

# Teilchentransport in eindimensionalen, offenen Kanälen

Beleg- und Diplomarbeit

vorgelegt von

Martin Körner

Fachgebiet Theoretische Physik II

Institut für Physik

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

TU Ilmenau

Betreuer: Prof. Dr. Philipp Maaß

21. Dezember 2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grundlegende Techniken</b>	<b>8</b>
2.1	Mastergleichung . . . . .	8
2.2	Ratengleichungen . . . . .	10
2.3	Monte Carlo Simulation - Metropolis Algorithmus . . . . .	11
2.4	Waiting Time Monte Carlo Simulation (WTMC) . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Transport im geordneten Kanal ohne äußeres Feld</b>	<b>14</b>
3.1	Hard Core Wechselwirkung . . . . .	15
3.1.1	Gleichgewicht . . . . .	15
3.1.2	Getriebene Systeme . . . . .	16
3.1.3	Analytische Rechnung . . . . .	18
3.2	Nächste Nachbarwechselwirkung . . . . .	22
3.2.1	Gleichgewicht . . . . .	22
3.2.2	Weitere Modelle . . . . .	25
3.2.3	Getriebene Systeme . . . . .	26
3.3	Äußere Felder . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Transport im geordneten Kanal mit äußerem Feld</b>	<b>30</b>
4.1	TASEP mit Hard-Core-Wechselwirkung . . . . .	30
4.2	TASEP mit nächster Nachbarwechselwirkung . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Nichtlinearer Transport im ungeordneten Kanal</b>	<b>38</b>
5.1	Stromdichte und Leitfähigkeit . . . . .	38
5.2	Statisches elektrisches Feld . . . . .	40
5.2.1	Ring . . . . .	40
5.2.2	Offener Kanal . . . . .	42
5.3	Periodisches elektrisches Feld . . . . .	42
5.3.1	Ring . . . . .	43
5.3.2	Offener Kanal . . . . .	44
5.3.3	Zusammenfassung . . . . .	46
5.4	Effektive Sprungdistanzen . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>50</b>
<b>A</b>	<b>Definition der Leitfähigkeiten</b>	<b>52</b>
<b>B</b>	<b>Plots vom offenen Kanal</b>	<b>54</b>
<b>C</b>	<b>Exponentiell verteilte Zufallszahlen</b>	<b>58</b>
<b>D</b>	<b>Waiting Time Monte Carlo Simulation</b>	<b>59</b>
<b>E</b>	<b>C-Code einer WTMC-Simulation</b>	<b>60</b>

F Literaturverzeichnis	64
G Danksagung	67
H Erklärung	67

## Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Energielandschaft . . . . .	6
2	Vergleich von Glauber- und Metropolis-Raten . . . . .	15
3	Besetzungs- und Stromdichte (offener Kanal) . . . . .	17
4	Korrelation (offener Kanal) . . . . .	17
5	$1/N$ Abhängigkeit (offener Kanal) . . . . .	18
6	Modell des offenen Kanals mit Nachbarwechselwirkung . . . . .	22
7	Chemisches Potential mit Wechselwirkung (offener Kanal) . . . . .	24
8	Korrelation mit Wechselwirkung (offener Kanal) . . . . .	25
9	Besetzungsdichte mit Nachbarwechselwirkung (offener Kanal) . . . . .	26
10	Stromdichte mit Nachbarwechselwirkung (offener Kanal) . . . . .	27
11	Teilchen-Loch-Symmetriebruch bei Wechselwirkung . . . . .	28
12	Teilchen-Loch-Symmetriebruch bei Wechselwirkung . . . . .	29
13	Dichteverlauf von symmetrischen und asymmetrischen Systemen . . . . .	31
14	Modell des TASEP . . . . .	31
15	Besetzungs- und Stromdichte (TASPE) . . . . .	32
16	Phasendiagramm und Domänengrenze (TASEP) . . . . .	33
17	Dichtekorrelation (TASEP) . . . . .	34
18	Strom-Besetzungsdichte-Kurve und Phasendiagramm (TASEP) . . . . .	35
19	Experimentelle Daten von $j_1, j_3$ . . . . .	39
20	Übereinstimmung von Analytik und Numerik im Niederfrequenz- limes . . . . .	41
21	$j_{1,3}(w)$ (Ringsystem) . . . . .	44
22	$j_{1,3}(w)$ (offener Kanal) . . . . .	45
23	$j_{1,3}(w)$ (offener Kanal) . . . . .	45
24	Dichtekorrelation (offener Kanal) . . . . .	54
25	Besetzungs- und Stromdichte (offener Kanal) . . . . .	54
26	$1/N$ Abhängigkeit (offener Kanal) . . . . .	55
27	$1/N$ Abhängigkeit (offener Kanal) . . . . .	55
28	Vergleich Analytik und Numerik anhand der Stromdichte (offe- ner Kanal) . . . . .	55
29	Vergleich Analytik und Numerik anhand der Besetzungsdichte (offener Kanal) . . . . .	56
30	Besetzungsdichte mit Nachbarwechselwirkung (offener Kanal) . . . . .	56
31	Stromdichte mit Nachbarwechselwirkung (offener Kanal) . . . . .	56
32	Teilchen-Loch-Symmetriebruch bei Wechselwirkung . . . . .	57
33	Teilchen-Loch-Symmetriebruch bei Wechselwirkung . . . . .	57

# 1 Einleitung

Der Teilchentransport in eindimensionalen, offenen Kanälen findet in vielen aktuellen Forschungsbereichen der Physik und Biologie Anwendung.

In der Biologie erfolgt zum Beispiel der Austausch von Kalium- und Natriumionen entlang von eindimensionalen Ionenkanälen durch Zellwände, welche von Membranproteinen gebildet werden. Durch funktionelle Gruppen der Proteine werden die Ionen an bestimmten Plätzen in den Kanälen unterschiedlich stark gebunden [1]. Effektiv entstehen dadurch Energielandschaften mit verschiedenen Maxima und Minima [2]. Der Ionentransport durch Kanäle spielt eine wichtige Rolle bei der Reizleitung entlang von Nerven. Ein anderes Beispiel ist die Bewegung von Ribosomen entlang der mRNA<sup>1</sup> während der Proteinsynthese. Sie kann als eindimensionale Bewegung approximiert werden, wobei die mRNA die Potentiallandschaft vorgibt, in der das Ribosom als getriebenes Teilchen wandert.

Ein Anwendungsgebiet in der Physik ist der Teilchentransport in dünnen Schichten. Durch Ankoppeln äußerer Felder werden sich die Teilchen bevorzugt in eine Richtung bewegen, dabei kann die Bewegung der Teilchen orthogonal zur Richtung des Feldes in guter Näherung vernachlässigt werden. Ein Beispiel hierfür sind ionenleitende Gläser, zu denen im Artikel von S. Murugavel, B. Roling und A. Heuer [30, 31] aktuelle Messungen von nichtlinearen Leitfähigkeiten veröffentlicht wurden. Gläser entstehen durch schnelles Kühlen einer Schmelze, wodurch die Flüssigkeit unterkühlt wird. Bei hinreichend hohen Kühlraten wird verhindert, dass das System in den thermodynamisch stabilen, kristallinen Zustand übergeht. Der entstehende Glaszustand ist mikroskopisch durch eine gewisse Nahordnung gekennzeichnet, wobei jedoch eine Fernordnung der Atome bzw. Moleküle wie in Kristallen fehlt. Eine Klasse von Gläsern bilden die sogenannten Netzwerkformer ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ...). Durch Zugabe von Netzwerkmodifizierern, welche meist aus Oxiden von Alkalimetallen ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , ...) bestehen, steigt die Leitfähigkeit der Gläser an. Die Alkali-Ionen werden nicht fest eingebaut, sondern sind innerhalb des Netzwerkes frei beweglich. Kürzlich durchgeführte Neutronenstreuexperimente und Molekulardynamik-Simulationen weisen darauf hin, dass die Pfade der Ionen als eindimensionale Kanäle approximiert werden können [3, 4]. In diesen Kanälen besitzen die mobilen Ionen aufgrund der verschiedenartigen, lokalen Konfigurationen umgebender Silizium- bzw. Sauerstoffatome unterschiedliche energetische Maxima und Minima [5, 6].

In vielen Fällen kann also der Transport durch eine eindimensionale Teilchenbewegung in einer Potentiallandschaft beschrieben werden (siehe Abbildung 1). Diese Bewegung findet streng genommen kontinuierlich statt und kann mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen untersucht werden. Diese rechenintensiven Simulationsmethoden können ein System nur für wenige Femto- bis Nanosekunden berechnen. Um in der Lage zu sein, längere Zeitskalen zu betrachten, müssen andere Methoden verwendet werden.

In bestimmten Situationen lässt sich die kontinuierliche Bewegung durch

---

<sup>1</sup>messenger-RNS - Boten Ribonukleinsäure im Englischen *RNA* - *ribonucleic acid*

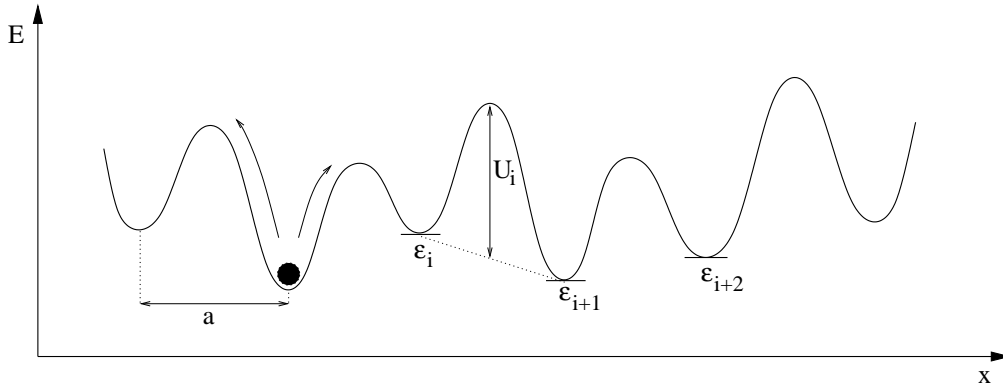


Abbildung 1: Zufällige Energielandschaft mit sechs Minima, davon sind drei als Plätze mit der Platzenergien  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_{i+1}$  und  $\epsilon_{i+2}$  bezeichnet. Die Barrierenenergie  $U_i$  ergibt sich in dieser Arbeit aus der Energiedifferenz des Maximums zu den Minima. Der Abstand  $a$  zwischen den Minima wird als gleich lang genähert und entspricht der effektiven Sprungdistanz. Eingezeichnet ist ein Teilchen mit möglichen Sprung nach links und rechts.

eine Sprungdynamik approximieren. Dies ist dann der Fall, wenn die Verweilzeit der Teilchen in den Minima um Größenordnungen größer ist als die Aufenthaltsdauer der Teilchen in anderen Bereichen der Energielandschaft. Die Minima werden als Plätze bezeichnet und die Teilchen vollführen thermisch angeregte Sprünge zwischen diesen Plätzen. Die Sprungrate hängt von der Temperatur, den Platzenergien und der dazwischen befindlichen Barriere ab. Die Barriere ergibt sich aus der Differenz der beiden Minima zum Maximum (siehe Abbildung 1).

Ein wesentlicher Kernpunkt aller in dieser Diplomarbeit verwendeten Modelle sind die offenen Randbedingungen. Dies bedeutet, dass die eindimensionalen Kanäle am linken und rechten Ende mit Teilchenreservoirs mit bestimmten chemischen Potentialen vergebunden sind. Ein offener Kanal bildet die Grundlage der Untersuchung in dieser Arbeit. Die betrachteten Systeme unterscheiden sich durch die chemischen Potentiale  $\mu_l$ ,  $\mu_r$ , die Barrierenhöhen<sup>2</sup>  $U_i$ , die Platzenergien  $\epsilon_i$ , ein äußeres, elektrisches Feld  $u = aqE/k_B T$ , die Art der Wechselwirkung der Teilchen untereinander und die Art der Raten. In dieser Arbeit werden ausschließlich die Glauber-Raten verwendet. Insbesondere werden folgende Systeme studiert:

- Kapitel 3: *Transport im geordneten Kanal ohne äußeres Feld* ( $\mu_l, \mu_r \neq 0$ ,  $U_i = 0$ ,  $\epsilon_i = 0$ ,  $u = 0$ ) - Die Teilchendrift entsteht durch einen Dichtegradienten, welcher durch die Differenz der chemischen Potentiale  $\Delta\mu = \mu_l - \mu_r$  verursacht wird. Es werden die Wechselwirkung von harten Kugeln (Hard-Core) im Kapitel 3.1 und im Kapitel 3.2 zusätzlich die der nächsten Nachbarwechselwirkung betrachtet. Durch die zusätzlichen Nachbarwechselwirkungen bilden sich Stufen in der Stromdichte als Funktion der chemischen Potentiale

<sup>2</sup>Die Barrierenhöhe  $U_i$  wird in dieser Arbeit des Öfteren null gesetzt. Dies bedeutet nicht, dass die tatsächliche Differenz zwischen der in Abbildung 1 eingezeichneten Maxima und Minima null ist. Es wird im Folgenden immer von einer Grundbarriere ausgegangen, zu der  $U_i$  dazu addiert wird.

des linken und rechten Wärmebades.

- Kapitel 4: *Transport im geordneten Kanal mit äußerem Feld* ( $\mu_l, \mu_r \neq 0, U_i = 0, \epsilon_i = 0, u \neq 0$ ) - Werden Teilchen durch äußere Felder getrieben, so bilden sich schon bei kleinen Feldstärken Phasenübergänge aus, welche qualitativ gleich denen von Systemen mit starker Drift sind. Im Kapitel 4.1 werden diese Übergänge im Hard-Core-Fall herausgearbeitet. Im darauf folgenden Kapitel 4.2 werden nächste Nachbarwechselwirkungen eingeführt, wobei die Sprungraten das detaillierte Gleichgewicht hinsichtlich des großkanonischen Ensembles erfüllen.

- Kapitel 5: *Nichtlinearer Transport im ungeordneten Kanal* ( $\mu_l, \mu_r = 0, U_i \neq 0, \epsilon_i = 0, u \neq 0$ ) - Beim Anlegen starker, äußerer Felder antwortet der Strom auf eine Erhöhung der Feldstärke nicht mehr linear. Dies hat zur Folge, dass durch periodische Anregungen auch höhere harmonische Schwingungen des Stroms entstehen. Die Anbindung an ein Teilchenbad sowie die Unordnung im Kanal führt zu frequenzabhängigen Leitfähigkeiten. Die Resultate des offenen Kanals stimmen im Gegensatz zu denen eines periodischen Ringsystems qualitativ mit Experimenten überein. Außerdem können durch das Verhältnis der Leitfähigkeiten effektive Sprungdistanzen aus dem Experiment berechnet werden. Die Art der gewählten Raten spielt dabei eine wichtige Rolle. So können beispielsweise bei den höheren harmonischen Anteilen die Phasen der Stromantwort so variieren, dass die korrespondierenden Fourier-Komponenten ihr Vorzeichen wechseln.

## 2 Grundlegende Techniken

Im Rahmen der Diplomarbeit werden Ratengleichungen und Mastergleichungen mit analytischen und numerischen Verfahren studiert, um die verschiedenen Modelle zu verstehen und deren Eigenschaften herauszuarbeiten. Zusätzlich wird dies durch die Waiting Time Monte Carlo (WTMC) Simulationsmethode erreicht, indem stochastische Prozesse realisiert und deren Ergebnisse ausgewertet werden.

### 2.1 Mastergleichung

In dieser Arbeit werden verschiedene, offene Kanäle mit  $N$  Plätzen betrachtet. Da alle diese Systeme einem Sprungmodell auf einem eindimensionalen Gitter zugrunde liegen, sind deren Zustände diskret. Ein Kanal mit drei Plätzen mit Einfachbesetzung<sup>3</sup> hat folgende  $M = 2^3$  Zustände

$$p(1) = \langle 000 \rangle \quad p(2) = \langle 001 \rangle \quad p(3) = \langle 010 \rangle \quad \dots \quad p(8) = \langle 111 \rangle \quad .$$

Die Zahlentupel mit jeweils 3 Zahlen entsprechen der Besetzung der Plätze im Kanal, wobei die Eins für besetzt und die Null für unbesetzt steht. Befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht, ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, das System im  $\phi$ -ten Zustand mit der Zustandsenergie  $E_\phi$  zu finden, mit  $p_\phi \propto \exp(-E_\phi)$ .<sup>4</sup> Durch das Normieren aller Wahrscheinlichkeiten auf eins folgt mit der Zustandssumme  $Z = \sum_{\phi=1}^M \exp(-E_\phi)$  die Wahrscheinlichkeit der einzelnen  $p_\phi$  mit

$$p_\phi = \frac{1}{Z} \exp(-E_\phi) . \quad (2.1)$$

Die Dynamik des Systems entsteht durch einen stochastischen Prozess, der es von einem Zustand  $\phi$  in den nächsten  $\phi'$  anhand von Übergangsraten  $\Gamma_{\phi, \phi'}$  überführt. Dieser stochastische Prozess wird durch die Mastergleichung beschrieben

$$\frac{dp_\phi(t)}{dt} = \sum_{\phi'=1, \phi \neq \phi'}^M \left[ p_{\phi'}(t) \cdot \Gamma_{\phi', \phi}(t) - p_\phi(t) \cdot \Gamma_{\phi, \phi'}(t) \right] . \quad (2.2)$$

„Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Vorgehensweisen, einen stochastischen Prozeß, der durch eine Master-Gleichung beschrieben werden kann, numerisch zu behandeln. Man versucht entweder die Master-Gleichung direkt, d.h. die Gleichung für die Dichteverteilungen zu lösen, oder man simuliert den stochastischen Prozeß, d.h. man läßt ein Teilchen (oder gleich eine gewisse Anzahl von Teilchen) mit den gegebenen Übergangsraten von Zustand zu Zustand springen. Aus genügend vielen solcher Realisierungen kann man dann die gewünschten statistischen Größen berechnen.“<sup>5</sup> Das Realisieren eines stochastischen Prozesses durch Monte-Carlo-Simulation wird im Kapitel 2.3 und

<sup>3</sup>Jeder Platz kann nur einfach besetzt werden, die Teilchen besitzen harte Kerne (Hard-Core).

<sup>4</sup>Alle Energien werden in dieser Arbeit grundsätzlich in Einheiten von  $k_B T$  angegeben. Daher entfällt stets die Normierung auf die thermische Energie.

<sup>5</sup>Honerkamp: *Stochastische Dynamische Systeme* [7], S. 111

2.4 beschrieben. Im Folgenden wird auf das numerische Lösen der Differentialgleichung (2.2) für zeitlich konstante Übergangsraten eingegangen. Wird der Vektor  $\vec{P}$  eingeführt, dessen  $M$  Elemente den einzelnen  $p_\phi$  entsprechen, so lässt sich die Gleichung (2.2) in eine Matrixschreibweise

$$\dot{\vec{P}} = T\vec{P} \quad (2.3)$$

umformen. Die Matrix  $T$  enthält in den Nichtdiagonalelementen die Terme  $T_{\phi,\phi'} = \Gamma_{\phi',\phi}$  und in der Diagonalen den Term

$$T_{\phi,\phi} = - \sum_{\phi=1, \phi \neq \phi'}^M \Gamma_{\phi,\phi'} . \quad (2.4)$$

Durch den Ansatz  $\vec{P}_i \exp(-\lambda_i t)$  wird die Lösung der Mastergleichung durch die Berechnung der Eigenwerte  $\lambda_i$  und den dazugehörigen Eigenvektoren  $\vec{P}_i$  bestimmt

$$\vec{P}(t) = \sum_{i=1}^M \vec{P}_i \exp(-\lambda_i t) . \quad (2.5)$$

Anhand Definition der Mastergleichung (2.2) ist ersichtlich, dass die Summe der Elemente über eine Spalte von  $T$  null ergibt

$$\sum_{\phi=1}^M T_{\phi,\phi'} = 0 \quad \forall \phi' . \quad (2.6)$$

Dadurch hat die Matrix  $T$  einen Rangabfall von mindestens eins. Es existiert demnach mindestens eine nichttriviale Lösung des homogenen Gleichungssystems. Diese Lösung ist der stationäre Zustand  $\vec{P}_{\text{stat}}$  des Systems, der dazugehörige Eigenwert  $\lambda_{\text{stat}}$  ist null.

Die Stationarität wird durch

$$\sum_{\phi=1, \phi \neq \phi'}^M [p_\phi^{\text{stat}} \cdot \Gamma_{\phi,\phi'} - p_{\phi'}^{\text{stat}} \cdot \Gamma_{\phi',\phi}] = 0 \quad (2.7)$$

ausgedrückt. Der Strom in einen Zustand ist gleich dem Strom aus ihm hinaus. Sind die einzelnen Summanden aus Gleichung (2.7) sogar null

$$p_\phi^{\text{equ}} \cdot \Gamma_{\phi,\phi'} - p_{\phi'}^{\text{equ}} \cdot \Gamma_{\phi',\phi} = 0 , \quad (2.8)$$

so wird vom detaillierten Gleichgewicht (detailed balance) gesprochen. Dies hat zur Folge, dass die Matrix  $T$  symmetrisch und damit diagonalisierbar ist. Daher lässt sich ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren  $\vec{P}_i$  finden, alle Eigenwerte sind reell.<sup>6</sup> Wird die Gleichung (2.1) in die Gleichung (2.8) eingesetzt, so folgt eine Bedingung für das Verhältnis von Hin- und Rückrate

$$\frac{\Gamma_{\phi,\phi'}}{\Gamma_{\phi',\phi}} = \exp(-\Delta E) . \quad (2.9)$$

---

<sup>6</sup> vgl. [7] S. 112

In dieser Arbeit wird häufig auf dieses Verhältnis bezug genommen, indem Raten verwendet werden, „die das detaillierte Gleichgewicht erfüllen“.

Aus der Lösung der Mastergleichung 2.5 berechnet sich die mittlere Besetzungsdichte  $\langle n_i \rangle$  des  $i$ -ten Platzes aus

$$\langle n_i \rangle = \sum_{\phi=1}^M p_{\phi}^{stat} \cdot \eta_{i,\phi} \quad \begin{cases} \eta_{i,\phi} = 1, & \text{wenn } n_i = 1 \text{ im Zustand } \phi \\ \eta_{i,\phi} = 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.10)$$

Die Korrelationen zwischen den einzelnen Plätzen errechnen sich folglich aus

$$\langle n_i \cdot n_j \rangle = \sum_{\phi=1}^M p_{\phi}^{stat} \cdot \eta_{i,\phi} \cdot \eta_{j,\phi} . \quad (2.11)$$

Im Allgemeinen gilt

$$\langle n_i(t) \cdot n_j(t + \Delta t) \rangle = \sum_{\phi=1}^M \sum_{\phi'=1}^M p_{\phi}^{stat} \cdot W(\phi, \phi', \Delta t) \cdot \eta_{i,\phi} \cdot \eta_{j,\phi'} . \quad (2.12)$$

Hierbei beschreibt die Greensche Funktion  $W(\phi, \phi', \Delta t)$  die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand  $\phi$  in den Zustand  $\phi'$  in der Zeit  $\Delta t$ .

In einem Kanal mit  $N$  Plätzen und Hard-Core-Wechselwirkungen ist die Anzahl der möglichen Zustände  $2^N$ . Daraus ergibt sich eine  $2^N \times 2^N$  Matrix. Daher sind mit Hilfe der Mastergleichung nur relativ kleine Kanäle in einem sinnvollen Zeitaufwand berechenbar ( $N \lesssim 15$ ).

Die Mastergleichung liefert die vollständige Lösung des Systems. Sie ist aber für große Systeme oder Systeme mit zeitlich veränderlichen Raten sehr rechenintensiv.

## 2.2 Ratengleichungen

Da das numerische Lösen der Mastergleichung sehr rechenintensiv ist, werden durch Näherungen leichter berechenbare Ratengleichungen für die Besetzungsdichten  $\langle n_i \rangle$  erstellt. Dies ist wichtig, um die große Anzahl an Differentialgleichungen zu reduzieren. Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden die Platzkorrelationen mit

$$\langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle = 0 \quad (2.13)$$

genähert. Diese Näherung gilt exakt für freie Teilchen. Sie kann aber auch für Systeme mit Hard-Core-Wechselwirkung verwendet werden (siehe Kapitel 3.1 und 4.1). Für Systeme mit nächster Nachbarwechselwirkung sind die Korrelationen groß, so dass die Näherung (2.13) nicht mehr gültig ist (siehe Kapitel 3.2 und 4.2).

Für Sprungmodelle auf einen eindimensionalen Gitter mit  $N$  Plätzen, auf dem nur Sprünge zu Nachbarplätzen erlaubt sind, reduziert sich die Mastergleichung (2.2) unter der Näherung (2.13) zu  $N$  Ratengleichungen. Für ein freies Teilchen auf einem Ringsystem (mit  $\langle n_i \rangle = n_i$  und  $n_i = n_{i+N}$ ) gilt

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = n_{i-1}(t) \cdot \Gamma_{i-1}^+(t) - n_i(t) \left[ \Gamma_i^-(t) + \Gamma_i^+(t) \right] + n_{i+1}(t) \cdot \Gamma_{i+1}^-(t) . \quad (2.14)$$

$\Gamma_i^-$  ist die Übergangsrate für einen Sprung nach links vom  $i$ -ten Platz aus und  $\Gamma_i^+$  nach rechts. Die Ratengleichungen des gleichen Ringsystems mit Hard-Core-Wechselwirkungen sehen wie folgt aus

$$\dot{n}_i = n_{i-1}(1 - n_i) \cdot \Gamma_{i-1}^+ - n_i \left[ (1 - n_{i-1})\Gamma_i^- + (1 - n_{i+1})\Gamma_i^+ \right] + n_{i+1}(1 - n_i) \cdot \Gamma_{i+1}^- . \quad (2.15)$$

Diese Gleichungen bilden ein System von  $N$  gekoppelten Differentialgleichungen und lassen sich zum Beispiel mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens lösen. Dadurch können schnell und elegant qualitative Aussagen über ein System getroffen werden, sofern im System keine Korrelationen auftreten.

