
Wechselwirkungseffekte in getriebenen Diffusionssystemen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Osnabrück
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Marcel Dierl

Osnabrück, im Mai 2014

Erstgutachter: Prof. Dr. Maaß

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gemmer

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 2014

Kurzfassung

Getriebener Transport wechselwirkender Teilchen in niederdimensionalen Systemen steht im Fokus unterschiedlicher Wissenschaftsdisziplinen. Zur Beantwortung physikalisch motivierter Fragestellungen wird hierbei im großen Maße auf einfache Modellsysteme wie getriebene Gittergase zurückgegriffen. Speziell für den „asymmetric simple exclusion process“ (ASEP), ein eindimensionales Gittergas mit Ausschlusswechselwirkungen zwischen den Teilchen, existiert eine Vielzahl analytischer Lösungsmethoden wie der Matrixprodukt-Ansatz, der Bethe-Ansatz oder Rekursionsverfahren, deren Resultate einen Einblick in die faszinierende Physik kollektiver Transportphänomene vermitteln. Insbesondere lassen sich durch dieses Konzept randinduzierte Phasenübergänge und damit verbundene Staueffekte in offenen Systemen verstehen.

Dadurch inspiriert werden im ersten Teil der vorliegenden Arbeit eindimensionale Gittergase auf repulsive Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen erweitert. Etablierte Lösungsmethoden des Standard-ASEP lassen sich bei der Einführung zusätzlicher Teilchenwechselwirkungen nicht mehr verwenden. Durch ein Verfahren, das auf der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie klassischer Fluide basiert, können Evolutionsgleichungen für Dichten, Korrelationsfunktionen und Ströme hergeleitet werden, die eine gute Beschreibung der Kinetik dieser Systeme erlauben. Für Sprungdynamiken in einer Dimension, welche bestimmte Relationen erfüllen, können exakte Strom-Dichte-Beziehungen im Bulk hergeleitet werden. Hierzu zählen insbesondere die für viele Applikationen relevanten Glauber-Raten.

Offene Systeme werden anhand zweier verschiedener System-Reservoir-Kopplungen studiert. Ein Kopplungsmechanismus ist derart konstruiert, dass die Extremalprinzipien bezüglich des Stroms anwendbar sind, um Phasendiagramme aus der Strom-Dichte-Relation im Bulk direkt abzuleiten. Für die zweite Randankopplung ist jedoch eine sorgfältige Auswertung der Bulkwerte stationärer Dichteprofile erforderlich, um randinduzierte Phasenübergänge zu detektieren. Hierbei zeigt sich, dass oberhalb einer kritischen Wechselwirkungsstärke zwischen den Teilchen reichhaltige Phasendiagramme auftreten. Es stellt sich ferner heraus, dass ihre Topologie vorrangig von der gewählten System-Reservoir-Kopplung abhängt. Ein tieferes Verständnis hierzu erlangt man durch die Behandlung der Teilchen-Loch-Symmetrie in offenen Systemen. Ihre Auswirkung auf die Topologie der Phasendiagramme wird ebenfalls adressiert.

Im zweiten Teil der Dissertationsschrift dient der ASEP als Grundlage, um stochastische Transportvorgänge in Brownschen Pumpen und in organischen Solarzellen mit Heteroübergang zu modellieren. Brownsche Pumpen arbeiten unter dem ständigen Einfluss thermischer Fluktuationen zyklisch in der Zeit und transportieren dabei Teilchen von einem Reservoir zu einem anderen. In dieser Arbeit wird ein Modell untersucht, in dem der Teilchentransport durch ein zeitabhängiges Wellenpotenzial ermöglicht wird. Anhand von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen des Pumpensystems wird herausgearbeitet, dass Phasenübergänge in periodengemittelten Dichten und Strömen auftreten, falls Ausschlusswechselwirkungen zwischen den Teilchen berücksichtigt werden. Diese Übergänge sind bereits aus ASEP-Systemen mit statischen Triebkräften bekannt. Es wird argumentiert, dass Phasenübergänge in Brownschen Motoren generischer Natur sind, wenn diese in offenen Umgebungen operieren. Die gefundenen Phänomene können die Optimierung und die Effizienz der molekularen Transportsysteme beeinflussen.

Effizienzanalysen stehen auch in der organischen Photovoltaik im Brennpunkt der Forschung. Besonders auf den polymerbasierten Solarzellen ruhen die Hoffnungen für die zukünftige Energieversorgung. Effiziente Bauformen bestehen aus organischen Elektronendonator- und Elektronenakzeptormaterialien, deren Grenzfläche eine entscheidende Rolle bei der Generierung freier Ladungsträger spielt. In dieser Arbeit wird ein minimales Gittergasmodell mit sechs Mikrozuständen vorgestellt, das elementare Prozesse an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche abbildet. Die stationäre Lösung der unterliegenden Master-Gleichung liefert Erkenntnisse über die Strom-Spannungs-Kennlinie und das Leistungsverhalten des photovoltaischen Systems und deren Abhängigkeit von strahlungslosen Verlustprozessen, wie sie an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche auftreten. Darüber hinaus gibt die Untersuchung des Wirkungsgrads bezüglich der Energielücke zwischen den LUMO-Niveaus der Donator- und Akzeptorphasen einen theoretischen Zugang, um organische Solarzellen mit Heteroübergang durch geeignete Materialzusammenstellungen zu optimieren.

Abstract

Driven transport of interacting particles in low-dimensional systems is of vital interest in many different areas of research. To answer physically motivated questions in this field, often simple models, like driven lattice gases, are considered. Especially for the asymmetric simple exclusion process (ASEP), a one-dimensional lattice gas with site exclusions between particles, several analytical approaches, as, for example the matrix product ansatz, the Bethe ansatz or recursion methods, exist whose results provide deeper insights into the fascinating physics of collective transport phenomena. In particular, this concept allows one to understand boundary-induced phase transitions and corresponding jamming effects in open systems.

Inspired by the standard ASEP, the first part of this Thesis considers one-dimensional lattice gases with repulsive nearest-neighbor interactions beyond hard-core exclusions. The analytical approaches for the standard ASEP fail when introducing additional interparticle interactions. In this work an approach based on the time-dependent density functional theory for classical fluids is presented that copes with these interactions. Evolution equations for densities, correlation functions and currents are derived which describe the kinetics of such systems to a good approximation. For jump dynamics in one dimension, which fulfill certain relations, exact current-density relations in the bulk can be obtained. In particular the widely employed Glauber rates belong to this class.

Open systems are studied by two distinct examples of system-reservoir couplings. One coupling mechanism allows the application of the minimum and maximum current principles to derive phase diagrams by means of the bulk current-density relation, while the second one requires a careful evaluation of the bulk density in stationary profiles. Complex phase diagrams can be observed when the interaction strength between the particles exceeds a critical value. Furthermore, the topology of the boundary-induced phase diagram is strongly influenced by the system-reservoir couplings. This can be understood when one realizes the role of particle-hole symmetry in open systems and its consequences for the shape of the phase diagram.

The second part of the Thesis deals with stochastic particle transport in Brownian pumps and in organic heterojunction solar cells, where the ASEP serves as a building block for the modeling. Brownian pumps operate cyclically in time and transport particles from one reservoir to another in the presence of thermal noise. In this work

a model is studied, in which the particle transport is generated by a traveling wave potential. Results of kinetic Monte Carlo simulations show that phase transitions of period-averaged densities and currents inside the system occur when exclusion interactions between the particles are taken into account. Such transitions are well-known from the ASEP with static bias. It is argued that phase transitions of period-averaged densities and currents are a generic feature of Brownian motors when they are operating in open systems. They can influence the optimization and the efficiency of these systems.

Efficiency analysis is also of particular interest in the field of organic photovoltaics. A promising concept for energy supply in future is given by polymer-based heterojunction solar cells. They consist of electron-donating and electron-accepting organic materials, where the interface between them plays an important role for generating free charge carriers. In this work a minimal lattice gas model with six microstates is presented that focuses on the fundamental processes at the donator-acceptor interface. The stationary solution of the underlying master equation yields results for current-voltage behavior and power characteristics, and their dependence on nonradiative loss processes occurring at the donator-acceptor interface. Furthermore, a performance analysis with respect to the energy gap between the LUMO levels of the donor and acceptor provides a theoretical background to find optimal material blends for heterojunction solar cells.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
1.1	Prototyp eindimensionaler Gittergase	13
1.2	Analytische Beschreibung und Eigenschaften des TASEP	14
1.3	Fokus der Arbeit	21
2	Eindimensionaler Teilchentransport mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen	23
2.1	TASEP mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen	24
2.2	TDFT und MCAK	25
2.3	Strom-Dichte-Relation im Bulk	28
2.4	Teilchentransport in offenen Systemen	30
2.4.1	Kopplung an Teilchenreservoirs	30
2.4.2	Randinduzierte Phasenübergänge	32
2.4.3	Teilchen-Loch-Symmetrie	40
2.5	ASEP mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen	42
3	Brownsche Pumpen	49
3.1	Einleitende Bemerkungen	49
3.2	Einfluss Nächster-Nachbar-Wechselwirkungen	51
3.2.1	Modell	51
3.2.2	Dichten und Ströme	53
3.3	Phasenübergänge in Brownschen Pumpen	56
3.3.1	Strom-Dichte-Relation und Phasendiagramm	56
3.3.2	Offene Systeme	59
4	Transport in organischen Solarzellen	65
4.1	Organische Solarzellen - ein Abriss	65
4.2	Sechs-Zustände-Modell	68
4.3	Resultate	73
4.3.1	Strom-Spannungs-Charakteristik und Leistung	73
4.3.2	Wirkungsgrade	76

5 Zusammenfassung und Ausblick	81
A Wahrscheinlichkeitsverteilung von Mikrozuständen im ASEP	85
B Exakte Berechnungen im stationären Nichtgleichgewicht: Herleitung von Ratenrelationen	87
C Kinetischer Monte-Carlo-Algorithmus für zeitabhängige Übergangs- raten	89
Literaturverzeichnis	91
Publikationsliste	103

Abbildungsverzeichnis

1.1	Teilchensprung im ASEP	13
1.2	TASEP mit periodischen und offenen Randbedingungen	15
1.3	Strom-Dichte-Relation und Phasendiagramm des TASEP	16
1.4	Mean-Field-Dichteprofile	18
2.1	Teilchensprung im TASEP mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen	24
2.2	Zweipunkt-Korrelationsfunktion und Strom-Dichte-Relation	29
2.3	Strom-Dichte-Relation mit Exponentialraten	30
2.4	Kopplung an Teilchenreservoir	31
2.5	Veranschaulichung der BA- und EB-Kopplung	32
2.6	Phasendiagramme	34
2.7	Zeitentwicklung von Dichteprofilen	36
2.8	Stationäre Dichteprofile	37
2.9	Strom-Dichte-Relation und Strom-Driftstärke-Zusammenhang	44
2.10	Verbundwahrscheinlichkeiten	46
3.1	Modell	52
3.2	Zeitverhalten von Dichten und Strömen	54
3.3	Periodengemittelte Dichten	55
3.4	Strom-Dichte-Relation und Phasendiagramm	58
3.5	Teilchensprünge in das System und in die Reservoir	60
3.6	Phasenübergang für BA-Randankopplungen	61
3.7	Phasenübergang für EB-Randankopplungen	62
4.1	Elementarprozesse in einer Solarzelle mit Bulk-Heteroübergang	67
4.2	Sechs-Zustände-Modell	69
4.3	Mikrozustände des Systems	70
4.4	Visualisierung der Master-Gleichung als Netzwerk	73
4.5	Strom und Leistung als Funktionen der Spannung	75
4.6	Wirkungsgrade	79

1 Einleitung

Die Untersuchung stochastischer Systeme steht im Fokus verschiedener Forschungsdisziplinen. Anwendung findet diese breite Systemklasse beispielsweise bei der Analyse von Finanzmärkten [1], der Entwicklung von Populations- und Epidemiemodellen [2, 3], der Erstellung von Wetterprognosen [4] oder der Beschreibung stochastischer Transportvorgänge in verschiedenartigen biologischen und physikalischen Systemen [5–10]. Letztere sind Lehrbeispiele für Nichtgleichgewichtsprozesse. Vor allem die Modellierung stochastischer Transportmechanismen ist von grundlegender Bedeutung, z. B. um die Dynamik des Straßenverkehrs [6, 9, 11], Ladungstransferprozesse in organischen photovoltaischen Systemen [12–14], molekulare Abläufe in biologischen Zellen [5, 10, 15] oder Transportvorgänge in Quantensystemen zu verstehen [16]. Obwohl viele interessante quantenmechanische Transportphänomene in Nanostrukturen oder bei tiefen Temperaturen beobachtet werden können, sind diese nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Ihr Fokus liegt vielmehr auf klassischen Systemen mit thermisch aktivierten Elementarprozessen.

Im Rahmen der stochastischen Thermodynamik lassen sich Begriffe der klassischen Theorie wie Arbeit und Wärme auf mikroskopische Systeme übertragen, in dem diese Prozessgrößen auf Basis von Einzeltrajektorien definiert werden und somit stochastischen Charakter annehmen. In diesem Zusammenhang stößt man in der Literatur auf sogenannte Fluktuationstheoreme, die Ensemblemittelwerte von Funktionen der Arbeit und Wärme im Nichtgleichgewicht mit thermodynamischen Potenzialen im Gleichgewicht verbinden [17, 18]. Das wohl bekannteste unter ihnen ist die Jarzynski-Relation [19], welche die Differenz der freien Energie zwischen zwei Gleichgewichtszuständen mit dem Ensemblemittelwert $\langle \exp(-W/k_B T) \rangle = \int dW p(W) \exp(-W/k_B T)$ in Beziehung setzt. Hierbei bezeichnet $p(W)$ die Wahrscheinlichkeitsverteilungsdichte der mikroskopischen Arbeit W und $k_B T$ die thermische Energie. Dieser Mittelwert wird maßgeblich von den Arbeitswerten seltener Trajektorien bestimmt, die die auslaufenden Flanken der Arbeitsverteilung bilden. Sowohl in realen Experimenten als auch in Computersimulationen ist es jedoch schwer, diese Flanken mit hinreichender statistischer Genauigkeit zu erfassen. Während der Promotionsarbeit habe ich auch zu diesem Problem Untersuchungen durchgeführt [20, 21]. Jedoch bilden die Studien über das asymptotische Verhalten der Arbeitsverteilungen nicht den Inhalt dieser

Dissertationsschrift. Zentrales Thema der Arbeit sind getriebene Diffusionsvorgänge von Teilchen mit Wechselwirkungen.

Bereits bei Berücksichtigung der einfachen Ausschlusswechselwirkungen, d. h. das Vorhandensein eines Teilchens an einer bestimmten Position schließt ein zweites an dieser Stelle aus, können kollektive Effekte auftreten, die zu Phasenübergängen führen. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Untersuchung stationärer Nichtgleichgewichtszustände, die nach hinreichend langer Zeit erreicht werden können und zur Ausbildung eines konstanten Stroms im getriebenen System führen. Im Gegensatz zu Gleichgewichtssituationen, die durch die Gibbs-Boltzmannsche Ensemble-Theorie beschrieben werden, gibt es keine vergleichbaren Konzepte für Systeme im stationären Nichtgleichgewicht. Nahe dem thermischen Gleichgewicht sind zwar im Rahmen der linearen Antworttheorie gewisse Fluktuations-Dissipations-Relationen gültig. Sie erlauben jedoch nur einen sehr beschränkten Einblick in die faszinierende Welt kollektiver Effekte im Nichtgleichgewicht.

Getriebene Gittergase sind sehr geeignete Systeme, um Eigenschaften fernab des thermischen Gleichgewichts zu untersuchen, weil sie häufig analytische Zugänge erlauben und zugleich wesentliche Aspekte der Nichtgleichgewichtsdynamik in realen Applikationen abbilden. Sie gelten daher schon jetzt als Pendant des Ising-Modells in der statistischen Mechanik des Nichtgleichgewichts [22]. Die Untersuchungen in dieser Dissertation werden sich auf eindimensionale Systeme fokussieren. Diese zeigen bereits eine Vielzahl kollektiver Vielteilcheneffekte, insbesondere das Auftreten von Phasenübergängen in offenen Systemen. In Hinblick auf Applikationen ist zu bemerken, dass zahlreiche Transportprozesse in der Natur in effektiv eindimensionalen Strukturen ablaufen. Zum Beispiel übersetzt sich die Translation der mRNA in Zellen als eindimensionale Bewegung von Ribosomen entlang der RNA-Stränge [23]. Darüber hinaus laufen viele Diffusionsprozesse von Molekülen und Ladungsträgern in eng begrenzten Geometrien ab, die Anlass dazu geben, den Vorgang auf einem eindimensionalen Gitter zu beschreiben [5, 10, 15]. Eindimensionale Gittersysteme bilden auch im Weiteren die Grundlage, um sowohl fundamentalen Fragen zu Wechselwirkungseinflüssen als auch applikativ motivierten Problemstellungen zu getriebenen Diffusionssystemen nachzugehen. Eine Einführung in die Thematik getriebener Gittergase wird anhand kanonischer Modelle in den nachfolgenden Abschnitten gegeben.

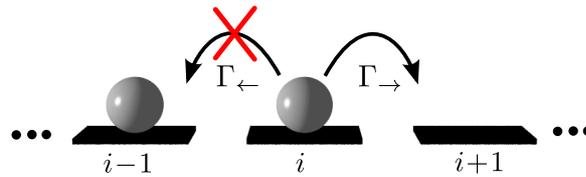


Abbildung 1.1: Teilchensprung im ASEP von Platz i zu $i+1$ mit der Rate Γ_{\rightarrow} . Die Ausschlusswechselwirkung zwischen den Teilchen lässt einen Sprung zu $i-1$ nicht zu.

1.1 Prototyp eindimensionaler Gittergase

Ein paradigmatisches Gittergasmodell eines getriebenen Diffusionssystems in einer Dimension ist der sogenannte asymmetrische einfache Ausschlussprozess (engl. „asymmetric simple exclusion process“, ASEP) [22, 24–26]. Dieser stellt eine der wenigen Konzepte in der statistischen Physik dar, für das exakte Resultate im stationären Nichtgleichgewicht erzielt werden können. Der stochastische Prozess fand erstmalig bei der Beschreibung der Ionendiffusion [27] und der Proteinsynthese [23] Anwendung und wurde unabhängig davon von Harris [28] und Spitzer [29] in die mathematische Literatur eingeführt. Im Laufe der Jahre entstanden ASEP-basierte Modelle für zahlreiche Nichtgleichgewichtsprozesse, wie z. B. zur Beschreibung von Motorproteinbewegungen auf Mikrofilamenten [30–32], inkohärentem Elektronentransport in molekularen Drähten [33] und in organischen Solarzellen [34, 35], Verkehr auf Straßen und Ameisenpfaden [6, 9, 11, 36] oder zur Modellierung von Transportprozessen durch Membrankanäle [5, 15].

Im ASEP kann jeder Gitterplatz aufgrund der Ausschlusswechselwirkung (oft auch als Hard-Core-Wechselwirkung bezeichnet) maximal durch ein Teilchen besetzt sein, sodass Teilchensprünge nur zu freien benachbarten Plätzen erfolgen (siehe Abbildung 1.1). Der Mikrozustand des Systems lässt sich durch den Zustandsvektor $\mathbf{n} = \{n_i\}$ spezifizieren, wobei eine besetzte Gitterposition i die Besetzungszahl $n_i = 1$ aufweist und ein freier Platz i mit $n_i = 0$ charakterisiert wird. Die Dynamik des Vielteilchensystems ist durch die Sprungraten Γ_{\leftarrow} und Γ_{\rightarrow} definiert, wobei für den Standard-ASEP die Normierung $\Gamma_{\leftarrow} + \Gamma_{\rightarrow} = 1$ getroffen wird. Ein Teilchen auf dem i -ten Platz zur Zeit t springt demnach im Zeitfenster zwischen t und $t + dt$ mit der Wahrscheinlichkeit $\Gamma_{\leftarrow} dt$ zum Platz $i - 1$, falls dieser vakant ist und mit der Wahrscheinlichkeit $\Gamma_{\rightarrow} dt$ zur Position $i + 1$, falls sich dort kein Teilchen befindet. Im Standard-ASEP findet eine stochastisch sequentielle Aktualisierung des Systems statt, d. h. Teilchen führen Sprünge stochastisch, entsprechend ihrer exponentiell verteilten Wartezeiten, aus ¹.

¹Im Gegensatz dazu werden in Modellen, die die Dynamik auf Autobahnen oder Ameisenstraßen abbilden, alle Teilchen gleichzeitig betrachtet und mögliche Sprünge simultan ausgeführt.

Für die Raten des ASEP gilt $\Gamma_{\leftarrow} \neq \Gamma_{\rightarrow}$. Haben beide den Wert 0,5, so liegt der symmetrische Fall vor. Verschwindet die Sprungrate für eine Richtung, finden also ausschließlich Teilchensprünge in die andere Richtung statt, spricht man vom „totally asymmetric simple exclusion process“ (TASEP). Dieser unidirektionale Sprungprozess ist von besonderer Bedeutung, da er nahezu alle qualitativen Eigenschaften des ASEP wiedergibt und gleichzeitig kompaktere Formeln liefert [37–39]. Aus diesem Grund werden im folgenden Abschnitt analytische Beschreibungsmethoden am Beispiel des TASEP diskutiert.

1.2 Analytische Beschreibung und Eigenschaften des TASEP

Die Information über die Gitterpositionen aller Teilchen im TASEP-System ist im Mikrozustand \mathbf{n} enthalten. Die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit $P(\mathbf{n}, t)$, die Teilchenkonfiguration \mathbf{n} zur Zeit t vorzufinden, wird bei zeitkontinuierlichen Markov-Prozessen durch die Master-Gleichung

$$\frac{\partial P(\mathbf{n}, t)}{\partial t} = \sum_{\mathbf{n}'} [\Gamma(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n})P(\mathbf{n}', t) - \Gamma(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')P(\mathbf{n}, t)] \quad (1.1)$$

beschrieben. Der erste Term der Gleichung berücksichtigt Übergänge aus den Mikrozuständen \mathbf{n}' in den Zustand \mathbf{n} mit der Rate $\Gamma(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n})$ und der zweite Term beschreibt Übergänge aus der Konfiguration \mathbf{n} in die Zustände \mathbf{n}' mit der Übergangsrate $\Gamma(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$. Die stationäre Lösung $P(\mathbf{n})$ der Master-Gleichung erfüllt

$$\sum_{\mathbf{n}'} \Gamma(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n})P(\mathbf{n}') = \sum_{\mathbf{n}'} \Gamma(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')P(\mathbf{n}). \quad (1.2)$$

Es ist bekannt, dass die Mikrozustände des einfachen Ausschlussprozesses auf einem Ring, d. h. für ASEP- und TASEP-Systeme mit periodischen Randbedingungen [siehe Abbildung 1.2(a)], gleichverteilt auftreten [24, 39, 40]. Eine nähere Begründung hierzu wird in Anhang A gegeben. Für ein System mit N Gitterplätzen und N_{p} Teilchen erhält man aus der Anzahl der möglichen Konfigurationen auf dem Ring die Lösung der stationären Master-Gleichung (1.2),

$$P(\mathbf{n}) = \binom{N}{N_{\text{p}}}^{-1}. \quad (1.3)$$

Um den mittleren Teilchenstrom zwischen zwei benachbarten Gitterplätzen im stationären TASEP zu berechnen, betrachtet man zunächst in einer bestimmten

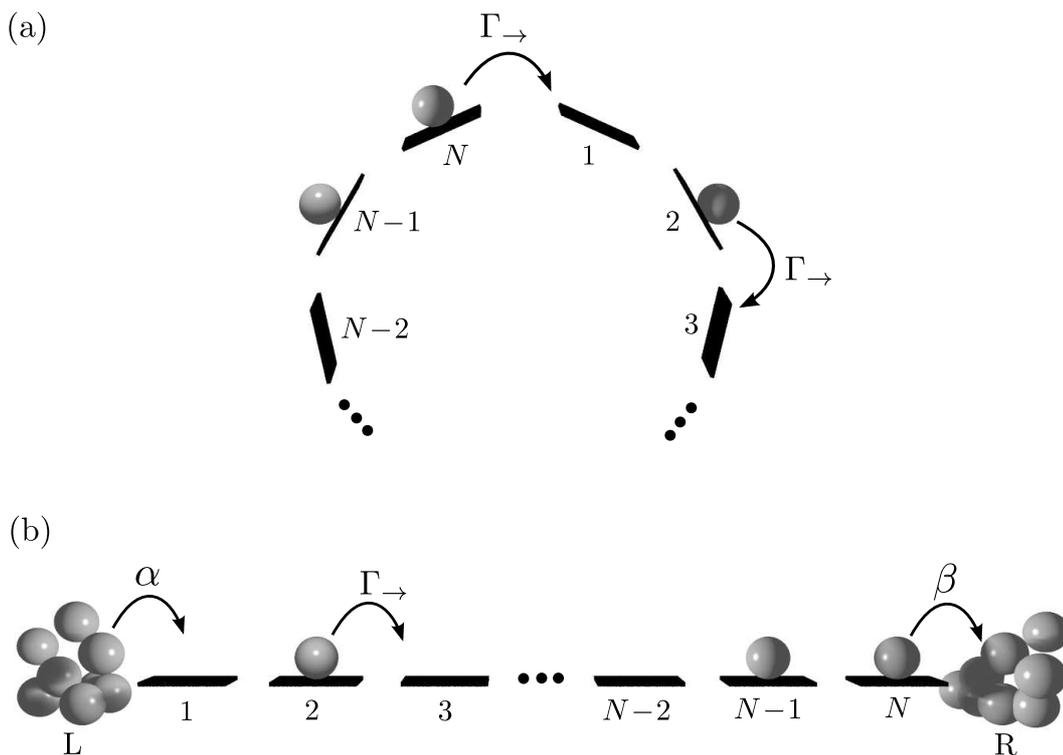


Abbildung 1.2: TASEP mit (a) periodischen und (b) offenen Randbedingungen. In (a) ermöglicht ein geschlossenes Ringsystem Teilchensprünge von $i = N$ zu $i = 1$. Die Darstellung in (b) zeigt die Momentaufnahme des Teilchentransports von L zu R entlang eines Gittersystems mit den Ein- und Austrittsraten α und β .

Konfiguration zwei aufeinanderfolgende Plätze i und $i + 1$ mit $n_i = 1$ und $n_{i+1} = 0$. An dieser Stelle ist ein Sprung mit der Rate $\Gamma_{\rightarrow} = 1$ möglich, der zum Teilchenstrom beiträgt. Bei festen Besetzungszahlen $n_i = 1$ und $n_{i+1} = 0$ verbleiben demnach noch $N_P - 1$ Teilchen, die auf $N - 2$ Gitterplätzen verteilt werden können. Die Anzahl der daraus resultierenden Konfigurationen beträgt $\binom{N-2}{N_P-1}$. In Verbindung mit (1.3) ergibt sich für den stationären Teilchenstrom somit

$$j = \binom{N}{N_P}^{-1} \binom{N-2}{N_P-1} = \frac{N_P}{N} \left(1 - \frac{N_P-1}{N-1} \right). \quad (1.4)$$

Der thermodynamische Grenzfall der Gleichung (1.4) mit $N \rightarrow \infty$, $N_P \rightarrow \infty$ und konstanter Teilchendichte $N_P/N = \rho$ liefert die Strom-Dichte-Relation im Ringsystem [siehe Abbildung 1.3(a)]

$$j = \rho(1 - \rho). \quad (1.5)$$

Das Resultat ist bemerkenswert, denn es entspricht dem naiven Ansatz, den Strom

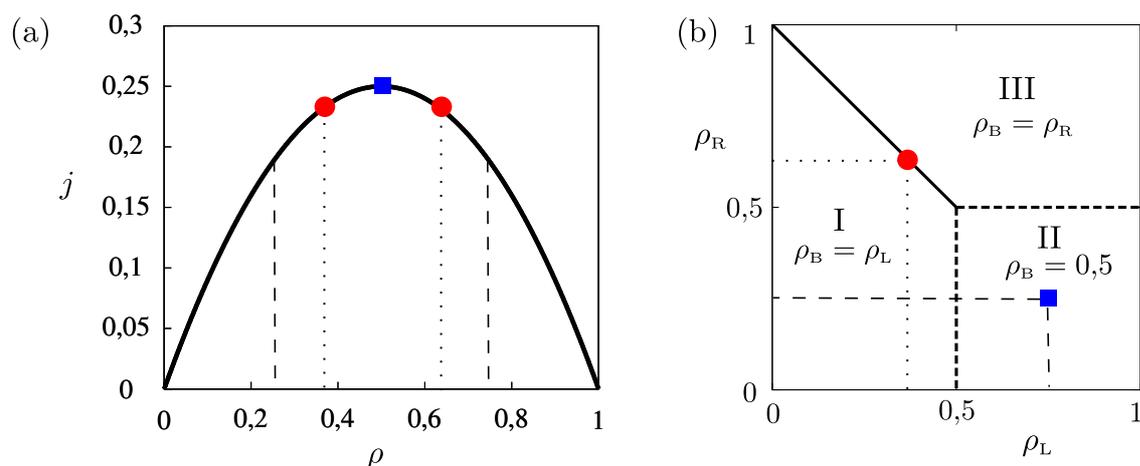


Abbildung 1.3: (a) Strom-Dichte-Relation $j(\rho)$ im Bulk und (b) Phasendiagramm des TASEP. Das Phasendiagramm setzt sich aus drei Gebieten unterschiedlicher Bulkdichte zusammen: I ($\rho_B = \rho_L$, $j_B = \rho_L(1 - \rho_L)$, Phase erniedrigter Dichte); II ($\rho_B = 0,5$, $j_B = 0,25$, Phase maximalen Stroms); III ($\rho_B = \rho_R$, $j_B = \rho_R(1 - \rho_R)$, Phase erhöhter Dichte). Die farbigen Symbole (Punkte und Quadrate) dienen im weiteren Verlauf dazu, die Extremalstromprinzipien zu veranschaulichen.

als Produkt aus den Wahrscheinlichkeiten eines besetzten und eines freien Gitterplatzes auszudrücken.

Es ist ebenfalls faszinierend, dass man aus dieser Relation Erkenntnisse für das offene TASEP extrahieren kann. Dieses verbindet zwei Teilchenreservoir L und R miteinander und erfordert zusätzlich zum Bulksystem (Ringsystem) zwei weitere Regeln für die Teilchendynamik. Ein vakanter Platz $i = 1$ wird mit der Eintrittsrate α durch ein Teilchen aufgefüllt und ein besetzter Platz $i = N$ entsprechend der Austrittsrate β entleert. Bewegen sich die Raten zwischen Null und Eins, können sie leicht mit einer Dichte ρ_L und ρ_R des linken und rechten Teilchenreservoirs in Beziehung gesetzt werden, $\rho_L \equiv \alpha$ und $\rho_R \equiv 1 - \beta$. Eine Momentaufnahme der geschilderten Situation ist in Abbildung 1.2(b) gezeigt. Der stationäre Bulkstrom j_B im offenen System kann auf Basis von (1.5) bestimmt werden,

$$j_B = \begin{cases} \max_{\rho_R \leq \rho \leq \rho_L} j(\rho) & \text{(Prinzip des maximalen Stroms)} \\ \min_{\rho_L \leq \rho \leq \rho_R} j(\rho) & \text{(Prinzip des minimalen Stroms)}. \end{cases} \quad (1.6)$$

Diese Beziehungen sind als Extremalprinzipien des Stroms bekannt [41–44]. Gemäß dieser Stromprinzipien beobachtet man im Inneren des offenen Systems die Bulkdichte ρ_B mit dem zugehörigen Stromwert j_B , die sich aus dem Maximum (Minimum) der Strom-Dichte-Relation (1.5) im Intervall $\rho_R \leq \rho \leq \rho_L$ ($\rho_L \leq \rho \leq \rho_R$) erge-

ben. Die Stromprinzipien sind eine direkte Konsequenz aus der Tatsache, dass die Dichteprofile $\rho = \{\rho_i\}$ entlang des Systems nicht konstant sind, sondern sich an den Randbereichen zu den Reservoirdichten biegen und auftretende diffusive Ströme den Bulkstrom kompensieren. Zum Beispiel treten bei einem monoton fallenden Profil ($\rho_R < \rho_L$) positive Diffusionsströme an den Rändern auf und verschwinden im flachen Bulkbereich. Da aber der Strom (Summe aus Bulk- und Diffusionsstrom) zwischen zwei benachbarten Plätzen entlang des gesamten stationären Systems gleich ist, muss der Bulkstrom j_B aus dem Maximum von (1.5) im Dichteintervall $\rho_R \leq \rho \leq \rho_L$ hervorgehen, damit dieser durch die diffusiven Ströme nahe der Systemränder ausgeglichen werden kann. Durch analoge Betrachtungen kann das Prinzip des minimalen Stroms verstanden werden.

Durch die Anwendung der Extremalstromprinzipien auf die Strom-Dichte-Relation (1.5) können Bulkdichten und -ströme für beliebig gewählte Reservoirdichten bestimmt werden. Beispielsweise erfordert ein offenes System mit $(\rho_L, \rho_R) = (0,75, 0,25)$ die Suche des maximalen Stroms im Dichteintervall $0,25 \leq \rho \leq 0,75$. Dieser ist gemäß (1.5) bei $\rho = 0,5$ mit $j(\rho = 0,5) = 0,25$ zu finden [siehe blaues Quadrat zwischen den gestrichelten vertikalen Linien in Abbildung 1.3(a)].

Die Auswertung aller ρ_L - ρ_R -Kombinationen liefert das Phasendiagramm des stationären TASEP-Systems in Abbildung 1.3(b). Dieses setzt sich aus drei Phasen zusammen. In der Region I (Phase erniedrigter Dichte, $\rho_B < 0,5$) entspricht ρ_B der Dichte des linken Reservoirs und in der Phase III (Phase erhöhter Dichte $\rho_B > 0,5$) der des rechten Reservoirs. Die Phase II (Phase maximalen Stroms) wird durch $\rho_B = 0,5$ und $j_B = 0,25$ charakterisiert. Übergänge zwischen den Phasen I und III (über die breite durchgezogene Linie) sind von erster Ordnung, d. h. während des Übergangs ist ein Sprung der Bulkdichte zu beobachten. Direkt am Übergang koexistieren beide Phasen. Dies wird bei der Anwendung des Prinzips des minimalen Stroms deutlich. Der rote Punkt auf der Phasenübergangslinie $\rho_R = 1 - \rho_L$ mit $\rho_L < 0,5$ manifestiert sich in der Strom-Dichte-Relation an zwei Stellen, und zwar an den Intervallgrenzen (gepunktete vertikale Linien), die durch ρ_L und ρ_R bestimmt sind. Phasenübergänge zweiter Ordnung, die die Phasen I und II bzw. II und III voneinander abgrenzen, sind durch breite gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Oft ist man nicht nur an den Bulkeigenschaften interessiert, sondern auch an dem expliziten Dichteverhalten im gesamten System. Ausgehend von der Master-Gleichung (1.1) gelangt man zur Gleichung für die Zeitentwicklung der Dichten (Mittelwerte der Besetzungszahlen) $\rho_i(t) \equiv \langle n_i \rangle_t = \sum_{\mathbf{n}} n_i P(\mathbf{n}, t)$ [45],

$$\frac{d\rho_i(t)}{dt} = j_{i-1,i}(t) - j_{i,i+1}(t). \quad (1.7)$$

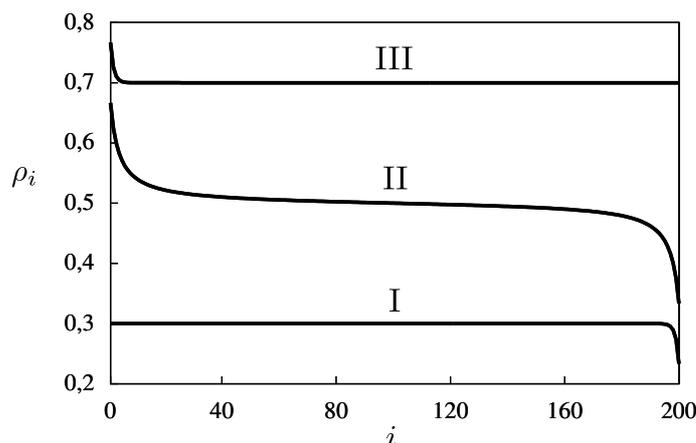


Abbildung 1.4: Mean-Field-Dichteprofile im stationären Zustand für $\rho_L = 0,3$, $\rho_R = 0,1$ (Profil I), $\rho_L = 0,75$, $\rho_R = 0,25$ (Profil II) und $\rho_L = 0,9$, $\rho_R = 0,7$ (Profil III).

