1}{4}\,,\,\beta\right)$
$K^{+}\left(\varepsilon\,,\,\mu_{\frac{3}{4}}\,,\,\frac{3}{4}\,,\,\beta\right)$

(d)

(e)

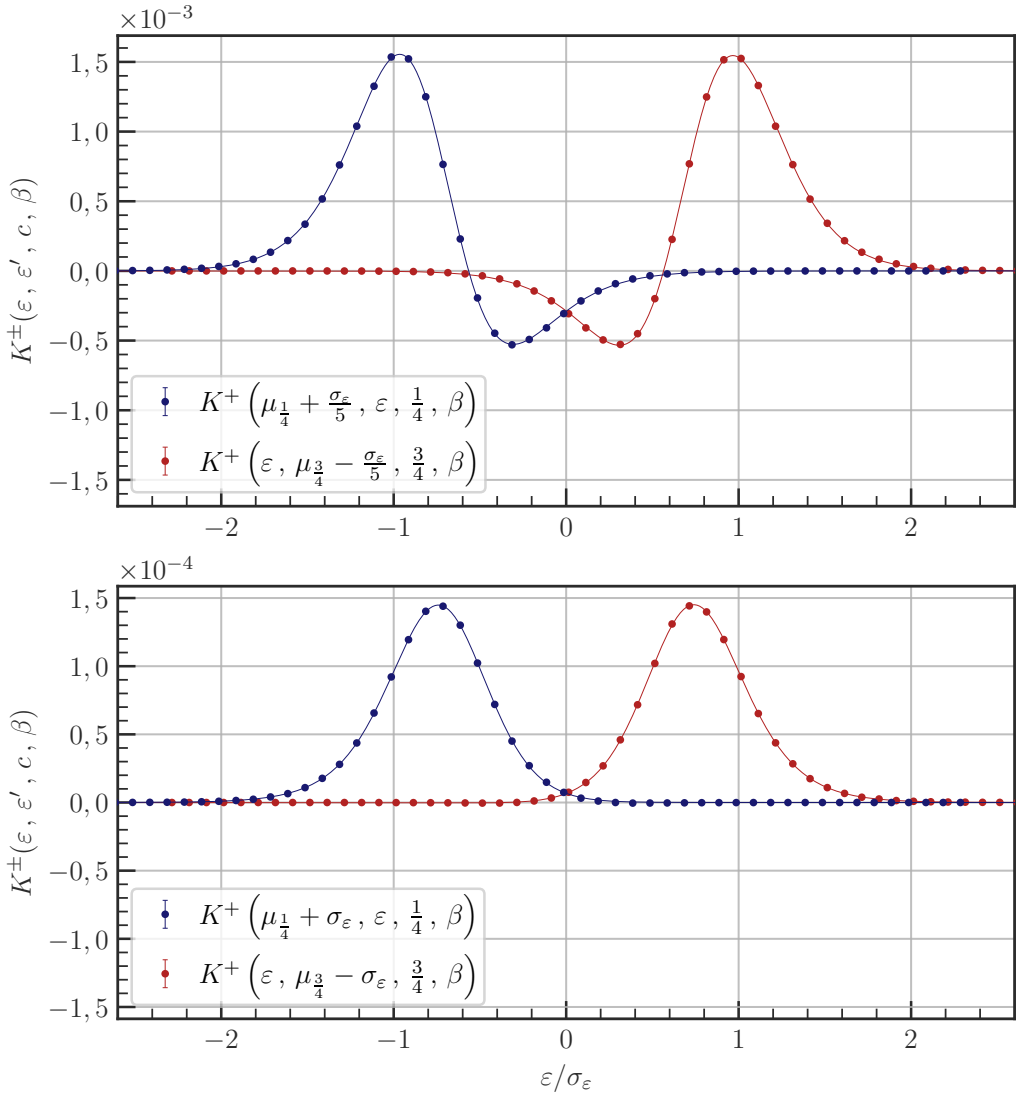
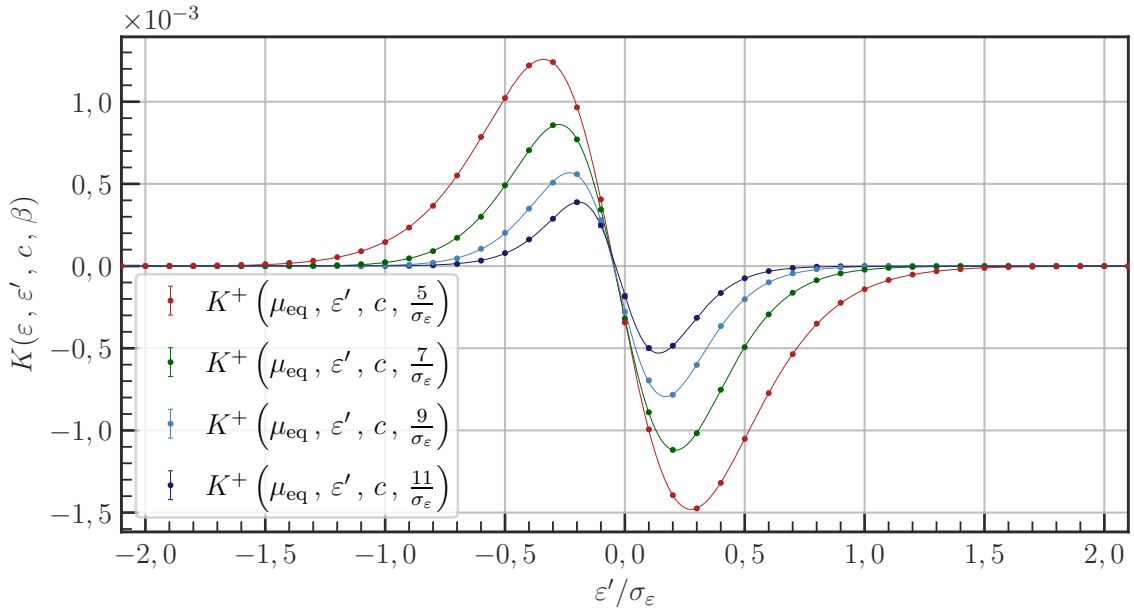