### 2.3 Monte Carlo Simulation - Metropolis Algorithmus

Monte Carlo (MC) Simulationen dienen dazu, stochastische Prozesse zu realisieren, die durch eine Mastergleichung beschrieben werden.<sup>7</sup> Im Gegensatz zum numerischen Lösen der Mastergleichung (Kapitel 2.1) können MC Simulationen auch für größere System verwendet werden. Es müssen außerdem keine Mean-Field-Näherungen (2.13) wie bei den Ratengleichungen eingegangen werden (Kapitel 2.2). Eine der einfachsten Möglichkeiten, eine MC Simulation durchzuführen, ist durch den Metropolis-Algorithmus gegeben, der im Folgenden betrachtet wird. Die Übergangsrate  $\Gamma$  ist definiert durch

$$\Gamma = \begin{cases} 1, & \text{wenn } \Delta E \leq 0 \\ \exp(-\Delta E/k_B T), & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.16)$$

Das Verhältnis von Hin- und Rückrate erfüllt das detaillierte Gleichgewicht (siehe Gleichung (2.9)). Die einzelnen Schritte eines dynamischen Simulationsalgorithmus werden anhand eines Kanals mit  $K$  Teilchen beschrieben:

1. Zufälliges Aussuchen eines der  $K$  Teilchen
2. Zufälliges Aussuchen eines Prozesses, den dieses Teilchen vollführen kann<sup>8</sup>
3. Berechnen der Energiedifferenz  $\Delta E = E_{\phi'} - E_{\phi}$  für diesen Prozess
4.
  - Ist die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit eins, so wird der Prozess ausgeführt.
  - Sonst wird eine Zufallszahl zwischen null und eins gezogen und der Prozess ausgeführt, falls die gezogene Zufallszahl kleiner gleich dem Wert der Übergangswahrscheinlichkeit ist, ansonsten wird der Prozess verworfen.

Wenn diese Schritte  $K$ -mal wiederholt wurden, wird von einem Monte Carlo Schritt gesprochen. Dabei ist es irrelevant, ob tatsächlich jedes Teilchen einmal ausgewählt wurde oder manche Teilchen mehrfach.

<sup>7</sup> vgl. [7] S. 111

<sup>8</sup> zum Beispiel ein Links- oder Rechtssprung vom  $i$ -ten auf den  $(i \mp 1)$ -ten Platz

In Systemen mit großen Energiedifferenzen  $\Delta E \gg 1 k_B T$  oder bei tiefen Temperaturen wandern die Teilchen jedoch schnell in die Minima der Energielandschaft. Die Raten, die aus diesen Zuständen herausführen, sind sehr klein. Dadurch werden die dazu gehörigen Prozesse meistens verworfen. Der Metropolis Algorithmus kann unter diesen Umständen extrem viel Rechenzeit benötigen, um die Dynamik des System zu erfassen. In diesen Fällen werden anstelle des Metropolis Algorithmus geeignetere Algorithmen wie kinetische MC oder Waiting Time MC verwendet.

## 2.4 Waiting Time Monte Carlo Simulation (WTMC)

Die zeitliche Verteilung, in der ein Elementarprozess mit der Rate  $\gamma$  stattfindet, entspricht  $V(t) = \gamma \exp(-\gamma t)$  für konstante Raten. Große Raten führen dadurch häufig zu kurzen Übergangszeiten und kleine Raten zu langen.

Um den WTMC Algorithmus zu erklären, wird ein System zu einem bestimmten Zeitpunkt betrachtet:

1. Bestimmung aller möglichen Prozesse und deren Raten
2. Ziehen zufälliger Zeiten<sup>9</sup> für jeden Prozess
3. Ausführen des Prozesses mit der kürzesten Zeit  $t_{\min}$  - Diese Prozesse werden bevorzugt ausgeführt, weil Prozesse mit höheren Raten im Mittel kleinere Übergangszeiten besitzen.
4. Erhöhen der Zeit im System um  $t_{\min}$
5. Da jeder Zustand als Anfangszustand einer neuen Simulation betrachtet werden kann,<sup>10</sup> wird wieder mit Schritt eins begonnen.

Für nicht wechselwirkende Teilchen bietet sich eine mögliche Alternative zu Schritt 2 an, wenn das System als Summe voneinander unabhängiger Prozesse bzw. Teilsysteme aufgefasst wird. Durch das Ausführen des schnellsten Prozesses werden die anderen nicht beeinflusst. Da die Zeit nach dem Ausführen um  $t_{\min}$  voran geschritten ist, beträgt die Zeit der anderen Prozesse jetzt  $t_i - t_{\min}$ . Im nächsten Schritt entfällt das Berechnen der Raten und das Ziehen neuer Zufallszeiten, was im Allgemeinen sehr rechenintensiv ist.

Das Ziehen neuer Zufallszeiten für alle Prozesse und das Beibehalten der Zeiten unveränderter Prozesse beschreiben die gleiche Dynamik. Das liegt an der Eigenschaft der hier betrachteten Markov-Ketten. Sie sind unabhängig von ihrer Vorgeschichte. Es kann einerseits ein Algorithmus gewählt werden, der pro MC Schritt nur ein Element der Kette erzeugt, also jedes mal alle Zeiten neu zieht. Mit anderen Worten, jeder Zustand wird als neuer Startpunkt des Systems betrachtet. Andererseits kann ein Algorithmus benutzt werden, der mit einmaligem Ziehen mehrere Elemente der Markov-Kette erzeugt. Dies ist auch dann gültig, wenn durch einen ausgeführten Prozess neue entstehen, da

<sup>9</sup>Das Ziehen einer exponentiell verteilten Zufallszahl kann im Anhang C nachlesen werden.

<sup>10</sup>Dies liegt an der Eigenschaften von Markov-Ketten erster Ordnung.

diese neu entstandenen Prozesse wieder unabhängig von den anderen betrachtet werden können.

Jedes System kann als Zusammensetzung vieler Teilsysteme dargestellt werden. Da diese Teilsysteme unabhängig voneinander jeweils mit dem auf Seite 12 dargestellten Schritt 2 oder mit dem dazu alternativen Schritt behandelt werden können, kann ein Simulationsprogramm eine Kombination aus beiden Schritten verwenden.

Das Wegfallen und Entstehen von Prozessen wird anhand von Wechselwirkungen genauer erklärt. Wechselwirkungen führen dazu, dass eventuell mehrere Prozesse wegfallen und entstehen, wenn ein Prozess ausgeführt wird. Im Hard Core Fall ist dies offensichtlich, wenn der Zustand 101 in den Zustand 110 übergeht. Vorher konnten beide Teilchen in die Mitte springen. Nach dem Sprung ist dies dem ersten Teilchen nicht mehr möglich. Bei Nachbarwechselwirkungen<sup>11</sup> wird diese Verkettung von Prozessen größer. Nach einem Sprung von 1001 nach 1010 ist der Sprung des linken Teilchen nach rechts nicht mehr möglich. Es ist aber eine neue Sprungmöglichkeit des linken Teilchen nach rechts mit einer anderen Rate vorhanden. Für diesen neuen Prozess muss eine neue Zeit generiert werden.

Der Vergleich von Korrelationen, Besetzungs- und Stromdichten, die aus beiden Methoden<sup>12</sup> für verschiedene Systeme<sup>13</sup> ermittelt wurden, zeigt, dass beide Algorithmen nur statistische Unterschiede aufweisen. Diese Schwankungen liegen in der gleichen Größenordnung, wie die Abweichungen zu Ergebnissen aus kinetischer MC Simulationen oder zu Ergebnissen aus numerischen Lösen der Ratengleichungen<sup>14</sup> bzw. der Mastergleichung. Diese geringen statistischen Abweichungen beweisen, dass die WTMC die untersuchten Systeme richtig simuliert und verlässliche Ergebnisse liefert.

Die WTMC bietet die Möglichkeit zeitabhängige Raten zu nutzen. Im Anhang C wird eine, im Rahmen dieser Diplomarbeit entstandene, technische Realisierung geboten. Mit dieser können zufällige Zeiten aus zeitabhängigen Raten gezogen werden. Weitere Informationen, sowie Ideen und Anregungen zum Programmieren einer WTMC sind im Anhang D enthalten.

---

<sup>11</sup>Dies sind die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Teilchen.

<sup>12</sup>einerseits der in der Aufzählung auf Seite 12 beschriebene Schritt 2 und andererseits der dazu alternative Schritt

<sup>13</sup>TASEP, offener Kanal mit  $V_{nn} = 0$  und  $V_{nn} > 0$

<sup>14</sup>für  $V_{nn} = 0$

### 3 Transport im geordneten Kanal ohne äußeres Feld

Dieses Kapitel behandelt den offenen Kanal, in dem jeder Platz nur einfach besetzt werden kann. Da weder äußere Felder ( $u = 0$ ), noch Energie- ( $\epsilon_i = 0$ ) oder Barrierenunordnung ( $U_i = 0$ ) betrachtet werden, sind Links- und Rechtsprungraten gleich ( $\Gamma^+ = \Gamma^-$ ). Dieses System wird daher häufig als symmetric simple exclusion process (SSEP) oder allgemeiner als symmetric exclusion process (SEP) bezeichnet. Sie werden schon seit längerem in der mathematischen (F. Spitzer 1970) und physikalischen (P. M. Richards 1977) Literatur behandelt. Verbindungen zu Teilchenbädern werden wie im TASEP meist über deren Dichten  $\rho_{\text{links, rechts}}$  definiert (siehe zum Beispiel [8, 9]). Wie im Artikel von Derrida [10] werden in dieser Diplomarbeit die Teilchenbäder durch ihr chemisches Potential charakterisiert. Jedoch wird ein allgemeinerer Ansatz gewählt, der es ermöglicht, auch Wechselwirkungen und äußere Felder exakt zu behandeln.

Allgemein ausgedrückt gibt das chemische Potential an, wie viel Energie ein Prozess benötigt, um einem System ein Teilchen hinzuzufügen. Diese Energie wird als Differenz der Hamilton-Operatoren mit und ohne Teilchen ( $H_{\text{mT}} - H_{\text{oT}}$ ) erhalten. Der Hamilton-Operator ergibt sich für den offenen, eindimensionalen Kanal mit

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ n_i(\epsilon_i + u_i) + \sum_{j=i}^N n_i n_j V_{i,j} \right]. \quad (3.1)$$

$V_{i,j}$  beschreibt die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen auf den Plätzen  $i$  und  $j$ ,  $\epsilon_i$  die Energie des  $i$ -ten Platzes,  $u_i$  das Potential eines äußeren Feldes und  $n_i$  den aktuellen Besetzungszustand des Platzes  $i$ .

Die Teilchenbäder am linken und rechten Rand des Kanals besitzen fest vorgegebene chemische Potentiale  $\mu_{\text{links}}$  und  $\mu_{\text{rechts}}$ . Diese gehören zu den Randbedingungen des Systems. Die Energiedifferenz für den Sprung eines Teilchen in den Kanal hinein berechnet sich aus der Differenz des vorgegebenen chemischen Potentials des Bades  $\mu_{l,r}$  und der Differenz der beiden Hamilton-Operatoren mit und ohne Teilchen ( $H_{\text{mT}} - H_{\text{oT}}$ ). Das Verhältnis von Rein- zu Raussprungrate<sup>15</sup> (hier die des linken Randes) genügt dem detaillierten Gleichgewicht (siehe Gleichung (2.9))

$$\frac{\Gamma_{\text{rein}}}{\Gamma_{\text{raus}}} = \frac{\Gamma_0^+}{\Gamma_1^-} = \exp\left(\mu_l - (H_{\text{mT}} - H_{\text{oT}})\right) = \exp\left(\mu_l - \epsilon_1 - u_1 - \sum_{i=2}^N n_i V_{1,i}\right). \quad (3.2)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich für Nachbarwechselwirkungen. Für ein System ohne Nachbarwechselwirkungen und ohne äußeres Feld werden für  $\epsilon_{1,N} = 0$  die gleichen Randbedingungen wie aus bereits erwähntem Artikel von Derrida [10] erhalten.

Um aus dem Verhältnis von Hin- zu Rückrate die Raten selbst zu berechnen, können mehrere Ansätze gewählt werden. In dieser Diplomarbeit wird

<sup>15</sup>Reinsprungrate bezeichnet die Rate für einen Sprungprozess aus dem Teilchenbad in den Kanal hinein und die Raussprungrate vom Kanal in das Teilchenbad hinaus

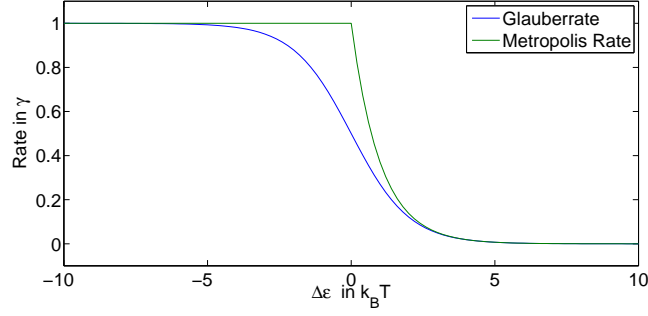


Abbildung 2: Vergleich zwischen Metropolis-Raten ( $\Gamma = 1$  für  $\Delta\epsilon < 0$ , sonst  $\Gamma = \exp(-\Delta\epsilon)$ ) und Glauber-Raten (mit  $2\gamma_\infty \exp(-U_i) = 1$ ). Beide Raten haben den selben Grenzwert für  $\Delta\epsilon \rightarrow \pm\infty$ .

$\Gamma_i^+ + \Gamma_{i+1}^- = 2\gamma_\infty \cdot \exp(-U_i)$  verwendet und mit  $\Gamma_i^+ / \Gamma_{i+1}^- = \exp(-\Delta\epsilon)$  folgt

$$\begin{aligned}\Gamma_i^+ &= (2\gamma_\infty \exp(-U_i)) / (1 + \exp(-\Delta\epsilon)) = \gamma_\infty \exp(-U_i) \left[ 1 + \tanh\left(\frac{\Delta\epsilon}{2}\right) \right] \\ \Gamma_{i+1}^- &= (2\gamma_\infty \exp(-U_i)) / (1 + \exp(\Delta\epsilon)) = \gamma_\infty \exp(-U_i) \left[ 1 - \tanh\left(\frac{\Delta\epsilon}{2}\right) \right].\end{aligned}\quad (3.3)$$

Das sind die Glauber-Raten [11]. Es gilt  $\Gamma^-(\Delta E) = \Gamma^+(-\Delta E)$ . Die Hinrate  $\Gamma^+$  strebt für  $\Delta\epsilon \rightarrow -\infty$  gegen  $2\gamma_\infty \exp(-U_i)$  und für  $\Delta\epsilon \rightarrow \infty$  gegen null. Abbildung 2 zeigt den unterschiedlichen Verlauf von Metropolis-Raten (siehe Kapitel 2.3) und Glauber-Raten.

Die chemischen Potentiale  $\mu_r$  und  $\mu_l$  spannen einen Phasenraum auf entsprechend der Raten  $\alpha$  und  $\beta$  im TASEP Modell (siehe Kapitel 4).

### 3.1 Hard Core Wechselwirkung

Die Hard Core Wechselwirkung ist eine einfache Art der Wechselwirkung zwischen Teilchen. Das Potential für Sprünge auf einen bereits besetzten Platz ist unendlich hoch. Da es außer der Kernwechselwirkung keine andere Wechselwirkungen gibt, springen Löcher mit der selben Dynamik wie Teilchen. Ihre Energie- und Potentiallandschaften weisen allerdings einen Vorzeichenwechsel auf. Es wird daher keine Brechung der Teilchen-Loch Symmetrie erwarten.

#### 3.1.1 Gleichgewicht

Über die großkanonische Zustandssumme kann das großkanonische Potential und weiter ein Ausdruck für das chemische Potential in einem Kanal mit Hard-Core-Wechselwirkungen hergeleitet werden. Die Zustandssumme lautet

$$Z_{GK} = \sum_{\Phi=1}^M \exp(-\epsilon_\Phi + N_\Phi \mu) = \sum_{l=0}^N \left( \sum_{\phi=1}^{M'} \exp(-\epsilon_\phi + l\mu) \right). \quad (3.4)$$

Summiert wird auf der linken Seite der Gleichung (3.4) über alle  $M$  Zustände. Die Summation über  $\phi$  auf der rechten Seite der Gleichung (3.4) läuft über alle  $M'$  Zustände mit jeweils  $l$  Teilchen.  $N$  ist die Platzanzahl und dementsprechend auch die maximale Anzahl an Teilchen. Die Gesamtanzahl  $M$  an Zuständen ist demnach  $M = 2^N$ .  $\epsilon_\phi$  ist die Energie des  $\phi$ -ten Zustandes,  $\epsilon_i$  die Energie des  $i$ -ten Platzes und  $n_{i,\phi}$  die Besetzung des  $i$ -ten Platzes im Zustand  $\phi$ . Mit  $\epsilon_\phi = \sum_{i=1}^N \epsilon_i n_{i,\phi}$  und  $\sum_{i=1}^N n_{i,\phi} = l$  folgt

$$\begin{aligned} Z_{GK} &= \sum_{l=0}^N \left( \sum_{\phi=1}^{M'} \exp \left( \sum_{i=1}^N (-\epsilon_i + \mu) n_{i,\phi} \right) \right) = \sum_{\phi=1}^M \exp \left( \sum_{i=1}^N (-\epsilon_i + \mu) n_{i,\phi} \right) \\ &= \prod_{i=1}^N \left( \sum_{\phi=1}^M \exp((-\epsilon_i + \mu) n_{i,\phi}) \right). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Mit Hilfe der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion ergibt sich

$$Z_{GK} = \prod_{i=1}^N \left( \frac{1}{1 + \exp(\epsilon_i - \mu)} \right). \quad (3.6)$$

Das großkanonische Potential  $\Omega = -k_B T \ln(Z_{GK})$  wird zu

$$\Omega = - \sum_{i=1}^N \ln \left( \frac{1}{1 + \exp(\epsilon_i - \mu)} \right) = \sum_{i=1}^N \ln \left( 1 + \exp(\epsilon_i - \mu) \right). \quad (3.7)$$

Daraus kann die mittlere Teilchendichte berechnet werden

$$\langle n \rangle = - \frac{1}{N} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}, \quad (3.8)$$

für den geordneten Fall ( $\epsilon_i = 0$ ) folgt

$$\mu = \ln \left( \frac{\langle n \rangle}{1 - \langle n \rangle} \right). \quad (3.9)$$

Dies bietet die Möglichkeit, die Ergebnisse der WTMC Simulationen und die der numerischen Lösungen der Mastergleichung für das thermische Gleichgewicht ( $\mu_l = \mu_r$ ) zu überprüfen.

Im TASEP Modell (siehe Kapitel 4) werden die Randbedingungen durch die Besetzungsdichte des nullten und des  $(N+1)$ -ten Platzes festgelegt. Mit Hilfe der Gleichung (3.9) kann ein Zusammenhang zwischen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\mu_l$ ,  $\mu_r$  hergestellt werden.

### 3.1.2 Getriebene Systeme

In diesem Unterkapitel werden mit der WTMC Methode Besetzungs- und Stromdichte-Diagramme in Abhängigkeit von  $\mu_l$  und  $\mu_r$  berechnet. In der Abbildung 3 sind in beiden Diagrammen Gebiete hoher, mittlerer und niedriger

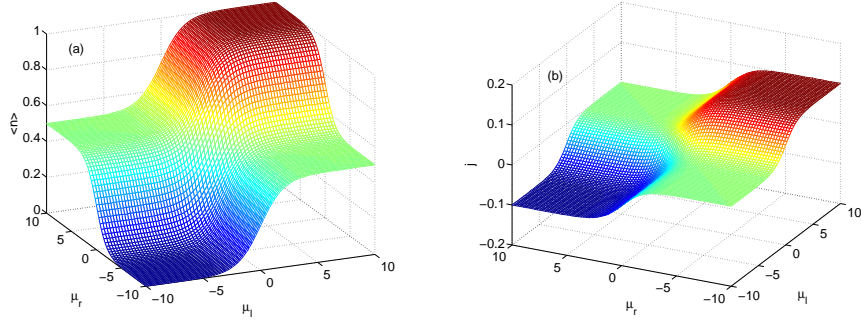


Abbildung 3: MC-Simulation: offener Kanal mit 10 Plätzen,  $\epsilon_i = 0$ , ohne Wechselwirkung, (a) mittlere Besetzungsdichte, (b) mittlere Stromdichte

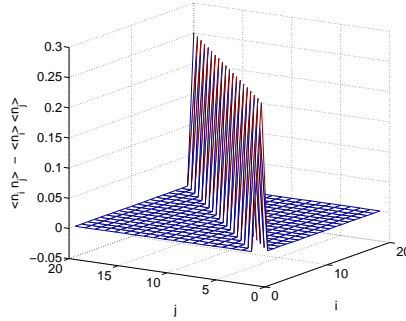


Abbildung 4: Korrelation  $\langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$  aufgetragen für ein geordnetes System mit  $\mu_l = \mu_r = 0$

Besetzungs- bzw. Stromdichte<sup>16</sup> deutlich erkennbar. Aufgrund der symmetrischen Sprungbedingungen ist zur Achse  $\mu_l = \mu_r$  der Teilchenstrom punktsymmetrisch zu  $j = 0$  und die Besetzungsdichte spiegelsymmetrisch zu einer Ebene, die aufgespannt wird durch die  $\langle n \rangle$ -Achse und die Gerade  $\mu_l = \mu_r$ . Die Besetzungsdichte verhält sich punktsymmetrisch zu  $n = 0.5$ , sofern die Vorzeichen beider  $\mu$  negiert werden. Der Strom ist in diesem Falle punktsymmetrisch zu  $j = 0$ . Daraus folgt, dass kein Teilchen-Loch-Symmetriebruch vorliegt.

Um Mean-Field-Ratengleichungen verwenden zu können und dadurch die Resultate aus den WTMC Simulationen bestätigen zu können, muss zunächst untersucht werden, wie stark die Korrelationen im System sind. Abbildung 4 zeigt die Besetzungskorrelation<sup>17</sup> zwischen Platz  $i$  und  $j$ . Auf der Diagonalen  $i = j$  ist der Wert  $\langle n_i \rangle \langle n_i^2 \rangle = 0.25$  (für  $\mu_l = \mu_r = 0$ ) aufgetragen. Die Korrelationen sind sehr schwach und können daher vernachlässigt werden. Die Mean-Field-Ratengleichungen für den offenen Kanal lauten (mit  $\langle n_i \rangle = n_i$  und  $\Gamma_i^\pm$

<sup>16</sup>Stromdichte in Einheiten von  $\gamma/a^2 = 1$  mit  $\gamma$  als Grundrate und  $a^2$  als Einheitsfläche

<sup>17</sup>Weitere Diagramme siehe Anhang B Abbildung 24.

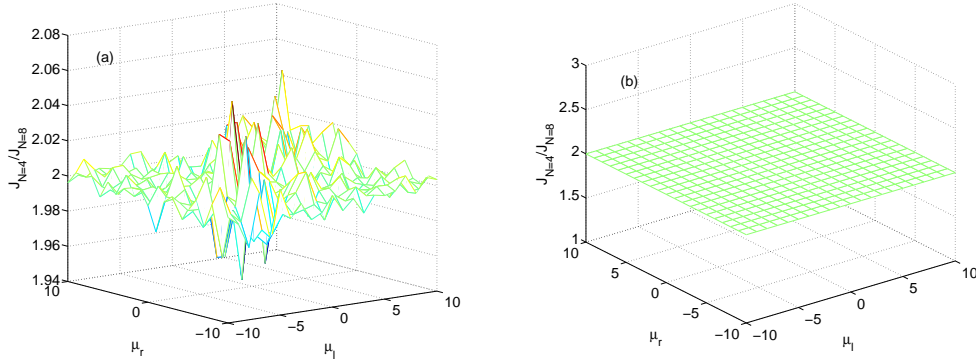


Abbildung 5: Verhältnis der Stromdichte mit  $N = 4$  zu  $N = 8$ , für  $\mu_l = \mu_r$  wurde das Verhältnis  $8/4$  eingesetzt. a: MC-Simulation, b: Ratengleichungen

als Sprungrate vom  $i$ -ten auf den  $(i \pm 1)$ -ten Platz)

$$\dot{n}_i = n_{i-1}(1 - n_i)\Gamma_{i-1}^+ - n_i \left[ (1 - n_{i-1})\Gamma_i^- + (1 - n_{i+1})\Gamma_i^+ \right] + n_{i+1}(1 - n_i)\Gamma_{i+1}^- . \quad (3.10)$$

Mit  $\Gamma_l^\pm = 2\gamma_\infty / (1 + \exp(\pm\epsilon_1 \mp \mu_l))$  und  $\Gamma_r^\pm = 2\gamma_\infty / (1 + \exp(\pm\epsilon_N \mp \mu_r))$  folgt für die Randbedingungen<sup>18</sup>

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= (1 - n_1)\Gamma_1^+ - n_1 \left[ \Gamma_1^- + (1 - n_2)\Gamma_1^+ \right] + n_2(1 - n_1)\Gamma_2^- \\ \dot{n}_N &= n_{N-1}(1 - n_N)\Gamma_{N-1}^+ - n_N \left[ (1 - n_{N-1})\Gamma_N^- + \Gamma_r^- \right] + (1 - n_N)\Gamma_r^+ . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die Abbildung 25 im Anhang B zeigt die Stromdichte- und Besetzungsdichte-Diagramme. Ein Vergleich zu denen, welche mit der MC Simulation gewonnen wurden (siehe Abbildung 3), verdeutlicht die gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Ratengleichungen und WTMC Simulation.

Im Kapitel 3.1.3 wird während der analytischen Betrachtung des offenen Kanals eine Abhängigkeit des Stromes von der Platzanzahl  $N$  festgestellt. MC Simulationen (Abbildung 5(a)) und Ratengleichungen (Abbildung 5(b)) zeigen das Verhältnis der Ströme mit vier zu acht Plätzen in Abhängigkeit von  $\mu_{l,r}$ . Das Verhältnis der Stromdichten entspricht dem umgekehrten Verhältnis der Platzanzahlen. Die großen Abweichungen vom Verhältnis von acht zu vier in der Abbildung 5(a) sind im Bereich des  $\mu_l, \mu_r$  Phasenraumes am stärksten, in dem die Stromdichte nahe zu null ist. Da durch kleine Zahlen dividiert wird, wirken sich statistische Schwankungen sehr stark aus. In den Abbildungen 26 und 27 im Anhang B sind weiter Kurven dargestellt.

