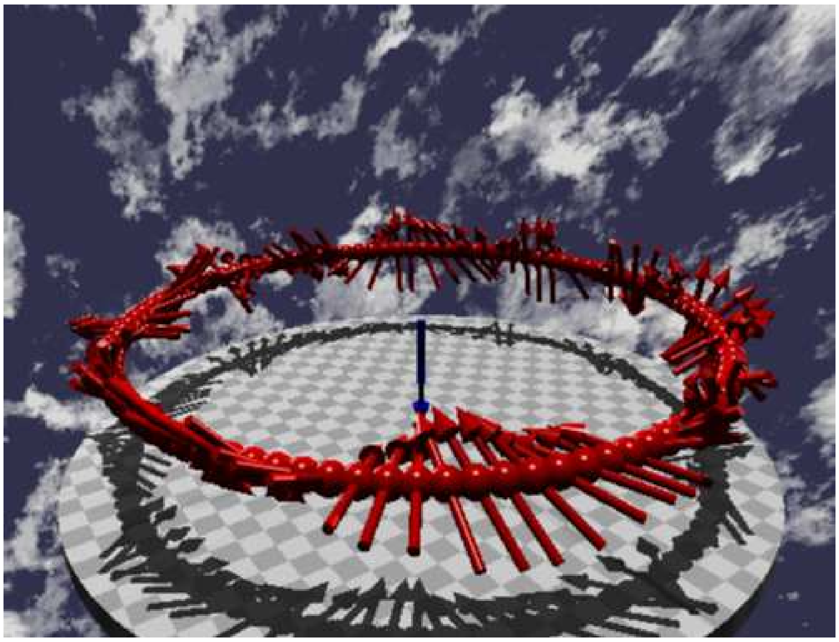


Numerische Simulationen zur Thermodynamik magnetischer Strukturen mittels deterministischer und stochastischer Wärmebadankopplung

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich Physik der Universität Osnabrück vorgelegt

von

Dipl.-Phys. Christian Schröder

Osnabrück, im November 1998

Titelbild: Simulation mikroskopischer Spin-Dynamik mittels stochastischer Wärmebadankopplung. Momentaufnahme aus einer Magnetisierungsumkehr von 100 ferromagnetisch gekoppelten Spins (rote Vektoren) als Reaktion auf ein äußeres magnetisches Wechselfeld (blauer Vektor).

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung

„Ich möchte lieber eine einzige Ursache begreifen als der König von Persien sein. “

Demokrit von Abdera

Magnetismus stellt sich als ein faszinierendes Phänomen in der Physik dar, das in spezieller Weise im Spannungsfeld zwischen praktischer Anwendung und wissenschaftlicher Aufklärung besteht: Schon vor mehr als 4000 Jahren kannten und gebrauchten unsere Vorfahren magnetische Materialien, doch erst seit kurzem ist man auch in der Lage, deren physikalische Eigenschaften einigermaßen zu verstehen; Magnetismus manifestiert sich, für jeden nachvollziehbar, in allen möglichen Dingen des Alltags und doch liegen seine Ursprünge in der abstrakten Quantenmechanik verwurzelt; seine Anwendung ist technologische Grundlage eines wichtigen Wirtschaftszweiges[1], aber das Verständnis seiner physikalischen Ursachen ist, selbst beim Eisen, noch immer unvollständig. *„Few subjects in science are more difficult to understand than magnetism ...“* ist beispielweise in der Encyclopedia Britannica, Ausgabe 1987, nachzulesen [2]. Dank wachsender Leistungsfähigkeit moderner Computeranlagen ist man jedoch mittlerweile in der Lage, *reale Experimente* an komplexen Systemen quantitativ zu *simulieren*. Daraus erschließen sich sowohl dem theoretisch orientierten als auch dem experimentell arbeitenden Physiker neue Möglichkeiten, insbesondere auch bei der Erforschung magnetischer Materialien. Heutzutage geht es dabei jedoch nicht mehr allein um eine möglichst realistische Beschreibung der Eigenschaften physikalische Systeme, sondern in zunehmenden Maße auch um die Minimierung von Forschungs- und Entwicklungskosten im weltweiten Wettbewerb um die Erschließung neuer Technologiemärkte. Moderne Simulationsverfahren gehören daher zum unverzichtbaren Werkzeug in der Forschung und liefern darüber hinaus häufig Erkenntnisse, die derzeit weder experimentell noch analytisch zugänglich sind.

Die Simulation magnetischer Eigenschaften bei endlichen Temperaturen verlangt dabei besondere Kompromisse. Vor kurzem wurde ein neuer *ab-initio*-

[1] Der weltweite Jahresumsatz im Bereich der magnetischen Aufzeichnungstechnologien lag 1995 bei etwa 100 Milliarden US-$ [1]

Spin-Dynamik-Ansatz vorgestellt, der einerseits der Quantenmechanik Rechnung trägt, andererseits aber auch die Ankopplung an ein Wärmebad ermöglicht [3]. In ihrer Arbeit konnten Antropov *et al.* [4] zeigen, daß man, analog zur Born-Oppenheimer-Näherung in der Molekulardynamik, eine Separation des Problems erreichen kann. Der Betrag der magnetischen Momente wird dabei durch eine quantenmechanische Beschreibung, deren Dynamik durch eine klassische repräsentiert (Abschnitt 2.2). In derselben Arbeit werden Vorschläge für eine dynamische Ankopplung stochastischer und deterministischer Gleichungen gemacht, die es erlauben, einen Wärmebadkontakt zu simulieren. Prinzipiell ist man damit in der Lage, thermodynamische Eigenschaften zu bestimmen. Allein der numerische Aufwand zur (selbstkonsistenten) Berechnung des quantenmechanischen Teils ist jedoch dermaßen groß, daß in nächster Zeit keine Ergebnisse zur *ab-initio*-Thermodynamik zu erwarten sind. Abgesehen davon waren es vor allem die vorgeschlagenen klassischen Konzepte zur dynamischen Ankopplung eines Wärmebades, von denen man nicht wußte, wie sie sich sowohl methodisch als auch physikalisch verhalten würden. Diese Situation war Ausgangspunkt und erste Motivation für die grundlegenden Untersuchungen dieser Konzepte im Rahmen der vorliegenden Dissertation.

Parallel zu dieser Arbeit gelang in verschiedenen Laboren in den USA und Italien die Synthetisierung einer Vielzahl neuartiger *nano*-magnetischer Moleküle. Diese Systeme stellen kleinste, autonome, magnetische Strukturen dar, die in den vorliegenden Proben untereinander gar nicht, oder nur schwach wechselwirken, so daß sich hier die einmalige Gelegenheit bietet, die Eigenschaften eines *Ensemble von gleichartigen Systemen* im thermodynamischen Gleichgewicht zu studieren. Bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften stellen diese mesoskopischen Systeme eine besondere Herausforderung dar, befinden sie sich doch gewissermaßen im Grenzgebiet zwischen quantenmechanischer und klassischer Welt. Die derzeit bekanntesten Moleküle enthalten jeweils 6 bzw. 10 Eisen-Ionen mit Spinquantenzahlen von $S = 5/2$ und bilden einen „virtuellen“ planaren Ring, der in eine Matrix aus organischen Komponenten eingebettet ist. Die Ursache der magnetischen Eigenschaften dieser als Fe_6 und als *ferric wheel* bezeichneten Moleküle ist natürlich quantenmechanischer Natur. Es klingt daher zunächst überraschend, daß sich deren statische, magnetische Eigenschaften im thermodynamischen Gleichgewicht sehr gut mit Hilfe einfacher Spin-Ringe im Rahmen eines *klassischen* Heisenberg-Modells verstehen lassen! Dieser Umstand war eine weitere Motivation für die Beschäftigung mit den, in dieser Arbeit entwickelten, klassischen Spin-Dynamik-Methoden, deren Anwendung schließlich neue Einblicke in die dynamischen Eigenschaften dieser Nanomagneten geliefert hat.

Grundsätzlich ist die theoretische Untersuchung magnetischer Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht untrennbar mit dem Konzept der statistischen Ensemble verbunden. Historisch gesehen bestand einer der Hauptbeiträge zur

Entwicklung der modernen statistischen Thermodynamik in der Formulierung des Ensemble-Postulats von J. W. Gibbs. Damit wurde es möglich, experimentell bestimmbare *Zeit*mittelwerte durch Mittelwerte über *Ensemble* zu ersetzen, die in ihrer Gesamtheit *instantan* die thermodynamische Situation repräsentieren. Auf diese Weise konnten thermodynamische Eigenschaften wie Entropie, Freie Energie, chemisches Potential und vor allem die Temperatur quantitativ erfaßt werden. Zentrale Größe hierbei ist die quantenmechanische Zustandssumme. Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert wird, lassen sich die Eigenschaften einer Vielzahl magnetischer Materialen, insbesondere auch die der oben genannten magnetischen Moleküle, näherungsweise durch die Wechselwirkung zwischen lokalisierten Spins an verschiedenen Gitterplätzen beschreiben. Die *exakte* Berechnung der Zustandssumme eines solchen Modells erfordert die Lösung eines Eigenwertproblems der Dimension $(2S+1)^N$, wobei S die Spinquantenzahl und N die Anzahl der Spins ist. Man sieht sofort ein, daß damit eine exakte, quantenmechanische Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften selbst kleinerer Systeme, wie dem Fe_6 und dem *ferric wheel*, derzeit unmöglich ist [5]. Um dennoch Aussagen bezüglich der Thermodynamik von Spin-Systemen machen zu können, ist man dazu übergegangen, die Spin-Operatoren in ihrem *klassischen Limes* zu verwenden. Wie in Abschnitt 2.1 gezeigt wird, gehen bei dieser Prozedur die Spin-Operatoren in klassische Drehimpulsvektoren mit konstantem Betrag über. Die Vereinfachung, die sich daraus ergibt, erscheint zunächst immens. Anstelle der Zusandssumme hat man nun das klassische Zustandsintegral zu berechnen. Damit wächst die Größe des Problems nicht mehr exponentiell mit der Anzahl der Spins, sondern nur noch linear. Allerdings macht die klassische Behandlung die Berechnung von Phasenraumintegralen erforderlich, was, verglichen mit der Lösung linearer Gleichungssysteme im Rahmen eines Eigenwertproblems, einen erheblich größeren mathematischen Aufwand bedeutet, so daß auch hier *exakte* Lösungen nur für Spezialfälle zu finden sind[2] (Kapitel 4). Um trotzdem die thermodynamischen Eigenschaften, vor allem *komplexer*, klassischer Viel-Spin-Systeme beliebig genau bestimmen zu können, ist man mit Beginn der fünfziger Jahre dieses Jahrhunderts dazu übergegangen, *computergestützte* Zugänge zu entwickeln: Schnell etabliert worden und bis heute als Standardwerkzeug in Gebrauch sind die sogenannten Monte-Carlo-Methoden, allen voran der Metropolis-Algorithmus [6]. Hierbei wird mit Hilfe von Zufalls- und Auswahlprozessen eine Sequenz von Punkten bzw. Ensemble im Phasenraum generiert, deren Verteilung sich, je nach Anzahl, beliebig gut der geforderten thermodynamischen Verteilung annähert. Praktisch ersetzt man also die Berechnung der multidimensionalen Phasenraumintegrale wieder durch Zeitmittelwerte und macht damit genau das, was ursprünglich durch das Ensemble-Postulat vermieden werden sollte! Bei den Monte-Carlo-Methoden ver-

[2] Die exakte Berechnung *zeitabhängiger* thermodynamischer Größen wie der dynamischen Spinpaarkorrelationsfunktion ist im klassischen Fall bislang erst beim Zwei- und Drei-Spin-System gelungen (Abschnitt 5.3.2)!

zichtet man gänzlich auf die Verwendung dynamischer Gleichungen. Damit werden diese Methoden zwar sehr effektiv, jedoch ist die erzeugte Phasenraumtrajektorie des Systems vollkommen unphysikalisch! In dieser Arbeit werden deshalb dazu alternativ neue deterministische und stochastische Ansätze verfolgt und im Detail diskutiert. Im Vergleich zu Monte-Carlo-Methoden ist hier der Verlauf der Trajektorie durch die physikalischen Kräfte im System und die Wechselwirkung mit der Umgebung bestimmt, so daß eine gewisse „temporale Ordnung“ eingehalten wird. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, ist man damit in der Lage, ganz im Gegensatz zu Monte-Carlo-Methoden, auch dynamische Informationen, wie zum Beispiel zeitversetzte Korrelationen, abfragen zu können, falls dieses erforderlich ist.

Die Formulierung der Methoden in dieser Arbeit basiert auf dem klassischen Limes des exakten, quantenmechanischen Problems, und zwar sowohl bezüglich der Dynamik des Systems (Abschnitt 2.1) als auch hinsichtlich der magnetischen Wechselwirkungen (Abschnitt 2.3 und 2.3.2). In beiden Fällen ergibt sich eine Beschreibung durch klassische Spin-Vektoren im dreidimensionalen Raum. Welche physikalischen Vorrausetzungen für eine Anwendung gegeben sein müssen, wird in Abschnitt 2.2 mit Hilfe des Konzepts der lokalisierten magnetischen Momente auf der Basis der Schrödinger-Gleichung diskutiert. Damit ist zunächst die klassische Spin-Dynamik in *isolierten* Systemen formuliert. Als nächstes wird gezeigt, wie man mit Hilfe der zugrundeliegenden dynamischen Gleichungen auf sehr verschiedene Arten zu einer Einbeziehung der Umgebung und damit zur *kanonischen* Spin-Dynamik gelangen kann. Bei der Entwicklung molekulardynamischer Methoden wird einfachheitshalber häufig das mikrokanonische Ensemble verwendet. Mit Hilfe des Gleichverteilungstheorems der kinetischen Energie ist dort automatisch ein *Thermometer* zur Messung der Temperatur definiert. Im Gegensatz dazu gibt es in den Gleichungen der Spin-Dynamik keine Terme, die einer kinetischen Energie entsprechen und sich als Thermometer eignen. Statt dessen werden in Kapitel 3 die molekulardynamischen Methoden so modifiziert, daß sie die *Vorgabe* der Temperatur als *konstanter Parameter* zulassen. Die Bedingung einer konstanten Temperatur im zu betrachtenden System wird generell durch einen thermischen Kontakt mit einem externen System, dem Wärmebad, geschaffen und entspricht thermodynamisch einer Beschreibung im kanonischen Ensemble. Grundsätzlich weiß man nur wenig über thermische Wechselwirkungen und nimmt generell an, daß sie kompliziert sind. Im thermodynamischen Sinne darf das Verhalten des Systems nicht von den Details des Wärmebades abhängen, so daß ungeordnetes, zufälliges Verhalten, verursacht durch thermische Einflüsse, als charakteristisches Merkmal eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht beobachtet wird. Diese Sichtweise führt unmittelbar zu einer stochastischen Modellierung des Problems, dessen Grundlagen und Ergebnisse in den Abschnitten 3.4 und 3.5 zunächst am Beispiel der Molekulardynamik entwickelt und danach auf die Spin-Dynamik übertragen werden. In diesem Sinne ist es um so erstaunlicher, daß man alternativ dazu deterministische, Zeit-Umkehr-invariante, dynamische Gleichungen aufstellen kann, die kanonische Verteilungen produzieren. Die zugrundeliegende Idee, obwohl recht einfach, wurde erst 1984 von Nosé vorgestellt [7] und basiert auf der Erweiterung des Systems um nur wenige zusätzliche Freiheitsgrade, deren Dynamik den Energieaustausch mit der Umgebung reguliert. In den Abschnitten 3.2 und 3.3 werden die Grundlagen, ebenso wie bei der stochatischen Methode, zunächst am Beispiel der Molekulardynamik entwickelt und dann auf die Spin-Dynamik übertragen. Nachdem gezeigt wurde, daß die beschriebenen Methoden kanonische Verteilungen produzieren können, wird in Kapitel 4 diskutiert, inwieweit dies auch praktisch geschieht. Dazu werden numerische Simulationen an Testsystemen durchgeführt, deren thermodynamische Eigenschaften zum Vergleich exakt berechnet werden können. Notwendig und hinreichend ist dabei das Auftreten von ergodischem Verhalten. Während die Verwendung zufälliger Elemente in der stochastischen Methode ergodisches Verhalten gewissermaßen garantiert, muß die Dynamik der deterministischen Methode ausführlicher diskutiert werden. Zentrales Merkmal ist hierbei das Auftreten von *deterministischem Chaos* in den dynamischen Gleichungen. Damit ist jedoch nur die notwendige Bedingung für ergodisches Verhalten gegeben. Darüber hinaus muß man weitere Eigenschaften untersuchen, die in den Abschnitten 4.4.2 - 4.4.4 erläutert werden. Hat man gezeigt, daß beide Methoden grundsätzlich zu ergodischem Verhalten führen, stellt sich die Frage nach deren Effektivität bzw. ihren Konvergenzeigenschaften. Als Ergebnis aus einem Vergleich in Abschnitt 4.5 kann festgehalten werden, daß die deterministische Methode, bedingt durch eine Vielzahl manipulierbarer Parameter, erheblich mehr Möglichkeiten einer Optimierung zuläßt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte zudem ein neues Verfahren entwickelt werden, die *adaptive dynamische Wärmebadkopplung*, mit dem das Problem der optimalen Ankopplung an ein Wärmebad auf effektive Weise gelöst wird (Abschnitt 4.7). Als Anwendung beider Methoden werden in Kapitel 5 und 6 erste Ergebnisse aus Simulationen zu aktuellen Problemstellungen vorgestellt. Zu den eingangs erwähnten nanomagnetischen Molekülen existieren seit kurzem experimentelle Ergebnisse zur statischen Suszeptibilität und zur Spin-Gitter-Relaxationszeit, die man aus Kernspinresonanzexperimenten gewonnen hat. In Kapitel 5 werden diese Daten mit Simulationsergebnissen verglichen und diskutiert. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse zu Suszeptibilitätsmessungen läßt sich zeigen, daß die magnetischen Eigenschaften dieser Moleküle in erster Näherung sehr gut mit denen einfacher antiferromagnetisch gekoppelter Spin-Ringe verglichen werden können. Durch Anpassung der entsprechenden Modelle an die experimentellen Daten konnte die Austauschkopplung (als *einziger* Parameter) bestimmt werden. Damit ließen sich weitere Simulationen durchführen, so daß für diese Systeme erstmals Ergebnisse zu den klassischen dynamischen Spin-Paarkorrelationsfunktionen für verschiedene Temperaturen vorliegen. In den Abschnitten 5.4 und 5.5 wird gezeigt, daß sich damit direkt experimentell zugängliche Größen, wie die Spin-Gitter-Relaxationsrate und der Neutronenstreuquerschnitt, berechnen lassen. Den Abschluß dieser Arbeit bilden eine Zusammenfassung und ein Ausblick in Kapitel 6. Den größten Teil des Ausblicks nehmen dabei erste Ergebnisse zu Simulationen von Relaxationsvorgängen in magnetischen Systemen ein. Diese nicht minder aktuelle Anwendung soll die vielversprechenden Möglichkeiten aufzeigen, die sich aus der „naturgetreuen" Modellierung des Wärmebadkontaktes in der stochastischen Methode ergeben.

2. Physikalische Grundlagen zur Dynamik von Spin-Systemen

„Geschrieben steht: Im Anfang war der Sinn.
Bedenke wohl die erste Zeile,
Daß deine Feder sich nicht übereile!
Ist es der Sinn, *der alles wirkt und schafft?*
Es sollte stehn: Im Anfang war die Kraft! “

Johann Wolfgang von Goethe, *Faust*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige numerische Methoden zur Simulation statischer und dynamischer, magnetischer Eigenschaften *klassischer* Spin-Systeme implementiert, untersucht und angewendet. Grundsätzlich stellt sich bei der Verwendung klassischer Formalismen die Frage nach deren Gültigkeit bzw. nach den Grenzen einer klassischen Beschreibung mikroskopischer Materialeigenschaften. Insbesondere beim Studium atomarer oder molekularer Strukturen, deren Magnetismus einen quantenmechanischen Ursprung besitzt, ist es wichtig herauszufinden, inwieweit klassische Simulationen zu realistischen Ergebnissen führen können. Wie später gezeigt wird, lassen sich die derzeit kleinsten synthetisierbaren magnetischen Strukuren mit Hilfe einfacher, klassischer Modelle erstaunlich gut beschreiben. In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der Dynamik und Wechselwirkung von Spin-Systemen zunächst *ohne* Temperatureinfluß erläutert. Um dabei zu einem möglichst umfassenden Bild zu gelangen, werden die quantenmechanischen Gleichungen sowie ihre klassischen Limetes aus zwei unterschiedlichen Ansätzen heraus entwickelt. In Abschnitt (2.1) wird als erstes eine mehr formalistisch geführte Argumentation auf der Grundlage der quantenmechanischen Kommutator-Relationen für Drehimpuls-Operatoren vorgestellt. Dieser Abschnitt liefert die mathematischen Grundlagen, um später eine konsistente Wärmebadankopplung gewährleisten zu können. Die Darstellung in Abschnitt (2.2) basiert dagegen mehr auf einer anwendungsbezogenen Begründung. Hier soll gezeigt werden, wie sich der Übergang zum klassischen Limes vor allem *physikalisch* konsistent interpretieren läßt, bzw. welche Verhältnisse in der elektronischen Struktur eines Materials vorliegen müssen, um klassische Näherungen anwenden zu können. Beide Ansätze führen selbstverständlich sowohl quantenmechanisch exakt als auch im klassischen Limes zu denselben Bewegungsgleichungen. Nach den Ausführungen in Abschnitt (2.2) wird deutlich werden, daß die Möglichkeit der Anwendung eines Spin-Dynamik-Konzepts mit der Bedingung verknüpft ist, die magnetischen Momente in einem Material als *lokalisiert* an Gitterplätzen betrachten zu können. Die daraus resultierende magnetische Wechselwirkung derartiger Systeme läßt sich im Rahmen eines Heisenberg-Modell beschreiben und wird in Abschnitt (2.3) vorgestellt und erläutert. Der Übergang zu endlichen Temperaturen läuft für eine exakte Behandlung des Problems im wesentlichen auf die Bildung der quantenmechanischen Zustandssumme hinaus. In Abschnitt (2.3.1) wird gezeigt, daß das selbst für einfachste Systeme im Rahmen des Heisenberg-Modells derzeit *unmöglich* ist. Alternativ dazu und schließlich als Grundlage aller weiteren Untersuchungen in den folgenden Kapiteln wird im letzten Abschnitt der klassische Limes des Heisenberg-Modells beschrieben und diskutiert.

2.1 Spin-Dynamik im Heisenberg-Bild

Ausgangspunkt seien die Kommutator-Relationen für die quantenmechanische Beschreibung eines N-Spin-Systems:

$$[\hat{S}_i^\alpha, \hat{S}_j^\pi] = i\hbar\delta_{\alpha\pi}\epsilon_{ijk}\hat{S}_k^\alpha \;\; (i,j,k = 1,2,3; \alpha, \pi = 1, ..., N), \tag{2.1}$$

wobei die ϵ_{ijk} den Levi-Civita-Tensor und $\hat{S}_i^\alpha$ die Spin-Operatoren bezeichnen. Diese Kommutator-Relationen haben die Eigenschaft, daß $(\hat{\mathbf{S}}^\alpha)^2 = (\hat{S}_1^\alpha)^2 + (\hat{S}_2^\alpha)^2 + (\hat{S}_3^\alpha)^2$ mit jeder Funktion von $\hat{S}_k^\alpha$ kommutiert, was bedeutet, daß die einzelnen Spin-Beträge Erhaltungsgrößen sind. Für die Zeitentwicklung eines Operators im Heisenberg-Bild gilt

$$[\hat{S}_i^\alpha, \hat{H}(\hat{\mathbf{S}})] = i\hbar\frac{\partial \hat{S}_i^\alpha}{\partial t}, \tag{2.2}$$

wobei $\hat{H}(\hat{\mathbf{S}})$ den Hamilton-Operator darstellt. Um nun zu einer klassischen Beschreibung zu gelangen, werden die Spin-Operatoren als klassische nichtkanonische Variablen S_k^α und der Hamilton-Operator als klassische Hamilton-Funktion $H(\mathbf{S})$ interpretiert. Die symplektische Struktur des klassischen Phasenraumes wird durch die Lie-Poisson-Klammern für beliebige Funktionen der S_k^α definiert [8]:

$$\{F(\mathbf{S}), G(\mathbf{S})\} = \sum_{\gamma=1}^{N} \epsilon_{ijk}\frac{\partial F}{\partial S_i^\gamma}\frac{\partial G}{\partial S_j^\gamma}S_k^\gamma. \tag{2.3}$$

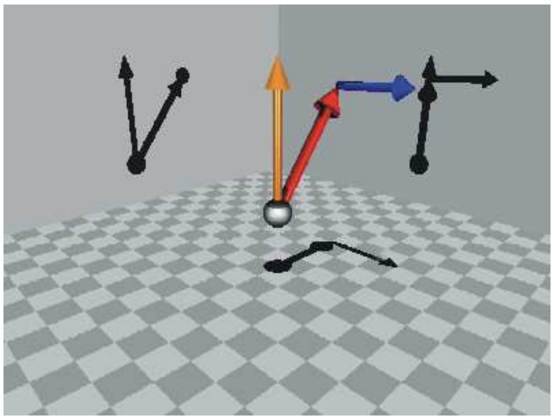


Abbildung 2.1: Präzession (blau) eines klassischen Spins (rot) um ein lokales Feld (gold). Die Schatten entsprechen der Projektion der kartesischen Koordinaten. Der Präzessionsvektor, d.h. die zeitliche Änderung des Spins, verläuft senkrecht zur Richtung des lokalen Feldes und zur Spin-Richtung.