Der mittlere Teilchenstrom $j_{i,i+1}(t)$ zwischen den Plätzen i und $i + 1$ in (1.7) ist durch

$$j_{i,i+1}(t) = \langle n_i(1 - n_{i+1}) \rangle_t \quad (1.8)$$

gegeben, wobei $\langle \dots \rangle_t = \sum_{\mathbf{n}} \dots P(\mathbf{n}, t)$ die Konfigurationsmittelung bedeutet. Es ist nun zu überlegen, wie die in (1.8) auftretende Korrelationsfunktion $\langle n_i n_{i+1} \rangle_t$ zu behandeln ist. Eine sehr einfache Variante stellt der herkömmliche Mean-Field-Faktorisierungsansatz $\langle n_i n_{i+1} \rangle_t \approx \langle n_i \rangle_t \langle n_{i+1} \rangle_t$ dar, der auf die Gleichungen

$$\frac{d\rho_i(t)}{dt} = \rho_{i-1}(t)[1 - \rho_i(t)] - \rho_i(t)[1 - \rho_{i+1}(t)], \quad i = 1, \dots, N \quad (1.9)$$

führt. In Abbildung 1.4 sind stationäre Dichteprofile als Lösungen der kinetischen Mean-Field-Gleichungen (1.9) mit $d\rho_i/dt = 0$ für verschiedene Reservoirdichten $\rho_0 = \rho_L$ und $\rho_{N+1} = \rho_R$ gezeigt. Die Profile können mit Hilfe der römischen Zahlen den entsprechenden Phasen in Abbildung 1.3(b) zugeordnet werden. Hierbei ist festzustellen, dass die Dichten im Inneren des Systems mit den vorhergesagten Bulkdichten aus dem Phasendiagramm zusammenfallen. Das Phasendiagramm kann demnach auch direkt durch Auswerten der Mean-Field-Dichteprofile erschlossen werden [46].

Mit dieser Methode ist man jedoch nicht imstande, Korrelationsfunktionen und reservoirnahe Dichten korrekt zu berechnen. Analytische Verfahren wie der Bethe-Ansatz [22, 24], Rekursionstechniken [46, 47] oder Derridas Matrixprodukt-Ansatz [24, 26, 39, 48] liefern exakte Resultate des stationären TASEP. Am Beispiel der letzten Methode soll der Weg vom Ansatz bis zu den exakten Dichte- und Stromaus-

drücken skizziert werden². Die Grundidee und der Startpunkt des Matrixprodukt-Ansatzes besteht darin, die Wahrscheinlichkeit $P(\mathbf{n})$ im stationären Zustand als Produkt von Matrizen auszudrücken,

$$P(\mathbf{n}) = Z_N^{-1} \langle W | \prod_{i=1}^N [n_i D + (1 - n_i) E] | V \rangle, \quad (1.10)$$

wobei

$$Z_N = \langle W | (D + E)^N | V \rangle \quad (1.11)$$

die Normierung $\sum_{\mathbf{n}} P(\mathbf{n}) = 1$ sicherstellt. Die Matrix D steht für einen besetzten Gitterplatz und die Matrix E für eine Leerstelle³. Das Produkt aus diesen Matrizen wird durch die Vektoren $\langle W |$ und $|V\rangle$ in ein Skalar überführt. Zum Beispiel übersetzt sich die Konfiguration $\{1, 0, 0, 1, 1\}$ auf einem Gitter mit fünf Plätzen in das Matrixprodukt $DEEDD$. In [48] wird gezeigt, dass an die Matrizen und Vektoren im stationären Zustand folgende Algebra geknüpft ist,

$$DE = D + E, \quad (1.12a)$$

$$\langle W | E = \alpha^{-1} \langle W |, \quad (1.12b)$$

$$D | V \rangle = \beta^{-1} | V \rangle. \quad (1.12c)$$

Mit dem Ansatz (1.10) erhalten die Teilchendichte am Platz i und der mittlere Strom von i zu $i + 1$ die Form

$$\langle n_i \rangle = \frac{\langle W | C^{i-1} D C^{N-i} | V \rangle}{\langle W | C^N | V \rangle}, \quad (1.13)$$

$$j_{i,i+1} = \frac{\langle W | C^{i-1} D E C^{N-i-1} | V \rangle}{\langle W | C^N | V \rangle}. \quad (1.14)$$

Die Matrix $C = D + E$ repräsentiert dabei unspezifizierte Gitterplätze, während D und DE für einen besetzten Platz i bzw. einen besetzten Platz i und einer nachfolgenden Leerstelle stehen. Im stationären Zustand folgt aus (1.14) und (1.12a) für

²Für eine detaillierte und pädagogisch aufgearbeitete Diskussion des Matrixprodukt-Ansatzes sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [26, 39].

³Im Allgemeinen sind diese Matrizen unendlich-dimensional und transformieren sich im Standard-TASEP nur für den Fall $\alpha + \beta = 1$ in reelle Zahlen [48].

den Teilchenfluss

$$j_{i,i+1} \equiv j_B = \frac{\langle W|C^{N-1}|V \rangle}{\langle W|C^N|V \rangle} = \frac{Z_{N-1}}{Z_N}. \quad (1.15)$$

Die Beschreibung des Stroms reduziert sich demnach auf die Berechnung von Z_N bzw. Z_{N-1} . Unter Zuhilfenahme der Relationen (1.12) sind folgende Ausdrücke für die Normierungskonstante und die Teilchendichte herleitbar [48],

$$\frac{Z_N}{\langle W|V \rangle} = \frac{\langle W|C^N|V \rangle}{\langle W|V \rangle} = \sum_{p=1}^N \frac{p(2N-1-p)!}{N!(N-p)!} \frac{\left(\frac{1}{\beta}\right)^{p+1} - \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{p+1}}{\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha}}, \quad (1.16)$$

$$\langle n_i \rangle = \sum_{p=0}^{d-1} \frac{2p!}{p!(p+1)!} \frac{\langle W|C^{N-1-p}|V \rangle}{\langle W|C^N|V \rangle} + \frac{\langle W|C^{i-1}|V \rangle}{\langle W|C^N|V \rangle} \sum_{p=2}^{d+1} \frac{(p-1)(2d-p)!}{d!(d+1-p)!} \beta^{-p}, \quad (1.17)$$

mit $i = 1, \dots, N-1$ und $d = N-i$. Der Platz $i = N$ bedarf einer separaten Betrachtung, aus der sich

$$\langle n_N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\langle W|C^{N-1}|V \rangle}{\langle W|C^N|V \rangle} = \frac{1}{\beta} \frac{Z_{N-1}}{Z_N} \quad (1.18)$$

ergibt. Mit (1.15)-(1.18) kann der Strom und das Dichteprofil des offenen TASEP-Systems mit N Plätzen für gegebene α - und β -Raten exakt berechnet werden.

Die Diskussion der Ergebnisse ist vor allem im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ lohnenswert. Dieser Grenzfall liefert die bekannten Stromwerte $j_B = \alpha(1-\alpha)$ (Phase I), $1/4$ (Phase II) und $\beta(1-\beta)$ (Phase III). Darüber hinaus erlaubt er das asymptotische Verhalten der Dichteprofile zu studieren. Diese Analyse begründet die Aufteilung der Regionen erniedrigter Dichte (Phase I) und erhöhter Dichte (Phase III) in Abbildung 1.3(b) in jeweils zwei Subphasen [47]. In der Phase I ist für $\rho_R > 1/2$ bzw. $\beta < 1/2$ vom rechten Rand zum Bulkbereich eine exponentielle Form des Profils zu beobachten, während der exponentielle Verlauf für $\rho_R < 1/2$ bzw. $\beta > 1/2$ zusätzlich mit einem Potenzgesetz moduliert wird. Aufgrund der Teilchen-Loch-Symmetrie gelten für die Phase III analoge Betrachtungen am linken Rand.

1.3 Fokus der Arbeit

Die vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, dass schon der TASEP mit einfachen Ausschlusswechselwirkungen spannende kollektive Transportphänomene offenbart. Dabei ließ sich der Teilchentransport vollständig im Rahmen exakter Resultate charakterisieren. Die Frage liegt nun nahe, inwieweit zusätzliche Teilchenwechselwirkungen die Transporteigenschaften in Gittergasen verändern. Diese Frage ist in zweierlei Hinsicht interessant. Zum einen treten in der Natur im Regelfall komplizierte Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf, wie z. B. die Coulomb-Anziehung oder -Abstoßung bei geladenen Teilchen, die Anlass zu einer Erweiterung im bestehenden Modell geben. Von einem methodischen Blickwinkel aus gesehen, ist es zum anderen eine reizvolle Aufgabe, das erweiterte Modell analytisch beschreiben zu können.

In **Kapitel 2** dieser Arbeit wird der Standard-TASEP durch repulsive Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen ergänzt, um fundamentalen Fragen zu Wechselwirkungseinflüssen in getriebenen Diffusionsprozessen nachzugehen. In der Literatur wurden bereits einige Abwandlungen des Standard-TASEP betrachtet, wie z. B. der Transport harter Stäbe [49–51], die mehrere Gitterplätze besetzen, oder Gittersysteme mit stochastischer Teilchenzufuhr und -entnahme entlang des gesamten Bulkbereichs (Langmuir-Kinetik) [52–54]. Jedoch gibt es vergleichsweise wenige Arbeiten [41, 44, 55–57], die über einfache Hard-Core-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen hinausgehen.

Analytische Methoden wie das Bethe-Verfahren oder der Matrixprodukt-Ansatz scheinen auf Systeme mit über einfachen Ausschluss hinausgehende Wechselwirkungen bisher nicht verallgemeinerbar zu sein. Damit ergeben sich hinsichtlich einer analytischen Behandlung auch konzeptionelle Herausforderungen. In Kapitel 2 wird eine Sprungdynamik verwendet, die Mikrozustände in Ringsystemen derart generiert, dass diese einer Gleichgewichtsverteilung nach Gibbs und Boltzmann genügen. Für diese Dynamik sind exakte Strom-Dichte-Relationen im Bulk herleitbar. Für offene Systeme wird gezeigt, wie die Anwendung eines Markov-Ketten-Ansatzes in Verbindung mit der klassischen zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie auf einen geschlossenen Satz an Gleichungen für die zeitliche Entwicklung der Dichten führt und so die Nichtgleichgewichtskinetik dieser Systeme approximativ studiert werden kann. Es werden Wechselwirkungseinflüsse auf Dichteprofile zu verschiedenen Zeiten, einschließlich des stationären Zustands, untersucht, Phasendiagramme konstruiert und das Verfahren auf ASEP-Systeme ausgedehnt, in denen Teilchensprünge in beide Richtungen erlaubt sind. Mit Hilfe kinetischer Monte-Carlo (KMC)-Simulationen werden die theoretischen Resultate verifiziert.

Im Zusammenhang mit gerichtetem Teilchentransport auf molekularer Ebene stehen neben getriebenen Gittergasen mit zeitlich konstanten Sprungraten auch Brown-

sche Motorsysteme im Zentrum der Forschung [58–63]. Brownsche Motoren operieren im Rahmen eines zeitlich periodischen Prozesses und unterliegen aufgrund ihrer Abmessungen thermischen Fluktuationen. Erstaunlicherweise gelingt ihnen trotz oder unter Umständen sogar durch deren Anwesenheit ein gerichteter Teilchentransport [63]. In Verbindung mit Vielteilchensystemen und Hard-Core-Wechselwirkungen [64–67] besteht eine reizvolle Aufgabe darin, zu überprüfen, ob die kollektiven Eigenschaften des ASEP auch bei Brownschen Motoren wiederzufinden sind. Treten insbesondere Phasenübergänge in periodengemittelten Dichten und Strömen auf, wenn Brownsche Motoren in offenen Systemen arbeiten?

In **Kapitel 3** wird dieser Frage nachgegangen. Dazu wird ein Brownsches Pumpensystem betrachtet, das zwei Teilchenreservoirs miteinander verbindet. Dieses transportiert Teilchen gegen ein statisches Kraftfeld mit Hilfe eines zeitabhängigen Wellenpotenzials, welches im Vorfeld von Dhar *et al.* eingeführt wurde [66, 67]. Mit der Methode aus Kapitel 2 werden zunächst die Einflüsse repulsiver Nächster-Nachbar-Wechselwirkungen analytisch studiert. Anschließend werden offene Systeme mit Hard-Core-Wechselwirkungen in Hinblick auf Phasenübergänge der Bulkichten und Ströme mit KMC-Simulationen numerisch untersucht. Dabei werden Konzepte des ASEP, wie die Prinzipien des extremalen Stroms, auf diese Systeme adaptiert.

Des Weiteren eröffnen eindimensionale Hopping-Modelle einen konzeptionellen Zugang, um den inkohärenten Ladungsträgertransport in molekularen Drähten [33] oder in organischen Solarzellen abzubilden [34, 35]. Letztere rücken mit dem Ausbau erneuerbarer Energien zunehmend in den Brennpunkt der Wissenschaft. Dabei konzentriert sich die Forschung unter anderem auf eine effiziente und kostengünstige Erzeugung von Solarstrom aus organischen Materialien. Besonders aussichtsreich erscheinen in diesem Zusammenhang sogenannte Solarzellen mit Heteroübergang, die aus einem photoaktiven Donator-Akzeptor-Schichtsystem bestehen [68–70].

In **Kapitel 4** wird ein Minimalmodell einer organischen Solarzelle mit Heteroübergang auf der Basis eines getriebenen eindimensionalen Gittergases vorgestellt. Hierbei soll es nicht darum gehen, die komplexe Physik der organischen Solarzellen vollständig abzubilden. Vielmehr liegt der Fokus auf den elementaren Prozessen der Energieumwandlung an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche. Durch die Lösung der unterliegenden stationären Master-Gleichung können Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen, das Leistungsverhalten charakterisiert und die Effizienz der Energieumwandlung in der Zelle systematisch untersucht werden. Diese theoretischen Studien können zu einem tieferen Verständnis des Zusammenhangs zwischen Materialzusammensetzungen und Zellwirkungsgrade führen.

2 Eindimensionaler Teilchentransport mit Nächst-Nachbar-Wechselwirkungen

Getriebene Gittergase haben sich als Standardmodelle etabliert, um kollektiven Teilchentransport und dessen Nichtgleichgewichtseigenschaften zu studieren. In diesem Kapitel werden eindimensionale TASEP- und ASEP-Systeme mit repulsiven Nächst-Nachbar-Wechselwirkungen betrachtet und unter Anwendung eines Markov-Ketten-Ansatzes und der klassischen zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie sowie mittels kinetischen Monte-Carlo (KMC)-Simulationen¹ untersucht. Im Fokus stehen sowohl geschlossene Bulksysteme als auch offene Kanäle, die zwischen zwei Reservoiren getrieben werden. Um den Einfluss der Kontaktierung zu beleuchten, werden zwei unterschiedliche Kopplungsmechanismen miteinander verglichen. Dazu werden entsprechende Dichteprofile für verschiedene Zeiten und im stationären Zustand berechnet und randinduzierte Phasendiagramme für beide Ankopplungen gegenübergestellt. Um die Topologie der Phasendiagramme zu verstehen, wird die Teilchen-Loch-Symmetrie in Zusammenhang mit offenen Systemen diskutiert.

Die in Kapitel 2 vorgestellten Resultate wurden vorab wie folgt publiziert:

M. Dierl, P. Maass, and M. Einax, *Time-dependent density functional theory for driven lattice gas systems with interactions*. Europhys. Lett. **93**, 50003 (2011).

M. Dierl, P. Maass, and M. Einax, *Classical driven transport in open systems with particle interactions and general couplings to reservoirs*. Phys. Rev. Lett. **108**, 060603 (2012).

M. Dierl, M. Einax, and P. Maass, *One-dimensional transport of interacting particles: Currents, density profiles, phase diagrams, and symmetries*. Phys. Rev. E **87**, 062126 (2013).

¹Die durchgeführten KMC-Simulationen basieren auf der „first reaction“-Methode (FRM) nach Gillespie [71], wonach der Sprungprozess mit dem minimalen Ausführzeitpunkt realisiert wird.

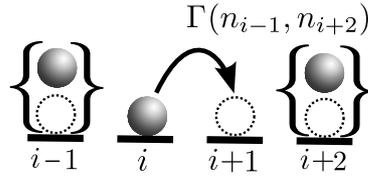


Abbildung 2.1: Teilchensprung von i zu $i + 1$. Die Sprungrate $\Gamma(n_{i-1}, n_{i+2})$ ist abhängig von den verschiedenen Möglichkeiten der Besetzungen der Nachbarplätze $i - 1$ und $i + 2$.

2.1 TASEP mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen

Im Folgenden wird ein eindimensionales Gittergas mit Hard-Core-Wechselwirkungen und zusätzlichen repulsiven Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen der Stärke $V > 0$ betrachtet. Ein Teilchen auf dem Platz i führt innerhalb des Systems einen unidirektionalen Sprung mit der Rate $\Gamma_{i,i+1}$ zum (freien) Nachbarplatz $i + 1$ aus. Der Mikrozustand des Systems wird wie bisher durch den Zustandsvektor $\mathbf{n} = \{n_i\}$ beschrieben, wobei n_i den Wert Eins annimmt, falls der Platz i mit einem Teilchen besetzt ist und den Wert Null bei einem vakanten Gitterplatz i . Die Gesamtenergie des Systems ist gegeben durch

$$\mathcal{H} = V \sum_i n_i n_{i+1}. \quad (2.1)$$

Der mittlere Teilchenstrom $j_{i,i+1}(t)$ zwischen den Plätzen i und $i + 1$ lautet allgemein, d. h. für eine beliebige funktionale Abhängigkeit der Rate von der Teilchenkonfiguration im System,

$$j_{i,i+1}(t) = \langle n_i (1 - n_{i+1}) \Gamma_{i,i+1}(\mathbf{n}) \rangle_t. \quad (2.2)$$

Wie in Abbildung 2.1 ersichtlich, ist die Rate $\Gamma_{i,i+1}(\mathbf{n})$ unter Verwendung Nächster-Nachbar-Wechselwirkungen nur von den Besetzungszahlen n_{i-1} und n_{i+2} abhängig, $\Gamma_{i,i+1}(\mathbf{n}) = \Gamma(n_{i-1}, n_{i+2})$. Der Strom in (2.2) kann somit explizit durch Vierpunkt-Korrelationsfunktionen ausgedrückt werden,

$$\begin{aligned} j_{i,i+1}(t) &= \langle \tilde{n}_{i-1} n_i \tilde{n}_{i+1} \tilde{n}_{i+2} \rangle_t \Gamma(0, 0) \\ &+ \langle n_{i-1} n_i \tilde{n}_{i+1} \tilde{n}_{i+2} \rangle_t \Gamma(1, 0) \\ &+ \langle \tilde{n}_{i-1} n_i \tilde{n}_{i+1} n_{i+2} \rangle_t \Gamma(0, 1) \\ &+ \langle n_{i-1} n_i \tilde{n}_{i+1} n_{i+2} \rangle_t \Gamma(1, 1). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Für eine kompakte Schreibweise wurden hier Lochbesetzungszahlen $\tilde{n}_i = 1 - n_i$ eingeführt.

Die stochastische Sprungdynamik des Modells wird durch die Glauber-Raten bestimmt [72],

$$\begin{aligned}\Gamma(n_{i-1}, n_{i+2}) &= \frac{\nu}{2} \left[1 - \tanh \left(\frac{\Delta\mathcal{H}}{2k_B T} \right) \right] \\ &= \frac{\nu}{\exp[(n_{i+2} - n_{i-1})V/k_B T] + 1}.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Hierbei bezeichnet ν die Versuchsfrequenz der Sprünge und $k_B T$ die thermische Energie. Die Größe $\Delta\mathcal{H} = (n_{i+2} - n_{i-1})V$ ist die Energiedifferenz zwischen den Konfigurationen nach und vor dem Teilchensprung. Die Zeit- und Energieskala werden in den anschließenden Ausführungen durch $k_B T = 1$ und $\nu = 1$ festgelegt. Da die Raten $\Gamma(0, 0)$ und $\Gamma(1, 1)$ identisch sind, ist die unterliegende Dynamik Teilchen-Loch-symmetrisch. Dies bedeutet, dass in einem Bulksystem mit der Teilchendichte ρ und den Sprungraten $\{\Gamma(0, 0), \Gamma(1, 0), \Gamma(0, 1), \Gamma(1, 1)\}$ und in einem Bulksystem mit der Teilchendichte $1 - \rho$ und den Raten $\{\Gamma(1, 1), \Gamma(1, 0), \Gamma(0, 1), \Gamma(0, 0)\}$ der gleiche Teilchenstrom fließt.

2.2 TDFT und MCAK

Für den Standard-TASEP mit bloßen Ausschlusswechselwirkungen hat sich gezeigt, dass schon einfache Mean-Field-Näherungen der Form $\langle n_i n_{i+1} \rangle_t \approx \langle n_i \rangle_t \langle n_{i+1} \rangle_t$ genügen, um das System sehr gut beschreiben zu können. Insbesondere liefert das Mean-Field-Verfahren die exakte Strom-Dichte-Relation im Bulk für $N \rightarrow \infty$ und gibt das Phasendiagramm bis auf Subphasen korrekt wieder [26, 38, 46]. Unter Anwesenheit von Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen versagt diese Approximationsmethode jedoch, sodass das Verhalten jener Systeme vor allem für Bulkdichten nahe 0,5 qualitativ falsch wiedergegeben wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, Gleichungen für die zeitliche Entwicklung der Korrelationsfunktionen in (2.3) aufzustellen und die dadurch auftretenden Korrelationsfunktionen höherer Ordnung wiederum in ihrer Zeitevolution zu beschreiben. Nach Schließen dieser Korrelatorhierarchie durch z. B. Mean-Field-Techniken kann das entstandene Differentialgleichungssystem gelöst werden. Jedoch erweist sich dieses Vorgehen schon nach wenigen Hierarchiestufen als unhandlich und aufwendig.

Stattdessen hat sich die Anwendung der klassischen zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDFT) auf Gittergassysteme mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen bewährt [73–78]. Im Rahmen dieser Theorie, die auf einer lokalen Gleichgewichtsnäherung beruht, wird die unbekannte Nichtgleichgewichtsverteilung $P(\mathbf{n}, t)$ durch

den Ausdruck

$$P^{\text{loc}}(\mathbf{n}, t) = \frac{1}{Z(t)} \exp \left(-\mathcal{H}(\mathbf{n}) - \sum_i (h_i(t) - \mu)n_i \right) \quad (2.5)$$

ersetzt, wobei μ das chemische Potenzial angibt und der Normierungsfaktor $Z(t)$ durch

$$Z(t) = \sum_{\mathbf{n}} \exp \left(-\mathcal{H}(\mathbf{n}) - \sum_i (h_i(t) - \mu)n_i \right) \quad (2.6)$$

gegeben ist. Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht werden durch die zeitabhängigen Einteilchenfelder $\mathbf{h}(t) = \{h_i(t)\}$ beschrieben. Für $\mathbf{h}(t) = 0$ reduziert sich somit Gleichung (2.5) auf die bekannte Gibbs-Boltzmann-Verteilung. Die Einteilchenpotenziale können selbstkonsistent bestimmt werden, da diese nach dem Theorem von Mermin [79] als eindeutige Funktionen der Dichten $\rho_i(t)$ hervorgehen. Aus einem Minimierungsprinzip heraus gewinnt man die Gleichung² [75, 76]

$$h_i(t) = \mu - \frac{\partial \mathcal{F}[\boldsymbol{\rho}(t)]}{\partial \rho_i(t)}, \quad (2.7)$$

mit deren Hilfe man bei gegebenen freien Energiefunktional³ $\mathcal{F}[\boldsymbol{\rho}(t)]$ des Systems, die Einteilchenfelder $\mathbf{h}(t)$ in (2.5) ersetzen kann. Freie Energiefunktionale stehen für einige eindimensionale Gittergasmodelle exakt zur Verfügung [76, 80, 81] und können für höherdimensionale Systeme approximativ berechnet werden [82, 83]. Wendet man die lokale Gleichgewichtsnäherung auf die Ratengleichungen (1.7) an, ergibt sich ein geschlossenes Gleichungssystem für die Zeitentwicklung der Dichteprofile $\boldsymbol{\rho}(t)$.

Praktisch gesehen gelten im Rahmen der TDFT zu jeder Zeit und auf lokaler Skala die gleichen Relationen zwischen Korrelationsfunktionen und Dichten wie im thermischen Gleichgewicht. Dies eröffnet eine komfortable Möglichkeit, die Korrelationsfunktionen in (2.3) als reine Funktionen der Dichten zu schreiben. Dazu betrachtet man zuerst die Verbundwahrscheinlichkeiten $p_{\text{eq}}^{(j+1)}(n_i, \dots, n_{i+j})$ der Besetzungszahlen n_i, \dots, n_{i+j} im Gleichgewicht. Diese können durch die Markov-Kette

$$p_{\text{eq}}^{(j+1)}(n_i, \dots, n_{i+j}) = p_{\text{eq}}^{(1)}(n_i) \prod_{s=1}^j w(n_{i+s} | n_{i+s-1}) \quad (2.8)$$

²Diese Gleichung wird in der Literatur auch als „Strukturgleichung“ bezeichnet. Sie geht aus der Minimierung des Ausdrucks $\Omega_h[\boldsymbol{\rho}] = \mathcal{F}[\boldsymbol{\rho}] + \sum_j (h_j - \mu)\rho_j$ bezüglich ρ_i hervor. Das Minimum von Ω_h entspricht dem großkanonischen Potenzial eines Gittergases mit den Platzenergien h_i .

³Streng genommen geht das Funktional der Dichte im diskreten Fall in eine Funktion der Variablen $\{\rho_i\}$ über.

ausgedrückt werden, wobei $p_{\text{eq}}^{(1)}(n_i)$ die Wahrscheinlichkeit für n_i im Gleichgewicht ist und $w(n_{i+1}|n_i) = p_{\text{eq}}^{(2)}(n_i, n_{i+1})/p_{\text{eq}}^{(1)}(n_i)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit für n_{i+1} bei gegebenen n_i angibt. Gleichzeitig können Verbundwahrscheinlichkeiten über Korrelationsfunktionen formuliert werden. Mit diesem Ansatz lassen sich die Vierpunkt-Korrelationsfunktionen in Gleichung (2.3) in Produkte von Paarkorrelationsfunktionen und Dichten ausdrücken. Zum Beispiel gilt für die Korrelationsfunktion $\langle \tilde{n}_{i-1} n_i \tilde{n}_{i+1} \tilde{n}_{i+2} \rangle_{\text{eq}}$

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{n}_{i-1} n_i \tilde{n}_{i+1} \tilde{n}_{i+2} \rangle_{\text{eq}} &= p_{\text{eq}}^{(4)}(n_{i-1}=0, n_i=1, n_{i+1}=0, n_{i+2}=0) \\
 &= p_{\text{eq}}^{(1)}(n_{i-1}=0) w(n_i=1|n_{i-1}=0) \\
 &\quad \times w(n_{i+1}=0|n_i=1) w(n_{i+2}=0|n_{i+1}=0) \\
 &= \frac{p_{\text{eq}}^{(2)}(n_{i-1}=0, n_i=1) p_{\text{eq}}^{(2)}(n_i=1, n_{i+1}=0) p_{\text{eq}}^{(2)}(n_{i+1}=0, n_{i+2}=0)}{p_{\text{eq}}^{(1)}(n_i=1) p_{\text{eq}}^{(1)}(n_{i+1}=0)} \\
 &= \frac{C_{i-1}^{(3)} C_i^{(2)} C_{i+1}^{(4)}}{\rho_i (1 - \rho_{i+1})}, \tag{2.9}
 \end{aligned}$$

mit den Zweipunkt-Korrelationsfunktionen

$$C_i^{(2)} = \langle n_i \tilde{n}_{i+1} \rangle_{\text{eq}} = \rho_i - C_i^{(1)}, \tag{2.10a}$$

$$C_i^{(3)} = \langle \tilde{n}_i n_{i+1} \rangle_{\text{eq}} = \rho_{i+1} - C_i^{(1)}, \tag{2.10b}$$

$$C_i^{(4)} = \langle \tilde{n}_i \tilde{n}_{i+1} \rangle_{\text{eq}} = 1 - \rho_i - \rho_{i+1} + C_i^{(1)}. \tag{2.10c}$$

Die Paarkorrelationsfunktion $C_i^{(1)} = \langle n_i n_{i+1} \rangle_{\text{eq}}$ folgt aus der Lösung der quadratischen Gleichung

$$C_i^{(1)} = e^{-V} \frac{(\rho_i - C_i^{(1)}) (\rho_{i+1} - C_i^{(1)})}{1 - \rho_i - \rho_{i+1} + C_i^{(1)}}. \tag{2.11}$$

Eine detaillierte Herleitung dieser Gleichung findet sich in [81]. Der physikalische Lösungsweig⁴ von (2.11) liefert

$$\begin{aligned}
 C_i^{(1)} &= \frac{1}{2(1 - e^{-V})} \left[(\rho_i + \rho_{i+1})(1 - e^{-V}) - 1 \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{[(\rho_i + \rho_{i+1})(1 - e^{-V}) - 1]^2 + 4\rho_i \rho_{i+1} e^{-V} (1 - e^{-V})} \right]. \tag{2.12}
 \end{aligned}$$

⁴Die physikalisch sinnvolle Lösung erfüllt $\lim_{V \rightarrow 0} C_i^{(1)} = \rho_i \rho_{i+1}$.

Dieser vorgestellte Markov-Ketten-Ansatz wird im Folgenden als „Markov chain approach to kinetics“ (MCAK) bezeichnet [78]. Die Anwendung der MCAK-Methode auf die vier Korrelationsfunktionen in (2.3) führt auf den Stromausdruck

$$\begin{aligned} j_{i,i+1} = \frac{C_i^{(2)}}{\rho_i(1-\rho_{i+1})} & \left[C_{i-1}^{(3)} C_{i+1}^{(4)} \Gamma(0,0) + C_{i-1}^{(1)} C_{i+1}^{(4)} \Gamma(1,0) \right. \\ & \left. + C_{i-1}^{(3)} C_{i+1}^{(3)} \Gamma(0,1) + C_{i-1}^{(1)} C_{i+1}^{(3)} \Gamma(1,1) \right]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

2.3 Strom-Dichte-Relation im Bulk

Um die Bulkeigenschaften für den in Abschnitt 2.1 definierten TASEP im stationären Nichtgleichgewicht zu bestimmen, wird ein homogenes System mit periodischen Randbedingungen (geschlossenes Ringsystem) betrachtet. Für dieses System mit $\rho_i = \rho$ verschwinden die Indizes in den Gleichungen (2.10) bis (2.13). Damit lässt sich für den Bulkstrom schreiben

$$\begin{aligned} j(\rho) = & \left[(\rho - C^{(1)})(1 - 2\rho + C^{(1)})\Gamma(0,0) + C^{(1)}(1 - 2\rho + C^{(1)})\Gamma(1,0) \right. \\ & \left. + (\rho - C^{(1)})^2 \Gamma(0,1) + C^{(1)}(\rho - C^{(1)})\Gamma(1,1) \right] \frac{\rho - C^{(1)}}{\rho(1 - \rho)}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

wobei die Zweipunkt-Korrelationsfunktion $C^{(1)}$ durch

$$C^{(1)} = \frac{1}{2(1 - e^{-V})} \left[2\rho(1 - e^{-V}) - 1 + \sqrt{1 - 4\rho(1 - \rho)(1 - e^{-V})} \right] \quad (2.15)$$

gegeben ist. Durch Einsetzen der Glauber-Raten (2.4) in (2.14) folgt schließlich

$$j(\rho) = (\rho - C^{(1)})^2 \frac{2f - 1}{2\rho(1 - \rho)} + (\rho - C^{(1)})(1 - f), \quad (2.16)$$

mit $f = 1/[\exp(V) + 1]$.

In den Abbildungen 2.2(a) und 2.2(b) sind die Zweipunkt-Korrelationsfunktion $C^{(1)}$ und der Teilchenstrom j für verschiedene Wechselwirkungsstärken V gezeigt. Für den Grenzfall verschwindender Nächster-Nachbar-Wechselwirkungen ($V = 0$) erhält man $C^{(1)} = \rho^2$ und die Stromparabel $j = \rho(1 - \rho)/2$. Überschreitet V den kritischen Wert $V_\star = 2 \ln 3 \cong 2,20$ [41], bildet $j(\rho)$, statt einem Maximum bei

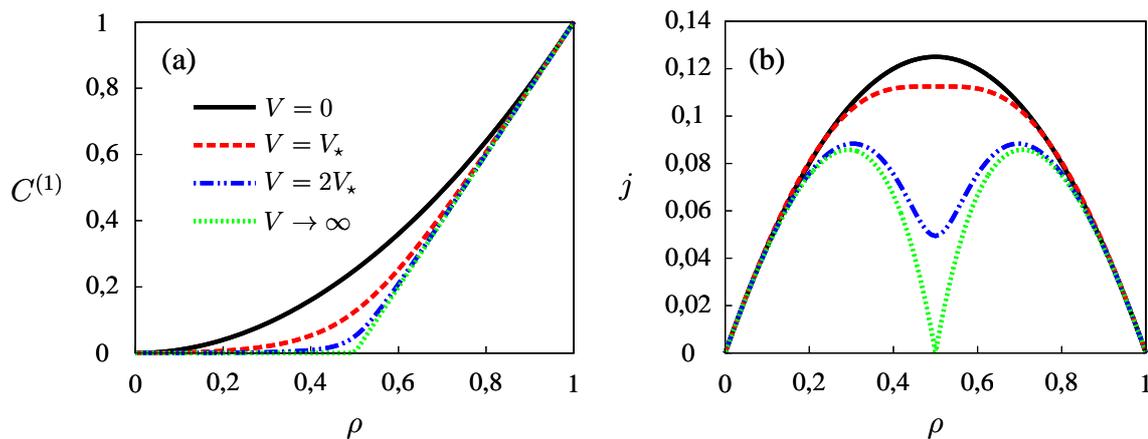


Abbildung 2.2: (a) Zweipunkt-Korrelationsfunktion $C^{(1)}(\rho)$ und (b) Strom-Dichte-Relation $j(\rho)$ des TASEP im Bulk für die Glauber-Raten (2.4) und verschiedene Wechselwirkungsstärken V . Die Legende in (a) gilt für beide Abbildungen.

$\rho = 0,5$, zwei Maxima an den Stellen

$$\rho_{1,2}^*(V) = \frac{1}{2} \mp \sqrt{\frac{3}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2e^V}{e^V - 1}}} \quad (2.17)$$

aus und weist ein Minimum bei $\rho = 0,5$ auf⁵. Für den Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ folgt aus (2.15) und (2.16) $C^{(1)} = (\sqrt{x} - 1)/2 + \rho$ und $j = (x^{3/2} - 2x + x^{1/2})/(2 - 2x)$ mit $x = (2\rho - 1)^2$. In Übereinstimmung mit früheren Resultaten anderer Autoren [41,54] fließt der maximale Strom bei $\rho_{1,2}^* = 1/2 \mp (\sqrt{2} - 1)/2$ und verschwindet im halb gefüllten System ($\rho = 0,5$).

Obwohl der TASEP mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen ein Nichtgleichgewichtssystem darstellt, wo viele etablierte Theorien und Hilfsmittel der statistischen Physik keine Anwendung finden, sind die hier vorgestellten MCAK-Resultate unter Verwendung von Glauber-Raten exakt. Genauer gesagt erfüllen die Glauber-Raten die Bedingungen [55, 85]

$$\Gamma(0, 1) = \Gamma(1, 0) e^{-V}, \quad (2.18a)$$

$$\Gamma(0, 0) + \Gamma(1, 1) - \Gamma(0, 1) - \Gamma(1, 0) = 0. \quad (2.18b)$$

Genügen die Sprungraten diesen Relationen, so stellt sich als unterliegende Mikrozustandsverteilung im stationären Nichtgleichgewicht die Gibbs-Boltzmann-Verteilung

⁵Dieser Kurvenverlauf erinnert an das Leitfähigkeitsverhalten theoretischer Gittergasmodelle für superionische Leiter [84].

