

EINFLUSS DER ION-ION-WECHSELWIRKUNG
AUF DIE DYNAMISCHE LEITFÄHIGKEIT VON SUPERIONENLEITERN

Dem Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin
im Sommersemester 1980 als Diplomarbeit vorgelegt von

Hermann Singer

INHALT

§1 Einführung

§2 Definition des Modells

2.1 Hüpfmodell unabhängiger Teilchen

2.2 Vielteilchenhüpfmodelle

2.2.1 Statische Eigenschaften

2.2.2 Dynamische Eigenschaften

§3 Konstruktion der Rate $w(\sigma \rightarrow \sigma')$

3.1 Allgemeine Eigenschaften

3.2 Näherungen

3.3 Konstruktion von $w_t(\sigma)$

3.4 Physikalisches Bild zur Wahl von $\alpha_1, \dots, \alpha_4$

3.5 Zusammenfassung

§4 Definition von Strom und Leitfähigkeit

4.1 Kontinuitätsgleichung

4.2 Leitfähigkeit $\sigma(w)$

4.3 Eigenschaften von σ

Kriterium für die Frequenzabhängigkeit

§5 Diskussion von σ im frequenzunabhängigen Fall

5.1 Harte Kugeln

5.2 Raten von Dieterich, Peschel u. Schneider

5.3 Raten von Kikuchi

5.4 Numerische Resultate

5.5 Kriterium für das asymptotische Verhalten

§6 Berechnung von σ im allgemeinen Fall

- 6.1 Bewegungsgleichung für j
- 6.2 Momentenentwicklung von $\langle j(t) j(0) \rangle$
- 6.3 Berechnung der Momente
- 6.4 Kettenbruchkoeffizient b_1

§7 Diskussion von σ im frequenzabhängigen Fall

- 7.1 Resultat für $\sigma(\infty)$
- 7.2 Resultat für $\sigma(\omega)$
- 7.3 Leitfähigkeits-Korrelationsfaktor
- 7.4 Vergleich mit dem Resultat von Kimball u. Adams
 - 7.4.1 Vergleich von $\sigma(\infty)$
 - 7.4.2 Vergleich der Stromkorrelationsfunktion
 - 7.4.3 Zusammenfassung

§8 Langzeitverhalten von σ

- 8.1 Streufunktion und Leitfähigkeit
- 8.2 Faktorisierung

§9 Zusammenfassung

Anhang A1 Statische Korrelationsfunktionen

Anhang A2 Wirkung von T auf Spinfunktionen

Anhang A3 Mori's Projektor-Technik

§1 Einführung

Ein Grund für das starke Interesse an sogenannten Superionenleitern ist die Möglichkeit des Einsatzes dieser Materialien als fester Elektrolyt in Festkörperbatterien. Zum Beispiel läßt sich mit einer Na-S-Zelle und dem Ionenleiter β -Alumina eine bis zu 20-fach höhere Energiedichte (Wh/Kg) als im konventionellen Blei-Akkumulator erzielen.

Vom physikalischen Standpunkt aus werden Superionenleiter durch eine flüssigkeitsartige Beweglichkeit einer Ionensorte charakterisiert, während der andere Teil der Substanz ein periodisches Raumgitter (Käfig) bildet. Drei typische Beispiele, die sich in der Dimensionalität (Anisotropie bzgl. der Beweglichkeit) unterscheiden, sollen die Situation illustrieren:

In der α -Phase von Ag-J bilden die J^- -Ionen ein bcc-Gitter, während Ag^+ sich flüssigkeitsartig darin bewegt.

β -Alumina besteht aus Schichten von Spinelblocks, zwischen denen sich Na-Ionen 2-dimensional bewegen (Fig.1). Die Leitfähigkeit hängt von der Frequenz ab (Fig.2b).

Ein drittes Beispiel ist der quasi-eindimensionale Leiter Hollandit, der eine kanalartige Struktur aufweist.

Superionenleiter vereinigen somit sowohl Eigenschaften von Festkörpern als auch von Flüssigkeiten. Fig.2a illustriert die hohe Leitfähigkeit von verschiedenen Materialien, die in der Größenordnung flüssiger Elektrolyten liegt.

Zum theoretischen Verständnis der Leitfähigkeit wurde eine Behandlung als klassisches Vielteilchensystem vorgeschlagen. Die im Vergleich zu Elektronen große Masse von Ionen läßt dies als gerechtfertigt erscheinen. Da dieses Vielteilchenproblem nicht direkt und exakt lösbar ist, liegt es nahe, Modelle zu behandeln, welche einzelne Aspekte des Problems herausgreifen.

Zum Beispiel steckt man in einem Einteilchenmodell die Wechselwirkungseffekte in phänomenologische Parameter wie Reibungskonstante oder Einteilchenpotential. Man geht von der Vorstellung aus, daß die mobile Ionensorte eine Brown'sche Bewegung in einem periodischen Käfigpotential ausführt, wobei die komplizierte Dynamik des Käfigs die stochastischen Kräfte liefert, welche wiederum über das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit Reibung und Temperatur verknüpft sind (K3). Das Ion-System ist also an ein Wärmebad der Temperatur T angekoppelt.

Für niedrige Temperaturen kann dieses kontinuierliche Diffusionsmodell auf ein diskretes Hüpfmodell reduziert werden, welches wiederum einen effektiven Parameter, die Hüpfrate \propto enthält, die implizit Vielteilcheneffekte berücksichtigt und von der Temperatur des Wärmebads abhängt.

Gewisse experimentelle Befunde wie z.B. Phasenübergänge, Beobachtung von kurzreichweitiger Ordnung durch Röntgen- und Neutronenbeugung geben jedoch Hinweise darauf, daß das Einteilchenmodell unzureichend ist.

Die explizite Mitnahme von Wechselwirkungen zwischen den Ionen führt dann auf ein echtes Vielteilchenproblem, welches z.B. mit Hilfe von Mori's Projektor-Technik und einer geeigneten Approximation für die sog. Memoryfunktion behandelt werden kann.

Auch hier lassen sich wieder kontinuierliche und diskrete Modelle unterscheiden. Durch Vergleich der analytisch ausgeführten Modellrechnung mit Experimenten oder Molekulardynamikrechnungen läßt sich ein Einblick in die Relevanz der verwendeten Modellvorstellung gewinnen. Einen Überblick von benutzten Ansätzen findet man z.B. in neueren Übersichtsartikeln (D1, B2).

In der vorliegenden Arbeit soll hauptsächlich die Frage untersucht werden, wie sich eine Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ionen auf die dynamische Leitfähigkeit auswirkt. Dies wird im Rahmen eines Hüpfmodells behandelt.

Ein Hüpfmodell geht von der Vorstellung aus, daß die Ionen an Gitterplätzen sitzen, jedoch nach einer gewissen Zeit zu einem anderen Platz hüpfen. Die Flugzeit τ_f soll sehr viel kleiner sein als die Verweilzeit τ_R , damit der Hüpfvorgang gut definiert ist. Die Hüpfwahrscheinlichkeit wird durch eine Rate $\alpha(\tau)$ gegeben, welche die Zeitskala des Prozesses setzt und die Dynamik des Käfiggitters widerspiegelt.

Wechselwirkung zwischen den Teilchen kann durch Raten, welche von der Umgebung des springenden Ions abhängen, berücksichtigt werden. Im einfachsten Falle könnte diese WW darin bestehen, daß man Doppelbesetzung von Plätzen ausschließt, also mit "harten Kugeln" arbeitet. Modelle dieser Art sind bereits nichttrivial.

Hier soll jedoch noch ein Schritt weitergegangen werden durch die Berücksichtigung eines effektiven kurzreichweitigen WW-Potentials zwischen den Ionen. Obwohl ein langreichweitiges, coulombartiges Potential realistischer wäre, ist dies für die Diskussion der Leitfähigkeit eine sinnvolle Näherung (vgl. §2).

Wie sich zeigt, beeinflußt die im Rahmen des Modells in gewissem Maße willkürliche Wahl der Sprungraten das Ergebnis stark, sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht.

Die Relevanz des 1-dimensionalen Modells liegt z.B. in der Tatsache begründet, daß verschiedene reale Substanzen wie β -Eukryptit oder K-Hollandit eindimensionale Kanalstrukturen aufweisen. Darüberhinaus sollte die Dimensionalität für die dynamische Leitfähigkeit keine entscheidende Rolle spielen, solange man nicht in der Nähe eines Phasenüberganges ist. Die 1-D-Resultate werden daher zumindest qualitativ von Bedeutung für höherdimensionale Systeme sein. Die Rechnung in einer Dimension hat den Vorteil, daß man das Problem zwar nicht exakt, jedoch besser behandeln kann. Insbesondere lassen sich statische Korrelationsfunktionen, die man häufig benötigt, in einer Dimension leicht analytisch ausrechnen (vgl. §6). Der schon erwähnte starke Einfluß der Sprungraten auf die Leitfähigkeit läßt sich hierdurch leicht verfolgen, während in höheren Dimensionen vorgenommene Näherungen diesen Aspekt verschleiern können.

Ähnliche eindimensionale Hüpfmodelle wurden übrigens auch benutzt, um den Transport von Protonen in biologischen Membranen zu behandeln. Hier spielen jedoch nichtlineare Effekte in der Abhängigkeit des Protonflusses von der Konzentration eine interessante Rolle (K6). Andere Beispiele sind die Bindung von Sauerstoff in Molekülen des Hämoglobintypus (A1) und die Bewegung von Ribosomen entlang Boten-RNS (M1).

Zu dem vorliegenden eindimensionalen Modell gibt es bis jetzt folgende Rechnungen:

- a) Kikuchi (K4)
Dieterich, Peschel u. Schneider (D2)

Die in beiden Arbeiten gewählten Raten sind zwar verschieden, führen jedoch beide auf eine frequenzunabhängige Leitfähigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der beiden Resultate ist völlig verschieden.

b) Kimball u. Adams (K2) berechneten σ auf einem halbgefüllten Ring mit $N=6$ bzw. 8 Plätzen. Die Leitfähigkeit ist frequenzabhängig. Es wird die Vermutung geäußert, daß die Approximation im Hinblick auf große Systeme relativ gut sei.

c) Richards (R2) diskutiert $\sigma(\omega)$ für $\omega \rightarrow \infty$ für ein System gekoppelter linearer Ketten. In (R1) wird eine Näherungslösung für $\sigma(\omega)$ einer linearen Kette bei kleiner Teilchendichte angegeben.

Die vorliegende Arbeit enthält unter anderem folgende Resultate:

a) Die Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ wird für verschiedene Wahl der Raten und verschiedene Stärke der Wechselwirkung berechnet. Dies geschieht mit Hilfe einer Kettenbruchentwicklung der Stromkorrelationsfunktion.

b) Eine exakte Bedingung dafür, daß σ unabhängig von der Frequenz ist, wird angegeben.

c) Es werden Vergleiche mit Resultaten für kleine Systeme (d.h. mit ca. 10 Plätzen) gezogen. Dabei zeigt sich, daß die Ergebnisse nicht immer mit denen des thermodynamischen Limes übereinstimmen.

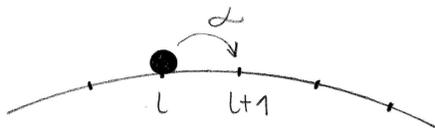
§2 Definition des Modells

Die Gitterkonstante ist für alle Betrachtungen unwichtig und wird der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt.

2.1. Beispiel: Hüpfmodell unabhängiger Teilchen(Random Walk)

Wie in der Einleitung schon erwähnt, werden hier die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und mit dem Käfig nur implizit berücksichtigt, indem man diese Einflüsse in eine effektive Hüpfrate α hineinsteckt. Dies ist etwa im Sinne einer Molekularfeldnäherung. Die für kleine Abstände wirksame Ion-Ion-Repulsion, welche Doppelbesetzung von Plätzen ausschließt, wird weggelassen.

Die Situation: Unabhängige Teilchen bewegen sich auf einem Ring mit N Plätzen (d.h. periodische Randbedingungen) stochastisch von Platz zu Platz. Dies heißt, die Wahrscheinlichkeit α für ein Teilchen, nach links oder rechts zu hüpfen, ist bestimmt durch ein Wärmebad der Temperatur T. Im einfachsten Falle ist pro Sprung die zurückgelegte Entfernung nur eine Gitterkonstante. Modelle dieser Art sind seit langem bekannt (siehe z.B. (C1)).



Der mittlere Teilchenstrom von l nach l+1 lautet

$$j_+ = n_l \alpha$$

wobei n_l die Wahrscheinlichkeit ist, ein Teilchen auf Platz l zu finden.

Analog für den Strom von l+1 nach l :

$$j_- = -n_{l+1} \alpha$$

Im Gleichgewicht ist $n_l = n$ unabhängig vom Ort und der totale mittlere Strom lautet:

$$j = j_+ + j_- = 0$$

Eine Vorstellung für das Temperaturverhalten der Rate $\alpha(T)$ läßt sich einfach gewinnen, indem man sich den Hüpfvorgang als Bewegung in einem periodischen Potentialgebirge vorstellt. Dies ist insbesondere eine sinnvolle Vorstellung für Superionenleiter, wo die nicht mobile Ionensorte ein Raumgitter bildet.



Die Modellvorstellung einer Brown'schen Molekularbewegung in einem periodischen Potential geht für niedrige Temperaturen $kT \ll V_0$ in ein Hüpfmodell über. Details dieser Prozedur findet man z.B. in (D1).

Sie beruht darauf, die Diffusionsgleichung in eine diskrete Gleichung zu überführen, analog wie man von der Schrödingergleichung zu einem Tight-Binding-Problem übergehen kann. Für die Rate $\alpha(T)$ findet man dann:

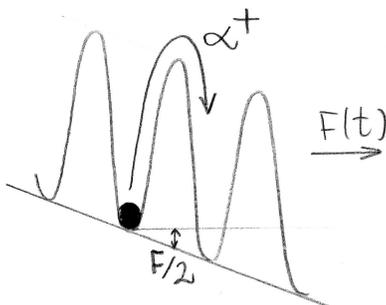
$$\alpha(T) \sim e^{-V_0/kT}$$

Dies wird als aktivierter Prozeß bezeichnet (Arrheniusverhalten).

Läßt man auf das System eine externe Kraft $F(t)$ wirken, so ändert sich die Rate. Die Potentialbarriere für einen Sprung in Feldrichtung wird:

$$V_0^+ = V_0 - \frac{F}{2}$$

Damit erhält man für die Raten mit Feld:



$$\alpha^\pm(F) = \alpha \left(1 \pm \frac{F(t)}{2kT} \right) \quad (2.1)$$

Der mittlere totale Strom zwischen 2 Plätzen wird nun:

$$j(F) = M \alpha^+ - M \alpha^- \\ = \frac{\alpha}{kT} M \cdot F(t)$$

Die Leitfähigkeit σ , definiert als j/F , ist somit einfach:

$$\sigma = \frac{\alpha}{kT} M \quad (2.2)$$

unabhängig von der Frequenz des Feldes F .

2.2. Vielteilchenhüpfmodelle

Im Gegensatz zu dem trivialen Bild in §2.1. sollen nun Wechselwirkungen zwischen den Teilchen explizit behandelt werden. Aus praktischen Gründen muß man sich auch hier auf einen Teil aller WW beschränken, sodaß der Rest wiederum effektiv berücksichtigt wird.

2.2.1. Statische Eigenschaften

Wiederum soll ein Ring mit N äquivalenten Plätzen betrachtet werden. Ein Zustand des Systems wird durch einen Satz von Besetzungszahlen $n=(n_1, \dots, n_N)$ beschrieben, wobei

$$n_i = \begin{cases} 1 & \text{Platz } i \text{ besetzt} \\ 0 & \text{Platz } i \text{ leer} \end{cases} \quad (2.3)$$

Dies bedeutet, daß Doppelbesetzung von vorneherein ausgeschlossen ist, was einer WW wie zwischen 'harten Kugeln' entspricht.

Die Energie einer Konfiguration ist gegeben durch eine sogenannte Gittergashamiltonfunktion.

$$H_G(n) = -\epsilon \sum_i n_i n_{i+1} - \sum_i \mu_i n_i \quad (2.4)$$

Es wird also nur eine WW zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt. $\epsilon > 0$ korrespondiert zu Anziehung, während $\epsilon < 0$ Abstoßung der Teilchen beschreibt. Das chemische Potential μ_i regelt die mittlere Besetzungszahl des Rings.

Diskussion : Grundsätzlich hat man in einem Superionenleiter eine kurzreichweitige Ion-Ion-Repulsion und die langreichweitige Coulomb-WW. Neben dieser sog. direkten WW gibt es auch eine indirekte WW, welche über Deformationen des Käfiggitters wirkt.

Während durch das Gittergasmodell eine kurzreichweitige Repulsion bereits eingebaut ist, wird der langreichweitige Teil des Coulombpotentials hier durch eine WW zu nächsten Nachbarn ersetzt. Für die Berechnung der Leitfähigkeit ist dies jedoch möglich, da es in diesem Falle genügt, ein effektives, kurzreichweitiges Potential zu berücksichtigen, soweit es sich um qualitative Betrachtungen handelt (D1).

Der Grund hierfür ist, daß in geladenen Systemen die Leitfähigkeit die Stromantwort auf ein internes elektrisches Feld beschreibt. Das externe angelegte Feld wird durch die kollektive Antwort des Systems, vermittelt durch die Coulomb-WW, abgeschirmt (K3). Für Ionen, die von den anderen weit entfernt sind, kann das elektrische Feld durch ein mittleres Feld approximiert werden, welches den langreichweitigen Teil der WW bereits enthält. σ ist dann näherungsweise durch das WW-freie System gegeben. Dies korrespondiert zur Random-Phase-Approximation (RPA). Für kleine Abstände spielt jedoch die Ion-Ion-Repulsion eine Rolle, welche durch ein effektives, kurzreichweitiges Potential berücksichtigt wird. Dies geht also über RPA hinaus.

Daher ist die Wahl einer WW zu nächsten Nachbarn eine physikalisch vernünftige Annahme zur Berechnung der Leitfähigkeit.

Völlig äquivalent zu (2.3) und (2.4) ist die Verwendung eines Ising-Spinformalismus, definiert durch

$$\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$$

$$\sigma_i = \begin{cases} +1 & \text{Platz } i \text{ besetzt} \\ -1 & \text{Platz } i \text{ leer} \end{cases} \quad (2.5)$$

und der Ising-Hamiltonfunktion

$$H = -J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - \sum_i h_i \sigma_i \quad (2.6)$$

Der 'ferromagnetische' Fall $J > 0$ entspricht hier Anziehung der Teilchen, während der 'antiferromagnetische' Fall $J < 0$ Abstoßung repräsentiert. Das Magnetfeld h_i regelt wiederum die mittlere Besetzungszahl des Rings.

Der Zusammenhang zwischen beiden Formalismen ist

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{1}{2} (\sigma_i + 1) \\ \varepsilon &= 4J \\ \frac{1}{2} (\mu_i + \varepsilon) &= h_i \end{aligned} \quad (2.7)$$

Wir nehmen an, daß die Gleichgewichtsverteilung durch die Boltzmannverteilung

$$P_0(\sigma) = \frac{1}{Z} e^{-H(\sigma)/kT} \quad (2.8)$$

beschrieben wird, wobei

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-H(\sigma)/kT} \quad (2.9)$$

die Zustandssumme ist.

Eine statische Spinkorrelationsfunktion wird definiert als

$$\langle \sigma_{i_1} \dots \sigma_{i_n} \rangle = \sum_{\sigma} \sigma_{i_1} \dots \sigma_{i_n} P_0(\sigma) \quad (2.10)$$

Das vorliegende Modell hat (für $h_i = h$) die angenehme Eigenschaft, daß Z und beliebige Korrelationsfunktionen mit einer Transfermatrixmethode exakt berechnet werden können (Anhang A1). Die Thermodynamik des Systems ist damit vollständig bekannt. Es zeigt einen 'Phasenübergang' nur bei $T=0$.

2.2.2. Dynamische Eigenschaften

Durch Vibrationen des Käfiggitters werden nach einer mittleren Verweilzeit die beweglichen Ionen von Platz zu Platz hüpfen. Im benutzten Spinbild bedeutet dies, daß durch Ankopplung an ein Wärmebad eine zeitliche Veränderung der Konfiguration σ durch Spinflip-Prozesse möglich sein muß. Solche sog. kinetischen Isingmodelle (K1) werden durch eine Rategleichung (Mastergleichung) charakterisiert. Man betrachtet die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeit $p(\sigma, t)$, die Konfiguration σ zur Zeit t zu finden (H1):

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\sigma, t) = \sum_{\sigma'} T(\sigma, \sigma') p(\sigma', t) \quad (2.11)$$

Die Matrix T beschreibt Übergänge zwischen σ und σ' und soll im folgenden Transfermatrix genannt werden. Sie ist im wesentlichen durch die elementare Übergangswahrscheinlichkeit $w(\sigma \rightarrow \sigma')$ gegeben, die Eigenschaften des Wärmebads (Temperatur) und Wechselwirkungseffekte zwischen den Ionen enthält.

$$T(\sigma \sigma') = w(\sigma' \rightarrow \sigma) - \delta_{\sigma \sigma'} \sum_{\sigma''} w(\sigma \rightarrow \sigma'') \quad (2.12)$$

Der 1. Term auf der rechten Seite beschreibt Gewinnprozesse für die Konfiguration σ , während der 2. Term den Verlust angibt. Mit der Anfangsbedingung

$$p(\sigma, 0) = \delta_{\sigma \sigma'} \quad (2.13)$$

d.h. zur Zeit $t=0$ liegt die Konfiguration σ' mit Sicherheit vor, ist $p(\sigma, t) = w(\sigma, t | \sigma')$ eine Übergangswahrscheinlichkeit. Dann folgt sofort

$$w(\sigma, t | \sigma') = e^{T(\sigma \sigma') t} \quad (2.14)$$

Startet man mit σ' , so soll das System nach langer Zeit im thermischen Gleichgewicht sein, d.h. man fordert

$$\lim_{t \rightarrow \infty} w(\sigma, t | \sigma') = p_0(\sigma) \quad (2.15)$$

unabhängig von σ' .

Dies wird gewährleistet durch die Bedingung 'detaillierter Balance'. (siehe z.B. (H1))

$$p_0(\sigma) w(\sigma \rightarrow \sigma') = p_0(\sigma') w(\sigma' \rightarrow \sigma) \quad (2.16)$$

Trotzdem gibt es noch unendlich viele Möglichkeiten für $w(\sigma \rightarrow \sigma')$, sodaß alle diese verschiedenen dynamischen Systeme in die selbe Gleichgewichtsverteilung hineinlaufen. Die Wahl von $w(\sigma \rightarrow \sigma')$ ist ein wichtiger Punkt, da alle dynamischen Größen wie z.B. die Leitfähigkeit stark davon abhängen (siehe §3).