### 3.1.3 Analytische Rechnung

Ausgehend von den Mean-Field-Ratengleichungen 3.10 und 3.11 lässt sich die stationäre Stromdichte analytisch berechnen. Befindet sich der offene Kanal

<sup>18</sup> $\Gamma_{l,r}^+$  ist die linke/rechte Reinsprungrate und  $\Gamma_{l,r}^-$  die linke/rechte Raussprungrate.

im statischen Zustand<sup>19</sup>, so müssen die Teilchenströme zwischen benachbarten Plätzen gleich sein. Durch die  $N+1$  Barrieren können ebenfalls  $N+1$  Gleichungen für die Stromdichte aufgestellt werden. Für ein geordnetes System mit der Grundrate  $\Gamma$  folgt (mit  $\langle n_i \rangle = n_i$ )

$$\begin{aligned} j_{0,1} &= \Gamma_l^+(1 - n_1) - \Gamma_l^- n_1 \\ j_{i,i+1} &= \Gamma \left[ n_i(1 - n_{i+1}) - n_{i+1}(1 - n_i) \right] \\ j_{N,N+1} &= -\Gamma_r^+(1 - n_N) + \Gamma_r^- n_N . \end{aligned} \quad (3.12)$$

Im stationären Fall ( $j_i = j_{st}$ ) gilt

$$\Gamma_l^+(1 - n_1) - \Gamma_l^- n_1 = \Gamma \left[ n_i(1 - n_{i+1}) - n_{i+1}(1 - n_i) \right] = -\Gamma_r^+(1 - n_N) + \Gamma_r^- n_N , \quad (3.13)$$

wobei  $\Gamma_{l,r}^+$  die linke/rechte Reinsprungrate und  $\Gamma_{l,r}^-$  die linke/rechte Raussprungrate ist. Anhand des mittleren Terms ist der lineare Zusammenhang zwischen der Besetzungswahrscheinlichkeit  $n_i$  und der Platzzahl  $i$  erkennbar. Da der mittlere Term der Gleichung 3.13 für  $i = 1$  und für  $i = N - 1$  gelten muss, folgt  $n_i(1 - n_{i+1}) - n_{i+1}(1 - n_i) = n_i - n_{i+1} = \Delta$  und weiter  $n_N = n_1 + (N - 1)\Delta$ . Aus

$$\Delta = \frac{\Gamma_l^+(1 - n_1) - \Gamma_l^- n_1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma} \left[ \Gamma_l^+ - n_1(\Gamma_l^+ + \Gamma_l^-) \right] \quad (3.14)$$

folgt weiter

$$\begin{aligned} \Gamma_l^+(1 - n_1) - \Gamma_l^- n_1 &= -\Gamma_r^+ \left[ 1 - n_1 + (N - 1)\Delta_n \right] + \Gamma_r^- \left[ n_1 - (N - 1)\Delta_n \right] \\ \Gamma_l^+ - n_1(\Gamma_l^+ + \Gamma_l^-) &= -\Gamma_r^+ \left[ 1 - n_1 + \frac{N - 1}{\Gamma} (\Gamma_l^+ - n_1(\Gamma_l^+ + \Gamma_l^-)) \right] \\ &\quad + \Gamma_r^- \left[ n_1 - \frac{N - 1}{\Gamma} (\Gamma_l^+ - n_1(\Gamma_l^+ + \Gamma_l^-)) \right] \\ &= n_1 \left[ \Gamma_r^+ + \Gamma_r^- + \frac{N - 1}{\Gamma} (\Gamma_l^+ + \Gamma_l^-)(\Gamma_r^+ + \Gamma_r^-) \right] \\ &\quad - \Gamma_r^+ \left( 1 + \frac{N - 1}{\Gamma} \Gamma_l^+ \right) - \frac{N - 1}{\Gamma} \Gamma_l^+ \Gamma_r^- . \end{aligned}$$

Durch Umstellen nach  $n_1$  ergibt sich

$$n_1 = \frac{\Gamma_l^+ \left( 1 + \frac{N-1}{\Gamma} \Gamma_r^- \right) + \Gamma_r^+ \left( 1 + \frac{N-1}{\Gamma} \Gamma_l^+ \right)}{\Gamma_l^+ + \Gamma_l^- + \Gamma_r^+ + \Gamma_r^- + \frac{N-1}{\Gamma} (\Gamma_l^+ + \Gamma_l^-)(\Gamma_r^+ + \Gamma_r^-)} . \quad (3.15)$$

Die Stromdichte errechnet sich durch Einsetzen von  $n_1$  in Gleichung (3.13)

$$j = \frac{\Gamma_l^+ \Gamma_r^- - \Gamma_l^- \Gamma_r^+}{\Gamma_l^+ + \Gamma_l^- + \Gamma_r^+ + \Gamma_r^- + \frac{N-1}{\Gamma} (\Gamma_l^+ + \Gamma_l^-)(\Gamma_r^+ + \Gamma_r^-)} . \quad (3.16)$$

<sup>19</sup>Der statische Zustand ist ein zeitlich konstanter Zustand und beinhaltet dadurch auch die Gleichgewichtszustände, jedoch nicht alle stationären Zustände. Stationäre Zustände zeichnen sich durch  $p_i(t) = p_i(t + T)$  aus. Ein periodisch angeregtes System kann daher auch in den stationären Zustand übergehen.

Bei Glauber-Raten gilt für Hin- und Rückrate  $\Gamma^+ + \Gamma^- = 2\Gamma$  und damit kann weiter vereinfacht werden zu

$$j = \frac{\Gamma_l^+ \Gamma_r^- - \Gamma_l^- \Gamma_r^+}{4\Gamma N}. \quad (3.17)$$

Dies zeigt eine  $1/N$  Abhängigkeit des Stromes, welche im Kapitel 3.1.2 durch Simulationen und numerischen Rechnungen belegt wurde. Sie ist auf den linearen Abfall der Besetzungsdichte über den Kanal zurückzuführen und verschwindet im Grenzwert für  $N \rightarrow \infty$ .

Trotz der Verwendung der Mean-Field-Ratengleichungen stimmen die analytischen Ergebnisse für die Stromdichte mit den bereits gewonnenen Daten aus MC-Simulation und Ratengleichungen sehr gut überein. Im Anhang B (Abbildung 28) ist die Differenz zwischen analytischen und numerischen<sup>20</sup> Ergebnissen dargestellt.

Für das Gleichgewicht  $\mu_l = \mu_r$  ( $\Gamma_l^+ = \Gamma_r^+ = \Gamma^+$ ,  $\Gamma_l^- = \Gamma_r^- = \Gamma^-$ ) kann Gleichung (3.15) mit  $n_1 = \langle n \rangle$  umgeformt werden zu

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{\Gamma^+(1 + \frac{N-1}{\Gamma}\Gamma^-) + \Gamma^+(1 + \frac{N-1}{\Gamma}\Gamma^+)}{2\Gamma^+2\Gamma^- + \rho(\Gamma^+ + \Gamma^-)^2} \\ &= \frac{\Gamma^+}{\Gamma^+ + \Gamma^-}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Für Sprungraten, die das detaillierte Gleichgewicht ( $\Gamma^+ = \Gamma^- \exp(\mu)$ ) erfüllen, folgt die bereits oben hergeleitete und bekannte Formel (3.9)

$$\mu = \ln \left( \frac{\langle n \rangle}{1 - \langle n \rangle} \right).$$

Die mittlere Besetzungsdichte  $\langle n \rangle$  im Kanal ergibt sich aufgrund des linearen Zusammenhang aus

$$\langle n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (n_1 - (i-1)\Delta) = \frac{1}{N} \left( Nn_1 - \frac{1}{2}(N^2 + N)\Delta \right). \quad (3.19)$$

Wird für  $\Delta$  die Gleichung (3.14) eingesetzt, folgt

$$\langle n \rangle = n_1 - \frac{N-1}{2\Gamma} \left( \Gamma_l^+(1-n_1) - \Gamma_l^- n_1 \right) = n_1 \left( 1 + \frac{N-1}{2\Gamma} (\Gamma_l^+ + \Gamma_l^-) \right) - \frac{N-1}{2\Gamma} \Gamma_l^+. \quad (3.20)$$

Durch Einsetzen und Vereinfachen von Gleichung (3.15) entsteht

$$\langle n \rangle = \frac{\Gamma_l^+ + \Gamma_r^+ + \frac{N-1}{\Gamma} \Gamma_l^+ \Gamma_r^+ + \frac{N-1}{2\Gamma} \Gamma_l^+ \Gamma_r^- + \frac{N-1}{2\Gamma} \Gamma_l^- \Gamma_r^+}{\Gamma_l^+ + \Gamma_l^- + \Gamma_r^+ + \Gamma_r^- + \frac{N-1}{\Gamma} (\Gamma_l^+ + \Gamma_l^-) (\Gamma_r^+ + \Gamma_r^-)} \quad (3.21)$$

und speziell für Glauber-Raten

$$\langle n \rangle = \frac{\Gamma_l^+ + \Gamma_r^+ + \frac{N-1}{\Gamma} \Gamma_l^+ \Gamma_r^+ + \frac{N-1}{2\Gamma} \Gamma_l^+ \Gamma_r^- + \frac{N-1}{2\Gamma} \Gamma_l^- \Gamma_r^+}{4\Gamma N}. \quad (3.22)$$

---

<sup>20</sup>MC-Simulation sowie Ratengleichungen

Ebenso wie die analytisch berechnete Stromdichte stimmt auch die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit mit den numerischen Lösungen überein (siehe Abbildung 29 im Anhang B).

Auf der Linie  $\mu_l = \mu_r = \mu$  befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, es gilt  $\langle n \rangle = \exp(\mu)/[1 + \exp(\mu)]$ . Die Dichte folgt einer analytischen Funktion, welche stetig ableitbar ist. Unter der Annahme von Mean-Field-Ratengleichungen wurden für den offenen Kanal die analytischen Lösungen für die Besetzungs- und die Stromdichte auch im Nichtgleichgewicht hergeleitet. Da die Herleitungen für generelle Raten gilt, kann keine allgemeine Aussage über die Stetigkeiten getroffen werden. Jedoch sind die Formeln für Glauber-Raten hinreichend stetig differenzierbar. Daher existieren für diese Raten keine Phasenübergänge in der Strom- und Besetzungsdichte im offenen, geordneten Kanal mit Hard Core Wechselwirkung.

Im ungeordneten Fall fällt die Dichte nichtlinear über dem Kanal ab, daher können die  $N-1$  quadratischen Gleichungen für die Ströme im Kanal nicht mehr zusammengefasst werden. Um ungeordnete Systeme dennoch analytisch betrachten zu können, muss eine starke Näherung eingegangen werden:  $n_i(1 - n_{i\pm 1}) = n_i$  für  $n_i \ll 1$ . Die Hard-Core-Wechselwirkung werden vernachlässigt und freie Teilchen betrachtet. Für einen offenen Kanal ergeben sich  $N+1$  Ströme zwischen den einzelnen Plätzen

$$\begin{aligned} j_{0,1} &= \Gamma_l^+ - \Gamma_l^- n_1 & (\Gamma_l^+/\Gamma_l^- = \exp(\mu_l - \epsilon_1)) \\ j_{N,N+1} &= \Gamma_r^- n_N - \Gamma_r^+ & (\Gamma_r^+/\Gamma_r^- = \exp(\mu_r - \epsilon_N)) \\ j_{i,i+1} &= \Gamma_i^+ n_i - \Gamma_{i+1}^- n_{i+1} . \end{aligned} \quad (3.23)$$

Für den statischen Zustand ( $j_i = j_{st}$ ) können die  $N$  Besetzungsdichten sowie der Strom berechnet werden. Es folgt

$$j_{st} = \frac{\exp(\mu_l) - \exp(\mu_r)}{\exp(\mu_r)/\Gamma_r^+ + \exp(\mu_l)/\Gamma_l^+ + \sum_{k=2}^N (\exp(\epsilon_k)/\Gamma_k^-)} . \quad (3.24)$$

Die einzelnen Besetzungswahrscheinlichkeiten können rekursiv berechnet werden.

Im Folgenden wird ein System im Gleichgewicht genauer betrachtet, um zu untersuchen wie gut die Näherung  $n_i(1 - n_{i\pm 1}) = n_i$  ist. Im Hard-Core-Fall gilt  $\langle n \rangle = 1/(1 + \exp(-\mu))$ . Im System mit freien Teilchen hängt  $n_1 = \Gamma_l^+/\Gamma_l^- = \exp(\mu - \epsilon_1)$  aber exponentiell von  $\mu$  ab.  $n_i(1 - n_{i\pm 1}) = n_i$  gilt nur für  $\exp(\mu) \approx \exp(\mu)/(\exp(\mu) + 1)$  und somit für  $\exp(\mu) \ll 1$ . Dies entspricht einem chemischen Potential von  $\mu \lesssim -2.5k_B T$ . In diesem Bereich ( $\mu_l, \mu_r \lesssim -2.5k_B T$ ) ist die Strom- und die mittlere Besetzungsdichte nahezu null. Die Glauber-Raten verändern sich am stärksten für Energiedifferenzen im Intervall  $[-3, 3]k_B T$ . Die Überschneidung mit dem Bereich, in dem die Näherung gilt, ist zu klein. Daher kann dieser Ansatz nicht genutzt werden, um numerische Rechnungen bezüglich Barrierenunordnungen analytisch zu bestätigen.

Im Folgendem wird auf Unterschiede zwischen freien Teilchen und dem Einteilchen-Modell, welche beide im Kapitel 5 verwendet werden, eingegangen. Im Einteilchen-Modell gilt  $1 \equiv \sum_{i=1}^N n_i$ . Diese Normierung ist für offene Systeme

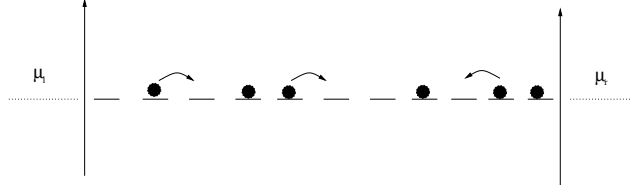


Abbildung 6: offener Kanal mit Wechselwirkung, dargestellt sind drei verschiedene Prozesse mit den Raten von links nach rechts:  $\Gamma(\Delta\epsilon + V_{nn})$ ,  $\Gamma(\Delta\epsilon - V_{nn})$  und  $\Gamma(\Delta\epsilon)$

nicht zulässig.

Betrachtet wird ein beliebiges Sprungsystem<sup>21</sup>, dessen Raten das detaillierte Gleichgewicht erfüllen und das eine oder mehrere Verbindungen zu einem Teilchenbad besitzt. Im statischen Zustand ohne äußeres Feld liegt das chemische Potential<sup>22</sup> von jedem Platz zwischen  $\mu_{\min}$  und  $\mu_{\max}$ . Wenn der  $k$ -te Platz an das Bad mit  $\mu_{\min}$  angebunden ist, so gilt für  $\epsilon_i = 0$

$$\dot{j}_{\text{Bad},k} = \Gamma^{\text{rein}} - n_k \Gamma^{\text{raus}} \leq 0. \quad (3.25)$$

Es folgt  $n_k \geq \Gamma^{\text{rein}}/\Gamma^{\text{raus}} = \exp(\mu_{\min})$  und weiter für beliebiges  $i$

$$n_i \geq \exp(\mu_{\min}), \quad n_i \leq \exp(\mu_{\max}). \quad (3.26)$$

Letztere Gleichung ergibt sich aus Analogiebetrachtung mit  $\mu_{\max}$ . Dieses Ergebnis gilt auch für Barrierenunordnungen.

Im geschlossenen System ist aufgrund der Randbedingung  $1 \equiv \sum_{i=1}^N n_i$  eine nachträgliche Normierung der Besetzungswahrscheinlichkeiten für beliebige Teilchenanzahlen möglich. Im offenen Systemen gehört die Teilchenanzahl nicht zu den Randbedingungen. Sie wird aus der Lösung des Systems erhalten.

## 3.2 Nächste Nachbarwechselwirkung

Die nächste Nachbarwechselwirkung stellt eine Näherung der Coulomb-Wechselwirkungen für große Abstände zwischen den Plätzen dar. Die Abstoßung der Teilchen untereinander beruht auf einem Potential, das durch die Nähe der Teilchen zueinander bedingt ist. Die Abstände der Plätze werden alle gleich groß gewählt. Somit ergibt sich ein einheitlicher Energiebetrag  $V_{nn}$  für die Nachbarwechselwirkung. In der Abbildung 6 ist die Potentialdifferenz der eingezeichneten Prozesse von links nach rechts  $\Delta\epsilon + V_{nn}$ ,  $\Delta\epsilon - V_{nn}$  und  $\Delta\epsilon$ .

### 3.2.1 Gleichgewicht

Die Richtigkeit der MC-Simulationen können im Gleichgewicht ( $\mu_l = \mu_r$ ) überprüft werden, indem das in den Randbedingungen vorgegebene chemische Potential mit dem aus den Simulationen berechnete verglichen wird. Es werden im Folgenden zwei Möglichkeiten gezeigt das Potential aus den Resultaten der

<sup>21</sup>z.B. ein Kanal oder Ring

<sup>22</sup>mit  $\mu_{\max}$ ,  $\mu_{\min}$  als größtem/kleinstem chemisches Potential aller angebundener Teilchenbäder

Simulation zu berechnen.

Die erste Möglichkeit verwendet das Dichtefunktional aus dem Artikel von Heinrichs et al. [14]. Das Funktional (siehe Gleichung 6 [14]) lautet für den geordneten Fall ( $\langle n_i \rangle = \langle n \rangle = n$ )

$$\frac{\Omega(n)}{N} = -\mu n + V_{nn}\kappa + \kappa \ln \frac{\kappa}{n} + (n - \kappa) \ln \frac{(n - \kappa)^2}{n(1 - n)} + (1 - 2n + \kappa) \ln \left( \frac{1 - 2n + \kappa}{1 - n} \right) \quad (3.27)$$

mit  $\kappa = \langle n_i n_{i+1} \rangle$  als Nachbarkorrelator, welcher von  $n$  abhängt

$$\kappa = \exp(-V_{nn}) \frac{(n - \kappa)^2}{1 - 2n + \kappa}. \quad (3.28)$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung führt auf

$$\kappa = n - \frac{1}{2(1 - \exp(-V_{nn}))} \pm \sqrt{\left[ n - \frac{1}{2(1 - \exp(-V_{nn}))} \right]^2 + \frac{n^2}{(\exp(V_{nn}) - 1)}}. \quad (3.29)$$

Für den Grenzwert  $V_{nn} \rightarrow 0$  müssen die Ergebnisse für Besetzungs- und Stromdichte mit denen des einfachen Hard-Core-Falles (siehe Kapitel 3.1) übereinstimmen. Da es keine Nachbarkorrelationen gibt, muss  $\kappa = \langle n \rangle^2$  gelten. Es folgt, dass in Gleichung 3.29 die negative Wurzel wegfällt.

Wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wird die Ableitung des Dichtefunktional an dieser Stelle null. In Gleichung (3.27) ist  $\mu$  nur linear von  $\langle n \rangle$  abhängig. Durch Ableiten und null setzen wird  $\mu$  also berechenbar.

Die zweite Möglichkeit, das chemische Potential aus den Ergebnissen der MC-Simulation zu bestimmen, ergibt sich, indem der Teilchenstrom eines Platzes zu einem Teilchenbad betrachtet wird. Dieser sollte im Gleichgewicht null ergeben. Über die Großkanonische Zustandssumme folgt für den Platz  $i$

$$\begin{aligned} \langle j \rangle = 0 &= \frac{1}{Z_{\text{GK}}} \sum_{\phi=1}^M j_{\phi} \exp(\epsilon_{\phi}) = \frac{1}{Z_{\text{GK}}} \sum_{\phi=1}^M \left( \Gamma_{\phi}^{-} n_{i,\phi} - \Gamma_{\phi}^{+} (1 - n_{i,\phi}) \right) \exp(\epsilon_{\phi}) \\ &= \frac{1}{Z_{\text{GK}}} \sum_{\phi=1}^M \left( n_{i,\phi} \exp(\tilde{\epsilon}_{i,\phi}) - (1 - n_{i,\phi}) \exp(\mu) \right) \exp(\epsilon_{\phi}) \end{aligned} \quad (3.30)$$

und letztendlich

$$\exp(\mu) = \frac{\langle n_i \exp(\tilde{\epsilon}_i) \rangle}{\langle 1 - n_i \rangle}. \quad (3.31)$$

Dabei wurde das detaillierte Gleichgewicht  $\Gamma_{\phi}^{+}/\Gamma_{\phi}^{-} = \exp(\mu - \tilde{\epsilon}_{i,\phi})$  verwendet.  $\tilde{\epsilon}_{i,\phi}$  ist die Differenz der Hamilton-Operatoren mit und ohne Teilchen im Zustand  $\phi$ .  $n_{i,\phi}$  ist eins, sofern Platz  $i$  im Zustand  $\phi$  besetzt ist, ansonsten null.

Das aus WTMC-Simulationen nach Formel (3.31) berechnete chemische Potential stimmt für jeden Platz mit dem für die Simulation vorgegebenen

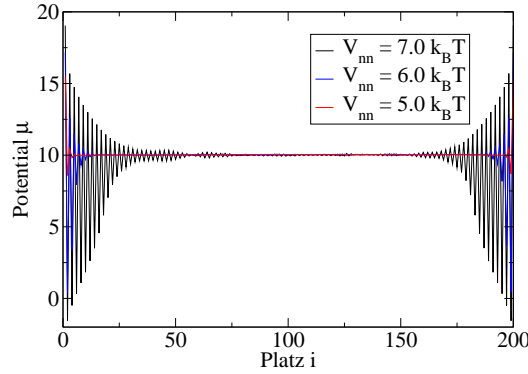


Abbildung 7: MC Simulation eines offenen Kanals mit 200 Plätzen mit  $\mu_l = \mu_r = 10k_B T$ ; Aufgetragen ist das chemische Potential, das sich aus Gleichung (3.27) durch Einsetzen von  $\bar{n}_i$  ergibt. Mit zunehmendem  $V_{nn}$  werden die Randeffekte größer. Das tatsächliche Potential (berechnet durch Gleichung (3.31)) ist im gesamten Kanal  $10k_B T$ , dies wurde ebenfalls mit der Großkanonischen Zustandssumme bestätigt.

Wert überein. Die Großkanonische Zustandssumme bestätigt den Dichteverlauf im Kanal. Das System befindet sich im Gleichgewicht. Jedoch stellt sich im Gegensatz zum Hard-Core-System (siehe Kapitel 3.1) kein flaches Dichteprofil ein. Die Besetzungswahrscheinlichkeit schwankt am Rand stark, erst in der Mitte wird sie flach. Da die Gleichung (3.27) nur von  $n$  und  $V_{nn}$  abhängt, verhält sich das mit dieser Formel berechnete chemische Potential für jeden Platz genauso wie die Dichte. Abbildung 7 verdeutlicht dies für mehrere  $V_{nn}$ . Im Gleichgewicht ist das chemische Potential aber an jedem Platz gleich. Der Unterschied ist darin begründet, dass Gleichung (3.27) nur unter der Annahme  $\langle n_i \rangle = \langle n \rangle = n$  gilt. Diese ist am Rand nicht mehr erfüllt. In der Mitte ergibt sich das richtige Potential. Für genügend große Kanäle kann die Dichteschwankung als Randeffect betrachtet werden. Gleichung (3.27) kann folglich nicht für den Randbereich angewendet werden. Ein anderes Modell, welches zu einem flachen Dichteprofil führt, wird im Kapitel 3.2.2 erläutert.

Um Nachbarwechselwirkungen mit Ratengleichungen oder mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) behandeln zu können, ist die Reichweite der Korrelation wichtig. Mit steigender Wechselwirkungsenergie (siehe Abbildung 8) nimmt die Reichweite der Auswirkung der Besetzung am  $i$ -ten Platz  $n_i(t)$  auf andere Plätze  $n_j(t)$  zu. Während für  $V_{nn} = 1k_B T$  der Einflussbereich zwei Plätze beträgt, ist dieser für  $V_{nn} = 7k_B T$  bereits auf vier bis fünf Plätze angestiegen. Um später auch Ratengleichungen und DFT nutzen zu können, muss also vorher in Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie geprüft werden ob die Anzahl der betrachteten Korrelationsterme reicht. Es existiert kein  $\tilde{V}_{nn}$  ab dem die Korrelationen sprunghaft einsetzen. Für  $V_{nn} \rightarrow 0$  wird der korrelationsfreie Hard-Core-Fall erhalten.

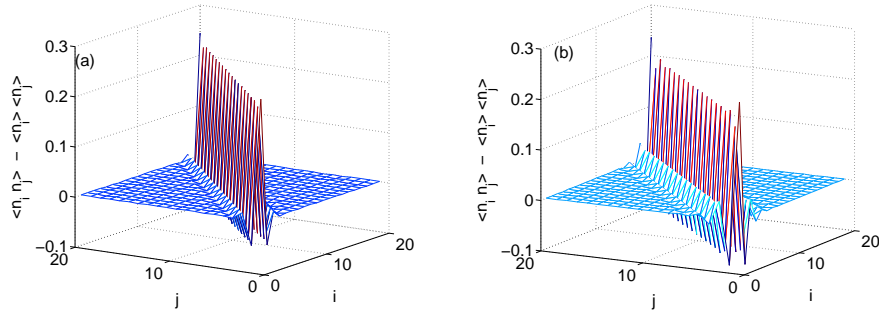


Abbildung 8: WTMC Simulationen für zwei offene Kanäle,  $N = 20$ ,  $\mu_l = \mu_r = 0$ ; Dargestellt ist die Dichtekorrelation ( $\langle n_i \cdot n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$ ) in Abhängigkeit von  $i$  und  $j$ . (a)  $V_{nn} = 1k_B T$ ; (b)  $V_{nn} = 7k_B T$ . Die Diagonale  $i = j$  besitzt den Wert  $\langle n_i \rangle - \langle n_i \rangle^2$ , dieser schwankt durch die Dichteschwankungen.

### 3.2.2 Weitere Modelle

Der im Kapitel 3.2.1 betrachtete offene Kanal weist im thermischen Gleichgewicht Dichteschwankungen am Rand auf. Grenzflächen<sup>23</sup> sind häufig mit Unstetigkeiten in der Potentiallandschaft und der Wechselwirkung der Teilchen untereinander verbunden. Als praktisches Beispiel dafür sei auf Proteinkanäle verwiesen, die zum Austausch von Kalium und Natrium zwischen den Zellen dienen (siehe [12, 13]).

Um Kanäle als Teilsysteme größerer Kanäle betrachten zu können, wird in diesem Kapitel nach neuen Modellen gesucht. Diese Modelle sollen ein flaches Dichteprofil im Gleichgewicht liefern, denn es wird nur ein kleiner Teil des großen Kanals simuliert und dieser weist in der Mitte einen flachen Dichteverlauf auf (siehe Kapitel 3.2.1).

Das chemische Potential ist definiert durch die Energie, die im Mittel benötigt wird, um ein zusätzliches Teilchen dem Kanal hinzuzufügen. Wird ein beliebiger, freier Platz zu einem bestimmten Zeitpunkt im Bad betrachtet, so ergibt sich diese Energie durch

$$\epsilon = \epsilon_i + (n_{i-1} + n_{i+1})V_{nn}. \quad (3.32)$$

Der offene Kanal führt zu einer Energiedifferenz für die Reinsprungrate des linken Randes von  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \mu_l + n_1 V_{nn}$ . Im Mittel besitzen die Teilchen im Kanal die doppelte potentielle Energie wie ein Teilchen auf dem Randplatz. Damit Teilchen auf den Randplätzen jeweils mit zwei statt nur mit einem Platz interagieren, ist ein Ringschluss eine einfache Möglichkeit dies zu gewährleisten. Teilchen auf Platz eins und Platz  $N$  wechselwirken miteinander und können von Platz eins nach  $N$  springen und umgekehrt (periodische Randbedingung). Im Gleichgewicht kann die Verbindung zum Kanal zu einem beliebigen Platz gewählt werden. Für  $\mu_i = \mu$  können auch mehrere Verbindungen zu verschiedenen Bädern existieren. Mit diesem Modell wird im Gleichgewicht ein flaches Dichteprofil erreicht.