Für den Fall, daß man $F(\mathbf{S}) = S_i^\alpha$ und $G(\mathbf{S}) = S_j^\pi$ setzt, ergibt sich der klassische Limes von Gl.(2.1) zu

$$\begin{aligned}\{S_i^\alpha, S_j^\pi\} &= \sum_{\gamma=1}^{N} \epsilon_{ijk}\delta_{\gamma\alpha}\delta_{\gamma\pi}S_k^\gamma \\ &= \epsilon_{ijk}\delta_{\alpha\pi}S_k^\alpha. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Mit $F(\mathbf{S}) = S_i^\alpha$ und $G(\mathbf{S}) = H(\mathbf{S})$ ergeben sich folgende Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned}\{S_i^\alpha, H(\mathbf{S})\} &= \sum_{\gamma=1}^{N} \epsilon_{ijk}\delta_{\gamma\alpha}\frac{\partial H}{\partial S_j^\gamma}S_k^\gamma \\ &= \epsilon_{ijk}\frac{\partial H}{\partial S_j^\alpha}S_k^\alpha \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}^\alpha} \times \mathbf{S}^\alpha\right)_i = \dot{S}_i^\alpha. \end{aligned} \tag{2.5}$$

Die letzte Zeile besagt, daß die Zeitentwicklung im klassischen Limes die Präzession des Spins $\mathbf{S}^\alpha$ um das, durch die Wechselwirkung H erzeugte, lokale Feld $\partial H/\partial \mathbf{S}^\alpha$ zur Folge hat (siehe Abb. (2.1)). Mit $F(\mathbf{S}) = H(\mathbf{S})$ und $G(\mathbf{S}) = H(\mathbf{S})$ folgt direkt die Energieerhaltung $dH/dt = \{H, H\} = 0$. Mit $F(\mathbf{S}) = (\mathbf{S}^\alpha)^2 = (S_1^\alpha)^2 + (S_2^\alpha)^2 + (S_3^\alpha)^2$ und $G(\mathbf{S}) = H(\mathbf{S})$ gilt

$$\frac{d(\mathbf{S}^\alpha)^2}{dt} = \{(S_1^\alpha)^2 + (S_2^\alpha)^2 + (S_3^\alpha)^2, H(\mathbf{S})\}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\gamma=1}^{N} \epsilon_{1jk} 2S_1^\alpha \delta_{\gamma\alpha} \frac{\partial H}{\partial S_j^\gamma} S_k^\gamma \\
&+ \sum_{\gamma=1}^{N} \epsilon_{2jk} 2S_2^\alpha \delta_{\gamma\alpha} \frac{\partial H}{\partial S_j^\gamma} S_k^\gamma \\
&+ \sum_{\gamma=1}^{N} \epsilon_{3jk} 2S_3^\alpha \delta_{\gamma\alpha} \frac{\partial H}{\partial S_j^\gamma} S_k^\gamma \\
&= 0,
\end{aligned} \tag{2.6}$$

da sich ϵ_{ijk} antisymmetrisch und $S_i^\alpha S_k^\alpha$ symmetrisch verhalten. Damit sind die individuellen Spin-Beträge Konstanten der Bewegung. Mit Hilfe der Lie-Poisson-Klammern kann man somit eine Symmetrie zwischen klassischer und quantenmechanischer Beschreibung feststellen. Die quantenmechanischen Kommutator-Relationen haben ein entsprechendes, klassisches Gegenstück erhalten.

2.2 Spin-Dynamik in magnetischen Materialien

Das magnetische Moment, das für die Ausbildung magnetischer Ordnung auf atomarer bzw. molekularer Ebene verantwortlich ist, hat seinen Ursprung bei den Übergangsmetallen im wesentlichen in den lokalisierten d-Elektronen und im Falle der Seltenen Erden in den f-Elektronen, da man weiß, daß das magnetische Moment für voll besetzte Schalen Null ist und diese Schalen bei den oben genannten Metallen nur teilweise gefüllt sind. Hinzu kommt, daß die nicht-lokalisierten (itineranten) Leitungs-Elektronen einen Teil der Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Valenz-Elektronen mit sich tragen und so das Gesamtbild erheblich komplizierter machen. Die Schwierigkeiten und Erfolge bei der Erklärung experimenteller Ergebnisse, sei es auf Grundlage lokalisierter magnetischer Momente oder itineranter Leitungs-Elektronen, wurden vielfach beschrieben [9, 10]. Unter den verschiedenen (Viel-Teilchen-) theoretischen Ansätzen hat sich die lokale Dichtenäherung zur Dichtefunktionaltheorie als effektive und weit verbreitete (numerische) Methode zur Berechnung von elektronischen und (statischen) magnetischen Grundzustandseigenschaften etabliert [11]. Die Erweiterung derartiger *ab-initio*-Methoden auf die Berechung physikalischer Eigenschaften bei endlichen Temperaturen ist erst in jüngerer Zeit möglich geworden [3, 12]. Die praktische Ausführung ist aufgrund der dafür notwendigen Computer-Leistung nach wie vor auf die Berechnung relativ einfacher Systeme beschränkt [4]. Man kann jedoch zeigen [4], daß unter bestimmten Voraussetzungen anstelle der Lösung des komplett quantenmechanischen Problems, eine Separation in einen klassischen und einen quantenmechanischen Teil vorgenommen werden kann. Diese Möglichkeit der Abbildung auf eine klassische Beschreibungsweise kann alternativ zur Argumentation im vorigen Abschnitt als *physikalische* Motivation für die vorliegende

Arbeit gesehen werden. Ausgangspunkt sei die zeitabhängige Schrödinger-Pauli-Gleichung für die Ein-Teilchen-Wellenfunktion Ψ

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi = [H_L - \hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\mathbf{B}(\mathbf{r},t)]\Psi, \tag{2.7}$$

wobei $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ die Pauli-Spin-Matrizen und somit

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

ein Zweier-Spinor ist. Der Hamilton-Operator H_L enthält die Terme der kinetischen und potentiellen Energie sowie den skalaren Anteil der Austausch-Korrelations-Energie. $\mathbf{B}(\mathbf{r},t)$ enthält den vektoriellen Teil der Austausch-Korrelations-Energie. Die Dynamik in Gl.(2.7) kann mit Hilfe der Ein-Teilchen-Dichte-Matrix $\hat{\rho}(\mathbf{r},t)$ gemäß

$$\hat{\rho}(\mathbf{r},t) = n(\mathbf{r},t)\hat{I}/2 + \mathbf{m}(\mathbf{r},t)\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}/2 \tag{2.9}$$

beschrieben werden. Hierbei ist $n(\mathbf{r},t)$ die Ladungsdichte, $\mathbf{m}(\mathbf{r},t)$ die Magnetisierungsdichte und $\hat{I}$ die Einheitsmatrix. Um zu einer vollständigen, dynamischen Lösung von Gl.(2.7) zu gelangen, werden zwei Näherungen, die magnetische adiabatische Näherung und die sogenannte „Rigid Spin Approximation“ (RSA) [4] verwendet. Die adiabatische Näherung geht davon aus, daß die effektiven Zeitskalen der Änderung der Diagonalelemente (n und m_z) und die der nicht-diagonalen Elemente (m_x, m_y) der Dichtematrix bezüglich eines lokalen Koordinatensystems sehr unterschiedlich sind, wobei die Dynamik der diagonalen Elemente sehr viel schneller sei als die der nicht-diagonalen Elemente. Mit anderen Worten, man nimmt an, daß während der zeitlichen Änderung der Ladungsdichte und der z-Komponente der Magnetisierungsdichte die Orientierung der Magnetisierung *unverändert* bleibt. Damit ergibt sich eine analoge Situation zur Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung in der Molekulardynamik. Die langsame Bewegung der Kerne dort entspricht hier der langsamen Änderung der *Orientierung* der Magnetisierung, während die zeitliche Entwicklung des *Betrages* der Magnetisierung analog zur schnellen Bewegung der Elektronen in der Born-Oppenheimer-Näherung ist. Als Folge dieser Annahmen kann die Zeitabhängigkeit in Gl(2.7) absepariert werden, und es ergibt sich eine Bewegungsgleichung für die Magnetisierungsdichte [4]

$$\dot{\mathbf{m}}(\mathbf{r},t) = \gamma\mathbf{m}\times\mathbf{B} + \frac{i}{2}\boldsymbol{\nabla}(\Psi^*\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\Psi - c.c.), \tag{2.10}$$

sowie eine zeit**un**abhängige Gleichung für die elektronischen Freiheitsgrade

$$\left(H_L - \sum_i \hat{\sigma}_{z,i}B_{z,i}\right)\begin{pmatrix} \Psi_+(\mathbf{r}) \\ \Psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} \Psi_+(\mathbf{r}) \\ \Psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \tag{2.11}$$

die z.B. mit Hilfe numerischer Standardverfahren im Rahmen der Spin-Dichtefunktionaltheorie gelöst werden kann. Mit der Annahme, daß in unmittelbarer Umgebung vom Atomort die Magnetisierungsdichte eine gleichgerichtete Orientierung besitzt, kann Gl.(2.10) erheblich vereinfacht werden und man gelangt zur RSA. Hierbei unterteilt man den Raum in Kugeln oder Polyeder und ordnet jeder dieser Regionen Ω_i einen Einheitsvektor $\mathbf{e}_i$ für die Richtung der Magnetisierung zu. Umschließt diese Region beispielsweise ein bestimmtes Atom, so entspricht dem magnetischen Moment $\mathbf{S}^\alpha \equiv \mu\mathbf{e}_i$ das gemittelte oder „starre“ atomare magnetische Moment μ. Mit „starr“ meint man in diesem Sinne, daß die Zeitentwicklung des Orientierungsvektors $\mathbf{e}_i$ gleichzusetzen ist mit der *kollektiven* Rotation der Magnetisierungsdichte an jedem Punkt innerhalb der Region Ω_i um denselben Winkel, während sich der Betrag der Magnetisierungsdichte (die $m_z(\mathbf{r})$-Komponente) entsprechend Gl.(2.11) ändert. Nimmt man weiterhin an, daß der zweite Term in Gl.(2.10) in dieser Näherung zunächst weggelassen werden kann [4], so ergibt sich analog zur Darstellung im vorigen Abschnitt eine Präzessionsgleichung für klassische magnetische Momente:

$$\dot{\mathbf{S}}^\alpha = \mathbf{B} \times \mathbf{S}^\alpha, \tag{2.12}$$

mit

$$-\mathbf{B} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \hat{\boldsymbol{\sigma}}} \approx \frac{\partial H(\mathbf{S}^\alpha)}{\partial \mathbf{S}^\alpha}. \tag{2.13}$$

Im Rahmen einer *ab-initio*-Spin-Dynamik kann $\mathbf{B}$ als effektive zeitabhängige Spin-Aufspaltung angesehen werden. Bei einer Änderung der Orientierung der magnetischen Momente ändert sich auch $\mathbf{B}$ aufgrund der geforderten Selbstkonsistenz. Man nennt diese Methode auch quasi-klassische Näherung, da die Richtung der Magnetisierung von klassischen Bewegungsgleichungen und ihr Betrag durch quantenmechanische Gleichungen entsprechend Gl.(2.11) beschrieben wird. Die Zuordung der Regionen Ω_i zu Atomen ist nicht zwingend. Man kann sie ebenso gut weiter räumlich ausgedehnen. Auf diese Weise lassen sich unter bestimmten Bedingungen ganze Cluster von Atomen zusammenschließen, die dann im Idealfall durch einen einzigen *makroskopischen Spin* (=Block-Spin) repräsentiert werden [13]. Der Vorteil einer solchen Beschreibung liegt in der Reduzierung der Freiheitsgrade, so daß sich auch große Systeme beschreiben lassen. Inwieweit man damit physikalisch sinnvolle Ergebnisse erhalten kann, hängt entscheidend von der Modellierung der Wechselwirkung zwischen diesen makroskopischen Spins ab.

2.3 Die magnetische Wechselwirkung

Grundlage aller Simulationen in dieser Arbeit ist das quantenmechanische Heisenberg-Modell. Damit läßt sich ein *effektiver* Hamilton-Operator aufgrund der (direkten) Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der Ionen auf den verschiedenen Gitterplätzen definieren. Obwohl später eine klassische „Version" des Heisenberg-Modells abgeleitet und begründet wird, muß zunächst betont werden, daß es prinzipiell kein klassisches Analogon zum Heisenberg-Hamilton-Operator gibt, da die Wechselwirkung allein durch den Überlapp[1] der quantenmechanischen Wellenfunktionen verursacht wird. In seiner allgemeinsten Form wird der Heisenberg-Hamilton-Operator als [14]

$$\hat{H} = -\sum_{\alpha,\beta=1}^{N} J_{\alpha,\beta}\hat{\mathbf{S}}^{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{S}}^{\beta} \tag{2.14}$$

geschrieben. Hierbei sind $\hat{\mathbf{S}}^{\alpha}$ und $\hat{\mathbf{S}}^{\beta}$ die Spin-Operatoren mit den Eigenschaften (2.1) und

$$J_{\alpha,\beta} \propto \int \phi^*_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha})\phi^*_{\beta}(\mathbf{r}_{\beta})\frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\alpha}-\mathbf{r}_{\beta}|}\phi_{\alpha}(\mathbf{r}_{\beta})\phi_{\beta}(\mathbf{r}_{\alpha})d\mathbf{r}_{\alpha}d\mathbf{r}_{\beta} \tag{2.15}$$

die Austausch- oder Überlapp-Integrale. Die $\phi_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha})$ bzw. $\phi_{\beta}(\mathbf{r}_{\beta})$ bezeichnen den ortsabhängigen Teil der Elektron-Eigenfunktionen für das isolierte Atom α bzw. β und $e^2/|\mathbf{r}_{\alpha}-\mathbf{r}_{\beta}|$ die Coulomb-Wechselwirkung. Für positive $J_{\alpha,\beta}$ beschreibt Gl.(2.14) eine ferromagnetische und für negative $J_{\alpha,\beta}$ eine antiferromagnetische Austauschkopplung. Erstere begünstigt eine Parallelstellung der Spins, letztere eine Anti-Parallelstellung. Die Operatoren $\hat{\mathbf{S}}^{\alpha}$ beziehen sich hierbei auf den *Gesamt*-Spin des Ions am Gitterplatz α. Die Coulomb-Wechselwirkung ist eine skalare Größe, dementsprechend muß der Heisenberg-Hamilton-Operator Skalarprodukte der entsprechenden Spin-Operatoren beinhalten. Das bedeutet letztlich, daß die Form von Gl.(2.14) nicht die einzig mögliche ist. Man kann beispielsweise annehmen, daß Gl.(2.14) nur der erste Term einer Entwicklung in Potenzen von $(\hat{\mathbf{S}}^{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{S}}^{\beta})$ ist. Der nächste Term wäre dann

$$\sum_{\alpha,\beta=1}^{N} K_{\alpha,\beta}\left(\hat{\mathbf{S}}^{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{S}}^{\beta}\right)^2 \tag{2.16}$$

und wird als biquadratische Wechselwirkung [15] bezeichnet, die in manchen physikalischen Situationen auch zusätzlich in Betracht gezogen werden muß [16]. Ersetzt man in Gl.(2.14) die Spin-Operatoren durch ihre Eigenwerte, so gelangt man, durch Einführung eines effektiven Molekularfeldes als Näherung für die Wechselwirkung mit den umgebenen Spins, zur Molekularfeldtheorie von Weiss und damit zum Curie-Weiss-Gesetz, wodurch sich bereits die wichtigste Eigenschaft des Ferromagnetismus, die spontane Magnetisierung beschreiben läßt [14]. Da die Austausch-Integrale Gl.(2.15) den Überlapp von Wellenfunktionen beinhalten, kann man ohne detaillierte Rechnung erkennen, daß deren Wert mit zunehmendem Abstand zwischen den Atomen rasch abnehmen muß. Es genügt deshalb in den meisten Fällen, in Gl.(2.14) nur noch die Wechselwirkung zwischen

[1] Die zusätzlich zum Überlapp auftauchenden Beiträge zur Coulombwechselwirkung werden hierbei im allgemeinen weggelassen.

nächsten Nachbarn zu betrachten. Darüber hinaus soll erwähnt werden, daß hier nur die „direkte" Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen berücksichtigt wird und somit Effekte wie Super-Austausch über mehrere Gitterplätze hinweg nicht explizit behandelt werden[2].

Bis heute ist es nicht gelungen, die Werte der Austauschintegrale Gl.(2.15) *ab initio* mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen. Moderne Computer-Rechnungen liefern zwar mittlerweile das richtige Vorzeichen, doch ist der Zahlenwert noch immer mit einem großen Fehler behaftet [17] und entsprechend weit vom experimentell ermittelten Wert entfernt. Man kann vielmehr nur die Richtigkeit des Hamilton-Operators Gl.(2.14) annehmen und die Austauschintegrale $J_{\alpha,\beta}$ als Parameter mit Hilfe von experimentellen Daten bestimmen.

2.3.1 Thermodynamik quantenmechanischer Spin-Systeme

Um nun zu einer quantenmechanischen Beschreibung der Thermodynamik magnetischer Systeme im kanonischen Ensemble zu gelangen, muß die Zustandssumme

$$Z(T) = \mathrm{Sp}\,\left(\exp\left\{-\frac{\hat{H}}{kT}\right\}\right) \tag{2.17}$$

berechnet werden. Hierbei bezeichnet Sp die Spur des Operators, T die Temperatur und k die Boltzmann-Konstante. Gelingt einem das, so kann man im Prinzip den Erwartungswert einer beliebigen Observablen $\left\langle \hat{F} \right\rangle$ in der kanonischen Gesamtheit gemäß

$$\left\langle \hat{F} \right\rangle = \frac{1}{Z(T)}\mathrm{Sp}\,\left(\exp\left\{-\frac{\hat{H}}{kT}\right\}\hat{F}\right) \tag{2.18}$$

berechnen. Trotz seiner einfachen Struktur konnte das Heisenberg-Modell bislang nur für einige wenige Spezialfälle exakt gelöst werden. Es handelt sich dabei im wesentlichen um eindimensionale kleine Spin-Ketten und -Ringe mit Spin-Quantenzahl $S = \frac{1}{2}$ [18]-[23]. Im allgemeinen lassen sich Approximationen (wie z.B. die Molekularfeldnäherung oder die lineare Spinwellennäherung für die energetisch tiefsten Zustände) nicht vermeiden. Wollte man dennoch die Thermodynamik exakt quantenmechanisch berechnen, so kann man den notwendigen Aufwand leicht überschlagen: Um die hier wesentliche Größe, die Zustandssumme Gl.(2.17), zu berechnen, müssen Matrizen der Größe $[(2S+1)^N] \times [(2S+1)^N]$ diagonalisiert werden. Im Fall des *ferric wheel* (siehe Kapitel 5), einem Ring-Molekül bestehend aus $N = 10$ Eisen-Ionen mit Spin-Quantenzahlen von jeweils $S = 5/2$, entspricht das einer Matrix mit 60466176×60466176 Elementen! Selbst unter Ausnutzung

[2]Implizit sind solche Effekte natürlich schon berücksichtigt, da der Super-Austausch, wie im Falle der Ferrite, ebenfalls versucht zwei Spins, wenn auch über eine „Brücke" von einem oder mehreren Atomen, parallel zu stellen. [14]

von Symmetrien und durch den Einsatz modernster Computer ist es derzeit nicht möglich über $N = 5$ bei $S = 5/2$ hinauszukommen [24]. Dies macht deutlich, daß in nächster Zukunft an eine vollkommen quantenmechanische Beschreibung der Thermodynamik mikroskopischer und vor allem makroskopischer magnetischer Systeme selbst für die einfache Wechselwirkung Gl.(2.14) nicht zu denken ist. Um so wichtiger erscheint es daher, zu einer Näherung zu gelangen, die die wesentlichen physikalischen Aspekte der Wechselwirkung sowie der damit verbundenen Thermodynamik erfaßt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dies durch Bildung des klassischen Limes der magnetischen Wechselwirkung und ihrer Dynamik erreicht werden. In der klassischen Variante ist es schließlich möglich sowohl die Gleichgewichts- als auch die Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik selbst großer Systeme, durch Ankopplung an ein externes Wärmebad zu beschreiben.

2.3.2 Das Heisenberg-Modell im klassischen Limes

Um zu einem klassischen Limes des Heisenberg-Modells Gl.(2.14) zu gelangen, findet man in der Literatur verschiedene mehr oder weniger heuristische „Übersetzungen" [25, 26, 27]. Die Vorgehensweise ist grundsätzlich analog zu der in Abschnitt (2.1) und führt auf eine Hamilton-*Funktion* der Form

$$H(\mathbf{S}) = -\sum_{\alpha,\beta=1}^{N} J^c_{\alpha,\beta} \mathbf{S}^\alpha \cdot \mathbf{S}^\beta. \tag{2.19}$$

Hierbei repräsentieren die $\mathbf{S}^\alpha$ klassische (Drehimpuls-)Vektoren, die nach den Überlegungen zur Dynamik aus Abschnitt (2.1) als klassischer Limes aus den Kommutator-Relationen Gl.(2.1) hervorgehen. Die Größen $J^c_{\alpha,\beta}$ sind jetzt Zahlen, die als klassisches Analogon zu den Austausch-Integralen Gl.(2.15) fungieren. Die, in den Summanden der Hamilton-Funktion Gl.(2.19) auftretenden Skalarprodukte von Spin-Vektoren liefern mathematisch den Grund dafür, daß sich die Spins parallel oder antiparallel stellen, um so eine Energie-Minimierung bzgl. positiver bzw. negativer Austauschkopplung $J^c_{\alpha,\beta}$ zu erreichen. Physikalisch kann der Heisenberg-Hamilton-Operator Gl.(2.14) somit als quantenmechanische Begründung für die Annahme einer Kraft gelten, die versucht, benachbarte Spins in eine (Anti-)Parallelstellung zu bringen.

Das Gesamtkonzept einer Wechselwirkung zwischen Elektronen, die an den Gitterplätzen der Atome lokalisiert sind, ist sicherlich eine zu grobe Beschreibung der physikalischen Situation. In gewissem Sinne erscheint diese Annahme sogar als äußerst fraglich, wenn man bedenkt, daß eine große Austauschkopplung durch einen starken räumlichen Überlapp der Wellenfunktion verursacht wird, was streng genommen *nicht* mit völlig lokalisierten Elektronen realisiert werden kann. Als Alternative zum Konzept des lokalisierten Magnetismus hat sich daher eine andere Theorie etabliert, die die magnetische Wechselwirkung den de-lokalisierten, quasi umherwandernden (itineranten) Elektronen zuschreibt [28]. Unglücklicherweise beschreiben beide Theorien für sich gesehen nur jeweils bestimmte Materialklassen, und bis heute ist es nicht gelungen, sie in einer geschlossenen Theorie zu vereinigen [29]. Um so erstaunlicher erscheint es daher, daß sogar mit Hilfe des klassischen Heisenberg-Modells seit Jahrzehnten eine Vielzahl von experimentellen Ergebnissen interpretiert werden kann. Grundsätzlich erwartet man, daß der Unterschied zwischen einer exakten, quantenmechanischen und einer näherungsweisen, klassischen Betrachtung mit wachsender Teilchen- und Spin-Quantenzahl und zunehmender Temperatur verschwindet. Materialien, deren „magnetische Strukturen“ niedrig-dimensionale Spin-Systeme in Form von (quasi unendlich langen) Spin-Ketten und -Leitern[3] ausbilden, lassen sich beispielsweise sehr gut klassisch beschreiben [30]. Die Synthetisierung nanomagnetischer Moleküle, die in neuester Zeit gelungen ist [31], erlaubt das Studium eindimensionaler Systeme, deren Magnetismus die Folge weniger wechselwirkender Ionen ist. Damit sind nicht nur technologische Fortschritte zu erwarten, sondern es ist auch erstmalig die Möglichkeit gegeben, grundlegende Fragen zur Anwendbarkeit klassischer Näherungen experimentell zu beantworten. Erstaunlicherweise stellt sich dabei heraus, daß das klassische Heisenberg-Modell die Thermodynamik solcher Nanomagneten hervorragend beschreibt. In Kapitel 5 werden dazu ausführlich die aktuellsten experimentellen Ergebisse und entsprechende numerische Simulationen vorgestellt.