Zeitabhängige Spinfunktionen $A(\sigma, t)$ können nun wie folgt definiert werden:

$$A(\sigma, t) = \sum_{\sigma'} A(\sigma') \cdot w(\sigma', t | \sigma) = \sum_{\sigma'} A(\sigma') e^{T(\sigma' \sigma) t} \quad (2.17)$$

$$A(\sigma, 0) = A(\sigma)$$

In Matrixnotation liest sich dies als

$$A(t) = A \cdot W = A e^{T t} \quad (2.18)$$

$A(t)$ erfüllt die Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} A(t) = A T e^{T t} = A e^{T t} T = A(t) T \doteq L A(t) \quad (2.19)$$

mit dem 'Rückwärtsoperator' $L = T^\dagger$. (2.20)

Zwischen zwei Spinfunktionen $A(\sigma)$, $B(\sigma)$ läßt sich ein Skalarprodukt definieren:

$$\langle A | B \rangle \doteq \langle A^* | B \rangle \quad (2.21)$$

Für $A(\sigma)$ soll auch, wenn es bequem ist, die Diracnotation $|A\rangle$ benutzt werden.

§3 Konstruktion der elementaren Übergangswahrscheinlichkeit $W(\sigma \rightarrow \sigma')$

3.1. Allgemeine Eigenschaften

$W(\sigma \rightarrow \sigma')$ ist mikroskopisch sowohl durch die WW des nicht mobilen Teils des Ionenleiters mit den Ionen, als auch durch die WW zwischen allen beweglichen Ionen bestimmt.

Der vibrierende Käfig ist ein Wärmebad der Temperatur T für das System beweglicher Ionen und gleichzeitig ein periodisches Medium, welches bevorzugte Aufenthaltsorte der Ionen definiert.

Da die Wahl von $W(\sigma \rightarrow \sigma')$ die Resultate entscheidend beeinflusst, würde man sich gerne von einer vernünftigen physikalischen Überlegung leiten lassen. Man könnte z.B. von einer Diffusionsgleichung für N wechselwirkende Teilchen (D4, P1) ausgehen und versuchen, diese wie im Einteilchenfall (§2.1) auf ein Hüpfmodell zu reduzieren. Dabei zeigt sich, daß abhängig von Details der Ion-Ion-WW, komplizierte Hüpfmodelle mit Mehrfachbesetzung einer Potentialmulde und Hüpfprozessen, wo mehrere Teilchen gleichzeitig über mehr als eine Gitterkonstante springen, resultieren.

3.2. Näherungen

Die im folgenden verwendete, möglichst einfache Rate, hat folgende Eigenschaften:

- 1) Teilchenzahlerhaltung
- 2) Detaillierte Balance
- 3) $W(\sigma \rightarrow \sigma')$ läßt nur Übergänge zwischen Konfigurationen σ, σ' zu, die sich um 1 Teilchensprung unterscheiden, und zwar um 1 Gitterkonstante.

Dies läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken

$$W(\sigma \rightarrow \sigma') = \sum_l W_l(\sigma) \Delta_l(\sigma, \sigma') \quad (3.1)$$

wobei $\Delta_l = \delta_{\sigma_l, \sigma'_l} \delta_{\sigma_{l+1}, \sigma'_{l+1}} \prod_{i \neq l, l+1} \delta_{\sigma_i, \sigma'_i}$ genau 1 Sprung zwischen l u. l+1 zuläßt und $W_l(\sigma)$ mit detaillierter Balance

$$W_l(\sigma) P_0(\sigma) = W_l(\sigma') P_0(\sigma') \quad (3.3)$$

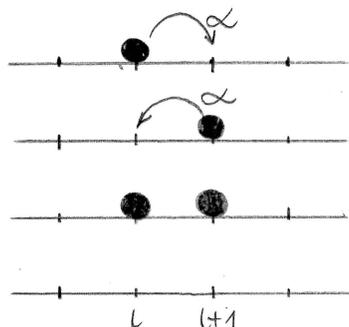
die Sprungrate zwischen l u. l+1 numerisch festlegt.

3.3. Konstruktion von $W_l(\sigma)$

Wenn keine explizite WW (d.h. nur 'harte Kugeln') berücksichtigt wird, muß man $J=0$ setzen in (2.6). Dann ist W_l einfach durch

$$W_l = \frac{\alpha}{2} (1 - \sigma_l \sigma_{l+1}) \quad (3.4)$$

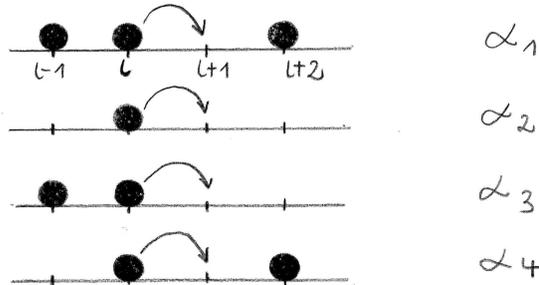
gegeben.



Ein bereits besetzter Platz ist also blockiert und kann nicht angesprungen werden. Wie in §2.1. erwähnt, enthält α die 'nackte' Potentialbarriere:

$$\alpha \sim e^{-V_0/KT}$$

Nimmt man eine explizite, kurzreichweitige WW $J \neq 0$ mit, so beeinflussen die Teilchen auf den Plätzen $l-1, l+2$ die Hüpfrate. Es finden sich folgende Möglichkeiten:



Die Raten hängen jetzt von der Temperatur T und der Wechselwirkung J ab. Der Einfluß der Besetzung von $l-2, l+3$ wird nicht betrachtet. Dies wäre nur sinnvoll, wenn die Gittergashamiltonfunktion (2.4) auch WW zu den übernächsten Nachbarn enthielte.

Bei dem Prozeß α_3 ändert sich die Zahl der nächsten Nachbarn um 1, d.h. die Energie ändert sich um $4J$. Die Rate α_4 ist gleich der Rückrate von α_3 , sodaß beide über detaillierte Balance verknüpft sind:

$$\frac{\alpha_3}{\alpha_4} = e^{-4J/KT} \quad (3.5)$$

Weiterhin ist es vernünftig, α_2 mit der 'nackten' Rate α zu identifizieren. Man hat also die 3 Parameter

$$\begin{aligned} \alpha_1(J, T) \\ \alpha_2 = \alpha(T) \\ \alpha_3(J, T) \end{aligned} \quad (3.6)$$

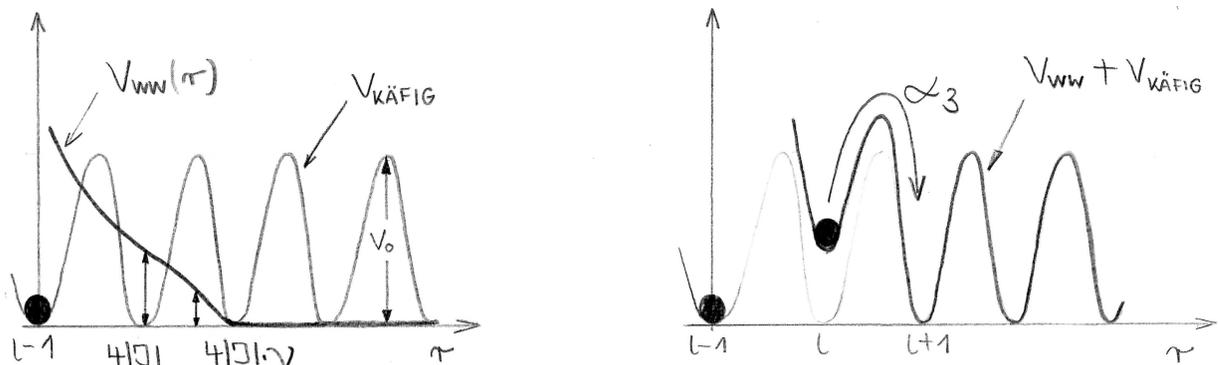
Im WW-freien System ($J=0$) sollten die Raten gleich sein:

$$\alpha_i = \alpha \quad (3.7)$$

3.4. Physikalisches Bild zur Wahl von $\alpha_1, \dots, \alpha_4$

Um die freien Parameter α_i näher zu bestimmen, soll ein intuitives physikalisches Bild benutzt werden.

Wir nehmen an, daß am Ort $l-1$ ein Teilchen sitzt und ein repulsives WW-Potential $V_{ww}(\tau)$ erzeugt, welches bis zum Ort l auf $4J$, bei ' $l+1/2$ ' auf $4J\gamma$ und am Ort $l+1$ auf 0 abgefallen ist. Zeichnet man V_{ww} zusätzlich zum periodischen Potential ein,



so erkennt man, daß für ein Teilchen, das von l nach $l+1$ springt, die Potentialkuppe um $4|J|\nu$ angehoben wird. Für die Bestimmung der Hüpfraten reicht also der Einfluß von V_w über 1 Gitterkonstante hinaus. Dies erweitert den Rahmen eines reinen Gittergasmodells. Der Abfall des Potentials zwischen l und $l+1$ wird durch den Parameter ν gemessen. Die Potentialdifferenz zwischen Kuppe und Anfangspunkt l des Teilchens lautet

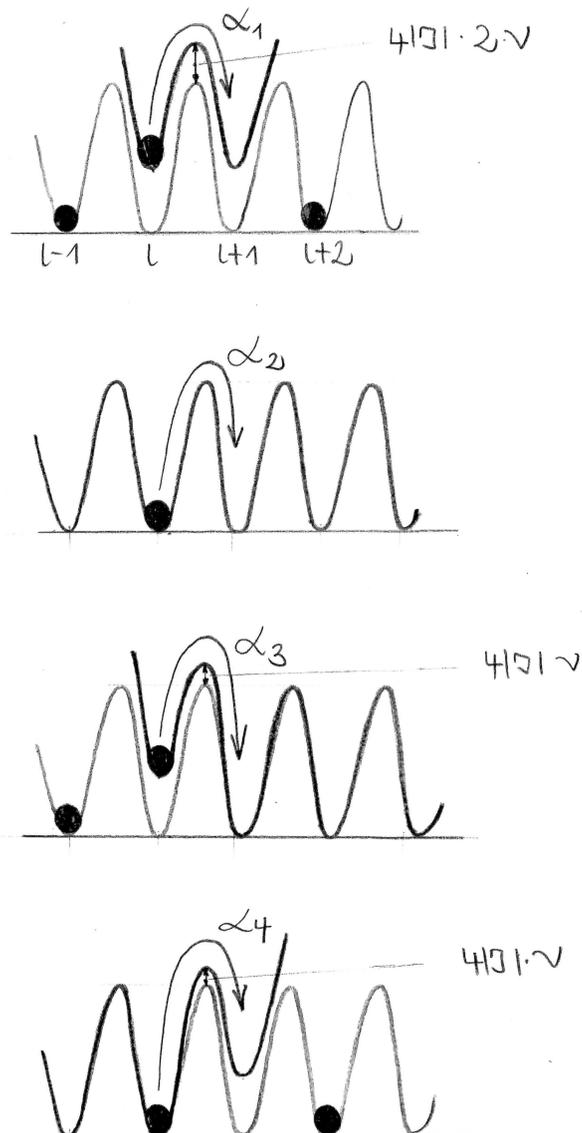
$$V_0 - 4|J| + 4|J|\nu$$

und die zugehörige aktivierte Rate ist

$$\alpha_3 \sim e^{-(V_0 - 4|J| + 4|J|\nu)/kT} \quad (3.8)$$

da es für die Sprungwahrscheinlichkeit nicht auf den Endzustand ankommt.

Kombiniert man Käfigpotential und Wechselwirkungspotentiale für die Prozesse α_i , so erhält man folgendes Bild



Nimmt man wieder ein aktiviertes Verhalten an, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= \alpha e^{-4J(1-2\nu)/kT} \\
 \alpha_2 &= \alpha \\
 \alpha_3 &= \alpha e^{-4J(1-\nu)/kT} \\
 \alpha_4 &= \alpha e^{4J\nu/kT}
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

wobei $\alpha = \text{konst.} \cdot e^{-V_0/kT}$

Die Raten (3.9) erfüllen insbesondere detaillierte Balance. Diese Raten sollen im folgenden benutzt werden.

Für die Wahl $\nu = .5$ erhält man die Raten von Kimball u. Adams (K2), während $\nu = 0$ diejenigen von Kikuchi (K4) liefert.

Dieterich, Peschel u. Schneider (D2) wählten:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= \alpha \\
 \alpha_2 &= \alpha \\
 \alpha_3 &= \alpha (1 - \tanh 2J/kT) \\
 \alpha_4 &= \alpha (1 + \tanh 2J/kT)
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

Die obige Überlegung ist ähnlich zu Argumenten von Richards (R2) und Kikuchi (K7).

Alle Raten und somit auch die Transfermatrix (2.12) sind proportional zur nackten Rate α . Man kann deshalb α mit der Zeit t zu einer dimensionslosen Zeit $\tau = \alpha t$ zusammenfassen. Im Frequenzbereich hat man entsprechend $\Omega = \omega/\alpha$. Der Einfachheit halber soll im folgenden deshalb $\alpha = 1$ gesetzt werden.

3.5. Zusammenfassung

Drückt man die 4 Hüpfprozesse α_i in Spinvariablen aus, so findet man für die Übergangswahrscheinlichkeit $w_i(\sigma)$ in (3.1) folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned}
 w_i(\sigma) &= w_i(\sigma_{l-1}, \sigma_l, \sigma_{l+1}, \sigma_{l+2}) \\
 &= \frac{1}{8} (1 - \sigma_l \sigma_{l+1}) \left\{ [(\alpha_1 + \alpha_2) + (\alpha_1 - \alpha_2) \sigma_{l-1}] (1 + \sigma_{l-1} \sigma_{l+2}) \right. \\
 &\quad \left. + [(\alpha_3 + \alpha_4) + (\alpha_3 - \alpha_4) \sigma_{l-1} \sigma_l] (1 - \sigma_{l-1} \sigma_{l+2}) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

Für verschwindende Wechselwirkung ($J=0$) reduziert sich (3.11) wieder auf das Resultat (3.4) für harte Kugeln. Der Faktor $(1 - \sigma_l \sigma_{l+1})$ bringt also das Blockieren des Hüpfprozesses zum Ausdruck, wenn l u. $l+1$ besetzt sind.

Legt man an das System ein externes Feld $F(t)$ an, so kann man zeigen, daß (vgl. §2.1)

$$w_i(F) = w_i \left(1 + \sigma_l \frac{F}{2kT} \right)
 \tag{3.12}$$

§4 Definition von Strom und Leitfähigkeit

4.1. Kontinuitätsgleichung

Da das Modell die Geschwindigkeit nicht enthält (d.h. man hat nur potentielle Energie in der Hamiltonfunktion), muß man den Strom über eine Kontinuitätsgleichung definieren. Man findet (Anhang A2)

$$\frac{\partial}{\partial t} M_l(t) = - (j_{l+1}(t) - j_l(t)) \quad (4.1)$$

wobei $j_{l+1} = \sigma_l W_l$ der Strom zwischen l u. $l+1$ ist.

4.2 Leitfähigkeit

Mit Feld $F(t)$ ändert sich der Strom (vgl. (3.12))

$$\begin{aligned} j_{l+1}(F) &= \sigma_l W_l(F) \\ &= \sigma_l W_l + \frac{1}{2kT} W_l \cdot F(t) \\ &\doteq j_{l+1} + j_{l+1}^1 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Gleichgewichtsverteilung p_0 ändert sich durch F ebenfalls:

$$p_0 \rightarrow P(F) = p_0 + P_1(F(t)) + O(F^2) \quad (4.3)$$

$\sim F$

Der mit Feld berechnete mittlere Strom lautet also

$$\langle j_{l+1}(F) \rangle_P = \frac{1}{2kT} \langle W_l \rangle_{p_0} \cdot F(t) + \langle j_{l+1} \rangle_{p_1} + O(F^2) \quad (4.4)$$

Die Leitfähigkeit

$$\sigma(\omega) \doteq \frac{\langle j_{l+1}(\omega) \rangle_P}{F(\omega)}$$

ist mit linearer Antworttheorie (D1) durch die Kuboformel

$$\sigma(\omega) = \sigma(\infty) - \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \frac{1}{N} \langle j(t) j(0) \rangle \quad (4.5)$$

gegeben, wobei $\sigma(\infty) = \frac{1}{2kT} \langle W_l \rangle$

und $j = \sum_l j_l$ der totale Strom ist.

4.3. Eigenschaften von σ

1) Für $\omega \rightarrow \infty$ verschwindet das Integral, sodaß $\sigma(\omega)$ auf den Grenzwert $\sigma(\infty)$ zuläuft.

2) $\text{Re } \sigma(\omega)$ wächst monoton mit der Frequenz und besteht aus einer Superposition von Lorentzkurven (H2, D2, K2).

Dieser Verlauf läßt sich qualitativ so verstehen: $\sigma(\infty)$ kommt von der Änderung der Hüpfrate durch das Feld, während die Stromkorrelation durch die Änderung der Gleichgewichtsverteilung zustande kommt, was die Leitfähigkeit absenkt. Betrachtet man z.B. eine lineare Kette mit einer undurchdringlichen Barriere, so ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zu finden, an einer Seite groß, da sich die Teilchen aufstauen. Die Gleichstromleitfähigkeit ist 0, während die Hochfrequenzeigenschaften überhaupt nicht beeinflußt werden (D1).

3) Der totale Strom lautet (vgl. (4.1), (3.11))

$$j = \sum_l j_l = \frac{1}{8} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \sum_l \sigma_l (\sigma_{l+1} - \sigma_{l+2}) \sigma_{l+3} \quad (4.6)$$

Daraus findet man folgendes Kriterium

$\sigma(\omega)$ ist frequenzunabhängig, wenn $\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4 = 0$. (4.7)
Dann ist $\sigma(\omega)$ durch den statischen Erwartungswert

$$\sigma(\infty) = \frac{1}{2kT} \langle W_l \rangle$$

gegeben.

Die Bedingung (4.7) bedeutet anschaulich, daß die Gleichgewichtsverteilung durch Anlegen des Feldes F nicht verzerrt wird (vgl. (4.3)). Dieser Effekt kommt durch das Zusammenwirken aller 4 Raten zustande.

Folgende Raten erfüllen (4.7)

1) Harte Kugeln ($\alpha_i = \alpha$)

2) Glg. (3.10)

(4.8)

3) $\nu = 0$ in (3.9)

§5 Diskussion von σ im frequenzunabhängigen Fall

Die Leitfähigkeit $\sigma = \frac{1}{2kT} \langle w_i \rangle$ soll für die Raten (4.8) im einzelnen diskutiert werden. Der statische Erwartungswert $\langle w_i \rangle$ läßt sich analytisch leicht ausrechnen (Anhang A1).

5.1 Harte Kugeln

$$\sigma = \frac{1}{kT} \langle m \rangle (1 - \langle m \rangle) \quad (5.1)$$

Im Gegensatz zu unabhängigen Teilchen, wo $\sigma \sim \langle m \rangle$ ist (§2.1), steigt hier die Leitfähigkeit bis zu einem Maximum bei $\langle m \rangle = \frac{1}{2}$ und fällt für $\langle m \rangle \rightarrow 1$ wieder auf 0. Dies ist eine Folge der verbotenen Doppelbesetzung, sodaß bei hoher Dichte die Hüpfprozesse blockiert werden.

5.2. Raten von Dieterich, Peschel u. Schneider, Glg. (3.10)

$$\sigma = \frac{1}{4kT} \left(1 - \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle (1 + \tanh 2J/kT) + \langle \sigma_i \sigma_{i+2} \rangle \cdot \tanh 2J/kT \right) \quad (5.2)$$

Für starke Repulsion ($J \rightarrow -\infty$) läuft σ auf einen Grenzwert, der durch die Besetzungszahl gegeben ist.

$$\frac{\sigma(J \rightarrow -\infty)}{\sigma(J=0)} = \frac{4 |2\langle m \rangle - 1|}{(|2\langle m \rangle - 1| + 1)^2} \quad (5.3)$$

In einem halbvollen System geht σ gegen 0. σ ist symmetrisch um $\langle m \rangle = \frac{1}{2}$. Dies folgt aus der Gleichheit von α_1 und α_2 (siehe (7.1)).

5.3. Raten von Kikuchi, Glg. (3.9)

$$\sigma = \frac{1}{8kT} \left[1 + e^{-4J/kT} + (1 - e^{-4J/kT}) (\langle \sigma_i \sigma_{i+2} \rangle + \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \sigma_{i+2} \rangle - \langle \sigma_i \rangle - 2 \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle) \right] \quad (5.4)$$

Dies Resultat wurde auch von Kikuchi (K4) mit einer Methode gewonnen, die er als 'Path-Probability-Method' bezeichnet (K7). Sie ist ähnlich der Bethe-Näherung beim Ising-Modell und liefert für die Raten mit $v=0$ das exakte Resultat (vgl. auch Diskussion in (D1)).

Für $J \rightarrow -\infty$ hat man folgende Asymptotik

- $\langle m \rangle < \frac{1}{2}$: $kT \cdot \sigma$ geht gegen eine durch die Besetzungszahl bestimmte Konstante.
- $\langle m \rangle = \frac{1}{2}$: $kT \cdot \sigma \sim e^{-2J/kT} \rightarrow \infty$
- $\langle m \rangle > \frac{1}{2}$: $kT \cdot \sigma \sim e^{-4J/kT} \rightarrow \infty$

Im halbvollen System hat man einen Beitrag der WW zur Aktivierungsenergie von $2|J|$, gegenüber $4|J|$ für $\langle m \rangle > \frac{1}{2}$.

5.4. Numerische Resultate

In diesem Paragraphen sollen die Resultate aus §5.2 und §5.3 gegenübergestellt werden.

σ aus Glg. (5.2) ist in Fig.3a als Funktion der Dichte gezeichnet. Man erkennt deutlich die Symmetrie um $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$ und den Abfall auf 0 für starke Repulsion (halbvolles System). Die Kurve mit $J/KT=0$ ist das Resultat für harte Kugeln (Glg(5.1)).

Demgegenüber zeigt das Resultat (5.4) ein völlig verschiedenes Verhalten (Fig.3b). Die Symmetrie um $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$ ist nicht mehr vorhanden. Auffallend ist hier das starke Ansteigen der Leitfähigkeit mit wachsender Repulsion, wenn die Dichte $\langle n \rangle > \frac{1}{2}$ ist.