<sup>23</sup>beispielsweise von Elektrolyten zu Ionenleitern oder zwischen Zellen und Proteinkanälen

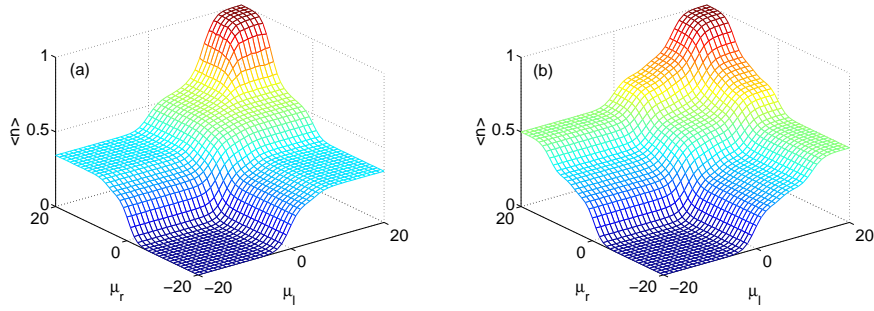


Abbildung 9: mittlere Besetzungsdichte: offener Kanal mit Wechselwirkungsenergie  $V_{nn} = 6k_B T$ , 100 Plätze, (a) Einkanal-System, (b) Zweikanal-System

Dieser Ringschluss weist aber Unstetigkeiten für getriebene Systeme auf ( $\mu_l \neq \mu_r$ ). Wird der erste und der letzte Platz mit Teilchenbädern unterschiedlichen Potentials verbunden, so ist der Potentialabfall zwischen diesen beiden Plätzen sehr groß im Vergleich zu den restlichen Plätzen im Kanal.

Dieses Problem kann umgangen werden mit der Ankopplung von  $\mu_l$  an den ersten Platz und  $\mu_r$  an den  $N/2$  Platz. Um den Charakter eines offenen Kanals besser herauszuheben, wird dieses Modell umformuliert. Es werden zwei offene Kanäle ohne Ringschluss betrachtet, mit den Plätzen  $1 \dots N$  und  $1' \dots N'$ . Die Anzahl der Plätze ist in den folgenden Betrachtungen gleich. Es muss  $\mu_l = \mu_l'$  und  $\mu_r = \mu_r'$  gelten. Die Plätze  $1, 1'$  und  $N, N'$  interagieren jeweils untereinander. Dieses Modell führt wie das Ringsystem im Gleichgewicht zu einem flachen Dichteverlauf. Im folgenden Kapitel 3.2.3 wird dieses Modell als „Zweikanal-System“ bezeichnet. Der einzelne, offene Kanal aus Kapitel 3.2.1 wird „Einkanal-System“ genannt.

### 3.2.3 Getriebene Systeme

In den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 wurden zwei Modelle herausgearbeitet, das Einkanal- und das Zweikanal-System. Das erste beschreibt einen einzelnen offenen Kanal. Das zweite besteht aus zwei offenen Kanälen gleicher Länge mit gleichen chemischen Potentials an den linken und rechten Rändern. Im Zweikanal-System können die ersten und die letzten Plätze jeweils miteinander interagieren. Dies schafft eine periodische Randbedingung für die Nachbarwechselwirkung. Im Falle  $V_{nn} \rightarrow 0$  stellt sich erwartungsgemäß bei beiden Modellen der Hard Core Fall ein, welcher im Kapitel 3.1 behandelt wurde.

Die Abbildungen<sup>24</sup> 9 und 10 zeigen das Besetzungs- und Stromdichte-Diagramm für eine Wechselwirkungsenergie von  $V_{nn} = 6k_B T$ . Wird  $V_{nn}$  von null an erhöht, so verschiebt sich bei beiden Modellen das Plateau hoher Dichte zu höheren  $\mu_{l,r}$ , ebenso die beiden Bereiche mittlerer Dichte. Die mittlere Dichte im Einkanal-System fällt betragsmäßig ab. Bei beiden bleiben die Grenzen zum niedrigen Dichtebereich konstant. Im Zweikanal-System entsteht ab

<sup>24</sup>Weitere Diagramme sind im Anhang B in den Abbildungen 30 und 31 für  $V_{nn} = 3.5k_B T$  dargestellt.

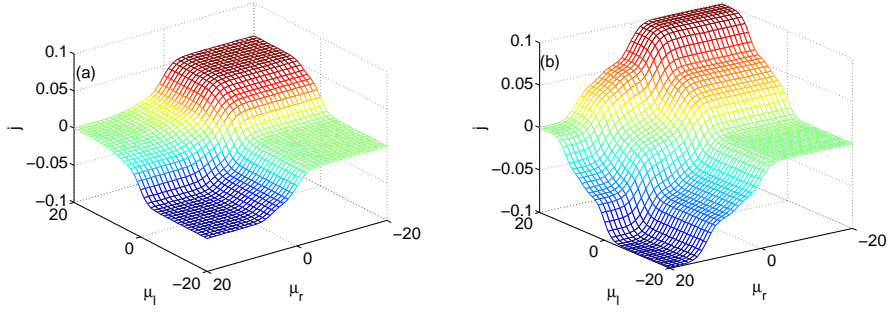


Abbildung 10: mittlere Stromdichte: offener Kanal mit Wechselwirkungsenergie  $V_{nn} = 6k_B T$ , 100 Plätze, (a) Einkanal-System, (b) Zweikanal-System

einem Schwellwert von  $V_{nn} \simeq 3.5k_B T$  zwischen dem hohen und niedrigen Plateau ein weiterer mittlerer Dichtebereich mit  $\langle n \rangle \approx 0.5$ . Gleichzeitig bilden sich zwischen dem mittleren und hohe bzw. mittleren und niedrigen Dichtebereich Stufen aus, also Bereiche mit sehr geringem Anstieg. Ab  $V_{nn} \gtrsim 5k_B T$  sind diese Gebiete im Phasendiagramm deutlich zu erkennen. Im Gegensatz dazu bildet sich ungefähr ab dem gleichem Schwellwert  $V_{nn} \simeq 3.5k_B T$  beim Einkanal-System eine einzige Stufe mit  $\langle n \rangle \approx 0.5$  aus.

Die abstoßenden Kräfte verursachen eine geringer Dichte im Kanal, da ein höheres chemisches Potential benötigt wird, um den Kanal zu füllen. Jedoch haben die Wechselwirkungen nur einen geringen Einfluss auf die Dynamik eines leeren Kanals. Das niedrige Plateau verschiebt sich nicht. Ein leerer Kanal verhält sich bereits für kleine  $V_{nn}$  anders als ein voller Kanal. Die Teilchen-Loch-Symmetrie ist gebrochen.

Wie im wechselwirkungsfreien Fall (siehe Kapitel 3.1) gehen hohe Stromdichten mit mittleren Besetzungsdichten einher, genauso wie ein gefüllter bzw. ein leerer Kanal zum Erliegen des Teilchenstroms führt. Der Bereich der niedrigen Besetzungsdichte ebenso der dazugehörige Bereich der niedrigen Stromdichte verschieben sich in beiden Modellen nicht. Für hohe Besetzungsdichten unterscheiden sich die beiden Modelle. Im Zweikanal-System verschieben sich das Gebiet hoher Besetzungsdichte und der dazugehörige Bereich der niedrigen Stromdichte gleichermaßen, während sich im Einkanal-System das Gebiet niedrigen Stromes nur geringfügig ändert. Die Relation  $j \approx \langle n \rangle (1 - \langle n \rangle)$  gilt nicht mehr.

Die unterschiedlichen Randbedingungen haben einen größeren Einfluss auf die Stromdichte als auf die Besetzungsdichte, da die mittlere Besetzungsdichte hauptsächlich durch die Mitte des Kanales bestimmt wird. Im Kapitel 3.2.1 wurde gezeigt, dass die Randeffecte für große Kanäle und  $V_{nn} \lesssim 5k_B T$  vernachlässigt werden können. Für größere  $V_{nn}$  treten hingegen Schwankungen um den Gleichgewichtswert auf. Die Mittelung mindert also den Randeffect. Hingegen kann die Stromdichte durch einen blockierenden Rand komplett zum Erliegen kommen.

Symmetrien von Besetzungs- und Stromdichte im  $\mu_l, \mu_r$  Phasenraum geben genaueren Aufschluss über die Teilchen-Loch-Symmetrie. In Systemen mit

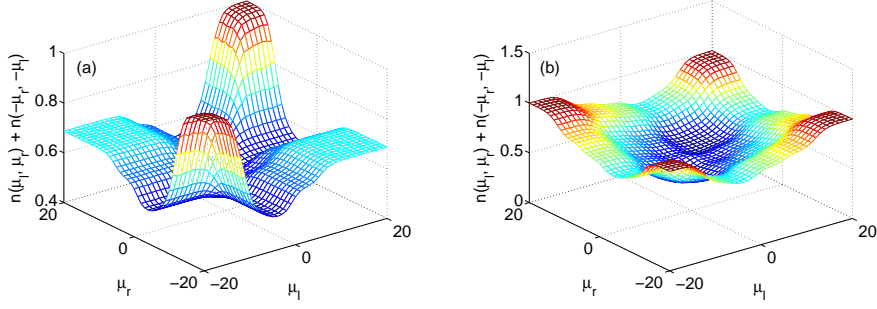


Abbildung 11: graphische Darstellung von  $\langle n(\mu_l, \mu_r) \rangle + \langle n(-\mu_r, -\mu_l) \rangle$  im  $\mu_l, r$  Phasenraum für  $V_{nn} = 6k_B T$ , (a) Einkanal-System, (b) Zweikanal-System; Sofern die Teilchen-Loch-Symmetrie nicht gebrochen ist, ergibt die Summe eins.

symmetrischen Sprungraten verhält sich die Besetzungsdichte spiegelsymmetrisch zur Ebene, welche durch die Achse  $\mu_l = \mu_r$  und der  $\langle n \rangle$  Achse aufgespannt wird, der Teilchenstrom ist punktsymmetrisch zur  $\mu_l = \mu_r$  Achse.

Spiegelung an der Achse  $\mu_l = -\mu_r$  überführt das System von  $\mu_l = \mu_1, \mu_r = \mu_2$  nach  $\mu_l = -\mu_2, \mu_r = -\mu_1$ . Wenn die Teilchen-Loch-Symmetrie nicht gebrochen ist, verhält die Dichte entlang dieser Achse punktsymmetrisch und der Teilchenstrom spiegelsymmetrisch.<sup>25</sup> Anders formuliert muss für die Besetzungsdichte

$$1 \equiv \langle n(\mu_1, \mu_2) \rangle + \langle n(-\mu_2, -\mu_1) \rangle \quad (3.33)$$

gelten, denn sie ist punktsymmetrisch um 0.5. Für den Strom gilt

$$0 \equiv j(\mu_1, \mu_2) - j(-\mu_2, -\mu_1). \quad (3.34)$$

Die Brechung der Teilchen-Loch-Symmetrie führt zu einem Widerspruch der zwei eben aufgestellten Gleichungen. Die Abbildungen 11 und 12 zeigen die Ergebnisse der ungeraden bzw. geraden Spiegelung an der  $\mu_l = -\mu_r$  Achse für die Dichte bzw. den Teilchenstrom (bei  $V_{nn} = 6k_B T$ ).<sup>26</sup> Für große Beträge von  $\mu_l, r$  findet keine Brechung der Teilchen-Loch-Symmetrie statt. Einzig die Dichte des einzelnen Kanal weist eine Brechung für große Beträge von  $\mu_l = -\mu_r$  auf. Der Symmetriebruch ist am stärksten für  $\mu_l, r \rightarrow 0k_B T$ .

Es gibt keinen bestimmten Schwellwert  $\tilde{V}_{nn}$ , ab dem die Brechung einsetzt. Sie nimmt mit größerem  $V_{nn}$  zu. Die Unterschiede zwischen dem Ein- und Zweikanal-System werden erst über  $V_{nn} \approx 4k_B T$  deutlich erkennbar. Darunter ähneln sich die System sehr, bis auf die beiden Plateaus in der Dichte für große  $\mu_l = -\mu_r$ . Im Einkanal-System sind diese Plateaus generell niedriger als im Zweikanal-System.

<sup>25</sup>Der Strom ist spiegelsymmetrisch und nicht punktsymmetrisch, da einerseits  $\mu_l$  mit  $\mu_r$  vertauscht und andererseits deren Vorzeichen gewechselt wird. Die Dichte ist punktsymmetrisch um den Wert  $n = 0.5$ , da ein Vertauschen von  $\mu_l$  und  $\mu_r$  keinen Auswirkungen hat, außer der Vorzeichenwechsel.

<sup>26</sup>Weitere Diagramme sind im Anhang B in den Abbildungen 32 und 33 für  $V_{nn} = 0.5k_B T$  dargestellt.

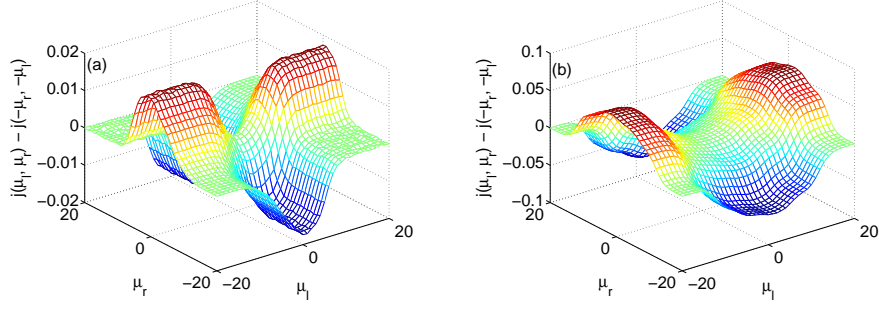


Abbildung 12: graphische Darstellung von  $j(\mu_l, \mu_r) - j(-\mu_r, -\mu_l)$  im  $\mu_l, r$  Phasenraum für  $V_{nn} = 6k_B T$ , (a) Einkanal-System, (b) Zweikanal-System; Sofern die Teilchen-Loch-Symmetrie nicht gebrochen ist, ergibt die Differenz null.

Beide betrachteten Modelle weisen eine gleiche Dynamik für  $\mu_l \approx \mu_r$  auf. Sie unterscheiden sich am meisten für  $\mu_l \approx -\mu_r$ . Dies ist der Bereich in dem der Abfall des chemischen Potentials am größten ist. Der Teilchen-Loch-Symmetriebruch ist in beiden Systemen für kleine  $V_{nn}$  gleich und für große  $V_{nn} \gtrsim 5k_B T$  qualitativ ähnlich.

### 3.3 Äußere Felder

In der Einleitung des Kapitel 3 wurde ein Ansatz vorgestellt, bei dem die Rein- und Raussprungraten das detaillierte Gleichgewicht unter Verwendung des großkanonischen Ensembles erfüllen. Es wurden bei der Herleitung der Rein- und Raussprungraten äußere Felder mit betrachtet. Für einen offenen Kanal ohne Nachbarwechselwirkung folgt aus Gleichung (3.2)

$$\frac{\Gamma_{\text{rein}}}{\Gamma_{\text{raus}}} = \frac{\Gamma_0^+}{\Gamma_1^-} = \exp(\mu_l - \epsilon_1 - u_1). \quad (3.35)$$

Für gleich große Sprungabstände können die Differenzen  $u_{i+1} - u_i$  durch  $u$  ersetzt werden. Dabei beschreibt  $u$  den Abfall des elektrischen Feldes in Einheiten von  $qaE/k_B T$ . Wichtig hierbei ist die Tatsache, dass das Potential des äußeren Feldes auch zwischen Teilchenbad und ersten bzw. letzten Platz im Kanal abfällt. Dieser Abfall muss bei Rein- und Raussprungprozessen mit in Betracht gezogen werden. Dies bedeutet, dass der Rand ein zusätzliches elektrisches Potential  $u_0$  bzw.  $u_{N+1}$  besitzt. Aus der Näherung der äquidistanten Sprungabstände folgt  $u_0 - u_1 = u_N - u_{N+1} = u$ . Unter Verwendung von Glauber-Raten berechnen sich die Rein- und Raussprungraten für den linken Rand durch

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{rein}} &= \frac{2\gamma_1}{1 + \exp(-\mu_l - u + \epsilon_1)} \\ \Gamma_{\text{raus}} &= \frac{2\gamma_1}{1 + \exp(+\mu_l + u - \epsilon_1)}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Dabei bildet  $\mu_l + u_0$  das elektrochemische Potential des linken Teilchenbades.

## 4 Transport im geordneten Kanal mit äußerem Feld

Der TASEP<sup>27</sup> besteht aus einem offenen Kanal mit Hard-Core-Wechselwirkungen, welcher total asymmetrisch in den Sprungraten ist. Das heißt, dass eine der beiden Sprungrichtungen verboten wird. Es ist eine Vereinfachung des asymmetrischen Sprungmodells (ASEP)<sup>28</sup>, bei dem beide Sprungrichtungen erlaubt sind, jedoch eine von ihnen stark bevorzugt wird. Das ASEP findet in der Biologie zum Beispiel bei molekularen bzw. Brownschen Motoren Anwendung. Diese dienen als Transportmittel in Zellen, indem sie sich unter Zersetzung von ATP zu ADP<sup>29</sup> plus Phosphat entlang eines Fadens bewegen [15]. Aufgrund der bevorzugten Bewegung des Motors in eine Richtung kann dieses System durch asymmetrische Sprungmodelle beschrieben werden [16]. In der Physik werden zum Beispiel Systeme, die durch äußere elektrische Felder getrieben werden, mit Hilfe des ASEP betrachtet. Außerhalb der Biologie und Physik findet der ASEP in der Simulation von Autoverkehrsflüssen Anwendung [17, 25].

Abgesehen vom Autoverkehr, bei dem ein Rückfluss auf einer Autobahnspur nicht vorkommt (TASEP), ist in physikalischen Systemen immer mit Rücksprüngen zu rechnen (ASEP). Teilchen werden durch Anlegen eines äußeren Feldes bevorzugt in die Richtung des negativen Feldgradienten springen. Die Rücksprungraten sind deutlich kleiner, aber stets vorhanden. Dennoch wird häufig der ASEP durch den TASEP vereinfacht, denn legt man ein schwaches, äußeres Feld (ASEP) an ein System an so bilden sich die qualitativ gleichen Phasen aus wie in einem System mit starkem Feld (TASEP). Abbildung 13 zeigt den Dichteverlauf im Kanal für ein symmetrisches<sup>30</sup>, zwei asymmetrische und ein total asymmetrisches System. Die ASEP Systeme und der TASEP weisen im Gegensatz zum symmetrischen System die gleiche Phase auf.

Im Rahmen der Diplomarbeit wird die nächste Nachbarwechselwirkung unter Verwendung des großkanonisch Ensembles eingeführt (Kapitel 4.2). Häufig wird in der Literatur die nächste Nachbarwechselwirkung durch eine Extrarate beschrieben. Im Gegensatz dazu wird in dieser Arbeit eine Wechselwirkungsenergie  $V_{nn}$  benutzt.

### 4.1 TASEP mit Hard-Core-Wechselwirkung

Dieser Abschnitt untersucht die Eigenschaften des TASEP. Er wurde erstmals 1968 benutzt, um die Dynamik der Proteinsynthese zu beschreiben [19, 20]. Seit dem gibt es weitere Entwicklungen und eine ausführliche Abhandlung, sowie exakte Lösungen können im Artikel von G. Schütz und E. Domany [18] nachgelesen werden.

Die Platzenergien der  $N$  Plätze sind null und die Barrieren sind alle gleich. Die Randbedingungen legen die Besetzung des linken Randplatzes mit  $\langle n_0 \rangle =$

---

<sup>27</sup>total asymmetric simple exclusion process

<sup>28</sup>Asymmetric simple exclusion process: Der Begriff ASEP wird in der Literatur häufig für ein TASEP benutzt.

<sup>29</sup>Adenosinriphosphat (ATP) und Adenosindiphosphat (ADP)

<sup>30</sup>Ein symmetrisches Sprungsystem ohne Wechselwirkung (siehe Kapitel 3.1) hat keine Phasenübergänge.

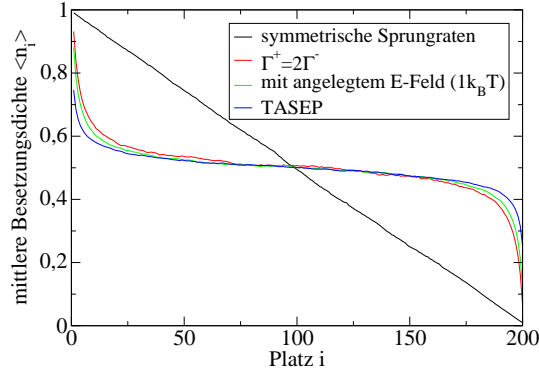


Abbildung 13: Dichteverlauf in einem Kanal mit 200 Plätzen,  $\mu_l = 5k_B T$ ,  $\mu_r = -5k_B T$ , die TASEP Raten  $\alpha = \rho_l$  und  $\beta = 1 - \rho_r$  ergeben sich  $\rho_{l,r} = 1/(1 + \exp(-\mu_{l,r}))$ . Schon bei leichten Asymmetrien (hier:  $\Gamma^+$  doppelt so groß wie  $\Gamma^-$  bzw. äußeres, elektrisches Feld) ist der gleiche Verlauf wie im TASEP zu sehen.

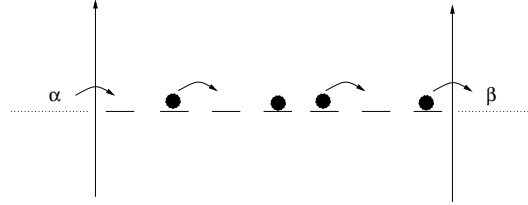


Abbildung 14: TASEP mit 7 Plätzen,  $\epsilon_i = 0$  und  $\gamma_i = 1$ . Da nur Rechtssprünge erlaubt sind, folgt  $\Gamma_i^+ = 1$  und  $\Gamma_i^- = 0$ . Eingezeichnet sind alle möglichen Sprungprozesse.

$\alpha$  und die des rechten Randplatzes  $\langle n_{N+1} \rangle = 1 - \beta$  fest. Die Rechtssprungraten  $\Gamma_i^+$  sind eins und die Linkssprungraten  $\Gamma_i^-$  aufgrund des Rücksprungsverbotes null. Mit  $\langle n_i \rangle = n_i$  (mittlere Besetzungsdichte) gilt für den linken Randplatz folgende Bedingung

$$\dot{n}_1 = n_0(1 - n_1)\Gamma_0^+ - n_1(1 - n_2)\Gamma_1^+ = \alpha(1 - n_1) - n_1(1 - n_2) \quad (4.1)$$

und für den rechten Randplatz

$$\dot{n}_N = n_{N-1}(1 - n_N)\Gamma_{N-1}^+ - n_N(1 - n_{N+1})\Gamma_N^+ = n_{N-1}(1 - n_N) - n_N\beta. \quad (4.2)$$

Daher können  $\alpha$  und  $\beta$  auch als Rein- bzw. Raussprungraten angesehen werden. Das Phasendiagramm der Besetzungsdichte (Abbildung 15(a)) wurde aus WTMC Simulationen erhalten und zeigt Gebiete hoher ( $\alpha > \beta$ ,  $\beta \leq 0.5$ ), mittlerer ( $\alpha, \beta \geq 0.5$ ) und niedriger Besetzungsdichte ( $\alpha \leq 0.5$ ,  $\beta > \alpha$ ). Das aus den selben Simulationen erstellte Stromdichte-Phasendiagramm (Abbildung 15(b)) weist einen flachen, maximalen Stromdichtebereich für  $\alpha, \beta \geq 0.5$  auf.

Zum besseren Verständnis der einzelnen Phasen zeigt Abbildung 16(a) eine mögliche Konfiguration des Kanals mit  $\langle n_0 \rangle = \alpha$  und  $\langle n_{N+1} \rangle = 1 - \beta$ . Je nachdem welche der beiden Raten größer ist, gibt es zwei verschiedene

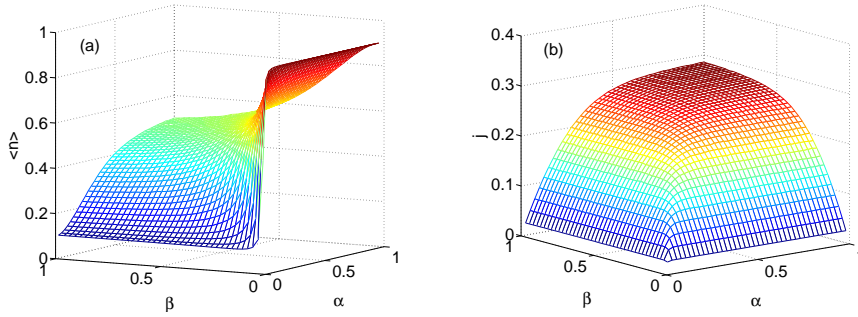


Abbildung 15: MC-Simulation von TASEP mit zehn Plätzen, (a) mittlere Dichte, (b) mittlerer Strom

Möglichkeiten, wie sich die in Abbildung 16(a) eingezeichnete Domänengrenze verschieben kann [21].

Ist  $\alpha > \beta$  (und  $\beta < 0.5$ ) werden mehr Teilchen von links zur Domänengrenze hin transportiert, als nach rechts wegfließen können. Die Grenze verschiebt sich nach links und die Dichte im Kanal<sup>31</sup> entspricht  $\langle n_{\text{Volumen}} \rangle = \langle n_{N+1} \rangle = 1 - \beta$ . Am linken Rand bildet sich ein Übergang von  $\langle n_0 \rangle$  nach  $\langle n_V \rangle$  aus, um die linke Randbedingung zu erfüllen. Das System befindet sich nun in der Phase hoher Dichte (High Density).

Für  $\alpha < \beta$  (und  $\alpha < 0.5$ ) verschiebt sich die Grenze nach rechts, denn es springen mehr Teilchen nach rechts weg, als von links nachrücken können. Die Dichte im Kanal entspricht  $\langle n_V \rangle = \langle n_0 \rangle = \alpha$  bis auf eine Randschicht. Dies ist die Phase niedriger Dichte (Low Density).

Bei  $\alpha = \beta < 0.5$  findet ein Phasenübergang erster Art statt, weil sich die Dichte sprunghaft zwischen den Werten  $\langle n_0 \rangle$  und  $\langle n_{N+1} \rangle$  verändert. Auf der Geraden  $\alpha = \beta < 0.5$  verschiebt sich die Domänengrenze (siehe Abbildung 16(a)) nicht. Monte Carlo Simulationen zeigen jedoch ein zufälliges Wandern der Grenzen in beide Richtungen, was auf statistische Schwankungen der Rein- bzw. Raussprungprozesse zurückzuführen ist.