[3] d.h. Ketten mit „inter-Ketten-Wechselwirkung“

3. Kanonische Molekular- und Spin-Dynamik

„Die Feststellung, ein jeglich Ding sei mit einer nur ihm eigenen geheimen Eigenschaft ausgestattet, besagt nichts; könnte man hingegen aus den Erscheinungen zwei oder drei allgemeine Bewegungsgesetze ableiten und aus diesen offenbaren Prinzipien sodann die Eigenschaften und Wirkweisen aller körperlichen Dinge erklären, wäre ein großer Schritt getan. “

Isaac Newton, *Optics*

In diesem Kapitel werden zwei konzeptionell völlig unterschiedliche Ansätze zur Realisierung einer temperaturabhängigen Spin-Dynamik vorgestellt. Der deterministische Ansatz führt dabei auf eine erstaunlich einfache Methode, die mit nur wenigen zusätzlichen Freiheitsgraden ein Wärmebad simuliert. Diesem Ansatz wird ein stochastischer gegenübergestellt, der ganz im Gegensatz zur deterministischen Methode durch die Hinzunahme fluktuierender, zufälliger Kräfte zu den Bewegungsgleichungen des Spin-Systems einen thermischen Kontakt zur Umgebung herstellt. Beide Ansätze stellen alternativ zu Monte-Carlo-Methoden die derzeit modernsten Verfahren zur Realisierung einer temperaturabhängigen Simulation in Spin-Systemen dar. Der entscheidende Vorteil dieser Methoden gegenüber den Monte-Carlo-Verfahren liegt in der *direkten* Integration der thermischen Wechselwirkung in die dynamischen Gleichungen. Bei der stochastischen Methode gelingt diese Integration in Anlehnung an die Theorie der Brownschen Bewegung über eine möglichst „naturgetreue“ Modellierung der makroskopischen *Beobachtungen*. Damit ist man in der Lage, zusätzlich zu statischen thermodynamischen Größen, prinzipiell auch zeitabhängige Eigenschaften zu simulieren. Es läßt sich sogar zeigen, daß man aus diesem Ansatz die phänomenologischen Bloch-Gleichungen herleiten kann, womit auch Nicht-Gleichgewichtseigenschaften wie Relaxationen untersucht werden können. Beide Ansätze führen ganz allgemein zu einer exakten Beschreibung der Thermodynamik von klassischen Spinsystemen im kanonischen Ensemble. Ihre numerische Realisierung ist, bedingt durch die konzeptionellen Unterschiede, allerdings ebenso unterschiedlich wie die daraus resultierenden Konvergenzeigenschaften, deren Untersuchung Gegenstand des nächsten Kapitels ist. Aus didaktischen Gründen werden beide Methoden zunächst im Rahmen einer klassischen molekulardynamischen Beschreibungsweise in den kanonischen Variablen Ort q und Impuls p vorgestellt, um sie dann später auf den Fall der klassischen Spin-Systeme zu übertragen. Diese Vorgehensweise bietet sich insbesondere bei der deterministischen Methode an, um die wesentlichen Aspekte der zugrundeliegenden Theorie deutlich machen zu können.

3.1 Simulation thermischer Eigenschaften

Im Rahmen klassischer molekulardynamischer Simulationen studiert man ein Viel-Teilchen-System über die Bewegung jedes individuellen Teilchens. Die klassischen Bewegungsgleichungen der Teilchen (Newtons Gleichungen) werden dabei numerisch integriert, und man erhält deren Trajektorien in Raum und Zeit. Gewöhnlich arbeitet man mit einer festen Anzahl von Teilchen in einem Raumvolumen, dessen Größe und Gestalt konstant sind. Die makroskopischen, thermischen Eigenschaften erhält man durch Mittelung der erzeugten Konfigurationen mit der Nebenbedingung, daß die Parameter $(E, V, N)_{Sys}$ konstant seien. Hierbei ist E_{Sys} die Gesamtenergie, V_{Sys} das Volumen und N_{Sys} die Anzahl der Teilchen im System. Diese Bedingung wird in der statistischen Mechanik als *mikrokanonisches Ensemble* bezeichnet und beschreibt die Situation, daß nur Phasenraumpunkte, die die Bedingung $H(q,p) = E_{Sys}$ erfüllen, im Phasenraum $\Gamma = (q,p)$ durchlaufen werden können. Die thermodynamischen Eigenschaften werden hierbei aus dem zugehörigen thermodynamischen Potenial (hier die Entropie S) abgeleitet. Die Bestimmung der Temperatur des Systems erfolgt mit Hilfe des Gleichverteilungstheorems [32] aus der zeitgemittelten mittleren kinetischen Energie gemäß

$$\left\langle \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{3}{2} N_{Sys} kT. \tag{3.1}$$

Es gibt jedoch einen entscheidenden Nachteil bei der Beschreibung durch mikrokanonische Ensembles: Häufig ist die experimentelle Situation nämlich die, daß das betrachtete System nicht isoliert ist, sondern im thermischen Kontakt mit seiner Umgebung steht und durch eine *konstante* Temperatur und damit durch einen Energie*austausch* mit seiner Umgebung charakterisiert wird. Hinzu kommt, daß in den Bewegungsgleichungen klassischer Spin-Systeme die Terme, die einer kinetischen Energie entsprechen, fehlen und man kein Thermometer über das Gleichverteilungstheorem Gl.(3.1) definieren kann. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurden Molekulardynamik-Methoden entwickelt, in die die Temperatur als *vorgegebener Parameter* eingeht, so daß damit die physikalischen Eigenschaften des Systems bei konstanter Temperatur T, konstantem Volumen V_{Sys} und konstanter Teilchenzahl N_{Sys} simuliert werden können. Diese Bedingungen sind Grundlage einer statistischen Beschreibung innerhalb des *kanonischen Ensemble*, dessen thermodynamisches Potential die Freie Energie F ist. Das System kann unter diesen Bedingungen nicht mehr isoliert betrachtet werden. Statt dessen muß ein Energieaustausch mit der Umgebung *geregelt* werden, der im thermodynamischen Mittel gerade die geforderte *konstante* Temperatur erzeugt. Diese Aufgabe erfordert die Erweiterung des physikalischen Systems um zusätzliche Freiheitsgrade, die im allgemeinen als *Wärmebad* oder *Thermostat* bezeichnet werden. Damit soll ausgedrückt werden, daß beim Energieaustausch die Temperatur des Bades wegen seiner unendlich großen Wärmekapazität konstant bleibt. Die Umgebung stellt quasi ein unerschöpfliches Wärme-*Reservoir* dar und bestimmt gemäß dem 0. Hauptsatz der Thermodynamik auch die Temperatur des Systems.

3.2 Deterministische Molekulardynamik

3.2.1 Die Methode von Nosé

Ausgangspunkt sei eine molekulardynamische Simulation in einem isolierten Viel-Teilchen-System S_{Sys} innerhalb eines gegebenen Raumvolumens V_{Sys}. Die Gesamtenergie E_{Sys} und das Volumen des Systems sind in dieser Situation Erhaltungsgrößen. Ausgehend von einer Hamilton-Funktion

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{q}), \tag{3.2}$$

definiert auf einem $6N$-dimensionalen Phasenraum $\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ mit $\mathbf{q} = (q_1, ..., q_{3N}), \mathbf{p} = (p_1, ..., p_{3N})$, ergeben sich die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen für das System:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \tag{3.3}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \tag{3.4}$$

Um nun den Kontakt mit einem externen Wärmebad herzustellen, geht man folgendermaßen vor: Zunächst wird aus dem isolierten physikalischen System ein erweitertes System S_{ES}, bestehend aus dem ursprünglichen physikalischen System und einem externen System S_{Ext}, konstruiert. Ziel ist es, eine Konstruktionsvorschrift zu entwickeln, die die Gesamtenergie im erweiterten System erhält, aber Fluktuationen im physikalischen System erzeugt, die im Laufe der Zeitentwicklung der Simulation gerade der Verteilung im kanonischen Ensemble zur Temperatur T entsprechen. Gelingt dieses, so kann man das externe System mit einem

Wärmebad identifizieren. Der wesentliche Unterschied zwischen dieser Betrachtungsweise und einer realen Situation liegt darin, daß man nur ein sehr kleines externes System als Modell für ein makroskopisches Wärmebad gebraucht. In seiner Originalformulierung [7, 33] aus dem Jahre 1984 verwandte Nosé lediglich einen einzigen zusätzlichen Freiheitsgrad s zur Modellierung des Energieaustausches zwischen dem physikalischen System S_{Sys} und dem Wärmebad S_{Ext}. Dieser wird zur Skalierung der Teilchengeschwindigkeiten benutzt. Eine reale Geschwindigkeit v_i' eines Teilchens erhält man durch Multiplikation des Skalierungsfaktors s mit einer *virtuellen* Geschwindigkeit v_i entsprechend

$$v_i' = s v_i. \tag{3.5}$$

Auf diese Weise lassen sich zwei Sätze von Variablen definieren, virtuelle (ohne „$'$") und reale (mit „$'$"), die über nicht-kanonische Transformationen miteinander verknüpft sind:

$$\begin{aligned} q_i' &= q_i, & (3.6)\\ p_i' &= \frac{p_i}{s}, & (3.7)\\ t' &= \int \frac{dt}{s}. & (3.8) \end{aligned}$$

Diese Transformationen können insgesamt mit der Annahme einer Skalierung der infinitesimalen Zeit

$$dt' = \frac{dt}{s} \tag{3.9}$$

verstanden werden. Dies läßt sich folgendermaßen begründen: Während eines Simulationszeitschrittes Δt ist die Geschwindigkeit eines Teilchens durch

$$\mathbf{v} = \frac{\Delta \mathbf{q}}{\Delta t} \tag{3.10}$$

gegeben. Die Temperatur des Systems ist über dessen mittlere kinetische Energie definiert. Das bedeutet, daß eine Steuerung der Temperatur über die Steuerung der Teilchengeschwindigkeiten erfolgen kann, die sich wiederum durch Annahme einer virtuellen, flexiblen Zeit „künstlich" vergrößern oder verkleinern lassen. Diese Zeitdehnung erreicht man durch Skalierung mit dem Freiheitsgrad s. Mit Hilfe von Gl.(3.9) kann die Geschwindigkeitsskalierung Gl.(3.5) schließlich gemäß

$$v_i' = \frac{dq_i'}{dt'} = s\frac{dq_i'}{dt} = s\frac{dq_i}{dt} = s v_i \tag{3.11}$$

interpretiert werden. Ausgehend von der Hamilton-Funktion H' für das physikalische System (in realen Variablen)

$$H'(\mathbf{q}', \mathbf{p}') = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^{2\,\prime}}{2m_i} + V(\mathbf{q}') \tag{3.12}$$

wird als nächstes folgende Hamilton-Funktion für das erweiterte System S_{ES} (in virtuellen Variablen) postuliert:

$$H^* = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + V(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s. \tag{3.13}$$

Die ersten beiden Terme entsprechen der kinetischen und der potentiellen Energie des physikalischen Systems, während die letzten beiden Terme der kinetischen und potentiellen Energie des zusätzlichen Freiheitsgrades s entsprechen. Hierbei is p_s der konjugierte Impuls zu s und Q ein Parameter, der als Kopplungsstärke zum Wärmebad interpretiert werden kann. Der Parameter g ist im wesentlichen gleich der Anzahl der Freiheitsgrade und wird später genauer bestimmt. Man erkennt schon jetzt, daß die Formulierung des Potentialterms für das Wärmebad die Eigenschaften eines unbegrenzten Reservoirs aufweist, da der Term $\ln s$ beliebig positiv bzw. beliebig negativ werden kann. Mit der Annahme, daß der Hamilton-Formalismus auf Gl.(3.13) angewendet werden kann, ergeben sich folgende Bewegungsgleichungen:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H^*}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2}, \tag{3.14}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H^*}{\partial q_i} = -\frac{\partial V}{\partial q_i}, \tag{3.15}$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H^*}{\partial s} = \frac{1}{s}\left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^2} - gkT\right), \tag{3.16}$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H^*}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}. \tag{3.17}$$

Für jede Lösung von (3.14)-(3.17) ist die Gesamtenergie des erweiterten Systems exakt erhalten, was durch Zeitableitung von Gl.(3.13) und Einsetzen der Bewegungsgleichungen (3.14)-(3.17) bewiesen werden kann. Man kann nun zeigen, daß im erweiterten System das **mikrokanonische** Ensemble von H^* präzise dem kanonischen Ensemble von H' im physikalischen System zur Temperatur T entspricht. Ausgehend vom mikrokanonischen Zustandsintegral (unter Fortlassung des Faktors $1/(N!h^{3N})$)

$$Z = \int dp_s \int ds \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \delta(H^*(q_i, p_i) - E) \tag{3.18}$$

werden zunächst die virtuellen Variablen q_i und p_i auf die realen Größen $q_i' = q_i$ und $p_i' = p_i/s$ zurücktransformiert. Damit transformiert sich das Volumenelement zu

$$\prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i = s^{3N} \prod_{i=1}^{3N} dp_i' dq_i'. \tag{3.19}$$

Man erhält:

$$Z = \int dp_s \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i' dq_i' \int ds\, s^{3N} \delta(H'(q_i', p_i') + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E). \tag{3.20}$$

Das Argument der δ-Funktion hat nur eine Nullstelle bzgl. der Variablen s. Unter Ausnutzung von δ-Funktions-Eigenschaften $\delta(f(s)) = \delta(s - s_0)/f'(s_0)$, wobei $f(s_0) = 0$, $f'(s) = df/ds$ und $f'(s_0) \neq 0$ und

$$s_0 = \exp\left[- \left\{ H'(q_i', p_i') + \frac{p_s^2}{2Q} - E \right\} /gkT \right], \tag{3.21}$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{gkT} \int dp_s \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i' dq_i' \\ & \int ds\, s^{3N+1} \delta\left(s - \exp\left[- \left\{ H'(q_i', p_i') + \frac{p_s^2}{2Q} - E \right\} /gkT \right] \right). \end{aligned} \tag{3.22}$$

Die Integration über s läßt sich nun ausführen und man erhält

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{gkT} \left\{ \int dp_s \exp\left[\frac{3N+1}{g} \left(E - \frac{p_s^2}{2Q} \right) /gkT \right] \right\} \\ &\times \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i' dq_i' \exp\left[- \frac{3N+1}{g} H'(q_i', p_i')/kT \right]. \end{aligned} \tag{3.23}$$

Die Integrationen über p_s und $\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$ sind unabhängig voneinander und können separat ausgeführt werden. Der p_s-Teil ergibt eine Konstante, die von den Parametern E, T, Q und g abhängt. Für den Fall, daß $g = 3N + 1$ gewählt wird, ist das Zustandsintegral Z des erweiterten Systems bis auf eine Konstante C äquivalent zu dem des physikalischen Systems Z_C im kanonischen Ensemble. Bezeichnet man mit $f_{ES}(q_i, p_i, p_s, s)$ die Verteilungsfunktion im erweiterten System, so gilt:

$$\begin{aligned} Z &= \int dp_s ds \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i f_{ES}(q_i, p_i, p_s, s) \\ &= C^* \int dp_s f(p_s) \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i' dq_i' f_C(q_i', p_i') \\ &= C \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i' dq_i' f_C(q_i', p_i') \\ &= C Z_C, \end{aligned} \tag{3.24}$$

wobei

$$Z_C = \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \exp[-H'(q_i', p_i')/kT] \tag{3.25}$$

das kanonische Zustandsintegral und

$$f_C(q_i', p_i') = \exp[-H'(q_i', p_i')/kT] \tag{3.26}$$

die kanonische Gleichgewichtsverteilung ist. Auf diese Weise lassen sich nun thermische Mittelwerte physikalischer Systemgrößen $A(q_i', p_i')$ mit Hilfe ihres mikrokanonischen Äquivalentes $A(q_i, p_i/s)$ durch Projektion vom erweiterten System auf das ursprüngliche System gewinnen:

$$\begin{aligned} < A(q, p/s) >_{ES} &= \frac{\int A(q, p/s) f_{ES}(q_i, p_i, p_s, s) \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i dp_s ds}{\int f_{ES}(q_i, p_i, p_s, s) \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i dp_s ds} \\ &= \frac{\int A(q', p') f_C(q_i', p_i') \prod_{i=1}^{3N} dq_i' dp_i'}{\int f_C(q_i', p_i') \prod_{i=1}^{3N} dq_i' dp_i'} =< A(q', p') >_{Sys} \end{aligned} \tag{3.27}$$

Unter der Vorraussetzung, daß sich das erweiterte System ergodisch verhält, liefert dort eine mikrokanonische Simulation kanonische Mittelwerte im Original-System gemäß der Ergoden-Hypothese (siehe Abschnitt 4.3):

$$\lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int^t A(q, p/s) dt =< A(q, p/s) >_{ES} =< A(q', p') >_{Sys} . \tag{3.28}$$

Man beachte, daß das mikrokanonische Ensemble im erweiterten System durch virtuelle Variablen und das kanonische Ensemble im Original-System durch reale Variablen repräsentiert wird. In Nosés Formulierung wurde ein realer Zeitschritt dt' über die virtuellen Teilchengeschwindigkeiten gemäß $v_i = dq_i/dt'$ definiert, wobei dieser reale Zeitschritt durch Skalierung mit dem zusätzlichen Freiheitsgrad s entsprechend $dt = sdt'$ verknüpft ist. Da s eine dynamische Variable ist, entwickelt sich das virtuelle Zeitintervall dt dynamisch in der Zeit. Nimmt man eine Transformation der Nosé-Gleichungen (3.14)-(3.17) auf reale Variablen mittels Gl.(3.6)-(3.8) und

$$p_s' = p_s/s \tag{3.29}$$

vor, so ergibt sich

$$\frac{dq_i'}{dt'} = s\frac{dq_i'}{dt} = s\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H^*}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2} = \frac{p_i'}{m_i}, \tag{3.30}$$

$$\frac{dp_i'}{dt'} = s\frac{d}{dt}\left(\frac{p_i}{s}\right) = \frac{dp_i}{dt} - \frac{1}{s}\frac{ds}{dt}p_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i'} - \frac{1}{s}\frac{ds}{dt'}p_i', \tag{3.31}$$

$$\frac{dp_s'}{dt'} = s\frac{d}{dt}\left(\frac{p_s}{s}\right) = \frac{dp_s}{dt} - \frac{1}{s}\frac{ds}{dt}p_s = \frac{1}{s}\left(\sum_i \frac{p_i'^2}{m_i} - gkT\right) - \frac{1}{s}\frac{ds}{dt'}p_s', \tag{3.32}$$

$$\frac{ds'}{dt'} = s\frac{ds'}{dt} = s\frac{ds}{dt} = s^2\frac{p_s'}{Q}. \tag{3.33}$$

Diese Bewegungsgleichungen beschreiben nun auch die Dynamik im erweiterten System in realen Variablen, und man kann ganz auf den (unpraktischen) Gebrauch von virtuellen Variablen verzichten. Zu beachten ist jedoch, daß nun auch das Zeitmittel Gl.(3.28) auf reale Zeit umgeschrieben werden muß. Eine Zeitdauer t_0 in einer virtuellen Zeit ist mit der entsprechenden realen Zeitdauer t_1 gemäß

$$t_1 = \int_0^{t_1} dt' = \int_0^{t_0} \frac{dt}{s} \tag{3.34}$$

verknüpft. So, daß gilt:

$$\begin{aligned}
\lim_{t_1 \to \infty} \frac{1}{t_1} \int^{t_1} A(q', p') dt' &= \lim_{t_0 \to \infty} \left[\left(\int_0^{t_0} A(q, p/s) \frac{dt}{s} \right) / \left(\int_0^{t_0} \frac{dt}{s} \right) \right] \\
&= \left(\lim_{t_0 \to \infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} A(q, p/s) \frac{dt}{s} \right) / \left(\lim_{t_0 \to \infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \frac{dt}{s} \right) \\
&= \left\langle \frac{A(q, p/s)}{s} \right\rangle_{ES} / \left\langle \frac{1}{s} \right\rangle_{ES} .
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Bildet man nun den Phasenraum-Mittelwert entsprechend Gl.(3.27) unter Verwendung von Gl.(3.22), so ist Gl.(3.35) genau dann identisch zum kanonischen Mittelwert $< A(p', q') >_C$ des Originalsystems, wenn man die gesamte Herleitung um einen Faktor $1/s$ reduziert durchführt, was durch $g \equiv 3N$ erreicht werden kann. Mit anderen Worten: Man erhält ein kanonisches Ensemble im Originalsystem, wenn man im erweiterten System eine ergodische mikrokanonische Simulation in virtuellen Variablen unter Verwendung von $g = 3N + 1$ und in realen Variablen unter Verwendung von $g = 3N$ durchführt. Da sich die Beschreibung in realen und virtuellen Koordinaten einzig durch Skalierung der Zeit unterscheidet, durchlaufen für gleich groß gewähltes g in beiden Beschreibungsweisen die Teilchen exakt die gleiche Trajektorie im Phasenraum allerdings mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Im virtuellen Phasenraum ist eine Gleichverteilung der Phasenraumpunkte durch die Annahme von *a priori* Wahrscheinlichkeiten und dem Hamilton-Formalismus gegeben. Durch die Umskalierung der Zeit ist dies im realen Phasenraum nicht mehr der Fall, was bereits durch die Nicht-Kanonizität der Transformationsgleichungen zwischen den beiden Koordinatensystemen, Gl.(3.6)-(3.8), zum Ausdruck kommt. Die Gleichungen (3.30)-(3.33) lassen sich dementsprechend nicht mehr aus einer Hamilton-Funktion ableiten. Zusammenfassend begründet sich Nosés Dynamik in der Erweiterung einer beliebigen Hamilton-Funktion H zu einer neuen Hamilton-Funktion H^*. Der Trick besteht darin, den Einfluß der unendlich vielen Freiheitsgrade des makroskopischen Wärmebades auf die Dynamik eines einzigen zusätzlichen Freiheitsgrades s abzubilden. Falls das erweiterte System ergodisch ist, entsprechen Zeit-Mittelwerte im erweiterten System thermodynamischen (kanonischen) Mittelwerten im Original-System.