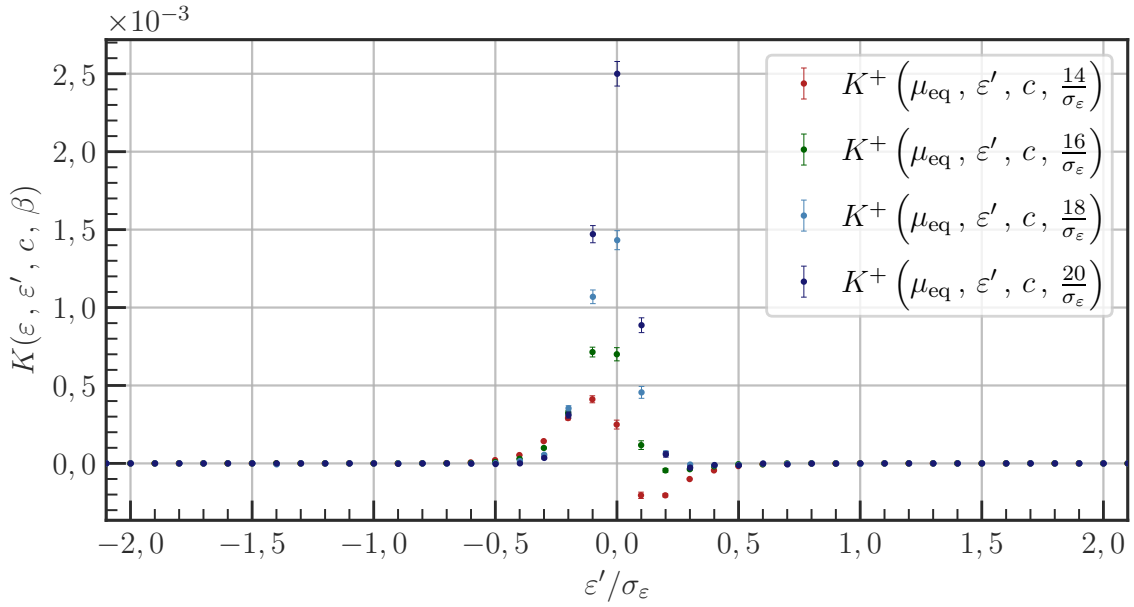
Abbildung 5.4: Korrelation $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ beispielhaft für Sprünge von Startknoten der Energien $\varepsilon = \mu_c^{\mathrm{eq}} + \gamma\sigma_\varepsilon$ aufgetragen gegen die Zielenergie ε' bzw. für $\varepsilon' = \mu_c^{\mathrm{eq}} - \gamma\sigma_\varepsilon$, aufgetragen gegen ε mit $\gamma \in \{0\,,\,1/5\,,\,1/2\,,\,1\}$. Dabei wurde für verschiedene Teilchenkonzentrationen $c \in \{1/4\,,\,3/4\}$ bei $\beta = 5/\sigma_\varepsilon$ simuliert. Die chemischen Potentiale des thermodynamischen Gleichgewichts wurden numerisch mittels Nullstellenverfahren aus den Platzenergien der Simulation bestimmt und betragen gerundet $\mu_{1/4}^{\mathrm{eq}} \approx -0,714\,\sigma_\varepsilon$ und $\mu_{3/4}^{\mathrm{eq}} \approx 0,714\,\sigma_\varepsilon$ ($M = 100$). Für ein System mit unendlich vielen Knoten ($M \to \infty$) gelten die gerundeten analytischen Werte $\mu_{1/4}^{\mathrm{eq}} \approx -0,719\,\sigma_\varepsilon$ und $\mu_{3/4}^{\mathrm{eq}} \approx 0,719\,\sigma_\varepsilon$. Alle weiteren Simulationsparameter sind Abschnitt 3.2 zu entnehmen.