In den bis jetzt betrachteten Fällen hat immer die kleinere Rate von beiden den Stromfluss und damit auch die Dichte bestimmt. Wenn  $\beta$  über 0.5 steigt, dann ist am rechten Rand der mögliche Teilchenstrom aus dem Kanal höher, als es der maximale<sup>32</sup> Strom (für  $\langle n_V \rangle = 0.5$ ) im Inneren des Kanals zulässt. Die Teilchen werden daher rechts schnell genug weg transportiert. Sofern  $\alpha$  größer als 0.5 wird, steigt die Dichte links im Kanal über 0.5. Dadurch sinkt jedoch der Stromfluss und es bildet sich eine rücklaufende Front aus, die eine Erhöhung der Teilchendichte verhindert. Die Dichte im Kanal verbleibt bei 0.5 und das Ergebnis ist ein Phasenübergang der zweiten Art. Dieser findet auf den Linien  $\alpha = 0.5$ ,  $\beta \in [0.5, 1]$  und  $\beta = 0.5$ ,  $\alpha \in [0.5, 1]$  statt. Der Anstieg der Besetzungsdichte ändert sich an diesem Phasenübergang jeweils vom Anstieg von  $\alpha$  oder  $\beta$  sprunghaft zu null. Der Strom ist in der Phase  $\alpha, \beta \in [0.5, 1]$

<sup>31</sup>Das Innere des Kanals wird mit Volumen (V) bezeichnet.

<sup>32</sup>Aus der später noch folgenden Gleichung (4.3) ist zu erkennen, dass der Strom  $j = \langle n \rangle (1 - \langle n \rangle)$  quadratisch von der Dichte abhängt und maximal für  $\langle n \rangle = 0.5$  wird.

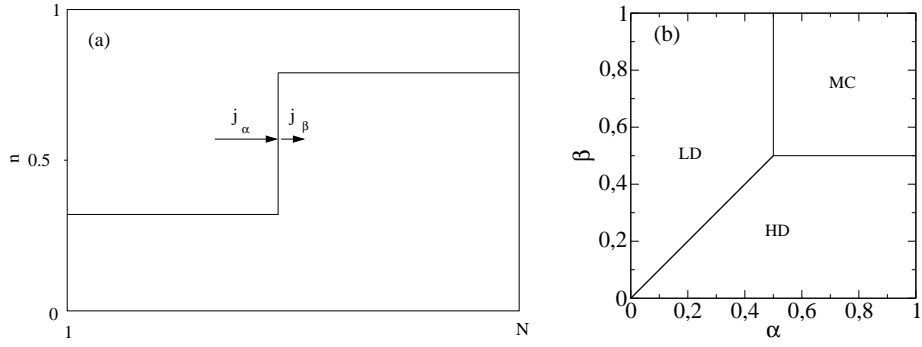


Abbildung 16: (a) Dichteverteilung über den Kanal, eingezeichnet sind  $j_\alpha$  und  $j_\beta$  für  $\alpha < 0.5$  und  $\beta < \alpha$ . Da  $j_\alpha > j_\beta$  werden mehr Teilchen zur Domänengrenze hin transportiert, als von ihr weg transportiert werden kann. Die Grenze verschiebt sich nach links. (b) Schematische Darstellung des  $\alpha$ - $\beta$ -Phasendiagramm, HD=High Density Bereich, LD=Low Density Bereich, MC=Maximal Current Bereich;

maximal (Maximal Current). Das TASEP folgt einem maximalen Stromprinzip, wie es erstmals von Krug [22] beschrieben wurde. Die Phasen sind in der Abbildung 16(b) dargestellt.

Durch Aufstellen der Ratengleichungen

$$\langle \dot{n}_i \rangle = \langle n_{i-1} \rangle (1 - \langle n_i \rangle) - \langle n_i \rangle (1 - \langle n_{i+1} \rangle) \quad (4.3)$$

mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} \langle \dot{n}_1 \rangle &= \alpha (1 - \langle n_1 \rangle) - \langle n_1 \rangle (1 - \langle n_2 \rangle) \\ \langle \dot{n}_N \rangle &= \langle n_{N-1} \rangle (1 - \langle n_N \rangle) - \langle n_N \rangle \beta \end{aligned} \quad (4.4)$$

wird der quadratische Zusammenhang von Teilchenstrom und Dichte deutlich ( $j = \langle n \rangle (1 - \langle n \rangle)$ ). Das Maximum dieser Kurve<sup>33</sup> liegt bei  $\langle n \rangle = 0.5$ .

Bei diesen Gleichungen wird jedoch die Korrelationen zwischen den einzelnen Plätzen vernachlässigt. Das bedeutet

$$\langle n_i \rangle \langle n_j \rangle = \langle n_i n_j \rangle. \quad (4.5)$$

Anhand von WTMC-Simulationen konnten diese Korrelation zwischen den Besetzungswahrscheinlichkeiten bestimmt werden. In Abbildung 17 ist die Differenz  $\langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$  dargestellt. Da für jedes System mit Ausschluss von Mehrfachbesetzung eines Platzes  $\langle n_i \rangle = \langle n_i^2 \rangle$  gilt,<sup>34</sup> besitzt die Diagonale ( $i = j$ ) den Wert  $\langle n_i \rangle - \langle n_i \rangle^2$ . In der Grafik ist zu erkennen, dass schwache, kurzreichweitige<sup>35</sup> Korrelationen vorhanden sind. Die Näherung  $\langle n_i n_j \rangle \approx \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$  ist sinnvoll, sofern qualitative Aussagen über das Phasendiagramm getroffen werden.

<sup>33</sup>siehe Abbildung 18 links in Kapitel 4.2: Kurve (a)

<sup>34</sup>in dem der unbesetzte Zustand mit 0 und der besetzte Zustand mit 1 definiert wird

<sup>35</sup>Die Abhängigkeit der Besetzung des  $i$ -ten Platzes reicht nur bis zum übernächsten Nachbarn ( $i \pm 2$ ).

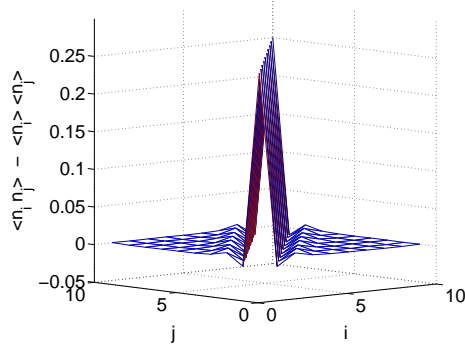


Abbildung 17: Dichtekorrelation, aufgetragen der  $i$ -te Platz über den  $j$ -ten.  $N = 10$ ,  $\alpha = \beta = 0.5$ , die mittlere Dichte beträgt  $\langle n \rangle = 0.5$  und die Diagonale hat dementsprechend den Wert von 0.25

Aufgrund der oben festgelegten Randbedingung ( $\langle n_0 \rangle = \alpha$ ,  $\langle n_{N+1} \rangle = 1 - \beta$ ) gilt für die Rein- und Raussprungraten  $\alpha, \beta \in [0, 1]$ . Wenn  $\alpha$  im Gegensatz dazu als Reinsprungrate aufgefasst wird, so kann deren Wert auch eins übersteigen. Es wird mit  $\alpha > 1$  ein anderes System betrachtet. Solche Systeme könnten sein:

- Ein Kanal bei dem das linke Teilchenbad eher dem Modell des freien Teilchens entspricht (also Mehrfachbesetzung eines Platzes).
- Die Dynamik im Bad kann eine deutlich schnellere als die im Kanal sein:  $\gamma_{\text{Bad}} \gg \gamma_{\text{Kanal}}$ .
- Das Bad kann aus Plätzen bestehen, die mehrdimensional angeordnet sind. Dementsprechend können mehrere Plätze an den ersten Platz im Kanal angebunden sein. Die effektive Besetzungsdichte wäre in guter Näherung die Summe über alle Einzeldichten.

Der Wahrscheinlichkeitsstrom  $\alpha(1 - \langle n_1 \rangle)\Gamma_0^+$  geht für  $\langle n_1 \rangle \rightarrow 1$  gegen null. Für  $\alpha = 1$  ist der Wahrscheinlichkeitsstrom bereits in der Sättigung. Daraus resultiert, dass eine Erhöhung von  $\alpha$  keinen Einfluss auf die Dynamik im Kanal hat. Es reicht demnach unabhängig von der Anbindung des Bades aus, den Kanal für  $\alpha \leq 1$  zu betrachten. In Analogie gilt das Gleiche für die Raussprungrate  $\beta$ .

## 4.2 TASEP mit nächster Nachbarwechselwirkung

In den Artikeln von Schütz und Krug [23, 24, 26] wird die Wechselwirkung der Teilchen untereinander durch eine zusätzliche Wechselwirkungsrate  $\epsilon$  verwirklicht. Unter der Berücksichtigung von Nachbarkorrelationen existieren im

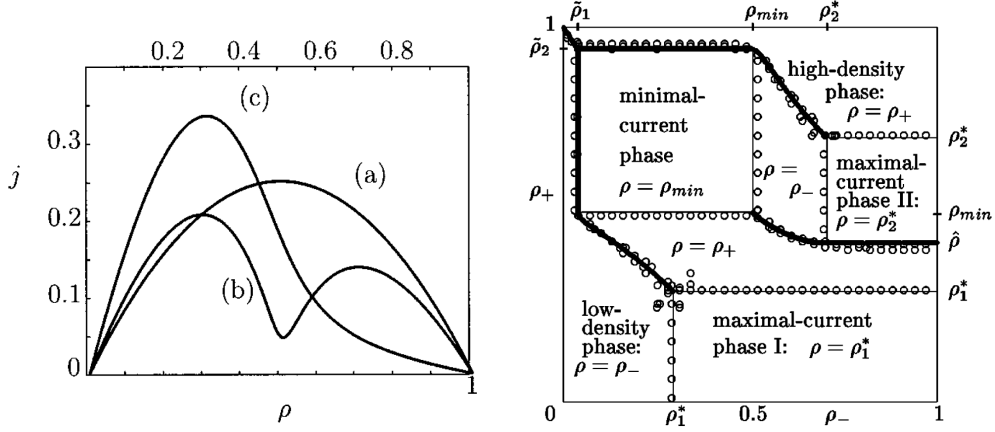


Abbildung 18: links: Stromdichte-Besetzungsdichte Kurve in Abhängigkeit der Raten  $\epsilon$  und  $\delta$  (a)  $\epsilon = 0, \delta = 0$  (b)  $\epsilon = 0.995, \delta = 0.2$  (c)  $\epsilon = 0.9, \delta = 0.9$  ; rechts: Phasendiagramm des TASEP mit Nachbarwechselwirkung und Berücksichtigung des Randes (beide Abbildungen kopiert aus dem Artikel [23])

Kanal vier verschiedene, mögliche Sprungprozesse. Die Raten ergeben sich mit

$$\begin{aligned}
 0100 &\rightarrow 0010 & \Gamma &= 1 + \delta \\
 1100 &\rightarrow 1010 & \Gamma &= 1 + \epsilon \\
 0101 &\rightarrow 0011 & \Gamma &= 1 - \epsilon \\
 1101 &\rightarrow 1011 & \Gamma &= 1 - \delta .
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Dabei liegt  $\epsilon$  für repulsive Wechselwirkungen zwischen null und eins. Im attraktiven Fall ändert sich das Vorzeichen. Um die Teilchen-Loch-Symmetrie zu brechen, wird die Rate  $\delta$  ungleich null gewählt. In der Abbildung 18(links) ist die Stromdichte-Besetzungsdichte Kurve  $j(\rho)$  in Abhängigkeit der beiden Raten  $\epsilon$  und  $\delta$  dargestellt. Für eine hohe Wechselwirkungsrate  $\epsilon \rightarrow 1$  entstehen in der  $j(\rho)$  Kurve ein Minimum und zwei Maxima. In den Artikeln [23, 24, 26] werden die Phasenübergänge anhand von sich verschiebenden Domänengrenzen, welche sich aufgrund der gewählten Rein- und Raussprungraten, sowie der  $j(\rho)$  Kurve ausbilden, erklärt. Aufgrund der zwei Maxima in der  $j(\rho)$  Kurve können im Phasendiagramm zwei dazu gehörige maximale Stromphasen mit den jeweiligen Besetzungsdichten  $\rho_{\max 1}$  und  $\rho_{\max 2}$  gefunden werden. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 18(rechts) dargestellt und wurde in den angegebenen Artikeln mittels Monte Carlo Simulation berechnet. Ein wichtiger Punkt in diesem Modell ist die Wahl der richtigen Rein- und Raussprungraten anhand der Randbedingungen. Die linke Reinsprungrate hängt nach Gleichung 4.6 von der Besetzung des (-1)-Platzes ab. Dieser existiert jedoch nicht. Die Lösung dieses Problems wird im Artikel von Krug und Schütz [23] beschrieben, welche sich auf eine vorangegangene Arbeit von Antal und Schütz [25] beziehen. Die Autoren bestimmen die Wahrscheinlichkeiten der oben gezeigten vier möglichen Übergänge. Ausgehend davon ziehen sie Rückschlüsse auf die Besetzung des (-1)-ten bzw.  $(N+2)$ -ten Platzes und führen effektive Raten  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$  ein.

Aus eigenen MC Simulationen wird eine  $j(\rho)$  Kurve erhalten, welche wie im Artikel von Antal<sup>36</sup> [25] ihr Maximum zu kleineren Dichten  $\rho$  verschiebt. Es entsteht kein zweites Maximum. Der Rand wurde dabei nicht in der Art und Weise wie in den Artikeln berücksichtigt. Jeder TASEP, dessen  $j(\rho)$  Kurve nur ein Maximum besitzt, weist die gleichen Phasendiagramme auf [26]. Die Behandlung des Randes in den Artikeln [23, 25] ist demnach ein wesentlicher Kernpunkt, um eine  $j(\rho)$  Kurve mit zwei Maxima zu erhalten.

Im Folgenden wird von einer Wechselwirkungsenergie  $V_{nn}$  ausgegangen, die notwendig ist, damit ein Teilchen direkt neben ein anderes Teilchen springen kann. Die vier Sprungmöglichkeiten des Systems und die damit verbundenen Energiedifferenzen der Sprünge ergeben sich mit

$$\begin{aligned}
0100 &\rightarrow 0010 & \Delta E &= 0 \\
1100 &\rightarrow 1010 & \Delta E &= -V_{nn} \\
0101 &\rightarrow 0011 & \Delta E &= +V_{nn} \\
1101 &\rightarrow 1011 & \Delta E &= 0 .
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Während der ersten und der letzten Sprungmöglichkeit verändert sich die potentielle Energie des Teilchens nicht. Daher ist  $\Delta E$  null. In den beiden anderen Fällen erhöht bzw. verringert sich das Potential des Teilchens. Im Kapitel 3.2.1 wird gezeigt, dass diese Anbindung bereits die korrekte Gleichgewichtsphysik wiedergibt. Es ist nicht nötig, wie in den Artikeln von Krug, Antal und Schütz [23, 25] den Rand extra zu betrachten.

Die Sprungraten werden mit Hilfe der Glauber-Raten<sup>37</sup>  $\Gamma(\Delta E) = 2/(1 + \exp(-\Delta E))$  bestimmt. Um gleiche Randbedingungen zu schaffen, wird über die Formel  $\alpha = \langle n_0 \rangle = \ln(1/(1 + \mu))$  ein chemisches Potential für das linke Teilchenbad bestimmt. Die Reinsprungrate ergibt sich mit

$$\Gamma_0^+ = \frac{2\gamma}{1 + \exp(-\mu_l + n_2 V_{nn})} . \tag{4.8}$$

Wie in vorherigen Simulationen mit den Raten  $\epsilon$  und  $\delta$  entsteht auch mit der neuen Anbindung der Wechselwirkungen in der  $j(\rho)$  Kurve kein zweites Maximum. Das einzige Maximum verschiebt sich ebenfalls zu kleineren Werten von  $\rho$ . Da jeder TASEP, dessen  $j(\rho)$  Kurve nur ein Maximum besitzt, die gleichen Phasendiagramme aufweist [26], sind die Phasenübergänge qualitativ gleich dem TASEP ohne Nachbarwechselwirkungen.

Aus dem Vergleich der beiden Modelle geht hervor, dass die Wahl<sup>38</sup> der Raten keinen qualitativen Unterschied bewirkt. Da im TASEP keine Energieunordnung betrachtet wird, sind die Glauber-Raten hinsichtlich der Wechselwirkung punktsymmetrisch um  $\gamma$ . Für  $\delta = 0$  existiert also ein  $\tilde{\epsilon}$ , für das unabhängig vom Platz  $i$  gilt

$$\Gamma(V_{nn}) = \frac{2\gamma}{1 + \exp(-V_{nn})} = \gamma + \tilde{\epsilon} , \quad \Gamma(-V_{nn}) = \frac{2\gamma}{1 + \exp(V_{nn})} = \gamma - \tilde{\epsilon} . \tag{4.9}$$

<sup>36</sup>In diesem Artikel wird eine leicht andere Art der Wechselwirkung betrachtet.

<sup>37</sup>Auf die Glauber-Raten wurde am Anfang des Kapitels 3 genauer eingegangen.

<sup>38</sup> $\Gamma = 1 \pm \epsilon$  oder  $\Gamma = \Gamma(\pm V_{nn})$

Im Inneren des Kanals sind für  $\gamma = 1$  die Glauber-Raten exakt die selben wie jene von Antal und Schütz. Im Vergleich zum vorangegangene Unterkapitel werden keine neuen Phasenübergänge beobachtet.

Aufgrund der Wechselwirkungen entstehen starke Korrelationen im Kanal. Darum ist die Näherung  $\langle n_i \rangle \langle n_j \rangle = \langle n_i n_j \rangle$  für dieses System nicht sinnvoll. Die Beschreibung dieser Systeme durch Mean-Field-Ratengleichungen ist demnach ungeeignet.

## 5 Nichtlinearer Transport im ungeordneten Kanal

Dünne Glaselektrolyten bilden eine faszinierende Materialklasse und spielen eine wichtige Rolle in der Entwicklung von Batterien, Brennstoffzellen und anderen elektronischen Geräten. Dies liegt darin begründet, dass die Effizienz eines Produktes durch einen niedrigen elektrischen Widerstand gesteigert werden kann. Aus materialwissenschaftlicher Sicht gelingt dies durch höhere Leitfähigkeiten spezieller Ionensorten oder durch dünnere Membranschichten, denn bei konstanter Spannung nimmt die Feldstärke umgekehrt proportional zur Probendicke zu. Dies führt in Bereiche des nichtlinearen Anstiegs des Stroms bei Erhöhung der Feldstärke. Im Experiment lassen sich nichtlineare Effekte mit Gleichstrom relativ schwer messen. Als geeignet erweist sich hierfür die Verwendung äußerer, periodischer Anregungen. Dies führt zu frequenzabhängigen Leitfähigkeiten  $\sigma = \sigma(w)$ , welche für ionenleitende Gläser eine typische Form haben [27, 28]. Generell besitzt die Leitfähigkeit einen Nieder- und einen Hochfrequenzlimes und steigt zwischen beiden mit einer Potenz der Frequenz an, was erstmals von Jonscher beschrieben wurde [29]. Die nichtlineare Antwort der Stromdichte auf periodische Anregung ist verbunden mit dem Auftreten höherer harmonischer Schwingungen. In diesem Kapitel werden experimentelle Messungen von periodisch angeregten Gläsern, basierend auf der Arbeit von S. Murugavel und B. Roling [30, 31], betrachtet. Hierbei stellt sich die Frage, welches mikroskopische Modell die gemessenen Stromdichten („Leitfähigkeiten“) in geeigneter Weise beschreibt, ein offener Kanal oder ein Ringsystem, wie es im Artikel von A. Heuer [31] verwendet wurde.

Um diese Frage beantworten zu können, werden zunächst die wesentlichen experimentellen Ergebnisse von Murugavel und Roling (siehe Abbildung 19) zusammengefasst. Dargestellt ist die Amplitude  $j_{1w}$  der Grundschwingung sowie die Amplitude  $j_{3w}$  der zweiten harmonischen Oberschwingung der Stromdichte in Abhängigkeit von der Frequenz. Unterhalb einer Frequenz von  $w \approx 1\text{HZ}$  befindet sich  $j_{1w}$  im Niederfrequenzlimes. Bei höheren Frequenzen ist der bereits bekannte, potenzielle Anstieg über Dekaden zu sehen [28, 29]. Aus den experimentellen Daten geht kein Hochfrequenzlimes hervor, wie er im Artikel von K. Funke [27] beschrieben wird. Die zweite Oberschwingung  $j_{3w}$  besitzt für kleine Frequenzen ebenfalls einen Grenzwert. Es ist ein leichter Abfall von  $j_{3w}$  zu beobachten und für höhere Frequenzen wird laut Roling und Murugavel das Verhältnis von  $j_{1w}/j_{3w}$  zu klein, um zuverlässige Werte anzugeben.

### 5.1 Stromdichte und Leitfähigkeit

Wird ein Ionenleiter periodisch angeregt, so geht das System nach einer gewissen Einschwingzeit in einen stationären Zustand über. In diesem Zustand gilt für die Stromdichte:  $j(t) = j(t \pm T)$  (mit  $T = 2\pi/w$ ). Die Stromdichte  $j(t)$  ist neben der Zeitabhängigkeit auch eine Funktion des elektrischen Feldes  $E_0$  und der Anregungsfrequenz  $w$ . Sie kann daher nach dem Feld entwickelt und aufgrund ihrer Periodizität zusätzlich als Summe von überlagerten Cosinus-

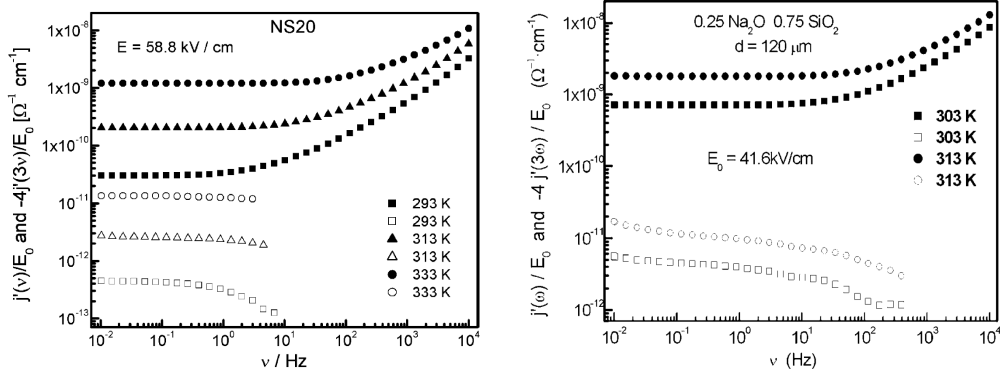


Abbildung 19: Experimentelle Ergebnisse von Murugavel und Roling [30, 31], dargestellt ist  $j_1(w)/E_0$  mit geschlossenen Symbolen und  $-4 \cdot j_3(w)/E_0$  mit offenen Symbolen für verschiedene Temperaturen.

und Sinusfunktionen hinsichtlich der Zeitabhängigkeit dargestellt werden.

$$j(t, E_0) = \text{Re} \sum_{m=1}^{\infty} E_0^m \cdot \left( \sum_{n=1}^{\infty} \hat{\sigma}_n^{(m)} \exp(-i n \omega t) \right) \quad (5.1)$$

Die einzelnen Koeffizienten  $\hat{\sigma}_n^{(m)}$  beschreiben gemeinsam die Leitfähigkeit des Materials. Da bisher in Experimenten keine Gleichrichtungseffekte beobachtet wurden, folgt aus Symmetriegründen:  $j(t, -E_0) = -j(t, E_0)$  und  $j(t \pm T/2, E_0) = -j(t, E_0)$ . Dadurch sind nur Leitfähigkeiten für ungerade, höher harmonische Frequenzen, sowie für ungerade Exponenten des elektrischen Feldes ungleich von null. In dieser Diplomarbeit wird das elektrische Feld in der Form  $E(t) = E_0 \cos(\omega t) = \text{Re}(E_0 \exp(-i \omega t))$  angelegt. Unter der Annahme einer komplexen Leitfähigkeit folgt

$$j(E, \omega) = \text{Re}[(\sigma' + i \sigma'') E_0 \exp(-i \omega t)] \quad (5.2)$$

und weiter

$$\begin{aligned} j(E, \omega) = & E_0 \left[ \sigma_1^{(1)'} \cos(\omega_0 t) + \sigma_1^{(1)''} \sin(\omega_0 t) \right] \\ & + (E_0)^{2m+1} \left[ \sigma_1^{(2m+1)'} \cos(\omega_0 t) + \sigma_1^{(2m+1)''} \sin(\omega_0 t) \right] \\ & + E_0 \left[ \sigma_3^{(1)'} \cos(3 \omega_0 t) + \sigma_3^{(1)''} \sin(3 \omega_0 t) \right] \\ & + (E_0)^{2m+1} \left[ \sigma_3^{(2m+1)'} \cos(3 \omega_0 t) + \sigma_3^{(2m+1)''} \sin(3 \omega_0 t) \right] \\ & + \dots \end{aligned} \quad (5.3)$$

Da im Falle kleinerer Feldstärken  $E_0 \rightarrow 0$  keine höheren harmonischen Schwingungen auftreten, gilt  $\sigma_{2n+1}^{(1)'} = \sigma_{2n+1}^{(1)''} = 0$  für  $n > 1$ . Im Grenzfalle  $\omega \rightarrow 0$  ist  $j_{dc}(E_0) = \sigma_{dc}^1 E_0 + \sigma_{dc}^3 E_0^3 + \dots$  und über einen Koeffizientenvergleich wird das

folgende Resultat<sup>39</sup> erhalten

$$\sigma_{dc}^1 = \sigma_1^{(1)'}, \quad \sigma_{dc}^{2m+1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_{2n+1}^{(2m+1)'}. \quad (5.4)$$

Durch Gleichung (5.4) ist ein Zusammenhang zwischen den in dieser Arbeit definierten und den Definitionen der Leitfähigkeiten im Gleichstromfall hergestellt. Ein Vergleich dieser Definitionen mit denen aus dem Artikel von Røling und Murugavel [30] kann im Anhang A nachgeschlagen werden.

Aus Molekulardynamik-Simulationen ist bekannt, dass die Anzahl der möglichen Sprungplätze in einem ionenleitenden Glas nur geringfügig größer ist als die Anzahl an vorhanden Ionen selbst [32]. Daher kann die Sprungdynamik des Systems durch die Bewegung der Löcher beschrieben werden [33]. In den folgenden Kapiteln sollten deshalb die Teilchen eher als Löcher angesehen werden.

## 5.2 Statisches elektrisches Feld

Dieses Kapitel dient der analytischen Betrachtung des statischen Zustandes des Ringsystems und des offenen Kanals, um qualitative Voraussagen für den Niederfrequenzlimes treffen zu können. Für genügend kleine Frequenzen sollte das System so langsam schwingen, dass es sich in jedem Zeitpunkt in einem quasi-statischen Zustand befindet. Durch das Einsetzen von  $u = u_0 \cos(\omega t)$  in die in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 hergeleiteten, analytischen Gleichungen  $j_{st}(u)$  wird ein periodisches Stromdichtesignal erhalten. Mit Hilfe einer Fourier-Transformation können  $j_{1,w \rightarrow 0}$  und  $j_{3,w \rightarrow 0}$  bestimmt und mit den Lösungen der Raten-gleichungen verglichen werden. In den Abbildungen des Kapitels 5.3 sind die analytischen Ergebnisse als Kreuze für  $w \rightarrow 0$  jeweils für  $j_1$  und  $j_3$  eingezeichnet.