Veränderte Ratenwahl kann also das analytische Verhalten von drastisch verändern. Man vergleiche insbesondere die Größenordnung der Leitfähigkeit in den beiden Figuren.

5.5. Kriterium für das asymptotische Verhalten von σ

Die Ergebnisse von §5.2 und §5.3 zeigen, daß unterschiedliche Raten zu völlig verschiedenem asymptotischem Verhalten von σ für starke Repulsion ($J \rightarrow -\infty$) führen.

Man kann diesen Punkt genauer untersuchen, wenn man die Korrelationsfunktionen in $\langle w_v \rangle$ nach $\exp(-|v|/KT)$ entwickelt.

Das Ergebnis ist (für ein halbvolles System):

$KT \cdot \sigma$ kann nur groß werden, wenn die Rate α_1 schneller als $\exp(2|J|/KT)$ wächst. Das asymptotische Verhalten lautet

$$KT \cdot \sigma \sim e^{-2|J|/KT} \cdot \alpha_1 \quad \text{für } J \rightarrow -\infty$$

Im Fall §5.2 ist $\alpha_1 = 1$, daher geht σ gegen 0, während für die Raten in §5.3 $\alpha_1 = e^{4|J|/KT}$ ist, sodaß σ exponentiell divergiert.

§6 Berechnung von σ im allgemeinen Fall

Wenn der Vorfaktor (4.7) des totalen Stroms nicht verschwindet, muß man die Stromkorrelationsfunktion $\langle j(t) j(0) \rangle$ auswerten. Dies ist der Fall für die Raten (3.9) mit $v \neq 0$.

6.1 Bewegungsgleichung für j

Die Zeitableitung von j hat folgende Struktur (vgl. Anhang A2)

$$\frac{\partial}{\partial t} j(t) = -\lambda j(t) + Y(t)$$

wobei Y eine Summe von Spinprodukten mit 3 und mehr Spinvariablen σ_i und Vorfaktoren aus den Raten α_i ist. Man findet (vgl. (2.19))

$$\frac{\partial}{\partial t} j \Big|_{t=0} = j \cdot T = -\lambda j + Y \quad (6.1)$$

wobei

$$Y = -\lambda_1 (|01235\rangle + |01345\rangle + |025\rangle - |015\rangle) - \lambda_2 |014\rangle + \lambda_3 |0124\rangle$$

$$j \equiv |013\rangle = \frac{1}{8} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \sum_c \sigma_c \sigma_{c+3} (\sigma_{c+1} - \sigma_{c+2})$$

$$|01235\rangle = \frac{1}{8} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \sum_c \sigma_c \sigma_{c+2} \sigma_{c+3} \sigma_{c+5} (\sigma_{c+1} - \sigma_{c+4})$$

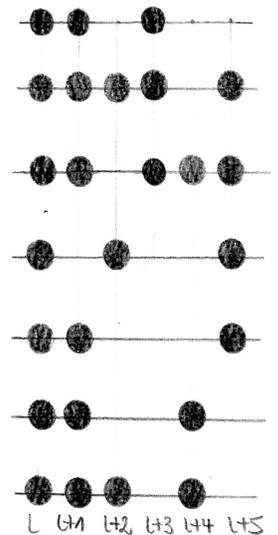
$$|01345\rangle = \frac{1}{8} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \sum_c \sigma_c \sigma_{c+1} \sigma_{c+4} \sigma_{c+5} (\sigma_{c+3} - \sigma_{c+2})$$

$$|025\rangle = \frac{1}{8} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \sum_c \sigma_c \sigma_{c+5} (\sigma_{c+2} - \sigma_{c+3})$$

$$|015\rangle = \frac{1}{8} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \sum_c \sigma_c \sigma_{c+5} (\sigma_{c+1} - \sigma_{c+4})$$

$$|014\rangle = \frac{1}{8} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \sum_c \sigma_c \sigma_{c+4} (\sigma_{c+1} - \sigma_{c+3})$$

$$|0124\rangle = \frac{1}{8} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \sum_c \sigma_c \sigma_{c+2} \sigma_{c+4} (\sigma_{c+1} - \sigma_{c+3})$$



$$\lambda = \frac{1}{4} (5\alpha_1 + 5\alpha_2 + 4\alpha_3 + 6\alpha_4)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{4} (\alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_4)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} (\alpha_1 + \alpha_2)$$

$$\lambda_3 = \frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2)$$

Im Falle $v = \frac{1}{2}$ reduziert sich dies zu:

$$\lambda = \frac{5}{2} + e^{-2J/KT} + \frac{3}{2} e^{2J/KT} \rightarrow e^{-2J/KT} ; J \rightarrow -\infty$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} (1 - e^{2J/KT}) \rightarrow \frac{1}{2} ; J \rightarrow -\infty$$

$$\lambda_2 = 1$$

$$\lambda_3 = 0$$

Wenn die Inhomogenität Y in der Bewegungsgleichung (6.1) verschwinden würde, könnte man die Lösung $j(t)$ und damit die Stromkorrelationsfunktion direkt angeben:

$$\langle j(t)j(0) \rangle = \langle jj \rangle e^{-\lambda t}$$

Dieser Fall tritt z.B. auf, wenn man im sog. Glauber-Modell (G2, K1, K5) mit den von Glauber angegebenen Raten die Korrelationsfunktion $\langle \sigma_i(t) \sigma_m \rangle$ berechnet. Bei diesem Modell handelt es sich um ein kinetisches Isingmodell, mit dem die Relaxation einer Magnetisierung ins thermische Gleichgewicht beschrieben wird. Entsprechend klappt dort jeweils ein Spin um, während es in dem vorliegenden Hüpfmodell immer Paare sind.

Im vorliegenden Fall erzeugt jedoch Y eine unendliche Hierarchie von gekoppelten Bewegungsgleichungen. Richards (R1) vernachlässigt Terme, die 4 und mehr Spins enthalten.

Im folgenden soll eine Momentenentwicklung verwendet werden, mit der man im Prinzip jede Korrelationsfunktion beliebig genau ausrechnen kann. In der Praxis muß das Verfahren allerdings auf einer bestimmten Stufe abgebrochen werden.

6.2 Momentenentwicklung von $\langle j(t)j(0) \rangle$

Mit Hilfe von (2.18) kann man die Stromkorrelationsfunktion durch die Transfermatrix T ausdrücken

$$\langle j(t)j(0) \rangle = \langle j e^{Tt} j \rangle \quad (6.2)$$

Entwickelt man die Exponentialfunktion in eine Taylorreihe, so erhält man die Kurzzeitentwicklung

$$\frac{1}{N} \langle j(t)j(0) \rangle = \sum_n \frac{C_n}{n!} t^n \quad (6.3)$$

wobei $C_n = \frac{1}{N} \langle j T^n j \rangle$ (6.4)

das n -te Moment der Stromkorrelationsfunktion ist. Die Laplace-Transformierte von (6.2)

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \langle j(\omega)j \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle j(t)j \rangle \\ &= \frac{1}{N} \langle j \frac{1}{-i\omega - T} j \rangle \end{aligned} \quad (6.5)$$

läßt sich mit Hilfe von (6.3) in eine formale Reihe

$$\frac{1}{N} \langle j(\omega)j \rangle = \sum_n C_n \left(\frac{1}{-i\omega} \right)^{n+1} \quad (6.6)$$

entwickeln, die Term für Term in einen Kettenbruch umgewandelt werden kann, der die analytischen Eigenschaften von (6.5) besitzt (W1, G3).

Man findet (W1, S.192)

$$\frac{1}{N} \langle j(\omega) j \rangle = \frac{a_0}{-i\omega + b_1 - \frac{a_1}{-i\omega + b_2 - \frac{a_2}{-i\omega + b_3 \dots}}} \quad (6.7)$$

Die Relation zwischen c_m und den einfachsten a_m, b_m lautet:

$$a_0 = c_0 ; \quad b_1 = -\frac{c_1}{c_0} ; \quad a_1 = \frac{c_2}{c_0} - \left(\frac{c_1}{c_0}\right)^2$$

In der Praxis kann man nur endlich viele Momente, z.B. 2j Stück, ausrechnen. Damit läßt sich der Kettenbruch bis zur j-ten Stufe, d.h. bis zum Koeffizienten b_j angeben. Ein solcher endlicher Kettenbruch hat j Pole in der komplexen ω -Ebene und soll deshalb j-Pol-Formel genannt werden. Im vorliegenden Falle liegen alle Pole auf der negativen imaginären Achse (vgl. §7.2).

Die Stromkorrelationsfunktion kann andererseits auch mit Hilfe von Mori's Projektor-Technik (Anhang A3) umgeschrieben werden. Man findet dann

$$\frac{1}{N} \langle j(\omega) j \rangle = \frac{a_0}{-i\omega + b_1 + M(\omega)} \quad (6.8)$$

Die Größe $M(\omega)$ heißt Memoryfunktion und ist in Glg. (A3.2) definiert.

Ein Vergleich von (6.7) und (6.8) liefert eine alternative Formel für $M(\omega)$:

$$M(\omega) = -\frac{a_1}{-i\omega + b_2 - \frac{a_2}{-i\omega + b_3 \dots}} \quad (6.9)$$

Man kann zeigen, daß $M(\omega=0) \leq 0$ ist (H2).

Im Vergleich zu der einfachsten Näherung

$$\frac{a_0}{-i\omega + b_1}$$

erhöht also die Mitnahme von M den Wert der Stromkorrelationsfunktion bei $\omega=0$:

$$\frac{1}{N} \langle j(\omega=0) j \rangle = \frac{a_0}{b_1 + M(0)} \geq \frac{a_0}{b_1} \quad (6.10)$$

und die Leitfähigkeit wird abgesenkt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die dynamische Stromkorrelationsfunktion auf die Berechnung der Momente (6.4), d.h. statischer Erwartungswerte, reduziert wurde.

6.3. Berechnung der Momente

Die verwendete Methode ist folgende:

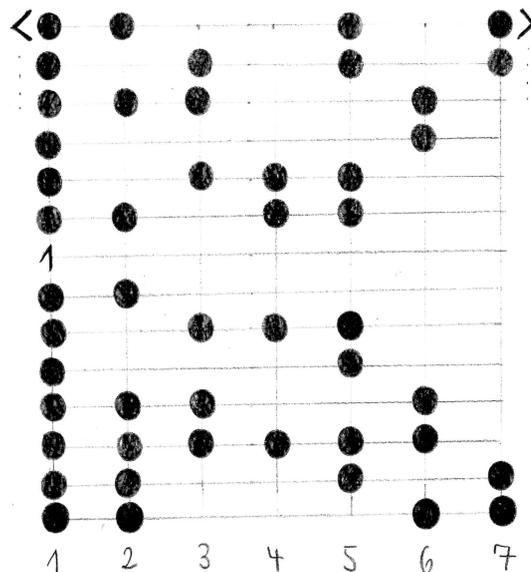
Man operiert mit T sukzessive auf j und erhält somit die n-te Ableitung (Anhang A2)

$$\frac{\partial^n}{\partial t^n} j \Big|_{t=0} = j T^n \tag{6.11}$$

Wie (6.1) zeigt, erzeugt die Transfermatrix durch Wirkung auf $j = |013\rangle$ neue Terme wie z.B. $|01235\rangle$, die Spins auf bis zu 6 Plätzen enthalten. Dies beruht auf der Wahl von $w_l(\sigma)$, welches nur Teilchensprünge um 1 Gitterkonstante zuläßt. Die 2. Ableitung von j enthält schon Terme mit Spins auf bis zu 8 Plätzen. Allgemein besteht die n-te Ableitung aus Spinprodukten mit Variablen auf bis zu $4+2n$ Plätzen. $j T^n$ hat eine Struktur, die antisymmetrisch gegen Raumspiegelung ist. Der Grund hierfür ist, daß symmetrische Spinprodukte wie z.B. $\sigma_l \sigma_{l+1} \sigma_{l+2}$, die in beiden Anteilen von j durch T erzeugt werden, sich bei der Summation wegheben. Das gleiche gilt für die höheren Ableitungen. Man hat also nur die antisymmetrischen Spinprodukte auf bis zu $4+2n$ Plätzen zu betrachten. Dadurch verringert sich die Zahl der Terme zwar erheblich, steigt aber trotzdem ungefähr exponentiell mit der Potenz von T. Für das 5. Moment erhält man schon ca. 4000 Terme, für das 7. schon ca. 100 000. Weiterhin ist in der Formel

$$\frac{1}{N} \langle j T^n j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{l, m} \langle j_m T^n j_l \rangle$$

eine Fallunterscheidung nötig, wenn nämlich die Funktion j_l mit $j_m T^n$ überlappt. Die Formeln in Anhang A1 enthalten aber lauter verschiedene Spinvariablen. Aufgrund der einfachen Spinalgebra $\sigma_l^2 = 1$ kann jedes Spinprodukt auf paarweise verschiedene Faktoren reduziert werden. Für das 0-te Moment $\frac{1}{N} \langle j j \rangle$ ergeben sich z.B. folgende Korrelationsfunktionen bei Überlappung, nachdem die Reduktion ausgeführt wurde (symbolisch)



Die restliche Summation bei Nichtüberlappung kann explizit ausgeführt werden.

Die Ausdrücke für jT^m und die Überlappung $jT^m j$ wurden algebraisch auf dem Computer erzeugt. Mit einem vernünftigen Aufwand an Speicherplatz und Rechenzeit konnten 6 Momente berechnet werden. Das 6. Moment läßt sich noch berechnen, während für das 7. der zur Verfügung stehende Kernspeicherplatz nicht mehr ausreicht.

Diese 6 Momente ergeben eine 2-Pol-Formel für die Memoryfunktion (6.9).

Die Rechnungen wurden auf einer CDC Cyber 175 ausgeführt.

Das 0-te Moment läßt sich noch mit der Hand ausrechnen. Man erhält:

$$\begin{aligned}
 c_0 &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle j j \rangle \\
 &= \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4)^2}{64} \cdot 2 \left\{ b^3(b-1) \sin^2 \varphi + 3 \cos^4 \varphi \right. \\
 &\quad + 2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi (3b - 2b^2 + 2b^3 - b^4 + b^5) \\
 &\quad + \sin^4 \varphi (4b^3 + b^4 - 2b^2) - 3 \cos^2 \varphi \\
 &\quad - \sin^2 \varphi \cdot (b^5 + b^4 + b) \\
 &\quad + 1 - (\cos^2 \varphi + b \sin^2 \varphi)^3 \\
 &\quad \left. - b(1-b)^3 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi (\cos^2 \varphi (2+b^2) + 3b \sin^2 \varphi) \right\}
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

wobei $\cos \varphi = 2 \langle n \rangle - 1$

$$\sin^2 \varphi = 1 - \cos^2 \varphi \tag{6.13}$$

und

$$b = \frac{[\sin^2 \varphi (e^{4J/KT} - 1) + 1]^{1/2} - 1}{[\sin^2 \varphi (e^{4J/KT} - 1) + 1]^{1/2} + 1}$$

b ist ein Maß für den Abfall von Korrelationsfunktionen im Ortsraum und hängt mit der Korrelationslänge ξ zusammen

$$\xi = - \frac{1}{\ln |b|} \tag{6.14}$$

Für ein halbvolles System reduziert sich c_0 auf

$$c_0 = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4)^2}{64} 2(1-b^2)^2(1-b) \tag{6.15}$$

Im Grenzfall starker Repulsion ($J \rightarrow -\infty$) findet man

$$c_0 \rightarrow (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4)^2 e^{4J/KT}$$

Mit den Raten (3.9) gibt dies das asymptotische Verhalten

$$c_0 \rightarrow e^{4J(2\nu-1)/KT} ; \quad J \rightarrow -\infty \tag{6.16}$$

Fig4 zeigt c_0 für verschiedene Besetzungszahlen mit der Ratenwahl $\nu = \frac{1}{2}$. Für wachsende Repulsion strebt c_0 gegen einen von der Besetzungszahl abhängigen Grenzwert, der im halbvollen System 1 ist und für abnehmende Dichte sehr klein wird. Dies ist von Bedeutung für den numerischen Einfluß der Stromkorrelationsfunktion (vgl. §6.4).

6.4 Kettenbruchkoeffizient b_1

$b_1 = -\frac{c_1}{c_0}$ ist gegeben durch (vgl. (6.1))

$$\begin{aligned}
 b_1 = \lambda &+ \lambda_1 \frac{\langle 012351j \rangle + \langle 013451j \rangle + \langle 0251j \rangle - \langle 0151j \rangle}{\langle j1j \rangle} \\
 &+ \lambda_2 \frac{\langle 0141j \rangle}{\langle j1j \rangle} \\
 &- \lambda_3 \frac{\langle 01241j \rangle}{\langle j1j \rangle}
 \end{aligned}
 \tag{6.17}$$

Mit den Raten $\nu = \frac{1}{2}$ findet man für starke Repulsion ($J \rightarrow -\infty$)

$$b_1 \rightarrow \lambda \rightarrow e^{-2J/KT}
 \tag{6.18}$$

Auch für beliebige WW-Stärke ist b_1 wesentlich durch λ bestimmt. Die Restterme tragen nur einige Prozent bei, sodaß b_1 im Gegensatz zu c_0 nur wenig von der Besetzungszahl $\langle n \rangle$ abhängt. Fig 5a zeigt b_1 für die Raten mit $\nu = \frac{1}{2}$ und $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$. Analoge Kurven für Besetzungszahlen $\langle n \rangle \neq \frac{1}{2}$ lassen sich in dem gewählten Maßstab nicht von der gezeichneten unterscheiden.

§7 Diskussion von σ im frequenzabhängigen Fall

Der Grenzwert der Leitfähigkeit für große Frequenzen lautet im allgemeinen Fall für beliebige Raten

$$\sigma(\infty) = \frac{1}{16 kT} \left\{ \begin{aligned} &\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 \\ &+ 2(\alpha_1 - \alpha_2) \langle \sigma_i \rangle \\ &+ (-\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - 3\alpha_4) \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle \\ &+ (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) \langle \sigma_i \sigma_{i+3} \rangle \\ &+ 2(-\alpha_3 + \alpha_4) \langle \sigma_i \sigma_{i+2} \rangle \\ &+ 2(-\alpha_1 + \alpha_2) \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \sigma_{i+2} \rangle \\ &+ (-\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4) \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \sigma_{i+2} \sigma_{i+3} \rangle \end{aligned} \right\} \quad (7.1)$$

Die in §5 verwendeten Formeln sind Spezialfälle von (7.1). Fig.6 zeigt $\sigma(\infty)$ für die Raten mit $\nu = \frac{1}{2}$ als Funktion von J/kT . Wie im Fall der Raten (3.10) ist das Resultat symmetrisch um $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$. Dies folgt wieder aus der Gleichheit der Raten α_1 und α_2 . Das gesamte Verhalten der Funktion ist sehr ähnlich zu dem Resultat in Ref.(D2), obwohl die Rate α_3 hier groß wird für $J/kT \rightarrow -\infty$. Man kann dies aus einer Betrachtung des asymptotischen Ausdrucks für (7.1) verstehen:

$$kT \sigma(\infty) \rightarrow \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} &\alpha_4 + e^{2J/kT} (\alpha_1 + \alpha_2 - 3\alpha_4) \\ &+ e^{4J/kT} (-3\alpha_1 - 3\alpha_2 + \alpha_3 + 6\alpha_4) \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

für $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$ und $J \rightarrow -\infty$, ν beliebig.

Die Rate α_3 , welche $e^{-2J/kT}$ für $\nu = \frac{1}{2}$ und $1 - \tanh 2J/kT$ in (3.10) ist, wird durch den Faktor $e^{4J/kT}$ stark unterdrückt und für das asymptotische Verhalten unwichtig.

Fig.7 zeigt $\sigma(\infty)$ für die Raten mit $\nu = .3$ als Funktion von J/kT . Hier ist $\alpha_1 \neq \alpha_2$, wodurch die Symmetrie um $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$ zerstört wird. Während für $\langle n \rangle \leq \frac{1}{2}$ die Kurven ähnlich wie im Fall $\nu = \frac{1}{2}$ verlaufen, zeigt $\sigma(\infty)$ für $\langle n \rangle > \frac{1}{2}$ mit wachsender Repulsion ein exponentielles Anwachsen. In einem dichten System kommen häufig Konfigurationen vor, bei denen Teilchen eng benachbart sind. Dies erhöht das Gewicht des Prozesses mit der Rate α_1 , welche für die Ratenwahl $\nu \neq \frac{1}{2}$ exponentiell divergiert. Wenn die mittlere Besetzungszahl jedoch $\leq \frac{1}{2}$ ist, gibt es für das System die Möglichkeit, in einen Zustand zu kommen, wo kein Teilchen einen direkten Nachbarn hat. Hier erhält die Rate α_2 einen großen Einfluß, jedoch bleibt diese endlich.

7.2. Resultat für $\sigma(\omega)$

Im Rahmen eines Modells, das nur Relaxation, jedoch keine Oszillation zuläßt, kann die Leitfähigkeit mit der Frequenz nur anwachsen. Dies gilt sowohl für kontinuierliche als auch für Hüpfmodelle. Der Grund hierfür ist, daß das Modell keine Masse enthält und die Dynamik nur durch die Raten, jedoch nicht durch die Trägheit der Teilchen bestimmt ist. Selbst für sehr hohe Frequenzen kann das System auf das angelegte Feld antworten und die Leitfähigkeit $\sigma(\infty)$ ist endlich. Im folgenden wird die mit 6 Momenten gewonnene 3-Pol-Formel für $\sigma(\omega)$ diskutiert.

Fig. 8 zeigt $\text{Re } \sigma(\omega)/\sigma(\omega)$ als Funktion der Frequenz. Bei konstanter WW-Stärke J beeinflußt die Reichweite des WW-Potentials, gemessen durch den Parameter ν , deutlich das Frequenzverhalten. Die Relaxationsrate der Stromkorrelationsfunktion ist im wesentlichen durch

$$b_1 \approx \lambda = \frac{1}{4} (5\alpha_1 + 5\alpha_2 + 4\alpha_3 + 6\alpha_4)$$

bestimmt. Für immer größer werdende Repulsion wächst α_3 am schnellsten. Diese Rate erniedrigt die Zahl der nächsten Nachbarn und trägt deshalb wesentlich zur Relaxation ins Gleichgewicht bei. Je geringer die Reichweite des WW-Potentials ist, umso größer wird α_3 , da die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß abnimmt. Daher variiert die Kurve mit dem Reichweitenparameter $\nu = .3$ langsamer mit der Frequenz als diejenige mit der Wahl $\nu = .5$. Setzt man $\nu = 0$, so verschwindet der Vorfaktor des totalen Stroms (4.6) und $\sigma(\omega)$ variiert nicht mehr mit der Frequenz.