3.2.2 Der Nosé-Hoover-Thermostat

In Hoovers Umformulierung der Nosé-Gleichungen (3.30)- (3.33) wird die Variable s entfernt und die Gleichungen für s und ds/dt werden durch eine einzige

Gleichung ersetzt [34]. Das resultierende Gleichungssystem ist wesentlich transparenter und läßt sich physikalisch eleganter interpretieren. Zunächst wird eine neue dynamische Variable ζ definiert:

$$\zeta \equiv \frac{1}{s}\frac{ds}{dt'} = s\frac{p'_s}{Q}. \tag{3.36}$$

Damit und mit $g = 3N$ und $Q = 2M_s$ lassen sich die Gleichungen (3.30)-(3.33) umschreiben zu

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{p_i}{m_i} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, && (3.37)\\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial V}{\partial q_i} - \zeta p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} - \zeta p_i, && (3.38)\\ \frac{d\zeta}{dt} &= \frac{1}{M_s}\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{3}{2}NkT\right), && (3.39)\\ \frac{d\ln s}{dt} &= \zeta. && (3.40) \end{aligned}$$

Hierbei wurden die „′"-Zeichen weggelassen, da nur noch reale Variablen in Gebrauch sind. Diese gekoppelten Differentialgleichungen werden als Nosé-Hoover-Thermostat bezeichnet. Die Gleichungen (3.37) und (3.38) beschreiben hierbei die Bewegung eines Teilchens unter Einfluß von Reibungskräften. Der Koeffizient ζ kann deshalb als Pseudo-Reibungskoeffizient bezeichnet werden. Er ist jedoch zeitlich veränderlich und kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Die Zeitentwicklung von ζ wird von dem Ungleichgewicht zwischen aktueller kinetischer Energie des Teilchens und seinem mittleren Wert gemäß Gleichverteilungstheorem Gl.(3.1) angetrieben. Es ergibt sich somit ein Rückkopplungsmechanismus zur Temperaturregelung: Ist die aktuelle kinetische Energie größer als $3/2NkT$, so ist auch die Zeitableitung von ζ positiv und ζ selbst wird größer, so daß die Gleichungen den Effekt einer Reibungskraft simulieren. Die Geschwindigkeit und damit die kinetische Energie werden kleiner, das System kühlt sich ab. Wird die aktuelle kinetische Energie kleiner als $3/2NkT$ arbeitet der Rückkopplungsmechanismus in die Gegenrichtung, ζ wird kleiner und für negatives ζ heizt sich das System auf. Die kinetische Energie des physikalischen Systems fluktuiert somit um $3/2NkT$. Im Mittel verschwindet die rechte Seite von Gl. (3.39) und damit der Einfluß des (nicht-Hamiltonschen) Wärmebadfreiheitsgrades in den Bewegungsgleichungen, so daß die Hamiltonsche Struktur und damit die Energie im Mittel erhalten bleibt. Ihre Verteilung entspricht der des kanonischen Ensembles zur Temperatur T, sofern das System ergodisch ist. Die Gleichungen (3.37)-(3.39) bilden für sich ein abgeschlossenes Gleichungssystem, Gl. (3.40) ist in diesem Sinne redundant. Man kann jedoch zeigen, daß unter Beibehaltung von Gl. (3.40) die (Pseudo-) Energie

$$E^* = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{q}) + M_s\zeta^2 + \frac{3}{2}NkT\ln s \tag{3.41}$$

eine Erhaltungsgröße ist und somit zur Kontrolle der numerischen Stabilität von Simulationen herangezogen werden kann.

3.2.3 Die Methode der globalen Dämonen

Die Problematik der Erzeugung von Ergodizität in den deterministischen Methoden ist bislang noch nicht ausreichend behandelt worden. Bei stochastischen Methoden ergibt sich ergodisches Verhalten quasi *per definitionem* durch Erzeugung einer diffusiven Dynamik auf Grund der Benutzung zufälliger Elemente in den Gleichungen. Bei Anwendung deterministischer Methoden „hofft“ man, daß mit Zunahme der Komplexität bezüglich der Teilchenzahl und deren Wechselwirkungen untereinander und mit dem Wärmebad, Ergodizität erzeugt wird. So hat sich bei der Analyse des Nosé-Hoover-Thermostats gezeigt, daß gerade bei kleinen Systemen, wie z.B. dem ein-dimensionalen Harmonischen Oszillator, nur für bestimmte Anfangsbedingungen ergodisches Verhalten erreicht wird und damit Konvergenz zu kanonischen Verteilungen gelingt [35]. Um dennoch die Thermodynamik auch kleinerer Systeme studieren zu können, haben Kusnezov *et al.* den Nosé-Hoover-Ansatz weiter verallgemeinert mit dem Resultat, daß nun beliebig viele Freiheitsgrade zur Modellierung der Wärmebadankopplung verwendet werden können [35]. Ausgangspunkt ist eine Modifizierung der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen wie sie sich bereits bei der Nosé-Hoover-Formulierung (3.37)-(3.39) andeutet:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} - h_2(\xi) F_i(q,p), \tag{3.42}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} - h_1(\zeta) G_i(q,p). \tag{3.43}$$

Rückblickend ergeben sich die Nosé-Hoover-Gleichungen (3.37)-(3.39) für den Spezialfall $h_2 \equiv F_i \equiv 0, h_1 = \zeta, G_i = p_i$. Die spezielle Ankopplung von h_1 und h_2 in den Gleichungen (3.42)-(3.43) soll im Hinblick auf die Erzeugung von Ergodizität für eine bessere Dekorrelation von Koordinaten und Impulsen sorgen. Die Struktur der Gl. (3.42)-(3.43) zeigt, daß die *global* angekoppelten Wärmebadfreiheitsgrade (im folgenden kurz „Dämonen“ genannt [35]) ζ und ξ keine kanonischen Variablen sind und daher eine Begründung der Methode über die Berechnung des Zustandsintegrals wie bei Nosé nicht erfolgen kann. Statt dessen muß ein anderer Weg beschritten werden, der im folgenden skizziert wird: Als Erstes wird eine Verteilungsfunktion für den $(6N+2)$-dimensionalen Phasenraum des erweiterten Systems *postuliert*:

$$f(q,p,\zeta,\xi) = \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{kT}\left\{H(q,p) + \frac{1}{\alpha} g_1(\zeta) + \frac{1}{\beta} g_2(\xi)\right\}\right)$$

$$= \quad f_C(q,p) \cdot \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{kT}\left\{+\frac{1}{\alpha}g_1(\zeta) + \frac{1}{\beta}g_2(\xi)\right\}\right). \quad (3.44)$$

Hierbei ist $\mathcal{N}$ die Normierung, und α und β sind zunächst freie Parameter. Die Funktion $f(q,p)_C$ entspricht der kanonischen Verteilung, während die Funktionen g_1 und g_2 der kinetischen Energie der Dämonen ζ und ξ entsprechen und deren thermische Verteilung bestimmen. Sie werden (später) so gewählt, daß (3.44) normierbar ist. Aufgrund der nicht-Hamiltonschen Struktur von (3.42)-(3.43) gilt außerdem

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \neq 0 \quad (3.45)$$

für alle i, so daß die Verteilung f keine stationäre Lösung der Liouville-Gleichung im physikalischen System

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\Gamma} \quad (3.46)$$

ist. Das Phasenraumvolumen fluktuiert, da sich die „Ränder" des $6N$-dimensionalen Phasenraumes $\Gamma(\mathbf{q},\mathbf{p})$ mit der Zeit in „Richtung" ζ und ξ bewegen. Definiert man dagegen eine verallgemeinerte Liouville-Gleichung

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial(f\dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(f\dot{p}_i)}{\partial p_i}\right] + \frac{\partial(f\dot{\zeta})}{\partial \zeta} + \frac{\partial(f\dot{\xi})}{\partial \xi}, \quad (3.47)$$

die um die zusätzlichen Phasenraumdimensionen erweitert ist, so erhält man die Bewegungsgleichungen für ζ und ξ aus der Forderung, daß die thermische Verteilung Gl. (3.44) stationäre Lösung dieser verallgemeinerten Liouville-Gleichung im erweiterten Phasenraum sein soll. Setzt man die Bewegungsgleichungen (3.42)-(3.43) und die Verteilung (3.44) in (3.47) ein und nimmt an, daß die Gleichungen für $\dot{\zeta}$ und $\dot{\xi}$ nicht explizit von ζ und ξ abhängen, also

$$\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} = 0, \; \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi} = 0, \quad (3.48)$$

gilt, so ergibt sich (siehe Anhang A):

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\alpha}{2}\left[\frac{h_1(\zeta)}{dg_1(\zeta)/d\zeta}\right]\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}G_i - kT\frac{\partial G_i}{\partial p_i}\right), \quad (3.49)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\beta}{2}\left[\frac{h_2(\xi)}{dg_2(\xi)/d\xi}\right]\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}F_i - kT\frac{\partial F_i}{\partial q_i}\right). \quad (3.50)$$

Damit diese Gleichungen konsistent mit den Bedingungen (3.48) sind, müssen die Terme in den eckigen Klammern jeweils unabhängig von ζ bzw. ξ sein. Das bedeutet für die thermischen Verteilungen $g_1(\zeta)$ bzw. $g_2(\xi)$ aus Gl.(3.44), daß sie Stammfunktionen der Funktionen $h_1(\zeta)$ bzw. $h_2(\xi)$ sein müssen,

$$\frac{dg_1}{d\zeta} = c_1 h_1, \quad \frac{dg_2}{d\xi} = c_2 h_2, \quad (3.51)$$

wobei c_1 und c_2 Konstanten sind, die gemeinsam mit dem Faktor 1/2 in die jeweiligen Definitionen von α und β übernommen werden können. Damit sind die thermischen Verteilungen und die Pseudo-Reibungskoeffizienten über

$$h_1 \equiv \frac{dg_1}{d\zeta}, \quad h_2 \equiv \frac{dg_2}{d\xi}, \tag{3.52}$$

miteinander verknüpft. Insgesamt bekommt man folgendes Gleichungssystem:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} - h_2(\xi)F_i(q,p), \tag{3.53}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} - h_1(\zeta)G_i(q,p), \tag{3.54}$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \alpha \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} G_i - kT \frac{\partial G_i}{\partial p_i} \right), \tag{3.55}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \beta \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} F_i - kT \frac{\partial F_i}{\partial q_i} \right). \tag{3.56}$$

Mit $h_2 \equiv F_i \equiv 0, h_1 = \zeta, G_i = p_i$ ergeben sich wieder die Nosé-Hoover-Gleichungen (3.37)-(3.39). Bildet man den thermischen Mittelwert der Größen auf den rechten Seiten von Gl.(3.55) und (3.56), so ergibt sich mittels partieller Integration:

$$\begin{aligned} kT \left\langle \frac{\partial G_i}{\partial p_i} \right\rangle &= C \cdot \int kT \frac{\partial G_i}{\partial p_i} \exp[-H/kT] \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \\ &= C \cdot kT \left[G_i \exp[-H/kT] \right]_{-\infty}^{+\infty} \\ &- C \cdot \int kT G_i \frac{\partial}{\partial p_i} \exp[-H/kT] \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \\ &= C \cdot \int G_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \exp[-H/kT] \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i = \left\langle G_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle, \end{aligned} \tag{3.57}$$

wobei der erste Term der partiellen Integration aus Gründen der Normierbarkeit von Gl.(3.44) an jeder seiner Grenzen im Limes verschwinden muß. Man erkennt also, daß analog zum Rückkopplungsmechanismus beim Nosé-Hoover-Thermostat (3.37)-(3.39) auch hier gilt, daß die Zeitableitungen der Bewegungsgleichungen der Reibungskoeffizienten proportional zur Differenz zweier Größen sind, deren Verhältnis im thermischen Mittel gerade kT ist. Als Folge hiervon verschwinden im thermischen Mittel $\langle d\zeta/dt \rangle_T$ und $\langle d\xi/dt \rangle_T$, und es ergibt sich das kanonische Ensemble

$$\left\langle \frac{dq_i}{dt} \right\rangle_T = \left\langle \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle, \tag{3.58}$$

$$\left\langle \frac{dp_i}{dt} \right\rangle_T = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle. \tag{3.59}$$

Ebenfalls analog zum Nosé-Hoover-Thermostat (3.37)-(3.39) kann auch hier gezeigt werden, daß für die Gleichungen (3.53)-(3.56) die Pseudo-Energie

$$E^* = H(q,p) + \frac{1}{\alpha} g_1(\zeta) + \frac{1}{\beta} g_2(\xi) + kT \int_0^t \sum_{i=1}^{3N} \left[h_1(\zeta,t') \frac{\partial G_i}{\partial p_i} + h_2(\xi,t') \frac{\partial F_i}{\partial q_i} \right] dt' \tag{3.60}$$

eine Erhaltungsgröße ist. Der Integrand ist hierbei gerade die negative Divergenz der Bewegungsgleichungen:

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} + \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi} = - \sum_{i=1}^{3N} \left[h_2(\xi,t') \frac{\partial F_i}{\partial q_i} + h_1(\zeta,t') \frac{\partial G_i}{\partial p_i} \right] . \tag{3.61}$$

Ohne die zusätzlichen Freiheitsgrade verschwindet die rechte Seite aufgrund der Struktur der Hamiltonschen Gleichungen identisch, jedoch nicht im erweiterten System. Damit ist das Phasenraumvolumen des erweiterten Phasenraumes keine Erhaltungsgröße. Im thermischen Mittel jedoch verschwindet wie beim Nosé-Hoover-Thermostat die Divergenz und das Phasenraumvolumen bleibt somit erhalten. Im Hamilton-Formalismus ist die Erhaltung des Phasenraumvolumens eine direkte Konsequenz seiner symplektischen Struktur oder mit anderen Worten, eine Folge der Existenz der Poisson-Klammern. In diesem Sinne erscheint das Fehlen einer symplektischen Struktur in engem Zusammenhang mit den traditionellen Zugängen zur Beschreibung von Reibungsphänomenen. Um z.B. den Einfluß eines Mediums auf ein Teilchen zu beschreiben, verwendet man phänomenologische Reibungskoeffizienten. Wie später in Abschnitt (3.5) gezeigt wird, addiert man im Falle eines Brownschen Teilchens beispielsweise eine stochastische Kraft, um zu einer Langevin-Gleichung zu gelangen. Diese additiven Terme zerstören den Hamiltonschen Charakter der Gleichungen mit der Konsequenz, daß Koordinaten und Impulse nicht länger kanonische Größen sind und ihre Bewegungsgleichungen letztlich nicht mehr aus dem Prinzip minimaler Wirkung abgeleitet werden können. Es erscheint sehr wahrscheinlich, daß der einzige Weg, den Einfluß eines Wärmebades mit einer kleinen Anzahl von zusätzlichen Freiheitsgraden beschreiben zu wollen, nur über die Verletzung der Symmetrie der Hamiltonschen Gleichungen auf die eine oder andere Weise erfolgen kann.

3.3 Deterministische Spin-Dynamik

Die oben beschriebene Generalisierung der Nosé-Hoover-Methode zeigt, daß eine Simulation bei konstanter Temperatur bzw. die Erzeugung kanonischer Ensemble durch die Steuerung des dynamischen Verhältnisses zweier Größen zueinander realisiert werden kann. Jedes Paar von Größen, dessen Verhältnis zueinander im kanonischen Mittel gerade kT beträgt, ist dazu geeignet. Die Verwendung der kinetischen Energie und einer Konstanten beim Nosé-Hoover-Thermostat (3.37)-(3.39) erscheint in diesem Sinne nur als ein Spezialfall der allgemeineren Methode der globalen Dämonen Gl. (3.53)-(3.56). Genau diese Verallgemeinerung ermöglicht nun die thermodynamische Behandlung von Systemen, die keine zur kinetischen Energie analogen Terme besitzen, wie z.B. klassische Spin-Systeme. Im Unterschied zur klassischen Molekulardynamik, wo die Erhaltungsgrößen der Original-Hamilton-Funktion nur im thermodynamischen Mittel erhalten sind, gibt es bei Spin-Systemen Größen, die zu jeder Zeit exakt erhalten sein müssen. Während die Richtung der Spins mit der Zeit variieren kann, müssen ihre individuellen Beträge zu jeder Zeit konstant bleiben, und zwar sowohl im Originalsystem als auch im erweiterten System. Man kann jetzt schon erkennen, daß diese Invarianten entscheidenden Einfluß auf die Topologie des erweiterten Phasenraumes haben, so daß die oben entwickelten Methoden nicht direkt übernommen werden können. Als ein Beispiel sei der klassische starre Rotator genannt, dessen Dynamik durch die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{S_z^2}{2} \tag{3.62}$$

beschrieben wird. Hierbei ist S_z die (willkürlich) gewählte z-Komponente des klassischen Spins $\mathbf{S}$. Der Betrag des Spins $S \equiv |\mathbf{S}|$ ist eine Erhaltungsgröße, folglich ist der Phasenraum des Systems nicht unbeschränkt sondern vielmehr durch die Oberfläche einer Kugel mit dem Radius S gegeben. Eine Parametrisierung in kanonischen Koordinaten (q, p) kann z.B. über die Darstellung in Polarkoordinaten erfolgen:

$$q \equiv S_z = S\cos\theta \tag{3.63}$$

$$p \equiv -\arctan S_y/S_x = -\phi. \tag{3.64}$$

mit

$$\{q, q\} = \{p, p\} = 0, \quad \{q, p\} = 1, \tag{3.65}$$

wobei

$$\{F(q_k, p_k), G(q_k, p_k)\} \equiv \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial F(q_k, p_k)}{\partial q_k} \frac{\partial G(q_k, p_k)}{\partial p_k} - \frac{\partial F(q_k, p_k)}{\partial p_k} \frac{\partial G(q_k, p_k)}{\partial q_k} \right) \tag{3.66}$$

die Poissonschen Klammerausdrücke sind. Hiermit lassen sich z.B. die Nosé-Hoover-Bewegungsgleichungen (3.37)-(3.39) (bzw. deren verallgemeinerte Form Gl.(3.53)-(3.56)) aufstellen:

$$\frac{dq}{dt} = 0, \tag{3.67}$$

$$\frac{dp}{dt} = q - \zeta p, \tag{3.68}$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = -\alpha kT. \tag{3.69}$$

Diese Gleichungen machen deutlich, daß die Energie des Original-Systems $E = q^2/2$ auch im erweiterten System eine Erhaltungsgröße ist und die Dynamik im Zeitmittel somit nicht zu einem kanonischem Ensemble führen kann. Grund hierfür ist, wie bereits oben angedeutet, die Krümmung des Phasenraumes, die durch die Invarianten verursacht wird. Für die Herleitung einer numerischen Methode zur kanonischen Simulation von Spin-Systemen muß eine modifizierte Liouville-Gleichung definiert werden, die der Geometrie des Phasenraumes Rechnung trägt. Es muß also gewährleistet sein, daß die Trajektorie begrenzt auf der klassischen Phasenraum-Manigfaltigkeit verläuft und nicht in Regionen gelangen kann, die die Invarianz der individuellen Spin-Beträge verletzt.

Ankopplung des Wärmebades

Die weitere Vorgehensweise zur Ankopplung eines Wärmebades an das Spin-System wird aus Kapitel 3.2.3 übernommen. Zuerst werden zusätzliche Freiheitsgrade an die Bewegungsgleichungen (2.5) gekoppelt [36]:

$$\dot{S}_k^\alpha = \epsilon_{klm} S_m^\alpha \left[\frac{\partial H}{\partial S_l^\alpha} - \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta) G_l^\alpha - \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\xi) F_l^\alpha - ... \right]. \tag{3.70}$$

Hierbei sind κ_1, κ_2 freie Parameter, $n = 3N$ ist die Anzahl der Freiheitsgrade des Spin-Systems, h_1 und h_2 die Ankopplung der Dämonen, ζ und ξ und $\mathbf{G}^\alpha$ und $\mathbf{F}^\alpha$ zunächst beliebige Vektorfunktionen der Spin-Koordinaten. Hier und im folgenden gilt die Einstein-Summenkonvention in bezug auf den ϵ-Tensor. Die Punkte deuten an, daß beliebig viele weitere Dämonen angekoppelt werden können[1]. Durch die Ankopplung der Dämonen gemäß Gl.(3.70) ist weiterhin gewährleistet, daß die individuellen Spin-Beträge erhalten bleiben:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\frac{d}{dt}(\mathbf{S}^\alpha)^2 &= \sum_{k=1}^{3} S_k^\alpha \dot{S}_k^\alpha \\ &= \sum_{k=1}^{3} \epsilon_{klm} S_k^\alpha S_m^\alpha \left[\frac{\partial H}{\partial S_l^\alpha} - \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta) G_l^\alpha - \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\xi) F_l^\alpha - ... \right] \\ &= 0, \end{aligned} \tag{3.71}$$

da ϵ_{ijk} antisymmetrisch und $S_i^\alpha S_k^\alpha$ symmetrisch ist. Analog zum molekulardynamischen Fall Gl.(3.44) wird eine Verteilungsfunktion im erweiterten Phasenraum postuliert:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{S}, \zeta, \xi) &= \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{kT} \{ H(\mathbf{S}) + g_1(\zeta) + g_2(\xi) \} \right) \\ &= f(\mathbf{S})_C \cdot \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{kT} \{ g_1(\zeta) + g_2(\xi) \} \right), \end{aligned} \tag{3.72}$$

[1] Die nachfolgenden Rechnungen werden o.B.d.A. nur unter Berücksichtigung von zwei Dämonen durchgeführt.

wobei $f(\mathbf{S})_C$ der kanonischen Verteilung der Spin-Freiheitsgrade $\mathbf{S} \equiv \{S_i^\alpha\}$ entspricht. Diese Verteilungsfunktion muß stationäre Lösung einer verallgemeinerten Liouville-Gleichung sein, die die Invarianz der Spin-Normen berücksichtigt. Eine mögliche Definition sieht so aus:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{i=1}^{3} \left[\frac{\mathcal{D}(f\dot{S}_i^\alpha)}{\mathcal{D}S_i^\alpha} \right] + \frac{\partial(f\dot{\zeta})}{\partial \zeta} + \frac{\partial(f\dot{\xi})}{\partial \xi} = 0, \tag{3.73}$$

wobei

$$\frac{\mathcal{D}X_i^\alpha}{\mathcal{D}S_j^\alpha} \equiv \frac{\partial X_i^\alpha}{\partial S_j^\alpha} - \frac{S_j^\alpha}{(\mathbf{S}^\alpha)^2} \sum_{k=1}^{3} \left(\frac{\partial X_k^\alpha}{\partial S_k^\alpha} S_k^\alpha \right) \tag{3.74}$$

sei. Bildet man das Skalarprodukt der oben definierten *Phasenraumableitung* mit einem Spin $\mathbf{S}^\alpha$, so gilt

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{3} S_j^\alpha \frac{\mathcal{D}X_i^\alpha}{\mathcal{D}S_j^\alpha} &= \sum_{i=1}^{3} S_j^\alpha \frac{\partial X_i^\alpha}{\partial S_j^\alpha} - \sum_{i=1}^{3} \frac{(S_j^\alpha)^2}{(\mathbf{S}^\alpha)^2} \sum_{k=1}^{3} \left(\frac{\partial X_k^\alpha}{\partial S_k^\alpha} S_k^\alpha \right) \\ &= \sum_{i=1}^{3} S_j^\alpha \frac{\partial X_i^\alpha}{\partial S_j^\alpha} - \frac{(\mathbf{S}^\alpha)^2}{(\mathbf{S}^\alpha)^2} \sum_{k=1}^{3} \left(\frac{\partial X_k^\alpha}{\partial S_k^\alpha} S_k^\alpha \right) \\ &= 0. \end{aligned} \tag{3.75}$$

Das heißt, während der Zeitentwicklung der Dynamik treten keine Komponenten auf, die die individuellen Spin-Beträge verändern könnten. Damit erfüllt die Konstruktion der Ableitung gemäß Gl.(3.74) die geforderte zeitliche Invarianz. Analog zu Kapitel 3.2.3 ergeben sich die fehlenden Bewegungsgleichungen für die Wärmebadfreiheitsgrade ζ und ξ durch Einsetzen der Bewegungsgleichungen (3.70) und der Verteilungsfunktion (3.72) in die verallgemeinerte Liouville-Gleichung (3.73). Mit der Annahme, daß die Gleichungen für $\dot{\zeta}$ und $\dot{\xi}$ nicht explizit von ζ und ξ abhängen

$$\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} = 0, \; \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi} = 0, \tag{3.76}$$

ergeben sich

$$\dot{\zeta} = \frac{\kappa_1}{nkT} \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{ijk} S_k^\alpha \left\{ \frac{\partial H}{\partial S_i^\alpha} G_j^\alpha - kT \frac{\partial G_j^\alpha}{\partial S_i^\alpha} \right\}, \tag{3.77}$$

$$\dot{\xi} = \frac{\kappa_2}{nkT} \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{ijk} S_k^\alpha \left\{ \frac{\partial H}{\partial S_i^\alpha} F_j^\alpha - kT \frac{\partial F_j^\alpha}{\partial S_i^\alpha} \right\}. \tag{3.78}$$

Analog zum molekulardynamischen Fall gilt auch hier, daß die thermischen Verteilungen und die Pseudo-Reibungskoeffizienten über

$$h_1 \equiv \frac{dg_1}{d\zeta}, \quad h_2 \equiv \frac{dg_2}{d\xi}, \tag{3.79}$$

miteinander verknüpft sind. Insgesamt ergibt sich schließlich folgendes Gleichungssystem:

$$\dot{S}_k^\alpha = \epsilon_{klm} S_m^\alpha \left[\frac{\partial H}{\partial S_l^\alpha} - \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta) G_l^\alpha - \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\xi) F_l^\alpha \right], \tag{3.80}$$

$$\dot{\zeta} = \frac{\kappa_1}{nkT} \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{ijk} S_k^\alpha \left\{ \frac{\partial H}{\partial S_i^\alpha} G_j^\alpha - kT \frac{\partial G_j^\alpha}{\partial S_i^\alpha} \right\}, \tag{3.81}$$

$$\dot{\xi} = \frac{\kappa_2}{nkT} \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{ijk} S_k^\alpha \left\{ \frac{\partial H}{\partial S_i^\alpha} F_j^\alpha - kT \frac{\partial F_j^\alpha}{\partial S_i^\alpha} \right\}. \tag{3.82}$$