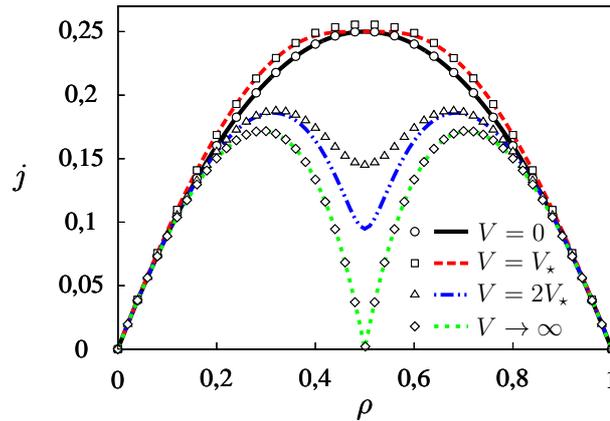


Abbildung 2.3: Vergleich der $j(\rho)$ -Kurven aus KMC-Simulationen (Symbole) mit MCAK-Resultaten (Linien) für die Sprungraten $\Gamma(n_{i-1}, n_{i+2}) = \exp[-(n_{i+2} - n_{i-1})V/2]$. Zwei Maxima im Strom prägen sich bei Verwendung dieser Raten bei $V_* = -2 \ln(\sqrt{5} - 2) \cong 2,89$ aus (MCAK-Resultat). Für die KMC-Daten wurden geschlossene Ringsysteme mit 1000 Plätzen verwendet und über 10^9 Teilchensprünge im stationären Zustand gemittelt.

für das korrespondierende eindimensionale Ising-System im Gleichgewicht ein⁶. Eine Herleitung der Gleichungen (2.18a) und (2.18b) findet sich in Anhang B.

Exponentialraten der Form $\Gamma(n_{i-1}, n_{i+2}) = \exp[-(n_{i+2} - n_{i-1})V/2]$ [86–88] erfüllen hingegen die Bedingung (2.18b) nicht. Demzufolge ist mit MCAK keine exakte Beschreibung des Bulkverhaltens für diese Sprungdynamik möglich. Jedoch liefert das MCAK-Verfahren eine gute Approximation des Bulkstroms, wie ein Vergleich mit entsprechenden KMC-Daten in Abbildung 2.3 zeigt. Deutliche Abweichungen treten nur für intermediäre Wechselwirkungsstärken und Dichten nahe $\rho = 0,5$ auf.

2.4 Teilchentransport in offenen Systemen

2.4.1 Kopplung an Teilchenreservoir

Im Standard-TASEP mit einfachen Hard-Core-Wechselwirkungen wird das offene System durch zwei Kontrollparameter, der Eintrittsrate α und der Austrittsrate β , bestimmt. Im Gegensatz dazu erfordert die Kopplung an ein linkes und rechtes Teilchenreservoir für Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen im Allgemeinen die Spezifikation von acht Kontrollparametern (siehe Abbildung 2.4). Der Teilchensprung aus dem linken Reservoir auf den (freien) Gitterplatz $i = 1$ wird hier durch die Rate α_0 gesteuert, falls Platz $i = 2$ unbesetzt ist. Befindet sich jedoch ein Teilchen auf diesem

⁶Ratenrelationen für die kanonische Gibbs-Boltzmann-Verteilung der Mikrozustände im stationären Nichtgleichgewicht lassen sich allerdings nur für eindimensionale Systeme finden [55].

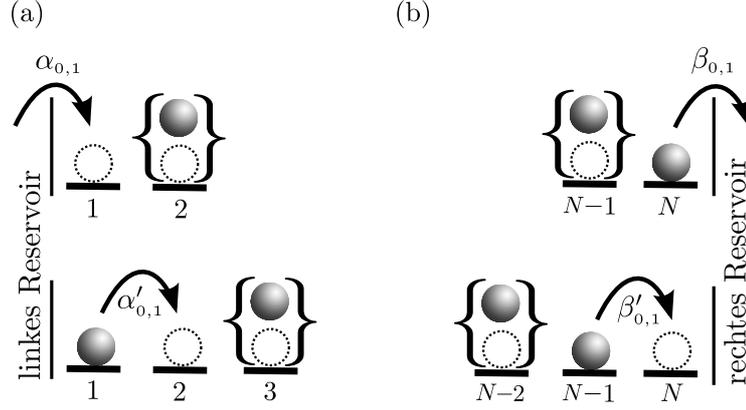


Abbildung 2.4: Ankopplung des Systems an das (a) linke Teilchenreservoir durch α -Raten und an das (b) rechte Teilchenreservoir durch β -Raten. Die Indizes 0 und 1 der α - und β -Raten stehen für die Besetzungen der Plätze $i = 2$ ($\alpha_{0,1}$) und $i = 3$ ($\alpha'_{0,1}$) bzw. der Plätze $i = N - 1$ ($\beta_{0,1}$) und $i = N - 2$ ($\beta'_{0,1}$).

Platz, so wird der Sprung mit der Rate α_1 ausgeführt. Da der linke Nachbarplatz von $i = 1$ fehlt, müssen zwei weitere Raten α'_0 und α'_1 für die Sprünge von $i = 1$ zu $i = 2$ definiert werden. Der Index der Rate α' zeigt die Besetzung des Platzes $i = 3$ an. Abhängig von der Besetzung des Platzes $i = N - 1$ ist β_0 bzw. β_1 die Rate für Teilchenaustritte am rechten Rand. Des Weiteren ist β'_0 (β'_1) die Sprungrate des Teilchens auf Platz $i = N - 1$, falls der Nachbargitterplatz $i = N - 2$ frei (besetzt) ist. Mit den eingeführten Raten lauten die entsprechenden Randströme

$$j_{L,1} = \langle \tilde{n}_1 \tilde{n}_2 \rangle_t \alpha_0 + \langle \tilde{n}_1 n_2 \rangle_t \alpha_1, \quad (2.19a)$$

$$j_{1,2} = \langle n_1 \tilde{n}_2 \tilde{n}_3 \rangle_t \alpha'_0 + \langle n_1 \tilde{n}_2 n_3 \rangle_t \alpha'_1, \quad (2.19b)$$

$$j_{N,R} = \langle \tilde{n}_{N-1} n_N \rangle_t \beta_0 + \langle n_{N-1} n_N \rangle_t \beta_1, \quad (2.19c)$$

$$j_{N-1,N} = \langle \tilde{n}_{N-2} n_{N-1} \tilde{n}_N \rangle_t \beta'_0 + \langle n_{N-2} n_{N-1} \tilde{n}_N \rangle_t \beta'_1. \quad (2.19d)$$

Unter Zuhilfenahme der in Abschnitt 2.2 beschriebenen MCAK-Methode folgen aus (2.19) Stromausdrücke, die wegen (2.10) und (2.12) nur noch von Dichten abhängig sind,

$$j_{L,1} = C_1^{(4)} \alpha_0 + C_1^{(3)} \alpha_1, \quad (2.20a)$$

$$j_{1,2} = \frac{C_1^{(2)}}{1 - \rho_2} \left(C_2^{(4)} \alpha'_0 + C_2^{(3)} \alpha'_1 \right), \quad (2.20b)$$

$$j_{N,R} = C_{N-1}^{(3)} \beta_0 + C_{N-1}^{(1)} \beta_1, \quad (2.20c)$$

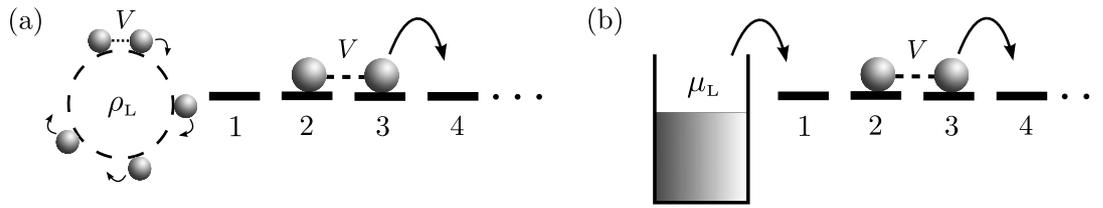


Abbildung 2.5: Veranschaulichung der (a) „bulk-adapted“ (BA)- und (b) „equilibrated-bath“ (EB)-Kopplung zwischen Gittersystem und linkem Teilchenreservoir im TASEP-Modell mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen.

$$j_{N-1,N} = \frac{C_{N-1}^{(2)}}{\rho_{N-1}} \left(C_{N-2}^{(3)} \beta'_0 + C_{N-2}^{(1)} \beta'_1 \right). \quad (2.20d)$$

Setzt man die mit MCAK berechneten Ströme (2.13) und (2.20) in die Ratengleichungen (1.7) ein, ergibt sich ein geschlossener Satz kinetischer Gleichungen für offene Systeme, deren Integration die Beschreibung von Dichten und Strömen zu beliebigen Zeiten erlaubt.

2.4.2 Randinduzierte Phasenübergänge

Um die Kopplung des Systems an die Reservoirs zu definieren, müssen die im vorherigen Abschnitt eingeführten α - und β -Raten explizit angegeben werden. Eine spezielle Ankopplungsmethode, die sogenannte „bulk-adapted“ (BA)-Kopplung [siehe Abbildung 2.5(a)], gewährleistet die Ausbildung monoton fallender oder steigender Dichteprofile ohne Dichteoszillationen an den Systemenden. Hierfür werden die α - und β -Raten so definiert, als würde das System in die Reservoirs fortgesetzt. Somit treten an den Systemenden die gleichen Beziehungen zwischen Korrelationsfunktionen und Dichten auf wie im Innern des Systems.

Das Hüpfen der Teilchen im Bulk zu nächstbenachbarten Gitterplätzen unterliegt der Glauber-Dynamik (2.4). Daher kommen für einen Sprung von i zu $i + 1$ im System bei gegebenen Besetzungen $\{n_i = 1, n_{i+1} = 0, n_{i+2}\}$ zwei mögliche Raten in Betracht. Das Teilchen springt mit $\Gamma(n_{i-1} = 0, n_{i+2}) = 1/[\exp(n_{i+2}V) + 1]$, wenn $n_{i-1} = 0$, andernfalls ($n_{i-1} = 1$) mit der Rate $\Gamma(n_{i-1} = 1, n_{i+2}) = 1/[\exp(n_{i+2}V - V) + 1]$. Im stationären Bulksystem der Dichte ρ und der Wechselwirkungsstärke V ist die Wahrscheinlichkeit, die Konfiguration $\{n_{i-1}, n_i = 1\}$ bei gegebenen Besetzungen $\{n_{i+1} = 0, n_{i+2}\}$ vorzufinden, durch die bedingte Wahrscheinlichkeit $p(n_{i-1} = 1 | 0 n_{i+2}; \rho) = p(n_{i-1} = 1, 0 n_{i+2}; \rho) / p(0 n_{i+2}; \rho)$ [Quotient aus den Verbundwahrscheinlichkeiten $p(n_{i-1} = 1, 0 n_{i+2}; \rho)$ und $p(0 n_{i+2}; \rho)$] gegeben. Die Eintrittsrate $\alpha_{0,1}$ lässt

sich nach dieser Diskussion, entsprechend den „virtuellen Konfigurationen“⁷ $\{n_{-1} = 0, n_0 = 1, n_1 = 0, n_2\}$ und $\{n_{-1} = 1, n_0 = 1, n_1 = 0, n_2\}$ am linken Rand, durch eine Wichtung der Glauber-Raten mit den Wahrscheinlichkeiten $p(01|0n_2; \rho_L)$ und $p(11|0n_2; \rho_L)$ darstellen. Die α - und β -Raten erhalten somit die Form

$$\alpha_m = \frac{p(01|0m; \rho_L)}{\exp(mV) + 1} + \frac{p(11|0m; \rho_L)}{\exp[(m-1)V] + 1}, \quad (2.21a)$$

$$\alpha'_m = \frac{p(0|10m; \rho_L)}{\exp(mV) + 1} + \frac{p(1|10m; \rho_L)}{\exp[(m-1)V] + 1}, \quad (2.21b)$$

$$\beta_m = \frac{\bar{p}(00|1m; \rho_R)}{\exp(-mV) + 1} + \frac{\bar{p}(10|1m; \rho_R)}{\exp[(1-m)V] + 1}, \quad (2.21c)$$

$$\beta'_m = \frac{\bar{p}(0|01m; \rho_R)}{\exp(-mV) + 1} + \frac{\bar{p}(1|01m; \rho_R)}{\exp[(1-m)V] + 1}, \quad (2.21d)$$

wobei $p(0|10m; \rho)$ und $p(1|10m; \rho)$ die Wahrscheinlichkeiten für $n_{i-1} = 0$ bzw. $n_{i-1} = 1$ im Bulk angeben, unter der Bedingung, dass die Besetzungszahlsequenz $\{n_i = 1, n_{i+1} = 0, n_{i+2} = m\}$ auftritt ($m \in \{0, 1\}$). Für die β -Raten sind die Einträge in $\bar{p}(\cdot|\cdot; \rho)$ von rechts nach links umgeordnet, da die gegebene Konfiguration in diesen Fällen hinter dem Startplatz des Sprungs liegt. Es gilt beispielsweise $\bar{p}(00|1m; \rho) = p(m100; \rho)/p(m1; \rho)$.

Der Bulkstrom j_B , der sich im stationären Nichtgleichgewichtszustand für gegebene Reservoirdichten ρ_L und ρ_R im offenen System mit BA-Randankopplungen (2.21) einstellt, kann unter Verwendung der Extremalstromprinzipien (1.6) und der Strom-Dichte-Relation (2.16) bestimmt werden. Für die Wechselwirkungsstärke $V = 2V_*$ ergibt sich damit das Phasendiagramm in Abbildung 2.6(a). Es stellen sich sieben Phasen heraus. In den Gebieten I und VI ist die Bulkdichte mit der Dichte ρ_L des linken Reservoirs identisch und in den Phasen III und V mit der des rechten Reservoirs ρ_R . Die Bereiche II und VII kennzeichnen Phasen maximalen Stroms. Hier nimmt die Bulkdichte die Werte $\rho_{1,2}^*$ aus Gleichung (2.17) an. Im Gegensatz dazu weist Phase IV die Dichte 0,5 auf. In halb gefüllten Bulksystemen bildet der Strom ein lokales Minimum aus. Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung sind durch breite durchgezogene bzw. breite gestrichelte Linien dargestellt. Dünne Linien markieren Phasenübergänge des korrespondierenden ASEP-Modells, das in Abschnitt 2.5 diskutiert wird.

Die ermittelten Phasenübergänge und Bulkdichten zu den einzelnen Phasen liegen für das offene TASEP-System mit BA-System-Reservoir-Kopplungen und den

⁷Die zu den „virtuellen Konfigurationen“ zählenden Plätze gehören nicht gesamtlich zum Gittersystem mit $i = 1 \dots N$. Plätze mit $i < 1$ oder $i > N$ sind in diesem Zusammenhang als gedachte Gitterpositionen in den Reservoirbereichen zu verstehen.

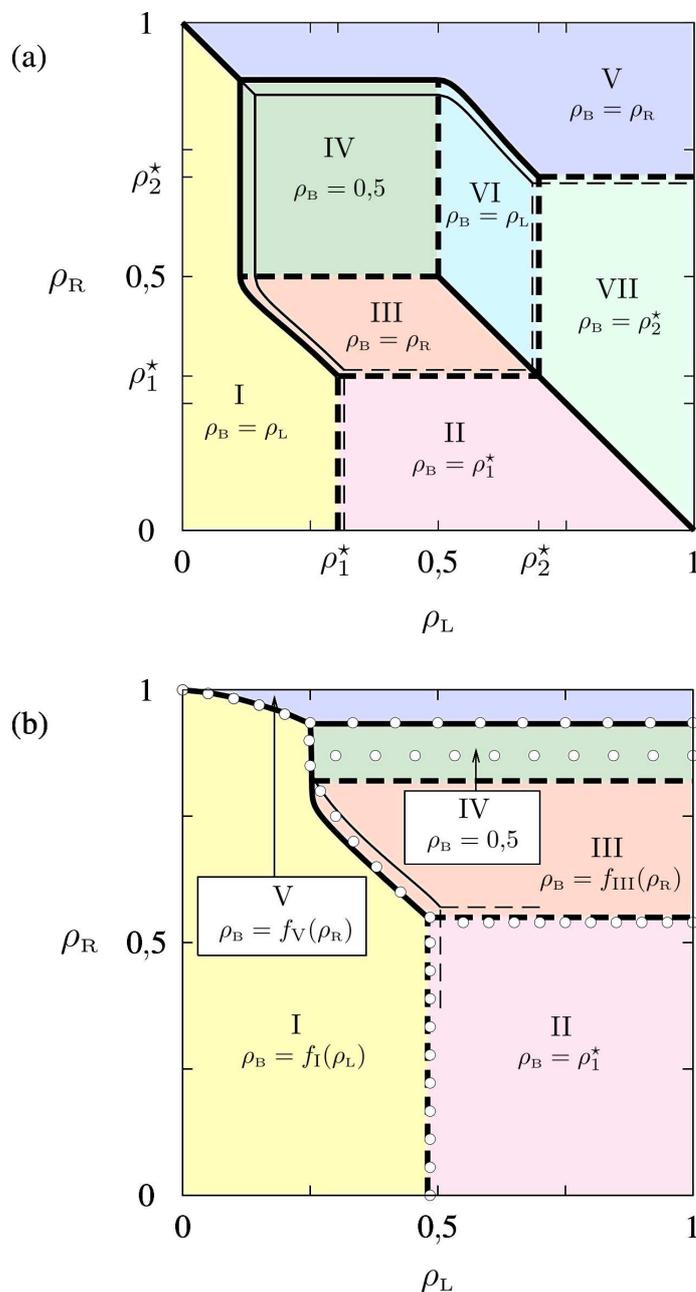


Abbildung 2.6: Phasendiagramme für (a) BA- und (b) EB-System-Reservoir-Ankopplungen, aufgenommen im stationären Nichtgleichgewicht für $V = 2V_*$. Durchgezogene und gestrichelte Linien markieren Phasenübergänge erster bzw. zweiter Ordnung. Dünne Linien repräsentieren Phasenübergänge des ASEP für $F = 2$. Offene Kreise in (b) beziehen sich auf KMC-Daten und Linien auf MCAK-Resultate.

Raten (2.4) exakt vor. Dies gilt hingegen nicht für Dichten an den Systemenden, d. h. für die Randverbiegungen der Dichteprofile. Auch für transiente Zeiten wird weder das Systeminnere noch werden die Randbereiche exakt mit der MCAK-Methode beschrieben, da die Relationen (2.18) für eine unterliegende Gleichgewichtsverteilung nur in stationären Bulksystemen gültig sind. Um die Güte der MCAK-Approximation in diesen Fällen zu testen, wird ein zu Beginn leeres TASEP-System mit 1000 Gitterplätzen, $V = 2V_*$ und BA-Randankopplungen betrachtet. Die Reservoirdichten betragen in diesem Beispiel $\rho_L = 0,9$ und $\rho_R = 0,6$. Für die Simulation des Systems benötigt man die bedingten Wahrscheinlichkeiten in (2.21). Wie in Abbildung 2.5(a) illustriert, werden im Allgemeinen die bedingten Wahrscheinlichkeiten aus KMC-Simulationen geschlossener Ringsysteme mit der Dichte $\rho = \rho_L$ bzw. $\rho = \rho_R$ und entsprechender Wechselwirkungsstärke V ermittelt. Dafür werden die Sprungraten im Bulkbereich des offenen Systems verwendet. Speziell für die Glauber-Raten (2.4) können die bedingten Wahrscheinlichkeiten aufgrund der Beziehung (2.18) mit MCAK exakt berechnet werden. Um BA-Randankopplungen mit dem MCAK-Verfahren zu realisieren, wird der Bulkausdruck (2.13) auch für die Randströme benutzt. Die darin enthaltenen Dichten mit den Indizes $i < 1$ und $i > N$ werden anschließend durch die feste Reservoirdichte ρ_L bzw. ρ_R ersetzt. Auf diese Weise überträgt man die Relationen zwischen Korrelationsfunktionen und Dichten im Bulk auf die Randbereiche des Systems.

Die Ratengleichungen (1.7) mit den entsprechenden MCAK-Ausdrücken der Ströme wurden numerisch integriert und die so gewonnenen Dichteprofile (Linien) für fünf verschiedene Zeiten und im stationären Zustand mit KMC-Daten (Symbole) in Abbildung 2.7(a) verglichen. Dabei können drei Zeitregimes festgestellt werden. Während der „Eindringphase“ bei $t \lesssim 2000$ passieren erste Teilchen das System und erreichen das rechte Reservoir. Ein Vergleich zwischen den Resultaten aus MCAK-Rechnungen und KMC-Simulationen liefert in diesem Zeitfenster eine sehr gute Übereinstimmung. Im Anschluss daran beobachtet man ein „intermediäres Zeitregime“. Hier wachsen die Dichten im Kanal bis in die Nähe der stationären Werte. Typische Vertreter dieses Regimes sind z. B. die Dichteprofile für $t = 4000$ und $t = 8000$ in Abbildung 2.7(a). Eine interessante Beobachtung dieser Studie ist das Auftreten einer sprunghaften Änderung der Dichte (Schockfront) im System zur Zeit $t = 4000$ bei $i \approx 900$ und zur Zeit $t = 8000$ bei $i \approx 200$. Eine zweite sich nach rechts bewegende Schockfront tritt zwischen $t = 8000$ und $t = 16000$ auf (nicht dargestellt).

Diese Schockfronten erinnern an Dichtesprünge, die bei Phasenübergängen erster Ordnung im stationären Zustand erscheinen. Da die lokalen Ströme zwischen den Gitterplätzen zu transienten Zeiten nicht konstant sind, führen diese Schockfronten im Mittel eine Driftbewegung zu einem der beiden Reservoirs aus, statt nur zu fluktuieren wie im stationären Zustand. Im gezeigten Beispiel aus Abbildung 2.7(a)

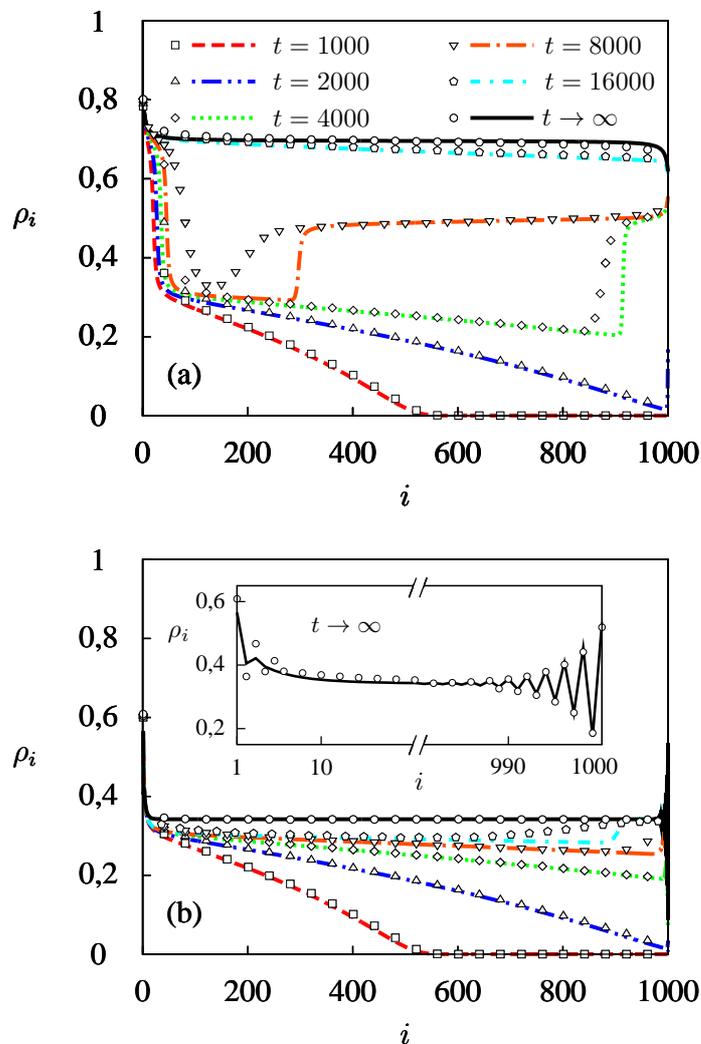


Abbildung 2.7: Zeitentwicklung von Dichteprofilen für (a) BA- und (b) EB-Ankopplungen mit $\rho_L = 0,9$, $\rho_R = 0,6$, $V = 2V_*$, $N = 1000$ und $\rho_i(t = 0) = 0$. Im Gegensatz zur BA-Kopplung führt der EB-Kopplungsmechanismus zu Dichteoszillationen an den Systemrändern, wie im Inset von (b) gezeigt. Die Zuordnung der Symbole (KMC-Daten) und Linien (MCAK-Dichteprofile) zu den verschiedenen Zeiten in Abbildung (a) ist auch für (b) zu verwenden. KMC-Daten wurden über 10^6 Konfigurationen gemittelt.

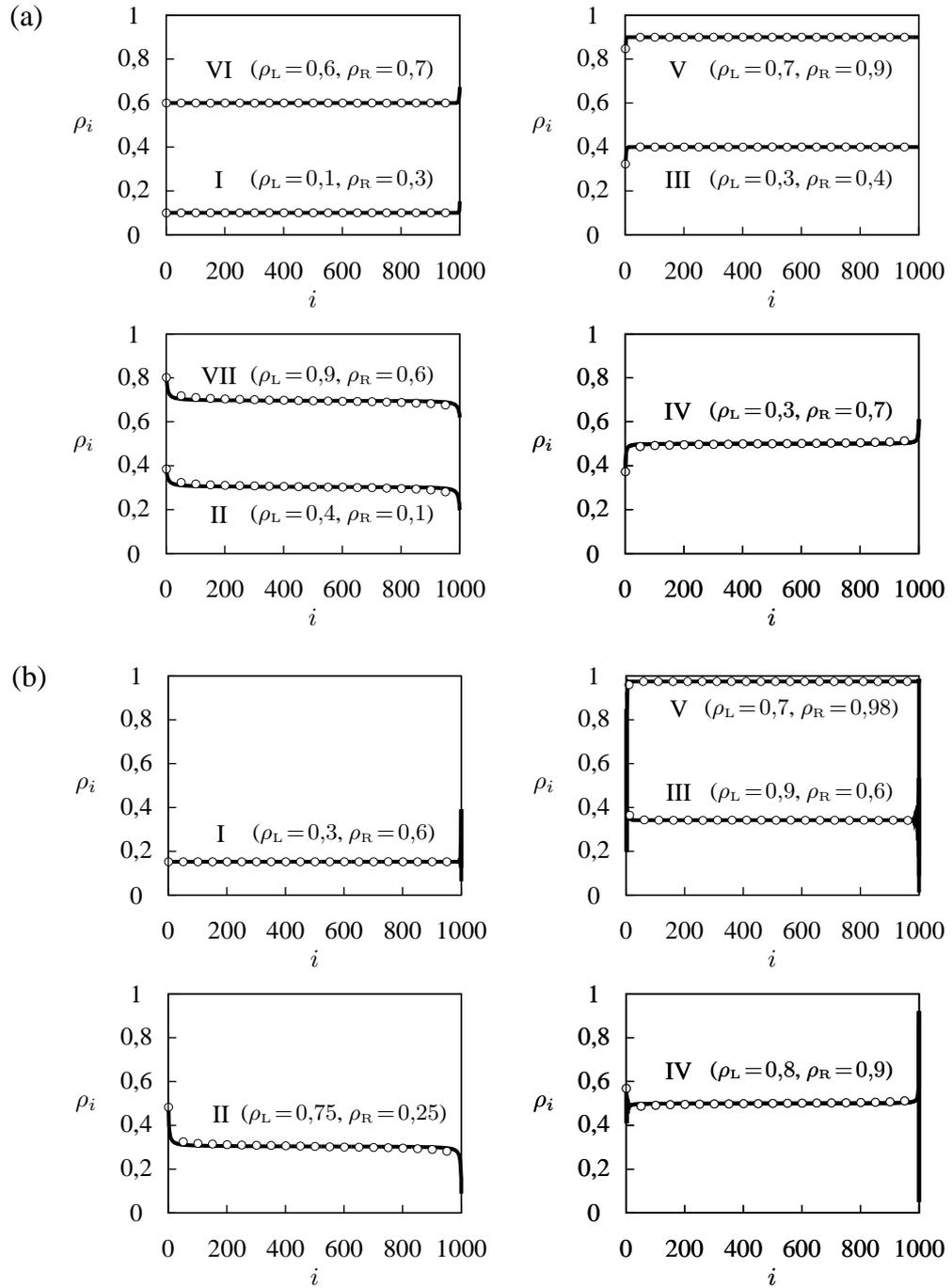


Abbildung 2.8: Stationäre Dichteprofile eines TASEP-Systems mit 1000 Gitterplätzen, $V = 2V_*$ und (a) BA- bzw. (b) EB-Randankopplungen. Römische Zahlen verweisen auf die entsprechenden Phasen in Abbildung 2.6. Die Reservoirdichten zu den Profilen sind in runden Klammern angegeben. Linien kennzeichnen Profile, die mittels MCAK berechnet wurden und offene Kreise beziehen sich auf simulierte Daten.

ist der Teilchenstrom vor der Schockfront größer als dahinter. Demzufolge stauen sich die Teilchen vor der Dichtewand und werden in ihrer Bewegung zum rechten Reservoir behindert. Als Konsequenz wandert die Schockfront mit der Zeit nach links. MCAK-Profile geben zwar die Schockfronten qualitativ wieder, weisen aber im Vergleich mit KMC-Daten gewisse Abweichungen in diesen Bereichen auf. Nach dem intermediären Regime schließt sich die „Relaxationsphase“ an, in der die Dichten kontinuierlich (ohne Dichtesprünge) in die stationären Dichtewerte übergehen. In diesem Zeitfenster ist wieder eine sehr gute Übereinstimmung zwischen MCAK- und KMC-Resultaten zu erkennen. Die Bulkdichte im stationären Zustand beträgt $\rho_B \cong 0,7$. Dieses Resultat steht im Einklang mit dem Prinzip des maximalen Stroms, da sich der größtmögliche Teilchenfluss innerhalb des Dichteintervalls $0,6 \leq \rho \leq 0,9$ bei $\rho_2^*(2V_*) \cong 0,7$ einstellt (Phase VII). Repräsentative stationäre Dichteprofile für die restlichen Phasen I bis VI sind in Abbildung 2.8(a) zu finden. Alle stationären MCAK-Profile werden hier durch KMC-Daten vortrefflich bestätigt.

Wie oben geschildert, sind die BA-Randankopplungen derart konstruiert, dass die Prinzipien des extremalen Stroms in offenen Systemen direkt angewandt werden können. Jedoch sind diese vergleichsweise künstlichen System-Reservoir-Kopplungen für die Beantwortung applikativer Fragestellungen ungeeignet. Für realistischere Ankopplungen kann man sich von der Annahme leiten lassen, dass Relaxationsprozesse im Reservoir sehr viel schneller ablaufen als Sprungprozesse im System. Das Argument der unterschiedlichen Zeitskalen legt nahe, die Teilchenreservoirs als ideale Fermi-Bäder im thermischen Gleichgewicht zu modellieren, die durch die chemischen Potenziale

$$\mu_K = \ln \left(\frac{\rho_K}{1 - \rho_K} \right), \quad K = L, R \quad (2.22)$$

charakterisiert sind [siehe Abbildung 2.5(b)]. Eine mögliche Form der Ein- und Austrittsraten ist dann gegeben durch

$$\alpha_m = \rho_L [\exp(mV - \mu_L) + 1]^{-1}, \quad (2.23a)$$

$$\alpha'_m = [\exp(mV) + 1]^{-1}, \quad (2.23b)$$

$$\beta_m = (1 - \rho_R) [\exp(\mu_R - mV) + 1]^{-1}, \quad (2.23c)$$

$$\beta'_m = [\exp(-mV) + 1]^{-1}. \quad (2.23d)$$

Im Folgenden wird diese System-Reservoir-Kopplung als „equilibrated-bath“ (EB)-Randankopplung bezeichnet. Die funktionale Form der Raten erinnert dabei an Übergangsraten, die aus Fermis Goldener Regel resultieren [7, 8, 89, 90]. Die Fermi-

Ausdrücke $1/[\exp(\dots) + 1]$ in (2.23) spiegeln die Glauber-Sprungdynamik aus Gleichung (2.4) wider, da ein in das System tretendes Teilchen die Energie μ_L verliert bzw. ein austretendes Teilchen die Energie μ_R gewinnt und zusätzlich Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen mit den Teilchen der Randplätze $i = 2$ und $i = 3$ [Raten (2.23a) und (2.23b)] bzw. $i = N - 1$ und $i = N - 2$ [Raten (2.23c) und (2.23d)] auftreten. Der Vorfaktor ρ_L in (2.23a) gibt die Teilchendichte, d. h. die Besetzungswahrscheinlichkeit, des linken Bades in Abhängigkeit des chemischen Potentials μ_L an. Analog bezeichnet $1 - \rho_R$ in (2.23c) die Lochdichte des rechten Reservoirs.

In Abbildung 2.7(b) ist die Zeitentwicklung der Dichteprofile für EB-Randankopplungen und ansonsten gleiche Parameter, wie für Abbildung 2.7(a) verwendet, dargestellt. MCAK-Resultate (Linien) stimmen sehr gut mit Profilen aus KMC-Simulationen (Symbole) überein. Die Bulkdichte im stationären Fall beträgt $\rho_B \cong 0,34$ und unterscheidet sich damit deutlich von dem Wert $\rho_B \cong 0,7$ für BA-Ankopplungen.

Anders als bei den zuvor behandelten BA-Ankopplungen treten für die physikalisch motivierten EB-Ankopplungen Dichteoszillationen an den Rändern des Systems auf [siehe Inset der Abbildung 2.7(b)]. Die Dichteinhomogenitäten lassen sich durch die fehlenden Gitterplätze links neben dem ersten und rechts neben dem letzten Systemplatz erklären. Da die Wechselwirkung eines Teilchens auf dem Platz $i = 1$ oder $i = N$ mit Teilchen im Bad ausgeschlossen ist, können die Reservoirs gewissermaßen als permanent unbesetzte Gitterplätze betrachtet werden. Diese Leerstellen beeinflussen unter Anwesenheit repulsiver Nächster-Nachbar-Wechselwirkungen die Sprungdynamik am Systemende und damit die Besetzung der randnahen Gitterplätze. An den Positionen $i = 1$ und $i = N$ stellt sich demzufolge eine überhöhte Dichte ein. Die Nachbarplätze $i = 2$ und $i = N - 1$ hingegen weisen eine geringere Dichte auf. Dieses alternierende Verhalten setzt sich auf Skala der Korrelationslänge in das Systeminnere fort.

Ein Vergleich der MCAK-Profile mit den Ergebnissen der KMC-Simulationen zeigt, dass die zeitliche Entwicklung der Dichteprofile auch für EB-Ankopplungen im Rahmen der Theorie sehr gut erfasst wird. Da die MCAK-Stromausdrücke berücksichtigen, dass die lokalen Ströme $j_{i,i+1}$ auch maßgeblich von den Dichtewerten um i und $i + 1$ abhängen, werden mit MCAK nicht nur die Bulkdichten, sondern auch Dichteoszillationen an den Systemrändern sehr gut wiedergegeben.

Die Dichteoszillationen lassen eine direkte Anwendung der Extremalstromprinzipien zur Erstellung eines Phasendiagramms nicht zu. Ihre Gültigkeit wird erst durch das Ersetzen der reinen Reservoirdichten durch sogenannte „effektive Randdichten“ [44] in Ausdruck (1.6) wiederhergestellt. Im stationären Dichteprofil bildet sich immer eine Region aus, die durch einen flachen Profilabschnitt und durch Bereiche, in denen die Dichte monoton steigt oder fällt, gekennzeichnet ist. Damit sind Dichteoszillationen, die an den Systemrändern auftreten können, in diesem Gebiet

ausgeschlossen. Die Dichtewerte an den äußeren Punkten der monoton verlaufenden Bereiche legen dann die effektiven Randdichten fest. Diese gewährleisten die Anwendung der Extremalstromprinzipien unabhängig von der konkreten System-Reservoir-Kopplung, sodass alle möglichen Phasen mit Hilfe der Strom-Dichte-Relation im Bulk aufgespürt werden können. Die effektiven Dichten, und damit welche Phasen auftreten, hängen allerdings von den Details der Randankopplungen ab. Überdies gibt es kein allgemeines Prinzip, die effektiven Dichten bei gegebenen Reservoirdichten im Vorfeld zu bestimmen. Die Lage der Phasenübergänge wurde daher, anders als bei offenen Systemen mit BA-Randankopplung, durch Auswerten der Bulkdichten stationärer MCAK-Profilen ermittelt und durch extensive KMC-Simulationen verifiziert. In Abbildung 2.6(b) sind die so detektierten Phasenübergänge erster (breite durchgezogene Linien) und zweiter (breite gestrichelte Linien) Ordnung für $V = 2V_*$ dargestellt. Dieses Phasendiagramm unterscheidet sich topologisch von jenem für BA-Ankopplungen aus Abbildung 2.6(a). Statt sieben randinduzierte Phasen bilden sich für EB-Ankopplungen nur fünf aus. Es sind Zonen zu beobachten, in denen die Bulkdichte den Wert ρ_1^* (Gebiet maximalen Stroms, Phase II) oder 0,5 (lokales Minimum im Strom, Phase IV) annehmen kann, oder ρ_B durch die Reservoirdichten ρ_L und ρ_R über die funktionalen Zusammenhänge $f_I(\rho_L)$, $f_{III}(\rho_R)$ und $f_V(\rho_R)$ bestimmt wird. Abbildung 2.8(b) zeigt für jede Phase I bis V ein zugehöriges stationäres Dichteprofil und lässt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen MCAK- und KMC-Profilen erkennen.