Eine ähnliche Tendenz ist zu beobachten für eine festgehaltene Reichweite ($\nu = \text{konst.}$), wenn die Stärke der Wechselwirkung J verändert wird. Je mehr sich die Ionen abstoßen, umso schneller führt der Prozeß α_3 ins Gleichgewicht und die Variation der Leitfähigkeit über ω wird langsamer. Dies wird in Fig. 9 demonstriert für ein halbvolles System mit der Ratenwahl $\nu = .5$.

Auffällig an den Resultaten ist, daß die Relaxationsraten groß sind auf der Skala der nackten Hüpfrate α . Die Ion-Ion-Abstoßung begünstigt den schnellen zeitlichen Abfall der Stromkorrelation. Einen Einblick in das Spektrum der Relaxationsraten gibt eine Untersuchung der Pole und Residuen der j-Pol-Formel. Stellt man die Stromkorrelationsfunktion durch eine Spektralfunktion $g(\lambda)$ dar (H2)

$$\frac{1}{N} \langle j(t)j \rangle = \int_0^{\infty} d\lambda g(\lambda) e^{-\lambda t} = \sum_i g_i e^{-\lambda_i t} \quad (7.3)$$

so kann man leicht zeigen, daß die Lage der Pole des Kettenbruchs die Relaxationsraten λ_i definiert, während die zugehörigen Residuen g_i ergeben. Man findet, daß das Spektrum im wesentlichen von einer Relaxationsrate $\lambda \approx b_1$ dominiert wird. Es ist jedoch auch ein Anteil des Spektrums mit schnelleren und sehr viel langsameren Relaxationsraten vorhanden. Dieser Teil erhält aber mit wachsender Repulsion ein immer kleineres Gewicht. Fig. 10 zeigt als Beispiel die Spektralfunktion $g(\lambda)$ der 1, 2 und 3-Pol-Näherung für die Raten mit $\nu = .5$ und WW-Stärke $J/KT = -1$.

Im Hinblick auf die starke Ratenabhängigkeit der Resultate soll hier kein detaillierter Vergleich mit Experimenten gezogen werden. Die vorliegenden Ergebnisse sind jedoch konsistent mit Messungen an β -Alumina und neueren Experimenten an AgJ (Fig. 2b, (G4)).

7.3 Leitfähigkeits-Korrelationsfaktor

Wie schon in §4.3 erwähnt, wächst $\text{Re } \sigma(\omega)$ monoton mit der Frequenz. Wenn das angelegte Feld zeitlich sehr schnell variiert, ist σ durch den Gleichgewichtserwartungswert der Übergangsraten w_{\pm} gegeben und $\sigma \approx \sigma(\infty)$. Für kleine Frequenzen spielt auch die Verzerrung der Verteilungsfunktion eine Rolle (4.4) und der Strom $\langle j_{\text{LH}} \rangle_{P_1}$, der anschaulich die Bewegung der Teilchen durch die so geänderte Verteilungsfunktion wiedergibt, verringert die Leitfähigkeit. Die Größe $f_c \equiv \sigma(\omega)/\sigma(\infty)$ mißt das Ausmaß dieses Effektes und wird auch Leitfähigkeits-Korrelationsfaktor genannt (S1).

Man findet

$$f_c = 1 - \frac{1}{kT \cdot \sigma(\infty)} \cdot \frac{C_0}{b_1 + M(\omega=0)} \leq 1 \quad (7.4)$$

Fig. 11 zeigt f_c für die Raten mit $\nu = 5, \nu = 3$ als Funktion von J/kT . Diskussion für $\nu = \frac{1}{2}$:

Im Limes $J/kT \rightarrow -\infty$ strebt $f_c \rightarrow \frac{1}{2}$ für die Besetzungszahl $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$, während für $\langle n \rangle \neq \frac{1}{2}$ $f_c \rightarrow 1$ geht. Der Grund hierfür ist das verschiedene asymptotische Verhalten von $\sigma(\infty)$ in beiden Fällen:

$$kT \sigma(\infty) \rightarrow 2 e^{2J/kT} ; J \rightarrow -\infty, \langle n \rangle = \frac{1}{2}$$

$$kT \sigma(\infty) \rightarrow \text{const.} ; J \rightarrow -\infty, \langle n \rangle \neq \frac{1}{2}$$

(vgl. dazu (7.2) und Fig. 6)

C_0 geht im selben Limes gegen eine Konstante $\neq 0$, die durch $\langle n \rangle$ bestimmt ist (Fig. 4), während $b_1 \rightarrow e^{-2J/kT}$, unabhängig von $\langle n \rangle$ (§6.4, Fig. 5a). Die Memoryfunktion trägt für $J/kT \rightarrow -\infty$ numerisch wenig bei (Fig. 5b). Für $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$ ist also

$$f_c \rightarrow 1 - \frac{1}{2 e^{2J/kT} e^{-2J/kT}} = \frac{1}{2} ; J \rightarrow -\infty$$

und für $\langle n \rangle \neq \frac{1}{2}$

$$f_c \rightarrow 1 - \frac{\text{const.}^2}{\text{const.}^2 e^{-2J/kT}} \rightarrow 1 ; J \rightarrow -\infty$$

7.4 Vergleich mit dem Resultat von Kimball u. Adams (Raten $\nu = \frac{1}{2}$)

Auf einem halbvollen Ring mit $N=6$ Plätzen läßt sich $\sigma(\omega)$ exakt berechnen (K2). Dazu schreibt man die Stromkorrelationsfunktion in der Form (vgl. (7.3))

$$\langle j \frac{1}{-i\omega - T} j \rangle = \sum_n \frac{g_n}{-i\omega + \lambda_n} \quad (7.6)$$

wobei $g_n = \left| \sum_{\sigma} \Psi_n(\sigma) j(\sigma) \Psi_0(\sigma) \right|^2$

und Ψ_n, λ_n Eigenfunktionen und Eigenwerte der hermitesch gemachten Transfermatrix

$$\tilde{T} = -P_0^{1/2} T P_0^{1/2}$$

sind (siehe z.B. (H1)). Der Grundzustand $\Psi_0 = P_0^{1/2}$ hängt direkt mit der Gleichgewichtsverteilung zusammen und hat deshalb den Eigenwert 0. Aufgrund der Symmetrie des Stromoperators j (4.6) gibt es nur

Matrixelemente mit Eigenfunktionen, die bei Raumspiegelung ihr Vorzeichen ändern.
 Auf einem 6-Ring gibt es nur eine solche und man erhält eine 1-Pol-Formel:

$$\sigma(\omega) = \sigma(\infty) - \frac{1}{kT} \frac{c_0}{-i\omega + b_1} \quad (7.7)$$

wobei

$$\sigma(\infty) = \frac{1}{kT} \frac{e^{-2J/kT} (e^{-4J/kT} + e^{-2J/kT} + 1)}{e^{-8J/kT} + 6e^{-4J/kT} + 3}$$

$$c_0 = (e^{-2J/kT} - 1)^4 / (e^{-8J/kT} + 6e^{-4J/kT} + 3)$$

und

$$b_1 = e^{-2J/kT} + e^{2J/kT} + 4$$

Auf einem halbvollen 8-Ring gibt es bereits 2 solche Eigenfunktionen und σ ist eine Summe von 2 Lorentzkurven. Größere Ringe führen auf Eigenwertprobleme, deren Dimension schnell mit der Ringgröße anwächst.

Im Limes $J/kT \rightarrow -\infty$ findet man für (7.7)

$$kT \sigma(\omega) = e^{2J/kT} - \frac{1}{-i\omega + e^{-2J/kT}}$$

sodaß $f_c \rightarrow 0$ strebt.

Der Grund hierfür ist, daß $\sigma(\infty)$ in diesem Falle das asymptotische Verhalten

$$kT \sigma(\infty) \rightarrow 1 \cdot e^{2J/kT} ; J \rightarrow -\infty$$

hat, während im Fall des unendlichen Systems

$$kT \sigma(\infty) \rightarrow 2 \cdot e^{2J/kT}$$

strebt.

7.4.1 Vergleich der Größe $\sigma(\omega)$ für endliche und unendliche Systeme

Um die obige Diskrepanz aufzuklären, stellt man zuerst fest, daß im Falle endlicher Ringe der Erwartungswert $\sigma(\infty) = \frac{1}{2kT} \langle \omega_i \rangle$ im kanonischen Ensemble mit der exakten Teilchenzahl $N/2$ ausgeführt wurde, während die Erwartungswerte in der vorliegenden Arbeit im großkanonischen Ensemble mit der mittleren Teilchenzahl $\langle \mu \rangle$ berechnet wurden. Allgemein nimmt man an, daß für große Systeme die beiden Methoden immer besser übereinstimmen. (L1)

Es wurde daher der kanonische Mittelwert $\langle \omega_i \rangle$ für halbvolle Ringe der Größe $N=6$ bis $N=14$ auf dem Computer berechnet. Fig. 12 zeigt $\sigma(\infty)$ für verschiedene Ringgrößen im kanonischen Ensemble und zum Vergleich das Ergebnis im großkanonischen Ensemble ($N = \infty$). Man sieht deutlich die Konvergenz mit der Ringgröße, welche jedoch mit wachsender Abstoßung immer langsamer wird.

Die folgenden Überlegungen sollen den asymptotischen Verlauf von $\sigma(\infty)$ für $J/kT \rightarrow -\infty$, berechnet mit dem kanonischen Ensemble, aufklären.

Es gilt

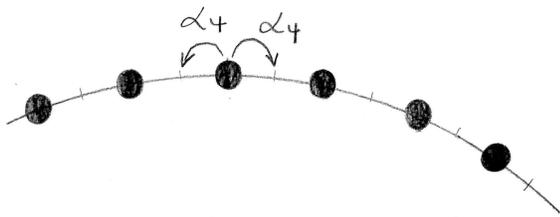
$$kT \cdot \sigma(\infty) = \frac{1}{2} \langle W_L \rangle_{\text{KANONISCH}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} W_L(\sigma) P_0(\sigma) \quad (7.8)$$

wobei σ Konfigurationen mit genau $N/2$ Teilchen sind.
 Die Zustandssumme $z = \sum_{\sigma} e^{-H/kT}$ hat für $J \rightarrow -\infty$ den führenden Term $2e^0$, da es 2 Konfigurationen mit Energie $H=0$ gibt, nämlich jene, wo jeweils ein Platz zwischen den Teilchen freibleibt. Konfigurationen mit einem Paar nächster Nachbarn ergeben schon kleinere Beiträge der Größe $e^{4J/kT}$, deren Anzahl jedoch mit der Ringgröße N zunimmt:

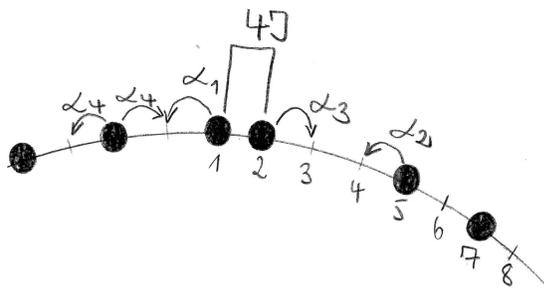
$$z = 2 + o(e^{4J/kT}, N) \quad ; \quad J \rightarrow -\infty$$

Der kanonische Erwartungswert (7.8) wird nun für beliebige Ringgröße zur Ordnung $e^{2J/kT}$ im Limes $J \rightarrow -\infty$ berechnet, indem man die relevanten Konfigurationen sucht, ihren Boltzmannfaktor bestimmt und mit der entsprechenden Rate multipliziert.
 Die Raten mit $\nu = \frac{1}{2}$ lauten explizit:

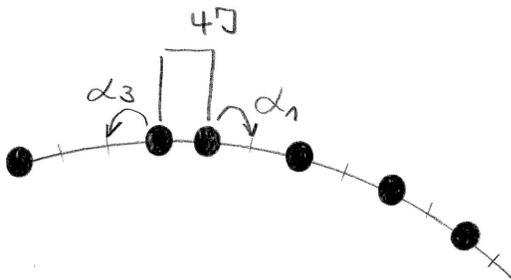
$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 1 \\ \alpha_2 &= 1 \\ \alpha_3 &= e^{-2J/kT} \\ \alpha_4 &= e^{2J/kT} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} W_L e^{-H/kT} &= 2\alpha_4 e^0 \\ &= 2e^{2J/kT} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} W_L e^{-H/kT} &= \alpha_3 e^{4J/kT} + o(e^{4J/kT}) \\ &= e^{2J/kT} + o(e^{4J/kT}) \end{aligned}$$



analog: $e^{2J/kT} + o(e^{4J/kT})$

Verschiebt man das Teilchen von Platz 5 nach 4, so bleibt der Boltzmannfaktor gleich, jedoch $\alpha_3 \rightarrow \alpha_4 = 1$. Diese Konfiguration ist deshalb $O(e^{4J/KT})$. Andere Konfigurationen mit einem Boltzmannfaktor von $e^{4J/KT}$ und einem führenden Beitrag von ebenfalls $e^{4J/KT}$ entstehen aus der vorhin genannten durch Verschiebung von Teilchen 7 auf 6 u.s.w. Je größer der Ring ist, desto mehr Möglichkeiten hat man. Zusammengefaßt ist also

$$kT \cdot \sigma(\infty) = (e^{2J/KT} + O(e^{4J/KT}, N)) / (1 + O(e^{4J/KT}, N)) \quad (7.10)$$

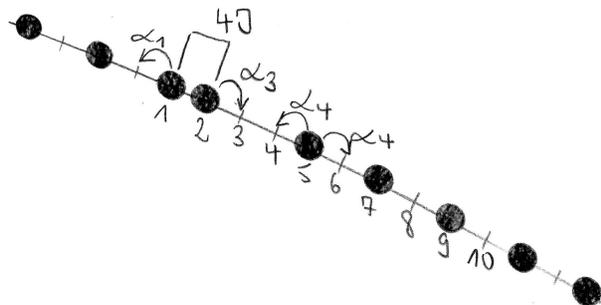
Für festes N verhält sich dies wie $1 \cdot e^{2J/KT}$. Hält man dagegen J fest und läßt $N \rightarrow \infty$ gehen, so tragen auch die $O(e^{4J/KT}, N)$ -Konfigurationen bei und das $1 \cdot e^{2J/KT}$ -Verhalten wird offenbar ins Unendliche geschoben.

Die Situation wird noch besser illustriert, wenn man das Resultat für die Raten $\nu=0$ betrachtet. Hier fällt die Stromkorrelationsfunktion weg und das exakte Resultat für $\sigma(\omega) = \sigma(\infty)$ wurde im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ in (5.4) angegeben. Der Fall endlicher Ringe in der kanonischen Gesamtheit soll nun damit verglichen werden.

Die Raten mit $\nu=0$ lauten explizit:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= e^{-4J/KT} \\ \alpha_2 &= 1 \\ \alpha_3 &= e^{-4J/KT} \\ \alpha_4 &= 1 \end{aligned} \quad (7.11)$$

Die Ergebnisse der numerischen Rechnung sind in Fig.13 gezeigt. Für $J \rightarrow -\infty$ hat hier jeder endliche Ring einen endlichen, von N abhängigen Grenzwert von σ , während der unendliche Ring das asymptotische Verhalten $e^{2J/KT} \rightarrow \infty$ zeigt. Man kann dies durch folgende Betrachtung anschaulich verstehen: Der Boltzmannfaktor der gezeichneten Konfiguration ist $e^{4J/KT}$. Die Raten der Teilchen auf 1 und 2 tragen $e^{-4J/KT}$ bei, sodaß $\sum_{\sigma} w_{\sigma} e^{-4J/KT} = 2 = \text{konst.}$



Verschiebt man das Teilchen von 5 auf Platz 4, so bleibt die Rate von 2 gleich. Für die neue Konfiguration erhält man als führenden Term also wieder eine Konstante. Analog können nun die Teilchen auf 7, 9 u.s.w. verschoben werden. Je größer der

Ring, desto mehr Möglichkeiten hat man und die gesamte Konstante wird immer größer. Für J fest und $N \rightarrow \infty$ sollte man den asymptotischen Verlauf (5.4) erhalten.

Es scheint also so zu sein, daß die Reihenfolge der Limites $J \rightarrow -\infty$ und $N \rightarrow \infty$ zu beachten ist. Ein endlicher Ring kann die analytischen Eigenschaften von $\langle w_i \rangle, N \rightarrow \infty$, nur in einem beschränkten Bereich der W -Stärke J reproduzieren.

7.4.2 Vergleich von $\frac{1}{N} \langle j(\omega) j \rangle$

Der frequenzabhängige Anteil von $\sigma(\omega)$ in (7.7.) hat die Struktur

$$\frac{c_0}{-i\omega + b_1} \quad (7.12)$$

Im Limes $J \rightarrow -\infty$ findet man:

$$\begin{aligned} c_0 &\rightarrow 1 \\ b_1 &\rightarrow e^{-2J/KT} \end{aligned}$$

Im Vergleich dazu ist das Resultat auf dem unendlichen Ring (§6)

$$\frac{c_0}{-i\omega + b_1 + M(\omega)}$$

Hier ist c_0 durch (6.15) gegeben und b_1 durch (6.18)
Das asymptotische Verhalten $J \rightarrow -\infty$ ist:

$$\begin{aligned} c_0 &\rightarrow 1 \\ b_1 &\rightarrow e^{-2J/KT} \end{aligned}$$

wie für den 6-Ring.

Fig.14 zeigt c_0 für endliche Ringe im kanonischen Ensemble und das Resultat (6.13) für $N \rightarrow \infty$ im großkanonischen Ensemble. Wiederum erkennt man klar die Konvergenz mit der Ringgröße, die jedoch immer langsamer wird für $J/KT \rightarrow -\infty$. Der Grenzwert ist aber in allen Fällen 1.

Eine Auswertung des Koeffizienten b_1 im kanonischen Ensemble liefert im Limes $J \rightarrow -\infty$ keinen Unterschied zum Resultat (6.17), da b_1 wesentlich durch die Größe $\lambda = \frac{5}{2} + e^{-2J/KT} + \frac{3}{2} e^{2J/KT}$ bestimmt ist, die völlig unabhängig von gewähltem Ensemble und Ringgröße nur durch die Raten gegeben wird.

Man sieht also, daß c_0 und b_1 in beiden Fällen gut übereinstimmen. Der Einfluß der Memoryfunktion $M(\omega)$ ist verhältnismäßig gering, wie ein Vergleich mit b_1 in Fig.5 zeigt. Dies gilt insbesondere für $J/KT \rightarrow -\infty$. Fig.5b illustriert die Konvergenz des Kettenbruchs für die Memoryfunktion. Hier ist die 1 und 2-Pol-Näherung für $M(0)$ über J/KT aufgetragen. Eine exakte Aussage über die Konvergenz des Kettenbruchs ist mit der benutzten Methode nicht möglich.

7.4.3 Zusammenfassung

Die vorhergehenden Überlegungen zeigen, wie sich verschiedene Korrelationsfunktionen in einer kanonischen Rechnung (kleines System) und in einer großkanonischen Rechnung (großes System) unterscheiden können. Insbesondere macht sich dies im asymptotischen Verhalten von $\sigma(\omega)$ bemerkbar (Faktor 2 mit den Raten $\nu = \frac{1}{2}$), während die ersten Koeffizienten c_0, b_1 des Kettenbruchs in beiden Fällen (für $J \rightarrow -\infty$) übereinstimmen.

Der Grund für die Empfindlichkeit von $\langle w_i \rangle$ gegenüber c_0 liegt in der verschiedenen Struktur der Ausdrücke begründet. Ein Blick auf (7.1) zeigt, daß hier Spinkorrelationsfunktionen mit exponentiell groß bzw. klein werdenden Vorfaktoren addiert und subtrahiert werden. Wenn sich die 'nackten' Korrelationsfunktionen:

$$\langle \sigma_{i_1} \dots \sigma_{i_R} \rangle$$

für endliche Ringe und im unendlichen System auch nur geringfügig unterscheiden, kann eine exakte Kompensation von exponentiellen Termen unmöglich werden und die Resultate ändern sich stark. c_0 hat dagegen eine Struktur, bei der ein exponentiell groß werdender Vorfaktor mit einer Summe nackter Korrelationsfunktionen multipliziert wird, sodaß im Limes $J \rightarrow -\infty$ ein endliches Resultat entsteht.

§8 Langzeitverhalten von σ

Die Berechnung von σ aus den Momenten c_n entspricht einer Kurzzeitentwicklung. Der Kettenbruch gibt dann entsprechend $\sigma(\omega)$ für große Frequenzen gut wieder, für kleine ω (lange Zeiten) aber weniger gut. In diesem Bereich kann man das Verhalten von $\sigma(\omega)$ auch mit einer anderen Methode untersuchen, der die Faktorisierung einer dynamischen Korrelationsfunktion entspricht. Näherungen dieser Art ergeben i.a. sogenannte Langzeitanomalien (z.B. Abklingen im Zeitbereich wie $t^{-\beta}$). Diese Frage soll auch hier kurz diskutiert werden.

8.1 Streuungsfunktion und Leitfähigkeit

Zuerst stellen wir einen Zusammenhang her zwischen $\sigma(\omega)$ und der intermediären Streufunktion $F(q, \omega)$:

$$F(q, \omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle n_q | n_q(t) \rangle dt \quad (8.1)$$

wobei $n_q = N^{-1/2} \sum_l e^{-iq l} n_l$ die q -te Fourierkomponente der Dichte n_l ist.

Mit Hilfe von Mori's Projektorteknik (Anhang A3) findet man im Grenzfall kleiner Wellenzahlen die gewünschte Relation:

$$F(q, \omega) = \frac{S(q)}{-i\omega + \frac{kT \sigma(\omega)}{S(q)} q^2} \quad ; \quad q \rightarrow 0 \quad (8.2)$$

$S(q) = \langle n_q | n_q \rangle$ ist der statische Strukturfaktor.