Die Funktionen h_1, h_2 bzw. g_1, g_2 müssen so gewählt werden, daß die Verteilung f Gl.(3.72) normierbar ist (siehe Abschnitt (4.5)). Man kann auch hier wie bei der molekulardynamischen Variante im vorigen Abschnitt durch Bildung des thermischen Mittelwertes der Terme auf den rechten Seiten von Gl.(3.81) und (3.82) zeigen, daß die Bewegungsgleichungen für die Reibungskoeffizienten proportional zur Differenz zweier Größen sind, deren Verhältnis im kanonischen Mittel gerade kT ist. Als Folge davon verschwinden im kanonischen Mittel die Reibungsterme vollständig aus den Bewegungsgleichungen, so daß man

$$\left\langle \dot{S}_k^\alpha \right\rangle = \left\langle \epsilon_{klm} S_m^\alpha \frac{\partial H}{\partial S_l^\alpha} \right\rangle \tag{3.83}$$

und damit die Präzessionsgleichungen (2.5) im thermodynamischen Mittel erhält. Die Pseudo-Energie, die hier eine Erhaltungsgröße ist, hat die Form

$$\begin{aligned} E^* &= H(\mathbf{S}) + g_1(\zeta) + g_2(\xi) \\ &+ kT \int_0^t \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{klm} S_m^\alpha \left[\frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta) \frac{\partial G_l^\alpha}{\partial S_k^\alpha} + \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\xi) \frac{\partial F_l^\alpha}{\partial S_k^\alpha} \right] dt', \end{aligned} \tag{3.84}$$

was durch Bildung von $\dot{E}^*$ und Einsetzen der Bewegungsgleichungen (3.80)-(3.82) gezeigt werden kann. Der Integrand ist wieder die negative Divergenz der Bewegungsgleichungen. Mit Hilfe des „Zustandsvektors“ $\mathbf{\Phi} = \{\phi_1, \phi_2, ...\} \equiv \{S_1^1, S_2^1, ..., \zeta_1, \zeta_2, ...\}$, der alle Freiheitsgrade des erweiterten Systems enthält, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \dot{\mathbf{\Phi}} &= \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{k=1}^{3} \left(\frac{\partial \dot{S}_k^\alpha}{\partial S_k^\alpha} \right) + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} + \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi} + ... \\ &= \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\partial}{\partial S_k^\alpha} \left\{ \epsilon_{klm} S_m^\alpha \left[\frac{\partial H}{\partial S_l^\alpha} - \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta) G_l^\alpha - \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\xi) F_l^\alpha - ... \right] \right\} \\ &= \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{klm} \left\{ \delta_{km} \left[\frac{\partial H}{\partial S_l^\alpha} - \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta) G_l^\alpha - \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\xi) F_l^\alpha - ... \right] \right\} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
& +\epsilon_{klm} S_m^\alpha \frac{\partial^2 H}{\partial S_l^\alpha \partial S_k^\alpha} \\
& -\epsilon_{klm} S_m^\alpha \left\{ \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta) \frac{\partial G_l^\alpha}{\partial S_k^\alpha} + \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\xi) \frac{\partial F_l^\alpha}{\partial S_k^\alpha} + \ldots \right\} \\
\Leftrightarrow \nabla \cdot \dot{\mathbf{\Phi}} \quad = & \quad - \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{klm} S_m^\alpha \left\{ \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta) \frac{\partial G_l^\alpha}{\partial S_k^\alpha} + \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\xi) \frac{\partial F_l^\alpha}{\partial S_k^\alpha} + \ldots \right\}. \qquad (3.85)
\end{aligned}
$$

Diese Größe wird in Abschnitt (4.5) weiter verwendet und steht in direktem Zusammenhang mit den Möglichkeiten einer Optimierung der Konvergenzeigenschaften.

3.4 Stochastische Molekulardynamik

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, führt die direkte Konsequenz aus der *makroskopischen* Beobachtung von Wärmebadeinflüssen auf ein Teilchen *intuitiv* zu einer stochastischen Beschreibung des Wärmebadkontaktes. Diese Beobachtungen lassen sich durch die folgenden Merkmale charakterisieren:

1. Die Bewegung eines Teilchens, das sich im thermischen Kontakt mit seiner Umgebung befindet, verläuft irregulär und scheint, durch den Einfluß zufällig einwirkender Kräfte bestimmt zu sein.

2. Die thermischen Gleichgewichtseigenschaften eines Systems hängen nicht von der Art des Wärmebades sowie dessen thermischen Eigenschaften ab.

Die wesentliche Idee bei der kanonischen stochastischen Molekulardynamik liegt in der Übertragung genau dieser makroskopischen Beobachtungen auf eine mikroskopische Dynamik. Eine mögliche Realisierung der Temperaturregelung kann dabei z.B. folgendermaßen vorgenommen werden: Ein Teilchen kollidiere nach dem Zufallsprinzip mit einem hypothetischen Teilchen. Dabei soll es sein „Gedächtnis“ verlieren und eine neue Geschwindigkeit bekommen, die ebenfalls per Zufallsprinzip aus einer zur Temperatur T gehörenden Maxwell-Verteilung entnommen wird. Auf diese Weise wird der Einfluß einer zufällig wirkenden Kraft auf das Teilchen simuliert, und die Phasenraumtrajektorie wird diskontinuierlich, sobald der Zufallsprozeß in Gang gekommen ist. Im Prinzip läßt sich mit Hilfe dieser Methode[2] eine kanonische Verteilung erzeugen [37]. Man muß jedoch mit der Wahl der Frequenz für die zufällig auftretenden Geschwindigkeitsänderungen bzw. der

[2] Man spricht hierbei im allgemeinen von „Hybrid-Molekulardynamik“, um zum Ausdruck zu bringen, daß die (mikrokanonischen) Bewegungsgleichungen eine gewisse Zeitlang integriert werden, aber zwischendurch eine „Berührung“ mit einem Wärmebad erfahren, die zu einer Änderung der Impulse bzw. der Gesamtenergie führt.

Kollisionsrate vorsichtig sein. Ist die Kollisionsrate zu groß, verliert das Teilchen sein „Gedächtnis“ der mikrokanonischen Bewegung in kurzer Zeit und es kommt zu einer diffusiven und damit langsamen Bewegung durch den Phasenraum. Ist im Gegensatz dazu die Kollisionsrate zu klein, fluktuiert die Energie des Systems zu langsam mit der Folge, daß das System auf der Zeitskala der Simulationsdauer nicht ergodisch ist. Die Konstruktion einer *kanonischen* stochastischen Methode verzichtet dabei vollkommen auf das Problem der Temperatur-Regelung durch „Austesten“ einer optimalen Kollisionsrate. Als Vorteil einer stochastischen Methode gegenüber einer deterministischen kann ihre „natürliche Ergodizität“, verursacht durch den Gebrauch zufälliger Elemente und dem damit verbunden Symmetriebruch bzgl. der Zeit-Umkehr, angesehen werden. Das Konzept, das in dieser Arbeit vorgestellt werden soll und auf Spin-Systeme übertragen wird, baut auf den Arbeiten von Langevin [38] und Einstein [39] auf, die am Anfang dieses Jahrhunderts die Brownsche Bewegung mit Hilfe stochastischer Methoden erfolgreich modellieren konnten. Die weitere Vorgehensweise ist folgendermaßen: Zunächst werden anhand der sogenannten Langevin-Gleichung die wichtigsten Konzepte zur Theorie der stochastischen Differentialgleichungen (SDGLen) vorgestellt, mit deren Hilfe man zu einer numerischen Approximation des Problems gelangen kann. Die Langevin-Gleichung gilt als Prototyp einer SDGL mit multiplikativem weißen Rauschen. Die Annahme von weißem Rauschen hat weitreichende Konsequenzen und führt allgemein zu Mehrdeutigkeiten beim Aufstellen von SDGLen und letztlich zur Ito-Stratonovich-Kontroverse [40]. Die Forderung nach einer kanonischen Verteilung der Freiheitsgrade des Spin-Systems reicht jedoch aus, um zu einer eindeutigen Formulierung der stochastischen Spin-Dynamik-Gleichungen als Statonovich-SDGLen zu gelangen. Mit Hilfe von Transformationsformeln können diese SDGLen in Ito-SDGLen umgeschrieben werden, so daß eine numerische Approximation durch ein neuartiges Runge-Kutta-Verfahren [41] zur Lösung von SDGLen angewendet werden kann.

3.4.1 Theorie der stochastischen Differentialgleichungen

Ausgangspunkt für alle weiteren Überlegungen sei die Langevin-Gleichung:

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = a(x,t) + b(x,t)f(t). \tag{3.86}$$

Die $f(t)$ sind Zufallsvariablen, deren *Ensemble*-Mittelwerte durch

$$\begin{aligned} \langle f(t) \rangle &= 0, && (3.87) \\ \langle f(t)f(s) \rangle &= \epsilon^2 \delta(t-s) && (3.88) \end{aligned}$$

gegeben seien. Fluktuierende Größen $f(t)$ mit den Eigenschaften (3.87) und (3.88) nennt man auch weißes Rauschen, da ihre spektrale Dichte nach dem Wiener-

Chinchin-Theorem konstant[3] ist:

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t}\left\langle f(t)f(s)\right\rangle dt & (3.89)\\ &= \epsilon^2 & (3.90)\end{aligned}$$

Gleichung (3.86) wird auch als stochastische Differentialgleichung mit multiplikativem Rauschen bezeichnet. Genau genommen macht eine Lösung von Gl.(3.86) *per se* keinen Sinn! Das Problem ist, daß der stochastische Prozeß $f(t)$ die Größe $\dot{x}$ ständig und sprunghaft „anstößt" und damit das Integral $x(t)$ diskontinuierlich macht. Eine Integration von Gl.(3.86) verlangt deshalb zunächst, daß Integrale der Form

$$u(t) \equiv \int_0^t dt' b(x,t')f(t') \qquad (3.91)$$

überhaupt existieren. Das bedeutet, $u(t)$ soll auf jeden Fall eine kontinuierliche Funktion von t sein. Man kann zeigen [40], daß $u(t)$ einen sogenannten Markov-Prozeß darstellt, falls $f(t)$ gemäß Gl.(3.88) delta-korreliert ist. Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von $u(t)$ vollständig durch die Kenntnis des Wertes $u(t')$ mit $t' < t$ bestimmt ist und ein Wert $u(t'')$ mit $t'' < t'$ keinen Einfluß mehr auf die Gewinnung des Wertes von $u(t)$ hat. Mit anderen Worten heißt das, daß eine physikalische Situation in der (unmittelbaren) Zukunft nur durch Ereignisse der Gegenwart, nicht aber durch vergangene Ereignisse beeinflußt wird. Für die Zuwächse dx von Gl.(3.86) während eines kleinen Zeitintervalls dt gilt:

$$dx = \int_t^{t+dt} a(x,t')dt' + \int_t^{t+dt} b(x,t')f(t')dt'. \qquad (3.92)$$

Die hier auftretenden stochastischen Integrale werden nun folgendermaßen ausgewertet: Man berechnet die Werte der Integranden an einer bestimmten Stelle innerhalb des Intervalls $[t, t+dt]$, multipliziert sie dann mit der Länge des Intervalls und betrachtet das Ergebnis als approximativen Beitrag des Integrals. Daraus folgt:

$$dx = a(x,t)dt + b(x,t)\int_t^{t+dt} f(t')dt'. \qquad (3.93)$$

Für das übrig gebliebende Integral schreibt man abkürzend

$$dW_t \equiv \int_t^{t+dt} f(s)ds. \qquad (3.94)$$

Da dW_t im allgemeinen als Grenzwert einer Summe von Zufallsvariablen $f(t)$ betrachtet wird, gilt nach dem Zentralen Grenzwertsatz, daß dW_t normalverteilt

[3]Genau genommen beschreibt weißes Rauschen jedoch einen völlig unphysikalischen Prozeß, da eine über alle Frequenzen konstante spektrale Dichte einer unendlich großen Leistung entspräche! Nichtsdestotrotz lassen sich viele realistische Prozesse durch weißes Rauschen idealisiert beschreiben.

ist. Das bedeutet, daß für den Mittelwert gilt

$$\langle dW_t \rangle = 0, \tag{3.95}$$

und die Varianz ist

$$\left\langle (dW_t)^2 \right\rangle = \int_t^{t+dt} dt_1 \int_t^{t+dt} dt_2 \, \langle f(t_1) f(t_2) \rangle = \epsilon^2 dt. \tag{3.96}$$

Es ist wieder

$$\langle dW_t dW_s \rangle = 0 \tag{3.97}$$

solange sich die Zeitintervalle $[t, t + dt]$ und $[s, s + dt]$ nicht überlappen, was bei aufeinanderfolgenden Zeitschritten auch nicht geschieht. Dadurch, daß die Varianz *linear* in dt ist kann man deutlicher schreiben:

$$dW_t = \epsilon f(t) \sqrt{dt}. \tag{3.98}$$

Damit gilt die Vorschrift:

$$dx = a(x,t)dt + b(x,t)\epsilon f(t)\sqrt{dt} = a(x,t)dt + b(x,t) \otimes dW_t, \tag{3.99}$$

bzw. als Integral-Gleichung:

$$x(t) - x(0) = \int_0^t a(x,s)ds + \int_0^t b(x,s) \otimes dW_s. \tag{3.100}$$

Faßt man das zweite Integral im Sinne einer Riemann-Stieltjes-Definition auf, so gilt:

$$\int_0^t b(x,s) \otimes dW_s \equiv \operatorname*{ms-lim}_{n\to\infty} \sum_{i=1}^n b[\delta x(t_i) + (1-\delta)x(t_{i-1}), t_{i-1}][W_{t_i} - W_{t_{i-1}}], \tag{3.101}$$

mit der Folge $0 \le t_1 \le ... \le t$ und $0 \le \delta \le 1$. Man kann zeigen [40], daß die rechte Seite von Gl.(3.101) (mindestens) für die Fälle $\delta = 0$ und $\delta = 1/2$ konvergiert. Der Ausdruck ms-lim symbolisiert hier die mittlere quadratische Konvergenz einer Folge $\{X_n\} \to X$ gemäß

$$\operatorname*{ms-lim}_{n\to\infty} X_n = X \iff \lim_{n\to\infty} \left\langle (X_n - X)^2 \right\rangle = 0 \tag{3.102}$$

Für kleine Zeitintervalle dt läßt sich Gl.(3.101) auch als

$$b(x,t) \otimes dW_t \equiv b[\delta x(t+dt) + (1-\delta)x(t), t] dW_t \tag{3.103}$$

schreiben. Mit

$$\delta x(t+dt) + (1-\delta)x(t) = \delta(x(t)+dx) + (1-\delta)x(t) = x(t) + \delta dx \tag{3.104}$$

bekommt man für Zuwächse dx (vgl. Gl.(3.86)) folgende implizite Gleichung:

$$dx = a(x,t)dt + b(x + \delta \cdot dx, t)dW_t. \tag{3.105}$$

Eine Taylor-Entwicklung des zweiten Summanden bis zur Ordnung dt ergibt

$$\begin{aligned}
b(x + \delta dx, t)dW_t &= b(x,t)dW_t + \delta \frac{\partial b(x,t)}{\partial x} dx dW_t + ... \\
&= b(x,t)dW_t + \delta \frac{\partial b(x,t)}{\partial x} a(x,t)\epsilon f(t) dt^{3/2} \\
&+ \delta \frac{\partial b(x,t)}{\partial x} b(x + \delta dx, t)(dW_t)^2 + ... \\
&= b(x,t)\epsilon f(t)\sqrt{dt} \\
&+ \delta \frac{\partial b(x,t)}{\partial x} b(x,t)(dW_t)^2 + O(dt^{3/2}),
\end{aligned} \tag{3.106}$$

wobei Gl.(3.105) eingesetzt wurde. Damit erhält man für den Zuwachs dx, wenn man alle Terme der Ordnung $\sqrt{dt}$ und dt aufsammelt:

$$dx = a(x,t)dt + \delta \frac{\partial b(x,t)}{\partial x} b(x,t)(dW_t)^2 + b(x,t)dW_t. \tag{3.107}$$

Stellt man diesem Zuwachs einen anderen, nämlich $\widetilde{dx}$, gegenüber, den man erhält, wenn man in Gl.(3.107) $(dW_t)^2$ durch den einfacheren Ausdruck $\langle (dW_t)^2 \rangle = \epsilon^2 dt$ ersetzt, so ergibt sich für gegebenes x:

$$\left\langle \left(dx - \widetilde{dx} \right)^2 \right\rangle = \mathcal{O}(dt). \tag{3.108}$$

Damit unterscheiden sich im quadratischen Mittel beide Zuwächse um Terme, die stärker als dt für $dt \to 0$ verschwinden. Ein Aufaddieren der Zuwächse dx bzw. $\widetilde{dx}$ über endliche Zeitintervalle, wie in Gl.(3.100), wird damit zu Ergebnissen führen, die im quadratischen Mittel für $dt \to 0$ übereinstimmen. Damit vereinfacht sich Gl.(3.107) zu

$$dx = \left[a(x,t) + \delta \frac{\partial b(x,t)}{\partial x} b(x,t)\epsilon^2 \right] dt + b(x,t)dW_t. \tag{3.109}$$

Danach gilt, daß man, je nachdem an welcher Stelle der Integrand in Gl.(3.92) ausgewertet wird, einen *anderen* Zuwachs dx in der Ordnung dt erhält! Die Abhängigkeit des Zuwachses vom Parameter δ zeigt also, daß man sich bei der Formulierung seines Problems *vorher* für eine Interpretation entscheiden muß! Setzt man $\delta = 0$, so spricht man von der Ito-Interpretation der Langevin-Gleichung und schreibt

$$\dot{x} = a(x,t) + b(x,t)f(t). \tag{3.110}$$

Für den Fall $\delta = 1/2$ schreibt man dagegen

$$\dot{x} = a(x,t) + b(x,t) \circ f(t) \tag{3.111}$$

und kennzeichnet so die Stratonovich-Interpretation der Langevin-Gleichung. Hat man sich für eine Interpretation entschieden, so kann man die jeweiligen Versionen ineinander umrechnen. Hat man eine Gleichung in der Form (3.111) aufgestellt, ergibt sich für die Ito-Version: (vgl. (3.109)

$$dx = a(x,t) + \frac{1}{2}\frac{\partial b(x,t)}{\partial x} b(x,t)\epsilon^2 + b(x,t)f(t). \tag{3.112}$$

Umgekehrt kann man Gl. (3.110) auch als Stratonovich-Gleichung

$$dx = a(x,t) - \frac{1}{2}\frac{\partial b(x,t)}{\partial x} b(x,t)\epsilon^2 + b(x,t) \circ f(t) \tag{3.113}$$

schreiben. Damit hat man erreicht, daß die Integration von Gl.(3.86) mathematisch konsistent durchgeführt werden kann. Offen bleibt zunächst jedoch die Antwort auf die Frage nach der Interpretation. Diese als Ito-Stratonvich-Kontroverse [40] bezeichnete Situation ist die Folge der Verwendung von weißem Rauschen in der Langevin-Gleichung (3.86). Im allgemeinen ist es nicht möglich zu bestimmen, welche Interpretation die richtige ist. Für die stochastische Spin-Dynamik läßt sich jedoch zeigen, daß aufgrund der Forderung nach einer kanonischen Verteilung der Freiheitsgrade des Spin-Systems nur die Stratonovich-Interpretation in Frage kommt.

3.5 Stochastische Spin-Dynamik

Langevin [38] benutzte 1908 zur Beschreibung der Brownschen Bewegung Newtons Gesetze, wobei er annahm, daß das Teilchen zwei Kräfte erfahre:

1. Eine systematische Kraft $-\lambda\dot{x}(t)$, die die dynamische Reibung des Teilchens im Medium repräsentiert, wobei λ der Reibungskoeffizient und x die Verschiebung bedeuten.
2. Eine schnell fluktuierende Kraft $F(t)$, die den (ungeordneten) Einfluß der Umgebung bzw. des Wärmebades darstellt und übrig bleibt, wenn man die Reibungskraft subtrahiert.

Resultierend erhält man entsprechend Newtons zweitem Gesetz:

$$m\frac{d^2x(t)}{dt^2} = -\lambda\frac{dx(t)}{dt} + F(t). \tag{3.114}$$

Mit der Annahme, daß die fluktuierenden Kräfte $F(t)$ durch weißes Rauschen charakterisiert werden können, stellt diese Gleichung quasi den Prototyp einer stochastischen Differentialgleichung dar. Als Ausgangspunkt für die Entwicklung der stochastischen Spin-Dynamik nach dem Vorbild Langevins dienen, wie bei der Formulierung der deterministischen Methode, die klassischen Präzessionsgleichungen (2.5):

$$\dot{\mathbf{S}}^\alpha = \mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{S}^\alpha \tag{3.115}$$

mit der Abkürzung

$$\mathbf{h}^\alpha \equiv \frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}^\alpha} \tag{3.116}$$

für das lokale Feld am Gitterplatz α. Der Einfluß der Umgebung bzw. des Wärmebades soll nun analog zur Beschreibung Langevins im Falle des Brownschen Teilchens durch Addition eines dissipativen und eines fluktuierenden Terms simuliert werden:

$$\dot{\mathbf{S}}^\alpha = \mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{S}^\alpha - \lambda(\mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{S}^\alpha) \times \mathbf{S}^\alpha + \mathbf{f}^\alpha(t) \times \mathbf{S}^\alpha \tag{3.117}$$

Hierbei bezeichnet $\lambda(\mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{S}^\alpha) \times \mathbf{S}^\alpha$ die sogenannte Landau-Lifshitz-Dämpfung [14] mit der (positiven) Dämpfungskonstante λ. Der Einfluß der Landau-Lifshitz-Dämpfung entspricht einer „Kraft“, die senkrecht zur Präzession und senkrecht zum Spin wirkt und damit im Laufe der Zeitentwicklung eine Parallelstellung des Spins zum lokalen Feld erzwingt, da in diesem Zustand die Präzession und damit der „Antrieb“ der Landau-Lifshitz-Dämpfung zum Stillstand kommt. Mit anderen Worten: Das System verliert die, durch die Anfangsbedingungen vorgegebene, Energie und begibt sich in seinen Grundzustand zur Temperatur $T = 0$ (siehe Abbildung 3.1). Um auch endliche Temperaturen beschreiben zu können, addiert man den Term $\mathbf{f}^\alpha(t) \times \mathbf{S}^\alpha$, der ein mit der Amplitude ϵ fluktuierendes Zusatzfeld $\mathbf{f}^\alpha(t)$ enthält, das den Einfluß zufällig auftretender Kräfte simulieren soll. Dieser Term steht quasi in Konkurrenz zur vollständigen Dissipation durch die Landau-Lifshitz-Dämpfung (siehe Abbildung 3.2). Ziel ist es nun, einen Zusammenhang zwischen der Dämpfungskonstante λ und der Fluktuationsamplitude ϵ der Art herzustellen, daß im zeitlichen Mittel eine kanonische Verteilung der Freiheitsgrade des Systems $\{\mathbf{S}^\alpha\}$ zur Temperatur $T > 0$ erreicht wird. Die Konstruktion beider Terme garantiert auch hier die Erhaltung der einzelnen Spin-Beträge, was analog zu Gl.(2.6) gezeigt werden kann. Um zu einer (numerischen) Lösung dieses Problems zu gelangen, sollen die Gleichungen (3.117) auf eine Langevin-Gleichung (3.86) abgebildet werden. Dazu müssen zunächst die physikalischen Vorraussetzungen definiert werden, unter denen sich die Fluktuationen $\mathbf{f}^\alpha$ näherungsweise als weißes Rauschen beschreiben lassen:

1. Die $\mathbf{f}^\alpha(t)$ seien unabhängig vom Ort bzw. Gitterplatz α.

2. Die Dauer der Zufallsprozesse $\mathbf{f}^\alpha(t)$ und die Intervalle zwischen ihnen sollen viel kleiner sein als die Zeitskalen der Bewegung der Spins. Die 'Kollisionen'

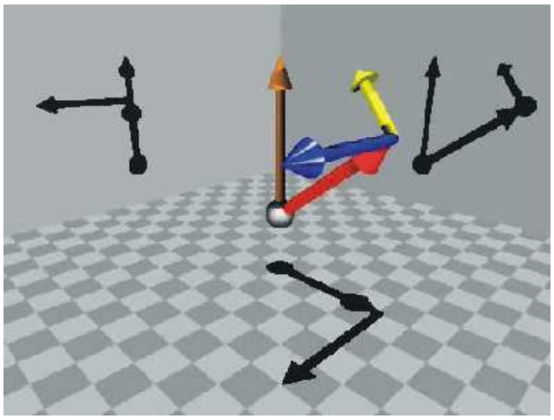


Abbildung 3.1: Präzession (blau) eines klassischen Spins (rot) um ein lokales Feld (gold). Die Schatten entsprechen der Projektion der kartesischen Koordinaten. Die Landau-Lifshitz-Dämpfung (gelb) wirkt senkrecht zur Richtung des lokalen Feldes, zur Spin-Richtung und zur Präzessionsbewegung. Das System verliert Energie und relaxiert in seinen Grundzustand, d.h. die Landau-Lifshitz-Dämpfung treibt das System zu einer Parallelstellung von Spin und lokalem Feld, wobei der Betrag des Spin-Vektors erhalten bleibt.

erfolgen praktisch instantan, was durch

$$\left\langle f_i^\alpha(t) f_j^\beta(t')\right\rangle = \epsilon^2 \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t') \tag{3.118}$$

ausgedrückt werden kann.