Obwohl sich die Lage der Phasengrenzen in den Abbildungen 2.6(a) und 2.6(b) augenscheinlich voneinander unterscheiden, können dennoch gewisse Parallelen zwischen Phasen, die mit gleichen römischen Ziffern gekennzeichnet sind, gezogen werden. Man kann in beiden offenen Systemen Bereiche minimalen und maximalen Stroms beobachten und Phasen, in denen die Bulkdichte durch die Reservoirdichten bestimmt wird. Jedoch weist das Phasendiagramm für EB-Ankopplungen, im Gegensatz zu dem in Abbildung 2.6(a), keine Symmetrie bezüglich der Diagonalen $\rho_R = 1 - \rho_L$ auf. Dieser Symmetriebruch wird in den nachfolgenden Ausführungen erklärt.

2.4.3 Teilchen-Loch-Symmetrie

Vertauscht man im System Teilchen und Löcher miteinander, so werden die vorherigen Austrittsraten β_0 , β_1 , β'_0 und β'_1 zu neuen Eintrittsraten α_1 , α_0 , α'_1 und α'_0 umdefiniert und die Richtung des Stroms kehrt sich um. Das nun entstandene System weist bezogen auf die Lochbesetzungszahlen $\tilde{n}_i = 1 - n_i$ die Teilcheneigenschaften des Ursprungssystems auf, d. h. Lochdichten $\tilde{\rho}_i(t) = \langle \tilde{n}_i \rangle_t$ und Korrelationsfunktionen $\langle \tilde{n}_i \tilde{n}_j \tilde{n}_k \dots \rangle_t$ im Teilchen-Loch-vertauschten System sind zu jeder Zeit t mit

den Teilchendichten $\rho_i(t) = \langle n_i \rangle_t$ bzw. den Korrelationsfunktionen $\langle n_k n_j n_i \dots \rangle_t$ des Ausgangssystems identisch. Insbesondere muss für die Bulkdicke im stationären Zustand die Gleichung

$$\rho_B(\alpha_0, \alpha_1, \alpha'_0, \alpha'_1, \beta_0, \beta_1, \beta'_0, \beta'_1) = 1 - \rho_B(\beta_1, \beta_0, \beta'_1, \beta'_0, \alpha_1, \alpha_0, \alpha'_1, \alpha'_0) \quad (2.24)$$

gelten. Durch die Einführung der multivariaten Raten $\alpha = (\alpha_0, \alpha_1, \alpha'_0, \alpha'_1)$, $\beta = (\beta_0, \beta_1, \beta'_0, \beta'_1)$, $\tilde{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_0, \alpha'_1, \alpha'_0)$ und $\tilde{\beta} = (\beta_1, \beta_0, \beta'_1, \beta'_0)$ lässt sich (2.24) kompakt schreiben als

$$\rho_B(\alpha, \beta) = \tilde{\rho}_B(\tilde{\beta}, \tilde{\alpha}) = 1 - \rho_B(\tilde{\beta}, \tilde{\alpha}). \quad (2.25)$$

Da Reservoir im Allgemeinen nur von wenigen Kontrollparametern wie chemischen Potenzialen oder Dichten abhängig sein sollten, werden im Folgenden Ein- und Austrittsraten als Funktionen der Reservoirdichten ρ_L und ρ_R betrachtet, $\alpha = \alpha(\rho_L)$ und $\beta = \beta(\rho_R)$. Somit kann die Bulkdicke als eine Funktion von ρ_L und ρ_R aufgefasst werden. Für diese neue Funktion $\hat{\rho}_B(\rho_L, \rho_R) \equiv \rho_B(\alpha(\rho_L), \beta(\rho_R))$ zeigt sich Teilchen-Loch-Symmetrie, wenn gilt

$$\hat{\rho}_B(\rho_L, \rho_R) = 1 - \hat{\rho}_B(1 - \rho_R, 1 - \rho_L). \quad (2.26)$$

Ersetzt man $\hat{\rho}_B(\rho_L, \rho_R)$ in Gleichung (2.26) durch $\rho_B(\alpha(\rho_L), \beta(\rho_R)) = 1 - \rho_B(\tilde{\beta}(\rho_R), \tilde{\alpha}(\rho_L))$ aus Gleichung (2.25) und die rechte Seite von (2.26) durch $1 - \hat{\rho}_B(1 - \rho_R, 1 - \rho_L) = 1 - \rho_B(\alpha(1 - \rho_R), \beta(1 - \rho_L))$, so folgt die Relation

$$1 - \rho_B(\tilde{\beta}(\rho_R), \tilde{\alpha}(\rho_L)) = 1 - \rho_B(\alpha(1 - \rho_R), \beta(1 - \rho_L)). \quad (2.27)$$

Ein Vergleich beider Seiten ergibt die Beziehung zwischen Ein- und Austrittsraten, um Teilchen-Loch-Symmetrie nach Gleichung (2.26) zu erfüllen,

$$\alpha(\rho) = \tilde{\beta}(\tilde{\rho}). \quad (2.28)$$

Die Ein- und Austrittsraten (2.23) der EB-Ankopplung erfüllen die Bedingung (2.28) nicht, sodass auch das Phasendiagramm in Abbildung 2.6(b) keine Teilchen-Loch-Symmetrie nach Gleichung (2.26) aufweisen kann. Die Raten (2.21) der BA-Ankopplung befriedigen hingegen die Relation (2.28), was am Beispiel von β_1 demonstriert werden soll:

$$\begin{aligned} \beta_1(1 - \rho) &= \frac{1}{\exp(-V) + 1} \frac{p(1100; 1 - \rho)}{p(11; 1 - \rho)} + \frac{1}{2} \frac{p(1101; 1 - \rho)}{p(11; 1 - \rho)} \\ &= \frac{1}{\exp(-V) + 1} \frac{p(1100; \rho)}{p(00; \rho)} + \frac{1}{2} \frac{p(0100; \rho)}{p(00; \rho)} = \alpha_0(\rho). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Dabei wurde die Beziehung $p(n_{i-1}, n_i, n_{i+1}, n_{i+2}; 1 - \rho) = p(\tilde{n}_{i-1}, \tilde{n}_i, \tilde{n}_{i+1}, \tilde{n}_{i+2}; \rho)$ der Teilchen-Loch-Symmetrie im Bulk verwendet.

Bei Teilchen-Loch-symmetrischer Bulkdyamik wird diese Symmetrieeigenschaft auch auf die randinduzierten Phasen im achtdimensionalen Raum, der durch die zugehörigen α - und β -Raten aufgespannt wird, übertragen. Jedoch fällt es in der Praxis schwer, alle acht Parameter genau zu kontrollieren. Vielmehr können nur bestimmte Reservoireigenschaften gesteuert werden. Im hier betrachteten Fall wurden die acht Kontrollparameter durch die zwei Reservoirdichten ρ_L und ρ_R parametrisiert. Durch unterschiedliche System-Reservoir-Ankopplungen und damit einhergehende unterschiedliche Parametrisierungen der Kontrollparameter können verschiedene Phasen aus dem achtdimensionalen Raum in die ρ_L - ρ_R -Ebene projiziert werden. Dies kann zu deutlichen topologischen Änderungen der Phasendiagramme führen (siehe Abbildung 2.6).

2.5 ASEP mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen

Sind Teilchensprünge entgegen der TASEP-Richtung erlaubt, geht man zum ASEP-Modell über. Es ist bekannt, dass das Phasendiagramm des ASEP mit einfachen Hard-Core-Wechselwirkungen, trotz der Rücksprünge, qualitativ dem des TASEP entspricht [37–39]. Doch welche Zusammenhänge zwischen dem ASEP und TASEP ergeben sich bei der Einführung von zusätzlichen Teilchenwechselwirkungen? Um dieser Frage nachzugehen, wird ein ASEP mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen (zusätzlich zu Hard-Core-Wechselwirkungen) betrachtet. Bei einer Driftstärke F sollen die Sprungraten Γ_{\rightarrow} und Γ_{\leftarrow} in bzw. entgegen der Vorzugsrichtung im Folgenden dem detaillierten Gleichgewicht genügen, d. h. $\Gamma_{\rightarrow}/\Gamma_{\leftarrow} = \exp(-\Delta\mathcal{H})$, wobei die Energie \mathcal{H} des Gittergases durch

$$\mathcal{H} = V \sum_i n_i n_{i+1} - F \sum_i i n_i \quad (2.30)$$

gegeben ist. Wie in den vorangegangenen Abschnitten werden Glauber-Sprungraten gewählt,

$$\Gamma_{\rightarrow}(n_{i-1}, n_{i+2}) = \frac{1}{\exp[(n_{i+2} - n_{i-1})V - F] + 1}, \quad (2.31a)$$

$$\Gamma_{\leftarrow}(n_{i-1}, n_{i+2}) = \Gamma_{\rightarrow}(n_{i-1}, n_{i+2}) \exp[(n_{i+2} - n_{i-1})V - F]. \quad (2.31b)$$

Für den Grenzfall $F \rightarrow \infty$ erhält man $\lim_{F \rightarrow \infty} \Gamma_{\leftarrow} = 0$ und $\lim_{F \rightarrow \infty} \Gamma_{\rightarrow} = 1$ und damit die Raten des Standard-TASEP. Bemerkenswerterweise lässt sich aber auch

für kleine Driftstärken eine Beziehung zwischen dem ASEP und TASEP finden. Da die Sprungraten (2.31) die Bedingungen in (2.18) nicht befriedigen, liefern MCAK-Rechnungen für das stationäre Bulkverhalten nur Näherungswerte. Dennoch ist mit MCAK eine hinreichend gute Beschreibung des Systems nahe dem Gleichgewicht, d. h. für kleine F -Werte, zu erwarten.

Der MCAK-Stromausdruck für $j_{i,i+1}$ (in Vorzugsrichtung) besitzt die funktionale Form aus Gleichung (2.13) mit den entsprechenden Raten (2.31a). Die entgegengerichteten Ströme $j_{i+1,i}$ folgen aus $j_{i,i+1}$ durch gegenseitigen Austausch von ρ_i und ρ_{i+1} und das Vertauschen der Indizes $(i-1)$ und $(i+1)$ sowie der hochgestellten Indizes (2) und (3) in den Korrelationsfunktionen. Daraus ergibt sich

$$j_{i+1,i} = \frac{C_i^{(3)}}{\rho_{i+1}(1-\rho_i)} \left[C_{i+1}^{(2)} C_{i-1}^{(4)} \Gamma_{\leftarrow}(0,0) + C_{i+1}^{(1)} C_{i-1}^{(4)} \Gamma_{\leftarrow}(0,1) \right. \\ \left. + C_{i+1}^{(2)} C_{i-1}^{(2)} \Gamma_{\leftarrow}(1,0) + C_{i+1}^{(1)} C_{i-1}^{(2)} \Gamma_{\leftarrow}(1,1) \right]. \quad (2.32)$$

Durch die Einführung des Nettostroms

$$J_{i,i+1}(t) = j_{i,i+1}(t) - j_{i+1,i}(t) \quad (2.33)$$

zwischen den Plätzen i und $i+1$ bleibt die Ratengleichung (1.7) nach dem Austausch von j durch J in ihrer Form erhalten.

Die Abbildungen 2.9(a)-2.9(c) zeigen die MCAK-Resultate der stationären Strom-Dichte-Relation im Bulk samt zugehöriger KMC-Daten für verschiedene Wechselwirkungsstärken und F -Werte. Der MCAK-Bulkstrom J setzt sich aus dem Teilchenfluss (2.16) in Vorzugsrichtung und dem Rückstrom (2.32) (ohne Indizes) zusammen. Um die Bulkeigenschaften zu simulieren, wurden Gittersysteme mit periodischen Randbedingungen (geschlossene Ringsysteme) verwendet. Für $F = 1$ [Abbildung 2.9(a)] zeigt sich, wie für schwache äußere Triebkräfte zu erwarten, eine gute Übereinstimmung von MCAK- und KMC-Resultaten für alle gewählten Wechselwirkungsstärken. Jedoch werden im Bereich $F \gtrsim V$ die Abweichungen zwischen den MCAK- und KMC-Kurven mit wachsender Driftstärke deutlicher. Signifikante Unterschiede sind z. B. für $V = V_*$ und $F = 3$ in Abbildung 2.9(c) zu erkennen. Für den Spezialfall $V = 0$ gelangt man zum Standard-ASEP und die entsprechenden Strom-Dichte-Relationen sind unabhängig vom konkreten F -Wert exakt. Zu begründen ist dies mit der Gleichverteilung der Mikrozustände des Ringsystems für $V = 0$ [24, 39, 40] (siehe auch Anhang A). Im Regime starker Teilchenwechselwirkungen $V > F$ liefert die MCAK-Methode wiederum sehr gute Ergebnisse. Insbesondere sind diese im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ nicht von den KMC-Resultaten zu unterscheiden.

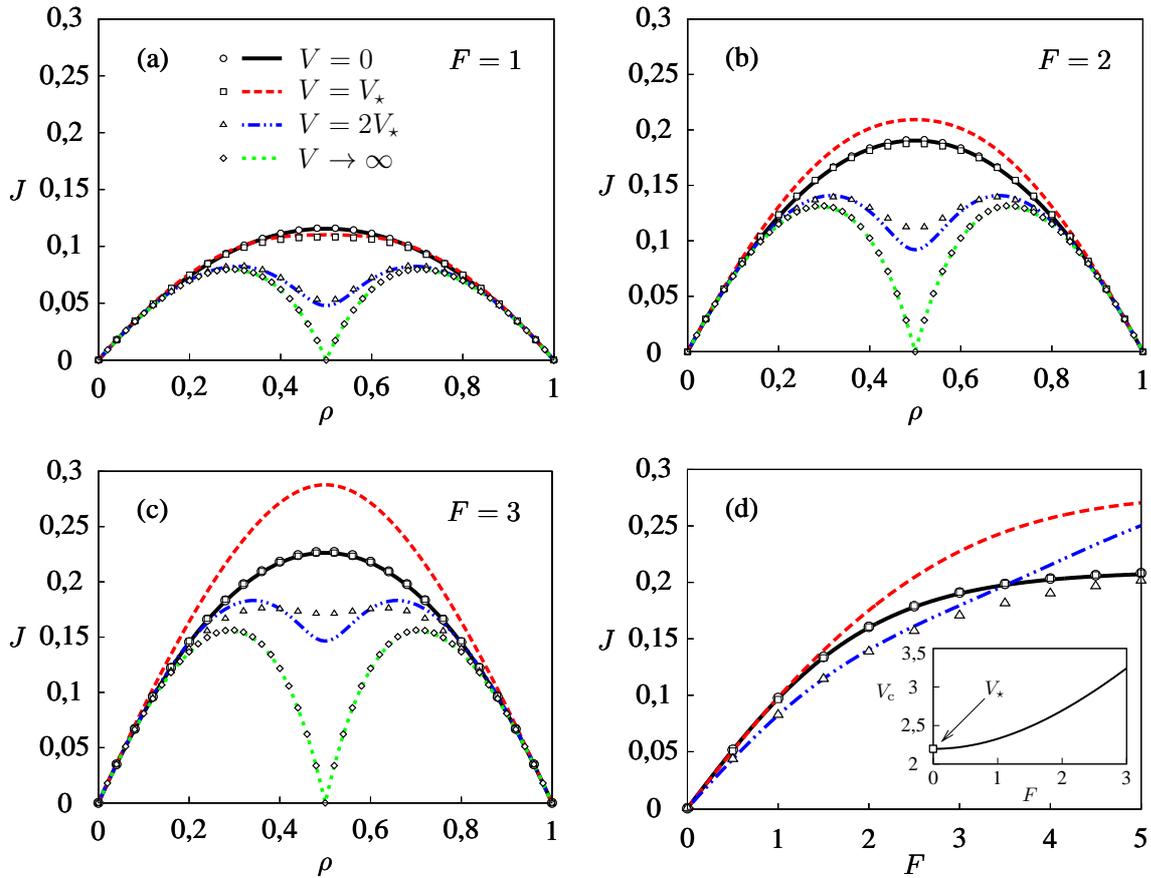


Abbildung 2.9: (a)-(c) Strom-Dichte-Relationen $J(\rho)$ des ASEP für verschiedene Wechselwirkungs- und Driftstärken V und F . (d) Strom-Driftstärke-Zusammenhang für $\rho = 0,3$. Das Inset in (d) zeigt die mit MCAK berechnete $V_c(F)$ -Kurve. Symbole beziehen sich auf KMC-Daten und Linien auf MCAK-Resultate. Die Abbildungen (b)-(d) besitzen die gleiche Legende wie in Darstellung (a).

In Abbildung 2.9(d) ist der Bulkstrom J als Funktion der Driftstärke F für die Dichte $\rho = 0,3$ und drei verschiedene Wechselwirkungsstärken $V = 0, V_*$ und $2V_*$ aufgetragen. Der Strom steigt bei schwacher Driftstärke $F \lesssim 1$ linear mit F an und zeigt ein nichtlineares Verhalten für $F \gtrsim 1$. Für große F -Werte beobachtet man eine Sättigung der KMC-Kurven auf einen gemeinsamen Grenzstrom, der unabhängig von V ist. Hingegen bleiben die MCAK-Ströme bei großer Driftstärke weiterhin V -abhängig. Das Inset in Abbildung 2.9(d) illustriert die F -Abhängigkeit der kritischen Wechselwirkungsstärke V_c , die den Ausbildungsbeginn zweier Maxima in der Strom-Dichte-Relation markiert. Die $V_c(F)$ -Kurve wurde mit MCAK berechnet und nimmt mit wachsender Driftstärke zu. Für den Grenzfall $F \rightarrow 0$ mündet V_c überraschend in die kritische Wechselwirkungsstärke $V_* = 2 \ln 3$ des zuvor untersuchten TASEP.

Um dies zu erklären, betrachtet man zunächst den Strom J in der Form

$$\begin{aligned}
 J &= p(0100)\Gamma_{\rightarrow}(0,0) - p(0010)\Gamma_{\leftarrow}(0,0) \\
 &+ p(1100)\Gamma_{\rightarrow}(1,0) - p(0011)\Gamma_{\leftarrow}(0,1) \\
 &+ p(0101)\Gamma_{\rightarrow}(0,1) - p(1010)\Gamma_{\leftarrow}(1,0) \\
 &+ p(1101)\Gamma_{\rightarrow}(1,1) - p(1011)\Gamma_{\leftarrow}(1,1).
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

In jeder Zeile wurden hier die Verbundwahrscheinlichkeiten $p(.10.)$ für Sprünge in Vorzugsrichtung ihren äquivalenten Größen $p(.01.)$ entgegen der Vorzugsrichtung zugeordnet. Da die mit MCAK berechneten $p(\dots)$ im Bulk unabhängig von F sind [d. h. es gilt zeilenweise $p(.10.) = p(.01.)$], vereinfacht sich der Stromausdruck (2.34) zu

$$\begin{aligned}
 J &= p(0100) [\Gamma_{\rightarrow}(0,0) - \Gamma_{\leftarrow}(0,0)] \\
 &+ p(1100) [\Gamma_{\rightarrow}(1,0) - \Gamma_{\leftarrow}(0,1)] \\
 &+ p(0101) [\Gamma_{\rightarrow}(0,1) - \Gamma_{\leftarrow}(1,0)] \\
 &+ p(1101) [\Gamma_{\rightarrow}(1,1) - \Gamma_{\leftarrow}(1,1)].
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Die Entwicklung der Differenzen $\Gamma_{\rightarrow}(.,.) - \Gamma_{\leftarrow}(.,.)$ für kleine F liefert in linearer Näherung $J = Fj_{\text{TASEP}} + \mathcal{O}(F^2)$, wobei sich der Strom j_{TASEP} auf ein TASEP mit der Sprungrate

$$\Gamma(n_{i-1}, n_{i+2}) = \frac{1}{1 + \cosh[(n_{i+2} - n_{i-1})V]} \tag{2.36}$$

bezieht. Diese Rate erfüllt wiederum die Gleichungen in (2.18) nicht, sodass MCAK keine exakten Resultate für die Strom-Dichte-Relation des zugehörigen TASEP-Systems liefert. Obwohl sich die Raten (2.36) und (2.4) in ihrer funktionalen Form unterscheiden, erhält man mit MCAK für beide Sprungdynamiken die gleiche Strom-Dichte-Abhängigkeit im Bulk. Aus diesem Grund nimmt V_c für den Grenzfall $F \rightarrow 0$ den Wert $V_{\star} = 2 \ln 3$ an. Es stellt sich nun die Frage, ob dieses Resultat auch bei einer exakten Behandlung des ASEP wiederzufinden ist. Diese Frage wird durch die Tatsache motiviert, dass MCAK gleichgewichtsnahen Systeme sehr gut beschreibt. Es gibt demnach begründete Hoffnung für die Gültigkeit der gefundenen ASEP-TASEP-Beziehung, auch im Rahmen einer exakten Berechnung. Bei der Entwicklung der gesamten rechten Seite von Gleichung (2.34) dürfen dafür keine zusätzlichen linearen Terme in F durch die Verbundwahrscheinlichkeiten $p(\dots)$ auftreten. Repräsentative KMC-Resultate für $p(1100)$ und $p(0011)$ in Abbildung 2.10 zeigen ein Minimum bei $F \approx 0$ und stützen somit die obige Vermutung.

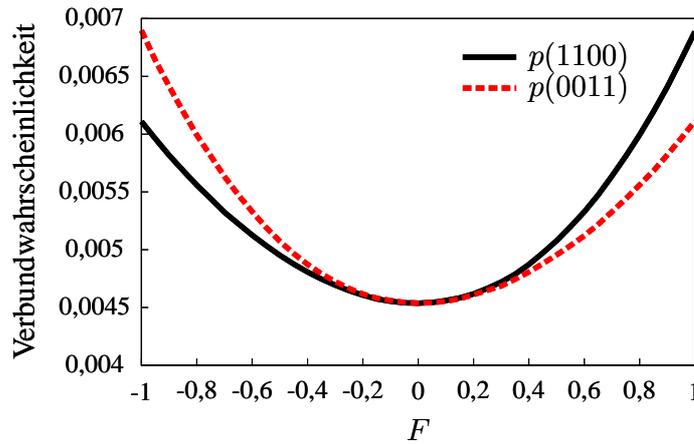


Abbildung 2.10: Verbundwahrscheinlichkeiten $p(1100)$ und $p(0011)$, die Konfiguration $\{n_{i-1} = 1, n_i = 1, n_{i+1} = 0, n_{i+2} = 0\}$ bzw. $\{n_{i-1} = 0, n_i = 0, n_{i+1} = 1, n_{i+2} = 1\}$ im Bulk vorzufinden. Dargestellt sind KMC-Resultate für den in (2.31) definierten ASEP mit $V = 2V_*$ und $\rho = 0,5$ im stationären Nichtgleichgewicht.

Nach der Diskussion des Bulkverhaltens schließt sich nun ein kurzer Diskurs über offene ASEP-Systeme an. Die Ankopplung des Systems an das linke und rechte Teilchenbad erfolgt durch die Ein- und Austrittsraten α_{\rightarrow} und α_{\leftarrow} bzw. β_{\leftarrow} und β_{\rightarrow} sowie durch die Raten α'_{\rightarrow} und α'_{\leftarrow} bzw. β'_{\leftarrow} und β'_{\rightarrow} für randnahe Teilchensprünge. Die funktionale Form der Randströme $j_{L,1}$, $j_{L,2}$, $j_{N-1,N}$ und $j_{N,R}$ in Vorzugsrichtung sind durch die Gleichungen (2.20) gegeben, wobei die α - und β -Raten durch die obigen Raten ersetzt werden müssen. Die entsprechenden Ströme entgegen der Vorzugsrichtung lauten

$$j_{1,L} = C_1^{(2)} \alpha_{\leftarrow,0} + C_1^{(1)} \alpha_{\leftarrow,1}, \quad (2.37a)$$

$$j_{2,1} = \frac{C_1^{(3)}}{\rho_2} \left(C_2^{(2)} \alpha'_{\leftarrow,0} + C_2^{(1)} \alpha'_{\leftarrow,1} \right), \quad (2.37b)$$

$$j_{R,N} = C_{N-1}^{(4)} \beta_{\leftarrow,0} + C_{N-1}^{(2)} \beta_{\leftarrow,1}, \quad (2.37c)$$

$$j_{N,N-1} = \frac{C_{N-1}^{(3)}}{1 - \rho_{N-1}} \left(C_{N-2}^{(4)} \beta'_{\leftarrow,0} + C_{N-2}^{(2)} \beta'_{\leftarrow,1} \right). \quad (2.37d)$$

Da im Rahmen der MCAK-Analyse dem ASEP mit schwacher äußerer Triebkraft ein korrespondierendes TASEP-System zugeordnet werden konnte und gleichzeitig aus den Bulkdynamiken (2.36) und (2.4) die gleiche Strom-Dichte-Relation hervorgeht, ist ein Vergleich der ASEP- und TASEP-Phasendiagramme für verschiedene Randankopplungen lohnenswert. Für die BA-Ankopplung wurden entsprechende Phasendiagramme mit Hilfe der Extremalstromprinzipien und der Strom-Dichte-Relation für verschiedene F und $V = 2V_*$ erstellt. Für die EB-Ankopplung wurden

die Raten α_{\rightarrow} und β_{\rightarrow} gemäß (2.23) mit \mathcal{H} aus (2.30) gebildet und α_{\leftarrow} und β_{\leftarrow} durch die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts bestimmt. Die entsprechenden Ratengleichungen wurden numerisch integriert und die stationären Dichteprofile (für $t \rightarrow \infty$) hinsichtlich ihrer Bulkdichten ausgewertet. Die so entstandenen ASEP-Phasendiagramme spiegeln für $F \rightarrow 0$ die Phasendiagramme der zugehörigen TASEP-Systeme aus Abbildung 2.6 wider. Erst für F -Werte, die außerhalb des linearen-Response-Regimes liegen, ergeben sich sichtbare Unterschiede (siehe Phasenübergangslinien für $F = 2$ in Abbildung 2.6).

3 Brownsche Pumpen

In diesem Kapitel wird der stochastische Teilchentransport in einem Kanal untersucht, der zwei Reservoirs miteinander verbindet. Teilchen innerhalb des Kanals werden mit Hilfe eines zeitabhängigen Wellenpotenzials gegen ein statisches Kraftfeld befördert. MCAK-Analysen der zeitabhängigen Dichten und Ströme geben, vor allem in Hinblick auf den Einfluss Nächster-Nachbar-Wechselwirkungen, interessante Einblicke in das Transportverhalten des Systems. Nach der zeitlichen Mittelung der Dichten und Ströme über eine Wellenperiode kann das System gewissermaßen als ASEP mit statischer Triebkraft aufgefasst werden. Analog zum ASEP treten Phasenübergänge in periodengemittelten Dichten und Strömen auf, wenn zumindest Ausschlusswechselwirkungen zwischen den Teilchen einbezogen werden. Es wird argumentiert, dass diese allgemein zu erwarten sind, falls Brownsche Motoren in offenen Umgebungen arbeiten.

Weite Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht:

M. Dierl, M. Einax, P. Chvosta, W. Dieterich, and P. Maass, *Collective particle transport in a peristaltic ratchet system*. J. Phys.: Conf. Ser. **490**, 012184 (2014).

M. Dierl, W. Dieterich, M. Einax, and P. Maass, *Phase transitions in Brownian pumps*. Phys. Rev. Lett. **112**, 150601 (2014).

3.1 Einleitende Bemerkungen

Im Alltag ist der Gebrauch von (makroskopischen) Maschinen und Motoren nicht wegzudenken. Sie erleichtern unser tägliches Leben im Haushalt (Elektromotoren in diversen Haushaltsgeräten), erhöhen unsere Mobilität (Verbrennungsmotor des Autos) oder fördern verschiedenste Medien (Pumpensysteme), in dem sie durch einen periodischen Prozess elektrische, chemische oder thermische Energie in mechanische Arbeit umwandeln.

Das Prinzip des Motors kann ebenso auf die molekulare Ebene übertragen werden. In der Zellbiologie ist dieses Konzept nicht neu. Proteinbasierte molekulare Motoren, wie die in eukaryotischen Zellen vorkommenden Myosin- und Dyneinkomplexe, wandeln chemische Energie in mechanische Arbeit um [58]. Sie sind damit entschei-

dend am intrazellulären Transport beteiligt. Im Gegensatz zu den makroskopischen Maschinen unterliegen diese nanoskaligen Motoren Fluktuationen, die durch thermisches Rauschen verursacht werden. Dabei kann die thermische Rauschleistung mehrere Größenordnungen über der Antriebsleistung des Motors liegen. In [61] wird dieser Größenunterschied mit dem Versuch verglichen, gezielt in eine Richtung laufen zu wollen, während ein Hurrikan wütet.

Wie kann dennoch eine zuverlässige gerichtete Teilchenbewegung in diesen rauschdominierten Systemen stattfinden? Die Untersuchung der Transportprinzipien auf molekularer Ebene ist seit langem Forschungsgegenstand experimenteller und theoretischer Studien [58–63,91]. In diesem Zusammenhang hat sich der Begriff „Brownscher Motor“¹ in der Literatur etabliert. In diesen Systemen findet die gerichtete Teilchenbewegung im Rahmen eines zeitlich periodischen Prozesses statt, der fernab des thermischen Gleichgewichts unter Anwesenheit von Brownscher Bewegung und einem gewissen Symmetriebruch abläuft [91]. Dieser kann beispielsweise durch ein asymmetrisches statisches Potenzial (z. B. ein periodisches Ratschenpotenzial mit langer, gering ansteigender Flanke und kurzen Abschnitten mit steilem Abfall) in Verbindung mit einer fluktuierenden Kraft² oder durch ein zeitabhängiges Potenzial induziert werden [58]. Für eine ausführliche Klassifikation und Behandlung dieser Systeme sei auf die Übersichtsartikel von Hänggi und Marchesoni [63], Reimann [60] sowie Kay *et al.* [62] verwiesen.

Das theoretische Verständnis Brownscher Motoren basiert vorwiegend auf der Beschreibung der Brownschen Dynamik einzelner Teilchen anhand von Langevin- und Fokker-Planck-Gleichungen [60,92]. Jedoch können schon auf dieser einfachen Beschreibungsebene faszinierende Effekte wie die Stromumkehr erklärt werden. Ferner existieren einige zumeist numerische Studien, die das Konzept des Brownschen Motors auf wechselwirkende Vielteilchensysteme anwenden, um somit kollektive Effekte untersuchen zu können [64,65].

Werden die Antriebsmechanismen der Brownschen Motoren in offene Systeme eingebettet, um Teilchen zwischen zwei Reservoiren gegen ein angelegtes Kraftfeld zu transportieren, so spricht man von Brownschen Pumpen [93,94]. Das Prinzip des molekularen Pumpens findet sich ebenfalls in den Transportprozessen der Zelle wieder. Ionenpumpen wie die Natrium-Kalium-ATPase transportieren geladene Teilchen gegen Konzentrations- und Ladungsgradienten durch die Zellmembran [95,96]. Dabei steht der Teilchentransport zwischen den zwei Ionendepots vor und hinter der Membran unter dem Einfluss der Brownschen Molekularbewegung.

¹Manchmal wird der Begriff „Brownscher Motor“ ausschließlich für Systeme gebraucht, in denen thermische Fluktuationen entscheidend für einen gerichteten Teilchentransport sind [61,63].

²Diese Kraft darf jedoch nicht aus den thermischen Fluktuationen herrühren.

Im folgenden Abschnitt werden die Prinzipien einer Brownschen Pumpe in der Modellierung eines stochastischen Gittergassystems mit offenen Randbedingungen realisiert. Teilchen werden innerhalb des Systems durch ein zeitlich veränderliches Wellenpotenzial gegen ein statisches Kraftfeld gepumpt. Um kollektive Transportphänomene zu untersuchen, werden Hard-Core-Wechselwirkungen und repulsive Wechselwirkungen zu nächstbenachbarten Teilchen berücksichtigt.

3.2 Einfluss Nächster-Nachbar-Wechselwirkungen

3.2.1 Modell

Dem hier vorgestellten Modell einer Brownschen Pumpe liegt ein eindimensionales Gittergas mit zeitabhängiger Sprungdynamik zugrunde. Das System (Kanal) besteht aus N äquidistanten Plätzen und ein Austausch von Teilchen findet mit zwei Reservoiren L und R der Dichten ρ_L und ρ_R statt [siehe Abbildung 3.1(a)]. Jeder der Gitterplätze $i = 1, \dots, N$ kann entweder leer ($n_i = 0$) oder durch ein Teilchen besetzt sein ($n_i = 1$) und ist durch die Platzenergie ε_i charakterisiert. Teilchen in den Reservoiren besitzen die Energie $\varepsilon_L = \varepsilon_0$ oder $\varepsilon_R = \varepsilon_{N+1}$. Innerhalb des Systems stoßen sich nächstbenachbarte Teilchen mit $V > 0$ ab. Thermisch aktivierte Sprünge von i zu $i \pm 1$ werden mit der Rate

$$\Gamma_{i,i\pm 1} = \nu \exp[-(\varepsilon_{i\pm 1} - \varepsilon_i + (n_{i\pm 2} - n_{i\mp 1})V) / 2k_B T] \quad (3.1)$$

ausgeführt, wobei ν und $k_B T$ der Einfachheit geschuldet gleich Eins gesetzt werden und der Abstand a benachbarter Plätze die Längenskala festlegt ($a = 1$). Entlang des Kanals erstreckt sich ein konstantes äußeres Kraftfeld der Stärke F . Dieses führt zu einem linearen Anstieg der Platzenergien und demzufolge zu einem Teilchenstrom von R zu L. Jedoch gelingt ein Teilchentransport gegen den eingepprägten Gradienten mit Hilfe eines zusätzlichen Potenzials, das durch eine von L zu R laufende Sinuswelle mit Periodendauer τ und Wellenlänge λ beschrieben wird [66, 67]. Dieses Potenzial moduliert die Platzenergien periodisch in Zeit und Raum gemäß

$$\varepsilon_i(t) = iF + A \sin\left(\frac{2\pi i}{\lambda} - \frac{2\pi t}{\tau}\right), \quad i = 0, \dots, N + 1, \quad (3.2)$$

wobei A die Amplitude der Modulation angibt [siehe Abbildung 3.1(b)]. Für sehr große Amplituden sind Teilchensprünge über die Energiebarrieren (Wellenberge)

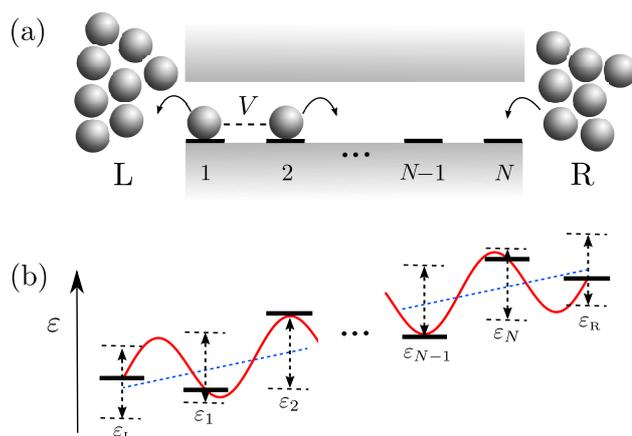


Abbildung 3.1: (a) Schematische Darstellung eines Kanals mit N Gitterplätzen, der im Teilchenaustausch mit zwei Reservoiren L und R steht. Neben Ausschlusswechselwirkungen zwischen den Teilchen treten repulsive Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen mit $V > 0$ auf. (b) Veranschaulichung der Platzenergien ε_i entlang des Kanals. Aufgrund eines statischen Kraftfeldes der Stärke $F > 0$ steigen die periodengemittelten Platzenergien von L nach R linear an (gestrichelte blaue Linie). Durch das zeitabhängige (nach rechts laufende) Wellenpotenzial können Teilchen gegen das Kraftfeld gepumpt werden. Die Überlagerung beider Potenziale führt auf die Gesamtenergielandschaft (durchgezogene rote Linie).

kaum möglich. Der Teilchentransport erfolgt dann nahezu deterministisch und erinnert an den Pumpmechanismus einer Archimedischen Schraube³.