Die Diffusionskonstante D ist gegeben durch den Koeffizienten von q^2 im Nenner der Streufunktion $F(q, \omega)$ für $q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$. Im Limes $\omega \rightarrow 0$ findet man also die Nernst-Einstein-Relation zwischen σ und D :

$$D = kT \cdot \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\sigma(\omega)}{S(q)} \quad (8.3)$$

8.2 Faktorisierung

Kennt man die intermediäre Streufunktion $F(q, \omega)$, so läßt sich daraus im Grenzfall $q \rightarrow 0$ die Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ berechnen (siehe Glg. (8.2)). $F(q, \omega)$ kann man näherungsweise angeben, wenn in dem Ausdruck

$$F(q, \omega) = \frac{S(q)}{-i\omega + \Omega(q) + M(q, \omega)}$$

(vgl. Anhang A3, insbesondere (A3.6)) die Memoryfunktion M als Funktional von F approximiert wird und man dann die entstehende nichtlineare Gleichung selbstkonsistent für $F(q, \omega)$ löst. Dies kann z.B. geschehen, indem man an M noch einen weiteren Mori-Schritt ausführt und den neuen Memorykern in Produkte von Dichtekorrelationen faktorisiert. Diese Version einer Modenkopplungs-näherung wurde in Ref. (Z1) verwendet.

Im Grenzfall kleiner Wechselwirkungsstärke, $J/KT \ll 1$, kann die in $\sigma(\omega)$ enthaltene 6-Spin-Korrelationsfunktion $\langle j_l e^{Lt_j} \rangle$ auf eine andere Weise approximiert werden. Der Vorfaktor $\delta = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4$ des totalen Stroms ist in diesem Fall ein kleiner Parameter. Setzt man die Raten (3.9) ein, so ergibt sich

$$\delta = 32 (J/KT)^2 \nu (1 - \nu) + O(J^4)$$

Die niedrigste Näherung bzgl. J besteht dann darin, daß man in der Stromkorrelationsfunktion $J=0$ setzt, d.h. man verwendet die Transfermatrix für ein System harter Kugeln. Wie ein Blick auf die Bewegungsgleichung (6.1) für den Strom zeigt, verschwindet zwar λ_1 und λ_3 , aber λ_2 ist ungleich 0. Das System enthält also immer noch höhere Korrelationen, sodaß die obige Vereinfachung nicht ausreicht, ein analytisches Resultat zu erzielen. Eine Faktorisierung der Stromkorrelationsfunktion in Produkte von 2-Spin-Korrelationsfunktionen führt jedoch zu dem gewünschten Ergebnis, da man diese im System harter Kugeln explizit angeben kann. Diese Methode ist analog zu einer Störungsentwicklung für schwach gekoppelte Brown'sche Teilchen (D4) und kann als triviale Version einer Modenkopplungs-näherung angesehen werden.

Man findet

$$\frac{1}{N} \langle j_l j(t) \rangle = \frac{\delta^2}{64} \sum_{q_1, q_2, q_3} V(q_1, q_2, q_3) G_0(q_1, t) G_0(q_2, t) G_0(q_3, t) \quad (8.4)$$

mit einem Vertex $V(q_1, q_2, q_3)$ und der Spinkorrelationsfunktion für harte Kugeln

$$\begin{aligned} G_0(q, t) &= \langle \sigma_q | \sigma_q(t) \rangle_{J/KT=0} \\ &= N(\cos^2 \varphi \delta_{q,0} + \sin^2 \varphi e^{-\lambda_q t}) \end{aligned} \quad (8.5)$$

wobei $\sin\varphi, \cos\varphi$ in (6.13) definiert sind und $\lambda_q = 2(1 - \cos q)$ ist. Setzt man (8.5) in (8.4) ein, so ergibt sich

$$\frac{1}{N} \langle j | j(t) \rangle = \delta^2 [\langle n \rangle (1 - \langle n \rangle)]^3 \sum_{q_1, q_2} V(q_1, q_2) e^{-\lambda_{q_1, q_2} t} \quad (8.6)$$

mit $V(q_1, q_2) = \frac{20}{N^2} q_1 q_2 (q_1 + q_2)^2 + O(q^5)$

und $\lambda_{q_1, q_2} = 2(q_1^2 + q_2^2 + q_1 q_2) + O(q^4)$

Umschreiben der Summe in ein Integral und Ausweiten des Integrationsgebiets von der 1. Brillouinzone auf \mathbb{R}^2 für $t \rightarrow \infty$ ergibt das Langzeitverhalten

$$\frac{1}{N} \langle j | j(t) \rangle \rightarrow c \cdot \delta^2 [\langle n \rangle (1 - \langle n \rangle)]^3 \frac{1}{t^3} \quad (8.7)$$

mit einer Konstanten c .

Der Einfluß des Langzeitschwanzes im Bereich kleiner Frequenzen hängt von der Größenordnung der charakteristischen Zeit ab, die den Gültigkeitsbereich von (8.7) angibt. Bei der Behandlung klassischer Flüssigkeiten zeigt sich, daß eine ähnliche Anomalie einen sehr geringen Einfluß bei kleinen Frequenzen hat (B3). Dazu muß man jedoch die Modenkopplungsnäherung selbstkonsistent durchführen, was wegen des größeren Aufwandes hier nicht gemacht wurde.

§9 Zusammenfassung

Ein eindimensionales Hüpfmodell mit äquivalenten Plätzen zeigt keine Frequenzabhängigkeit in der Leitfähigkeit σ , wenn

$$\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4 = 0$$

Dann ist σ durch einen statischen Erwartungswert gegeben. Im frequenzabhängigen Fall kann die Form der Resultate für $\sigma(\omega)$ gut durch eine Lorentzkurve wiedergegeben werden. Der Einfluß der Memoryfunktion ist bei allen Temperaturen gering. Dies bedeutet jedoch nicht, daß das exakte Ergebnis für einen 6-Platz-Ring(K2) direkt auf ein unendliches System übertragen werden kann.

Die starke Ratenabhängigkeit der Form von σ zeigt, daß Vorsicht geboten ist bei der Interpretation von experimentellen Daten im Rahmen eines Hüpfmodells.

Anhang A1 Statische Korrelationsfunktionen

Beschreibungen der Transfermatrixmethode zur Berechnung von Spin-korrelationsfunktionen im 1-D-Isingmodell finden sich in vielen Lehrbüchern der statistischen Mechanik (siehe z.B. (B1)). Hier soll nur eine bequeme Formel für das vorliegende Problem angegeben werden. Im Limes $N \rightarrow \infty$ (unendlich großes System) findet man:

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+j_1} \sigma_{i+j_1+j_2} \dots \sigma_{i+j_1+j_2+\dots+j_R} \rangle = \text{tr} \{ D_\infty D_{j_1} \dots D_{j_R} \} \quad (\text{A1.1})$$

wobei

$$D_j = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & b^j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ -\sin \varphi & -\cos \varphi \end{pmatrix}$$

$$D_\infty = \lim_{j \rightarrow \infty} D_j = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$



und $b, \cos \varphi, \sin \varphi$ in (6.13) definiert sind.

Einfache Beispiele:

$$\langle \sigma_i \rangle = \text{tr} \{ D_\infty \} = \cos \varphi = 2 \langle m \rangle - 1$$

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+m} \rangle = \cos^2 \varphi + b^m \sin^2 \varphi \quad (\text{A1.2})$$

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+j} \sigma_{i+j+k} \rangle = \cos^3 \varphi + \cos \varphi \cdot \sin^2 \varphi \cdot (b^j + b^k - b^{j+k})$$

Anhang A2 Wirkung von T auf Spinfunktionen

Für $\frac{\partial}{\partial t} A(\sigma, t) \Big|_{t=0} = \sum_{\sigma'} A(\sigma') T(\sigma' \sigma) = A T$

findet man

1) $A(\sigma) = \sigma_j \dots \sigma_k$ 

$$(\sigma_j \dots \sigma_k) T = -2 (\sigma_j \dots \sigma_k) \{ w_{j-1} + w_k \} \tag{A2.1}$$

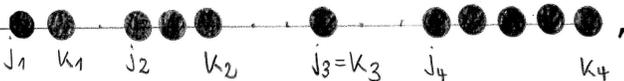
z.B. ist $\sigma_j T = -2 \sigma_j (w_{j-1} + w_j)$

Es gilt $\sigma_j w_{j-1} = -\sigma_{j-1} w_{j-1}$, wenn w einen Faktor $(1 - \sigma_{j-1} \sigma_j)$ enthält.
Damit findet man

$$\frac{1}{2} \sigma_j T = - (\sigma_j w_j - \sigma_{j-1} w_{j-1}) \tag{A2.2}$$

was die Kontinuitätsgleichung (4.1) ist.

2) Für Produkte aus Spinclustern $A(\sigma) = (\sigma_{j_1} \dots \sigma_{k_1}) (\sigma_{j_2} \dots \sigma_{k_2}) \dots (\sigma_{j_m} \dots \sigma_{k_m})$, wobei die einzelnen Cluster durch mindestens einen freien Platz getrennt sind (o.B.d.A.)

z.B. 

findet man

$$A(\sigma) T = -2 A(\sigma) \{ w_{j_1-1} + w_{k_1} + \dots + w_{j_m-1} + w_{k_m} \} \tag{A2.3}$$

Anhang A3 Mori's Projektor-Technik

Hier sollen die wichtigsten Formeln von Mori's Projektor-Technik angegeben werden (M2).

Für die Korrelationsfunktion einer beliebigen Spinfunktion $A(\sigma)$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle A | A(z) \rangle &= \int_0^{\infty} e^{-zt} \langle A | A(t) \rangle dt \\ &= \frac{\chi}{z + \Omega + M(z)} \end{aligned} \quad (A3.1)$$

wobei $\chi = \langle A | A \rangle$ statische Suszeptibilität

und $\Omega = - \frac{\langle A | L A \rangle}{\langle A | A \rangle}$ Driftterm genannt wird.

Die Memoryfunktion $M(z)$ ist gegeben durch

$$M(z) = - \langle Q L A | \frac{1}{z - Q L Q} Q L A \rangle / \langle A | A \rangle \quad (A3.2)$$

$L = T^\dagger$ ist der Rückwärtsoperator zur Transfermatrix T und

$$Q = 1 - \frac{|A\rangle\langle A|}{\langle A | A \rangle}$$

projiziert auf einen Raum senkrecht zu A . (vgl. §2.2.2)

Wenn die Memoryfunktion von der Ordnung eines kleinen Parameters ist, können die Projektoren in dem Operator

$$L_1 = Q L Q \quad (A3.3)$$

der die Zeitentwicklung der Memoryfunktion angibt, weggelassen werden zur 1. Ordnung in diesem Parameter.

Beispiele:

a) $A(\sigma) = j(\sigma)$

Die Stromkorrelationsfunktion ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \langle j | j(z) \rangle &= \\ &= \frac{\frac{1}{N} \langle j | j \rangle}{z - \frac{\langle j | L j \rangle}{\langle j | j \rangle} - \langle Q L j | \frac{1}{z - Q L Q} Q L j \rangle / \langle j | j \rangle} \end{aligned} \quad (A3.4)$$

Man erkennt sofort die Äquivalenz von

$$\frac{1}{N} \langle j | j \rangle = c_0$$

und

$$\frac{\langle j | L j \rangle}{\langle j | j \rangle} = \frac{c_1}{c_0} = -b_1$$

b) $A(\sigma) = n_q(\sigma)$

n_q ist die q -te Fourierkomponente der Dichte

$$n_q = N^{-1/2} \sum_l e^{-iq_l} M_l \quad (\text{A3.5})$$

Für die intermediäre Streufunktion $F(q, z)$ findet man

$$\begin{aligned} F(q, z) &= \langle M_q | M_q(z) \rangle \\ &= \frac{S(q)}{z + \Omega(q) + M(q, z)} \end{aligned} \quad (\text{A3.6})$$

wobei $S(q) = \langle M_q | M_q \rangle$ der statische Strukturfaktor ist und Driftterm bzw. Memoryfunktion durch folgende Ausdrücke gegeben sind

$$\begin{aligned} \Omega(q) &= - \langle M_q | L M_q \rangle / S(q) \\ &= (1 - \cos q) \langle w_l \rangle / S(q) \end{aligned} \quad (\text{A3.7})$$

$$M(q, z) = - \langle Q L M_q | \frac{1}{z - Q L Q} Q L M_q \rangle / S(q)$$

Im Grenzfall $q \rightarrow 0$ reduziert sich M auf

$$M(q, z) = - \frac{1}{N} \langle j | j(z) \rangle q^2 / S(q)$$

und man findet Glg. (8.2)

Referenzen

- (A1) Alberding, N., Frauenfelder, H., and Hänggi, P., 1978, Proc. Natl. Ac. Sci. (USA) 75, 26
- (B1) Becker, R., 'Theorie der Wärme', Berlin, Heidelberg, New-York, 1975
- (B2) Beyeler, H.U., Brüesch, P., Pietronero, L., Schneider W.R., Strässler, S., and Zeller, H.R., in 'Physics of Superionic Conductors', ed. M.B. Salomon, Berlin, Heidelberg, New-York, 1979
- (B3) Bosse, J., Götze, W., and Lücke, M., 1979, Phys. Rev. A, 20, 1603
- (C1) Chandrasekhar, S., 1943, Rev. Mod. Phys., 15, 1
- (D1) Dieterich, W., Fulde, P., and Peschel, I., 1980, Adv. Physics
- (D2) Dieterich, W., Peschel, I., and Schneider, W.R., 1977, Commun. on Physics, 2, 175
- (D3) Dieterich W., Peschel, I., and Schneider, W.R., 1977, Z. Physik B27, 177
- (D4) Dieterich, W., and Peschel, I., 1979, Physica, 95A, 208
- (G1) 'Fast Ion Transport in Solids', ed. W. van Gool, Amsterdam, 1976
- (G2) Glauber, R.J., 1963, J. Math. Phys., 4, 294
- (G3) Gordon, R.G., 1968, J. Math. Phys., 9, 655
- (G4) Gebhardt, K.F., Soper, P.D., Merski, J., Balle, T.J., and Flygare, W.H., 1979, J. Chem. Phys. 72, 272
- (H1) Haken, H., 'Synergetics', Berlin, Heidelberg, New-York, 1977
- (H2) Halperin, B.I., 1973, Phys. Rev. B, 8, 4437
- (H3) Holzäpfel, G., and Rickert, H., in 'Festkörperprobleme XV', Pergamon Vieweg, 1975
- (K1) Kawasaki, K., in 'Phase Transitions and Critical Phenomena', Vol. 2 ed. Domb, C., and Green, M.S., London, New-York, 1972
- (K2) Kimball, J.C., and Adams, L.W., 1978, Phys. Rev. B, 18, 5851
- (K3) Kubo, R., 1966, Rep. on Prog. in Physics, 29, 255
- (K4) Kikuchi, R., 1976, in Ref. (G1), p. 555
- (K5) Kimball, J.C., 1979, J. Stat. Phys., 21, 3
- (K6) Knapp, E.W., Schulten, K., and Schulten, Z., 1979, preprint
- (K7) Kikuchi, R., 1966, Prog. Theor. Phys. Suppl. 35, 1
- (L1) Lebowitz, J.L., Percus, J.K., and Verlet, L., 1967, Phys. Rev. B, 153, 250
- (M1) MacDonald, C.T., Gibbs, J.H., 1969, Biopolymers 7, 707
- (M2) Mori, H., 1965, Progr. Theor. Phys., 33, 423 and 34, 399
- (P1) Peschel, I., and Dieterich, W., 1978, Z. Phys. B31, 195
- (R1) Richards, P.M., 1979, preprint
- (R2) Richards, P.M., 1978, Phys. Rev. B, 18, 945
- (S1) Sato, H., and Kikuchi, R., 1971, J. Chem. Phys. 55, 677 and 55, 702
- (W1) Wall, H.S., 'Analytic Theory of Continued Fractions', New-York, 1948
- (Z1) Zeyher, R., 1979, preprint

Beschreibung zu den Figuren

Fig.1 Schematische Abbildung der Struktur von β -Alumina. Die Spinel-Blocks werden durch Sauerstoffionen auf Abstand gehalten. In den leitenden Ebenen bilden die bevorzugten Gitterplätze für die beweglichen Na-Ionen ein Honigwaben-Gitter(nach (D1)).

Fig.2 a) Leitfähigkeit von verschiedenen Superionenleitern als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich ist die Leitfähigkeit von Schwefelsäure eingezeichnet(nach (H3)).

b) Leitfähigkeit von β -Alumina über der Frequenz. Das Anwachsen von σ mit der Frequenz bis ca. 10^{11} Hz ist konsistent mit dem vorliegenden Modell(nach (D1)).

Fig.3 Leitfähigkeit $\sigma(\omega) \equiv \sigma(\infty)$ als Funktion der Dichte für die Raten

a) Glg.(3.10)

b) $\nu=0$ in Glg.(3.9)

Beschreibung siehe §5.

Fig.4 0-tes Moment c_0 der Stromkorrelationsfunktion für verschiedene Besetzungszahlen und die Raten $\nu=.5$ als Funktion der repulsiven Wechselwirkung J/KT .

Fig.5 Kettenbruchkoeffizient b_1 für die Raten mit $\nu=.5$ als Funktion von J/KT im halbvollen System(a).

b) 1 und 2-Pol-Formel für die Memoryfunktion $M(\omega=0)$.

Fig.6 $\sigma(\infty)$ für die Raten mit $\nu=.5$ als Funktion von J/KT . Die Kurven sind symmetrisch um die Besetzungszahl $\langle n \rangle = .5$.

Fig.7 $\sigma(\infty)$ für die Raten mit $\nu=.3$. Hier ist keine Symmetrie um $\langle n \rangle = \frac{1}{2}$ vorhanden. Auffällig ist die Änderung der Kurven-Charakteristik für $\langle n \rangle > \frac{1}{2}$ (unteres Bild).

Fig.8 $\text{Re} \sigma(\omega)/\sigma(\infty)$ über der Frequenz für verschiedene Raten im halbvollen System bei repulsiver Wechselwirkung.

Fig.9 $\text{Re} \sigma(\omega)/\sigma(\infty)$ über der Frequenz bei verschieden starker Repulsion. Für $J/KT \rightarrow -\infty$ wird die Variation mit der Frequenz immer langsamer und das Minimum der Kurven geht gegen $\sigma(0)/\sigma(\infty) = .5$.

Fig.10 Spektralfunktion $g(\lambda)$ der Stromkorrelationsfunktion für die 1,2 und 3-Pol-Formel. Die Parameterwerte sind $\langle n \rangle = .5, J/KT = -1, \nu = .5$.

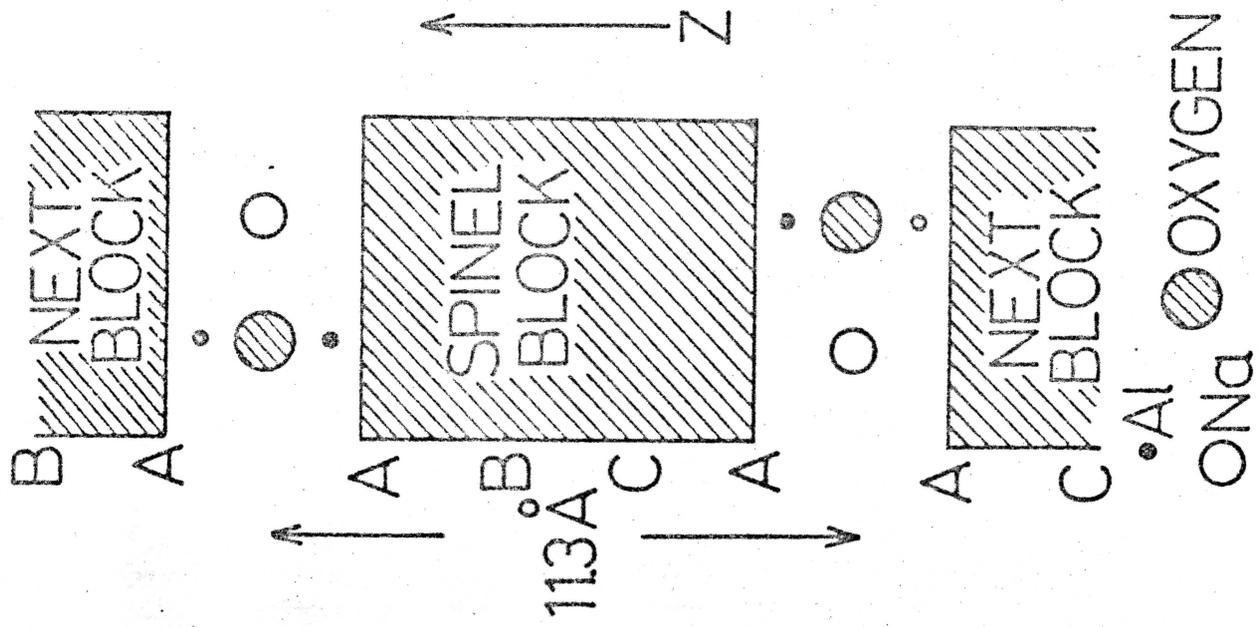
Fig.11 Leitfähigkeitskorrelationsfaktor $f_c = \frac{\sigma(0)}{\sigma(\infty)}$ für die Ratenwahl $\nu = .5$ und $\nu = .3$ über J/KT .

Fig.12 Vergleich der Größe $\sigma(\infty)$ in endlichen und unendlichen halbgefüllten Systemen. Der Parameter ν ist .5.