5.4 Temperaturverhalten

Betrachten wir $K^{\pm}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ für verschiedene Temperaturen, können wir die simulierten Daten zwei verschiedenen Temperaturbereichen zuordnen. In Abbildung 5.5 haben wir $K^{+}(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ (bei $\varepsilon = \mu_{\text{eq}}$ und $c = 1/2$) für verschiedene β gegen ε' aufgetragen.
Wir sehen im ersten Teil (Abbildung 5.5a) Korrelationen für $\beta \leq 11/\sigma_{\varepsilon}$. Ungeachtet des absoluten Ausschlags der Kurven bleibt die generelle Kurvenform für verschiedene T zunächst erhalten. Es gibt einen gemeinsamen Schnittpunkt leicht unterhalb des chemischen Potentials. Die Orte der Extremstellen liegen für kleinere Temperaturen näher an diesem Schnittpunkt. Außerdem werden die absoluten Korrelationswerte mit sinkender Temperatur generell kleiner. Mit Ausnahme der Lage des Schnittpunktes konnten wir ein analoges Verhalten für verschiedene Anfangsenergien beobachten. Der Schnittpunkt findet sich für verschiedene Anfangsenergien bei einer Zielenergie, die leicht unterhalb dieser Anfangsenergie liegt. Wir wissen, dass die Fermi-Kante für kleinere Temperaturen schärfer wird. Die mikroskopische Bereitschaft eines Teilchens zu einer deutlich höheren Energie zu springen, nimmt ab und das gegenteilige Verhalten nimmt zu. Dadurch sind immer mehr der Platzenergien $\varepsilon < \mu_{\text{eq}}$ dauerhaft besetzt bzw. für $\varepsilon > \mu_{\text{eq}}$ dauerhaft unbesetzt, sodass die noch übrigen Teilchenbewegungen hauptsächlich um das chemische Potential stattfinden müssen. Es ist interessant, dass es ähnlich wie an der Fermikante der Besetzungen für verschiedene Temperaturen T auch hier bei den Korrelationen einen gemeinsamen Schnittpunkt zu geben scheint, der jedoch von $\mu_{\text{eq}} \approx 3,95 \cdot 10^{-5}\,\sigma_{\varepsilon}$ verschieden ist. Inwiefern dieser Schnittpunkt mit den Platzenergien und dem chemischen Potential verknüpft ist, können wir vorerst nicht genau sagen. Hierzu kann es nützlich sein, das Temperaturverhalten für verschiedene Teilchenkonzentrationen c zu betrachten, das heißt das chemische Potential zu variieren.
Für Temperaturen $\beta \geq 13/\sigma_{\varepsilon}$ können wir das oben beschriebene Verhalten in Abbildung 5.5b nicht mehr erkennen. Hier scheint sich die Kurvenform für kleinere Temperaturen zu einem immer schmaleren, unverhältnismäßig hohen Peak um μ_{eq} zu entwickeln. Einen gemeinsamen Schnittpunkt der Kurven gibt es hier nicht mehr. Wie erwähnt, nimmt die generelle Sprungbereitschaft der Teilchen für tiefe Temperaturen immer weiter ab. In unserer Simulationsmethode geben wir jedoch eine feste Anzahl an Sprüngen vor, die durchgeführt werden müssen, bevor der Algorithmus abbricht. Es kann also gut sein, dass wir für diesen Temperaturbereich zu wenig Sprünge simuliert haben, sodass wir den stationären Nichtgleichgewichtszustand bis zum Start der Messung noch nicht erreicht haben. Stattdessen sehen wir eine uncharakteristisches Verhalten um μ_{eq}. Wir gehen auf die Größe der Korrelationswerte in diesem Temperaturbereich nicht weiter ein. Wir vermuten, dass die in diesem Temperaturbereich simulierten Daten unzuverlässig sind und der zuvor beschriebene gemeinsame Schnittpunkt solcher Korrelationen möglicherweise eine Eigenschaft des stationären Nichtgleichgewichts sein kann. Dies gilt es in Zukunft zu überprüfen, auch um die Gültigkeit von Simulationen in niedrigen Temperaturbereichen gegebenenfalls auf diese Art prüfen zu können.