Für randnahe Sprünge zwischen den Plätzen $i = 1$ und $i = 2$ bzw. $i = N - 1$ und $i = N$ wird die Rate (3.1) mit $n_0 = 0$ und $n_{N+1} = 0$ verwendet. Somit werden Wechselwirkungen zwischen Teilchen in den Reservoiren und im System ausgeschlossen. Am linken Systemrand treten Teilchen mit der Rate $\Gamma_L^{\text{in}} = \rho_L \Gamma_{0,1}$ in das System ein (falls der erste Platz frei ist) und verlassen dieses mit der Rate $\Gamma_L^{\text{out}} = (1 - \rho_L) \Gamma_{1,0}$. Die Größen $\Gamma_{0,1}$ und $\Gamma_{1,0}$ sind durch die Gleichung (3.1) mit $n_{-1} = 0$ gegeben. Die Teilchenzufuhr und -entnahme am rechten Rand sind analog durch $\Gamma_R^{\text{in}} = \rho_R \Gamma_{N+1,N}$ und $\Gamma_R^{\text{out}} = (1 - \rho_R) \Gamma_{N,N+1}$ geregelt, wobei in den Ratenausdrücken $n_{N+2} = 0$ gefordert wird. Der Teilchenaustausch zwischen den Reservoiren und dem System entspricht dem EB-Kopplungsmechanismus. Hierbei werden die Reservoire als Fermi-Gase mit zeitunabhängigen chemischen Potenzialen $\mu_L^{(0)}$ und $\mu_R^{(0)}$ modelliert, die mit ρ_L und ρ_R über die Gleichung (2.22) verknüpft sind. Des Weiteren erfüllen die Ein- und Austrittsraten die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts.

³Für das Antriebsprinzip in (3.2) sind thermische Fluktuationen demnach nicht erforderlich, um das Funktionieren der Pumpe zu gewährleisten. Im Gegensatz dazu sind einige Brownsche Motoren, wie z. B. die sogenannten „flashing“-Ratschen [97, 98], auf thermisches Rauschen angewiesen. Dennoch gelten die an dem Pumpenmodell demonstrierten Konzepte auch für diese Systeme.

Beispielsweise gilt für die Raten am linken Systemrand $\Gamma_L^{\text{out}}/\Gamma_L^{\text{in}} = \exp[\varepsilon_1(t) - \mu_L(t)]$. Die Reservoirs versuchen somit zu jedem Zeitpunkt, entsprechend ihres gegenwärtigen (elektro)chemischen Potentials $\mu_L(t) = \mu_L^{(0)} + \varepsilon_L(t)$ bzw. $\mu_R(t) = \mu_R^{(0)} + \varepsilon_R(t)$, das System ins Gleichgewicht zu bringen. Die Reservoirs können demnach stets als equilibriert betrachtet werden (schnelle Relaxationsdynamik im Bad). Für den Fall verschwindender externer Felder ($F = 0$ und $A = 0$) ergibt sich ferner $\Gamma_L^{\text{in}} \propto \rho_L$ und $\Gamma_L^{\text{out}} = \Gamma_L^{\text{in}} \exp(-\mu_L^{(0)}) \propto (1 - \rho_L)$. Am rechten Systemende verhalten sich Γ_R^{in} und Γ_R^{out} analog.

3.2.2 Dichten und Ströme

Um grundlegende Einblicke in den Transportmechanismus Brownscher Pumpen zu erhalten, wurden in der Vergangenheit sowohl einzelne Brownsche Teilchen untersucht als auch Vielteilchenmodelle mit Hard-Core-Wechselwirkungen studiert. Unter Einbeziehung zusätzlicher Teilchenwechselwirkungen wird ein analytischer Zugang jedoch erschwert. Einax *et al.* demonstrierten an einem Zwei-Platz-Modell mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen, dass die TDFT eine geeignete Methode darstellt, um den Teilchentransport unter zeitlich periodischen Triebkräften zu untersuchen [86]. Inspiriert durch diese Studie wird das Pumpenmodell in Abschnitt 3.2.1 auf Grundlage der TDFT-äquivalenten MCAK-Methode hinsichtlich der Dichten und Ströme im System beleuchtet.

Die entsprechenden MCAK-Ausdrücke der Ströme wurden bereits in Kapitel 2 hergeleitet [Gleichungen (2.13), (2.20), (2.32) und (2.37)], wobei nun die zeitabhängige Rate (3.1) in diese einfließt. Erneut kann nun der gekoppelte Satz an kinetischen Gleichungen $\dot{\rho}_i(t) = J_{i-1,i}(t) - J_{i,i+1}(t)$ ($i = 1, \dots, N$) numerisch integriert und im Langzeit-Limes ausgewertet werden. Aufgrund der zeitlich periodischen Triebkraft ist der stationäre Zustand durch periodisch oszillierende Dichten und Ströme gekennzeichnet, die nach der Zeitmittelung über eine Periode in konstante Werte übergehen,

$$\bar{\rho}_i = \lim_{t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt \rho_i(t), \quad (3.3a)$$

$$\bar{J} = \bar{J}_{i,i+1} = \lim_{t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt J_{i,i+1}(t). \quad (3.3b)$$

Der periodengemittelte Strom ist dabei entlang des gesamten Kanals konstant.

Abbildung 3.2(a) zeigt das mit MCAK berechnete Zeitverhalten der Dichte $\rho_1(t)$ am Platz $i = 1$ im stationären Zustand (Linien) für die Reservoirdichten $\rho_L = 0,9$ und $\rho_R = 0,2$ und verschiedene Wechselwirkungsstärken $V = 0, 1$ und 5 . Die übrigen

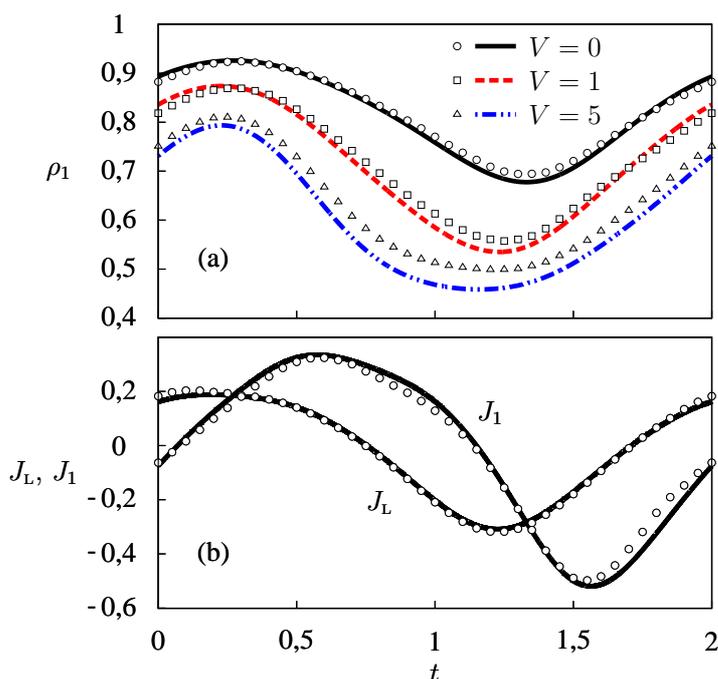


Abbildung 3.2: Zeitverhalten (a) der Dichte $\rho_1(t)$ für die Wechselwirkungsstärken $V = 0, 1$ und 5 und (b) der Ströme $J_{L,1}(t)$ und $J_{1,2}(t)$ für $V = 0$. Die Analyse wurde für den Parametersatz $\rho_L = 0,9$, $\rho_R = 0,2$, $\lambda = 4$, $\tau = 2$, $A = 2$, $N = 200$ und $F = 0,5$ durchgeführt. Verglichen werden MCAK-Resultate (Linien) mit KMC-Daten (Symbole) über eine Periode im stationären Regime. Die Darstellung wurde so gewählt, dass $\varepsilon_1(t)$ zur Zeit $t = 0$ durch ein Minimum läuft. Während der KMC-Simulation fanden $5 \cdot 10^6$ Teilchensprünge im stationären System statt.

Kontrollparameter in diesem Beispiel lauten $F = 0,5$, $A = 2$, $\tau = 2$ und $\lambda = 4$. Die stationär-zyklischen Größen werden dabei über eine Periode verfolgt. Der Einfluss der Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen macht sich in Abbildung 3.2(a) für alle t im stationären Regime durch das Absenken der Dichtewerte mit zunehmenden V bemerkbar. Das Zeitverhalten der Dichten lässt sich durch die zu- und abfließenden Teilchenströme erklären. In Abbildung 3.2(b) sind die Ströme $J_L(t)$ und $J_1(t)$ für den Fall $V = 0$ aufgetragen. Der Strom $J_L(t)$ wächst im Bereich $1,2 \leq t \leq 2$ und im Intervall $0 \leq t \leq 0,2$ an, da die Platzenergie $\varepsilon_L(t)$ innerhalb des Zeitfensters $1,5 \leq t \leq 2$ steigt und gleichzeitig $\varepsilon_1(t)$ sinkt. Zudem ist $J_1(t)$ in diesem Bereich negativ, d. h. ein Nettoteilchenfluss von $i = 2$ zu $i = 1$ findet statt. Bei $t \approx 0,1$ kehrt $J_1(t)$ schließlich sein Vorzeichen um. Aus diesen Beobachtungen resultiert die höchste Besetzungswahrscheinlichkeit des ersten Platzes bei $t \cong 0,2$. Durch analoge Betrachtungen erschließt sich auch der übrige Dichteverlauf.

Die Qualität der MCAK-Approximation wurde durch vergleichende KMC-Simulationen untersucht. Der KMC-Algorithmus wurde dafür auf zeitabhängige Übergangsraten erweitert [99–101]. Details zum Algorithmus sind in Anhang C aufgeführt. Um

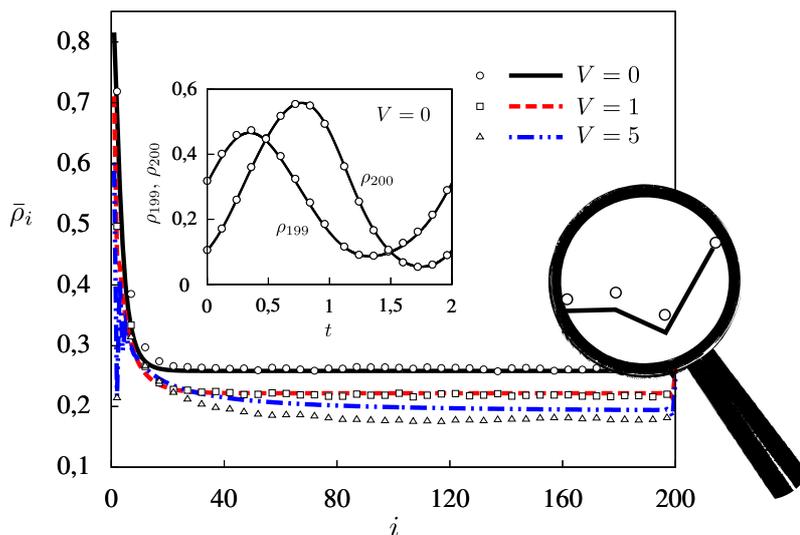


Abbildung 3.3: Mit MCAK berechnete Dichteprofile $\bar{\rho}_i$ (Linien) des offenen Systems aus Abbildung 3.2 für verschiedene Wechselwirkungsstärken $V = 0, 1$ und 5 samt simulierten Daten (Symbole). Oszillationen des Profils für $V = 0$ am rechten Systemende sind vergrößert dargestellt. Das Inset zeigt das Zeitverhalten der Dichten $\rho_{199}(t)$ und $\rho_{200}(t)$ am rechten Systemende über eine Periode im stationären Regime. Der Zeitpunkt $t = 0$ fällt in dieser Abbildung mit dem Minimum von $\varepsilon_{199}(t)$ zusammen.

die Dichten $\rho_i(t)$ und Ströme $J_{i,i+1}(t)$ mit KMC-Simulationen zu erfassen, wurden im stationären Zustand für einen dichten Satz an Phasen $\varphi \in [0, 2\pi[$ zum einen die Besetzung $n_i = 1$ und zum anderen die Konfigurationen $\{n_i = 1, n_{i+1} = 0\}$ und $\{n_i = 0, n_{i+1} = 1\}$ mit $\varphi_i = \varphi$ gezählt und gewichtet, wobei die Raten zu den entsprechenden Phasen in die Wichtung der Ströme einfließen. Insgesamt ist in Abbildung 3.2 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den simulierten Daten und den mit MCAK berechneten Kurven über die gesamte Periode zu erkennen. Erst für $V = 5$ treten sichtbare Abweichungen zwischen Theorie und numerischen Experimenten auf.

Die stationären Dichteprofile in Abbildung 3.3 resultieren aus der Mittelung aller $\rho_i(t)$ im Kanal nach (3.3a). Der Einfluss der Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen manifestiert sich in den Profilen deutlich durch sinkende Bulkdichten und einem damit einhergehenden Anstieg des Stroms bei Erhöhung von V [$\bar{\rho}_B \cong 0,26$, $\bar{J} \cong -0,02$ für $V = 0$ und $\bar{\rho}_B \cong 0,18$, $\bar{J} \cong 0,018$ für $V = 5$ (KMC-Resultate⁴)]. Repulsive Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen können somit zu einem (effiziente-

⁴Für eine möglichst praktikable Bestimmung von $\bar{\rho}_i$ und \bar{J} in KMC-Simulationen wurden der Mittelwert von $n_i(t)$ und der Strom zwischen benachbarten Plätzen für jede Periode im stationären Zustand erfasst und diese Größen anschließend über eine hinreichend große Anzahl an Perioden gemittelt.

ren) Teilchentransport gegen das Kraftfeld führen [102]. Auch die Dichteprofile zeigen erste nennenswerte Abweichungen zwischen MCAK- und KMC-Resultaten bei $V = 5$. Des Weiteren treten bei Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen und den EB-Randankopplungen Oszillationen der periodengemittelten Dichten an den Systemrändern auf, wie sie schon in Kapitel 2 für Diffusionssysteme mit statischer Triebkraft beobachtet wurden. Überraschend ist das Auftauchen der Dichteoszillationen für $V = 0$ (siehe Vergrößerung des rechten Randes in Abbildung 3.3). Das Phänomen lässt sich auf die modifizierte Sprungdynamik an den Rändern zurückführen, die durch die System-Reservoir-Kopplung festgelegt wird. Als Konsequenz erhält man modifizierte periodengemittelte Korrelationsfunktionen an den Rändern, die dort eine effektive Wechselwirkung einprägen. Die Zeitabhängigkeit der Dichten auf den Plätzen $i = 200$ (Platz mit überhöhter periodengemittelter Dichte) und $i = 199$ (Platz mit erniedrigter periodengemittelter Dichte) ist im Inset von Abbildung 3.3 dargestellt.

3.3 Phasenübergänge in Brownschen Pumpen

3.3.1 Strom-Dichte-Relation und Phasendiagramm

Die Untersuchung diffusiver Systeme mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen und zeitlich konstanten Triebkräften in Kapitel 2 zeigte, dass deren Phasenverhalten entscheidend von den Details der Randankopplungen abhängt. Die Identifikation und die Lage der Phasen im ρ_L - ρ_R -parametrisierten Phasendiagramm erfordert deshalb im Allgemeinen das systematische Durchlaufen aller ρ_L - ρ_R -Kombinationen und das anschließende Auswerten der resultierenden Dichteprofile hinsichtlich der sich einstellenden Bulkdichte. Jedoch kann man unabhängig von der konkreten System-Reservoir-Kopplung einen kompletten Überblick aller möglichen Phasen und Übergänge aus der Strom-Dichte-Relation im Bulk und den Prinzipien des extremalen Stroms gewinnen.

Im Folgenden wird diese Strategie auf Systeme mit zeitabhängigen externen Feldern adaptiert. Den Ausgangspunkt stellt dabei jene Strom-Dichte-Relation dar, die den periodengemittelten Strom \bar{J} in Abhängigkeit von der periodengemittelten Dichte $\bar{\rho}$ im geschlossenen Ringsystem angibt. In diesem Fall ist die Dichte nach der Zeitmittelung im stationären Regime entlang des gesamten Systems homogen, $\bar{\rho}_i = \bar{\rho}$. Bemerkenswerterweise können auch hier die Extremalstromprinzipien auf die Strom-Dichte-Relation $\bar{J}(\bar{\rho})$ angewandt werden, um ein Phasendiagramm zu erzeugen. Und zwar verbindet, wie in Systemen mit zeitlich konstanten Feldern, eine Kontinuitätsgleichung die periodengemittelten Dichten und Ströme miteinander und wahrt die Quellenfreiheit des Stroms im stationären Zustand. Anhand von KMC-

Simulationen des Bulksystems der Brownschen Pumpe aus Abschnitt 3.2.1 wird das beschriebene Vorgehen umgesetzt⁵. Der Einfachheit halber werden im Weiteren nur Hard-Core-Wechselwirkungen ($V = 0$) berücksichtigt. Die Anzahl der Gitterplätze beträgt ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ , um das Gittersystem zu einem Ring schließen und so periodische Randbedingungen gewährleisten zu können. Die Rate für einen Teilchensprung von $i = N$ ($i = 1$) zum Platz $i = 1$ ($i = N$) ist durch $\Gamma_{N,N+1}$ ($\Gamma_{1,0}$) in (3.1) gegeben.

Abbildung 3.4(a) zeigt die simulierte Strom-Dichte-Relation für $F = 0, 0,5$ und 1 mit festen Parametern $\lambda = 4$, $\tau = 2$ und $A = 3$ des Wellenpotenzials. Für jede dieser drei Kurven ist eine Dichte $\rho_0 = \rho_0(F)$ bestimmbar, bei der \bar{J} das Vorzeichen ändert. Der Effekt der Stromumkehr ist sowohl in Vielteilchen- [64, 66, 67] als auch in Einteilchenmodellen [60, 92, 103] Brownscher Motoren bekannt. Für $\bar{\rho} < \rho_0$ durchläuft \bar{J} ein Maximum bei $\bar{\rho} = \rho_{\max}$ und für $\bar{\rho} > \rho_0$ ein Minimum bei $\bar{\rho} = \rho_{\min}$. Die Dichtewerte ρ_0 , ρ_{\max} und ρ_{\min} nehmen mit wachsendem F ab. Für den Fall $F = 0$ ist ein sinusförmiger Verlauf von $\bar{J}(\bar{\rho})$ mit der Teilchen-Loch-symmetrischen Beziehung $\bar{J}(\bar{\rho}) = -\bar{J}(1 - \bar{\rho})$ zu erkennen. Diese charakteristische Stromkurve lässt sich beispielsweise durch störungstheoretische Betrachtungen für kleine Wellenamplituden A verstehen [66, 67].

Die Anwendung der Extremalstromprinzipien auf die $\bar{J}(\bar{\rho})$ -Kurven in Abbildung 3.4(a) bringt ein Phasendiagramm mit fünf verschiedenen Gebieten hervor [siehe Abbildung 3.4(b)]. Die Bulkdicke $\bar{\rho}_B$ kann dabei die Werte ρ_L (Phasen I und V), ρ_R (Phase III), ρ_{\max} (Phase II) oder ρ_{\min} (Phase IV) annehmen. Phasenübergänge erster Ordnung sind durch breite Linien und Übergänge zweiter Ordnung durch dünne Linien gekennzeichnet. Diese verschieben sich bei Änderung von F . Das Phasendiagramm in Abbildung 3.4(b) spiegelt das Verhalten offener Systeme wider, die durch eine Erweiterung der in Kapitel 2 eingeführten BA-Randankopplungen auf zeitlich periodische Ein- und Austrittsraten, Teilchen mit den Reservoiren austauschen. Die Gültigkeit des Phasendiagramms und damit auch der Stromprinzipien für Systeme mit zeitlich periodischen Triebkräften werden im anschließenden Abschnitt durch eine explizite Betrachtung offener Kanäle untermauert.

⁵Um den Fokus auf die Diskussion der wesentlichen Befunde zu verlagern, wird in den folgenden Abschnitten auf einen Methodenvergleich zwischen MCAK-Rechnungen und KMC-Simulationen verzichtet.

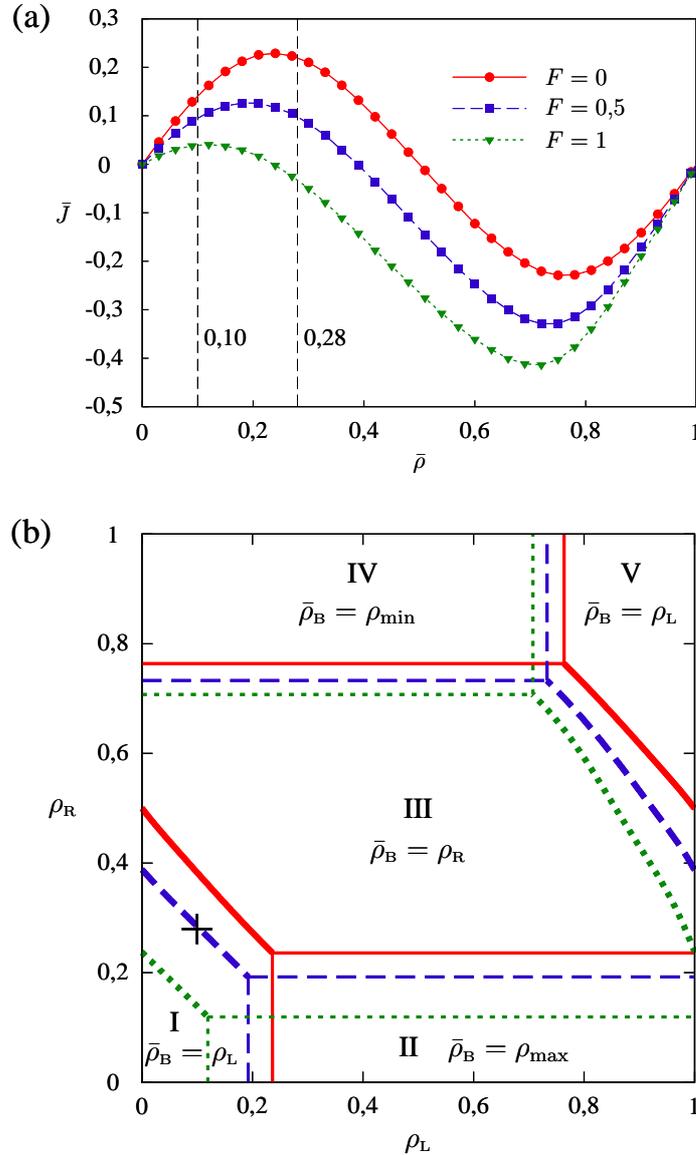


Abbildung 3.4: (a) Periodengemittelter Strom \bar{J} als Funktion der periodengemittelten Dichte $\bar{\rho}$ im Bulk für drei verschiedene F -Werte und feste Parameter $\lambda = 4$, $\tau = 2$ und $A = 3$ des Wellenpotenzials. Die Daten wurden durch KMC-Simulationen geschlossener Ringsysteme mit 100 Gitterplätzen generiert. (b) Aus den Extremalstromprinzipien abgeleitetes Phasendiagramm. Phasenübergänge erster Ordnung sind durch breite Linien gekennzeichnet und Übergänge zweiter Ordnung durch dünne Linien. Die Zuordnung der Linientypen bzw. der Farben zu den F -Werten ist aus der Legende in (a) zu entnehmen. Das Kreuz markiert den Punkt $(\rho_L, \rho_R) = (0,1, 0,28)$ und wird im kommenden Abschnitt für die Demonstration eines Phasenübergangs in \bar{J} verwendet. Die entsprechenden Dichten sind durch vertikale Linien in (a) eingezeichnet.

3.3.2 Offene Systeme

Durch die speziellen BA-Kopplungen des Kanals an die Reservoirs werden im stationären Zustand monoton verlaufende Dichteprofile ohne Dichteoszillationen garantiert, die innerhalb der reservoirgeprägten Phasen die Bulkdichte $\bar{\rho}_B = \rho_L$ oder $\bar{\rho}_B = \rho_R$ aufweisen [siehe Phasen I, III und V in Abbildung 3.4(b)]. Die Prinzipien des extremalen Stroms können hierbei benutzt werden, um die Phasen für gegebene Kontrollparameter (ρ_L , ρ_R , F , A , V , λ und τ im Modell aus Abschnitt 3.2.1) mit Hilfe der Strom-Dichte-Relation $\bar{J}(\bar{\rho})$ im Bulksystem vorherzusagen. Die Umsetzung der BA-Kopplungen ist für zeitlich periodische Bulkraten, trotz des Abschaltens der Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen ($V = 0$), kompliziert und mit höherem Aufwand verbunden als für zeitlich konstante Sprungraten. Dennoch gilt für diese Kopplung der gleiche Leitgedanke wie in Kapitel 2. Die Bulkdynamik wird in die Reservoirbereiche fortgesetzt, sodass die Sprungraten in und aus den Reservoirs mit den Dichten ρ_L und ρ_R für jede Besetzung des Platzes $i = 1$ oder $i = N$, den jeweiligen Bulkraten in einem geschlossenen Ringsystem mit der Dichte ρ_L oder ρ_R entsprechen.

Die vier möglichen Fälle für Teilchensprünge in den Kanal und in die Reservoirs sind in Abbildung 3.5 illustriert. Die Teilchenreservoirs sind dort als abstrakte Reservoirplätze L und R dargestellt, die wie im Kanal frei oder durch ein Teilchen besetzt sein können. Die Raten Γ_L^{in} , Γ_L^{out} , Γ_R^{in} und Γ_R^{out} für die in Abbildung 3.5 gezeigten Situationen lauten

$$\Gamma_L^{\text{in}} = \frac{p(10, \varphi_L; \rho_L)}{p(0, \varphi_L + 2\pi/\lambda; \rho_L)} \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_L)/2], \quad (3.4a)$$

$$\Gamma_L^{\text{out}} = \frac{p(01, \varphi_L; \rho_L)}{p(1, \varphi_L + 2\pi/\lambda; \rho_L)} \exp[(\varepsilon_1 - \varepsilon_L)/2], \quad (3.4b)$$

$$\Gamma_R^{\text{in}} = \frac{p(01, \varphi_R - 2\pi/\lambda; \rho_R)}{p(0, \varphi_R - 2\pi/\lambda; \rho_R)} \exp[-(\varepsilon_N - \varepsilon_R)/2], \quad (3.4c)$$

$$\Gamma_R^{\text{out}} = \frac{p(10, \varphi_R - 2\pi/\lambda; \rho_R)}{p(1, \varphi_R - 2\pi/\lambda; \rho_R)} \exp[(\varepsilon_N - \varepsilon_R)/2]. \quad (3.4d)$$

Bis auf die Vorfaktoren stimmen diese Raten mit den Bulkraten aus (3.1) für $V = 0$ überein. Die Größe $p(\alpha\beta, \varphi_i; \rho)$ in (3.4) gibt die Wahrscheinlichkeit an, die Besetzungen $n_i = \alpha$ und $n_{i+1} = \beta$ im stationären Zustand eines Bulksystems mit der Dichte ρ zur Phase φ_i anzutreffen. Hierbei bezeichnet φ_i die Phase der Welle am Gitterplatz i bezüglich eines beliebigen, aber festen Referenzzeitpunkts im stationären Zustand. In gleicher Weise ist $p(\gamma, \varphi_i; \rho)$ die Wahrscheinlichkeit, dass n_i in einem stationären Bulksystem mit der Dichte ρ zur Wellenphase φ_i den Wert γ

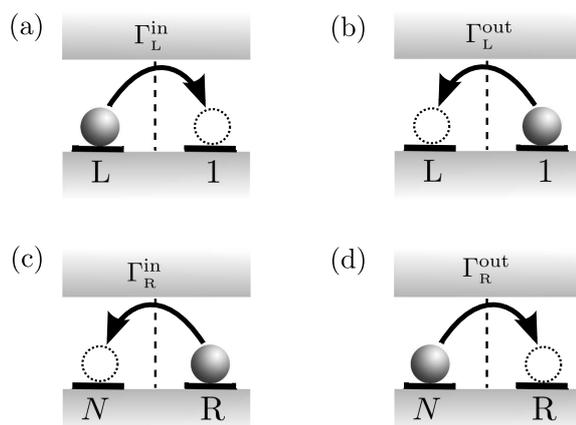


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Teilchensprünge in das System und in die Reservoirs. (a) Teilchensprung von L zu $i = 1$ mit der Eintrittsrate Γ_L^{in} . (b) Teilchensprung von $i = 1$ zu L mit der Austrittsrate Γ_L^{out} . Entsprechendes gilt auch in (c) und (d) für Sprünge zwischen den Plätzen $i = N$ und R am rechten Systemende.

annimmt. Demzufolge gibt der Vorfaktor $p(10, \varphi_L; \rho_L)/p(0, \varphi_L + 2\pi/\lambda; \rho_L)$ in (3.4a) eine bedingte Wahrscheinlichkeit zu jener Zeit an, bei der die Phase der Welle am Reservoirplatz L den Wert φ_L und am Platz $i = 1$ den Wert $\varphi_L + 2\pi/\lambda$ annimmt [siehe Abbildung 3.5(a)]. Diese ist gleich der Wahrscheinlichkeit, einen besetzten Platz i zur Phase $\varphi_i = \varphi_L$ in einem Bulksystem vorzufinden, wenn der Nachbarplatz $i + 1$ (zur Phase $\varphi_{i+1} = \varphi_L + 2\pi/\lambda$) frei ist. Die bedingte Wahrscheinlichkeit in (3.4a) gewährleistet, dass zu jeder Zeit im stationären Zustand, die Eintrittsrate von L zu $i = 1$ der Rate für einen Teilchensprung von i zu $i + 1$ im stationären Bulksystem mit der Dichte ρ_L entspricht. Analog dazu gibt $p(01, \varphi_R - 2\pi/\lambda; \rho_R)/p(0, \varphi_R - 2\pi/\lambda; \rho_R)$ in (3.4c) [siehe Abbildung 3.5(c)] die bedingte Wahrscheinlichkeit an, den Platz $i + 1$ in einem Bulksystems mit der Dichte ρ_R (zur Phase φ_R) besetzt vorzufinden, falls der Platz i (zur Phase $\varphi_i = \varphi_R - 2\pi/\lambda$) unbesetzt ist. Gleiche Definitionen gelten für die restlichen Fälle in Abbildung 3.5.

Die Verbundwahrscheinlichkeiten in den Ausdrücken (3.4) können durch KMC-Simulationen zweier geschlossener Ringsysteme (System mit periodischen Randbedingungen) mit den Dichten ρ_L und ρ_R bestimmt werden. Um periodische Randbedingungen einzustellen, beträgt die Systemgröße, wie schon in Abschnitt 3.3.1, ein Vielfaches der Wellenlänge λ und Sprünge von $i = N$ ($i = 1$) zum freien Platz $i = 1$ ($i = N$) werden mit der Rate $\Gamma_{N,N+1}$ ($\Gamma_{1,0}$) durchgeführt. Im stationären Regime werden dann die Wahrscheinlichkeiten $p(\alpha\beta, \varphi_i; \rho)$ für hinreichend viele Phasen $\varphi \in [0, 2\pi[$ bestimmt, in dem man für alle Plätze i mit $\varphi_i = \varphi$ und deren Nachbarplätze $i + 1$ mit $\varphi_i + 2\pi/\lambda$ die Konfiguration $\{n_i = \alpha, n_{i+1} = \beta\}$ erfasst und wichtet.

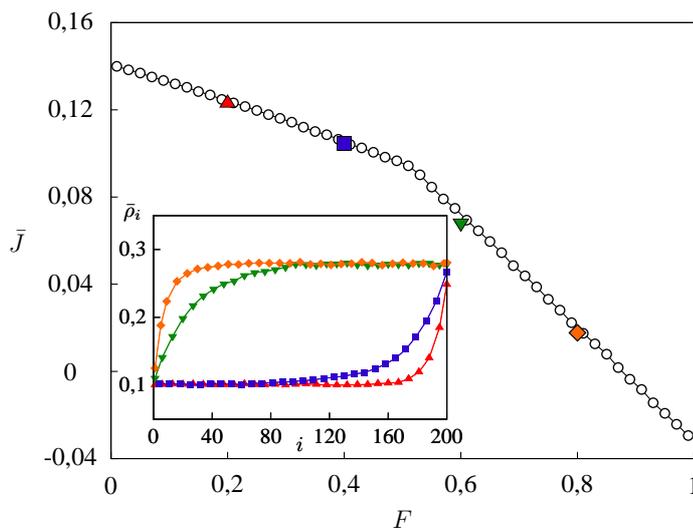


Abbildung 3.6: Periodengemittelter Strom \bar{J} als Funktion von F für die Reservoirdichten $\rho_L = 0,1$ und $\rho_R = 0,28$ und ansonsten gleiche Parameter des Wellenpotenzials wie in Abbildung 3.4. Der Strom wurde zum einen durch KMC-Simulationen geschlossener Ringsysteme (offene Kreise) und zum anderen durch Simulationen offener Kanäle mit BA-Randankopplungen und $F = 0,2, 0,4, 0,6$ und $0,8$ (gefüllte farbige Symbole) bestimmt. Die periodengemittelten Dichteprofile für diese F -Werte sind im Inset gezeigt.

Mit den eingeführten Ein- und Austrittsraten und den Parametern $\lambda = 4$, $\tau = 2$ und $A = 3$ des Wellenpotenzials wird nun das Verhalten eines offenen Kanals mit festen Reservoirdichten $\rho_L = 0,1$ und $\rho_R = 0,28$ diskutiert. Der Punkt $(\rho_L, \rho_R) = (0,1, 0,28)$ ist durch ein Kreuz in der Abbildung 3.4(b) gekennzeichnet. Für $F = 0$ liegt dieser Punkt in der Phase I ($\bar{\rho}_B = 0,1$) und befindet sich für $F = 1$ in der Phase III ($\bar{\rho}_B = 0,28$). Der Phasenübergang erster Ordnung tritt bei $F = F_*$ mit $F_* \cong 0,5$ auf. In Abbildung 3.6 ist \bar{J} als Funktion von F geplottet. Die Stromkurve wurde aus KMC-Simulationen geschlossener Ringsysteme mit der Dichte $\bar{\rho} = 0,1$ für $F < F_*$ und der Dichte $\bar{\rho} = 0,28$ für $F > F_*$ gewonnen. Deutlich ist der Einfluss des Phasenübergangs auf \bar{J} zu erkennen. Der Strom fällt näherungsweise linear ab, wobei zwei unterschiedliche Steigungen $\partial\bar{J}/\partial F$ vor und hinter dem Übergangspunkt bei $F = F_*$ ausgemacht werden können. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Strom im Ringsystem bei der Dichte $\bar{\rho} = 0,1$ eine weniger starke F -Abhängigkeit aufweist als bei $\bar{\rho} = 0,28$ [siehe vertikale Linien in Abbildung 3.4(a)].

Ein Phasenübergang erster Ordnung äußert sich durch einen Sprung in der Bulkdicke. Das Inset in Abbildung 3.6 zeigt die Dichteprofile aus KMC-Simulationen offener Systeme mit den Raten (3.4) für BA-Kopplungen und den Werten $F = 0,2, 0,4$ und $F = 0,6, 0,8$ vor bzw. hinter dem Übergang. Für $F < F_*$ stellt sich die Bulkdicke $\bar{\rho}_B = 0,1$ ein und für $F > F_*$ die Bulkdicke $\bar{\rho}_B = 0,28$. Für $F = F_*$ beob-

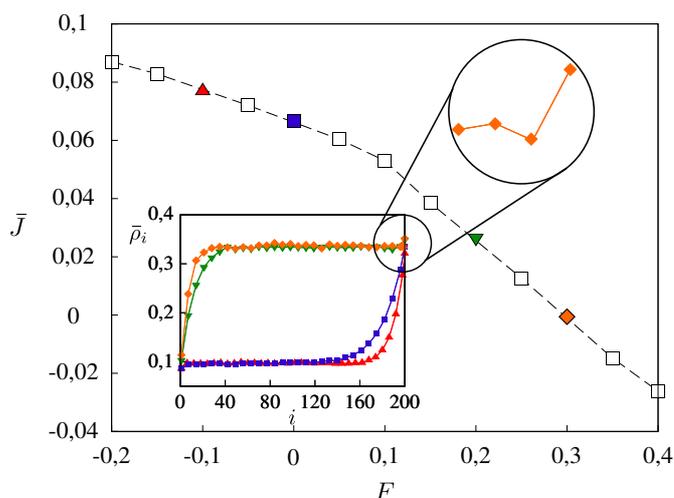


Abbildung 3.7: Strom \bar{J} aus KMC-Simulationen in Abhängigkeit von F für EB-System-Reservoir-Kopplungen mit Reservoirdichten $\rho_L = 0,1$ und $\rho_R = 0,28$ und den Potenzialparametern $\lambda = 4$, $\tau = 2$ und $A = 2$. Das Inset zeigt die periodengemittelten Dichteprofile für $F = -0,1$ und 0 vor dem Phasenübergang ($F < F_\star \cong 0,09$, $\bar{\rho}_B \cong 0,096$) und für $F = 0,2$ und $0,3$ dahinter ($F > F_\star$, $\bar{\rho}_B \cong 0,34$). Für $F = 0,3$ wurden die Dichteoszillationen am rechten Rand vergrößert herausgestellt.

achtet man eine Koexistenz beider Phasen, d. h. eine Schockfront mit fluktuierender Position bildet sich aus, wie man sie von Diffusionssystemen mit zeitlich konstanten Triebkräften kennt [24–26]. Diese Resultate stehen im Einklang mit dem Prinzip des minimalen Stroms. Die Ströme zu den vier F -Werten sind durch ausgefüllte Symbole in der $\bar{J}(F)$ -Kurve gekennzeichnet. Die Übereinstimmung des Stroms für offene und geschlossene Kanäle bestätigt die Gültigkeit der Extremalstromprinzipien für zeitlich periodische Triebkräfte.