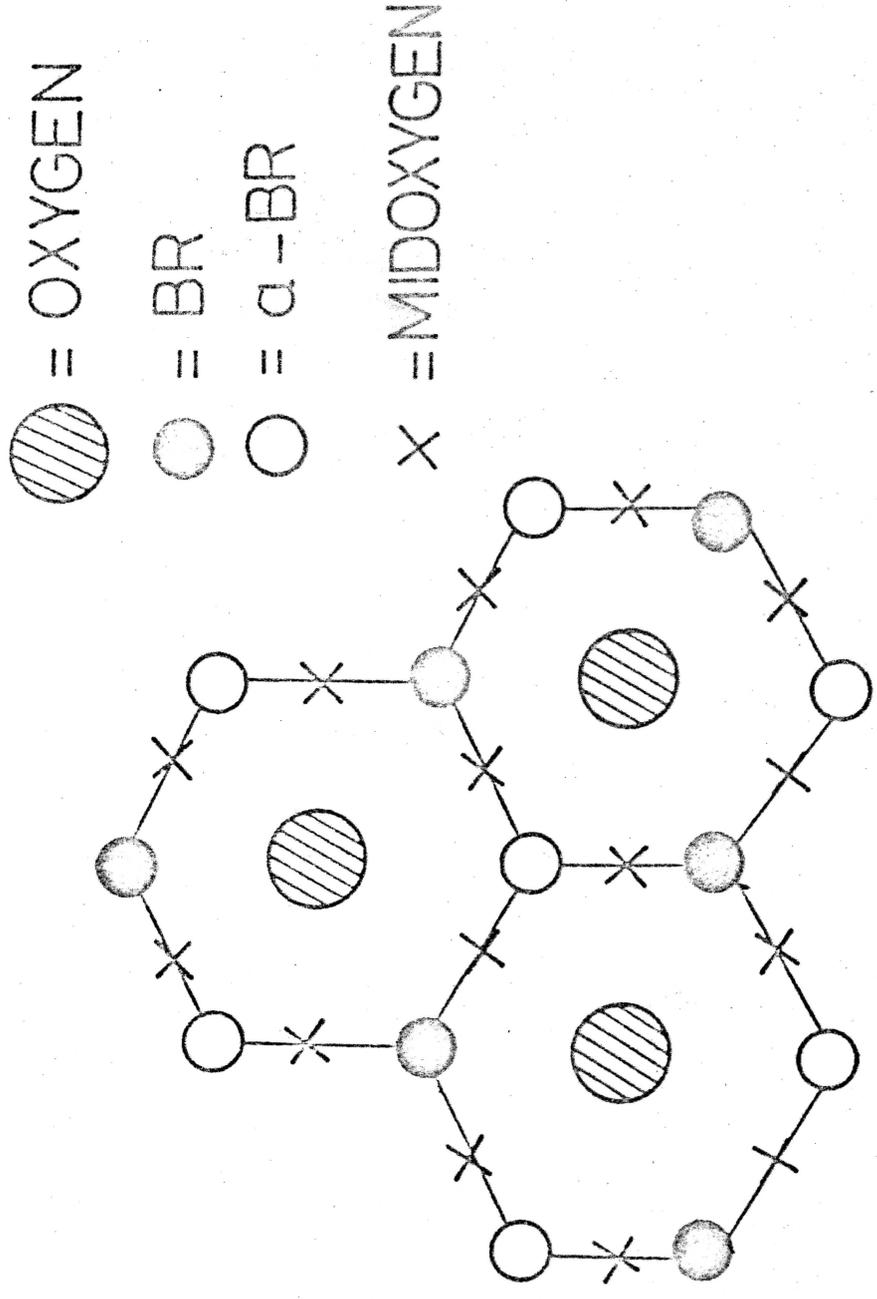
Fig.13 Vergleich von $\sigma(\omega) \equiv \sigma(\infty)$ für die Ringgrößen 6 bis 12 mit dem unendlichen System. Jeder endliche Ring liefert einen endlichen Grenzwert für σ im Limes $J/KT \rightarrow -\infty$. Die Ratenwahl ist $\nu=0$.

Fig.14 Vergleich des 0-ten Moments c_0 der Stromkorrelationsfunktion für endliche und unendliche Systeme.

(a)



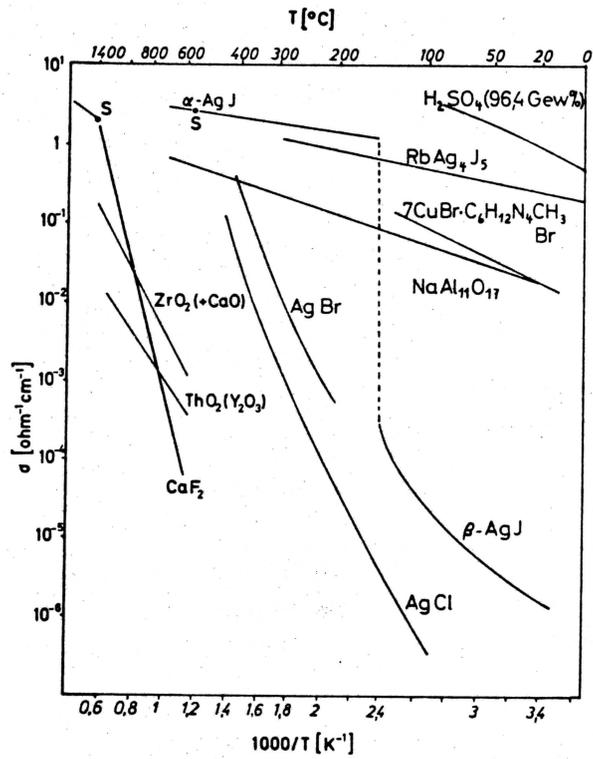
(b)



•Al
 OXYGEN
 ONd

Fig 2

a)



b)

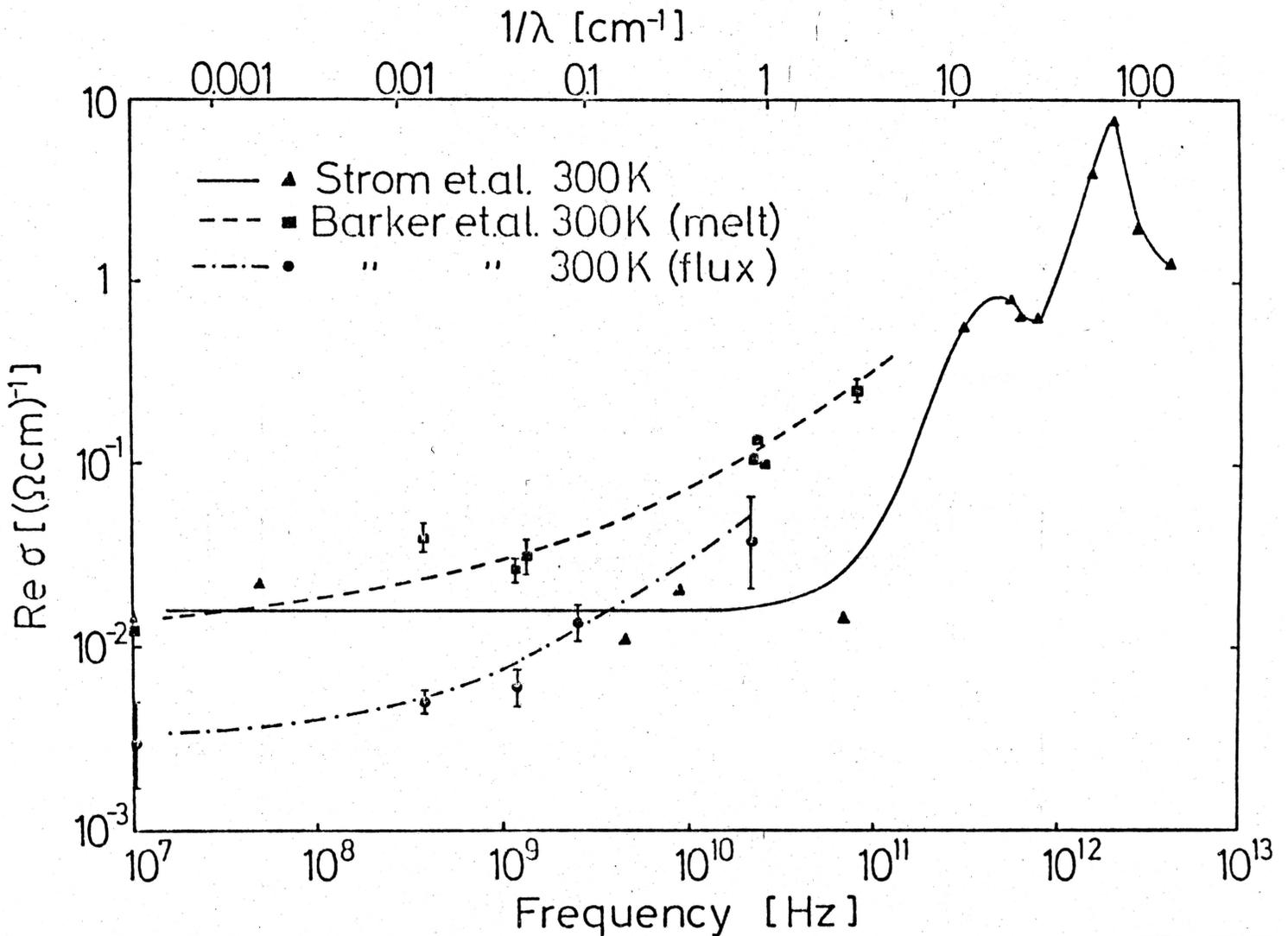
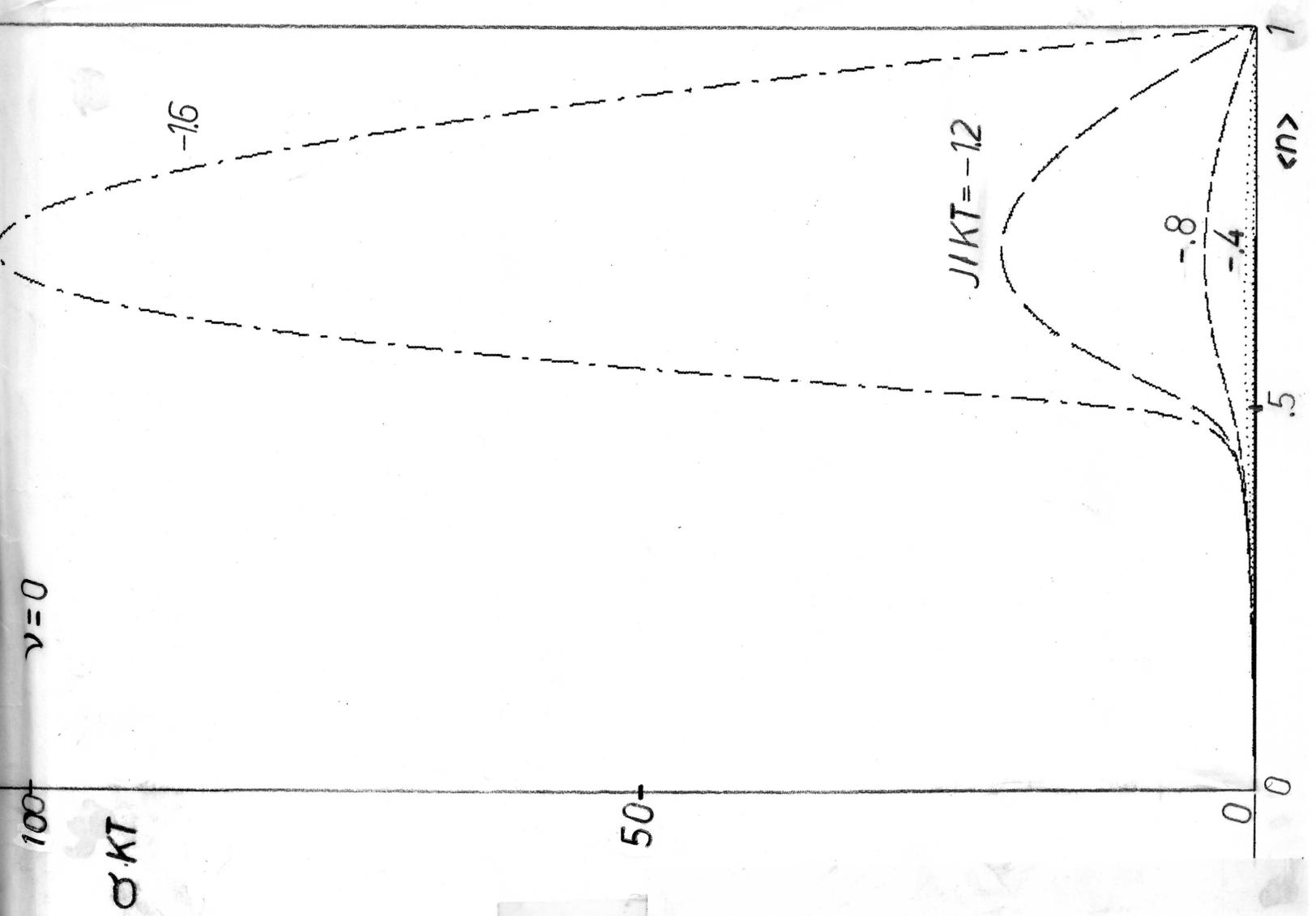


Fig 3

b)



a)

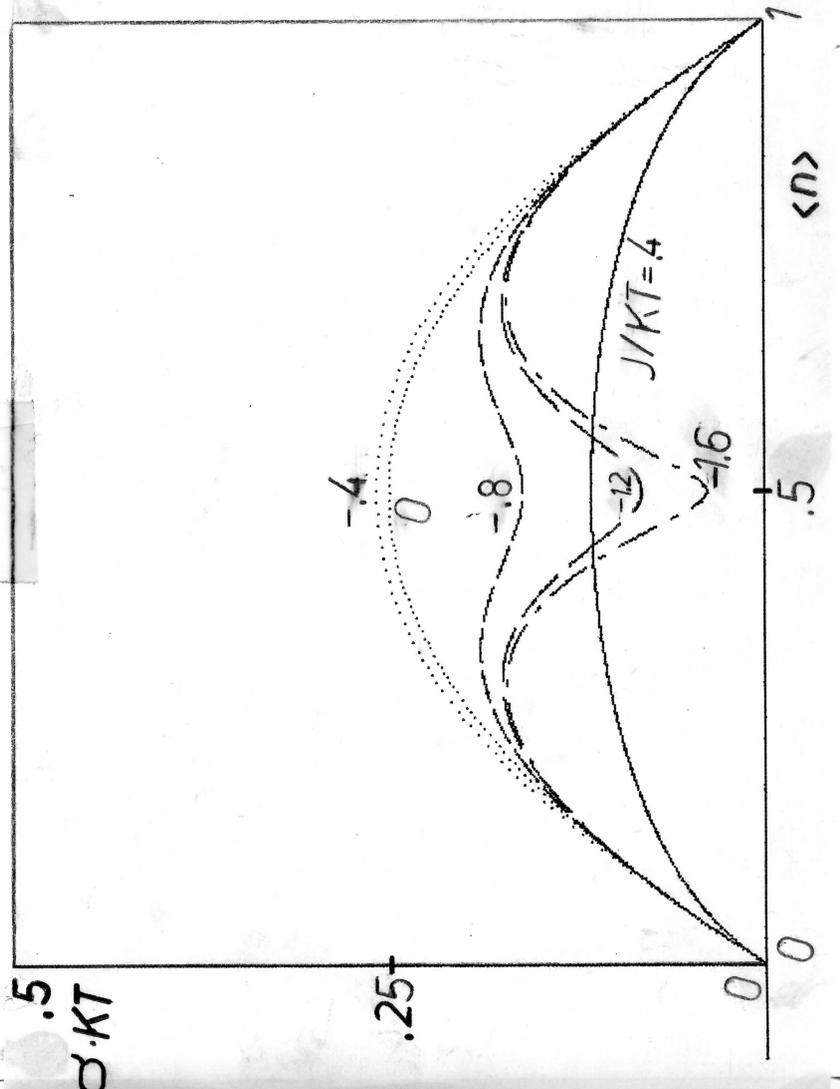
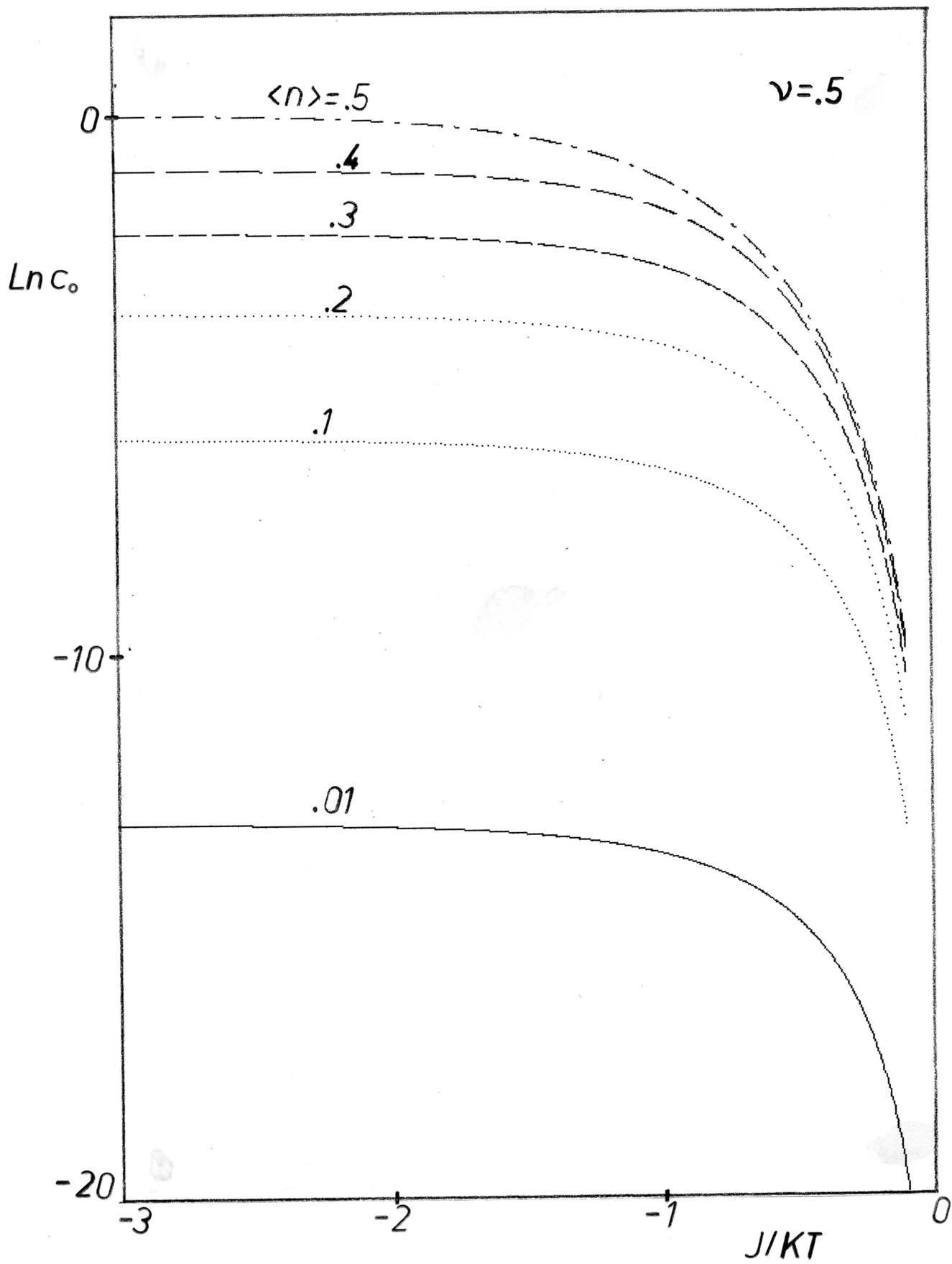


Fig 4



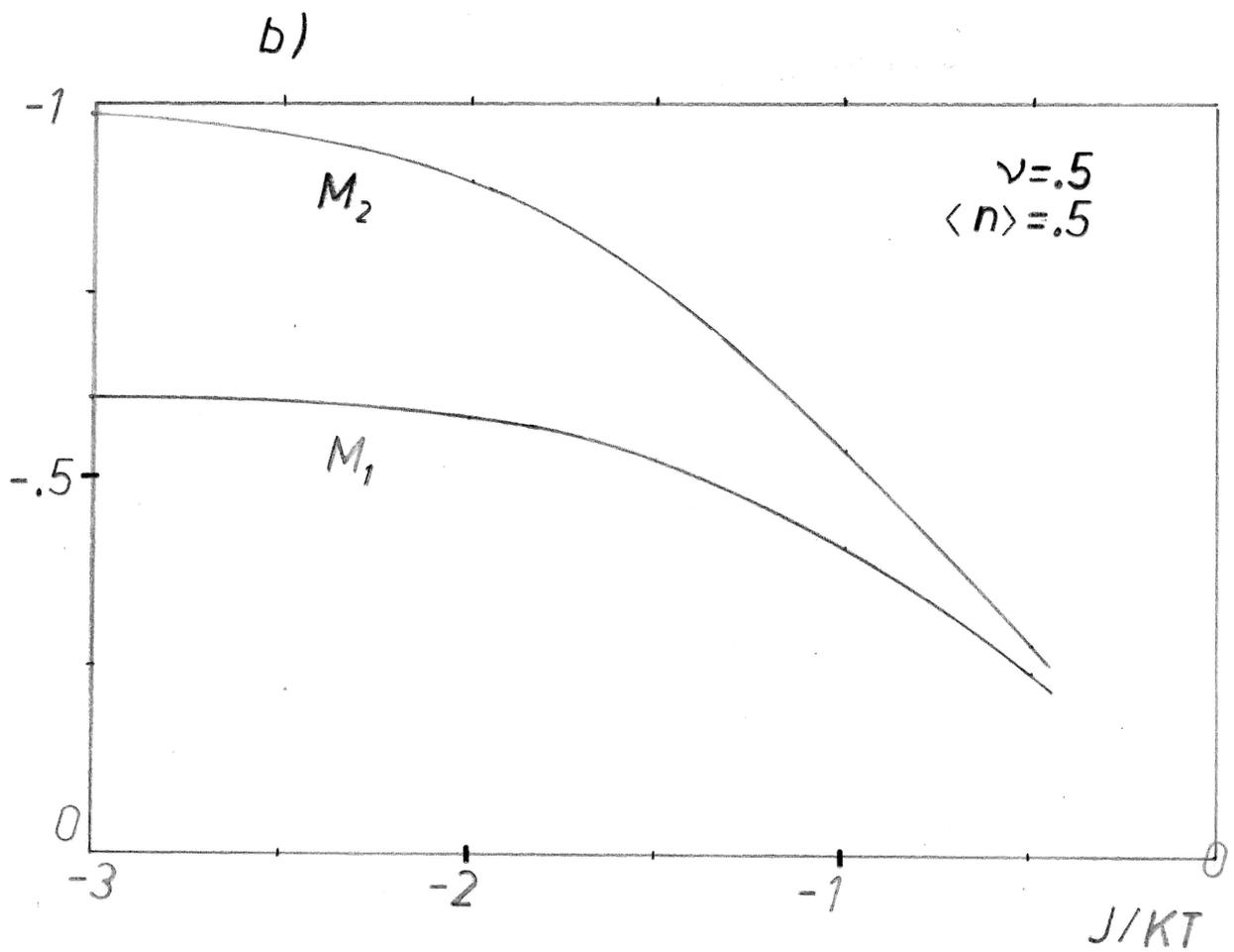
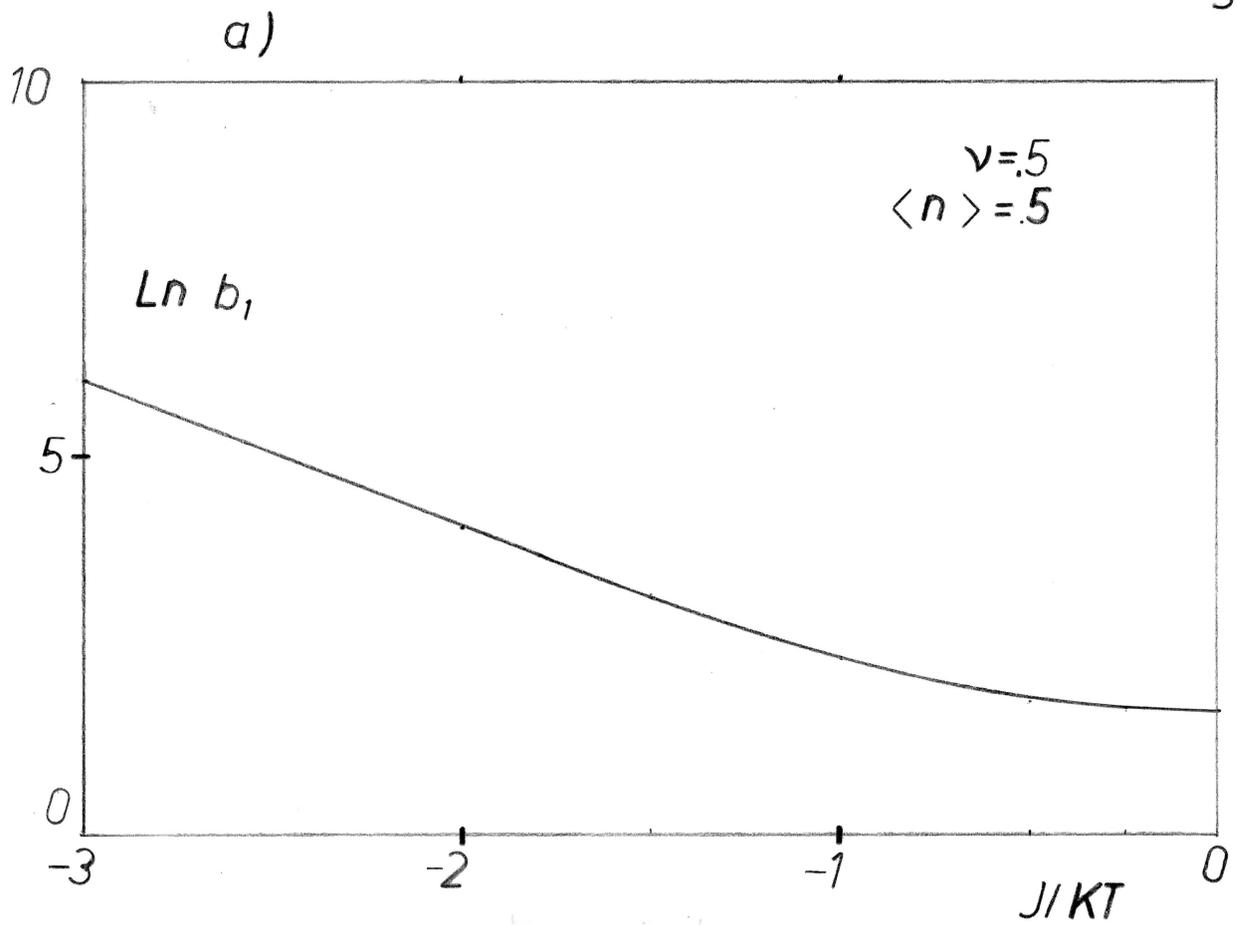