(a) Korrelation $K^+(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ für $\beta \leq 11/\sigma_\varepsilon$.



(b) Korrelation $K^+(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ für $\beta \geq 13/\sigma_\varepsilon$.

Abbildung 5.5: Korrelation $K^\pm(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ für verschiedene Temperaturen T mit $\beta\sigma_\varepsilon \in \{5\,,\,7\,,\,9\,,\,11\,,\,14\,,\,16\,,\,18\,,\,20\}$ aufgetragen gegen die Zielenergie ε'. Die Teilchenkonzentration beträgt $c = 1/2$. Das chemische Potential des thermodynamischen Gleichgewichts wurde numerisch mittels Nullstellenverfahren aus den Platzenergien der Simulation bestimmt und beträgt gerundet $\mu_\text{eq} \approx 3{,}95 \cdot 10^{-5}\,\sigma_\varepsilon$ ($M = 100$). Für ein System mit unendlich vielen Knoten ($M \to \infty$) gilt $\mu_\text{eq} = 0$. Alle weiteren Simulationsparameter sind Abschnitt 3.2 zu entnehmen.

Es wird außerdem interessant sein, Größen zu finden, welche die komplexe Größe der Korrelation angemessen repräsentieren, deren Verhalten wir in Zusammenhang mit der Temperatur jedoch einfacher bewerten können. Dies kann zum Beispiel nützlich sein, um etwa eine thermische Aktivierung zu finden, wie wir es mit der Arrheniusrelation bereits für die elektrische Leitfähigkeit getan haben. Dafür wäre eine Größe günstig, welche die Stärke des Auftretens der Korrelationen innerhalb eines Systems global repräsentiert. So wie wir einen mittleren globalen Teilchenstrom (I_{KMC} aus Gleichung (4.5)) verwendet haben, um die mittlere globale Leitfähigkeit (nach Gleichung 4.6) eines Systems zu repräsentieren.
In Abbildung 5.6 haben wir das Maximum aller Korrelationswerte $\max\{K^+\}$ bzw. $\max\{|K^+|\}$ eines Systems gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Wenn wir den zuvor als unzuverlässig deklarierten Temperaturbereich $\beta \geq 13/\sigma_\varepsilon$ außer acht lassen, so finden wir im Bereich $6/\sigma_\varepsilon \leq \beta \leq 11/\sigma_\varepsilon$ eine exponentiell verlaufende Abnahme von $\max\{K^+\}$ bzw. $\max\{|K^+|\}$, wie wir sie aus der Arrheniusrelation kennen. Für dieses Intervall haben wir die Steigungen m einer ebenfalls dargestellten Regressionsgeraden angegeben, welcher der Datenverlauf in der logarithmischen Auftragung zu folgen scheint. In der Arrheniusrelation ist diese Steigung die Aktivierungsenergie. Dabei müssen wir beachten, dass dies lediglich ein Versuch ist, uns an eine Beschreibung der thermischen Aktivierung von $K(\varepsilon\,,\,\varepsilon'\,,\,c\,,\,\beta)$ anzunähern, indem wir eine stark vereinfachende Größe verwenden, die pauschal für eine ganze Energielandschaft steht. Als analoge Größen könnten sich genauso gut die Integrale $\int \mathrm{d}\varepsilon_i \mathrm{d}\varepsilon_j K_{ij}$ oder $\int \mathrm{d}\varepsilon_i \mathrm{d}\varepsilon_j |K_{ij}|$ oder eine anders konstruierte Größe eignen. Wir gehen hier nicht weiter auf entsprechende Größen ein, sondern geben hier lediglich einen Denkanstoß, das thermische Verhalten der Korrelationen in niedrigen Temperaturbereichen präziser und umfassender zu simulieren. Es wird interessant sein zu sehen, ob und wie sich das thermische Verhalten der Korrelationen für verschiedene Konzentrationen verändert. Hiermit sind insbesondere Implikationen relevant, mit welchen sich die Diskrepanzen zwischen den simulierten und den von der AHL-Theorie vorhergesagten Aktivierungsenergien besser erklären lassen.