Weiter ist zu überlegen, ob Phasenübergänge im Strom und in der Dichte auch für andere Randankopplungen auftauchen. Um dem nachzugehen, wird das ursprüngliche Modell aus Abschnitt 3.2.1 mit EB-Randankopplungen betrachtet. Die Reservoirdichten werden abermals auf $\rho_L = 0,1$ und $\rho_R = 0,28$ eingestellt und die Parameter $\lambda = 4$, $\tau = 2$, $V = 0$ und $A = 2$ verwendet⁶. Abbildung 3.7 gibt den simulierten Strom \bar{J} als Funktion von F für das gewählte Beispiel wieder. Tatsächlich ist ein Phasenübergang bei $F_\star \cong 0,09$ zu beobachten, wobei die Bulkdichte $\bar{\rho}_B$ für $F < F_\star$ den Wert $0,096$ annimmt und für $F > F_\star$ den Wert $0,34$ besitzt (siehe Inset in Abbildung 3.7). Wie schon in Abschnitt 3.2.2 erläutert wurde, können auch für $V = 0$ Oszillationen an den Rändern auftreten (siehe Vergrößerung des rechten Profilsbereichs für $F = 0,3$ in Abbildung 3.7).

⁶In dem Beispiel wurde $A = 2$ gewählt, um den Phasenübergang im positiven F -Bereich zu finden. Somit wird weiterhin eine Pumpe betrachtet, die während des Phasenübergangs gegen ein statisches Potenzial mit $F > 0$ arbeitet. Für $A = 3$ liegt der Phasenübergang bei $F \cong -0,09$.

Es ist kein Zufall, dass sich in der Brownschen Pumpe mit EB-Randankopplungen ebenfalls Phasenübergänge ausbilden. Gemäß der Diskussion zu effektiven Randdichten in Abschnitt 2.4.2 geben die Extremalstromprinzipien einen Überblick aller möglichen Phasentypen, die ungeachtet der konkreten System-Reservoir-Kopplungen auftreten können. Die Pumpe kann demnach prinzipiell in Phasen minimalen und maximalen Stroms operieren sowie in Phasen, die durch die Reservoirdichten ρ_L und ρ_R kontrolliert werden. Welche Phasen im ρ_L - ρ_R -parametrisierten Phasendiagramm erscheinen, hängt jedoch von den gewählten Randankopplungen ab.

In dieser Arbeit wurden die Phasenübergangslinien durch die systematische Änderung von F verschoben und damit Phasenübergänge in \bar{J} und $\bar{\rho}_B$ induziert. Das Verschieben der Übergangslinien kann in gleicher Weise durch die anderen Parameter der Pumpe bewirkt werden. Die gefundenen Phasenübergänge und ihre Auswirkungen auf die Dichten und Ströme spielen vor allem für die Optimierung und den Wirkungsgrad der Brownschen Pumpe eine große Rolle. Die Phasen minimalen und maximalen Stroms [Phasen II und IV in Abbildung 3.4(b)] haben dabei eine besondere Relevanz für die Stabilität der Pumpe gegenüber Änderungen der Reservoirdichten, denn in diesen Regionen sind $\bar{\rho}_B$ und \bar{J} unabhängig von ρ_L und ρ_R .

Andere Brownsche Motoren wie die „flashing“- [97, 98] und „rocking“-Ratschen [91, 104] sollten ebenso Phasenübergänge aufweisen, wenn sie Teilchen zwischen zwei Reservoiren transportieren und Hard-Core-Wechselwirkungen zwischen diesen berücksichtigen. Dies lässt sich folgendermaßen erklären. Nach der Zeitmittelung der Dichten und Ströme verbleibt eine effektive Triebkraft für den Transport der Teilchen und gleichzeitig gilt eine lokale Teilchenzahlerhaltung wie in ASEP-Systemen mit zeitlich konstanten Triebkräften. Dies bedeutet also, dass Phasenübergänge generell zu erwarten sind, wenn Teilchen in einem offenen System durch einen periodischen Prozess, entsprechend eines Brownschen Motors, transportiert und Ausschlusswechselwirkungen zwischen den Teilchen einbezogen werden.

4 Transport in organischen Solarzellen

Auf den folgenden Seiten werden organische Solarzellen mit Heteroübergang im Rahmen eines minimalen Gittergasmodells untersucht. Der Fokus liegt hierbei auf der Beschreibung der Elementarprozesse an der Donator-Akzeptor (D-A)-Grenzfläche. Die Zeitentwicklung der resultierenden sechs Mikrozustände wird mit Hilfe der unterliegenden Master-Gleichung beschrieben, deren stationäre Lösung Einblicke in das Strom- und Leistungsverhalten des photovoltaischen Systems gibt. In diesem Zusammenhang wird sowohl die Spannungsabhängigkeit als auch der Einfluss von Verlustkanälen studiert. Durch die Berechnung des photovoltaischen und thermodynamischen Wirkungsgrads ist es möglich, die Effizienz des Systems zu diskutieren und eine Leitlinie für dessen Optimierung zu geben.

Dieses Kapitel basiert auf folgenden Publikationen:

M. Einax, M. Dierl, and A. Nitzan, *Heterojunction organic photovoltaic cells as molecular heat engines: A simple model for the performance analysis*. J. Phys. Chem. C **115**, 21396-21401 (2011).

M. Einax, M. Dierl, P. R. Schiff, and A. Nitzan, *Multiple state representation scheme for organic bulk heterojunction solar cells: A novel analysis perspective*. Europhys. Lett. **104**, 40002 (2013).

4.1 Organische Solarzellen - ein Abriss¹

Solare Strahlung zählt zu einer der wichtigsten erneuerbaren Energiequellen, die mittels Solarzellen direkt in elektrische Energie umgesetzt werden kann. Anhand von Aufbau, Materialien und Wirtschaftlichkeit hat sich in der Photovoltaik eine Einteilung der Solarzellen in drei Klassen (auch Generationen genannt) etabliert. Zu Solarzellen der ersten Generation gehören traditionelle Bauformen aus größtenteils kristallinem Silizium mit einem Wirkungsgrad bis zu 20%. Jedoch sind diese mit einem hohen Materialverbrauch (Schichtdicken um 300 μm) verbunden und durch die Verwendung hochwertiger Materialien teuer in der Herstellung. Solarzel-

¹Eine detaillierte Übersicht zu organischen Solarzellen bezüglich Bauformen, Materialien und elementarer Prozesse der Energieumwandlung geben die Referenzen [12–14, 105–107].

len der zweiten Generation, die Dünnschichtsolarzellen mit Schichtdicken teilweise unter $1\ \mu\text{m}$, weisen deutlich geringere Produktionskosten auf, aber auch geringere Wirkungsgrade. Hierbei werden amorphes Silizium und andere Halbleitermaterialien wie Gallium-Arsenid (GaAs) oder Gadolinium-Tellurid (GdTe) verarbeitet. Zukunftsweisende Solarzellen sind durch die dritte Generation gegeben, wo mit unterschiedlichen Konzepten, Methoden und Materialien experimentiert wird, um die solare Wirtschaftlichkeit weiter zu verbessern. Eine der vielversprechendsten Vertreter dieser Klasse sind die organischen Solarzellen. Diese überzeugen durch sehr geringe Produktionskosten (z. B. durch Druckverfahren) und kurzer energetischer Amortisationszeit. Des Weiteren sind sie sehr leicht und flexibel, und lassen sich somit auf unterschiedliche Weise in den Alltag integrieren.

Die ersten organischen Solarzellen, sogenannte Monoschichtzellen, bestanden aus einer photoaktiven Schicht eines einzelnen organischen Materials, die sich zwischen zwei Metallelektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten befand. Die Energieausbeute bei diesen Zellen war sehr gering und lag weit unter 1% [108]. In Anlehnung an den p - n -Übergang in anorganischen Zellen beschrieb Tang in seiner Arbeit eine Zweischichtstruktur aus einem organischen Donator- und Akzeptormaterial [68]. Durch Tangs Konzept des Heteroübergangs waren Wirkungsgrade von 1% möglich. Um diese Effizienzerhöhung zu verstehen, muss man auf mikroskopischer Ebene die elementaren Prozesse in der organischen Solarzelle nachvollziehen. Durch Absorption eines Photons mit genügend hoher Energie kann ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) angehoben werden, sodass ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, das sogenannte Frenkel-Exziton, entsteht. Dieses wird vorwiegend in der Donatorphase (lochleitendes Material aus zumeist konjugierten Polymeren) generiert.

Im Gegensatz zu den schwach gebundenen Mott-Wannier-Exzitonen in anorganischen Materialien sind diese Elektron-Loch-Paare aufgrund geringer Dielektrizitätskonstanten in organischen Substanzen stark gebunden (z. B. $\sim 0,4\text{eV}$ bei Poly(p -phenylenvinyl), PPV [109, 110]). Die thermische Energie bei Raumtemperatur reicht hier nicht aus, das Exziton zu trennen. Tang erkannte, dass man dennoch freie Ladungsträger effektiv erzeugen kann, wenn eine zweite elektronenleitende Schicht, die Akzeptorphase, in den Aufbau der Solarzelle integriert wird. Das meist aus Fullerenen bestehende Akzeptormaterial weist in Solarzellen niedrigere HOMO- und LUMO-Energieniveaus auf als der Donator. Der Übergang des Elektrons eines Exzitons in der Donatorphase zum LUMO des Akzeptors (oder des Lochs eines Exzitons in der Akzeptorphase zum HOMO des Donators) ist damit energetisch bevorzugt. Dieser Ladungstransfer läuft auf ultrakurzen Zeitskalen unterhalb einer Pikosekunde ab [111–113] und ist mehrere Größenordnungen schneller als konkurrierende Zerfallsprozesse des Exzitons [106].

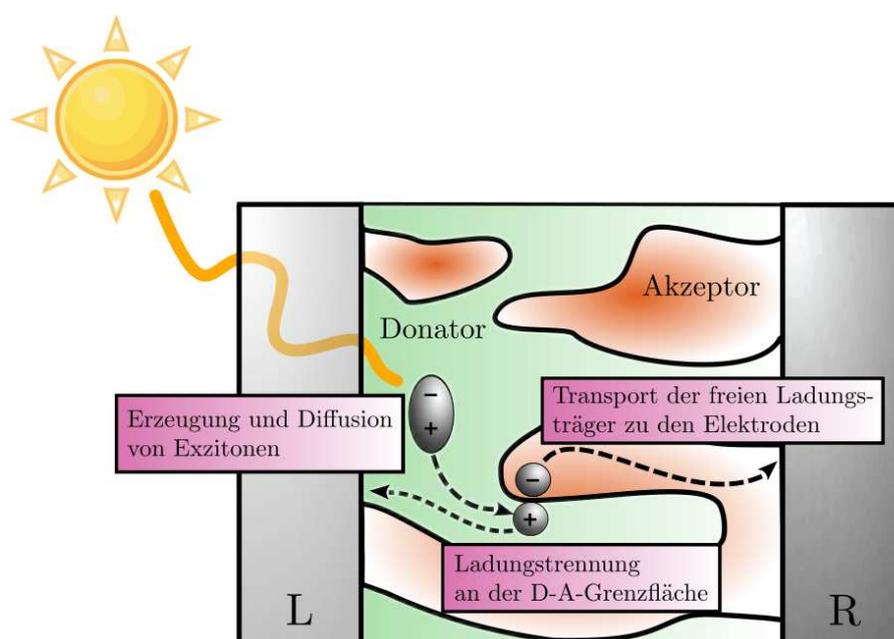


Abbildung 4.1: Elementarprozesse in einer Solarzelle mit Bulk-Heteroübergang. Durch die Absorption von Photonen entstehen Exzitonen, die durch Diffusion zur D-A-Grenzfläche gelangen. Dort werden diese getrennt und die freien Ladungsträger anschließend zu den Elektroden transportiert.

Da die Diffusionslängen der Exzitonen sehr klein sind (in organischen Halbleitern um 10 nm [114]), erreichen nur wenige die D-A-Grenzschicht. In Tansgs damaliger Zelle waren die Verluste diesbezüglich groß. Durch das wegweisende Konzept des Bulk-Heteroübergangs (Vermischung der Donator- und Akzeptorschichten zu einem Geflecht beider Phasen, siehe Abbildung 4.1) konnte die D-A-Grenzfläche und somit die Effizienz weiter gesteigert werden [69, 70, 105, 115]. Die Struktur des D-A-Netzwerks muss dabei zum einen eine große D-A-Grenzfläche gewährleisten und zum anderen Perkolationspfade aus Donator- und Akzeptormaterialien aufweisen, die den Transport der getrennten Löcher und Elektronen über die Donator- bzw. Akzeptorphase zu den Elektroden ermöglicht. In Folge der strukturellen Unordnung in den organischen Schichten findet ein thermisch aktivierter Hopping-Transport der Ladungsträger von Molekül zu Molekül bzw. zwischen lokalisierten Energiezuständen statt [116]. Die dafür nötige Triebkraft ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten beider Elektroden [117].

Doch nicht aus allen generierten Exzitonen lassen sich freie Ladungsträger gewinnen, die schließlich die Elektroden erreichen. Neben der Relaxation des angeregten Elektrons zurück in das HOMO-Niveau sind vor allem Ladungsträgerrekombinationen an der D-A-Grenzfläche bedeutende Verlustprozesse. Eine wichtige Rolle spielen solche, bei denen das Elektron und das Loch direkt nach der Dissoziation des Exzi-

tons wieder strahlungslos rekombinieren (geminale Rekombination) [70, 118]. Durch das Konzept des Bulk-Heteroübergangs vergrößert sich nicht nur die photoaktive Schicht, sondern auch die Wahrscheinlichkeit, dass freie Ladungsträger während des Transports zu den Elektroden erneut auf die D-A-Grenzfläche treffen und dort miteinander rekombinieren (nichtgeminale Rekombination) [70, 119]. Diese zwei strahlungslosen Rekombinationsmechanismen können die Effizienz organischer Solarzellen stark beeinflussen [34, 120–123].

In theoretischen Studien zu organischen Solarzellen wurde gezeigt, dass die Elementarprozesse zur Energieumwandlung erfolgreich in einfache Gittergasmodelle integriert werden können. Nelson *et al.* gelang es durch ein Zwei-Niveau-System effizienzlimitierende Faktoren photovoltaischer Zellen zu studieren [34]. In [35] hingegen wurden Morphologieeffekte in organischen Solarzellen anhand eines Gittergasmodells und der unterliegenden Master-Gleichung numerisch untersucht. Dadurch inspiriert wird im darauffolgenden Abschnitt ein Minimalmodell vorgestellt, das die Elementarprozesse an der D-A-Grenzfläche im Rahmen von sechs Mikrozuständen eines Gittergassystems beschreibt. Mit Hilfe des Modells können Strom- und Leistungscharakteristika sowie Effizienzen und deren Verlustabhängigkeiten analysiert werden.

4.2 Sechs-Zustände-Modell

Das Sechs-Zustände-Modell [124, 125] basiert auf einem eindimensionalen Gittergas mit zwei Plätzen D und A (siehe Abbildung 4.2). Die Donatorphase wird durch den Gitterplatz D und die Akzeptorphase durch A repräsentiert. Sowohl D als auch A sind durch ihre HOMO- und LUMO-Energieniveaus ε_{D1} und ε_{D2} bzw. ε_{A1} und ε_{A2} charakterisiert. Damit lässt sich die Donatorbandlücke $\Delta E_D = \varepsilon_{D2} - \varepsilon_{D1}$ und die LUMO-LUMO-Energiedifferenz $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{D2} - \varepsilon_{A2}$ zwischen dem Donator und dem Akzeptor einführen. Die Mikrozustände des Systems werden durch die Besetzungszahlen $\{n_{D1}, n_{D2}, n_{A1}, n_{A2}\}$ beschrieben, wobei beispielsweise ein freier (mit einem Elektron besetzter) HOMO-Zustand des Donators mit $n_{D1} = 0$ ($n_{D1} = 1$) angegeben wird.

Des Weiteren sollen die Besetzungszahlen die Bedingungen $n_{D1}n_{D2} = 0$ und $n_{A1} = 1$ erfüllen. Die erste Forderung berücksichtigt, dass der Donator entweder im Grundzustand $\{n_{D1}, n_{D2}\} = \{1, 0\}$, im angeregten Zustand $\{n_{D1}, n_{D2}\} = \{0, 1\}$, oder unbesetzt $\{n_{D1}, n_{D2}\} = \{0, 0\}$ (positiv ionisierter Zustand) vorliegt, allerdings Doppelbesetzung des Donatorplatzes ausgeschlossen wird. Der angeregte Donatorzustand beschreibt ein Exziton, das durch Anhebung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO-Energieniveau erzeugt wird. Der zweiten Bedingung liegt die Annahme zugrunde, dass der Akzeptor entweder im Grundzustand $\{n_{A1}, n_{A2}\} = \{1, 0\}$

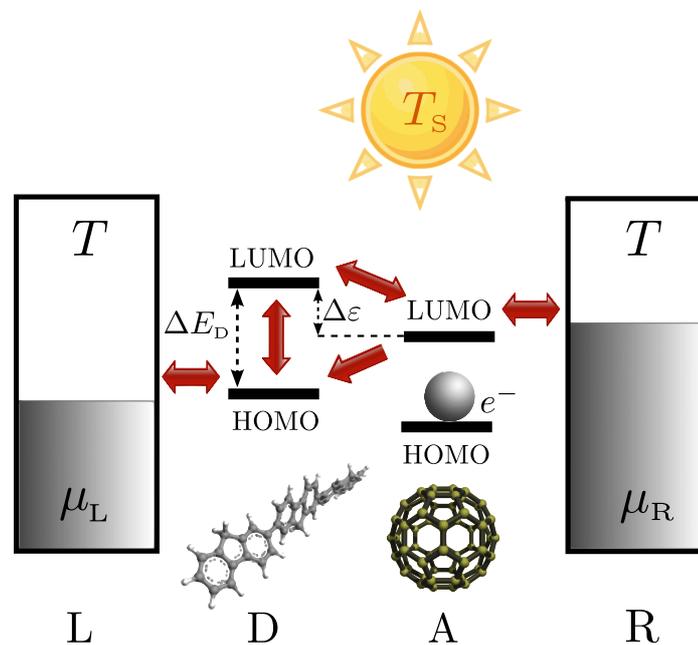


Abbildung 4.2: Sechs-Zustände-Modell einer organischen Solarzelle mit Heteroübergang. Das System besteht aus einem Donator- und einem Akzeptorplatz D und A, die jeweils durch ihre HOMO- und LUMO-Energienlagen charakterisiert sind. Die Solarzelle wird von zwei Elektroden L und R kontaktiert.

oder im negativ geladenen Zustand $\{n_{A1}, n_{A2}\} = \{1, 1\}$ anzutreffen ist. Demnach kann das System sechs Mikrozustände annehmen. Diese werden von 0 bis 5 gemäß Abbildung 4.3 nummeriert.

Zwischen zwei Elektronen auf dem Akzeptor wirkt die Coulomb-Abstoßung mit $V_C > 0$. Zum anderen muss die Energie $V'_C > 0$ aufgebracht werden, um die attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen einem Elektron auf D2 und einem Loch auf D1 zu überwinden. Die Summe $V_C + V'_C$ kann somit als Bindungsenergie des Exzitons betrachtet werden. Es ist zweckmäßig, an dieser Stelle die Größe $\tilde{\epsilon}_{A2}$ einzuführen, die definiert ist durch $\tilde{\epsilon}_{A2} = \epsilon_{A2} + V_C$.

Die Solarzelle wird von zwei Elektroden (Elektronenreservoir) L und R kontaktiert, die als ideale Fermi-Bäder mit (elektro)chemischen Potenzialen μ_L und $\mu_R = \mu_L + U|e|$ modelliert werden, wobei U die angelegte Spannung und e die Elementarladung bezeichnen. Wie in Abbildung 4.2 illustriert, tauschen Donator und Akzeptor über die Energieniveaus D1 und A2 Elektronen mit den beiden Metallelektroden aus. Direkte Wechselwirkungen zwischen Elektronen im molekularen System und in den Reservoiren werden nicht berücksichtigt.

Das Gittergas liefert somit ein minimales Modell einer organischen Solarzelle mit Heteroübergang, das trotz weniger Mikrozustände elementare Prozesse wie den Elektronentransfer zwischen Donator und Akzeptor, Elektron-Loch-Rekombinationen,

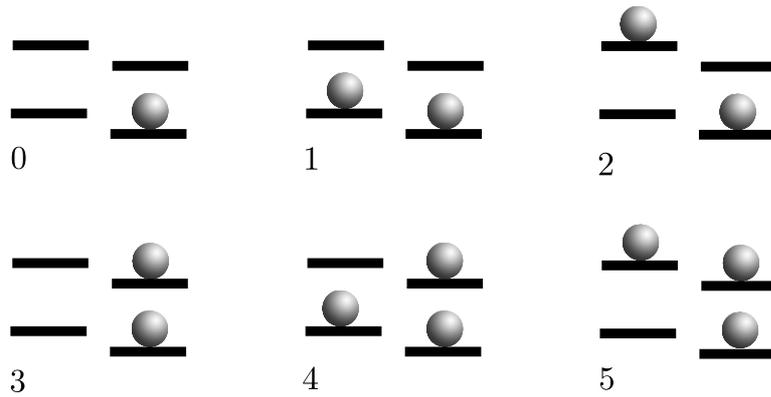


Abbildung 4.3: Illustration der sechs möglichen Mikrozustände $k = 0, \dots, 5$ des Systems. Diese sind durch die Besetzungszahlen $\{n_{D1}, n_{D2}, n_{A1}, n_{A2}\}$ gegeben: $\{0, 0, 1, 0\}$ ($k = 0$), $\{1, 0, 1, 0\}$ ($k = 1$), $\{0, 1, 1, 0\}$ ($k = 2$), $\{0, 0, 1, 1\}$ ($k = 3$), $\{1, 0, 1, 1\}$ ($k = 4$) und $\{0, 1, 1, 1\}$ ($k = 5$).

Anregungs- und Relaxationsprozesse sowie den Elektronenaustausch zwischen Elektroden und organischem System beinhaltet. Die Übergangsraten zwischen den Mikrozuständen leiten sich daher aus den folgenden Vorgängen in der Solarzelle ab:

- (i) Elektronenaustausch zwischen D1 und der linken Elektrode und zwischen A2 und der rechten Elektrode. In die Übergangsraten für die Molekül-Elektroden-Kopplung fließen die molekularen Energien ε_{D1} bzw. ε_{A2} , die (elektro)chemischen Potenziale der Elektroden und die Umgebungstemperatur T der Solarzelle ein.
- (ii) Elektronentransfer zwischen Donator und Akzeptor. Diese Übergänge werden maßgeblich von den LUMO-Energien ε_{D2} und ε_{A2} , der Exzitonbindungsenergie und der Temperatur T bestimmt.
- (iii) Anregung von Elektronen durch Photonen der Energie ΔE_D auf das Niveau D2 und deren Relaxation. Die Photonenquelle (Sonne) besitzt die Temperatur T_s .
- (iv) Strahlungslose Übergänge der Elektronen zwischen D1 und D2. Wie in (iii) ist die Energie ΔE_D für die Anregung nötig. Jedoch wird für diese thermischen Anregungs- und Relaxationsprozesse die Temperatur T einbezogen.
- (v) Nichtstrahlende (geminale und nichtgeminale) Rekombinationen der Elektronen und Löcher an der D-A-Grenzfläche. Diese werden gemeinsam durch eine effektive Rate erfasst².

²Dies ist eine simplifizierte Beschreibung der geminalen und nichtgeminalen Rekombinationskinetik, da beide Verlustprozesse verschieden von den Ladungsträgerdichten abhängen.

Die Übergangsraten $\Gamma_{kk'} = \Gamma(k \rightarrow k')$ aus dem Mikrozustand k in die Konfiguration k' lauten explizit

$$\Gamma_{01} = \Gamma_{34} \equiv \Gamma_{\text{L}}^{\text{in}} = \nu_{\text{L}} f(x_{\text{L}}), \quad (4.1a)$$

$$\Gamma_{10} = \Gamma_{43} \equiv \Gamma_{\text{L}}^{\text{out}} = \nu_{\text{L}} [1 - f(x_{\text{L}})], \quad (4.1b)$$

$$\Gamma_{03} = \Gamma_{14} = \Gamma_{25} \equiv \Gamma_{\text{R}}^{\text{in}} = \nu_{\text{R}} f(x_{\text{R}}), \quad (4.1c)$$

$$\Gamma_{30} = \Gamma_{41} = \Gamma_{52} \equiv \Gamma_{\text{R}}^{\text{out}} = \nu_{\text{R}} [1 - f(x_{\text{R}})], \quad (4.1d)$$

$$\Gamma_{12} = \Gamma_{45} \equiv \Gamma_{\text{S}}^{\text{exc}} + \Gamma_{\text{nr}}^{\text{exc}} = \nu_{\text{S}} n_{\text{S}}(x_{\text{S}}) + \nu_{\text{nr}} n_{\text{nr}}(x_{\text{nr}}), \quad (4.1e)$$

$$\Gamma_{21} = \Gamma_{54} \equiv \Gamma_{\text{S}}^{\text{relax}} + \Gamma_{\text{nr}}^{\text{relax}} = \nu_{\text{S}} [1 + n_{\text{S}}(x_{\text{S}})] + \nu_{\text{nr}} [1 + n_{\text{nr}}(x_{\text{nr}})], \quad (4.1f)$$

$$\Gamma_{32} \equiv \Gamma_{\text{DA}}^{\text{BCT}} = \nu_{\text{DA}} f(x_{\text{DA}}), \quad (4.1g)$$

$$\Gamma_{23} \equiv \Gamma_{\text{DA}}^{\text{CT}} = \nu_{\text{DA}} [1 - f(x_{\text{DA}})], \quad (4.1h)$$

$$\Gamma_{31} \equiv \Gamma_{\text{DA}}^{\text{rec}}, \quad (4.1i)$$

mit $f(x_K) = 1/[\exp(x_K) + 1]$, $K = \text{L, R, DA}$. Die zugehörigen skalierten Energien sind $x_{\text{L}} = (\varepsilon_{\text{D1}} - \mu_{\text{L}})/k_{\text{B}}T$, $x_{\text{R}} = (\tilde{\varepsilon}_{\text{A2}} - \mu_{\text{R}})/k_{\text{B}}T$ und $x_{\text{DA}} = (\varepsilon_{\text{D2}} - \tilde{\varepsilon}_{\text{A2}} - V_{\text{C}}')/k_{\text{B}}T$. Die Vorfaktoren ν in den einzelnen Raten bezeichnen die jeweiligen Versuchsfrequenzen. Die Übergangsraten zwischen den HOMO- und LUMO-Energieniveaus des Donators sind durch die Bose-Einstein-Verteilungen $n_{\text{S}} = 1/[\exp(x_{\text{S}}) - 1]$ und $n_{\text{nr}} = 1/[\exp(x_{\text{nr}}) - 1]$ mit $x_{\text{S}} = \Delta E_{\text{D}}/k_{\text{B}}T_{\text{S}}$ und $x_{\text{nr}} = \Delta E_{\text{D}}/k_{\text{B}}T$ gegeben [126]. Elektronen aus den Metallelektroden treten mit den Raten $\Gamma_{\text{L}}^{\text{in}} \equiv \Gamma_{01} = \Gamma_{34}$ und $\Gamma_{\text{R}}^{\text{in}} \equiv \Gamma_{03} = \Gamma_{14} = \Gamma_{25}$ in das molekulare System ein und verlassen dieses mit $\Gamma_{\text{L}}^{\text{out}} \equiv \Gamma_{10} = \Gamma_{43}$ und $\Gamma_{\text{R}}^{\text{out}} \equiv \Gamma_{30} = \Gamma_{41} = \Gamma_{52}$. Die Rate für den Ladungstransfer von D2 zu A2 ist durch $\Gamma_{\text{DA}}^{\text{CT}} \equiv \Gamma_{23}$ definiert und entsprechende Rücksprünge werden durch $\Gamma_{\text{DA}}^{\text{BCT}} \equiv \Gamma_{32}$ gesteuert. Elektronen werden thermisch oder durch Lichtabsorption vom HOMO ins LUMO des Donators mit den Raten $\Gamma_{\text{nr}}^{\text{exc}}$ und $\Gamma_{\text{S}}^{\text{exc}}$ angeregt und relaxieren in den Ausgangszustand mit $\Gamma_{\text{nr}}^{\text{relax}}$ und $\Gamma_{\text{S}}^{\text{relax}}$, sodass gilt $\Gamma_{\text{S}}^{\text{exc}} + \Gamma_{\text{nr}}^{\text{exc}} \equiv \Gamma_{12} = \Gamma_{45}$ und $\Gamma_{\text{S}}^{\text{relax}} + \Gamma_{\text{nr}}^{\text{relax}} \equiv \Gamma_{21} = \Gamma_{54}$. Strahlungslose Elektron-Loch-Rekombinationen an der D-A-Grenzfläche finden mit der Rate $\Gamma_{\text{DA}}^{\text{rec}} \equiv \Gamma_{31}$ statt. Bei den Elektronenübergängen zwischen den Elektroden und dem System und zwischen dem Donator und dem Akzeptor werden Reorganisations- und Polarisierungseffekte, die durch die Änderung der Ladungsverteilung im Donator- und Akzeptormaterial verbunden sind, vernachlässigt ³.

³In [125] werden diese Phänomene durch die Verwendung von Übergangsraten nach Marcus berücksichtigt.

Mit den Raten (4.1) und der Einführung der Wahrscheinlichkeit $P_k(t)$, dass sich das System zur Zeit t im Mikrozustand k befindet, lässt sich die Master-Gleichung für die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände $k = 0, \dots, 5$ wie folgt schreiben,

$$\dot{P}_0(t) = \Gamma_{10}P_1(t) + \Gamma_{30}P_3(t) - (\Gamma_{01} + \Gamma_{03})P_0(t), \quad (4.2a)$$

$$\dot{P}_1(t) = \Gamma_{01}P_0(t) + \Gamma_{41}P_4(t) + \Gamma_{21}P_2(t) + \Gamma_{31}P_3(t) - (\Gamma_{10} + \Gamma_{14} + \Gamma_{12})P_1(t), \quad (4.2b)$$

$$\dot{P}_2(t) = \Gamma_{12}P_1(t) + \Gamma_{32}P_3(t) + \Gamma_{52}P_5(t) - (\Gamma_{21} + \Gamma_{23} + \Gamma_{25})P_2(t), \quad (4.2c)$$

$$\dot{P}_3(t) = \Gamma_{03}P_0(t) + \Gamma_{23}P_2(t) + \Gamma_{43}P_4(t) - (\Gamma_{30} + \Gamma_{32} + \Gamma_{34} + \Gamma_{31})P_3(t), \quad (4.2d)$$

$$\dot{P}_4(t) = \Gamma_{34}P_3(t) + \Gamma_{14}P_1(t) + \Gamma_{54}P_5(t) - (\Gamma_{43} + \Gamma_{41} + \Gamma_{45})P_4(t), \quad (4.2e)$$

wobei aus der Normierung folgt

$$P_5(t) = 1 - \sum_{k=0}^4 P_k(t). \quad (4.3)$$

Die Master-Gleichung (4.2) ist als Bilanzgleichung der Wahrscheinlichkeiten $P_k(t)$ zu verstehen. Die entsprechenden Gewinn- und Verlustterme werden besonders deutlich bei der Darstellung der Master-Gleichung als Graph in Abbildung 4.4 [127]. Dabei stellen die Knoten die einzelnen Mikrozustände mit ihren Wahrscheinlichkeiten dar und die gerichteten Kanten (Pfeile), die zwei Knoten miteinander verbinden, repräsentieren die Übergänge zwischen den jeweiligen Zuständen. Die auftretenden Elektronenströme im System können mit Hilfe der Wahrscheinlichkeiten $P_k(t)$ ($k = 0, \dots, 5$) ausgedrückt werden,

$$J_L(t) = \Gamma_L^{\text{in}} [P_0(t) + P_3(t)] - \Gamma_L^{\text{out}} [P_1(t) + P_4(t)], \quad (4.4a)$$

$$J_R(t) = \Gamma_R^{\text{out}} [P_3(t) + P_4(t) + P_5(t)] - \Gamma_R^{\text{in}} [P_0(t) + P_1(t) + P_2(t)], \quad (4.4b)$$

$$J_S(t) = \Gamma_S^{\text{exc}} [P_1(t) + P_4(t)] - \Gamma_S^{\text{relax}} [P_2(t) + P_5(t)], \quad (4.4c)$$

$$J_{\text{nr}}(t) = \Gamma_{\text{nr}}^{\text{exc}} [P_1(t) + P_4(t)] - \Gamma_{\text{nr}}^{\text{relax}} [P_2(t) + P_5(t)], \quad (4.4d)$$

$$J_{\text{DA}}^{\text{CT}}(t) = \Gamma_{\text{DA}}^{\text{CT}} P_2(t) - \Gamma_{\text{DA}}^{\text{BCT}} P_3(t), \quad (4.4e)$$

$$J_{\text{DA}}^{\text{rec}}(t) = \Gamma_{\text{DA}}^{\text{rec}} P_3(t). \quad (4.4f)$$

Der mittlere Nettostrom der Elektronen aus dem Reservoir L in das System zu D1 (von A2 zu R) wird mit J_L (J_R) bezeichnet, J_S und J_{nr} sind die Ströme vom

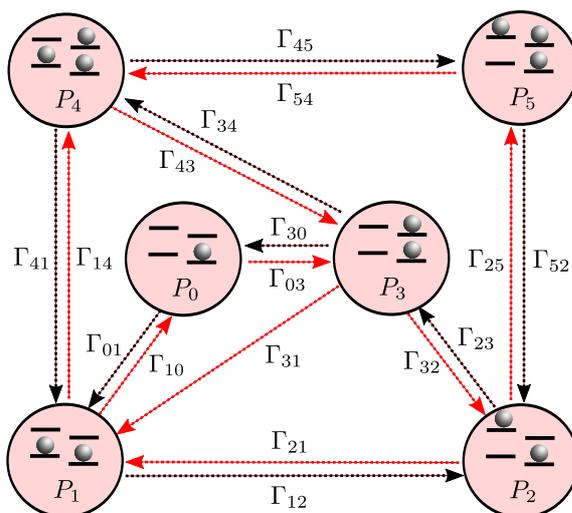


Abbildung 4.4: Visualisierung der Master-Gleichung als Netzwerk. Der Graph besteht aus sechs Knoten, die die Wahrscheinlichkeit P_k repräsentieren, das System im Zustand k ($k = 0, \dots, 5$) zu finden. Zwei adjazente Knoten mit P_k und $P_{k'}$ sind durch Pfeile miteinander verbunden (Kanten), die die Übergänge mit der Rate $\Gamma_{kk'} = \Gamma(k \rightarrow k')$ von einem Zustand k zu k' anzeigen.