### 5.2.1 Ring

Im Folgenden wird ein freies Teilchen auf einem Ring mit periodischen Randbedingungen  $p_1 = p_{N+1}$ , der Normierung  $\sum_{i=1}^N p_i = 1$  und Sprungraten, die das detaillierte Gleichgewicht  $\Gamma_i^+ / \Gamma_{i+1}^- = \exp(\epsilon_i - \epsilon_{i+1} + u)$  erfüllen,<sup>40</sup> betrachtet. Das elektrische Feld sowie die positive Stromrichtung zeigen von links nach rechts. Im statischen Zustand gilt für den Strom die folgende Beziehung

$$\frac{1}{j(u)} = \frac{1}{\exp(Nu) - 1} \sum_{j=1}^N \exp(ju) A_j(u), \quad A_j(u) = \sum_{k=1}^N \frac{\exp(\epsilon_k) \exp(-\epsilon_{k+j})}{\Gamma_k^+(u)}. \quad (5.5)$$

Abbildung 20(a) zeigt den Vergleich zwischen den Strömen, welche erhalten wurden durch Formel (5.5), Mastergleichung und durch Lösen der Ratengleichungen im periodisch angeregten System.

<sup>39</sup>  $dc$  steht für direct current und bedeutet Gleichstrom.

<sup>40</sup>  $u = qEa/k_B T$  ( $a$  ist der Sprungabstand benachbarter Plätze)

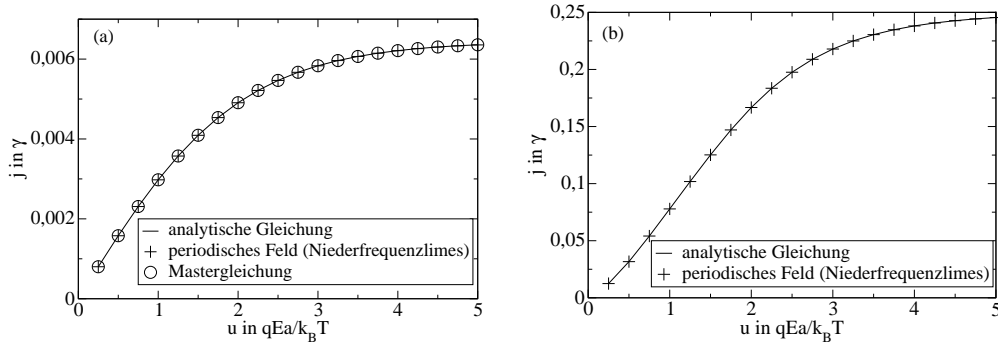


Abbildung 20: dargestellt ist  $j(u)$ ,  $\epsilon_i = 0$ , Barrieren sind gleichverteilt im Intervall  $[0, 5k_B T]$ . (a) Ringsystem mit 10 Plätzen, (b) offener Kanal mit 50 Plätzen. Der statische Strom wurde mittels Gleichung (5.5) bzw. (5.12) und für den Ring auch mit Hilfe der Mastergleichung bestimmt. Zum Vergleich dargestellt ist die Lösung mittels Rattengleichungen des angeregten Systems im Niederfrequenzlimes für  $w_{\text{Ring}} = 2\pi 10^{-5}$  bzw.  $w_{\text{Kanal}} = 2\pi 10^{-7}$ . Es wurde für alle drei bzw. zwei Methoden jeweils das selbe System betrachtet und über 10 Systeme gemittelt.

Für ein geordnetes System lässt sich Gleichung (5.5) weiter vereinfachen zu

$$j(u) = 2qac \sinh\left(\frac{u}{2}\right) \sqrt{\Gamma^+(u)\Gamma^-(u)}. \quad (5.6)$$

Die Teilchenkonzentration  $c$  ist im Einteilchen Modell auf  $c = 1/N$  festgelegt. Für eine exponentielle Ankopplung des elektrischen Feldes an die Raten  $\Gamma^\pm = \gamma/2 \exp(\pm u/2)$  wird Motts Gleichung [34] erhalten:

$$j(u) = \gamma qac \sinh\left(\frac{u}{2}\right). \quad (5.7)$$

Für Glauber-Raten ( $\Gamma^\pm = 2\gamma/[1 + \exp(\mp u)]$ ) gilt

$$j(u) = \gamma qac \tanh\left(\frac{u}{2}\right). \quad (5.8)$$

Die Formeln (5.7) und (5.8) gelten für spezielle Raten jeweils für den geordneten Fall und sind abgeleitet von dem allgemeineren, ungeordneten Fall (siehe Gleichung (5.5)). Eine weitere Möglichkeit den Strom für den geordneten Ring zu berechnen, bietet sich aus der Betrachtung der Stromdichte zwischen den Plätzen  $i$  und  $i+1$

$$\tilde{j}_i(t) = n_i(t) \Gamma_i^+(t) - n_{i+1}(t) \Gamma_{i+1}^-(t) \quad (5.9)$$

Da alle Raten im geordneten System gleich sind ( $\Gamma_i^\pm(t) = \Gamma^\pm(t)$ ), wird  $i$  zu einen beliebigen Index. Daraus folgt, dass für jede Zeit  $t$  gilt  $n_i(t) = n_j(t) = n(t)$

$$\tilde{j}(t) = \tilde{j}_i(t) = n_i(t) \Gamma_i^+(t) - n_i(t) \Gamma_i^-(t) = \frac{1}{N} \left( \Gamma^+(t) - \Gamma^-(t) \right). \quad (5.10)$$

Diese sehr allgemeine Formulierung der Stromdichte in Abhängigkeit der Raten gilt für zeitlich konstante Raten (statisches System) und für zeitlich veränderliche Raten. Durch Einsetzen der exponentiellen oder der Glauber-Raten werden die Formeln (5.7) und (5.8) erhalten. Dies bestätigt zusätzlich deren Herleitung und ermöglicht ein tieferes Verständnis für den geordneten Ring.

### 5.2.2 Offener Kanal

Dieses Kapitel behandelt freie Teilchen in einem offenen Kanal<sup>41</sup> der Länge  $N$ . Die Teilchen werden durch das äußere elektrische Feld ( $u = qEa/k_B T$ ) angetrieben. Die einzelnen Ströme zwischen den Plätzen berechnen sich aus

$$\begin{aligned} j_{0,1} &= \alpha - \beta n_1 & (\alpha/\beta = \exp(\mu_l - \epsilon_1 + u)) \\ j_{N,N+1} &= \gamma n_N - \delta & (\delta/\gamma = \exp(\mu_r - \epsilon_N - u)) \\ j_{i,i+1} &= \Gamma_i^+ n_i - \Gamma_{i+1}^- n_{i+1} . \end{aligned} \quad (5.11)$$

Im statischen Zustand, gegeben durch  $j_{i,i+1} = j_{\text{st}}$ , lässt sich das Gleichungssystem  $\{j_{\text{st}}, n_i\}_{i=1,\dots,N}$  lösen. Für die Stromdichte folgt

$$j_{\text{st}} = \frac{\exp(\mu_l + u) - \exp(\mu_r - Nu)}{\exp(\mu_r - Nu)/\delta + \exp(\mu_l + u)/\alpha + \exp(-u) \sum_{k=2}^N (\exp(\epsilon_k - ku)/\Gamma_k^-)} . \quad (5.12)$$

Die einzelnen Besetzungswahrscheinlichkeiten können rekursiv berechnet werden. Abbildung 20(b) zeigt den Vergleich zwischen den Strömen, welche durch Formel (5.12) und durch Lösen der Ratengleichungen im periodisch angeregten System erhalten wurden.

### 5.3 Periodisches elektrisches Feld

In diesem Kapitel werden periodisch angeregte Systeme ( $E = E_0 \cos(w_0 t)$ ) im stationären Zustand betrachtet. Dabei werden speziell das Ringsystem und der offene Kanal untersucht. Es kann unabhängig von beiden Systemen ein Hochfrequenzlimit berechnet werden. Dazu wird für ein beliebiges System mit freien Teilchen im stationären Zustand gefordert

$$\bar{j}_i = \int_t^{t+T} \left[ n_i(t') \Gamma_i^+(t') - n_{i+1}(t') \Gamma_{i+1}^-(t') \right] dt' = 0 . \quad (5.13)$$

Dies bedeutet, dass nur eine periodische Anregung mit der Periodendauer  $T$  das System antreibt. Im offenen Kanal muss  $\mu_l = \mu_r$  sein. Für Raten der Art<sup>42</sup>

$$\Gamma_i^+ = \gamma_i (1 + \tilde{u}(t)), \quad \Gamma_{i+1}^- = \gamma_i (1 - \tilde{u}(t)) \quad (5.14)$$

<sup>41</sup>Im Kapitel 3.1.3 wurde bereits im Rahmen der Einteilchennäherung ( $n_i(1 - n_{i\pm 1}) = n_i$ ) die Stromdichte ohne äußeres Feld angegeben.

<sup>42</sup>für Glauber-Raten folgt  $\tilde{u}(t) = \tanh(\Delta E(t)/2)$

folgt

$$\begin{aligned}\bar{j}(t) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N j_i(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( n_i(t) \Gamma_i^+(t) - n_{i+1}(t) \Gamma_{i+1}^-(t) \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \gamma_i \left( n_i(t) (1 + \tilde{u}(t)) - n_{i+1}(t) (1 - \tilde{u}(t)) \right).\end{aligned}\quad (5.15)$$

Für  $w \rightarrow \infty$  gilt  $w \gg \gamma_i$ . Deshalb ist die Periodendauer deutlich kleiner als die mittlere Verweilzeit eines Teilchens auf einem Platz. Daher kann die Änderung der Besetzungsdichte während einer Periode zu null genähert werden. Für  $\epsilon_i = 0$  gilt  $n_i(t) = n_{i+1}(t) \cong n$ . Daraus ergibt sich für  $w \rightarrow \infty$

$$\bar{j}(t) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \gamma_i n \left( (1 + \tilde{u}(t)) - (1 - \tilde{u}(t)) \right) = \frac{2n \sum_{i=1}^N \gamma_i}{N} \cdot \tilde{u}(t).\quad (5.16)$$

Durch die Näherung  $n_i(t) \cong n$  ist die Betrachtung der Randbedingungen nicht nötig. Die Gleichung (5.16) gilt daher im Ringsystem und im offenem Kanal. Das Verhalten der Ströme im Hochfrequenzlimes wird nur durch die verwendeten Raten  $\tilde{u}(t)$  und durch die Barrierenunordnung bestimmt. Die Abweichungen zwischen den numerisch gewonnenen Strömen und den analytisch berechneten liegen in der Größenordnung von  $10^{-5}$ . Die quadratische Abweichung der einzelnen Besetzungsdichten vom Mittelwert<sup>43</sup> beträgt, über 20 Perioden gemittelt, nicht mehr als  $10^{-10}$ . Dies bestätigt die Näherung  $n_i(t) = n_{i+1}(t) \cong n$ .

### 5.3.1 Ring

Die Stromdichte ist für das geordnete Ringsystem durch die Gleichung (5.10) gegeben, in der nur die Raten zeitabhängig sind. Sofern die Raten keine Frequenzabhängigkeit besitzen, hängt das geordnete System auch nicht von der Anregungsfrequenz ab. Dies bestätigt das komplett flache Profil der Stromdichten in Abbildung 21(a). Dementsprechend sind frequenzabhängige Leitfähigkeiten in Ringsystemen ein reiner Unordnungseffekt.

Abbildung 21(b) zeigt die Stromdichten  $j_{1,3}$  in Abhängigkeit von der Erregerfrequenz im ungeordneten Ringsystem. Die Kreuze markieren die analytischen Werte<sup>44</sup> für  $w \rightarrow 0$ . Die Grundschwingung der Stromdichte  $j_1$  steigt über Dekaden an und besitzt für hohe Frequenzen einen Grenzwert. Die zweite Oberschwingung der Stromdichte  $j_3$  ist negativ und steigt betragsmäßig. Um das Vorzeichen von  $j_3$  mit dem Experiment zu vergleichen, ist es wichtig die Phasenlage des Stromes im Experiment zu klären. Murugavel und Roling haben ihre Stromdichten zum Sinus phasenrichtig gemessen. Demnach ist das Vorzeichen im Experiment im Vergleich zu den hier verwendeten Definition von  $j_3$  vertauscht. Der dritte Strom besitzt im Ringsystem also ein falsches Vorzeichen im Niederfrequenzlimes.

<sup>43</sup>Damit ist die quadratische Abweichung eines jeden Platzes (auch die der Randplätze im offenen Kanal) vom Mittelwert der Besetzungsdichte aller Plätze gemeint.

<sup>44</sup>siehe Kapitel 5.2

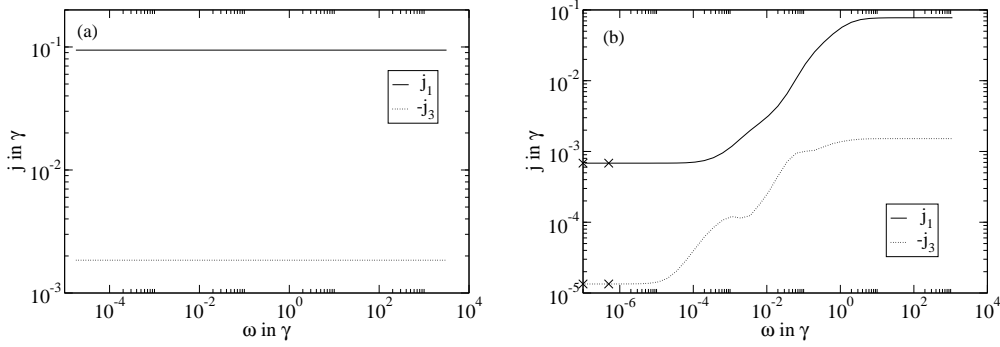


Abbildung 21: Stromdichten  $j_1$  und  $j_3$  für ein Ringsystem mit 10 Plätzen, Feldstärke  $u = 1 qaE/k_B T$ , (a) geordnetes System; (b) Barrierenunordnung gleichverteilt im Intervall  $[0, 10k_B T]$ , gemittelt über 10 Systeme

Der Anstieg des Stroms für höhere Frequenzen kann über die Driftlänge<sup>45</sup> erklärt werden. Wird eine äußeres Feld angelegt, so wird das Teilchen getrieben. Ändert sich das Vorzeichen des Feldes periodisch, so stellt sich die Frage, wie weit ein Teilchen während einer halben Periode getrieben wird. Da die Driftlänge antiproportional zu Erregerfrequenz ist, liegt sie für kleine Frequenzen deutlich über der Länge des Kanals. Das Teilchen wird während einer Halbperiode über den gesamten Ring getrieben und der Strom wird durch die größte Barriere bestimmt. Mit steigender Frequenz sinkt die Driftlänge, bis sie deutlich unterhalb der Länge des Kanals liegt. Die Teilchen werden nicht mehr durch den gesamten Kanal transportiert, sondern nur noch um eine Ruheposition verschoben. Sie verbleiben beinahe am selben Platz, wie es vergleichsweise im Wechselstrom der Fall ist. Der Strom ist die Summe aller Einzelströme zwischen den verschiedenen Ionenplätzen. Daher dominiert die kleinste Barriere und der Strom steigt an. Dies ist aus der hergeleiteten Formel (5.16) am Anfang des Kapitels 5.3 ersichtlich. Der Strom ist proportional zur Summe der einzelnen Raten, welche antiproportional zu den dazugehörigen Barrieren sind.

### 5.3.2 Offener Kanal

In diesem Kapitel wird der offene Kanal mit Verbindungen zu zwei Teilchenbänder untersucht. Abbildung 22 zeigt eine logarithmische und eine lineare Darstellung der Ströme. Die logarithmierten Kurven gleichen den Resultaten der Experimente. Der Anstieg der Grundschwingung des Stromes  $j_1$  setzt leicht später ein als der Abfall der zweiten Oberschwingung  $j_3$ . Die zweite Oberschwingung  $j_3$  besitzt das selbe Vorzeichen wie in den Experimenten.<sup>46</sup> Im linearen Plot ist zu erkennen, dass  $j_1$  einen Hochfrequenzlimes besitzt und  $j_3$  das Vorzeichen wechselt. Der offene Kanal und der Ring verhalten sich im Hochfrequenzlimes gleich. Dies wurde am Anfang des Kapitels 5.3 bewiesen.

<sup>45</sup>Die Driftlänge ist die Strecke, über welche ein Teilchen im Mittel während einer Halbperiode getrieben wird.

<sup>46</sup>Da im Experiment das elektrische Feld zum Sinus phasenrichtig angelegt wurde, findet ein Vorzeichenwechsel zu der hier benutzen Definition der Ströme statt.

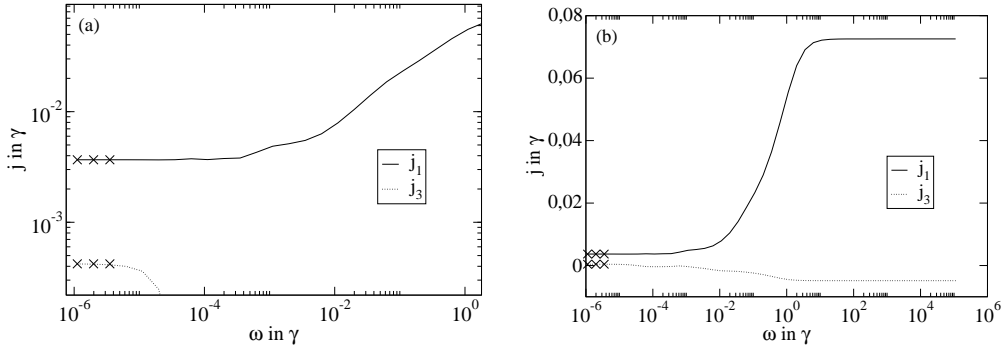


Abbildung 22: Stromdichten  $j_1$  und  $j_3$  für einen offenen Kanal mit 100 Plätzen,  $\mu_l = \mu_r = 0k_B T$ , Feldstärke  $u = 2.0 qaE/k_B T$ , Barrieren sind gleichverteilt im Intervall  $[0, 8k_B T]$ , (a) logarithmische Stromskala, Ausschnitt aus den Daten; (b) lineare Stromskala, alle Datenpunkte sind aufgetragen.

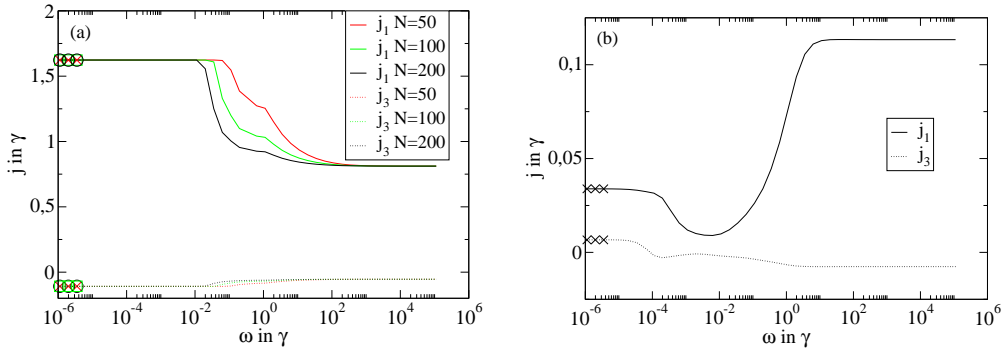


Abbildung 23: Stromdichten  $j_1$  und  $j_3$  für einen offenen Kanal,  $\mu_l = \mu_r = 0k_B T$ , Feldstärke  $u = 2.0 qaE/k_B T$ , (a) geordnetes System mit 50, 100, 200 Plätzen; (b) 50 Plätze, Barrieren sind gleichverteilt im Intervall  $[0, 8k_B T]$ , über 10 verschiedene Systeme gemittelt.

Für sehr kleine Frequenzen werden die Teilchen pro halbe Periode durch den gesamten offenen Kanal getrieben, so wie dies auch der Fall im Ringsystem ist. Wenn durch Verringerung der Frequenz die Driftlänge in die Nähe der Kanallänge ansteigt, nimmt der Einfluss der Randbedingung zu. Ein deutliches Anzeichen dafür ist der Vorzeichenwechsel von  $j_3$ . Der eben beschriebene Randeffekt nimmt deutlich ab mit der Erhöhung der Barrieren zwischen den Rändern und dem jeweils ersten und letzten Platz. Für höhere Werte<sup>47</sup> von  $U_{1,N+1} \ll -5k_B T$  geht die Stromdichte im Niederfrequenzlimit gegen null. Dies bestätigt, dass alle Teilchen, die zum Stromfluss beitragen, für  $w \rightarrow 0$  während einer halben Periode von einem Teilchenbad in das andere Teilchenbad transportiert werden.

Um den Einfluss des Randes besser verstehen zu können, wird kurz auf das geordnete System eingegangen. Der geordnete Fall in der Abbildung 23(a) zeigt

<sup>47</sup> $U_{1,N+1}$  sind die Barrieren zwischen dem linken Rand und dem ersten Platz bzw. zwischen dem  $N$ -ten Platz und dem rechten Rand.

einen Abfall von  $j_1$  und  $j_3$  für verschiedene Kanallängen  $N$ . Es existiert kein Vorzeichenwechsel im dritten Strom. Das angelegte elektrische Feld bewirkt eine Erhöhung bzw. Verringerung der potentiellen Energie. Dies bedeutet eine effektive Erhöhung bzw. Verringerung der einzelnen Platzenergien. Der Abfall der potentiellen Energie zwischen den einzelnen Plätzen treibt die Teilchen an. Im Gegensatz zum Ringsystem wirkt sich das elektrische Feld im offenen Kanal auch auf die elektrochemischen Potentiale  $\mu_{l,r}$  der beiden Teilchenbäder aus (siehe Kapitel 3.3). Während einer positiven Halbschwingung ist das linke Potential vom vorgegebenen Wert  $\mu_l = 0$  um  $u_0$  erhöht. Dadurch ist die Reinsprungrate größer als die Raussprungrate. Am rechten Rand wird  $\mu_r$  von null auf  $-u_{N+1}$  abgesenkt. Hier ist im Gegensatz die Raussprungrate größer als die Reinsprungrate. Aufgrund der unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale entsteht ein Dichtegradient im Kanal. Dies bedeutet, dass zusätzlich zum Antrieb durch den elektrischen Feldgradienten das unterschiedliche elektrochemische Potential den Strom verstärkt. Für hohe Anregungsfrequenzen reicht die kurze Zeit während einer Halbperiode nicht aus, um genügend Teilchen in den Kanal zu injizieren. Sie wandern nicht weit genug in den Kanal hinein und werden während der nächsten Halbperiode wieder vom selben Rand absorbiert. Anders ausgedrückt ist die Zeit einer Halbperiode nicht mehr lang genug, um den aktuellen Gradienten des elektrochemischen Potentials durch den gesamten Kanal zu propagieren. Für größere Kanäle sollte der Abfall des Stromes dementsprechend bereits bei kleineren Frequenzen einsetzen. Dies bestätigt Abbildung 23(a), in der Ströme für drei verschiedene Kanallängen dargestellt werden. Eine Verdopplung der Länge führt zu einer Halbierung der Frequenz, ab welcher der Abfall des Stromes einsetzt.

Im geordneten Kanal ändert  $j_3$  sein Vorzeichen nicht (siehe Abbildung 23(a)). Es handelt sich beim Vorzeichenwechsel um einen Unordnungseffekt. In Abbildung 23(b) werden weitere Resultate zum ungeordneten, offenen Kanal gezeigt. Diese besitzen im Gegensatz zu denen aus Abbildung 22 einen Abfall von  $j_1$ . Dieser Abfall ist mit den eben aufgeführten Argumenten zum geordneten System zu erklären. Der spätere Anstieg liegt in der Barrierenunordnung begründet.

### 5.3.3 Zusammenfassung

Das Verhalten des Ringsystems und des offenen Kanals ist im Hochfrequenzlimites gleich, da in beiden Systemen Glauber-Raten und eine gleichverteilte Barrierenunordnung verwendet wurden. Der Unterschied zwischen beiden Systemen liegt in der Dynamik im Niederfrequenzlimites und im Übergang zu diesem Grenzwert. Dieser wurde für beide Modelle analytisch hergeleitet und mit den numerischen Rechnungen verglichen.<sup>48</sup> Der offene Kanal ist besser geeignet um die nichtlinearen, frequenzabhängigen Effekte der Experimente aus den Artikeln [30, 31] von Murugavel und Roling zu beschreiben, da die Verbindungen zu einem Teilchenbad unter anderem ein Vorzeichenwechsel von  $j_3$  bewirken. Der zusätzliche Antrieb der Teilchen durch den Dichtegradient für

<sup>48</sup>Die Kreuze lagen für  $w \rightarrow 0$  immer genau auf den Geraden der numerischen Rechnungen.

kleine Frequenzen spielt dabei eine wichtige Rolle.

Zum Schluss dieses Unterkapitels wird kurz auf Gleichrichtungseffekte eingegangen. Das Ringsystem weist für beliebige Barrierenunordnungen keinerlei Gleichrichtung auf, da weder gerade Ströme  $j_{2n}$  noch gerade Leitfähigkeiten  $\sigma^{2n}$  in den Berechnungen ermittelt wurden. Der Kanal besitzt jedoch bei Barrierenunordnung deutliche Gleichrichtungseffekte. Daher wurden in allen Berechnungen des Kanals die Barrieren spiegelsymmetrisch zur Mitte angeordnet.

## 5.4 Effektive Sprungdistanzen

Effektive Sprungweiten sind von großem Interesse, da sie eine mikroskopische Größe des Systems darstellen, welche sich durch Messen makroskopischer Observablen bestimmen lässt. Durch Anlegen einer Gleichspannung an Glasproben wurde in Experimenten [35, 36] die effektive Sprungweite  $a$  auf  $15 - 30 \text{ \AA}$  bestimmt. Roling und Murugavel erhalten sogar Werte zwischen  $39 \text{ \AA}$  und  $55 \text{ \AA}$ . Aus Molekulardynamiksimulationen ist bekannt, dass der mittlere Abstand zweier benachbarter ionischer Plätze ungefähr bei  $2.5 - 3 \text{ \AA}$  [37, 38] liegt. Das führen Murugavel und Roling auf die amorphe Struktur der Gläser zurück.