3. Die Fluktuationen seien vollkommen ungerichtet, d.h. es gelte

$$\langle \mathbf{f}^\alpha(t)\rangle = 0. \tag{3.119}$$

Die Mittelungen sind wieder als Ensemble-Mittel zu verstehen. Gemäß dem Wiener-Chinchin-Theorem gilt mit Gl.(3.118):

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t}\left\langle f_i^\alpha(t) f_j^\beta(t')\right\rangle dt \\ &= \epsilon^2. \end{aligned} \tag{3.120}$$

Das heißt, die spektrale Dichte der Fluktuationen $P(\omega)$ ist unabhängig von der Frequenz ω und entspricht somit der von weißem Rauschen. Ziel ist es, die Gleichungen (3.117) so umzuformulieren, daß sie zumindest numerisch integriert werden können. Zunächst werden die Gl.(3.117) als stochastische Differentialgleichungen mit multiplikativem Rauschen entsprechend Gl.(3.86) geschrieben. Im Unterschied zum vorherigen Abschnitt hat man es hier mit einem $3N$-dimensionalen Problem zu tun. Bildet man aus den Spin-Freiheitsgraden einen entsprechenden Vektor gemäß $\mathbf{S} \equiv \{\mathbf{S}^\alpha\} \equiv \{S_i^\alpha\}$ (mit $\alpha = 1, ..., N; i = x, y, z$), so kann man folgende kompakte Schreibweise verwenden:

$$d\mathbf{S} \;=\; \mathbf{a}(\mathbf{S})dt + \epsilon \sum_{r=1}^{3N} \boldsymbol{\sigma}_r(\mathbf{S}) \otimes dW_r. \tag{3.121}$$

Hierbei symbolisiert $\otimes$ den Umstand das bislang noch keine Annahme über die Interpretation der Gleichung gemacht wurde. Abkürzend für den Driftterm wurden

$$a_i^\alpha \;=\; A_i^\alpha - \lambda C_i^\alpha, \quad \mathbf{A}^\alpha = \mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{S}^\alpha, \quad \mathbf{C}^\alpha = (\mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{S}^\alpha) \times \mathbf{S}^\alpha, \tag{3.122}$$

$$\mathbf{h}^\alpha \;=\; \frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}^\alpha}, \tag{3.123}$$

verwendet. Der Vektor $\boldsymbol{\sigma}_r$ enthält die Spin-Komponenten des Kreuzproduktes mit den Rauschtermen und ist im Anhang B ausführlich beschrieben. Was bleibt, ist die Frage nach der Interpretation von Gl.(3.121), sowie nach der Größe der Rauschamplitude ϵ. Zur Beantwortung beider Fragen geht man prinzipiell wie bei der Entwicklung der deterministischen Methode vor. Auch hier müssen sich die Spin-Freiheitsgrade im thermodynamischen Gleichgewicht durch eine Boltzmann-Verteilung gemäß

$$f_C(\mathbf{S}) = \exp[-H(\mathbf{S})/kT] \tag{3.124}$$

beschreiben lassen. Dazu wird im Rahmen der deterministischen Methode eine Dynamik der Art konstruiert, daß die stationäre Lösung einer auf dem gesamten Konfigurationsraum definierten Liouville-Gleichung eine Verteilungsfunktion besitzt, die die gewünschte Boltzmann-Verteilung enthält. Eine ähnlich fundamentale Bedeutung kommt in der Theorie der stochastischen Prozesse der *Fokker-Planck-Gleichung* zu [40]. Stochastische Differentialgleichungen wie die Langevin-Gleichung bzw. ihr spin-dynamisches Analogon stellen einen Markov-Diffusionsprozeß dar, dessen Verteilungsfunktion stationäre Lösung einer entsprechenden Diffusions-Gleichung, eben jener Fokker-Planck-Gleichung sein muß. Die Mehrdeutigkeiten, die aufgrund der Annahme weißen Rauschens bereits bei der Aufstellung stochastischer Differentialgleichungen aufgetaucht sind, führen grundsätzlich auch bei der Bestimmung der Verteilungsfunktion zu Mehrdeutigkeiten. Für eine Formulierung gemäß Gl.(3.117) kann jedoch gezeigt werden, daß Gl.(3.121) als Stratonovich-SDGL mit einer Rauschamplitude

$$\epsilon^2 = 2\lambda kT \tag{3.125}$$

aufgefaßt werden muß [42]-[44],[45]. Dieser fundamentale Zusammenhang zwischen Dämpfungskonstante λ (Dissipation) und Rauschamplitude ϵ (Fluktuation) wird allgemein als *Fluktuations-Dissipations-Theorem* bezeichnet und wurde bereits von Einstein bei seinen Betrachtungen zum Brownschen Teilchen gefunden[4].

[4]deshalb auch häufig *Einstein-Relation* genannt.

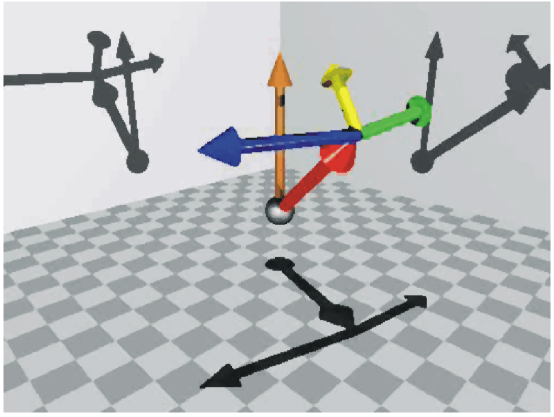


Abbildung 3.2: Präzession (blau) eines klassischen Spins (rot) um ein lokales Feld (gold) unter Einfluß der Landau-Lifshitz-Dämpfung (gelb) und thermischer Fluktuationen (grün), die dazu konkurrierend in der Tangentialebene senkrecht zum Spin wirken und für $T > 0$ die vollständige Dissipation verhindern.

Zur numerischen Realisierung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein von Milstein und Tret'yakov [41] vorgeschlagenes Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung implementiert, daß einen globalen Fehler der Ordnung $\mathcal{O}(h^4 + \epsilon^2 h^2)$ aufweist, wobei $h = t_{m+1} - t_m$ die Schrittweite ist. Eine detaillierte Beschreibung der numerischen Approximation von Gl. (3.121) befindet sich in Anhang B.

4. Ergebnisse

„Mehr als Kleinigkeiten kann man mit bloßem Auge dort, wo Wahrheit ist, nicht sehen. “

Franz Kafka

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus Untersuchungen zu den numerischen Eigenschaften der beiden Spin-Dynamik-Konzepte vorgestellt und diskutiert. Dabei steht zunächst die zentrale Frage nach der Ergodizität beider Methoden im Raum. Nur, wenn ergodisches Verhalten auftritt, lassen sich mit Hilfe zeitlicher Mittelwerte auch thermodynamische, kanonische Mittelwerte erzeugen. Die wichtigste Größe in diesem Zusammenhang ist die Autokorrelationsfunktion, die quasi als Indikator für Ergodizität gilt. Indikator deshalb, da die Ergoden-Hypothese (Abschnitt 4.3) im allgemeinen nicht bewiesen werden kann und man gerade bei der deterministischen Methode noch weitere Merkmale ergodischen Verhaltens untersuchen muß. Die stochastische Methode „garantiert“ bereits durch die Verwendung diskontinuierlicher, zufälliger Elemente die Erzeugung einer diffusen Trajektorie und damit die vollständige Bedeckung des Phasenraumes. Die Verwendung der „richtigen“ Rauschamplitude $\epsilon^2 = 2\lambda kT$ sorgt gleichzeitig dafür, daß die Häufigkeit der Bedeckung einzelner Phasenraumpunkte dem kanonischen Maß entspricht (Abschnitt 4.4.1). Der Gebrauch deterministischer Gleichungen verlangt dagegen eine vorsichtigere Vorgehensweise. Ergodizität kann es hier nur dann geben, wenn die dynamischen Gleichungen chaotisches Verhalten zeigen, was in direktem Zusammenhang mit der Größe des Ljapunov-Exponenten steht (Abschnitt 4.4.2). Mit dessen numerischer Bestimmung kann man nicht nur die Existenz chaotischen Verhaltens nachweisen, sondern auch grundsätzliche Fragen zur Integrabilität von Spin-Systemen beantworten. Einige Beispiele werden dazu in Abschnitt 4.4.3 behandelt. *Deterministisches Chaos* ist aber nur notwendige Bedingung für das Auftreten von Ergodizität, jedoch nicht hinreichend. Erst zusätzliche Betrachtungen in Abschnitt 4.4.4 zeigen, daß auch die Anwendung der deterministischen Methode zu ergodischen Phasenraumtrajektorien führt. Der nächste Abschnitt 4.5 behandelt die Konvergenzeigenschaften beider Methoden bzw. deren Optimierung. Dabei wird sich zeigen, daß im Rahmen der deterministischen Methode, bedingt durch die große Anzahl von Parametern, grundsätzlich mehr Möglichkeiten zur Konvergenzverbesserung gegeben sind. Dieser Umstand ist jedoch gleichzeitig Vor- *und* Nachteil. Man stellt zunächst fest, daß eine optimale Konvergenz von Parametern abhängig ist, allen voran den Kopplungstärken κ_i, die wiederum von den *physikalischen* Bedingungen wie Anzahl der Spins, Austauschkopplung und der Temperatur abhängen. Erst die quantitative Analyse der Trajektoriendiffusion mit Hilfe der in Abschnitt 4.6 definierten Diffusivität zeigt, daß es „intrinsische" Zusammenhänge innerhalb der Methode gibt, die bislang nicht entdeckt oder ausgenutzt wurden. Als wichtigstes Ergebnis dieser Analysen wird in Abschnitt 4.7 die Entwicklung und Funktion einer neuartigen *adaptiven dynamischen Wärmebadkopplung* vorgestellt. Deren numerische Umsetzung führt auf einen einfachen und robusten Algorithmus, der *automatisch* immer eine optimale Wärmebadkopplung findet, und zwar weitgehend *unabhängig* von den physikalischen Bedingungen. Damit sind die Voraussetzungen für Anwendungen auf derzeit aktuelle, nanomagnetische Moleküle gegeben, die im nächsten Kapitel präsentiert werden.

4.1 Simulation magnetischer Eigenschaften

Zentrale Größe für die Berechnung magnetischer Eigenschaften ist die dynamische Spin-Paarkorrelationsfunktion

$$C_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau,T) = \left\langle \hat{S}_i^\alpha \hat{S}_j^\gamma(\tau) \right\rangle \tag{4.1}$$

$$= \frac{\mathrm{Sp}\left\{\exp(-\beta\hat{H})\hat{S}_i^\alpha \exp\left(i\tau\hat{H}/\hbar\right)\hat{S}_j^\gamma \exp\left(-i\tau\hat{H}/\hbar\right)\right\}}{\mathrm{Sp}\left\{\exp(-\beta\hat{H})\right\}}. \tag{4.2}$$

Hierbei bedeuten α und γ die Gitterplätze, i, j die x, y, z Komponenten der Spin-Operatoren, $\beta \equiv (kT)^{-1}$ und τ die Zeit. Der Spezialfall

$$C^0(\tau,T) \equiv \sum_{i=x,y,z} C_{ii}^{\alpha\alpha}(\tau,T) \tag{4.3}$$

wird als Autokorrelation bezeichnet und stellt ein Maß für die *Ähnlichkeit* des zeitlichen Verlaufs der Spinkomponente $\hat{S}_i^\alpha$ mit sich selbst dar, wenn sie um eine Zeit τ verschoben ist. Die Autokorrelation nimmt für $\tau = 0$ ihren größten Wert an:

$$C^0(\tau = 0, T) = 1 \tag{4.4}$$

Die Zeitentwicklung der Operatoren $\hat{S}_j^\gamma(\tau)$ in Gl.(4.1) entspricht der Darstellung im Heisenberg-Bild (siehe Abschnitt 2.1):

$$\hat{S}_j^\gamma(\tau) = \exp\left(i\tau\hat{H}/\hbar\right)\hat{S}_j^\gamma \exp\left(-i\tau\hat{H}/\hbar\right). \tag{4.5}$$

Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 erläutert, ist die Dimensionalität des quantenmechanischen Problems für N Spins von der Größe $(2S+1)^N$, was selbst im Fall kleiner Systeme eine exakte Lösung sehr aufwendig oder gar unmöglich macht. Gemäß Abschnitt 2.1 kann man die Zeitentwicklung der Spin-Operatoren Gl.(4.5) im klassischen Limes durch die gekoppelten, nicht-linearen Präzessionsgleichungen (2.5)

$$\dot{\mathbf{S}}^\alpha = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}^\alpha} \times \mathbf{S}^\alpha \tag{4.6}$$

ersetzen. Der quantenmechanische kanonische Mittelwert Gl.(4.1) wird durch den klassischen kanonischen

$$C_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau, T) = \left\langle S_i^\alpha S_j^\gamma(\tau) \right\rangle = \frac{\int d\Gamma \exp\left(-\beta H\right) S_i^\alpha S_j^\gamma(\tau)}{\int d\Gamma \exp\left(-\beta H\right)} \tag{4.7}$$

ersetzt.

Der fundamentale Charakter der dynamischen Spin-Paarkorrelationsfunktion $C_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau, T)$ kann gar nicht stark genug betont werden! Grundsätzlich lassen sich die experimentellen Techniken zur Untersuchung magnetischer Materialien in zwei Kategorien einteilen. Die eine beinhaltet die Messung statischer Eigenschaften wie der spezifischen Wärme oder der Suszeptibilität und die andere die Messung der dynamischen Eigenschaften wie zum Beispiel Spin-Gitter-Relaxationszeiten in Kernspinresonanzexperimenten oder Neutronen-Streuquerschnitte. Die theoretische Berechnung *jeder* dieser Größen ist mit der Spin-Paarkorrelationsfunktion verknüpft [30, 32]! Die physikalischen Systeme, die den Simulationen in den folgenden Abschnitten zugrunde liegen, stellen eindimensionale Spin-Ketten und -Ringe dar, deren Wechselwirkung durch eine Heisenberg-Hamiltonfunktion beschrieben wird. Für diese Systeme existieren analytische Ausdrücke für *statische* magnetische Größen wie die Spin-Paarkorrelation $C_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau \equiv 0, T)$ oder daraus folgend die statische Suszeptibilität, so daß entsprechende quantitative Vergleiche möglich werden.

4.2 Statische magnetische Eigenschaften klassischer eindimensionaler Heisenberg-Systeme

Die Hamiltonfunktion im Heisenberg-Modell

Ausgangspunkt ist das klassische Heisenberg-Modell Gl.(2.19) für identische Spins mit isotroper Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn im externen Magnetfeld $\mathbf{H}$. Durch die Wechselwirkung der Spins mit einem externen Magnetfeld $\mathbf{H}$ ergibt sich eine zusätzliche potentielle Energie. Das magnetische Moment ist

$$\mathbf{M} = g\left(\frac{-e}{2mc}\right)\sum_{\alpha=1}^{M}\hat{\mathbf{S}}^{\alpha} = -g\mu_B\sum_{\alpha=1}^{M}\hat{\mathbf{S}}^{\alpha}, \tag{4.8}$$

wobei μ_B das Bohrsche Magneton und g der Landé-Faktor ist. Die zusätzliche potentielle Energie im Magnetfeld (=Zeeman-Energie) ist

$$U = -\mathbf{M}\cdot\mathbf{H} = g\mu_B\mathbf{H}\cdot\sum_{\alpha=1}^{M}\hat{\mathbf{S}}^{\alpha}. \tag{4.9}$$

Im klassischen Limes ersetzt man die Spin-Operatoren $\hat{\mathbf{S}}^{\alpha}$ (in Einheiten von $\hbar$) durch klassische Vektoren $\mathbf{S}^{\alpha}$ mit dem Betrag $\sqrt{S(S+1)}$, wobei S die Spin-Quantenzahl ist. Es ergibt sich folgende Hamilton-Funktion:

$$H_C(\mathbf{S}) = -J_c\sum_{\alpha=1}^{M}\mathbf{S}^{\alpha}\cdot\mathbf{S}^{\alpha+1} - \mu_c\mathbf{H}\cdot\sum_{\alpha=1}^{M}\mathbf{S}^{\alpha}. \tag{4.10}$$

Hierbei ist $J_c \equiv JS(S+1)$ und $\mu_c \equiv g\mu_B\sqrt{S(S+1)}$, so daß im folgenden $\mathbf{S}^{\alpha}$ Einheitsvektoren darstellen. Diese Hamilton-Funktion beschreibt eine Kette mit $M \equiv N+1$ Spins bzw. mit der Randbedingung $\mathbf{S}^{\alpha+1} \equiv \mathbf{S}^1$ einen Ring mit $M \equiv N$ Spins.

Statische Korrelationsfunktionen

Mit Hilfe von Gl.(4.7) ergibt sich für ein M-Spin-System die gleichzeitige bzw. statische Paarkorrelationsfunktion

$$C_M(n,T) \equiv \sum_{i=x,y,z} C_{ii}^{\alpha,\alpha+n}(\tau \equiv 0, T) \tag{4.11}$$

zur Temperatur T ohne externes Magnetfeld ($\mathbf{H} = 0$) zu

$$C_M(n,T) = \left\langle \mathbf{S}^{\alpha}\cdot\mathbf{S}^{\alpha+n}\right\rangle_M \equiv Z_M^{-1}\int d\Gamma \exp\left(-\frac{H_C}{kT}\right)\mathbf{S}^{\alpha}\cdot\mathbf{S}^{\alpha+n}. \tag{4.12}$$

Hierbei ist $d\Gamma \equiv \prod_{\alpha=1}^{M}(d\Omega_\alpha/4\pi)$ mit $d\Omega_\alpha = \sin\theta_\alpha d\theta_\alpha d\phi_\alpha$ als Raumwinkelelement um $\mathbf{S}^{\alpha}$. Mit Z_M ist das klassische Zustandsintegral $Z_M = \int d\Gamma \exp(-H_C/kT)$ gemeint. Mit $K \equiv J_c/kT$ ergibt sich für Ketten der Ausdruck [26]

$$C_M^c(n,T) = u^n(K), \tag{4.13}$$

wobei $u(K) \equiv (\coth K - 1/K)$ die Langevin-Funktion ist. Für Ringe gilt [25, 27]:

$$C_M^r(n,T) = \frac{\sum_{l=0}^{\infty}(l+1)f_l^M(K)[\rho_l^n(K) + \rho_l^{M-n}(K)]}{\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)f_l^M(K)}, \tag{4.14}$$

wobei $f_l(K) \equiv \sqrt{\pi/(2K)} I_{l+(1/2)}(K)$ die modifizierten sphärischen Bessel-Funktionen der Ordnung l und $\rho_l(K) \equiv f_{l+1}(K)/f_l(K)$ seien. Man findet weiterhin [25]:

$$\lim_{M\to\infty} C_M^r(n,T) = C_M^c(n,T). \tag{4.15}$$

Das heißt, im Grenzfall unendlich langer Ringe ist die Paarkorrelation unabhängig von der Art der Randbedingung und stimmt mit der (von der Länge unabhängigen) Paarkorrelation der Kette überein. Physikalisch vermittelt die statische Paarkorrelation ein Bild von der „instantanen“ Situation des Systems. Qualitativ beschreiben $C_M^r(n,T)$ und $C_M^c(n,T)$ die Wahrscheinlichkeit, einen Spin $\mathbf{S}^{\alpha+n}$ im Abstand n parallel oder antiparallel[1] ausgerichtet zu einem Spin $\mathbf{S}^\alpha$ am Ort α anzutreffen. Dieses Verhalten läßt sich formelmäßig durch

$$C_M^{r,c}(n,T) = \exp\left(-n/\eta_{r,c}\right) \tag{4.16}$$

ausdrücken. Man nennt $\eta_{r,c}$ die (temperaturabhängige) Korrelationslänge [30].

Statische Suszeptibilitäten

Für die statische Suszeptibilität pro Spin ohne externes Magnetfeld gilt

$$\chi_M(T) = \frac{1}{MkT}\left(\frac{\partial^2 Z_M(\mathbf{H})}{\partial H^2}\right)_{H=0}. \tag{4.17}$$

Einsetzen des Zustandsintegrals mit der Hamilton-Funktion Gl.(4.10) ergibt [25, 26]

$$\chi_M(T) = \frac{\mu_c^2}{kT}\ \tilde{\chi}_M(T), \tag{4.18}$$

mit

$$\tilde{\chi}_M(T) = \frac{1}{M}\sum_{\alpha,\beta}^{M}\left\langle \mathbf{S}^\alpha\cdot\mathbf{S}^\beta\right\rangle_M. \tag{4.19}$$

Für genügend hohe Temperaturen sind alle Spins unkorreliert und $\tilde{\chi}_M(T)$ erreicht den Wert 1. Gl.(4.18) reduziert sich zum Curie-Gesetz $\chi(T) \propto T^{-1}$. Mit Hilfe der Darstellung der Paarkorrelationsfunktion für Ketten Gl.(4.13) erhält man

$$\tilde{\chi}_M^c(T) = \frac{1+u(K)}{1-u(K)} - \frac{2u(K)}{M}\frac{1-u(K)^M}{(1-u(K))^2}. \tag{4.20}$$

Einsetzen von Gl.(4.14) ergibt für die Suszeptibilität bei Ringen

$$\tilde{\chi}_M^r(T) = 1 + 2\frac{\sum_{l=0}^{\infty}(l+1)\left[\frac{f_l^M f_{l+1} - f_l f_{l+1}^M}{f_l - f_{l+1}}\right]}{\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1) f_l^M(K)}. \tag{4.21}$$

[1] je nach Vorzeichen der Austauschkopplung J

Für $N = 1$ reduzieren sich Gl.(4.21) und Gl. (4.20) zu 1 und Gl.(4.18) ergibt $\chi_1(T) = \mu_c^2/kT$, den korrekten Wert für einen einzelnen paramagnetischen Spin. Außerdem gilt auch hier wieder [25]

$$\lim_{N\to\infty} \tilde{\chi}_M^c(T) = \lim_{N\to\infty} \tilde{\chi}_M^r(T) = \frac{1+u(K)}{1-u(K)}, \tag{4.22}$$

das heißt die Unabhängigkeit von der Art der Randbedingung im Grenzfall unendlich langer Ketten bzw. Ringe.