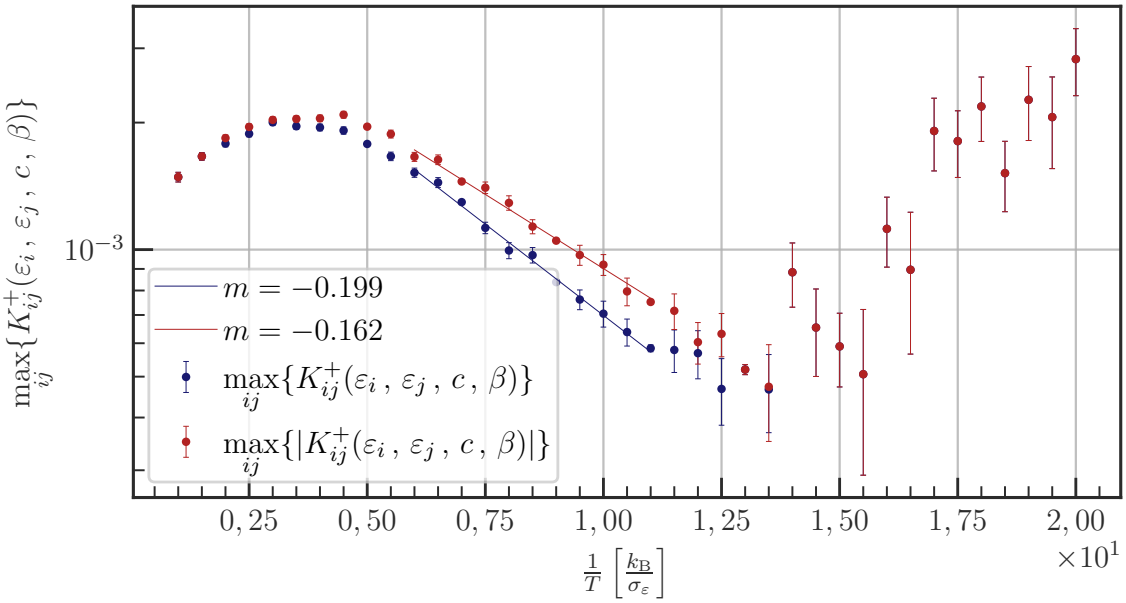


Abbildung 5.6: Mögliche Arrheniusrelation der Korrelationsmaxima $\max\{K^+\}$ und $\max\{|K^+|\}$ mit Wachstumsrate m einer exponentiellen Regression. Die Teilchenkonzentration beträgt $c = 1/2$.