Wie bereits erwähnt, verhält sich der Strom ohne Gleichrichtungseffekte in Abhängigkeit des elektrischen Feldes wie  $j_{dc}(E_0) = \sigma_{dc}^1 E_0 + \sigma_{dc}^3 E_0^3 + \dots$ . Aus Symmetriegründen ( $\Gamma^+(u) = \Gamma^-(-u)$ ) und dem detaillierten Gleichgewicht folgt eine generelle Form der Raten

$$\Gamma^\pm(u) = \frac{\gamma}{2} \left( 1 \pm \frac{1}{2}u + \alpha u^2 \pm \frac{1}{2} \left( \alpha - \frac{1}{12} \right) u^3 + \dots \right). \quad (5.17)$$

Einsetzen in Gleichung (5.6) oder (5.10) führt für den Ring auf

$$j_{dc}(u) = \frac{\gamma}{N} \left( u + \left( \alpha - \frac{1}{12} \right) u^3 + O(u^5) \right). \quad (5.18)$$

Mit  $\tilde{j}_{dc}(u) = qaNc j_{dc}(u)$  ( $c$  als Teilchendichte) und  $u = qaE/k_B T$  kann über das Verhältnis von  $\sigma^3/\sigma^1$  die effektive Sprungdistanz<sup>49</sup>  $a$  berechnet werden

$$a^2 = \frac{\sigma^3}{\sigma^1} \frac{(k_B T)^2}{\left( \alpha - \frac{1}{12} \right) q^2}. \quad (5.19)$$

Dabei ist  $\alpha$  abhängig von der Art der Raten und ist zum Beispiel für Glauber-Raten null. Für exponentielle Raten ( $\alpha = 1/8$ ) wird die bereits bekannte Formel aus den Artikeln von Roling, Murugavel und Heuer [30, 31] erhalten. Interessant ist die Tatsache, dass für Glauber-Raten eine negatives  $\sigma_{dc}^3$  erforderlich ist, um ein positive Sprunglänge  $a$  zu erhalten. Dagegen besitzen exponentielle Raten ein positives  $\sigma_{dc}^3$ .

In periodisch angeregten Systemen werden die Leitfähigkeiten durch die einzelnen  $\sigma_{(2n+1)w}^{2m+1}$  beschrieben (siehe Kapitel 5.1). Ihre Vorzeichen hängen vom Bezugssystem ab, welches sich auf die Phasenlage der periodischen Anregung

<sup>49</sup>in beliebigen Einheiten (sofern nicht  $\text{\AA}$  angegeben)

des Systems bezieht. Im Niederfrequenzlimes ergibt sich  $\sigma_{dc}^{2m+1}$  durch die Summe aller  $\sigma_{(2n+1)w}^{2m+1}$ . Daher können trotz negativem  $\sigma_{dc}^3$  einzelne  $\sigma_{(2n+1)w}^3$  positiv sein.

Da die Gleichung (5.19) für das Ringsystem gilt, wird im Folgenden nur der Ring betrachtet. Durch Lösen der Gleichungen (5.6) und (5.10) für verschiedene  $u$ , kann mit Hilfe eines Polynomialfit  $\sigma^1$  und  $\sigma^3$  bestimmt werden. Da alle physikalischen Konstanten auf eins gesetzt wurden, ist die über Formel (5.19) bestimmte effektive Sprungweite eins.

Durch numerisches Lösen der Ratengleichungen für periodisch angeregte Systeme werden die einzelnen  $j_1(u)$ ,  $j_3(u)$ ,  $j_5(u)$  ... erhalten. Mit Hilfe eines Polynomialfit dieser Ströme lassen sich die jeweiligen Leitfähigkeiten berechnen. Über Gleichung (5.4) ist im Niederfrequenzlimes ein Zusammenhang der Leitfähigkeiten der Oberschwingungen mit denen des Gleichstromfalles hergestellt. In der folgenden Tabelle sind die Werte der einzelnen bestimmten Leitfähigkeiten<sup>50</sup> für ein geordnetes Ringsystem mit 10 Plätzen aufgelistet. Die Sprungdistanz beträgt 0.93. Die ungenaue Sprungdistanz ist auf relativ wenige Werte von  $u$  zurückzuführen. Die Anzahl der Werte für  $u$  ist durch die hohe Rechenzeit begrenzt.

$(2n + 1) w$	$\sigma_{(2n+1)w}^1$	$\sigma_{(2n+1)w}^3$	$\sigma_{(2n+1)w}^5$
$w$	0.99329	-0.05556	0.00297
$3 w$	-0.00388	-0.01674	0.00125
$5 w$	-0.00110	0.00123	0.00007

Die linearen  $\sigma$  höherer Ordnung sind zwar ungleich null, aber im Vergleich zu  $\sigma_1^1$  um mehr als zwei Größenordnungen kleiner.  $\sigma_{dc}^3$  wird (siehe Gleichung (5.4)) hauptsächlich durch  $\sigma_3^1$  und  $\sigma_3^3$  beeinflusst.

Während im geordneten Fall keine Frequenzabhängigkeit existiert (siehe Kapitel 5.2), muss im ungeordneten System im Niederfrequenzlimes gerechnet werden, um über die Formeln (5.4) und (5.19) Sprungweiten berechnen zu können. In folgender Tabelle sind die Werte für ein Ringsystem mit 10 Plätzen und einer gleichverteilten Barrierenunordnung ( $[0, 5.0 k_B T]$ ) aufgetragen. Die Frequenz beträgt  $w = 2\pi 10^{-5}$  und liegt unterhalb der Grenzfrequenz<sup>51</sup> des Niederfrequenzlimes. Der Strom wurde vorher über 50 verschiedene Systeme gemittelt, bevor mit Hilfe der Polynomialfitroutine die einzelnen  $\sigma$  bestimmt wurden.

$(2n + 1) w$	$\sigma_{(2n+1)w}^1$	$\sigma_{(2n+1)w}^3$	$\sigma_{(2n+1)w}^5$
$w$	0.05504	-0.00307	0.00016
$3 w$	-0.00021	-0.00093	0.00007
$5 w$	-0.00006	0.00007	0.00000

Aufgrund der Barrierenunordnung sind die einzelnen  $\Gamma_i$  kleiner als  $\gamma = 1$ . Daher werden die Leitfähigkeiten kleiner. Da alle Werte um den Faktor 18 kleiner

<sup>50</sup>  $\sigma^1$  in Einheiten von  $\gamma q a c (q a / k_B T)$ ;  $\sigma^3$  in Einheiten von  $\gamma q a c (q a / k_B T)^3$ ;  $\sigma^5$  in Einheiten von  $\gamma q a c (q a / k_B T)^5$

<sup>51</sup>  $w_{\rightarrow 0} \approx 2\pi 10^{-4}$  siehe Abbildung 21 im Kapitel 5.3

sind, wird der nichtlineare Effekt im Niederfrequenzlimit durch die Unordnung weder verstärkt noch geschwächt. Dies gilt auch für die  $\sigma^1$  höherer harmonischer Schwingungen, welche null<sup>52</sup> sein sollten. Dabei handelt es sich um einen systematischen Fehler des Matlab Differentialgleichungslösers. Die Sprungdistanz ergibt sich wie im geordneten Fall auf 0.93.

Obwohl die Gleichung (5.19) zur Bestimmung der Sprungweite für ein geordnetes System hergeleitet wurde, sind die gewonnenen Ergebnisse zum ungeordneten Kanal dennoch quantitativ gleichwertig zum geordneten Fall. Die berechneten Sprungdistanzen sind bis auf weniger als ein Prozent gleich. Dies zeigt, dass mit Hilfe von Gleichung (5.19) Messergebnisse von realen Glasproben qualitativ ausgewertet werden können, obwohl diese ungeordnete Systeme sind. In der Literatur werden häufig nur exponentielle Raten betrachtet, dies reicht jedoch nicht aus. Es müssen allgemeine Raten betrachtet werden, da die Form der Raten die Gleichung (5.19) beeinflusst.

---

<sup>52</sup>aus Formel (5.4) ersichtlich

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurden verschiedene Modelle für die Sprungdynamik von Teilchen in eindimensionalen Kanälen untersucht, die am linken und rechten Ende mit Teilchenreservoirs mit den chemischen Potentialen  $\mu_l$  und  $\mu_r$  verbunden sind. Die Platzenergien  $\epsilon_i$  und die Barrierenenergien  $U_i$  charakterisieren die Energielandschaft im Kanal. Zusätzlich kann diese Landschaft durch ein äußeres Potential modifiziert werden, das einem räumlich konstanten, treibenden Feld  $\propto u$  entspricht. Es wurden im Detail drei verschiedene Situationen betrachtet mit den folgenden Ergebnissen:

- *Transport im geordneten Kanal ohne äußeres Feld* ( $\mu_l, \mu_r \neq 0, U_i = 0, \epsilon_i = 0, u = 0$ ) - Die Teilchenbänder werden durch ihre chemischen Potentiale charakterisiert. Die Rein- und Rausssprungraten werden so gewählt, dass sie das detaillierte Gleichgewicht unter Verwendung des großkanonischen Ensembles erfüllen. Durch nächste Nachbarwechselwirkungen entstehen Stufen in der Stromdichte in Abhängigkeit der chemischen Potentiale  $\mu_l$  und  $\mu_r$ , welche auf die Besetzungsdichte zurückzuführen sind. In diesem System existiert ein Teilchen-Loch-Symmetriebruch. Es stellte sich außerdem heraus, dass für kleine Wechselwirkungen das Einkanal-System und das Zweikanal-System qualitativ gleichwertige Ergebnisse liefern. Noch offene, spannende Fragen bilden Nahordnungseffekte, die sich aufgrund der Nachbarwechselwirkung im Kanal ausbilden. Interessant ist, ob die Art der Überstrukturierung der Teilchen im Kanal durch die Reichweite der Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen abhängt.

- *Transport im geordneten Kanal mit äußerem Feld* ( $\mu_l, \mu_r \neq 0, U_i = 0, \epsilon_i = 0, u \neq 0$ ) - Im TASEP bilden sich abhängig von den Rein- und Rausssprungraten ( $\alpha, \beta$ ) Phasen der hohen und niedrigen Besetzungsdichte sowie der maximalen Stromdichte aus. Diese Phasen sind durch Phasenübergänge erster und zweiter Art von einander getrennt. Diese Ergebnisse stimmen mit denen aus der Literatur überein. Es wurden nächste Nachbarwechselwirkungen in dem TASEP eingeführt, wobei die Sprungraten das detaillierte Gleichgewicht hinsichtlich des großkanonischen Ensembles erfüllen. Im Gegensatz zu den häufig in der Literatur verwendeten Raten  $1 \pm \epsilon$  und deren Behandlung des Randes führt eine Anbindung über eine Wechselwirkungsenergie zu keinen zusätzlichen Phasenübergängen.

- *Nichtlinearer Transport im ungeordneten Kanal* ( $\mu_l, \mu_r = 0, U_i \neq 0, \epsilon_i = 0, u \neq 0$ ) - Die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeiten entsteht durch Unordnungseffekte in den Barrieren. Der offene Kanal und das zusätzlich in diesem Kapitel betrachtete Ringsystem verhalten sich im Hochfrequenzlimes gleich, besitzen aber im Niederfrequenzlimes eine unterschiedliche Dynamik. Es stellte sich heraus, dass das Modell des offenen Kanals sich besser eignet als das Ringsystem, um getriebene Ionenleitung in Gläsern zu beschreiben. Durch Bestimmung der Leitfähigkeiten können analytisch effektive Sprungdistanzen berechnet werden. Es wurde gezeigt, dass diese effektiven Sprungweiten von der Art der Raten abhängen. Es genügt daher nicht, Experimente ausschließlich anhand spezieller Raten auszuwerten, vielmehr muss dies unabhängig von den Raten geschehen. Da die meisten Experimente zur Bestimmung

von effektiven Sprungdistanzen im Niederfrequenzlimes bzw. im Gleichstromfall gemessen werden und da gezeigt wurde, dass in diesem Fall der offene Rand einen wesentlichen Einfluss auf die Dynamik im System besitzt, müssen die Sprungdistanzen in einem offenen Kanal analytisch betrachtet werden. Dies wird zusätzlich zu einem besseren Verständnis des offenen Systems führen. Außerdem sollten die numerischen Rechnungen bezüglich der Leitfähigkeiten mit Monte-Carlo-Simulationen unterlegt werden. Des Weiteren kann der offene Kanal auf zwei Dimensionen erweitert und im Falle der nichtlinearen Leitfähigkeiten Hard-Core-Wechselwirkungen eingeführt werden.

## A Definition der Leitfähigkeiten

Dieser Anhang dient dazu die in dieser Arbeit verwendeten Leitfähigkeiten mit denen aus dem Artikel von Murugavel und Roling [30] zu vergleichen. Im Kapitel 5.1 wurde gezeigt, das die Stromdichte  $j(t)$  nach dem elektrischen Feld entwickelt und aufgrund ihrer Periodizität zusätzlich als Summe von überlagerten Cosinus- und Sinusfunktionen dargestellt werden kann. Die einzelnen Koeffizienten  $\sigma_{nw}^{m'}$  (Cosinus) und  $\sigma_{nw}^{m''}$  (Sinus) beschreiben gemeinsam die Leitfähigkeit des Materials. Da bisher in Experimenten keine Gleichrichtungseffekte beobachtet wurden, folgt aus Symmetriegründen:  $j(t, -E_0) = -j(t, E_0)$  und  $j(t \pm T/2, E_0) = -j(t, E_0)$ . Dadurch sind nur Leitfähigkeiten für ungerade, höher harmonische Frequenzen, sowie für ungerade Exponenten des elektrischen Feldes ungleich von null. Das Anlegen einer sinus-förmigen Spannung  $E(t) = E_0 \sin(\omega t) = \text{Re}(E_0 \exp(-i \omega t + \pi/2))$  führt mit

$$j(E, \omega) = \text{Re}[(\sigma' + i \sigma'')E_0 \exp(-i \omega t + \pi/2)] \quad (\text{A.1})$$

auf

$$\begin{aligned} j(E, \omega) = & E_0 \left[ \sigma_1^{(1)'} \sin(\omega_0 t) - \sigma_1^{(1)''} \cos(\omega_0 t) \right] \\ & + (E_0)^3 \left[ \sigma_1^{(3)'} \sin(\omega_0 t) - \sigma_1^{(3)''} \cos(\omega_0 t) \right] \\ & + (E_0)^{2m+1} \dots \\ & + E_0 \left[ -\sigma_3^{(1)'} \sin(3 \omega_0 t) + \sigma_3^{(1)''} \cos(3 \omega_0 t) \right] \\ & + (E_0)^3 \left[ -\sigma_3^{(3)'} \sin(3 \omega_0 t) + \sigma_3^{(3)''} \cos(3 \omega_0 t) \right] \\ & + (E_0)^{2m+1} \dots \\ & + E_0 \left[ \sigma_5^{(1)'} \sin(5 \omega_0 t) - \sigma_5^{(1)''} \cos(5 \omega_0 t) \right] \\ & + (E_0)^{2m+1} \dots \\ & + E_0 \left[ -\sigma_7^{(1)'} \sin(7 \omega_0 t) + \sigma_7^{(1)''} \cos(7 \omega_0 t) \right] \\ & + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Unter Rolings Annahme  $j = \sigma_1 E + \sigma_3 E^3 + \sigma_5 E^5 + \dots$  führt  $E = E_0 \sin(\omega t)$  zu einem Phasenstrom  $j'$  von

$$j' = \sigma_1 E_0 \sin(\omega t) + \sigma_3 (E_0)^3 \sin^3(\omega t) + \sigma_5 (E_0)^5 \sin^5(\omega t) + \dots \quad (\text{A.3})$$

Mit Hilfe von trigonometrischen Umformungen

$$\begin{aligned}
\sigma_3(E_0)^3 \sin^3(wt) &= \sigma_3(E_0)^3 \frac{1}{4} [3 \sin(wt) - \sin(3wt)] \\
\sigma_5(E_0)^5 \sin^5(wt) &= \sigma_5(E_0)^5 [\sin^2(wt) \cdot \sin^3(wt)] \\
&= \sigma_5(E_0)^5 \left[ \frac{1}{2} (1 - \cos(2wt)) \cdot \frac{1}{4} (3 \sin(wt) - \sin(3wt)) \right] \\
&= \sigma_5(E_0)^5 \left[ \frac{3}{8} \sin(wt) - \frac{1}{8} \sin(3wt) \right. \\
&\quad \left. - \frac{3}{8} \sin(wt) \cos(2wt) + \frac{1}{8} \sin(3wt) \cos(2wt) \right] \\
&= \sigma_5(E_0)^5 \left[ \frac{3}{8} \sin(wt) - \frac{1}{8} \sin(3wt) \right. \\
&\quad \left. - \frac{3}{16} \sin(-wt) - \frac{3}{16} \sin(3wt) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{16} \sin(wt) + \frac{1}{16} \sin(5wt) \right]
\end{aligned}$$

ergibt sich schließlich

$$\begin{aligned}
j' &= \sigma_1'(w) E_0 \sin(wt) + \frac{3}{4} \sigma_3'(w) (E_0)^3 \sin(wt) \\
&\quad - \frac{1}{4} \sigma_3'(3w) (E_0)^3 \sin(3wt) \\
&\quad + \frac{10}{16} \sigma_5'(w) (E_0)^5 \sin(wt) \\
&\quad - \frac{5}{16} \sigma_5'(3w) (E_0)^5 \sin(3wt) \\
&\quad + \frac{1}{16} \sigma_5'(5w) (E_0)^5 \sin(5wt) .
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Ein Vergleich der Leitfähigkeiten von Roling zu den in dieser Diplomarbeit verwendeten kann der folgenden Tabelle entnommen werden.

Murugavel, Roling	hier verwendete Raten
$\sigma_1'(w)$	$1 \sigma_1^{(1)'}$
$\sigma_3'(w)$	$\frac{4}{3} \sigma_1^{(3)'}$
$\sigma_5'(w)$	$\frac{16}{10} \sigma_1^{(5)'}$
$\sigma_3'(3w)$	$4 \sigma_3^{(3)'}$
$\sigma_5'(3w)$	$\frac{16}{5} \sigma_3^{(5)'}$
$\sigma_5'(5w)$	$16 \sigma_5^{(5)'}$

## B Plots vom offenen Kanal

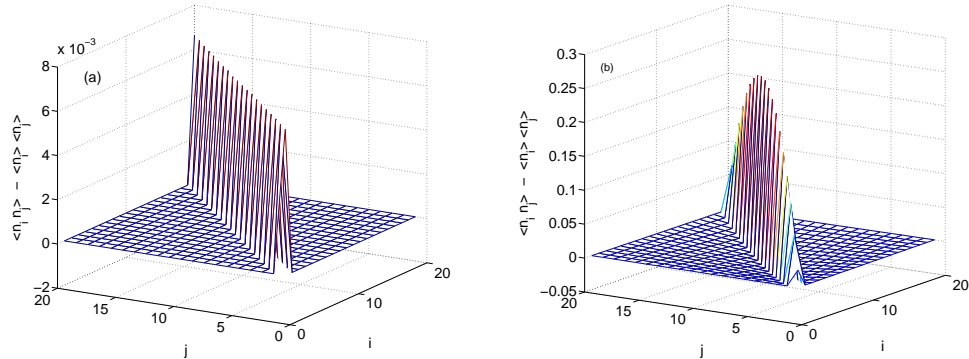


Abbildung 24: Korrelation  $\langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$  aufgetragen für ein geordnetes System mit (a)  $\mu_l = \mu_r = 5$  und (b)  $\mu_l = 10, \mu_r = -10$ .

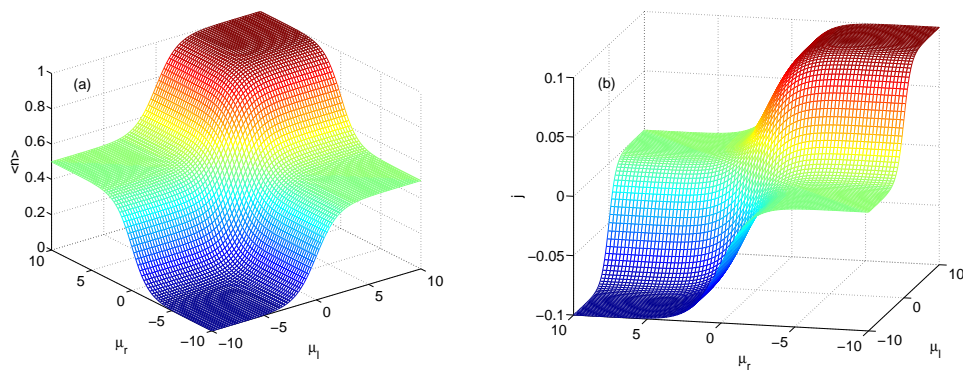


Abbildung 25: Ratengleichungen: offener Kanal mit 10 Plätzen,  $\epsilon_i = 0$ , ohne Wechselwirkung, (a) mittlere Besetzungsdichte, (b) mittlere Stromdichte

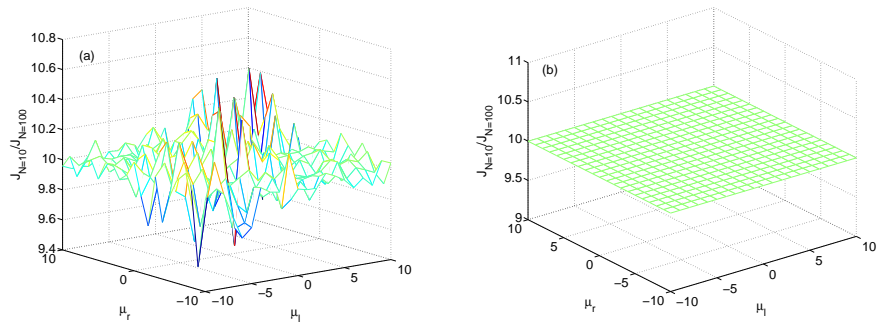


Abbildung 26: Verhältnis der Stromdichten mit  $N = 10$  zu  $N = 100$ , für  $\mu_l = \mu_r$  wurde das Verhältnis 100/10 eingesetzt. (a) MC-Simulation, (b) Ratengleichungen

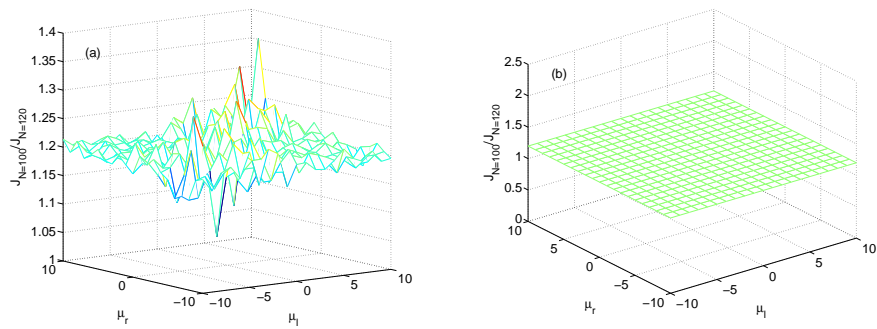


Abbildung 27: Verhältnis der Stromdichten mit  $N = 100$  zu  $N = 120$ , für  $\mu_l = \mu_r$  wurde das Verhältnis 120/100 eingesetzt. (a) MC-Simulation, (b) Ratengleichungen

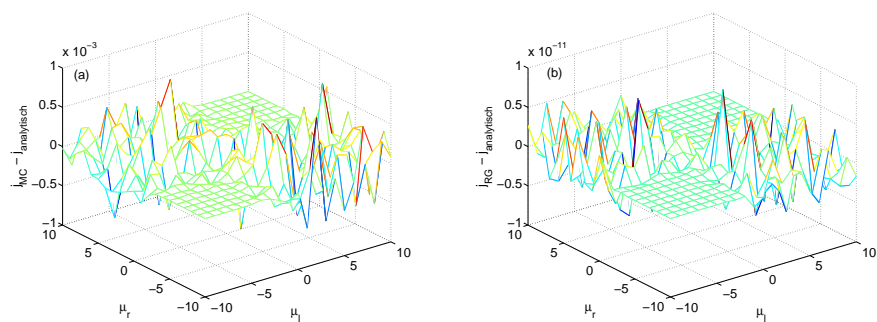


Abbildung 28: Differenz der Teilchenströme: (a)  $j_{MC}$ -Simulation  $- j_{analytisch}$ , die Abweichungen sind auf statistische Schwankungen der MC-Simulation zurückzuführen, (b)  $j_{Ratengleichungen} - j_{analytisch}$ , der Fehler liegt im Bereich der numerischen Genauigkeit

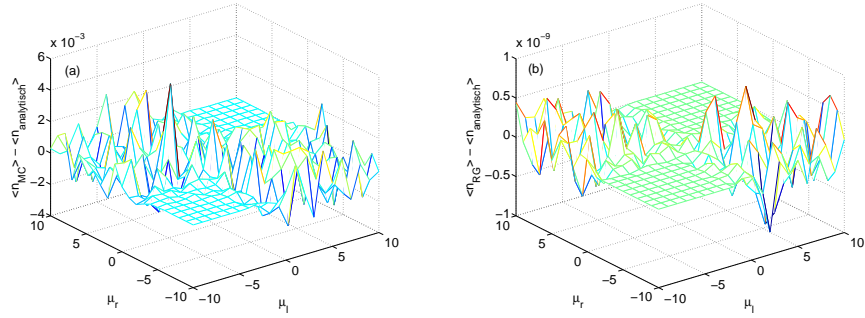


Abbildung 29: Differenz der mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit: (a)  $\langle n_{\text{sim}} \rangle - \langle n_{\text{ana}} \rangle$  (MC-Simulation und analytische Lösung), die Abweichungen sind auf statistische Schwankungen der MC-Simulation zurückzuführen, (b)  $\langle n_{\text{raten}} \rangle - \langle n_{\text{ana}} \rangle$  (Ratengleichung und analytische Lösung), der Fehler liegt im Bereich der numerischen Genauigkeit

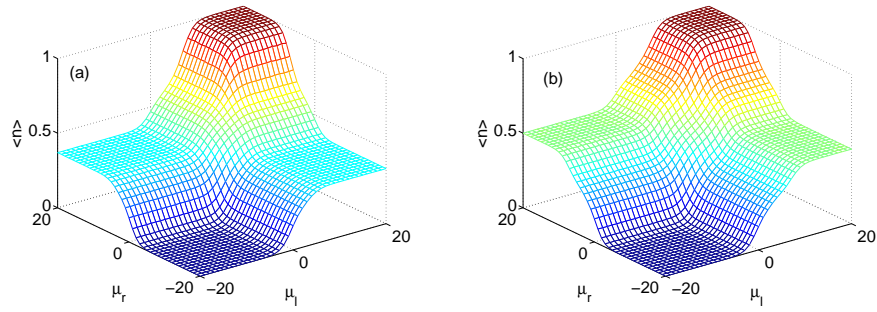


Abbildung 30: mittlere Besetzungsdichte des offenen Kanals mit Wechselwirkungsenergie  $V_{nn} = 3, 5, 100$  Plätzen, (a) einfacher Kanal, (b) Zwei-Kanalsystem

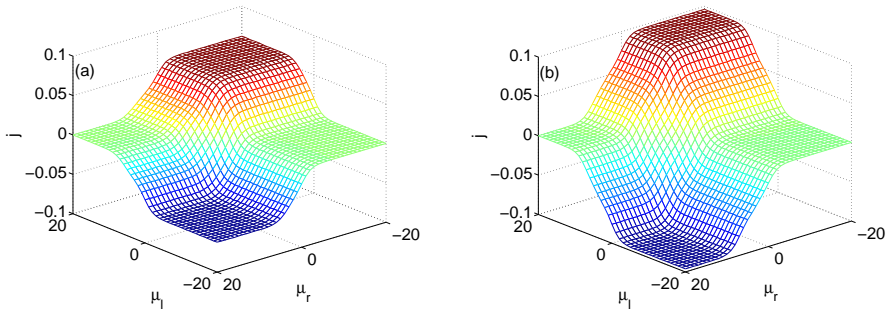


Abbildung 31: mittlere Stromdichte des offenen Kanals mit Wechselwirkungsenergie  $V_{nn} = 3, 5, 100$  Plätzen, (a) einfacher Kanal, (b) Zwei-Kanalsystem

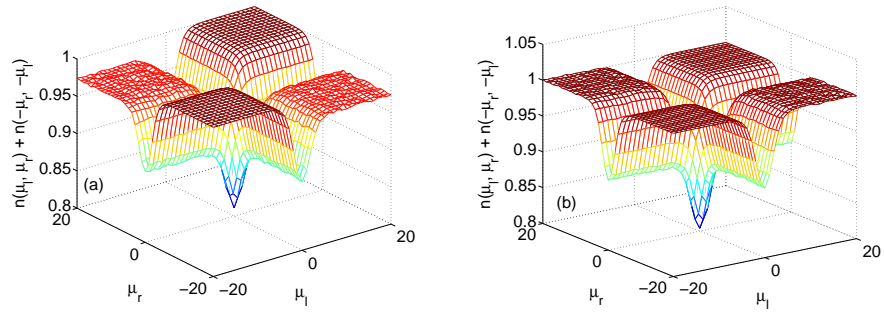


Abbildung 32: graphische Darstellung von  $\langle n(\mu_l, \mu_r) \rangle + \langle n(-\mu_r, -\mu_l) \rangle$  im  $\mu_{l,r}$  Phasenraum für  $V_{nn} = 0,5k_B T$ , (a) Einkanal-System, (b) Zweikanal-System; Ist die Teilchen-Loch Symmetrie nicht gebrochen, ergibt die Summe eins.