4.3 Ergodizität und Konvergenz

Angenommen ein klassisches Spin-System entwickele sich in der Zeit gemäß einer Hamilton-Funktion $H(\mathbf{S})$. Die dynamischen Bewegungsgleichungen werden durch die Lie-Poisson-Klammern G.(2.3) erzeugt. Für irgendeine Observable $A(\mathbf{S})$ kann man den Zeitmittelwert entlang einer Trajektorie entsprechend

$$\overline{A(\mathbf{S})} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' A(\mathbf{S}(t')) \tag{4.23}$$

berechnen. Gleichzeitig kann man den Phasenraum-Mittelwert dieser Observablen gemäß

$$\langle A(\mathbf{S}) \rangle = \frac{1}{Z} \int d\Gamma A(\mathbf{S}) \tag{4.24}$$

bestimmen. Hierbei ist $d\Gamma$ das Phasenraum-Maß und Z das Zustandsintegral. Da wir an Mittelwerten des kanonischen Ensembles interessiert sind, beinhaltet das Phasenraum-Maß den Boltzmann-Faktor $\exp(-H(\mathbf{S})/kT)$. Man nennt ein System ergodisch, wenn die Zeitmittelung dem Ensemble-Mittel gemäß

$$\overline{A(\mathbf{S})} = \langle A(\mathbf{S}) \rangle \tag{4.25}$$

entspricht [32]. Was bedeutet das nun? Bei einer numerischen Simulation approximiert man das Integral in Gl.(4.23) durch eine (endliche) Summe. Eine Trajektorie ist dementsprechend keine glatte Kurve, sondern eine Folge von diskreten Werten zu Zeitpunkten, die durch die (konstante) Schrittweite $h = t_i - t_{i-1}$ voneinander entfernt sind. Wenn man den Phasenraum in Zellen einteilt, so kann man jeder dieser Zellen simulierte Werte zuordnen. Man erhält auf diese Weise ein Histogramm der Dichteverteilung im Phasenraum. Der Zeitmittelung von $A(\mathbf{S})$ kann damit ein Phasenraum-Mittelwert zugeordnet werden. Ist eine Trajektorie ergodisch, so wird sich die Dichteverteilung im Laufe der *Zeitentwicklung* der Simulation der zugehörigen kanonischen Verteilung annähern, und zwar unabhängig von den Anfangsbedingungen. Dieses als Ergoden-Hypothese seit Anfang des Jahrhunderts bekannte Postulat ist fundamental für die gesamte Statistische Physik

[32]. Wenn man bedenkt, daß jeder experimentell gemessene Wert in Wirklichkeit bereits ein Zeitmittel ist, da jedes Experiment endliche Zeit benötigt, so wird deutlich, daß Ensemble-Mittel nur rein theoretisch und daher im Prinzip nicht meßbar sind! Obwohl das Postulat durchaus plausibel erscheint, ist es dennoch keineswegs selbstverständlich. Ein strenger mathematischer Beweis liegt bislang nicht vor. Viel gravierender ist allerdings die Tatsache, daß die Ergodizit einer Dynamik *an sich* nicht garantiert werden kann. Vielmehr ist man darauf angewiesen, Merkmale zu untersuchen, die auf ergodisches Verhalten hindeuten.

4.4 Ergodizitätskriterien

4.4.1 Stochastische Methode

Die Konstruktion einer numerischen Spin-Dynamik mit Hilfe stochastischer Elemente garantiert gewissermaßen Ergodizität. Man kann dieses folgendermaßen zeigen [40]. Der Zeitmittelwert einer Observablen $\overline{A}(T)$ bis zu einem Zeitpunkt T existiere und sei wie oben durch

$$\overline{A}(T) = \frac{1}{T}\int_0^T dt\ a(t) \tag{4.26}$$

gegeben. Die Größe $a(t)$ sei nun ein stationärer stochastischer Prozeß. Das heißt, $a(t)$ entspricht der (stochastischen) Bewegung des Systems nach dessen Relaxation aus einem beliebigem Anfangszustand. Dieser Zustand ist dadurch charakterisiert, daß die Messung irgendeiner Systemgröße unabhängig vom Zeitpunkt der Messung ist, also z.B. die Prozesse $a(t)$ und $a(t+\epsilon)$ dieselbe Statistik aufweisen, unabängig von der Zeitdifferenz ϵ. Das bedeutet aber, daß gilt

$$\left\langle \overline{A}(T) \right\rangle = \langle a \rangle \,. \tag{4.27}$$

Das heißt, ein Phasenraum-Mittelwert einer *Zeitmittelung* ergibt ebenfalls das korrekte Ensemble-Mittel, unabängig von der Zeitdauer T der Zeitmittelung. Für die Varianz von $\overline{A}(T)$ gilt

$$\left\langle \overline{A}(T)^2 \right\rangle = \frac{1}{T^2}\int_0^T\int_0^T dt_1 dt_2 \left\langle a(t_1)a(t_2)\right\rangle . \tag{4.28}$$

Da $a(t)$ einen stationären Prozeß darstellt, kann man schreiben

$$\langle a(t_1)a(t_2)\rangle \equiv R(t_1-t_2) + \langle a \rangle^2 . \tag{4.29}$$

Das bedeutet, daß der Phasenraum-Mittelwert des Produktes zweier zeitlich voneinander getrennter Prozesse einerseits durch den (zeitunabhängigen) Mittelwert

$\langle a\rangle^2$, andererseits durch eine zeitabhängige Größe $R(t_1 - t_2)$, die gewissermaßen das Gedächtnis des Prozesses darstellt, gegeben ist. Man nennt $R(t_1 - t_2)$ die Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion[2]. Damit gilt:

$$\left\langle \overline{A}(T)^2 \right\rangle - \langle a\rangle^2 = \frac{1}{T^2}\int_0^{2T} d\tau R(\tau)(2T - |\tau|), \tag{4.30}$$

wobei sich der letzte Faktor durch die Substitution $\tau = t_1 - t_2$, $t = t_1$ und anschließender Integration über t ergibt. Bildet man nun den Grenzwert $T \to \infty$ auf beiden Seiten von Gl.(4.30), so ergibt sich mit

$$\left\langle \overline{A}(T)^2 \right\rangle - \langle a\rangle^2 = \left\langle (\overline{A}(T) - a)^2 \right\rangle : \tag{4.31}$$

$$\lim_{T\to\infty} \left\langle (\overline{A}(T) - a)^2 \right\rangle = \lim_{T\to\infty} \frac{2}{T}\int_0^{2T} d\tau R(\tau)(1 - \frac{|\tau|}{2T}). \tag{4.32}$$

Für den Fall, daß die rechte Seite von Gl.(4.32) verschwindet, führt die linke Seite gerade zur mittleren quadratischen Konvergenz (siehe Abschnitt 3.4.1) der Folge der Zeitmittelungen $\{\overline{A}(T)\}$ gegen den *Ensemble*-Mittelwert $\langle a\rangle$ und damit zur Ergodizität! Ausreichend für das Verschwinden der rechten Seite von Gl.(4.32) ist die Bedingung

$$\int_0^{\infty} d\tau\, |R(\tau)| < \infty, \tag{4.33}$$

daß heißt die Korrelationsfunktion $R(\tau)$ muß für $|t_1 - t_2| \to \infty$ ausreichend schnell gegen Null streben. Für einen Markov-Prozeß kann man analytisch zeigen [40], daß sich das System ergodisch verhält, wenn die Autokorrelationsfunktion $C^0(\tau, T)$

$$C^0(\tau, T) = \langle a(t)a(t+\tau)\rangle \tag{4.34}$$

im zeitlichen Mittel gemäß

$$C^0(\tau, T) = \text{ms-}\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^{T} dt\ a(t)a(t+\tau) \propto \exp\left(-\tau/\tau_c\right) \tag{4.35}$$

zerfällt, wobei τ_c als Korrelationszeit bezeichnet wird. Übertragen auf die Spin--Dynamik gilt für die Autokorrelation

$$C^0(\tau, T) \equiv \langle \mathbf{S}^\alpha(t)\mathbf{S}^\alpha(t+\tau)\rangle\,. \tag{4.36}$$

Der Zeitpunkt t ist, wie oben bereits erläutert, bedeutungslos, solange es sich um einen stationären Prozeß handelt. Man kann deshalb auch $t \equiv 0$ setzen und

[2] Für den speziellen Fall des weißen Rauschens Gl.(3.88) ist $R(t_1 - t_2) \propto \delta(t_t - t_2)$ und $\langle a\rangle^2 = 0$.

erhält Gl.(4.3). Für die numerische Auswertung von Gl.(4.35) kann die Äquivalenz aller Zeitpunkte t jedoch zur Verbesserung der Statistik ausgenutzt werden, wie in Abschnitt 5.2 genauer erläutert wird. In Abb. (4.1) sind die numerisch simulierten Werte der Autokorrelation in einem 2-Spin-System für verschiedene Temperaturen[3] gezeigt. Die Zeit τ ist in Einheiten der Integrationschrittweite $h = t_{i+1} - t_i$ angegeben. Die halb-logarithmische Auftragung läßt den exponentiellen Zerfall der Autokorrelation erkennen. Die stochastische Methode ist ergodisch. Die Dämpfungskonstante λ ist für alle Temperaturen konstant. Da die thermischen Fluktuationen gemäß Gl.(3.125) proportional zur Temperatur zunehmen, zerfällt die Autokorrelation entsprechend schneller. Die Korrelationszeiten τ_c, die sich aus einer Anpassung an Gl.(4.35) ergeben, verhalten sich umgekehrt proportional zur Temperatur. Gemittelt wurde über 400 Trajektorien im relaxierten System. Jede Trajektorie entspricht einer Integration über 6000 Zeitschritte der Länge $h = 0.1$ (siehe Abschnitt 5.2). Abb. (4.2) zeigt die Abhängigkeit der Korrelationszeiten von der Stärke der Dämpfungskonstante λ. Man erkennt, daß τ_c umgekehrt proportional zur Dämpfung ist.

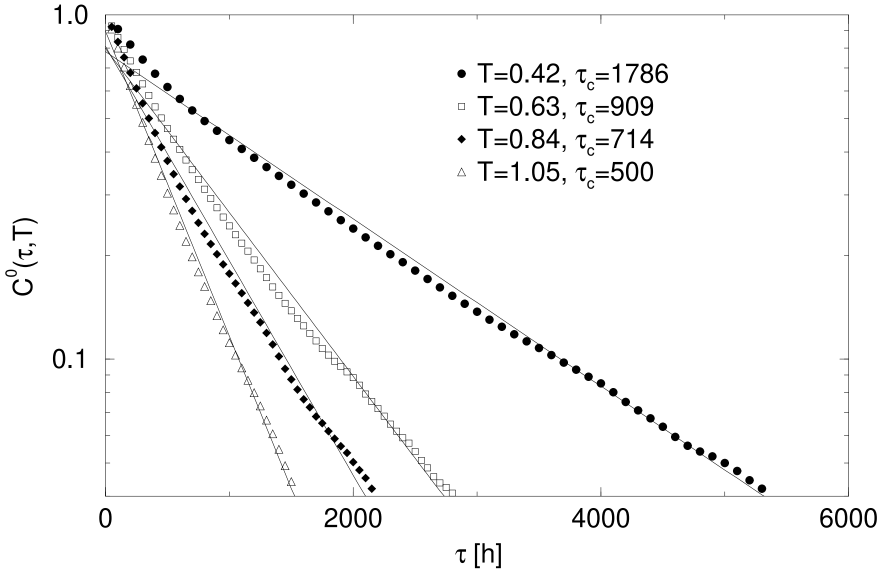


Abbildung 4.1: Zeitversetzte Autokorrelation $C^0(\tau, T)$ der Paarkorrelation für $\tau = t_2 - t_1$ in halb-logarithmischer Auftragung. Der exponentielle Zerfall kennzeichnet ergodisches Verhalten für jede Temperatur T.

[3]Hier und im folgenden wird die Temperatur in Einheiten der Austauschkopplung J angegeben, da üblicherweise die Austauschkopplung in Einheiten der Boltzmann-Konstante k ausgedrückt wird und damit die Dimension einer Temperatur in Kelvin besitzt.

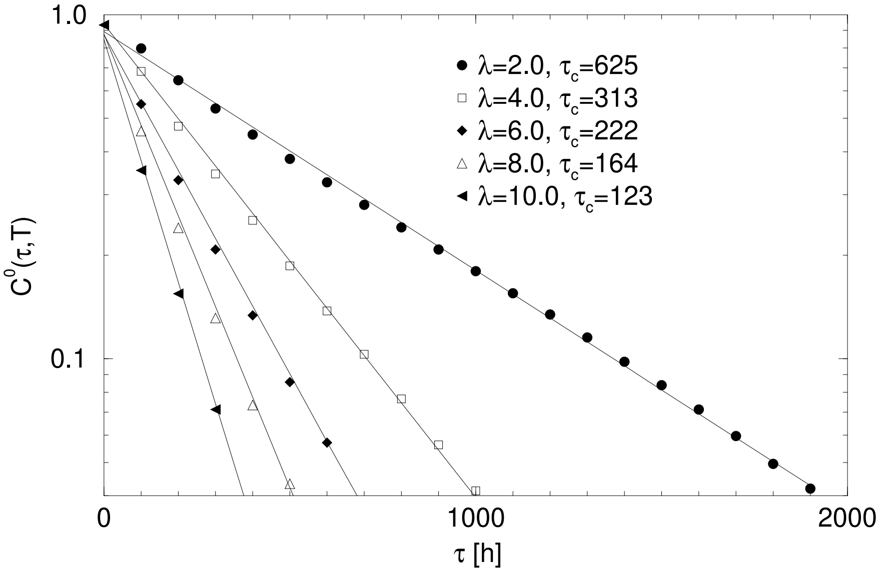


Abbildung 4.2: Zeitversetzte Autokorrelation $C^0(\tau, T)$ der Paarkorrelation für $\tau = t_2 - t_1$ in halb-logarithmischer Auftragung. Die Temperatur beträgt $T = 0.42$. Der exponentielle Zerfall kennzeichnet ergodisches Verhalten für jede Dämpfung λ.

4.4.2 Deterministische Methode

Notwendig, aber (leider) nicht hinreichend, für das Auftreten ergodischen Verhaltens in einer deterministischen Dynamik ist das Vorhandensein von deterministischem Chaos in den Bewegungsgleichungen [35, 46]. Deterministisches Chaos tritt mathematisch gesehen bei allen nicht-linearen dynamischen Systemen mit mehr als zwei Freiheitsgraden auf [46] und kennzeichnet allgemein die sensitive Abhängigkeit der Zeitentwicklung eines Systems von seinen Anfangsbedingungen. Die deterministische Spin-Dynamik, wie sie in Kapitel 3 vorgestellt wurde, entspricht gerade einem solchen nicht-linearen System. Es muß betont werden, daß ganz im Gegensatz zu stochastischen Methoden das beobachtete chaotische Verhalten einer deterministischen Dynamik *nicht* durch (externes) Rauschen, d.h. zufällige Ereignisse, erzeugt wird. Die Ursache liegt vielmehr in einem exponentiell schnellen Auseinanderdriften anfänglich nahe gelegener Trajektorien im Phasenraum. Es wird somit praktrisch unmöglich das Langzeitverhalten dieser Dynamik vorherzusagen, da kleinste Unsicherheiten bei der Bestimmung der Anfangsbedingungen exponentiell zu großen Fehlern anwachsen. Dieses als „Schmetterlingseffekt“ bezeichnete Verhalten ist vor allem in technisch relevanten dynamischen Systemen unerwünscht und man versucht beispielsweise durch Regelungsmechanismen korrigierend einzugreifen, um das System auf nicht-chaotische deterministische „Pfade“, sogenannte Attraktoren, zu zwingen [47]. Im Falle der deterministischen Spin-Dynamik (oder auch Molekulardynamik) verhält man sich exakt umgekehrt. Chaotisches Verhalten wird forciert, da die sensitive Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen für die notwendige Dekorrelation sorgt und sich die Trajektorie dem kanonischen Gewicht entsprechend über den gesamten Phasenraum verteilen *kann*, aber nicht *muß*! Daraus folgt, daß am Anfang einer Ergodizitätsanalyse zunächst der Nachweis chaotischen Verhaltens der Dynamik erfolgen muß. Quantitativ wird chaotisches Verhalten durch die sogenannten Ljapunov-Exponenten beschrieben. Ljapunov-Exponenten messen die exponentielle Entfernung zweier Phasenraumpunkte im Laufe der Zeitentwicklung. Die

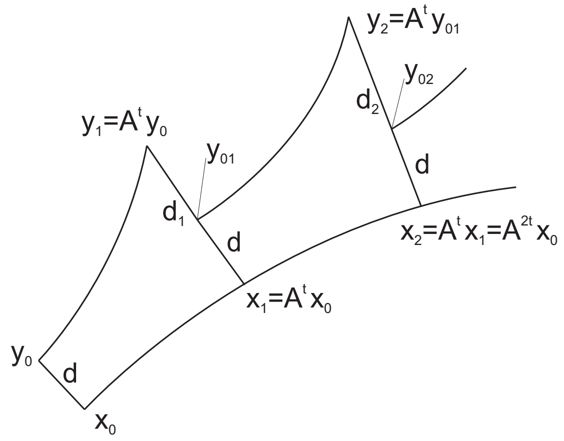


Abbildung 4.3: Numerische Bestimmung des maximalen eindimensionalen Ljapunov-Exponenten

numerische Berechnung des maximalen eindimensionalen Ljapunov-Exponenten führt man wie folgt durch [48]: Man betrachtet zwei feste Startpunkte x_0 und y_0 im Phasenraum Γ des Systems, die durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet sind:

1. Sie sind benachbart, d.h. der Abstand d (euklidische Norm) zwischen beiden Punkten soll klein sein.
2. x_0 und y_0 dürfen nicht auf der gleichen Trajektorie liegen.
3. t sei ein hinreichend kleines Zeitintervall.

Die Entwicklung der Punkte x_0 und y_0 mit der Zeit beschreibe die (numerische) Abbildung A^t. Sei $x_1 = A^t x_0$ und $y_1 = A^t y_0$. Diese haben den Abstand

$$d_1 = \|x_1 - y_1\| = \|A^t x_0 - A^t y_0\|. \tag{4.37}$$

Zur Berechnung des Ljapunov-Exponenten benötigt man eine n-malige Wiederholung dieser Abbildungen. Dazu ergibt sich zunächst der Punkt x_2 zu

$$x_2 = A^t x_1 = A^{2t} x_0. \tag{4.38}$$

Da diese Prozedur die Abstände förmlich explodieren lassen kann, wird der neue Startpunkt y_{01} wie folgt definiert: y_{01} soll auf der Verbindungsgraden, die durch die Punkte x_0 und y_0 verläuft, liegen, wobei der Abstand zwischen y_{01} und x_1 den Wert d haben (siehe Abbildung 4.3) muß. Als nächstes wendet man auf den neu berechneten Punkt y_{01} die Abbildung A^t an und erhält

$$y_2 = A^t y_{01}. \tag{4.39}$$

Der Abstand d_2 zwischen den Phasenraumpunkten x_2, y_2 ist

$$d_2 = \|x_2 - y_2\| = \|A^{2t} x_0 - A^t y_{01}\|. \tag{4.40}$$

Die wiederholte Anwendung dieses Verfahrens liefert eine Folge von Abständen $\{d_j\}$ $(j = 1, 2, ..., N)$. Die Prozedur ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Der maximale eindimensionale Ljapunov-Exponent $\Lambda(x_0)$ ergibt sich dann zu

$$\Lambda(x_0) = \lim_{N\to\infty} \lim_{d\to 0} \frac{1}{tN} \sum_{j=1}^{N} \ln\left(\frac{d_j}{d}\right), \tag{4.41}$$

wobei N die Anzahl der Zeitschritte ist. Ohne näher auf die korrekte mathematische Definition eingehen zu müssen, kann man sich die Bedeutung der Größe des Ljapunov-Exponenten klar machen. Für den Fall, daß es in der Dynamik einen Fixpunkt gibt, werden alle Trajektorien im Laufe der Zeitentwicklung aufeinanderzulaufen, um schließlich in diesem Fixpunkt zu enden. Das heißt, die Abstände benachbarter Punkte im Phasenraum werden, bei hinreichend langer Beobachtung, immer kleiner. Als Folge davon wird der Logarithmus in Gl.(4.41) negativ und damit (im Grenzfall) der Ljapunov-Exponent ebenfalls negativ. Existieren in der Dynamik periodische Orbits bzw. Grenzzyklen, so werden die Abstände benachbarter Punkte konstant bleiben, sobald das System auf einen solchen Orbit (Attraktor) gestoßen ist. Der (numerische) Ljapunov-Exponent konvergiert gegen Null. Driften die benachbarten Punkte jedoch auseinander, so entfernen sich die Trajektorien mit der Zeit voneinander. Der Logarithmus in Gl.(4.41) ist stets positiv und damit auch der Ljapunov-Exponent. Die Dynamik verhält sich chaotisch (siehe auch Tabelle 4.1). Abb. (4.4) zeigt als Beispiel den 2-dimensionalen Phasenraum des starren Rotators (siehe Abschnitt 3.3). Gezeigt ist die Zeitentwicklung zweier Phasenraumpunkte bei Anwendung der deterministischen Methode. Der relative Abstand zu Anfang beträgt 10^{-5}. Man erkennt deutlich, wie die Trajektorien auseinanderlaufen und trotz fast identischer Anfangsbedingungen (Punkt A) zu völlig unterschiedlichen Endpunkten (Punkte B und C) führen!

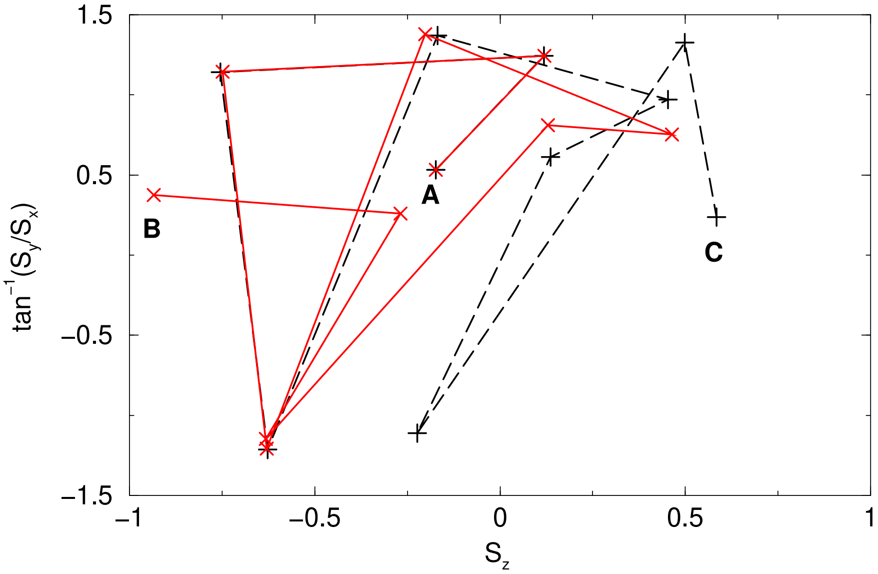


Abbildung 4.4: Chaotisches Verhalten beim starren Rotator. Anfänglich dicht benachbarte Trajektorien (relativer Abstand 10^{-5}!) (Punkt A) laufen nach wenigen Zeitschritten auseinander und ergeben völlig unterschiedliche Endzustände (Punkte B und C).

4.4.3 Integrabilität klassischer Spin-Systeme

Mit Hilfe des numerisch bestimmten Ljapunov-Exponenten ist es weiterhin möglich zwischen *integrablen* und *nicht-integrablen* Spin-Systemen zu unterscheiden. Geht man von den $3N$ Bewegungsgleichungen (2.5)

$$\dot{S}_i^\alpha = \{S_i^\alpha, H(\mathbf{S})\} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}^\alpha} \times \mathbf{S}^\alpha\right)_i \tag{4.42}$$

aus, so nennt man dieses Gleichungssystem integrabel, wenn insgesamt $3N$ Konstanten der Bewegung

$$I_k(S_1^1, ..., S_3^N) = \text{const.} \qquad\qquad k = 1, ..., 3N \tag{4.43}$$

mit $\{H, I_k\} = \{I_k, I_{k'}\} = 0$ für $k, k' = 1, ..., 3N$ existieren [46, 48]. Nun gilt, daß für ein (vollständig) integrables, dynamisches System chaotisches Verhalten ausgeschlossen werden kann [46, 48]. Daraus folgt, daß der maximale eindimensionale Ljapunov-Exponent bei integrablen Systemen verschwinden muß und bei nicht-integrablen Systemen positiv sein sollte (siehe Tabelle (4.1)). Für einfache Spin-Systeme, deren Wechselwirkung durch das Heisenberg-Modell Gl.(2.19) definiert ist, konnte analytisch eine Einteilung, wie sie Abb. (4.5) zeigt, gefunden

$\Lambda(x_0)$	Bedeutung für die Dynamik
< 0	Die Trajektorien laufen auf einen Fixpunkt zu.
$= 0$	Die Trajektorien laufen auf einen periodischen Orbit (Grenzzyklus) zu.
> 0	Die Trajektorien laufen exponentiell auseinander, das System verhält sich chaotisch.