Kapitel 6

Fazit und Ausblick

Durch die Monte-Carlo-Simulation ist es uns gelungen, die absoluten Korrelationen eines ungeordneten Fermi-Gittergases darzustellen.
Wir haben erwartet, dass die Korrelationen der Teilchen-Loch-Symmetrie folgen und für kleine Temperaturen abnehmen. Diese Eigenschaften konnten wir mit der Monte-Carlo-Simulation reproduzieren.
Wir haben gezeigt, dass die simulierten Korrelationen in orthogonaler Richtung zur Triebkraft verschieden von null sind, dabei aber relativ zu den Korrelationen in paralleler Orientierung zur Triebkraft deutlich schwächer ausfallen. Dieses Verhalten können wir noch nicht hinreichend verstehen. Vorausgesetzt, dass wir bei der Implementierung des Simulationsalgorithmus keine systematischen Fehler gemacht haben, muss zukünftig ermittelt werden, ob man dieses Verhalten in einem allgemeineren physikalischen Sinn verstehen kann.
Für die Korrelationen in paralleler Richtung zur Triebkraft haben wir eine Richtungssymmetrie mit zwei Bedingungen gefunden. Für symmetrische Konzentrationen haben wir eine Verschiebung der gleichen Korrelationswerte bezüglich des chemischen Potentials festgestellt. Wir haben einen konstanten Schnittpunkt von Korrelationskurven verschiedener Temperatur gefunden (wobei wir die übrigen Kontrollparameter konstant gehalten haben), der möglicherweise als Indikator für das Erreichen des stationären Nichtgleichgewichts gelten kann. Außerdem haben wir gezeigt, dass sich charakteristische Parameter einer Korrelationskurve finden lassen, die scheinbar exponentiell mit der Temparatur abnehmen. Mit diesen Größen kann es in Zukunft gelingen, die thermische Aktivierung der Korrelationen zu verstehen und darüber hinaus eine Korrektur der mittels der AHL-Theorie vorhergesagten Aktivierungsenergien zu liefern.
Wir haben durch die Simulationen eine quantitative Beschreibung des Korrelationsverlaufs gezeigt und sehen die Überprüfung der Aussagekraft von auf diese Weise simulierten Korrelationen sowie ein tieferes Verständnis zunächst als wichtig an. Längerfristig wird es interessant sein, für die Korrelationsgröße funktionale Zusammenhänge zu finden.

Literatur

[1] V. Ambegaokar, B. I. Halperin und J. S. Langer, "Hopping Conductivity in Disordered Systems", Physical Review B **4**, 2612–2620 (1971).

[2] N. F. Mott, "Conduction in non-crystalline materials", Philosophical Magazine **19**, 835–852 (1969).

[3] N. Mott, "Charge transport in non-crystalline semiconductors", in *Festkörper Probleme IX* (Elsevier, 1969), S. 22–45.

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

[5] M. Morgan, "Electrical conduction in amorphous carbon films", Thin Solid Films **7**, 313–323 (1971).

[6] H. Cordes, "Zum Mechanismus des Ladungstransports in ionischen Gläsern", Diss. (Philipps-Universität Marburg, 2000).

[7] B. Roling, A. Happe, K. Funke und M. D. Ingram, "Carrier Concentrations and Relaxation Spectroscopy: New Information from Scaling Properties of Conductivity Spectra in Ionically Conducting Glasses", Physical Review Letters **78**, 2160–2163 (1997).

[8] A. Gorban, "Detailed balance in micro- and macrokinetics and micro-distinguishability of macro-processes", Results in Physics **4**, 142–147 (2014).

[9] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", The Journal of Chemical Physics **21**, 1087–1092 (1953).

[10] D. T. Gillespie, "Monte Carlo simulation of random walks with residence time dependent transition probability rates", Journal of Computational Physics **28**, 395–407 (1978).

[11] M. Kolonko, *Stochastische Simulation: Grundlagen, Algorithmen und Anwendungen*, hrsg. von Vieweg und Teubner, 1. Aufl. (2008) Kap. 8, S. 85–89.

[12] M. Bosi, Persönliches Gespräch, 2022.

[13] H. Jain, N. Peterson und H. Downing, "Tracer diffusion and electrical conductivity in sodium-cesium silicate glasses", Journal of Non-Crystalline Solids **55**, 283–300 (1983).

[14] J. Fischer, *Mischnetzwerkbildnereffekt in Borophosphat- und Borotelluratgläsern*, Bachelorarb. (Universität Osnabrück 2020).

[15] J. Hoshen und R. Kopelman, "Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm", Physical Review B **14**, 3438–3445 (1976).

[16] M. Hanke-Bourgeois, *Grundlagen der Numerischen Mathematik und des Wissenschaftlichen Rechnens*, hrsg. von Teubner, 2. Aufl. (2006) Kap. 18.2, S. 164–167.