Fig 6

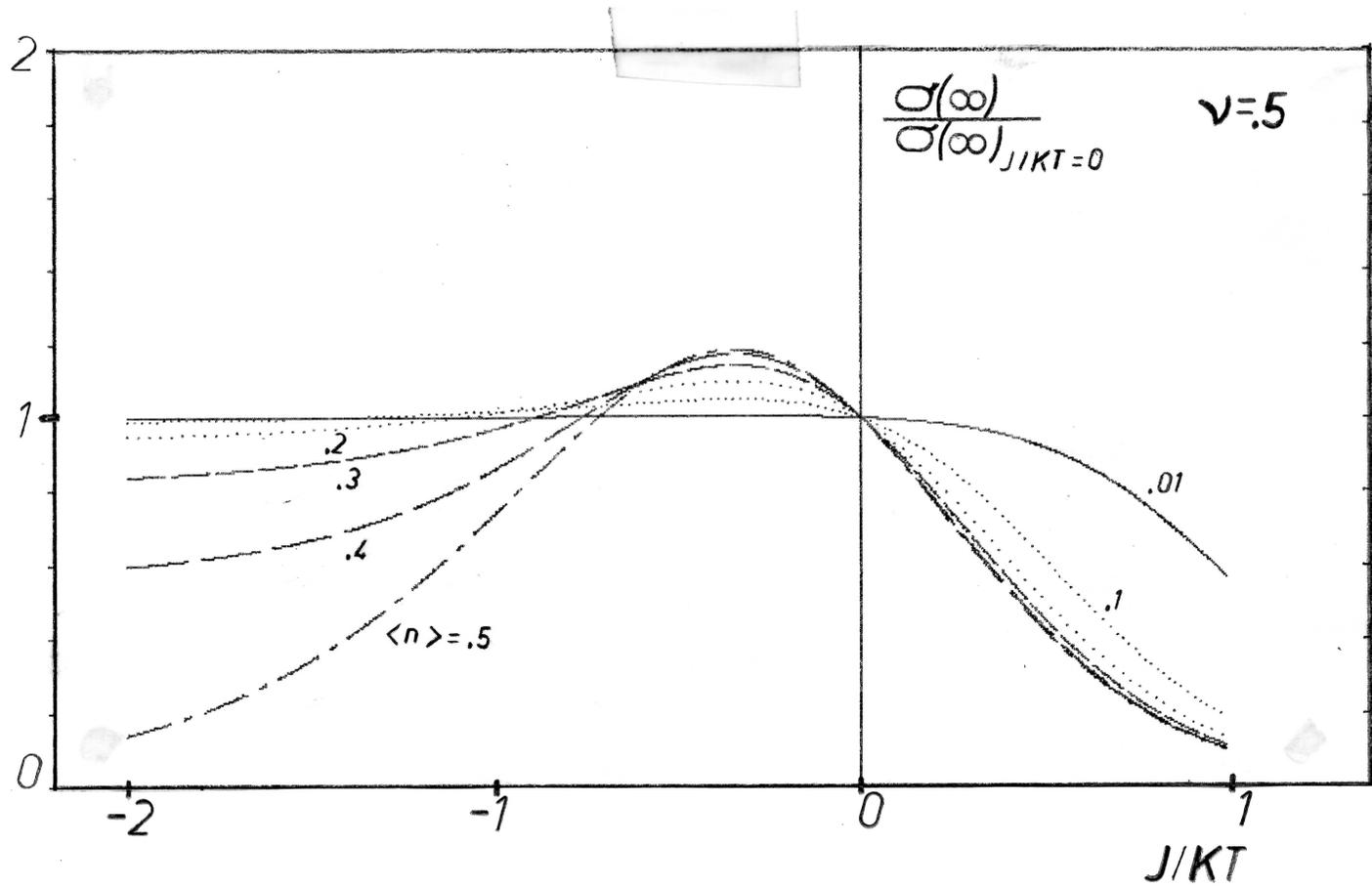


Fig 7

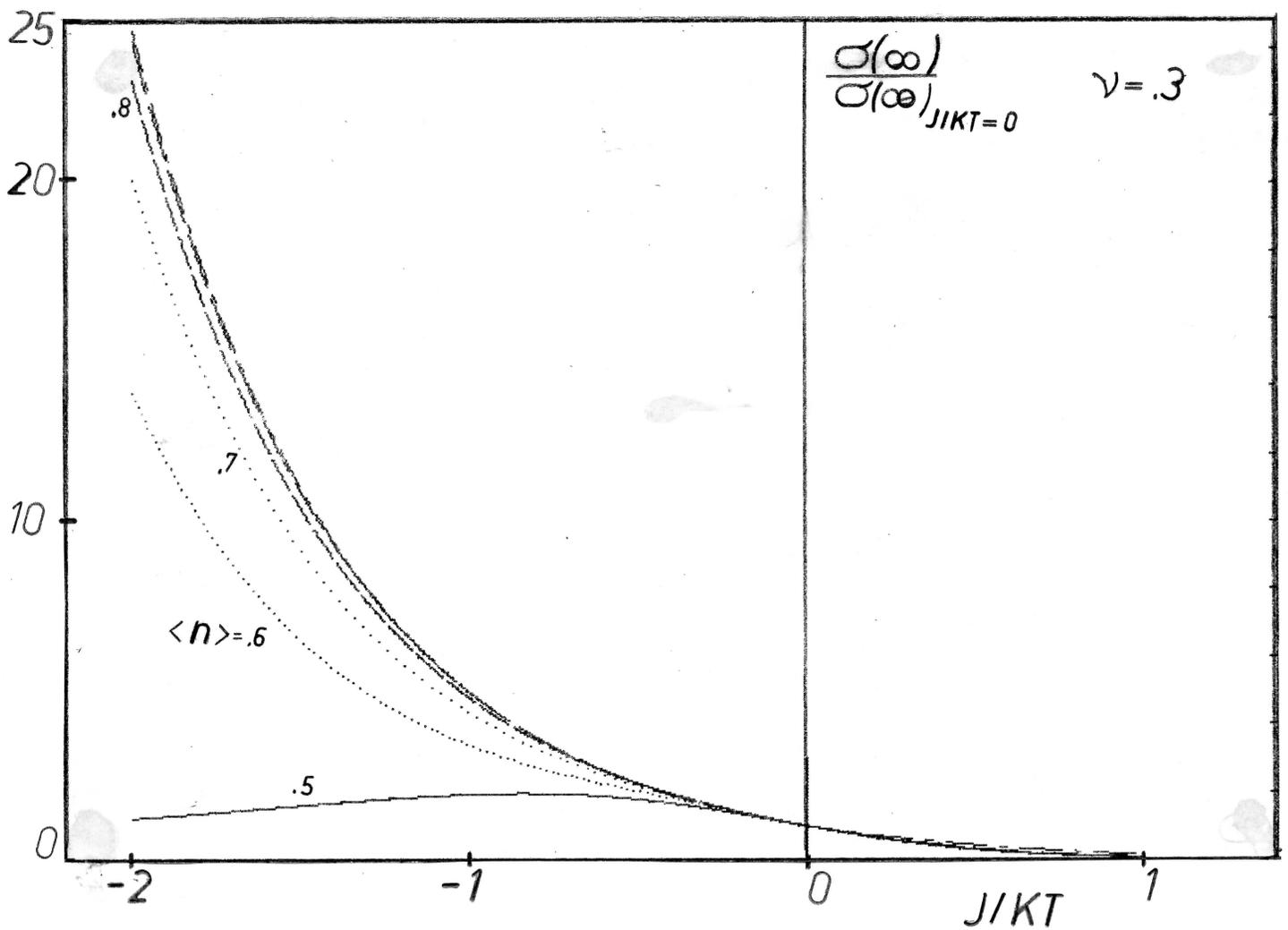
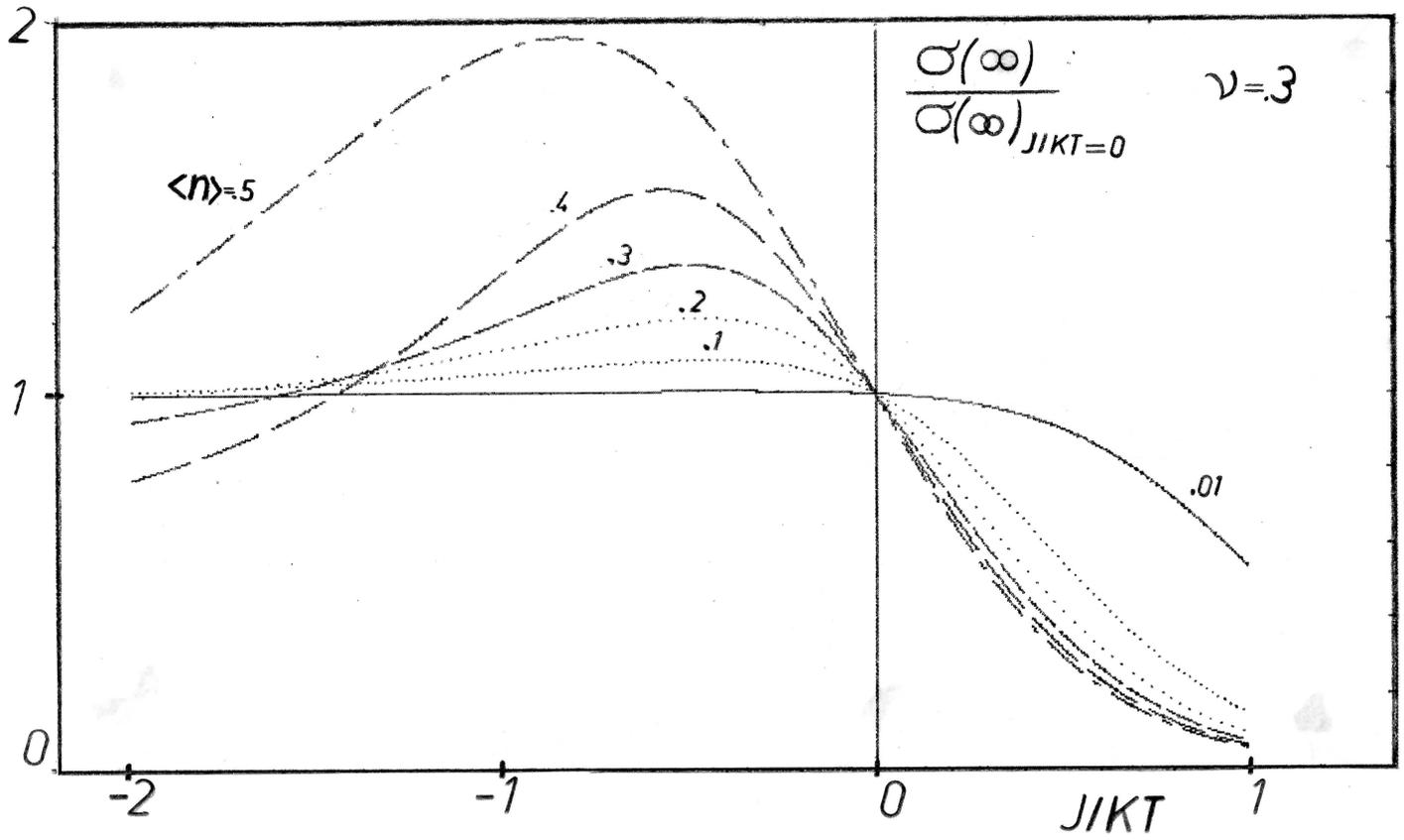


Fig 8

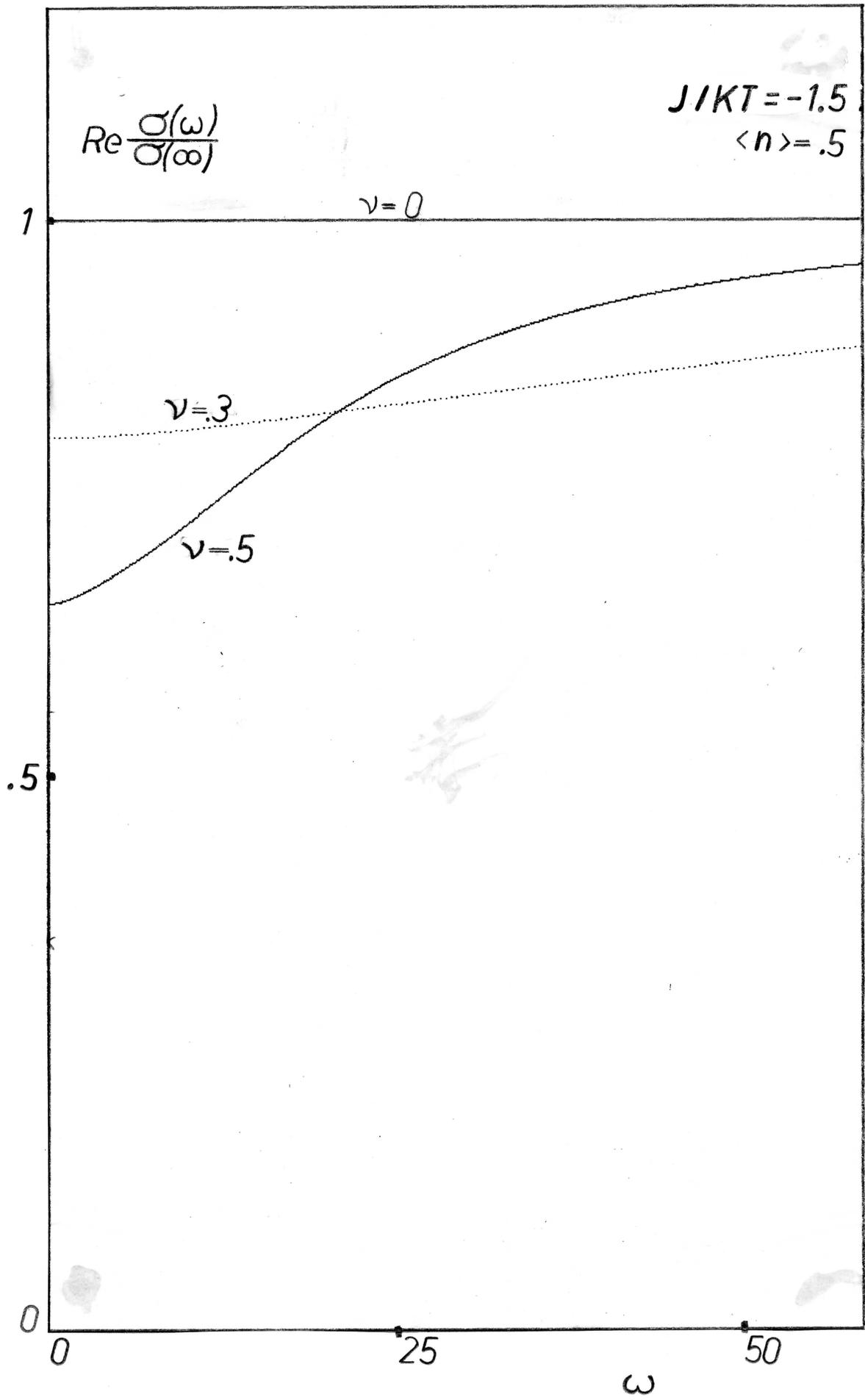


Fig 9

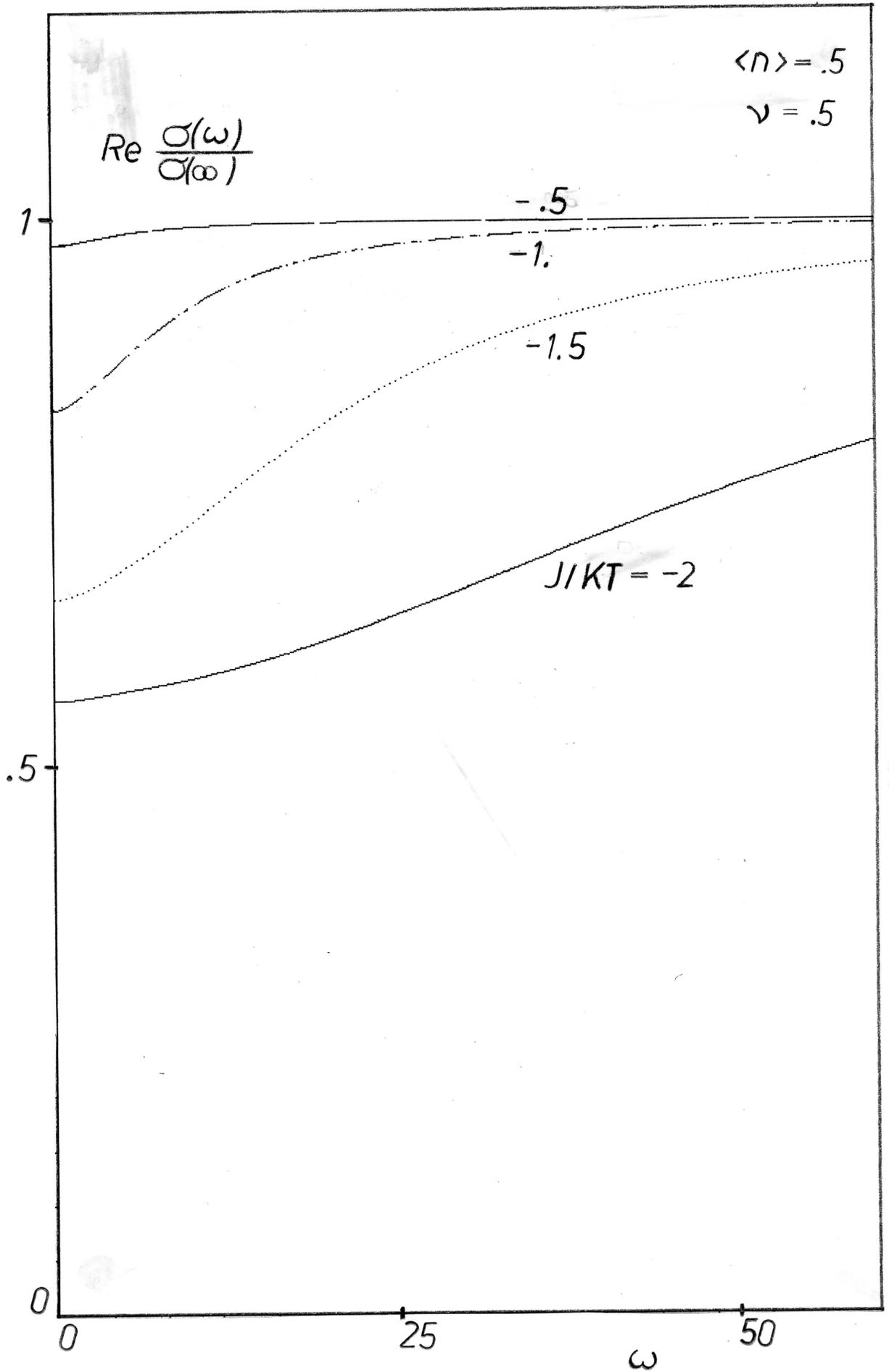
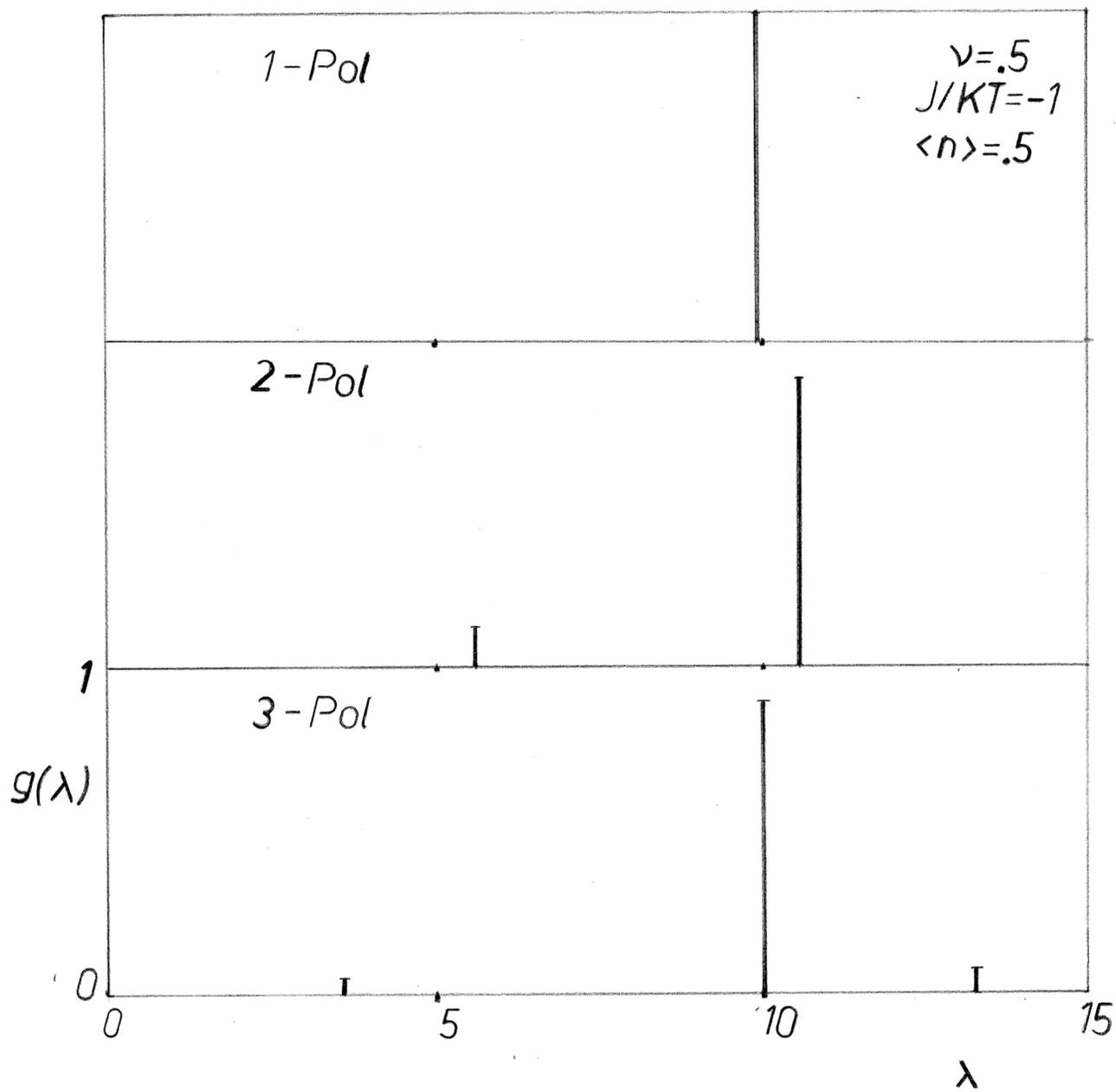