HOMO zum LUMO in der Donatorphase und $J_{\text{DA}}^{\text{CT}}$ beschreibt den Ladungstransfer von D2 zu A2. Der Verluststrom an der D-A-Grenzfläche durch Elektron-Loch-Rekombinationen wird mit $J_{\text{DA}}^{\text{rec}}$ benannt. Die Stromgleichungen (4.4) können mit Hilfe von Abbildung 4.3 und dem Netzwerk aus Abbildung 4.4 (schwarze und rote Pfeile markieren Teilströme von L zu R bzw. von R zu L) leicht nachvollzogen werden. Nach Kirchhoff ist in einem Knotenpunkt die Summe aller zufließenden Ströme und die Summe aller abfließenden Ströme im stationären Fall gleich (Quellenfreiheit des Stroms) [128]. Beispielsweise kann man für den Zustand $k = 0$ aus Abbildung 4.4 ablesen $0 = \Gamma_{10}P_1(t) + \Gamma_{30}P_3(t) - (\Gamma_{01} + \Gamma_{03})P_0(t)$. Die stationäre Master-Gleichung folgt dann aus der Strombilanz aller sechs Zustände. Für die Nettoströme (4.4) ergibt sich im stationären Fall $J_{\text{L}} = J_{\text{R}} = J_{\text{S}} + J_{\text{nr}} - J_{\text{DA}}^{\text{rec}} = J_{\text{DA}}^{\text{CT}} - J_{\text{DA}}^{\text{rec}} \equiv J$.

4.3 Resultate

4.3.1 Strom-Spannungs-Charakteristik und Leistung

Die Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie und der zugehörigen Leistungskurve erlaubt das Ablesen wichtiger Kenngrößen photovoltaischer Zellen, wie des Kurzschlussstroms $J_{\text{sc}} = J(U = 0)$, der Leerlaufspannung U_{oc} mit $J(U_{\text{oc}}) = 0$ und des sogenannten „maximum power point“ (MPP), bei dem die Solarzelle mit maximaler Leistung operiert.

Anhand des folgenden Beispielparametersatzes werden Strom- und Leistungscharakteristika im Rahmen des Sechs-Zustände-Modells studiert: $\mu_L = 0$, $\mu_R = \mu_L + |e|U$, $\varepsilon_{D1} = -0,1 \text{ eV}$, $\varepsilon_{D2} = 1,4 \text{ eV}$, $\varepsilon_{A2} = 0,9 \text{ eV}$, $V_C = 0,25 \text{ eV}$ und $V'_C = 0,15 \text{ eV}$. Aus dieser Energetik folgt für die Energielücke des Donators $\Delta E_D = 1,5 \text{ eV}$ (entspricht der Energielücke eines „low-band-gap“-Polymers [129]) und für die Coulomb-Energien $V_C + V'_C = 0,4 \text{ eV}$ [110, 130]. Des Weiteren soll die Umgebungstemperatur T der Solarzelle mit 300 K und die Temperatur T_s der Sonne mit 6000 K angenommen werden. Die Versuchsfrequenzen in den Raten (4.1) betragen $\nu_L = \nu_R = \nu_S = 0,01\nu_{DA}$ mit $\nu_{DA} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Damit wird ein schneller Elektronentransfer vom Donator zum Akzeptor gewährleistet, der auf der Pikosekunden-Zeitskala erfolgt. Um die Spannung U zu steuern, wird hier das (elektro)chemische Potenzial μ_R der rechten Elektrode variiert.

Abbildung 4.5(a) zeigt Strom-Spannungs-Kennlinien für den gegebenen Parametersatz als stationäre Lösung der Master-Gleichung mit $\dot{P}_k(t) = 0$ ($k = 0, \dots, 5$). Dazu wurde diese für einen dichten Satz an U -Werten zwischen 0 und $1,4 \text{ V}$ gelöst und die erhaltenen Wahrscheinlichkeiten in die Stromgleichungen (4.4) eingesetzt. Dieses Verfahren wurde für $\nu_{nr} = 0$ und 10^{10} s^{-1} sowie für verschiedene Ratenverhältnisse $\kappa = \Gamma_{DA}^{\text{rec}}/\Gamma_{DA}^{\text{CT}}$ umgesetzt. Letztere Größe vergleicht die Verlustrate durch Rekombinationen an der D-A-Grenzfläche mit der Elektronentransferrate an der selbigen.

Für alle gewählten Werte von ν_{nr} und κ bildet der Strom über einen weiten Spannungsbereich ein Plateau entsprechend des Kurzschlussstroms aus. Dieses fällt abrupt ab, sobald μ_R in die Nähe der Energie ε_{A2} gelangt. Somit weist die Leistung $P = UJ(U)$ als Produkt aus Strom und Spannung in dieser Region ihr Maximum $P_{\text{max}} = U_{\text{max}}J(U_{\text{max}})$ auf [siehe Abbildung 4.5(b)]. Der MPP, der durch P_{max} gegeben ist, wurde exemplarisch für die Strom- und Leistungskurve mit den Parametern $\nu_{nr} = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $\kappa = 0$ in Abbildung 4.5 markiert. Anschaulich ist damit klar, dass sich P_{max} aus dem Rechteck mit maximalem Flächeninhalt unter der entsprechenden $J(U)$ -Kurve ergibt.

Wie zu erwarten ist, fließt in der idealen Zelle, in der weder strahlungslose Verlustprozesse in der Donatorphase noch Rekombinationen an der D-A-Grenzfläche auftreten ($\nu_{nr} = 0$, $\kappa = 0$), der größte Strom. Eine erste schwache Stromverminderung ist beim Einschalten der nichtstrahlenden Relaxationsprozesse in der Donatorphase zu beobachten. Mit wachsendem κ senkt sich jedoch das Stromplateau und damit auch der Kurzschlussstrom J_{sc} deutlich. Als Konsequenz erhöhter Verluste in der Solarzelle verschiebt sich die Leerlaufspannung U_{oc} zu kleineren Spannungswerten. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen bisheriger Studien [14, 131].

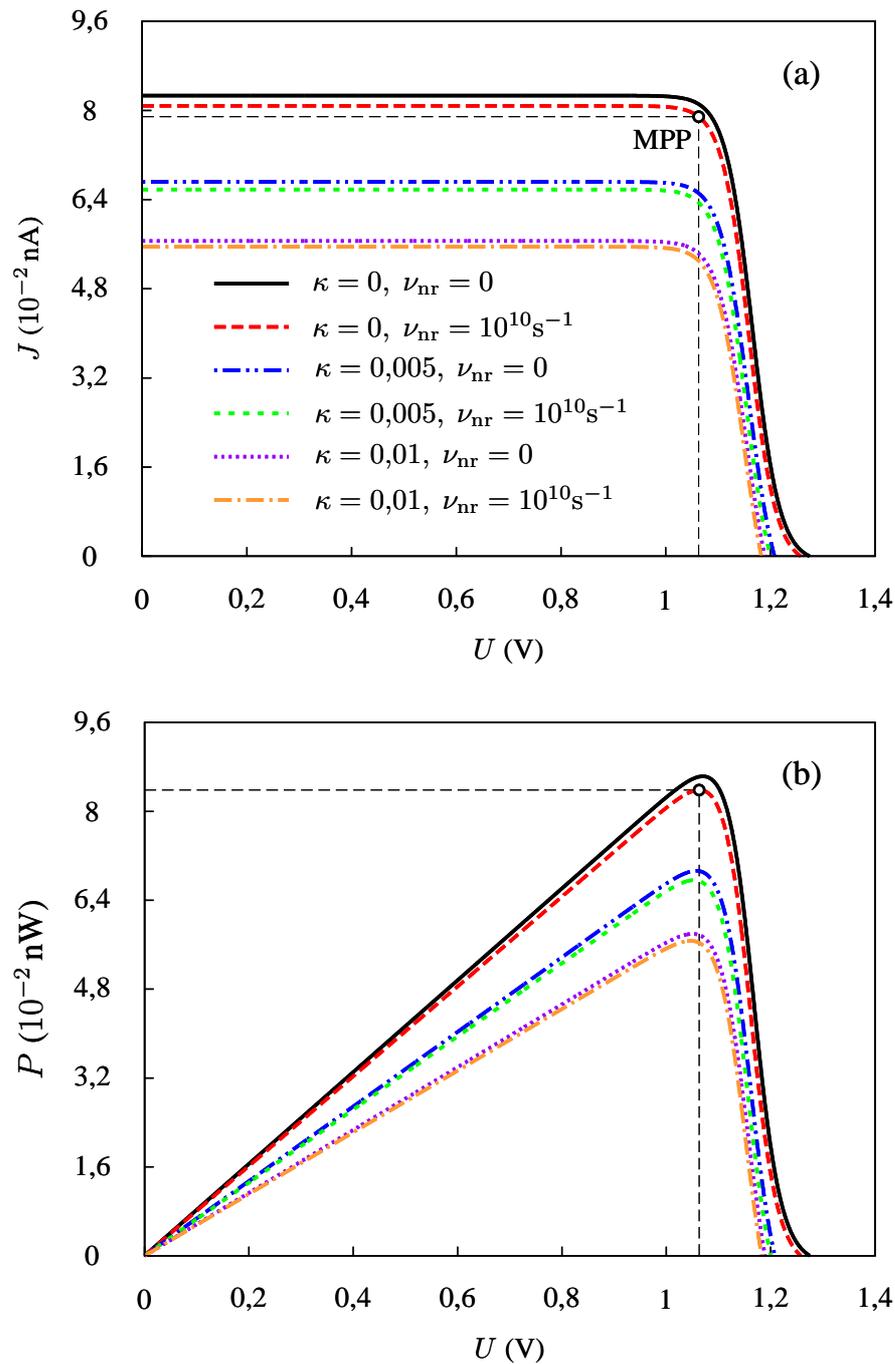


Abbildung 4.5: (a) Strom J und (b) Leistung P als Funktionen der Spannung U für drei verschiedene κ -Werte 0, 0,005 und 0,01, jeweils für $\nu_{nr} = 0$ und 10^{10} s^{-1} abgebildet. Die restlichen Parameter des photovoltaischen Systems lauten $\mu_L = 0$, $\mu_R = \mu_L + |e|U$, $\varepsilon_{D1} = -0,1 \text{ eV}$, $\varepsilon_{D2} = 1,4 \text{ eV}$, $\varepsilon_{A2} = 0,9 \text{ eV}$, $V_C = 0,25 \text{ eV}$, $V'_C = 0,15 \text{ eV}$, $\nu_L = \nu_R = \nu_s = 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $\nu_{DA} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$ und $T_s = 6000 \text{ K}$. Die Legende in (a) gilt für (b) gleichermaßen. Für das Beispiel $\kappa = 0$ und $\nu_{nr} = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ist der „maximum power point“ (MPP), bei der die maximale Leistung verfügbar ist, in die Strom- und Leistungskurve eingezeichnet.

4.3.2 Wirkungsgrade

Weltweit arbeiten Wissenschaft und Industrie intensiv daran, effiziente Solarzellen mit einem möglichst hohen Wirkungsgrad zu entwickeln. Vor allem für die organische Solarzellenbranche ist eine stete Verbesserung der Zelleffizienz auf den Weg in die Kommerzialisierung unerlässlich. Im Januar 2013 gelang es der Firma Heliatek GmbH, eine organische Zelle mit einem Rekordwirkungsgrad von 12 % herzustellen. Von einer theoretischen Warte aus betrachtet ist insbesondere das Verständnis der mikroskopischen Prozesse am Heteroübergang entscheidend, um die solare Konversionseffizienz beispielsweise hinsichtlich der Materialzusammenstellungen oder der Morphologieeinflüsse analysieren und schlussendlich auch steigern zu können. Es erscheint somit besonders reizvoll anhand des Sechs-Zustände-Modells, die Zelleffizienz bezüglich der Energetik am D-A-Übergang systematisch zu studieren.

Eine gebräuchliche Kennzahl für die Konversionseffizienz von Sonnenlicht bei größtmöglicher Zelleistung (d. h. am MPP) ist definiert als das Verhältnis aus maximaler Leistung der photovoltaischen Zelle und der eingestrahelten Leistung P_s der Sonne,

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_s} = \frac{U_{\max} J(U_{\max})}{P_s}. \quad (4.5)$$

Diese Größe wird im Folgenden als photovoltaischer Wirkungsgrad bezeichnet. Auf der anderen Seite können Solarzellen aus thermodynamischer Sicht auch als Wärmekraftmaschinen betrachtet werden, die die Temperaturdifferenz zwischen dem heißen Reservoir (Sonne mit der Oberflächentemperatur T_s) und dem kalten Reservoir (Umgebung der Solarzelle mit der Temperatur T) nutzen, um Sonnenenergie (Wärmestrahlung) in elektrische Energie umzuwandeln. In diesem Zusammenhang ist der thermodynamische Wirkungsgrad einer photovoltaischen Zelle am MPP wie folgt gegeben,

$$\eta^* = \frac{P_{\max}}{\dot{Q}_s} = \frac{U_{\max} J(U_{\max})}{\Delta E_D J_s(U_{\max})}, \quad (4.6)$$

wobei $\dot{Q}_s = \Delta E_D J_s$ die durch die Sonne zugeführte und durch die Zelle absorbierte Wärmeenergie pro Zeit angibt.

Neben der Energielücke ΔE_D des Donatormaterials entscheidet die LUMO-LUMO-Energiedifferenz $\Delta \varepsilon$ wesentlich über die Effizienz organischer Solarzellen, da diese ein wichtige Größe für die Ladungstrennung, d. h. für die Überwindung der Exzitonbindungsenergie des Elektron-Loch-Paars an der D-A-Grenzfläche, darstellt. Um den Einfluss von $\Delta \varepsilon$ auf die Effizienz zu beleuchten, wird wieder der Parametersatz aus Abschnitt 4.3.1 für die Energetik, Temperaturen und Versuchsfrequenzen be-

nutzt, jedoch mit dem Unterschied, dass nun die LUMO-Energie ε_{A2} des Akzeptors die Werte 1,4 eV bis $-0,2$ eV durchläuft. Somit kann $\Delta\varepsilon$ variiert werden. Für jede LUMO-LUMO-Energiedifferenz wählt man schließlich μ_R so, dass sich jeweils die maximale Leistung der Solarzelle einstellt.

In Abbildung 4.6 sind der photovoltaische und der thermodynamische Wirkungsgrad am MPP in Abhängigkeit von $\Delta\varepsilon$ für drei verschiedene κ -Werte 0, 0,005 und 0,01 dargestellt. Dabei wurden sowohl ausschließlich strahlende Anregungs- und Relaxationsprozesse in der Donatorphase ($\nu_{nr} = 0$) als auch zusätzliche strahlungslose Prozesse ($\nu_{nr} = 10^{10} \text{ s}^{-1}$) einbezogen. Für die Berechnung von η in Abbildung 4.6(a) wurde P_s mit 1 nW angenommen. Der Abschätzung liegt eine unter Standard-Testbedingungen (Sonneneinstrahlung von 1000 Wm^{-2} mit „air mass“ 1,5) beleuchtete Fläche von $1 \mu\text{m}^2$ zugrunde. Der photovoltaische Wirkungsgrad erweist sich als nichtmonotone Funktion der LUMO-LUMO-Energiedifferenz, die ihr Optimum zwischen 0,4 eV und 0,5 eV ausbildet. Das Maximum ist folgendermaßen zu erklären. Einerseits kontrolliert $\Delta\varepsilon$ die Energetik für die Ladungstrennung an der D-A-Grenzfläche. Ein großes $\Delta\varepsilon$ erscheint intuitiv hilfreich für einen effizienten Ladungstransfer am Heteroübergang. Andererseits ist jedoch die maximal erzielbare Leistung des betrachteten Systems bei einer zu großen LUMO-LUMO-Energiedifferenz gering, sodass auch der photovoltaische Wirkungsgrad entsprechend gering ausfällt.

Nicht nur zu kleine oder zu große $\Delta\varepsilon$ -Werte führen zur Verminderung der Effizienz des photovoltaischen Systems, sondern auch Rekombinationen an der D-A-Grenzfläche. Dies ist deutlich erkennbar an dem Absenken der $\eta(\Delta\varepsilon)$ -Kurve mit zunehmenden κ . Kommen zusätzlich nichtstrahlende Verlustprozesse in der Donatorphase hinzu, verringert sich der Wirkungsgrad abermals. In diesem Zusammenhang kann man für $\kappa = 0$ und $\nu_{nr} = 0$ von einer idealen Zelle sprechen, deren Wirkungsgradverlauf die übrigen einhüllt.

Der thermodynamische Wirkungsgrad in Abbildung 4.6(b) zeigt für $\nu_{nr} = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ein ähnliches Kurvenverhalten mit einem Maximum. Jedoch bilden sich für die Fälle mit $\nu_{nr} = 0$ monoton abnehmende Funktionen aus. Dieser Verlauf hängt im Wesentlichen von U_{\max} ab. Beispielsweise reduziert sich der thermodynamische Wirkungsgrad für die ideale Zelle ($\nu_{nr} = 0$ und $\kappa = 0$) auf den Ausdruck $\eta^* = U_{\max}/\Delta E_D$. Da die Prozesse der Solarzelle in endlicher Zeit ablaufen, bleibt auch η^* für den idealen Fall unterhalb des maximal möglichen Carnot-Wirkungsgrads $\eta_C = 1 - T/T_s$, der für $T = 300 \text{ K}$ und $T_s = 6000 \text{ K}$ bei 95 % liegt⁴. Dieser hohe Grenzwert ist jedoch nicht

⁴Eine weitaus schärfere Limitierung der Konversionseffizienz von Sonnenlicht ist durch die sogenannte Shockley-Queisser-Grenze gegeben. Ihre Berechnung berücksichtigt, dass aufgrund der Energielücke nur ein gewisser Teil des verfügbaren Energiespektrums dazu beitragen kann, Elektron-Loch-Paare zu generieren. Für erdgebundene anorganische Einfachsolarzellen wird mit dieser Theorie ein maximaler Wirkungsgrad von 33 % [132] und für organische Zellen von 22 % bis 27 % [120, 122] prognostiziert.

von praktischer Relevanz, da nur reversibel arbeitende Wärmekraftmaschinen diesen erreichen können. Die Leistung der Zelle (bei quasistatisch durchlaufenen Prozessen) strebt hierbei gegen Null.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die LUMO-LUMO-Energiedifferenz den Wirkungsgrad der Solarzelle stark beeinflusst. Beispielsweise kann ein zu großes $\Delta\varepsilon$ erhebliche Effizienzverluste herbeiführen. Eine geschickte Wahl dieser Energiedifferenz optimiert hingegen die solare Energiekonversion. Die Resultate lassen demnach Rückschlüsse auf die Zusammenstellung optimaler D-A-Materialkombinationen für organische Solarzellen mit Heteroübergang zu.

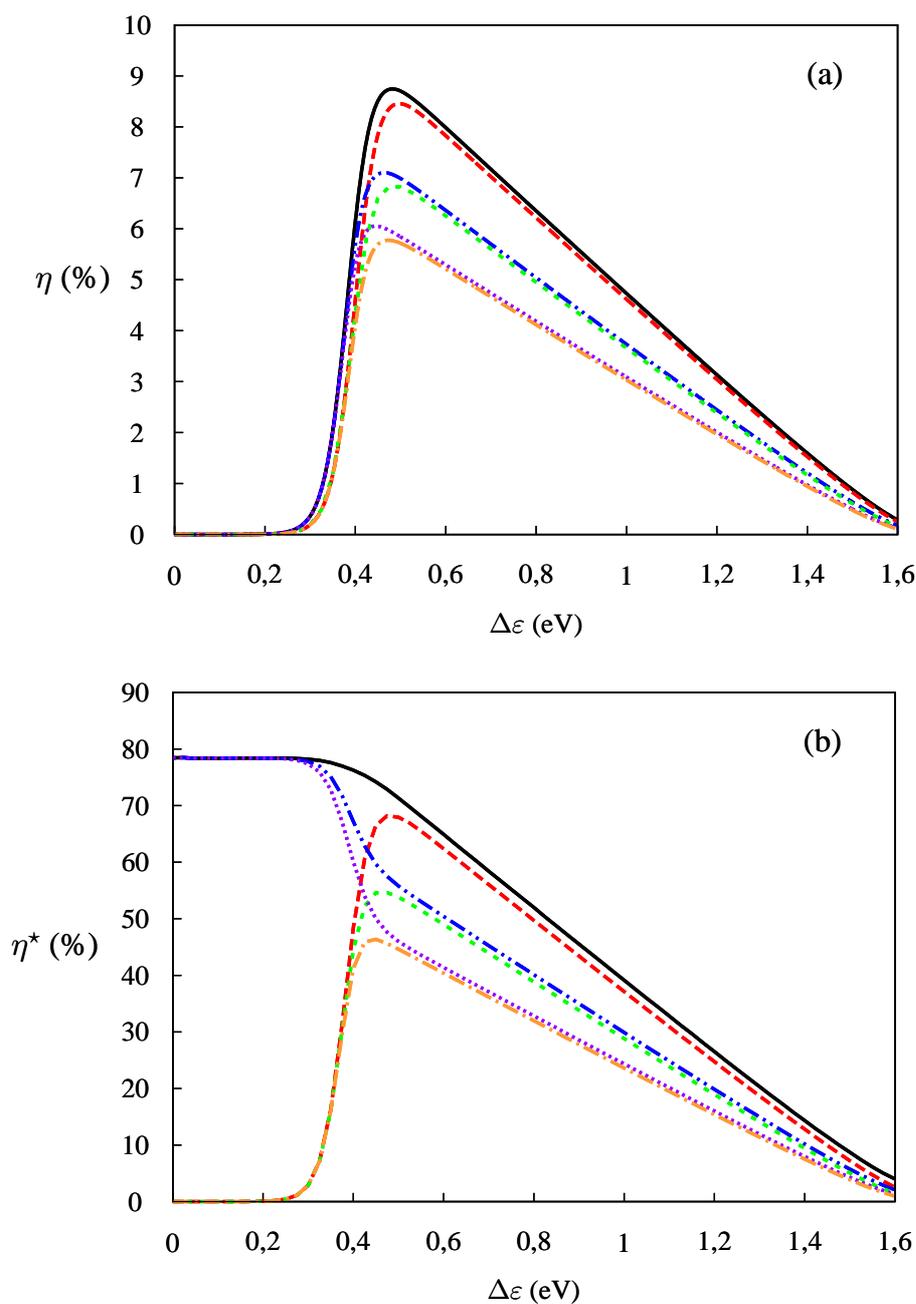


Abbildung 4.6: (a) Photovoltaische Effizienz $\eta = P_{\max}/P_s$ und (b) thermodynamischer Wirkungsgrad $\eta^* = P_{\max}/\dot{Q}_s$ als Funktionen der LUMO-LUMO-Energiedifferenz $\Delta\varepsilon$ am MPP. Das Energieniveau ε_{A_2} durchläuft dabei die Werte 1,4 eV bis $-0,2$ eV und μ_R ergibt sich aus der Suche nach P_{\max} . Ansonsten wurden die gleichen Parameter und Legendenbezeichnungen wie in Abbildung 4.5 verwendet. Die einfallende Strahlungsleistung beträgt $P_s = 1$ nW.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird der getriebene Transport wechselwirkender Teilchen in eindimensionalen Gittergassystemen untersucht. Motiviert durch den Standard-TASEP, der schon bei einfachen Ausschlusswechselwirkungen zwischen den Teilchen faszinierende Effekte wie randinduzierte Phasenübergänge offenbart, werden in Kapitel 2 TASEP- und ASEP-Systeme auf repulsive Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen erweitert. Darin auftretende Teilchenströme können durch Vierpunkt-Korrelationsfunktionen der Besetzungszahlen wiedergegeben werden. Herkömmliche Mean-Field-Faktorisierungen reichen in diesem Fall nicht aus, um kinetische Gleichungen abzuleiten, welche den komplexen Nichtgleichgewichtseigenschaften in hinreichendem Maße Rechnung tragen. Mit dem MCAK-Verfahren ist es jedoch möglich, die Vierpunkt-Korrelationsfunktionen auf nichttriviale Weise vollständig durch Dichten auszudrücken, wobei Gleichgewichtsrelationen zwischen diesen ausgenutzt werden. Die Korrelator-Dichte-Beziehungen beinhalten Informationen über lokale Dichteveränderungen, die es erlauben, durch Wechselwirkungen verursachte nichtmonotone Verläufe von Dichteprofilen (Dichteoszillationen) wiederzugeben.

Es wird gezeigt, dass die MCAK-Methode eine sehr gute Beschreibung der Dichteprofile zu allen Zeiten gewährleistet. Dies gilt auch für die stationären Profile im Langzeit-Limes. Dadurch ist es möglich, randinduzierte Phasenübergänge der Bulk-dichte sehr genau zu detektieren. Offene Systeme werden sowohl für BA- als auch für die physikalisch motivierten EB-Randankopplungen untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass die System-Reservoir-Kopplung die Topologie des Phasendiagramms entscheidend beeinflusst. Oberhalb einer kritischen Wechselwirkungsstärke bilden sich für BA-Randankopplungen sieben Phasen und im Fall der EB-System-Reservoir-Kopplungen fünf Phasen aus. Des Weiteren werden Teilchen-Loch-symmetrische Beziehungen zwischen Ein- und Austrittsraten für Systeme mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen hergeleitet und gezeigt, inwieweit sich diese in dem ρ_L - ρ_R -parametrisierten Phasendiagramm manifestieren. Abschließend wird demonstriert, dass ASEP-Systeme mit schwacher Driftstärke auf unidirektionale Hopping-Modelle abgebildet werden können.

Die Teilchensprünge auf dem Gitter werden durch Glauber-Raten gesteuert. Für diese Raten ist die unterliegende Mikrozustandsverteilung im stationären Nichtgleichgewicht durch die kanonische Gibbs-Boltzmann-Verteilung für Gittergase im

thermodynamischen Gleichgewicht gegeben. Dadurch sind exakte Strom-Dichte-Relationen im Bulk herleitbar. In den Referenzen [87, 88] wurden TASEP-Modelle mit Sprungraten der Form $\exp(-\Delta\mathcal{H}/2)$ betrachtet. Wie in Gleichung (2.4) beschreibt $\Delta\mathcal{H}$ die Energiedifferenz zwischen den Zuständen nach und vor dem Sprung. Im Gegensatz zu den Glauber-Raten erfüllen diese Exponentialraten die Bedingung (2.18b) nicht. Dennoch sind die zugehörigen Phasendiagramme für BA- und EB-Randankopplungen den Phasendiagrammen in Abbildung 2.6 sehr ähnlich. Man kann daher schließen, dass die Phasentopologie kaum von der Bulkdynamik beeinflusst wird. Vielmehr wird das Erscheinungsbild des Phasendiagramms von der Dynamik an den Systemrändern geprägt.

Für zukünftige Arbeiten ist eine Generalisierung der MCAK-Methode auf höhere Dimensionen besonders vielversprechend. Dadurch ist ein Anschluss an frühere Arbeiten zu Gittergassystemen mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen in zwei Dimensionen gegeben. In diesen Studien wurden strukturelle Musterbildungen im stationären Nichtgleichgewicht beobachtet [55]. Dabei bildeten sich für attraktive Teilchenwechselwirkungen ($V < 0$) alternierende Regionen mit hoher und niedriger Dichte heraus, die sich z. B. in Backgammon- [133] oder streifenähnlichen Strukturen [134] äußerten. Für repulsive Wechselwirkungen ($V > 0$) kann die Variation der Triebkraft Übergänge von geordneten zu ungeordneten Zuständen hervorrufen [55, 135]. Die Behandlung dieser Phänomene mit MCAK sollte insbesondere Rückschlüsse auf phänomenologische Parameter in früheren feldtheoretischen Ansätzen [133, 135] erlauben.

In Hinblick auf den getriebenen Teilchentransport auf mesoskopischer Ebene stehen neben den ASEP-Systemen mit statischen Triebkräften ebenso Brownsche Motoren im Mittelpunkt theoretischer Problemstellungen. Brownsche Motoren arbeiten auf mikroskopischen Größenskalen zyklisch in der Zeit und stehen im Gegensatz zu klassischen Maschinen unter dem Einfluss thermischer Fluktuationen. In Kapitel 3 wird der stochastische Transport der Teilchen anhand eines eindimensionalen Gittergassystems studiert, wobei Teilchen im Kanal gegen ein statisches Kraftfeld mit Hilfe eines zeitabhängigen Wellenpotenzials von einem Reservoir zu einem anderen gepumpt werden. Anhand des Modells wird gezeigt, dass das zuvor erfolgreich an ASEP-Systemen getestete MCAK-Verfahren auch für Gittergase mit zeitabhängigen Raten geeignet ist. Diese Untersuchungen sind vor allem für Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen von besonderer Bedeutung. Des Weiteren wird durch KMC-Simulationen des Pumpensystems demonstriert, dass Phasenübergänge in periodengemittelten Dichten und Strömen auftreten, wenn Ausschlusswechselwirkungen der Teilchen einbezogen werden. Die Phasenübergänge erinnern dabei an jene, die in Diffusionssystemen mit statischen Triebkräften auftreten. Bereits bei reinen Ausschlusswechselwirkungen ergeben sich in dem betrachteten Pumpenmo-

dell komplexe Phasendiagramme mit fünf verschiedenen Gebieten. Sie sind darauf zurückzuführen, dass sich die Richtung des Stroms bei bestimmten Dichten im Kanal umkehrt. Die Phasendiagramme werden mit Hilfe der Strom-Dichte-Relation $\bar{J}(\bar{\rho})$ im Bulk und der Extremalprinzipien des Stroms konstruiert und korrespondieren zu offenen Systemen mit entsprechenden BA-Randankopplungen. Die Verschiebungen der Phasenlinien und die damit einhergehenden Phasenübergänge werden durch die Veränderung des statischen Kraftfeldes bei festen restlichen Parametern hervorgerufen und sind in gleicher Weise auch bei Variation der anderen Kontrollparameter des Systems zu erwarten. Da sich das Verhalten der periodengemittelten Ströme während der Phasenübergänge ändert, spielen diese eine wichtige Rolle für die Optimierung und die Effizienz der Brownschen Pumpe.

Anhand allgemeiner Überlegungen auf Grundlage der Strom-Dichte-Beziehung im Bulk kann herausgestellt werden, dass das Auftauchen von Phasenübergängen nicht von der konkreten Randankopplung abhängt. Um dies zu untermauern, werden die für die BA-Kopplung gefundenen Phasenübergänge auch für den EB-Kopplungsmechanismus gezeigt und diskutiert. Die vorgestellten Untersuchungen regen dazu an, auch andere Typen von Brownschen Motoren wie „flashing“- [97, 98] oder „rocking“-Ratschen [91, 104] zu studieren, um explizit zu zeigen, dass Phasenübergänge in Brownschen Motoren generischer Natur sind, sobald diese in einer offenen Umgebung arbeiten und Hard-Core-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen berücksichtigen. Auch im Rahmen einer Kontinuumsbeschreibung, in der Teilchen als harte Kugeln modelliert werden, sollten Phasenübergänge auftreten. Es ist aus den TASEP-Studien des Kapitels 2 bekannt, dass zusätzliche Teilchenwechselwirkungen (neben Hard-Core-Wechselwirkungen) komplexe Phasendiagramme verursachen [44, 78]. Ebenso sind reichhaltige Phasendiagramme möglich, wenn die Teilchenzufuhr und -entnahme entlang des gesamten Systems erlaubt ist (Langmuir-Kinetik) [52–54]. Komplexe Phasendiagramme sind ebenfalls für Brownsche Motoren in analogen Situationen denkbar und sollten in zukünftigen Studien näher beleuchtet werden.

Stochastischer Teilchentransport ist relevant für viele applikative Fragestellungen, z. B. im Forschungsfeld organischer Solarzellen. In Kapitel 4 wird ein Minimalmodell einer organischen Solarzelle mit Heteroübergang auf Basis eines klassischen Gittergasmodells vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf der Modellierung der Elementarprozesse an der D-A-Grenzfläche liegt. Durch Hard-Core- und Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen können Exzitonen und deren Bindungsenergien in das Gittergas-system integriert werden. Aus dem Minimalmodell gehen sechs Mikrozustände hervor. Mit Hilfe der stationären Lösung der unterliegenden Master-Gleichung können Ströme und Zelleistungen hinsichtlich ihrer Spannungsabhängigkeit und Sensibilität gegenüber strahlungslosen Verlustprozessen untersucht werden. Der photovoltaische und der thermodynamische Wirkungsgrad werden bei maximaler Leistung

berechnet und die effizienteste LUMO-LUMO-Energielücke zwischen der Donator- und Akzeptorphase für einen gegebenen Parametersatz ermittelt. Auf Basis dieser Untersuchungen können optimale Materialzusammenstellungen für Solarzellen mit Heteroübergang abgeleitet werden.

Natürlich bildet das eindimensionale Gittergasmodell nicht die gesamte Komplexität einer organischen Solarzelle ab. Abhängig von der konkreten Fragestellung ist es daher denkbar, das Minimalmodell auf unterschiedliche Art und Weise zu modifizieren. Die Exzitonendiffusion innerhalb der Donatorphase und der Elektronentransport in der Akzeptorphase werden auf der vorgestellten Abstraktionsebene beispielsweise nicht erfasst. Für zukünftige Studien ist deshalb eine Ausdehnung des Gittergasmodells auf mehrere Plätze interessant, sodass diese Prozesse explizite Berücksichtigung finden. In der Arbeit von Sylvester-Hvid *et al.* [35] wurden Morphologieeffekte mit eindimensionalen Gittergasmodellen untersucht, die durch Nebeneinanderreihung zweidimensionale D-A-Strukturen bildeten. In gleicher Weise ist eine Weiterentwicklung des vorgestellten Modells auf zwei Dimensionen möglich, um das Konzept des Bulk-Heteroübergangs mit interpenetrierenden D-A-Phasen umzusetzen. In weiterführenden Studien sollten außerdem Thermalisierungseffekte durch heiße Ladungsträger berücksichtigen werden. Diese sind bei der Anregung der Elektronen durch das Sonnenspektrum unvermeidbar und Gegenstand aktueller Forschung [136, 137]. Darüber hinaus sorgen Elektronentransferraten nach Marcus für eine realistischere Modellierung des Ladungstransports, in dem Reorganisationsenergien, die mit den Elektronenübergängen verbunden sind, in die Raten einfließen [7, 125].

A Wahrscheinlichkeitsverteilung von Mikrozuständen im ASEP

In diesem Abschnitt wird ein ASEP mit Hard-Core-Wechselwirkungen, periodischen Randbedingungen (geschlossenes Ringsystem) und den Sprungraten Γ_{\rightarrow} und Γ_{\leftarrow} betrachtet. Die totale Rate $\Gamma_{\text{tot}}^{\text{in}}(\mathbf{n})$, die in die Konfiguration \mathbf{n} führt und die totale Rate $\Gamma_{\text{tot}}^{\text{out}}(\mathbf{n})$, die aus der Konfiguration \mathbf{n} startet, lauten

$$\Gamma_{\text{tot}}^{\text{in}}(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{n}'} \Gamma(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n}) = \Gamma_{\rightarrow} N_{01}(\mathbf{n}) + \Gamma_{\leftarrow} N_{10}(\mathbf{n}), \quad (\text{A.1})$$

$$\Gamma_{\text{tot}}^{\text{out}}(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{n}'} \Gamma(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}') = \Gamma_{\rightarrow} N_{10}(\mathbf{n}) + \Gamma_{\leftarrow} N_{01}(\mathbf{n}), \quad (\text{A.2})$$

wobei $\Gamma(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$ die Übergangsrates aus dem Zustand \mathbf{n} in den Zustand \mathbf{n}' darstellt und $N_{10}(\mathbf{n}) = \sum_i n_{i-1} \tilde{n}_i$ die Häufigkeit der Besetzungszahlsequenz $\{10\}$ im Zustand \mathbf{n} angibt (vgl. Referenz [40]). Da $N_{01}(\mathbf{n})$ und $N_{10}(\mathbf{n})$ für eine gegebene Konfiguration \mathbf{n} im Ringsystem gleich sind, folgt

$$\Gamma_{\text{tot}}^{\text{in}}(\mathbf{n}) = \Gamma_{\text{tot}}^{\text{out}}(\mathbf{n}). \quad (\text{A.3})$$

Die stationäre Master-Gleichung (1.2) erfüllt die Bedingung (A.3) nur für

$$P(\mathbf{n}) = P(\mathbf{n}'), \quad (\text{A.4})$$

d. h. für gleichverteilte Mikrozustände.