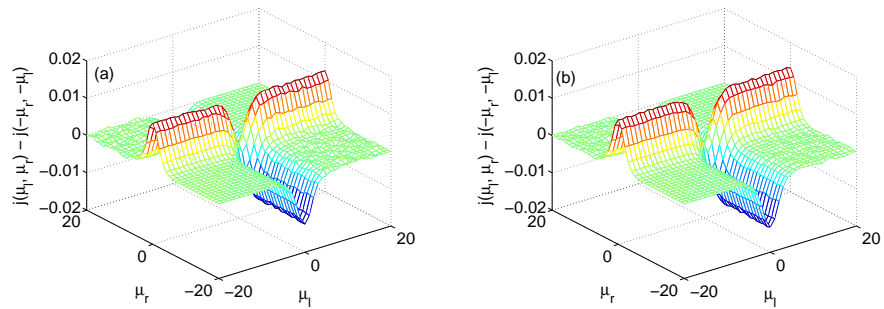


Abbildung 33: graphische Darstellung von  $j(\mu_l, \mu_r) - j(-\mu_r, -\mu_l)$  im  $\mu_{l,r}$  Phasenraum für  $V_{nn} = 0,5k_B T$ , (a) Einkanal-System, (b) Zweikanal-System; Ist die Teilchen-Loch Symmetrie nicht gebrochen, ergibt die Differenz null.

## C Exponentiell verteilte Zufallszahlen

In diesem Anhang wird gezeigt, wie gleichverteilte Zufallszahlen  $G(r)$  im Intervall  $[0, 1[$  exponentiell  $V(t) = \gamma \exp(-\gamma t)$  auf das Intervall  $[0, \infty[$  umverteilt werden. Der Ansatz geht über die Flächen der Verteilungsfunktionen, da diese beide auf eins normiert sein müssen. Die Normierung ist bei der gleichverteilten Zufallszahl bereits gegeben und wird bei der Exponentialverteilung durch die Rate  $\gamma$  als Vorfaktor erreicht. Gleichsetzen der Flächen ergibt:

$$\int_0^r G(r) dr' = \int_0^r 1 dr' = r = \int_0^t V(t') dt' = \int_0^t \gamma \exp(-\gamma t') dt' = 1 - \exp(-\gamma t). \quad (\text{C.1})$$

Nach Umstellen nach  $t$  folgt:

$$t = \frac{-\ln(1 - r)}{\gamma}. \quad (\text{C.2})$$

Werden zeitabhängige Raten betrachtet, so ergibt sich die Verteilungsfunktion:

$$V(t) = A \exp\left(-\int_0^t \gamma(t') dt'\right). \quad (\text{C.3})$$

$\gamma(t)$  ist zum Beispiel für Glauber-Raten:

$$\gamma(t) = \frac{2\gamma_\infty}{1 + \exp(\Delta E(t))}. \quad (\text{C.4})$$

Für verschiedene Arten von Raten kann keine analytische Stammfunktion oder für diese keine Umkehrfunktion gefunden werden. In diesem Fall bietet sich die Verwerfungsmethode an. Es werden Zufallszahlen aus einer gegebenen Verteilungsfunktion  $G(t)$  gezogen. Diese Zufallszahl  $\chi$  wird akzeptiert, wenn eine zusätzliche gleichverteilte Zufallszahl  $[0, 1]$  kleiner gleich dem Faktor  $\lambda \cdot V(\chi)/G(\chi)$  ist. Andernfalls wird die Zahl verworfen. Der Faktor  $\lambda$  muss derart gewählt sein, dass immer  $\lambda \cdot V(t) \leq G(t)$  gilt.

Um Zufallszahlen aus der Funktion  $V(t)$  (siehe Gleichung (C.3)) zu ziehen, eignet sich als Verteilungsfunktion  $G(t)$  die Exponentialfunktion  $\tilde{\gamma} \exp(-\tilde{\gamma}t)$ , da exponentiell verteilte Zufallszahlen sich leicht ziehen lassen. Wenn die Rate  $\tilde{\gamma}$  hinreichend klein ist und  $\lambda$  durch  $\lambda \cdot V(0) \leq G(0)$  bestimmt ist, so gilt  $\lambda \cdot V(t) \leq G(t)$  immer.  $\tilde{\gamma} = \gamma_{\min}$  mit  $\gamma_{\min} = \text{Minimum}(\gamma(t))$  erfüllt diese Bedingung. Es gilt:

$$\lambda \cdot V(t) \leq G(t) \rightarrow \lambda \cdot \exp\left(-\int_0^t \gamma(t') dt'\right) \leq \gamma_{\min} \exp(-\gamma_{\min} t), \quad (\text{C.5})$$

mit  $\lambda \cdot V(0) = G(0)$  folgt  $\lambda = \gamma_{\min}$  und für das Akzeptieren der Zufallszahl  $\chi$  anhand der gleichverteilten Zufallszahl  $\phi$  ergibt sich schließlich:

$$\frac{\lambda \exp\left(-\int_0^t \gamma(t') dt'\right)}{\gamma_{\min} \exp(-\gamma_{\min} t)} = \frac{\exp\left(-\int_0^t \gamma(t') dt'\right)}{\exp(-\gamma_{\min} t)} = \exp\left(\gamma_{\min} t - \int_0^t \gamma(t') dt'\right) \geq \phi. \quad (\text{C.6})$$

Folgend eine Umsetzung in C:

```

double ran_exp(double rate)
{
    return -log(1.0-m_random())/rate;
}
double ran_time_dependent(double (*rate_fkt)(double t), double min_rate)
{
    double t=ran_exp(min_rate);
    while (m_random()>=exp(min_rate*t-m_int(rate_fkt,0,t)))
        t=ran_exp(min_rate);
    return t;
}

```

`m_int(rate_fkt, 0, t)` ist eine Integrationsroutine von Numerical Recipes und `m_random` ein Zufallszahlengenerator mit Gleichverteilung.

## D Waiting Time Monte Carlo Simulation

Im Metropolis Algorithmus sind die Zeitabstände konstant. So kann eine Observable durch Summieren des aktuellen Wertes in jedem Schritt und anschließendem Normieren durch die Gesamtschrittzahl bestimmt werden. In der Waiting Time Monte Carlo (WTMC) Methode sind hingegen die Zeitabstände zwischen den Sprüngen nicht äquidistant. Dadurch muss über  $n_i \cdot t_{\min}$  summiert und anschließend auf  $t_{\text{gesamt}}$  normiert werden. Außerdem muss Acht bei der Wahl von  $t_{\min}$  für die Berechnung der Observablen gegeben werden. Zuerst wird die kleinste Zeit gesucht, dann die Observablen bestimmen und erst danach der Sprungprozess im System ausführt. Jeder Zustand muss mit der Zeitdauer gewichtet werden, die er existiert hat. Ein Verdrehen dieser Reihenfolge hat ein falsches Importance Sampling zur Folge, was fälschlicherweise leicht auf statistische Schwankungen zurückgeführt wird.

Beim Umsetzen eines Waiting Time Algorithmus sollte ein großer Augenmerk auf das Abspeichern der einzelnen Prozesse und deren Zeiten in Listen gelegt werden. Denn hier wird sich viel Rechenzeit sparen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Listen und ein zweidimensionales Feld verwendet. In den Listen werden der Platz, die Art des Prozesses und die Zeit gespeichert. Ein Prozess besitzt in den drei Listen den selben Index. Das Feld speichert im Umkehrschluss zugehörig zum Platz und der Art des Sprunges den Index der drei Listen. Zusätzlich gibt es 4 Funktionen die das Handhaben des Kernprogrammes vereinfachen. Diese realisieren das Hinzufügen, das Löschen, das Aktualisieren eines Sprungprozesses sowie das Reduzieren aller Zeiten nach einem Schritt.

Um die eben vorgestellte Methode nutzen zu können, werden mehrdimensionale Gitter auf eindimensionale umgerechnet<sup>53</sup>. Zusätzlich muss eine einheitliche Festlegung der Art des Prozesses in Zahlen getroffen werden. Diese Zahlen sollten immer von null an aufsteigend gewählt werden. So wäre zum Beispiel ein Linkssprung die Null, ein Rechtssprung die Eins, das Adsorbieren eines Teil-

<sup>53</sup>Für ein zweidimensionales Gitter mit  $N_x$  als Anzahl der Plätze in x Richtung und  $i_x, i_y$  als Index der Richtungen ergibt sich  $i_{1D} = N_x \cdot i_x + i_y$  und umgekehrt  $i_x = i_{1D} \text{ div } N_x, i_y = i_{1D} \text{ mod } N_x$ .

chen die Zwei und das Desorbieren die Drei. Hierbei muss sorgfältig gewählt werden, welcher Platz als Bezugspunkt benutzt wird. Das Springen auf einen anderen Platz kann zum Beispiel immer auf den Startplatz bezogen werden. Bei Sprüngen, die in das System hinein oder aus ihm heraus führen, führt dies aber zu einem Problem. Hier können imaginäre, zusätzliche Orte im Gitter eingefügt werden oder die Routine könnte sich auf den Zielplatz beziehen. Dies hängt von dem betrachteten System und den eventuell damit verbundenen Vorteilen ab.

Mit geringem Programmieraufwand kann der Code verbessert werden, in dem das Subtrahieren der Zeit des ausgeführten Prozesses optimiert wird. Wenn  $t_{\min 1}$  die kleinste Zeit im aktuellen Schritt ist, so müssen die Zeiten der verbleibenden Prozesse nicht um  $t_{\min 1}$  verkleinert werden. Es reicht, die Zeiten der neu hinzugefügten Prozesse um  $t_{\min 1}$  zu erhöhen. Im darauf folgenden Schritt ist  $t_{\min 2}$  die kleinste Zeit. Während im ersten Schritt die aktuelle Zeit  $t_{\text{global}}$  um  $t_{\min 1}$  erhöht wurde, so wird diese im zweiten Schritt um  $t_{\min 2} - t_{\min 1}$  erhöht. Neu hinzugefügte Prozesszeiten müssen fortan um  $t_{\min 2}$  erhöht werden. Im dritten Schritt schreitet die Zeit nun um  $t_{\min 3} - t_{\min 2}$  fort. Dieser Algorithmus spart sehr viel Rechenzeit für große System mit vielen möglichen Prozessen, in denen in einem Schritt aufgrund geringer Wechselwirkungen nur wenige Prozesse geändert bzw. neu hinzugefügt werden.

Diese Prozedur sollte aber nur einige Schritte laufen und danach wieder von vorne beginnen, da sonst ein numerischer Fehler auftreten kann. Es passiert schnell<sup>54</sup>, dass nach 1000 Schritten die sich so aufsummierte Zeit  $t_{\min 1000}$  über  $10^5$  Zeiteinheiten liegen kann. Dadurch werden die letzten fünf Stellen in der Zeitauflösung eingebüßt. Noch stärker tritt dieser Effekt auf, wenn wie im Anhang E nur eine Variable für die aktuelle Zeit benutzt wird. Im Folgenden wird ein System mit  $N$  Plätzen, dessen Raten  $\Gamma_i \approx 1$  sind, betrachtet. Wenn der Kanal eine mittlere Dichte  $\langle n \rangle \approx 0.5$  besitzt, existieren gleichzeitig ungefähr  $N$  Prozesse. Daraus folgt, dass die  $t_{\min}$  in der Ordnung  $\Gamma_i/N \approx 1/N$  sind. Wenn also die aktuelle Zeit des Simulationsprogrammes bei  $10^{10}$  liegt, wird nur noch mit vier bis fünf Stellen<sup>55</sup> nach dem Komma in der Zeit gerechnet. Somit kann es passieren, dass zwar Prozesse ausgeführt werden, sich die Zeitvariable aber nicht mehr ändert. Dieses Problem kann umgangen werden, indem die Zeit in einen Integer und einen Double aufgeteilt wird:  $t_{\text{aktuell}} = \chi t_{\text{int}} + t_{\text{double}}$  mit  $\chi$  als Zeitfaktor. In größeren Systemen mit Nachbarwechselwirkungen musste sogar eine weitere Integervariable eingeführt werden um einen Überlauf zu vermeiden.

## E C-Code einer WTMC-Simulation

Das Kernprogramm besteht aus vier Hilfsfunktionen und der Hauptschleife, welche zuerst einige Sprünge durchführt, um in den stationären Zustand zu gelangen und dann mit dem Berechnen der Dichte und des Stromes beginnt. Die Anzahl der Sprünge sind vorerst als feste Vorgabe gewählt und beruhen

<sup>54</sup>gerade in Systemen mit hohen Teilchen- oder Lochkonzentrationen

<sup>55</sup>für einen *double* in C

auf Erfahrungswerten. Es ist leicht ein anderes Abbruchkriterium mit einer „while“ Schleife einzufügen.

```

void mainloop(void)
{
    int i, anz_i, fastest_process, rl, anz_warm_up=20000*n_max,
        anz_measure=200000*n_max;
    global_time=0.0;
    for (anz_i=0;anz_i<anz_warm_up;anz_i++)
    {
        fastest_time=process_field_time[0];
        fastest_process=0;
        for (i=1;i<process_field_length; i++)
        {
            if (fastest_time>process_field_time[i])
            {
                fastest_time=process_field_time[i];
                fastest_process=i;
            }
        }
        global_time+=fastest_time;

        work(process_field_site[fastest_process], process_field_rl[fastest_process]);
    }

    init_time_density(), init_time_current();

    for (anz_i=0;anz_i<anz_measure;anz_i++)
    {
        fastest_time=process_field_time[(fastest_process=0)];
        for (i=1;i<process_field_length; i++)
        {
            if (fastest_time>process_field_time[i])
            {
                fastest_time=process_field_time[(fastest_process=i)];
            }
        }
        global_time+=fastest_time;

        density(), current();

        work(process_field_site[fastest_process], process_field_rl[fastest_process]);
    }

    density_analyse(), current_analyse();
}

void reducing_time(void)
{
    int i;
    for (i=0;i<process_field_length;i++) process_field_time[i]-=fastest_time;
}

void process_field_append(int site, int rl, double time)
{
    process_field_pos[rl][site]=process_field_length;
    process_field_time[process_field_length] = time;
    process_field_site[process_field_length] = site;
}

```

```

    process_field_rl[process_field_length++] = rl;
}

void process_field_refresh(int site, int rl, double time)
{
    process_field_time[process_field_pos[rl][site]] = time;
}

void process_field_delete(int site, int rl)
{
    int pos = process_field_pos[rl][site];
    process_field_length--;
    process_field_pos[(rl=process_field_rl[process_field_length])
        [(site=process_field_site[process_field_length])] = pos;
    process_field_time[pos] = process_field_time[process_field_length];
    process_field_site[pos] = site;
    process_field_rl[pos] = rl;
}

```

Dabei handelt es sich bei „work“ um einen Pointer auf eine Funktion des Types `void fkt(int site, int rl)`. Diese Funktion beschreibt die Dynamik des Systems. Als Beispiel folgt diese Funktion für das TASEP Modell, wobei die Variable „rl“ für die Art des Sprunges steht. Da beim TASEP nur Rechtssprünge erlaubt sind, ist diese Variable immer null. Das Feld „occ“ gibt die aktuelle Besetzung des Kanals an und ist daher entweder null oder eins.

```

void work_tasep(int site, int rl)
{
    int n_l, n_r;
    occ[site]=0;
    process_field_delete(site, 0);
    reducing_time();

    if (site==0)
    {
        occ[1]=1;
        if (!occ[2]) process_field_append( 1, 0, ran_exp( rate_tasep ));
    }
    else if (site==1)
    {
        occ[2]=1;
        process_field_append( 0, 0, ran_exp( a_rate ));
        if (!occ[3]) process_field_append( 2, 0, ran_exp( rate_tasep ));
    }
    else if (site==n_max)
    {
        if (occ[(n_l = site-1)]) process_field_append( n_l, 0, ran_exp( rate_tasep ));
    }
    else if (site==n_max-1)
    {
        occ[n_max]=1;
        if (occ[(n_l = site-1)]) process_field_append( n_l, 0, ran_exp( rate_tasep ));
        process_field_append( n_max, 0, ran_exp( b_rate ));
    }
    else
    {
        occ[(n_r=site+1)]=1;
        if (occ[(n_l = site-1)]) process_field_append( n_l, 0, ran_exp( rate_tasep ));
        if (!occ[site+2]) process_field_append( n_r, 0, ran_exp( rate_tasep ));
    }
}

```

}  
}

## F Literaturverzeichnis

### Literatur

- [1] T. W. Allen, M. Hoyles, S. Kuyucak, S. H. Chung: *Molecular and Brownian dynamics study of ion selectivity and conductivity in the potassium channel*, Chem. Phys. Lett. 313, 358 (1999)
- [2] S. H. Chung, T. W. Allen, M. Hoyles, S. Kuyucak: *Permeation of Ions Across the Potassium Channel: Brownian Dynamics Studies*, Biophys. J. 77, 2517 (1999)
- [3] A. Meyer, J. Horbach, W. Kob, F. Kargl, H. Schober: *Channel Formation and Intermediate Range Order in Sodium Silicate Melts and Glasses* Phys. Rev. Lett. 93, 027801 (2004)
- [4] F. Kargl, A. Meyer, M. M. Koza, H. Schober: *Formation of channels for fast-ion diffusion in alkali silicate melts: A quasielastic neutron scattering study*, Phys. Rev. B 74, 014304 (2006)
- [5] A. Bunde, K. Funke, M. D. Ingram: *Ionic glasses: History and challenges*, Solid State Ionics 105, 1 (1998)
- [6] R. Peibst: *Theorie anormaler Diffusions- und innerer Reibungsprozesse beim Mischalkaliefekt in Gläsern*, Diplomarbeit, TU Ilmenau (2005)
- [7] J. Honerkamp: *Stochastische Dynamische Systeme, Konzepte, numerische Methoden, Datenanalysen*, Weinheim, (1990)
- [8] T. Bodineau, B. Derrida: *Current Fluctuations in Nonequilibrium Diffusive Systems: An Additivity Principle*, Phys. Rev. Lett. 92, 180601 (2004)
- [9] J. E. Santos, G. M. Schütz: *Exact time-dependent correlation functions for the symmetric exclusion process with open boundary*, Phys. Rev. E 64, 036107 (2001)
- [10] B. Derrida, J. L. Lebowitz, E. R. Speer: *Large Deviation of the Density Profile in the Steady State of the Open Symmetric Simple Exclusion Process*, J. Stat. Phys. 107, 599 (2002)
- [11] R. J. Glauber: *Time-Dependent Statistics of the Ising Model*, J. Math. Phys. 4, 294 (1963)
- [12] A. B. Mamonov, R. D. Coalson, A. Nitzan, M. G. Kurnikova: *The Role of the Dielectric Barrier in Narrow Biological Channels: A Novel Composite Approach to Modeling Single-Channel Currents*, Bio. J. 84, 3646 (2003)
- [13] P. Graf, M. G. Kurnikova, R. D. Coalson, A. Nitzan: *Comparison of Dynamic Monte Carlo Simulations and the Dielectric Self-Energy Poisson-Nernst-Planck Continuum Theory for Model Ion Channels* J. Phys. Chem. B 108, 2006 (2004)

- [14] S. Heinrichs, W. Dieterich, P. Maaß, H. L. Frisch: *Static and Time Dependent Density Functional Theory with Internal Degrees of Freedom: Merits and Limitations Demonstrated for the Potts Model*, J. Stat. Phys. 114, 1115 (2004)
- [15] F. Jülicher, A. Ajdari, J. Prost: *Modeling molecular motors*, Rev. Mod. Phys. 69, 1269 (1997)
- [16] R. Lipowsky, S. Klumpp, T. Nieuwenhuizen: *Random Walks of Cytoskeletal Motors in Open and Closed Compartments*, Phys. Rev. Lett. 87, 108101 (2001)
- [17] T. Nagatani: *Creation and annihilation of traffic jams in a stochastic asymmetric exclusion model with open boundaries: a computer simulation*, J. Phys. A 28, 7079 (1995)
- [18] G. Schütz, E. Domany: *Phase Transitions in an Exactly Soluble One-Dimensional Exclusion Process*, J. Stat. Phys. 72, 277 (1993)
- [19] J. T. MacDonald, J. H. Gibbs, A. C. Pipkin: *Kinetics of biopolymerization on nucleic acid templates*, Biopolymers 6, 1/1 (1968)
- [20] J. T. MacDonald, J. H. Gibbs: *Concerning the kinetics of polypeptide synthesis on polyribosomes*, Biopolymers 7, 5/707 (1969)
- [21] H. Hirsch, R. Kouyos, E. Frey: *From Intracellular Traffic to a Novel Class of Driven Lattice Gas Models*, Traffic and Granular Flow'05 (Part II), 205
- [22] J. Krug: *Boundary-induced phase transitions in driven diffusive systems*, Phys. Rev. Lett. 67, 1882 (1991)
- [23] J. S. Hager, L. Krug, V. Popkov, G. M. Schütz: *Minimal current phase and universal boundary layers in driven diffusive systems*, Phys. Rev. E 63, 056110 (2001)
- [24] G. M. Schütz: *Single-file diffusion far from equilibrium*, Diffusion Fundamentals I, Leipziger Universitätsverlag (2005)
- [25] T. Antal, G. M. Schütz: *Asymmetric exclusion process with next-nearest-neighbour interaction: Some comments on traffic flow and a nonequilibrium reentrance transition*, Phys. Rev. E 62, 83 (2000)
- [26] V. Popkov, G. M. Schütz: *Steady-state selection in driven diffusive systems with open boundaries*, Europhys. Lett. 48, 257 (1999)
- [27] K. Funke, R. D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer, C. Krieger, A. Mandanici, C. Martiny, I. Ross: *Ionic motion in materials with disordered structures: conductivity spectra and the concept of mismatch and relaxation*, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 3155 (2002)

- [28] D. P. Almond: *The Determination of Hopping Rates and Carrier Concentrations in Ionic Conductors by a new Analysis of ac Conductivity*, Solid State Ionics 8, 159 (1983)
- [29] A. K. Jonscher: *The 'universal' dielectric response*, Nature 267, 673 (1977)
- [30] S. Murugavel, B. Roling: *Application of Nonlinear Conductivity Spectroscopy to Ion Transport in Solid Electrolytes*, J. Non-Cryst. Solids 351, 2819 (2005)
- [31] A. Heuer, S. Murugavel, B. Roling: *Nonlinear ionic conductivity of thin solid electrolyte samples: Comparison between theory and experiment*, Phys. Rev. B 72, 174304 (2005)
- [32] C. Müller, E. Zienicke, S. Adams, J. Habasaki, P. Maaß: *Comparison of ion sites and diffusion paths in glasses obtained by molecular dynamics simulations and bond valence analysis*, Phys. Rev. B 75, 014203 (2007)
- [33] H. Lammert, M. Kunow, A. Heuer: *Complete Identification of Alkali Sites in Ion Conducting Lithium Silicate Glasses: A Computer Study of Ion Dynamics*, Phys. Rev. Lett. 90, 215901 (2003)
- [34] N. Mott, E. Davis: *Electronic processes in noncrystalline materials*, Clarendon, London (1979)
- [35] J. P. Lacharme, J. O. Isard: *Ionic jump processes and high field conduction in glasses*, J. Non-Cryst. Solids 27, 381 (1978)
- [36] J. L. Barton: *Electric conduction of glasses at intermediate field strengths*, J. Non-Cryst. Solids 203, 280 (1996)
- [37] A. Heuer, M. Kunow, M. Vogel, R. D. Banhatti: *Characterization of the complex ion dynamics in lithium silicate glasses via computer simulations*, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 3185 (2002)
- [38] S. Balasubramanian, K. J. Rao: *A molecular dynamics study of the mixed alkali effect in silicate glasses* J. Non-Cryst. Solids 181, 157 (1995)

## **G Danksagung**

Ich möchte mich recht herzlich bei meinem Betreuer Herrn Professor Phillipp Maaß und Dr. Mario Einax für die sehr gute Betreuung, für die vielen Gespräche, Ratschläge und Anregungen bedanken.

Herrn Professor Abraham Nitzan danke ich für die Chance, bei ihm ein Praktikum zu absolvieren, die Betreuung während meines Aufenthaltes in Israel und für die fortführende Zusammenarbeit.

Meinen Kollegen Prof. Erich Runge, Dr. Hartmut Grille, Dr. Egbert Zienicke, Dr. Evgeny Votyakov, Dr. Wichard Beenken, Dr. Parinda Vasa, Thomas Hennig, Christian Müller, Michael Schuch, Stephan Schwieger, Claudia Hamann, Steve Lenk, Patrick Scholz, Ines Myntinnen und Dagmar Böhme möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen interessanten Gespräche danken.

Zum Schluss möchte ich auch meinen Eltern und meiner Schwester für die Unterstützung während des gesamten Studiums danken.

## **H Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig durchgeführt und niedergeschrieben habe. Jegliche von mir genutzten Quellen, Literatur und Hilfsmittel sind gekennzeichnet.