Fig 10



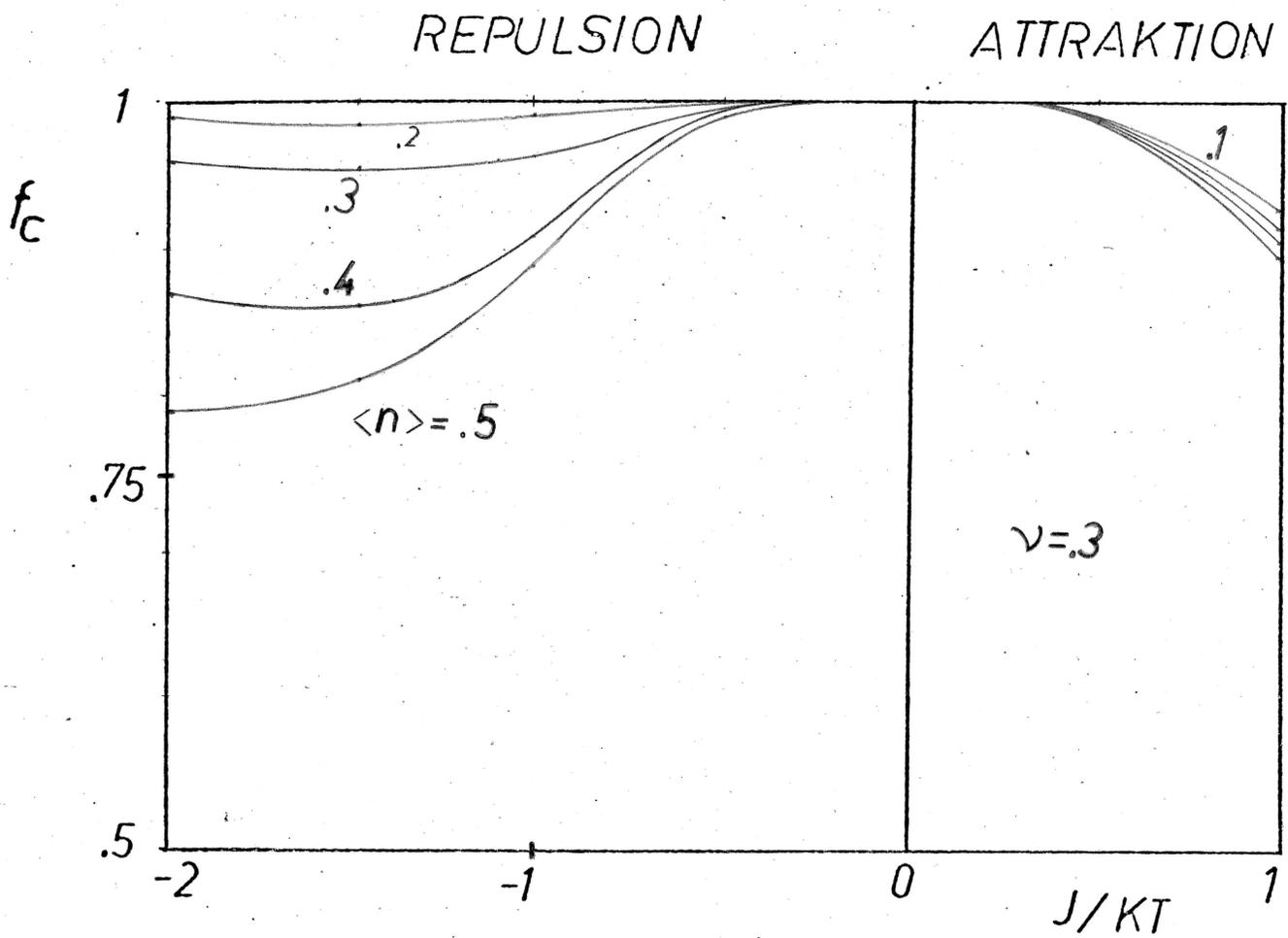
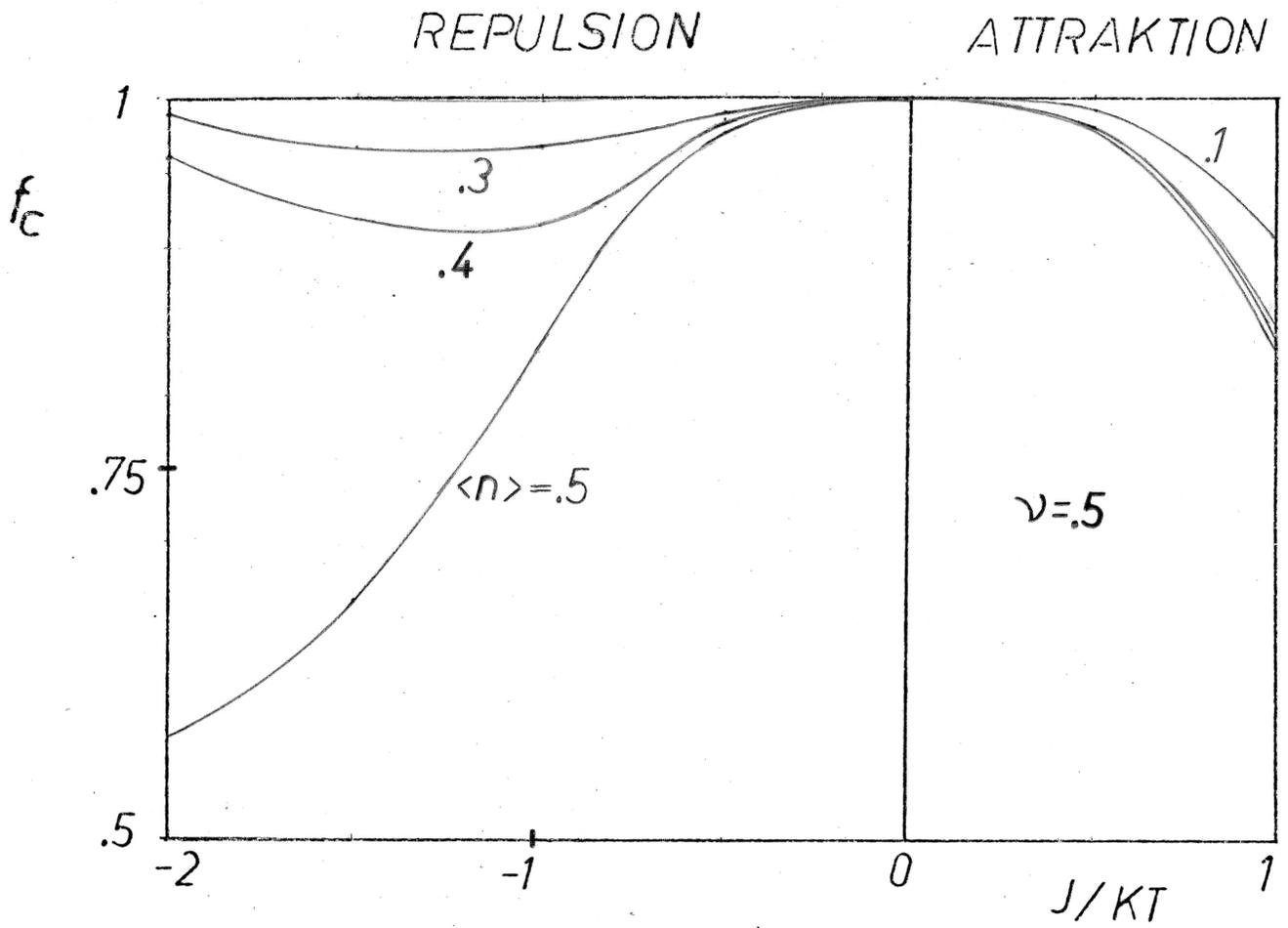


Fig 12

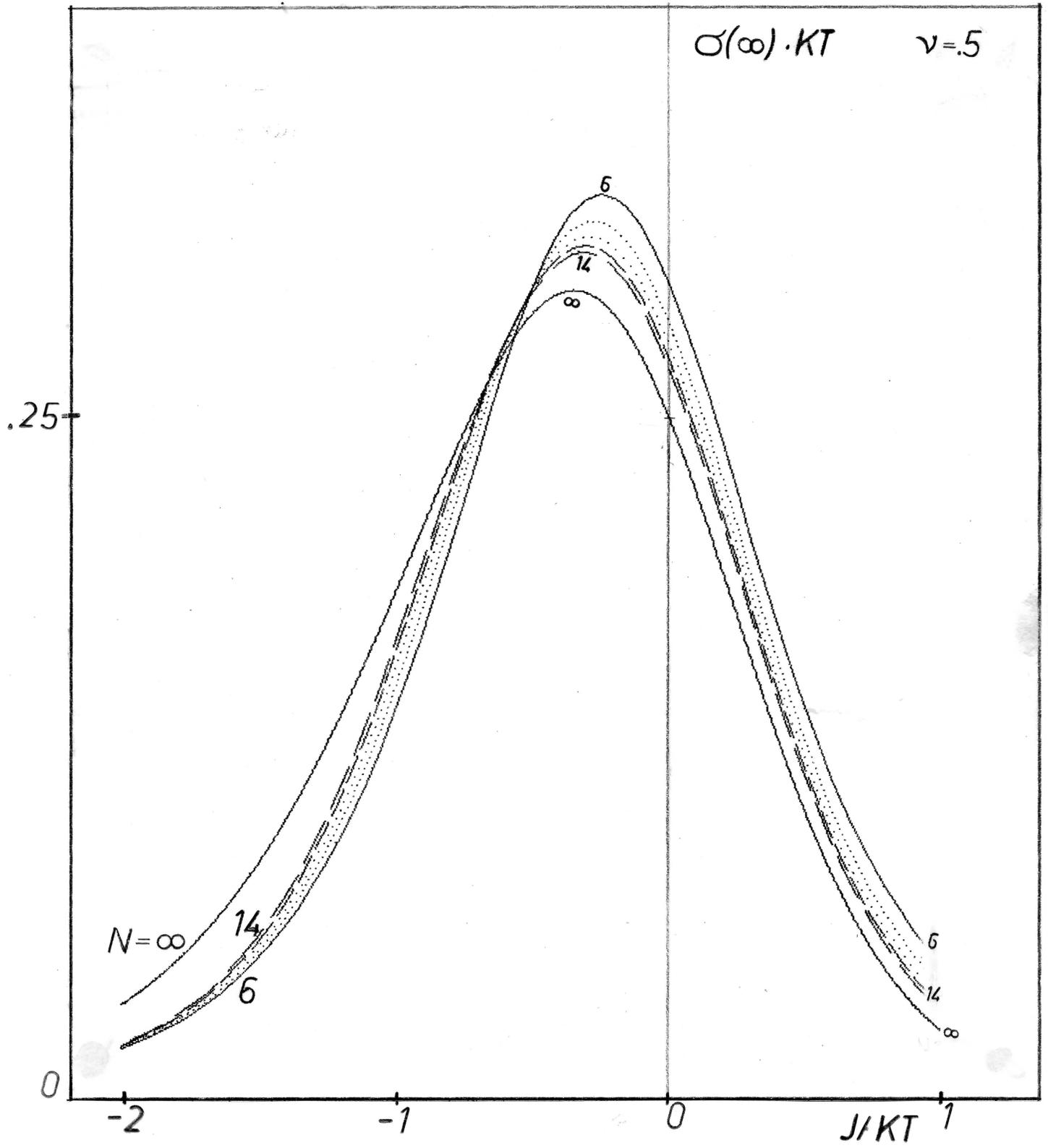


Fig 13

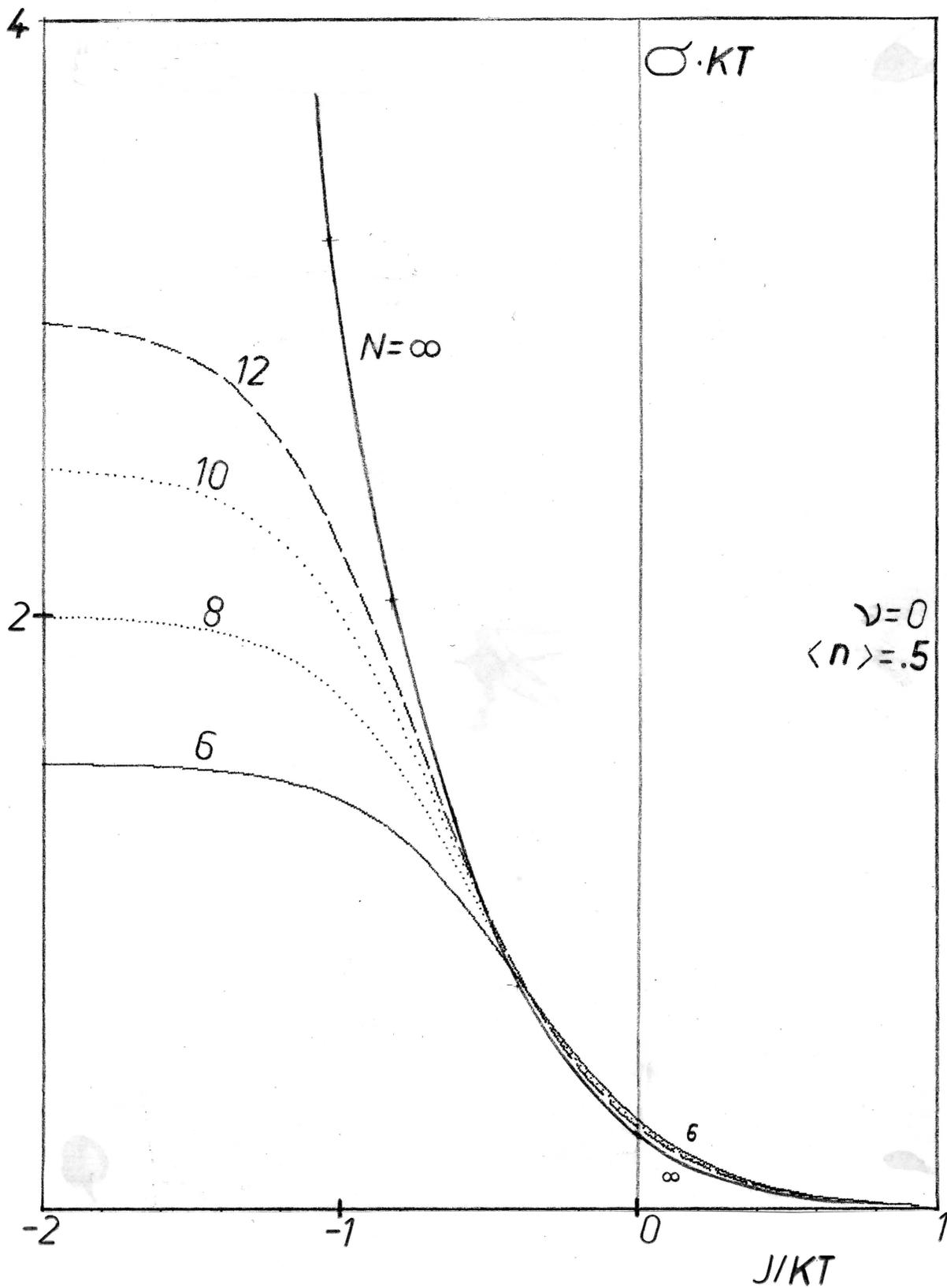
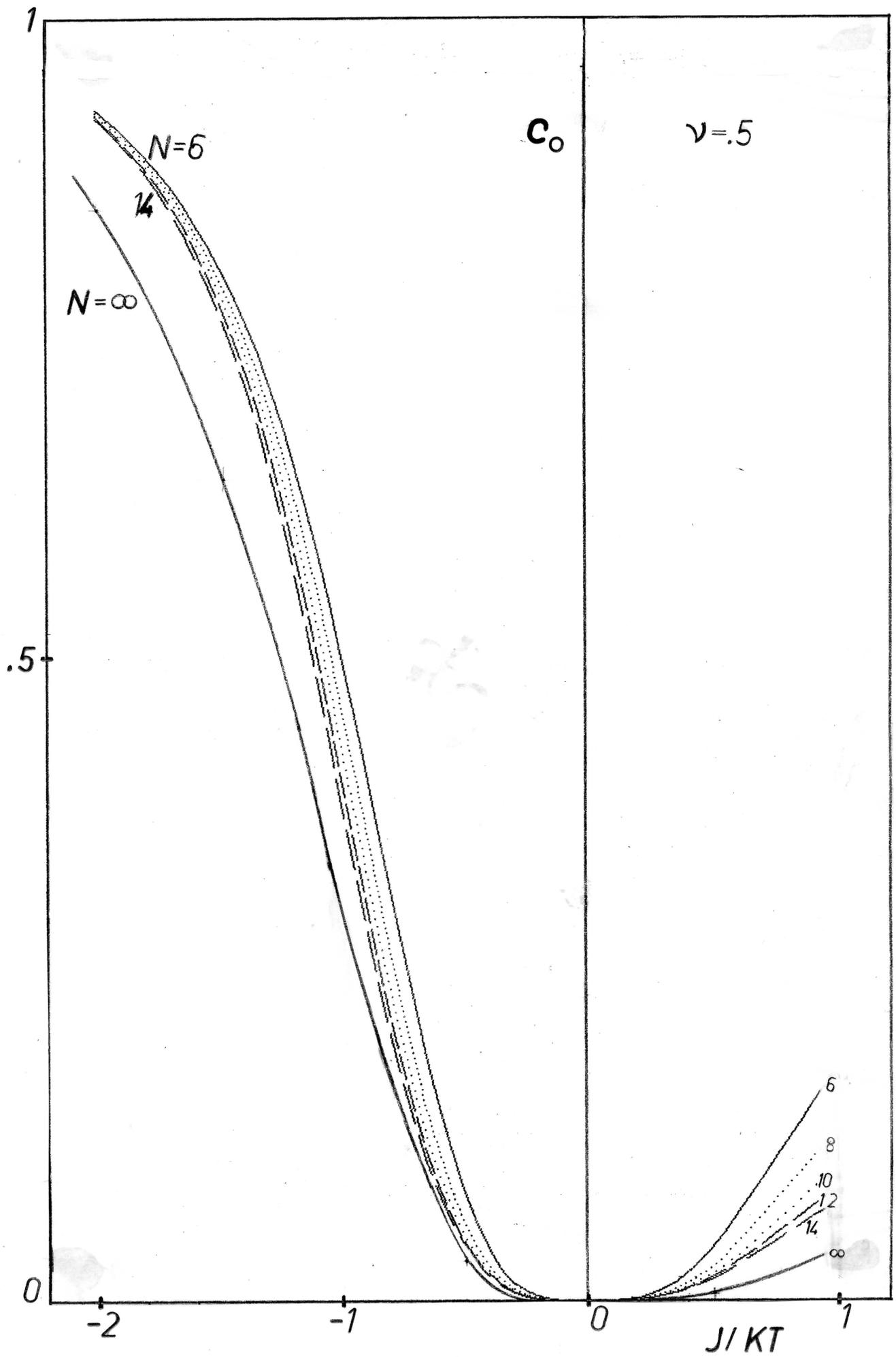


Fig 14



Ich danke Herrn Prof. Dr. Peschel für sein stetes
Interesse am Fortgang der Arbeit und für die vielen
hilfreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Forstmann verdanke ich ein verbesser-
tes anschauliches Verständnis des Modells.