B Exakte Resultate im stationären Nichtgleichgewicht: Herleitung von Ratenrelationen

Der stochastische Prozess des TASEP aus Abschnitt 2.1 lässt sich mathematisch durch die Master-Gleichung (1.1) mit den Übergangsraten

$$\Gamma(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}') = \sum_i n_i \tilde{n}_{i+1} \delta_{\mathbf{n}', \mathbf{n}^{(i,i+1)}} \Gamma(n_{i-1}, n_{i+2}) \quad \text{und} \quad (\text{B.1a})$$

$$\Gamma(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n}) = \sum_i \tilde{n}_i n_{i+1} \delta_{\mathbf{n}', \mathbf{n}^{(i,i+1)}} \Gamma(n_{i-1}, n_{i+2}) \quad (\text{B.1b})$$

formulieren. Der Mikrozustand $\mathbf{n}^{(i,i+1)}$ entsteht durch Vertauschen der Besetzungszahlen n_i und n_{i+1} im Zustand \mathbf{n} . Durch Einsetzen der Raten (B.1) in die Gleichung (1.1) erhält man mit $\partial P(\mathbf{n}, t)/\partial t = 0$ die stationäre Master-Gleichung des TASEP mit Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen,

$$0 = \sum_i [\tilde{n}_i n_{i+1} P(\mathbf{n}^{(i,i+1)}) - n_i \tilde{n}_{i+1} P(\mathbf{n})] \Gamma(n_{i-1}, n_{i+2}). \quad (\text{B.2})$$

Unter der Annahme, dass $P(\mathbf{n})$ der kanonischen Verteilung im Gleichgewicht genügt, d. h. $P(\mathbf{n}) \propto \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{n})]$ mit $\mathcal{H}(\mathbf{n})$ aus Gleichung (2.1), folgt

$$\frac{P(\mathbf{n}^{(i,i+1)})}{P(\mathbf{n})} = \exp[-(n_{i+2} - n_{i-1})V]. \quad (\text{B.3})$$

Damit ergibt sich für (B.2)

$$0 = \sum_i [\tilde{n}_i n_{i+1} e^{-(n_{i+2} - n_{i-1})V} - n_i \tilde{n}_{i+1}] \Gamma(n_{i-1}, n_{i+2}). \quad (\text{B.4})$$

Dieser Ausdruck besteht aus Termen, die durch ein Vielfaches von $\Gamma(0, 0)$, $\Gamma(1, 0)$, $\Gamma(0, 1)$, $\Gamma(1, 1)$, $\exp(\pm V)\Gamma(1, 0)$ und $\exp(\pm V)\Gamma(0, 1)$ gebildet werden,

$$0 = [N_{0010}(\mathbf{n}) - N_{0100}(\mathbf{n})] \Gamma(0, 0) + [N_{1010}(\mathbf{n}) e^{-V} - N_{1100}(\mathbf{n})] \Gamma(1, 0) \\ + [N_{0011}(\mathbf{n}) e^V - N_{0101}(\mathbf{n})] \Gamma(0, 1) + [N_{1011}(\mathbf{n}) - N_{1101}(\mathbf{n})] \Gamma(1, 1). \quad (\text{B.5})$$

$N_{0100}(\mathbf{n}) = \sum_i \tilde{n}_{i-1} n_i \tilde{n}_{i+1} \tilde{n}_{i+2}$ zählt die Konfiguration $\{0100\}$ im Mikrozustand \mathbf{n} , $N_{0010}(\mathbf{n}) = \sum_i \tilde{n}_{i-1} \tilde{n}_i n_{i+1} \tilde{n}_{i+2}$ die Besetzungszahlsequenz $\{0010\}$ im Zustand

\mathbf{n} usw. Ersetzt man weiter die Lochbesetzungszahlen \tilde{n}_i durch $1 - n_i$, lassen sich alle $N_{\dots}(\mathbf{n})$ mit Hilfe der sechs irreduziblen Ausdrücke $N_{11}(\mathbf{n}) = \sum_i n_{i-1}n_i$, $N_{1\cdot 1}(\mathbf{n}) = \sum_i n_{i-1}n_{i+1}$, $N_{111}(\mathbf{n}) = \sum_i n_{i-1}n_i n_{i+1}$, $N_{1\cdot 11}(\mathbf{n}) = \sum_i n_{i-1}n_{i+1}n_{i+2}$, $N_{11\cdot 1}(\mathbf{n}) = \sum_i n_{i-1}n_i n_{i+2}$ und $N_{1111}(\mathbf{n}) = \sum_i n_{i-1}n_i n_{i+1}n_{i+2}$ umschreiben. Diese zählen nur noch Besetzungszahlsequenzen, die ausschließlich Teilchen beinhalten. Folglich ergibt sich für (B.5)

$$\begin{aligned}
 0 = & [\Gamma(1, 0) - \Gamma(0, 1)e^V] N_{11}(\mathbf{n}) \\
 & + [\Gamma(0, 1) - \Gamma(1, 0)e^{-V}] N_{1\cdot 1}(\mathbf{n}) \\
 & + [\Gamma(1, 0)e^{-V} + \Gamma(0, 1)e^V - \Gamma(1, 0) - \Gamma(0, 1)] N_{111}(\mathbf{n}) \\
 & + [\Gamma(1, 0)e^{-V} + \Gamma(0, 1)e^V - \Gamma(0, 0) - \Gamma(1, 1)] N_{1\cdot 11}(\mathbf{n}) \\
 & + [\Gamma(0, 0) + \Gamma(1, 1) - \Gamma(1, 0) - \Gamma(0, 1)] N_{11\cdot 1}(\mathbf{n}) \\
 & + [\Gamma(1, 0) - \Gamma(1, 0)e^{-V} + \Gamma(0, 1) - \Gamma(0, 1)e^V] N_{1111}(\mathbf{n}). \quad (\text{B.6})
 \end{aligned}$$

Gleichung (B.6) ist erfüllt, wenn die Raten die Bedingungen (2.18a) (die ersten drei Zeilen und die letzte Zeile verschwinden) und (2.18b) (die Zeilen vier und fünf verschwinden) befriedigen. Die hergeleiteten Relationen sind ebenso für ASEP-Raten $\Gamma_{\rightarrow}(n_{i-1}, n_{i+2})$ gültig, wenn die entsprechenden Rückraten $\Gamma_{\leftarrow}(n_{i-1}, n_{i+2})$ aus dem detaillierten Gleichgewicht hervorgehen.

C Kinetischer Monte-Carlo-Algorithmus für zeitabhängige Übergangsraten

Um den stochastischen Prozess des Brownschen Pumpensystems in Kapitel 3 numerisch abzubilden, werden kinetische Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Dabei wird eine Erweiterung des in Kapitel 2 verwendeten FRM-Algorithmus [71] auf zeitabhängige Raten benutzt [99–101].

Befindet sich das System zur Zeit t_α im Zustand \mathbf{n}_α , werden nachfolgende Konfigurationen $\mathbf{n}_{\alpha+1}, \mathbf{n}_{\alpha+2}, \dots$, die sich zu den Zeiten $t_{\alpha+1}, t_{\alpha+2}, \dots$ im System einstellen und deren Übergänge durch die Raten $\Gamma(\mathbf{n}_\alpha \rightarrow \mathbf{n}_{\alpha+1}; t_{\alpha+1}), \Gamma(\mathbf{n}_{\alpha+1} \rightarrow \mathbf{n}_{\alpha+2}; t_{\alpha+2}), \dots$ gesteuert werden, mit dem FRM-Algorithmus für zeitabhängige Raten wie folgt generiert (vgl. Referenz [100]):

- (i) Ziehe für jeden möglichen Übergang von \mathbf{n}_α zu einem Zustand \mathbf{n}_k eine Ausführzeit $t_{\alpha,k}^{\text{trial}}$ entsprechend

$$-\ln(1 - \sigma_k) = \int_{t_\alpha}^{t_{\alpha,k}^{\text{trial}}} dt' \Gamma(\mathbf{n}_\alpha \rightarrow \mathbf{n}_k; t'). \quad (\text{C.1})$$

Hierbei bezeichnet σ_k eine auf $[0, 1[$ gleichverteilte Zufallszahl¹, die für jeden möglichen Zustand \mathbf{n}_k gezogen wird. Für die Raten (3.1) in Kapitel 3 ist $t_{\alpha,k}^{\text{trial}}$ nicht analytisch bestimmbar, sondern muss durch numerische Integration gewonnen werden.

- (ii) Wähle den Übergang zum Zustand $\mathbf{n}_{\alpha+1}$, der mit der minimalen Zeit verbunden ist, $t_{\alpha+1} = \min_k \{t_{\alpha,k}^{\text{trial}}\}$.
- (iii) Setze $\alpha \rightarrow \alpha + 1$, d. h. aktualisiere die Simulationszeit auf $t_{\alpha+1}$ und führe den Übergang von \mathbf{n}_α zu $\mathbf{n}_{\alpha+1}$ aus. Setze den Algorithmus bei Schritt (i) fort.

Bei der Wiederholung des Algorithmus können die Zeiten $t_{\alpha,l}^{\text{trial}}$ der zuvor betrachteten Übergänge von \mathbf{n}_α zu \mathbf{n}_l für die neuen Übergänge von $\mathbf{n}_{\alpha+1}$ zu \mathbf{n}_m übernommen werden (d. h. $t_{\alpha+1,m}^{\text{trial}} = t_{\alpha,l}^{\text{trial}}$), falls $\Gamma(\mathbf{n}_{\alpha+1} \rightarrow \mathbf{n}_m; t) = \Gamma(\mathbf{n}_\alpha \rightarrow \mathbf{n}_l; t)$ für $t > t_\alpha$ erfüllt ist. Speziell für Hard-Core-Wechselwirkungen und Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen lässt sich so der Algorithmus sehr effizient umsetzen. Übersetzt man die Übergänge zwischen den Mikrozuständen als Teilchensprünge im ASEP, so bleibt für den ersten Fall die Liste der in (i) ermittelten Sprungzeitpunkte bei der Wiederholung

¹Gleichverteilte Zufallszahlen lassen sich sehr effizient mit dem Mersenne-Twister-Algorithmus erzeugen [138]. Dieser zeichnet sich durch eine besonders große Periodenlänge und eine hohe Güte der Zufallszahlen aus.

des Algorithmus insofern erhalten, als dass lediglich die neu ermöglichten Teilchensprünge [nach dem ausgeführten Sprung in Schritt *(iii)*] mit ihren Ausführzeiten in die Liste eingepflegt und undurchführbare Sprünge aus der Liste gelöscht werden. Für Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen müssen zusätzlich neue Zeiten für alle Teilchensprünge gezogen werden, die durch den Schritt *(iii)* energetisch beeinflusst werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. N. Mantegna and H. E. Stanley, *An Introduction to Econophysics: Correlations and Complexity in Finance*. Cambridge University Press, Cambridge, England (2000).
- [2] J. D. Murray, *Mathematical Biology: I. An Introduction*. Springer, Berlin, 3rd ed (2002).
- [3] O. Diekmann and J. A. P. Heesterbeek, *Mathematical Epidemiology of Infectious Diseases: Model Building, Analysis and Interpretation*. John Wiley & Sons, Chichester, England (2000).
- [4] D. S. Wilks and R. L. Wilby, *The weather generation game: A review of stochastic weather models*. Prog. Phys. Geogr. **23**, 329–357 (1999).
- [5] B. Hille, *Ionic Channels of Excitable Membranes*. Sinauer Associates, Sunderland, MA, 3rd ed (2001).
- [6] D. Helbing, *Traffic and related self-driven many-particle systems*. Rev. Mod. Phys. **73**, 1067–1141 (2001).
- [7] A. Nitzan, *Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer, and Reactions in Condensed Molecular Systems*. Oxford University Press, Oxford (2006).
- [8] J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. World Scientific, Singapore (2010).
- [9] A. Schadschneider, D. Chowdhury, and K. Nishinari, *Stochastic Transport in Complex Systems: From Molecules to Vehicles*. Elsevier, New York (2010).
- [10] P. C. Bressloff and J. M. Newby, *Stochastic models of intracellular transport*. Rev. Mod. Phys. **85**, 135–196 (2013).
- [11] K. Nagel and M. Schreckenberg, *A cellular automaton model for freeway traffic*. J. Phys. I **2**, 2221–2229 (1992).
- [12] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Plastic solar cells*. Adv. Funct. Mater. **11**, 15–26 (2001).

- [13] R. Koeppe and N. S. Sariciftci, *Photoinduced charge and energy transfer involving fullerene derivatives*. Photochem. Photobiol. Sci. **5**, 1122–1131 (2006).
- [14] C. Deibel and V. Dyakonov, *Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells*. Rep. Prog. Phys. **73**, 096401 (2010).
- [15] K. Heckmann. In F. Kreuzer and J. F. G. Slegers (editors): *Biomembranes: Passive Permeability of Cell Membranes*, vol 3. Plenum Publishing Corp., New York, 1972.
- [16] Y. V. Nazarov and Y. M. Blanter, *Quantum Transport: Introduction to Nanoscience*. Cambridge University Press, Cambridge, England (2009).
- [17] U. Seifert, *Stochastic thermodynamics: Principles and perspectives*. Eur. Phys. J. B **64**, 423–431 (2008).
- [18] M. Esposito and C. Van den Broeck, *Three detailed fluctuation theorems*. Phys. Rev. Lett. **104**, 090601 (2010).
- [19] C. Jarzynski, *Nonequilibrium equality for free energy differences*. Phys. Rev. Lett. **78**, 2690–2693 (1997).
- [20] A. Ryabov, M. Dierl, P. Chvosta, M. Einax, and P. Maass, *Work distribution in a time-dependent logarithmic-harmonic potential: Exact results and asymptotic analysis*. J. Phys. A: Math. Theor. **46**, 075002 (2013).
- [21] V. Holubec, M. Dierl, M. Einax, P. Maass, P. Chvosta, and A. Ryabov *Asymptotics of work distribution for a Brownian particle in a time-dependent anharmonic potential*. eingereicht bei Physica E.
- [22] O. Golinelli and K. Mallick, *The asymmetric simple exclusion process: An integrable model for non-equilibrium statistical mechanics*. J. Phys. A: Math. Gen. **39**, 12679–12705 (2006).
- [23] C. T. MacDonald, J. H. Gibbs, and A. C. Pipkin, *Kinetics of biopolymerization on nucleic acid templates*. Biopolymers **6**, 1–25 (1968).
- [24] B. Derrida, *An exactly soluble non-equilibrium system: The asymmetric simple exclusion process*. Phys. Rep. **301**, 65–83 (1998).
- [25] G. M. Schütz. In C. Domb and J. L. Lebowitz (editors): *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol 19. Academic Press, San Diego, 2001.

-
- [26] R. A. Blythe and M. R. Evans, *Nonequilibrium steady states of matrix-product form: A solver's guide*. J. Phys. A: Math. Theor. **40**, R333–R441 (2007).
- [27] A. L. Hodgkin and R. D. Keynes, *The potassium permeability of a giant nerve fibre*. J. Physiol. **128**, 61–88 (1955).
- [28] T. E. Harris, *Diffusion with “collisions” between particles*. J. Appl. Prob. **2**, 323–338 (1965).
- [29] F. Spitzer, *Interaction of Markov processes*. Adv. Math. **5**, 246–290 (1970).
- [30] R. Lipowsky, S. Klumpp, and T. M. Nieuwenhuizen, *Random walks of cytoskeletal motors in open and closed compartments*. Phys. Rev. Lett. **87**, 108101 (2001).
- [31] K. Nishinari, Y. Okada, A. Schadschneider, and D. Chowdhury, *Intracellular transport of single-headed molecular motors KIF1A*. Phys. Rev. Lett. **95**, 118101 (2005).
- [32] A. B. Kolomeisky, *Motor proteins and molecular motors: How to operate machines at the nanoscale*. J. Phys.: Condens. Matter **25**, 463101 (2013).
- [33] C. Joachim and M. A. Ratner, *Molecular electronics: Some views on transport junctions and beyond*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 8801–8808 (2005).
- [34] J. Nelson, J. Kirkpatrick, and P. Ravirajan, *Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices*. Phys. Rev. B **69**, 035337 (2004).
- [35] K. O. Sylvester-Hvid, S. Rettrup, and M. A. Ratner, *Two-dimensional model for polymer-based photovoltaic cells: Numerical simulations of morphology effects*. J. Phys. Chem. B **108**, 4296–4307 (2004).
- [36] D. Chowdhury, A. Schadschneider, and K. Nishinari, *Physics of transport and traffic phenomena in biology: From molecular motors and cells to organisms*. Phys. Life Rev. **2**, 318–352 (2005).
- [37] S. Sandow, *Partially asymmetric exclusion process with open boundaries*. Phys. Rev. E **50**, 2660–2667 (1994).
- [38] A. B. Kolomeisky, G. M. Schütz, E. B. Kolomeisky, and J. P. Straley, *Phase diagram of one-dimensional driven lattice gases with open boundaries*. J. Phys. A: Math. Gen. **31**, 6911–6919 (1998).
- [39] P. L. Krapivsky, S. Redner, and E. Ben-Naim, *A Kinetic View of Statistical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, England (2010).

- [40] T. Kriecherbauer and J. Krug, *A pedestrian's view on interacting particle systems, KPZ universality and random matrices*. J. Phys. A: Math. Theor. **43**, 403001 (2010).
- [41] J. Krug, *Boundary-induced phase transitions in driven diffusive systems*. Phys. Rev. Lett. **67**, 1882–1885 (1991).
- [42] K. Oerding and H. K. Janssen, *Surface critical behavior of driven diffusive systems with open boundaries*. Phys. Rev. E **58**, 1446–1454 (1998).
- [43] V. Popkov and G. M. Schütz, *Steady-state selection in driven diffusive systems with open boundaries*. Europhys. Lett. **48**, 257–263 (1999).
- [44] J. S. Hager, J. Krug, V. Popkov, and G. M. Schütz, *Minimal current phase and universal boundary layers in driven diffusive systems*. Phys. Rev. E **63**, 056110 (2001).
- [45] J.-F. Gouyet, M. Plapp, W. Dieterich, and P. Maass, *Description of far-from-equilibrium processes by mean-field lattice gas models*. Adv. Phys. **52**, 523–638 (2003).
- [46] B. Derrida, E. Domany, and D. Mukamel, *An exact solution of a one-dimensional asymmetric exclusion model with open boundaries*. J. Stat. Phys. **69**, 667–687 (1992).
- [47] G. Schütz and E. Domany, *Phase transitions in an exactly soluble one-dimensional exclusion process*. J. Stat. Phys. **72**, 277–296 (1993).
- [48] B. Derrida, M. R. Evans, V. Hakim, and V. Pasquier, *Exact solution of a 1D asymmetric exclusion model using a matrix formulation*. J. Phys. A: Math. Gen. **26**, 1493–1517 (1993).
- [49] G. Lakatos and T. Chou, *Totally asymmetric exclusion processes with particles of arbitrary size*. J. Phys. A: Math. Gen. **36**, 2027–2041 (2003).
- [50] L. B. Shaw, R. K. P. Zia, and K. H. Lee, *Totally asymmetric exclusion process with extended objects: A model for protein synthesis*. Phys. Rev. E **68**, 021910 (2003).
- [51] B. Bakhti, G. Müller, and P. Maass, *Interacting hard rods on a lattice: Distribution of microstates and density functionals*. J. Chem. Phys. **139**, 054113 (2013).

-
- [52] A. Parmeggiani, T. Franosch, and E. Frey, *Phase coexistence in driven one-dimensional transport*. Phys. Rev. Lett. **90**, 086601 (2003).
- [53] A. Parmeggiani, T. Franosch, and E. Frey, *Totally asymmetric simple exclusion process with Langmuir kinetics*. Phys. Rev. E **70**, 046101 (2004).
- [54] P. Pierobon, E. Frey, and T. Franosch, *Driven lattice gas of dimers coupled to a bulk reservoir*. Phys. Rev. E **74**, 031920 (2006).
- [55] S. Katz, J. L. Lebowitz, and H. Spohn, *Nonequilibrium steady states of stochastic lattice gas models of fast ionic conductors*. J. Stat. Phys. **34**, 497–537 (1984).
- [56] T. Antal and G. M. Schütz, *Asymmetric exclusion process with next-nearest-neighbor interaction: Some comments on traffic flow and a nonequilibrium reentrance transition*. Phys. Rev. E **62**, 83–93 (2000).
- [57] P. L. Krapivsky, *Dynamics of repulsion processes*. J. Stat. Mech.: Theor. Exp. (2013) P06012.
- [58] F. Jülicher, A. Ajdari, and J. Prost, *Modeling molecular motors*. Rev. Mod. Phys. **69**, 1269–1281 (1997).
- [59] R. D. Astumian, *Thermodynamics and kinetics of a Brownian motor*. Science **276**, 917–922 (1997).
- [60] P. Reimann, *Brownian motors: Noisy transport far from equilibrium*. Phys. Rep. **361**, 57–265 (2002).
- [61] R. D. Astumian and P. Hänggi, *Brownian motors*. Phys. Today **55** (11), 33–39 (2002).
- [62] E. R. Kay, D. A. Leigh, and F. Zerbetto, *Synthetic molecular motors and mechanical machines*. Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 72–191 (2007).
- [63] P. Hänggi and F. Marchesoni, *Artificial Brownian motors: Controlling transport on the nanoscale*. Rev. Mod. Phys. **81**, 387–442 (2009).
- [64] I. Derényi and T. Vicsek, *Cooperative transport of Brownian particles*. Phys. Rev. Lett. **75**, 374–377 (1995).
- [65] Y. Aghababaie, G. I. Menon, and M. Plischke, *Universal properties of interacting Brownian motors*. Phys. Rev. E **59**, 2578–2586 (1999).

- [66] D. Chaudhuri and A. Dhar, *Stochastic pump of interacting particles*. Europhys. Lett. **94**, 30006 (2011).
- [67] K. Jain, R. Marathe, A. Chaudhuri, and A. Dhar, *Driving particle current through narrow channels using a classical pump*. Phys. Rev. Lett. **99**, 190601 (2007).
- [68] C. W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*. Appl. Phys. Lett. **48**, 183–185 (1986).
- [69] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells – towards 10 % energy-conversion efficiency*. Adv. Mater. **18**, 789–794 (2006).
- [70] J. Nelson, *Polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells*. Mater. Today **14**, 462–470 (2011).
- [71] D. T. Gillespie, *A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions*. J. Comput. Phys. **22**, 403–434 (1976).
- [72] R. J. Glauber, *Time-dependent statistics of the Ising model*. J. Math. Phys. **4**, 294–307 (1963).
- [73] M. Nieswand, W. Dieterich, and A. Majhofer, *Density-functional method for lattice-gas problems*. Phys. Rev. E **47**, 718–720 (1993).
- [74] D. Reinel and W. Dieterich, *Time-dependent density functional theory in lattice gas problems*. J. Chem. Phys. **104**, 5234–5239 (1996).
- [75] H. P. Fischer, J. Reinhard, W. Dieterich, J.-F. Gouyet, P. Maass, A. Majhofer, and D. Reinel, *Time-dependent density functional theory and the kinetics of lattice gas systems in contact with a wall*. J. Chem. Phys. **108**, 3028–3037 (1998).
- [76] M. Kessler, W. Dieterich, H. L. Frisch, J. F. Gouyet, and P. Maass, *Kinetics in one-dimensional lattice gas and Ising models from time-dependent density-functional theory*. Phys. Rev. E **65**, 066112 (2002).
- [77] S. Heinrichs, W. Dieterich, P. Maass, and 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**, 1115–1125 (2004).

- [78] M. Dierl, M. Einax, and P. Maass, *One-dimensional transport of interacting particles: Currents, density profiles, phase diagrams, and symmetries*. Phys. Rev. E **87**, 062126 (2013).
- [79] N. D. Mermin, *Thermal properties of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. **137**, A1441–A1443 (1965).
- [80] J. K. Percus and M. Q. Zhang, *One-dimensional inhomogeneous Ising model with periodic boundary conditions*. Phys. Rev. B **38**, 11737–11740 (1988).
- [81] J. Buschle, P. Maass, and W. Dieterich, *Exact density functionals in one dimension*. J. Phys. A: Math. Gen. **33**, L41–L46 (2000).
- [82] L. Lafuente and J. A. Cuesta, *Fundamental measure theory for lattice fluids with hard-core interactions*. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 12079–12097 (2002).
- [83] L. Lafuente and J. A. Cuesta, *Density functional theory for nearest-neighbor exclusion lattice gases in two and three dimensions*. Phys. Rev. E **68**, 066120 (2003).
- [84] W. Dieterich, P. Fulde, and I. Peschel, *Theoretical models for superionic conductors*. Adv. Phys. **29**, 527–605 (1980).
- [85] H. Singer and I. Peschel, *Influence of interactions on the hopping conductivity of classical particles*. Z. Phys. B **39**, 333–338 (1980).
- [86] M. Einax, G. C. Solomon, W. Dieterich, and A. Nitzan, *Unidirectional hopping transport of interacting particles on a finite chain*. J. Chem. Phys. **133**, 054102 (2010).
- [87] M. Dierl, P. Maass, and M. Einax, *Time-dependent density functional theory for driven lattice gas systems with interactions*. Europhys. Lett. **93**, 50003 (2011).
- [88] M. Dierl, P. Maass, and M. Einax, *Classical driven transport in open systems with particle interactions and general couplings to reservoirs*. Phys. Rev. Lett. **108**, 060603 (2012).
- [89] P.-E. Roche, B. Derrida, and B. Douçot, *Mesoscopic full counting statistics and exclusion models*. Eur. Phys. J. B **43**, 529–541 (2005).

- [90] U. Harbola, M. Esposito, and S. Mukamel, *Quantum master equation for electron transport through quantum dots and single molecules*. Phys. Rev. B **74**, 235309 (2006).
- [91] M. O. Magnasco, *Forced thermal ratchets*. Phys. Rev. Lett. **71**, 1477–1481 (1993).
- [92] P. Reimann and P. Hänggi, *Introduction to the physics of Brownian motors*. Appl. Phys. A **75**, 169–178 (2002).
- [93] B. Q. Ai and L. G. Liu, *A channel Brownian pump powered by an unbiased external force*. J. Chem. Phys. **128**, 024706 (2008).
- [94] M. Dierl, W. Dieterich, M. Einax, and P. Maass, *Phase transitions in Brownian pumps*. Phys. Rev. Lett. **112**, 150601 (2014).
- [95] J. C. Skou, *The influence of some cations on an adenosine triphosphatase from peripheral nerves*. Biochim. Biophys. Acta **23**, 394–401 (1957).
- [96] E. Gouaux and R. MacKinnon, *Principles of selective ion transport in channels and pumps*. Science **310**, 1461–1465 (2005).
- [97] A. L. R. Bug and B. J. Berne, *Shaking-induced transition to a nonequilibrium state*. Phys. Rev. Lett. **59**, 948 (1987).
- [98] J. Rousselet, L. Salome, A. Ajdari, and J. Prost, *Directional motion of Brownian particles induced by a periodic asymmetric potential*. Nature **370**, 446–448 (1994).
- [99] A. P. J. Jansen, *Monte Carlo simulations of chemical reactions on a surface with time-dependent reaction-rate constants*. Comput. Phys. Commun. **86**, 1–12 (1995).
- [100] M. Einax and P. Maass, *Work distributions for Ising chains in a time-dependent magnetic field*. Phys. Rev. E **80**, 020101(R) (2009).
- [101] V. Holubec, P. Chvosta, M. Einax, and P. Maass, *Attempt time Monte Carlo: An alternative for simulation of stochastic jump processes with time-dependent transition rates*. Europhys. Lett. **93**, 40003 (2011).
- [102] M. Dierl, M. Einax, P. Chvosta, W. Dieterich, and P. Maass, *Collective particle transport in a peristaltic ratchet system*. J. Phys.: Conf. Ser. **490**, 012184 (2014).

-
- [103] M. Kostur and J. Luczka, *Multiple current reversal in Brownian ratchets*. Phys. Rev. E **63**, 021101 (2001).
- [104] R. Bartussek, P. Hänggi, and J. G. Kissner, *Periodically rocked thermal ratchets*. Europhys. Lett. **28**, 459–464 (1994).
- [105] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*. J. Mater. Res. **19**, 1924–1945 (2004).
- [106] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Conjugated polymer-based organic solar cells*. Chem. Rev. **107**, 1324–1338 (2007).
- [107] B. Ecker, *Flexibel, leicht und durchsichtig*. Phys. Unserer Zeit **44**, 84–91 (2013).
- [108] G. A. Chamberlain, *Organic solar cells: A review*. Solar Cells **8**, 47–83 (1983).
- [109] S. Barth and H. Bässler, *Intrinsic photoconduction in PPV-type conjugated polymers*. Phys. Rev. Lett. **79**, 4445–4448 (1997).
- [110] A. Ruini, M. J. Caldas, G. Bussi, and E. Molinari, *Solid state effects on exciton states and optical properties of PPV*. Phys. Rev. Lett. **88**, 206403 (2002).
- [111] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*. Science **258**, 1474–1476 (1992).
- [112] M. J. Rice and Yu. N. Gartstein, *Theory of photoinduced charge transfer in a molecularly doped conjugated polymer*. Phys. Rev. B **53**, 10764–10770 (1996).
- [113] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, , J. C. Hummelen, and N. S. Sariciftci, *Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time*. Chem. Phys. Lett. **340**, 232–236 (2001).
- [114] J.-M. Nunzi, *Organic photovoltaic materials and devices*. C. R. Phys. **3**, 523–542 (2002).
- [115] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*. Science **270**, 1789–1791 (1995).
- [116] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, *Charge transport in organic semiconductors*. Chem. Rev. **107**, 926–952 (2007).

- [117] I. D. Parker, *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*. J. Appl. Phys. **75**, 1656–1666 (1994).
- [118] L. M. Andersson, C. Müller, B. H. Badada, F. Zhang, U. Würfel, and O. Inganäs, *Mobility and fill factor correlation in geminate recombination limited solar cells*. J. Appl. Phys. **110**, 024509 (2011).
- [119] M. Gluecker, A. Foertig, V. Dyakonov, and C. Deibel, *Impact of nongeminate recombination on the performance of pristine and annealed P3HT:PCBM solar cells*. Phys. Status Solidi RRL **6**, 337–339 (2012).
- [120] T. Kirchartz, K. Taretto, and U. Rau, *Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells*. J. Phys. Chem. C **113**, 17958–17966 (2009).
- [121] T. Kirchartz, B. E. Pieters, K. Taretto, and U. Rau, *Mobility dependent efficiencies of organic bulk heterojunction solar cells: Surface recombination and charge transfer state distribution*. Phys. Rev. B **80**, 035334 (2009).
- [122] N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, and S. R. Forrest, *Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells*. Phys. Rev. B **83**, 195326 (2011).
- [123] M. Gruber, J. Wagner, K. Klein, U. Hörmann, A. Opitz, M. Stutzmann, and W. Brütting, *Thermodynamic efficiency limit of molecular donor-acceptor solar cells and its application to diindenoperylene/C₆₀-based planar heterojunction devices*. Adv. Energy Mater. **2**, 1100–1108 (2012).
- [124] M. Einax, M. Dierl, and A. Nitzan, *Heterojunction organic photovoltaic cells as molecular heat engines: A simple model for the performance analysis*. J. Phys. Chem. C **115**, 21396–21401 (2011).
- [125] M. Einax, M. Dierl, P. R. Schiff, and A. Nitzan, *Multiple state representation scheme for organic bulk heterojunction solar cells: A novel analysis perspective*. Europhys. Lett. **104**, 40002 (2013).
- [126] B. Rutten, M. Esposito, and B. Cleuren, *Reaching optimal efficiencies using nanosized photoelectric devices*. Phys. Rev. B **80**, 235122 (2009).
- [127] J. Schnakenberg, *Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems*. Rev. Mod. Phys. **48**, 571–585 (1976).
- [128] G. Kirchhoff, *Ueber die Auflösung der Gleichungen, auf welche man bei der Untersuchung der linearen Vertheilung galvanischer Ströme geführt wird*. Ann. Phys. **148**, 497–508 (1847).

-
- [129] C. Soci, I.-W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, and A. J. Heeger, *Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer*. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 632–636 (2007).
- [130] R. D. Pensack and J. B. Asbury, *Beyond the adiabatic limit: Charge photogeneration in organic photovoltaic materials*. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2255–2263 (2010).
- [131] A. Maurano, R. Hamilton, C. G. Shuttle, A. M. Ballantyne, J. Nelson, B. O'Regan, W. Zhang, I. McCulloch, H. Azimi, M. Morana, C. J. Brabec, and J. R. Durrant, *Recombination dynamics as a key determinant of open circuit voltage in organic bulk heterojunction solar cells: A comparison of four different donor polymers*. *Adv. Mater.* **22**, 4987–4992 (2010).
- [132] W. Shockley and H. J. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
- [133] D. H. Boal, B. Schmittmann, and R. K. P. Zia, *Finger formation in a driven diffusive system*. *Phys. Rev. A* **43**, 5214–5222 (1991).
- [134] P. I. Hurtado, J. Marro, P. L. Garrido, and E. V. Albano, *Kinetics of phase separation in the driven lattice gas: Self-similar pattern growth under anisotropic nonequilibrium conditions*. *Phys. Rev. B* **67**, 014206 (2003).
- [135] K.-t. Leung, B. Schmittmann, and R. K. P. Zia, *Phase transitions in a driven lattice gas with repulsive interactions*. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1772–1775 (1989).
- [136] G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H.-J. Egelhaaf, D. Brida, G. Cerullo, and G. Lanzani, *Hot exciton dissociation in polymer solar cells*. *Nat. Mater.* **12**, 29–33 (2013).
- [137] A. E. Jailaubekov, A. P. Willard, J. R. Tritsch, W.-L. Chan, N. Sai, R. Gearba, L. G. Kaake, K. J. Williams, K. Leung, P. J. Rossky, and X.-Y. Zhu, *Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics*. *Nat. Mater.* **12**, 66–73 (2013).
- [138] M. Matsumoto and T. Nishimura, *Mersenne Twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator*. *ACM Trans. Model. Comput. Simul.* **8**, 3–30 (1998).

Publikationsliste

Während der Promotion entstandene Publikationen:

M. Dierl, P. Maass, and M. Einax, *Time-dependent density functional theory for driven lattice gas systems with interactions*. Europhys. Lett. **93**, 50003 (2011).

M. Einax, M. Dierl, and A. Nitzan, *Heterojunction organic photovoltaic cells as molecular heat engines: A simple model for the performance analysis*. J. Phys. Chem. C **115**, 21396-21401 (2011).

M. Dierl, P. Maass, and M. Einax, *Classical driven transport in open systems with particle interactions and general couplings to reservoirs*. Phys. Rev. Lett. **108**, 060603 (2012).

A. Ryabov, M. Dierl, P. Chvosta, M. Einax, and P. Maass, *Work distribution in a time-dependent logarithmic-harmonic potential: Exact results and asymptotic analysis*. J. Phys. A: Math. Theor. **46**, 075002 (2013).

M. Dierl, M. Einax, and P. Maass, *One-dimensional transport of interacting particles: Currents, density profiles, phase diagrams, and symmetries*. Phys. Rev. E **87**, 062126 (2013).

M. Einax, M. Dierl, P. R. Schiff, and A. Nitzan, *Multiple state representation scheme for organic bulk heterojunction solar cells: A novel analysis perspective*. Europhys. Lett. **104**, 40002 (2013).

M. Dierl, M. Einax, P. Chvosta, W. Dieterich, and P. Maass, *Collective particle transport in a peristaltic ratchet system*. J. Phys.: Conf. Ser. **490**, 012184 (2014).

M. Dierl, W. Dieterich, M. Einax, and P. Maass, *Phase transitions in Brownian pumps*. Phys. Rev. Lett. **112**, 150601 (2014).

V. Holubec, M. Dierl, M. Einax, P. Maass, P. Chvosta, and A. Ryabov, *Asymptotics of work distribution for a Brownian particle in a time-dependent anharmonic potential*. eingereicht bei Physica E.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Prof. Philipp Maaß für seine großartige Unterstützung und sein Engagement in vielerlei Hinsicht. Insbesondere bin ich ihm für die vielen anregenden Diskussionen dankbar, aus denen wiederholt fruchtende Ideen hervorgingen.

Dank schulde ich des Weiteren Prof. Gemmer für die Bereitschaft, das zweite Gutachten zu erstellen sowie Prof. Wollschläger und Dr. Klare für die Beteiligung an der Prüfungskommission.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Statistische Physik der Universität Osnabrück und dem zugeordneten Sekretariat für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Allen voran gilt meine Verbundenheit Dr. Mario Einax, der durch konstruktive Ratschläge und lange Diskussionen bis in die späten Abendstunden nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht eine Bereicherung während meiner Promotionszeit in Osnabrück darstellte.

Zu Dank verbunden bin ich darüber hinaus Prof. Wolfgang Dieterich von der Universität Konstanz. Durch seine Expertise profitierte vor allem das Kapitel 3 der Arbeit.

Auch möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe um Prof. Petr Chvosta von der Karls-Universität Prag bedanken. Während meiner zwei Aufenthalte in seiner Arbeitsgruppe konnte ich einiges über stochastische Prozesse und exakte Lösungsmethoden in diesem Feld lernen.

Es sei mir gestattet, auf diesem Wege abschließend meiner Familie und meiner Freundin Annekristin für ihre stete moralische Unterstützung und entgegengebrachte Geduld zu danken.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema „Wechselwirkungseffekte in getriebenen Diffusionssystemen“ selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Die Stellen, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, habe ich durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Osnabrück, den 09. Mai 2014

(Unterschrift)