Tabelle 4.1: Bedeutung des maximalen eindimensionalen Ljapunov-Exponenten $\Lambda(x_0)$ für das dynamische Verhalten des Systems.

werden [49]. Abb. (4.6) zeigt die zeitliche Entwicklung der numerisch bestimmten Ljapunov-Exponenten für die in Abb. (4.5) angegebenen Systeme. Man erkennt deutlich, daß für die integrablen Systeme die Ljapunov-Exponenten entlang einer Hyperbel zu Null zerfallen. Entsprechend der Definition Gl. (4.41) ist dies gerade dann der Fall, wenn sich die Summe der Logarithmen nach einer „Einschwingphase“ im Laufe des Mittelungsprozesses nicht mehr ändert, d.h. die Abstände benachbarter Phasenraumpunkte während der Zeitentwicklung konstant bleiben. Dagegen zeichnen sich die nicht-integrablen, chaotischen Systeme durch einen rasch konvergierenden, deutlich positiven, Ljapunov-Exponenten aus. Mit dieser Methode ist somit ein sehr praktisches Verfahren zum Auffinden von integrablen Systemen gegeben. Praktisch deshalb, da es nicht immer einfach ist, die analytischen Ausdrücke für die Konstanten der Bewegung Gl.(4.43) „auf Anhieb“ zu finden.

4.4.4 Chaos und Ergodizität

Da der Ljapunov-Exponent von den Anfangsbedingungen abhängt, muß bei einem quantitativen Vergleich immer mit denselben Anfangsbedingungen gestartet werden. Beobachtet man einen positiven Ljapunov-Exponenten, so liegt chaotisches Verhalten vor. Die Umkehrung gilt im allgemeinen nicht! Wie bereits eingangs erwähnt, ist eine chaotische Dynamik nur notwendige Bedingung für das Auftreten von Ergodizität. Darüber hinaus muß noch gelten, daß die Abbildung A^t „mischend“ ist. Das bedeutet, daß eine Menge von benachbarten Punkten, die im Phasenraum eine Hyper-Fläche umschließen, im Laufe der Zeitentwicklung über den gesamten Phasenraum verschmiert werden, so wie ein Tropfen Tinte homogen in einem Glas Wasser verteilt wird, wenn man dieses umrührt[4]. Die mathematische Konsequenz daraus ist, daß die Autokorrelation gemäß

$$\lim_{\tau\to\infty} C^0(\tau, T) \to 0 \tag{4.44}$$

[4] Daher der Ausdruck „mischend“.

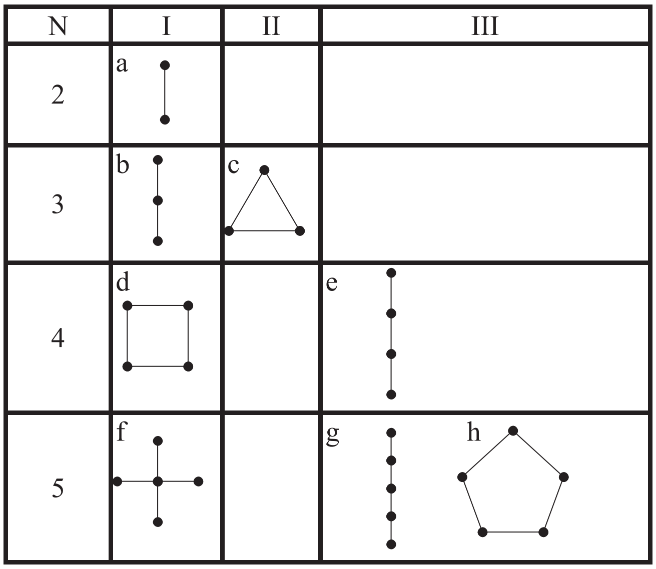


Abbildung 4.5: Integrabilität von Spin-Systemen. In den Spalten I und II sind die integrablen Systeme für isotrope Heisenberg-Wechselwirkung angegeben. Die Punkte bedeuten Spin-Positionen und die Linien Wechselwirkungen. In Spalte III sind die nicht-integrablen Geometrien gezeigt [49].

(auf einer möglicherweise unendlich langen Zeitskala) zu Null zerfallen muß [46]. Ein System bzw. eine Dynamik die „mischend" ist, ist auch ergodisch. Die Umkehrung gilt jedoch nicht [46]! Für den Fall, daß die Dynamik nicht mischend ist, bleibt die Trajektorie des Systems, abhängig von den Anfangsbedingungen, auf einen Teil des Phasenraumes beschränkt. Man nennt ein solches System „rekurrent". Die Autokorrelation zerfällt nicht zu Null, sondern oszilliert. In einer Simulation findet man dann zwar eine Konvergenz der zeitlichen Mittelwerte, allerdings nicht gegen den kanonischen Mittelwert! Je nach Anfangsbedingungen ergeben sich unterschiedliche Mittelwerte. Das System ist nicht ergodisch. Ein weiterer Hinweis auf ergodisches Verhalten ergibt sich somit durch die Konvergenz zeitlicher Mittelwerte gegen ein und denselben Wert trotz unterschiedlicher Anfangsbedingungen. In Abb.(4.7) ist der Verlauf der zeitlichen Mittelwerte der Magnetisierung $|M|$ und der Paarkorrelation $C_2^c(1,T)$ einer 2-Spin-Kette zur Temperatur $T = 0.42$ über der Anzahl der Zeitschritte t_i aufgetragen. Es wurden 6 Wärmebadfreiheitsgrade und adaptive dynamische Wärmebadkopplung (siehe Abschnitt 4.7) eingesetzt. Von den drei unterschiedlichen Anfangsbedingungen ist eine ($|M|_{ini} = 0.9$) nahe dem thermischen Mittelwert während die anderen weit entfernt liegen. Die Konvergenz ist so schnell, daß bereits nach 500 Zeitschritten kaum noch eine Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen auszumachen ist. Zum Vergleich wurde der exakte Wert $C_2^c(1,T)_{theo}$ für die Paarkorrela-

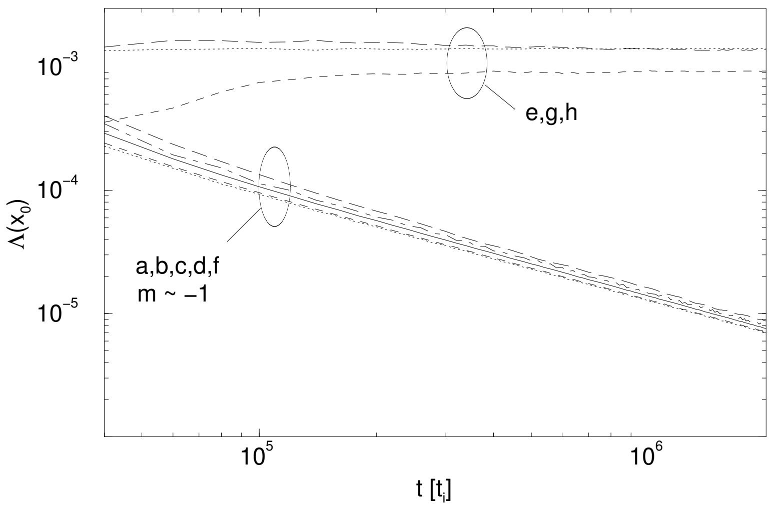


Abbildung 4.6: Numerische Bestimmung der Integrabilität von Spin-Systemen. Die Bezeichnungen beziehen sich auf die Zuordnung in Abb. (4.5). Die doppelt-logarithmische Auftragung zeigt, daß die Ljapunov-Exponenten $\Lambda(x_0)$ für die integrablen Fälle a,b,c,d und f entlang einer Hyperbel zu Null zerfallen und für die nicht-integrablen Fälle e,g,h zu positiven Werten konvergieren.

tion entsprechend Gl.(4.13) eingetragen. In Abb.(4.8) sind die Ergebnisse für die Autokorrelationen aus einer stochastischen Simulation mit einer Dämpfung von $\lambda = 10$ sowie aus deterministischen Simulationen mit konstanter und adaptiver dynamischer Ankopplung an das Wärmebad gezeigt (siehe dazu Abschnitt 4.7). Die Autokorrelation zerfällt rasch zu Null, so daß die Bedingung Gl.(4.44) erfüllt wird und damit auch die deterministische Methode zu Ergodizität führt! Man erkennt zusätzlich, daß bei der stochastischen Simulation der Wert an der Stelle $\tau = 0$ erheblich von eins abweicht. Dieser Fehler ist die Folge der großen Dämpfung $\lambda = 10$. Gleichzeitig fallen die offensichtlich großen Unterschiede in den Korrelationszeiten zwischen der stochastischen und der deterministischen Methode auf. Beides steht in direktem Zusammenhang mit den Möglichkeiten der Konvergenzkontrolle und -optimierung, wie im nächsten Abschnitt demonstriert wird.

4.5 Konvergenzeigenschaften

Nachdem gezeigt wurde, daß beide Methoden prinzipiell ergodisch sind und damit kanonische Ensemble produzieren, muß die Frage nach der Effizienz bzw. der Optimierung der Konvergenzeigenschaften beantwortet werden. Entspre-

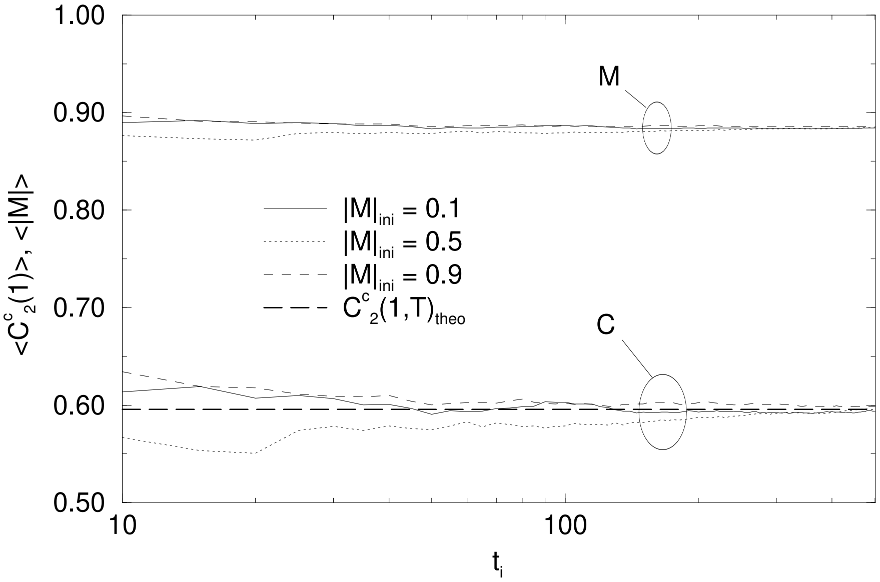


Abbildung 4.7: Untersuchung der Abhängigkeit der zeitlichen Mittelwerte von den Anfangsbedingungen. Gezeigt sind die zeitlichen Verläufe der Mittelwerte der Magnetisierung $|M|$ sowie der Paarkorrelation $C_2^c(1)$ für eine Spin-Kette. Die Anfangsbedingung $|M|_{ini} = 0.9$ liegt nahe dem thermischen Mittelwert. Die beiden anderen Anfangsbedingungen sind weit davon entfernt, trotzdem ist bereits nach kurzer Zeit, eine Konvergenz zum exakten thermischen Mittelwert $C_2^c(1,T)_{theo}$ laut Gl.(4.13) zu erkennen.

chend Gl.(4.32) ist die Konvergenz eines Zeitmittelwertes gegen den Ensemble-Mittelwert abhängig vom Zerfall der Autokorrelationsfunktion. Das bedeutet nach Gl.(4.35), je kleiner die Korrelationszeit τ_c desto schneller die Konvergenz. Damit ist zunächst das *Ziel* einer erfolgreichen Optimierung formuliert. Grundsätzlich steht diese Aufgabe in engem Zusammenhang mit der Anzahl der (manipulierbaren) Parameter, die jede Methode in sich birgt.

4.5.1 Stochastische Methode

Für eine Optimierung der stochastischen Methode sollte nach Abb.(4.2) der einzige freie Parameter, die Dämpfung λ, möglichst groß sein. Im Gegensatz zu den Parametern der deterministischen Methode ist dessen Wert jedoch nicht frei wählbar, sondern bedingt durch die Verwendung des Runge-Kutta-Verfahrens von Milstein *et al.* [41] mit dem Fehler dieses Verfahrens der Ordnung $\mathcal{O}(h^4 + \epsilon^2 h^2)$

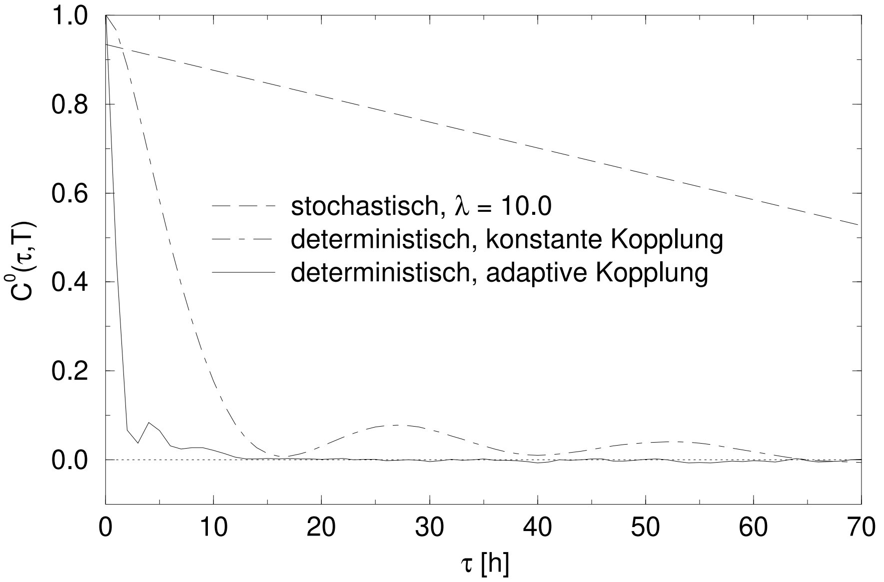


Abbildung 4.8: Autokorrelationen $C^0(\tau, T)$ als Ergebnis einer stochastischen Simulation mit $\lambda = 10.0$, einer deterministischen mit konstanter und einer mit adaptiver Kopplung für eine Temperatur von $T = 1.0$.

über die Rauschamplitude

$$\epsilon^2 = 2\lambda kT \tag{4.45}$$

und die Integrationsschrittweite h verknüpft. Praktisch läßt sich die Größe dieses Fehlers über die Verletzung der Erhaltung des Betrages der Spin-Vektoren während einer Simulation abschätzen. In Abb. (4.9) ist die zeitliche Entwicklung des Betrages eines Spin-Vektors während der Simulation einer 2-Spin-Kette mit einer Dämpfung $\lambda = 1$ und $\lambda = 10$ gezeigt. Es wurden 10^7 Zeitschritte der Länge $h = 0.1$ simuliert. Man sieht, daß für den Fall kleiner Dämpfung die Erhaltung des Spin-Betrages $S = 1$ zu jedem Zeitpunkt einigermaßen erfüllt ist. Im Vergleich dazu fluktuiert der Spin-Betrag bei einer Dämpfung von $\lambda = 10$ um bis zu 16%. In Abb.(4.10) ist die zeitliche Entwicklung der Mittelwerte zur Bildung der spezifischen Wärme und der Paarkorrelation bei einer Temperatur von $T = 1.0$ gezeigt. Die Fehler aufgrund der starken Fluktuationen in den Spin-Beträgen bei einer Dämpfung von $\lambda = 10.0$ addieren sich auf und verhindern die Konvergenz zu den exakten Werten.

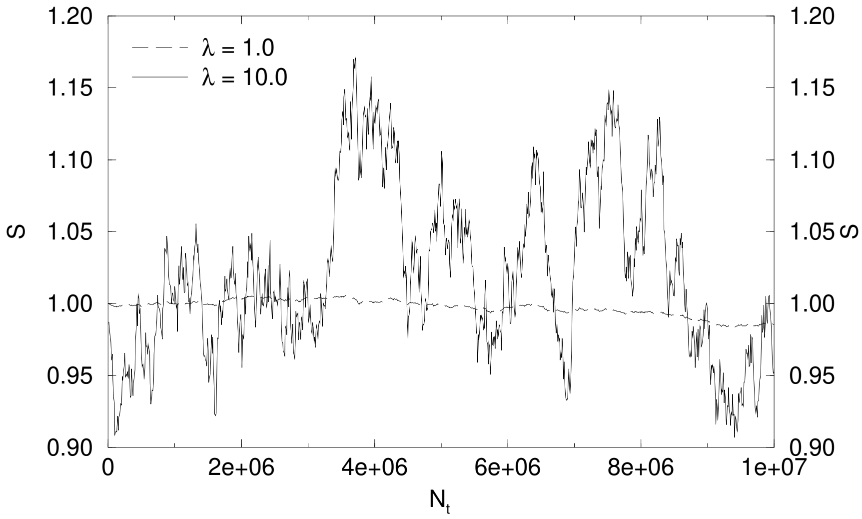


Abbildung 4.9: Variation der Spin-Beträge S um den Wert $S = 1$ während einer Simulation mit verschiedenen Dämpfungen λ für eine Temperatur von $T = 1$.

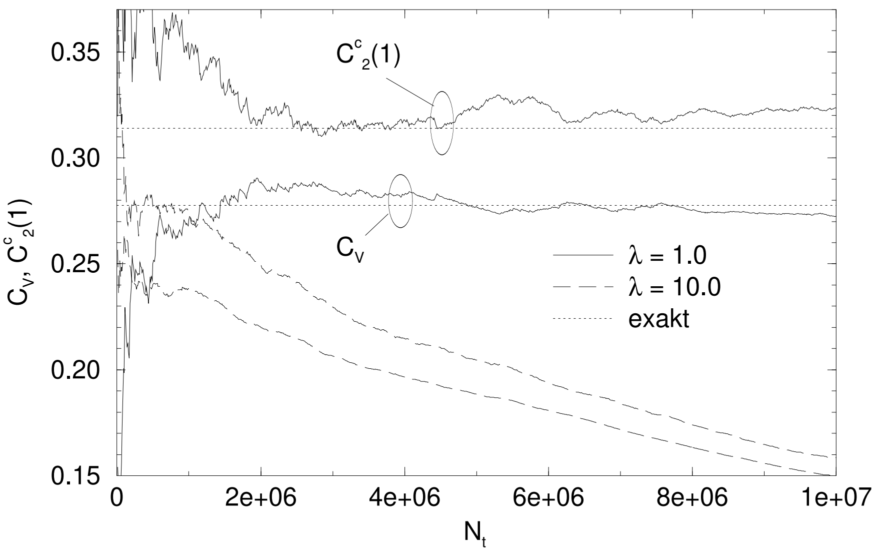


Abbildung 4.10: Vergleich zweier Simulationen einer 2-Spin-Kette mit $\lambda = 1.0$ und $\lambda = 10.0$ bei einer Temperatur von $T = 1.0$. Gezeigt ist die zeitliche Entwicklung der Mittelwerte der Paarkorrelation $C_2^c(1)$ und der spezifischen Wärme C_V nach N_t Zeitschritten. Zum Vergleich sind die exakten Werte gemäß Gl.(4.13) bzw. aus [26] angegeben.

Betrachtet man hierzu nochmals Abb.(4.8) aus dem letzten Abschnitt, so stellt man fest, daß selbst mit größter Dämpfung $\lambda = 10.0$ die Dekorrelation immer noch um ein Vielfaches langsamer verläuft als bei der deterministischen Methode. Die hohe Dämpfung führt zudem zu einer großen Abweichung bei der Bestimmung des Wertes $C(\tau = 0)$, der nach Gl. (4.36) eins sein sollte. Damit wird deutlich, daß man bei Optimierungsversuchen innerhalb der stochastischen Methode schnell an Grenzen stößt, an denen Fehler unkontrollierbar werden.

4.5.2 Deterministische Methode

Während bei der stochastischen Spin-Dynamik lediglich die Dämpfungskonstante (in Grenzen) variiert werden kann, läßt die deterministische Methode weitaus mehr Möglichkeiten des Eingreifens zu. Betrachtet man dazu die Bewegungsgleichungen, wie sie in Kapitel 3 hergeleitet wurden,

$$\dot{S}_k^\alpha = \epsilon_{klm} S_m^\alpha \left[\frac{\partial H}{\partial S_l^\alpha} - \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta_1) G_l^{(1)\alpha} - \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\zeta_2) G_l^{(2)\alpha} - ... \right], \quad (4.46)$$

$$\dot{\zeta}_1 = \frac{\kappa_1}{nkT} \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{ijk} S_k^\alpha \left\{ \frac{\partial H}{\partial S_i^\alpha} G_j^{(1)\alpha} - kT \frac{\partial G_j^{(1)\alpha}}{\partial S_i^\alpha} \right\}, \quad (4.47)$$

$$\dot{\zeta}_2 = \frac{\kappa_2}{nkT} \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{ijk} S_k^\alpha \left\{ \frac{\partial H}{\partial S_i^\alpha} G_j^{(2)\alpha} - kT \frac{\partial G_j^{(2)\alpha}}{\partial S_i^\alpha} \right\}, \quad (4.48)$$

so ergeben sich folgende Ansatzpunkte für eine Optimierung:

1. Die Wärmebadfunktionen$\mathbf{G}^{(i)\alpha}$.
2. Die Wärmebadkopplungen $h_i(\zeta_i)$.
3. Die Kopplungsparameter κ_i.

Neben der mathematischen Struktur dieser Größen ist zudem noch deren Anzahl variabel. Im Prinzip kann man beliebig viele weitere Wärmebadfreiheitsgrade zu den Bewegungsgleichungen addieren. Neben der Vielzahl von Ansatzpunkten zur Optimierung ist es besonders die Möglichkeit einer *in situ Kontrolle* von Stabilität, Konvergenz und letztlich Ergodizität, die die deterministische Methode so attraktiv macht. Im folgenden werden die genannten Möglichkeiten systematisch analysiert und diskutiert.

Die Wärmebadfunktionen $\mathbf{G}^{(i)\alpha}$

Mit Hilfe des „Zustandsvektors“ $\mathbf{\Phi} = \{\phi_1, \phi_2, ...\} \equiv \{S_1^1, S_2^1, ..., \zeta_1, \zeta_2, ...\}$, der alle Freiheitsgrade des erweiterten Systems enthält, und $dV \equiv dS_1^1 dS_2^1 ... d\zeta_1 d\zeta_2 ...$

läßt sich die zeitliche Änderung eines Volumens $\mathcal{V}$ im erweiterten Phasenraum berechnen. Wegen der Kontinuitätsgleichung gilt

$$\frac{d\mathcal{V}}{dt} = \int_{\mathcal{V}} dV \frac{\partial f}{\partial t} = -\int_{\mathcal{V}} dV \nabla \cdot (f\dot{\mathbf{\Phi}}). \tag{4.49}$$

Mit

$$\nabla \cdot (f\dot{\mathbf{\Phi}}) = f\nabla \cdot \dot{\mathbf{\Phi}} + \dot{\mathbf{\Phi}} \cdot \nabla f \tag{4.50}$$

und

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{\Phi}} \cdot \nabla f &= \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{k=1}^{3}\left(\dot{S}_k^\alpha \frac{\partial f}{\partial S_k^\alpha}\right) + \dot{\zeta}_1 \frac{\partial f}{\partial \zeta_1} + \dot{\zeta}_1 \frac{\partial f}{\partial \zeta_2} \\
&= -f \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{klm} S_m^\alpha \left\{ \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta_1) \frac{\partial G_l^{(1)\alpha}}{\partial S_k^\alpha} + \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\zeta_2) \frac{\partial G_l^{(2)\alpha}}{\partial S_k^\alpha} + \ldots \right\} \\
&= f\nabla \cdot \dot{\mathbf{\Phi}},
\end{aligned} \tag{4.51}$$

wobei Gl.(3.85) benutzt wurde, gilt

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathcal{V}}{dt} &= -2\int_{\mathcal{V}} f dV \nabla \cdot \dot{\mathbf{\Phi}} \qquad (4.52) \\
&= 2\int_{\mathcal{V}} f dV \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{klm} S_m^\alpha \left\{ \frac{\kappa_1}{nkT} h_1(\zeta_1) \frac{\partial G_l^{(1)\alpha}}{\partial S_k^\alpha} + \frac{\kappa_2}{nkT} h_2(\zeta_2) \frac{\partial G_l^{(2)\alpha}}{\partial S_k^\alpha} + \ldots \right\}.
\end{aligned}$$

Gleichung (4.52) beschreibt die instantane Phasenraumkompressibilität bzw. die Fluktuationsrate in einem Volumen $\mathcal{V}$. Man erhält sofort den mikrokanonischen Fall also konstantes Phasenraumvolumen, wenn man die Kopplungen κ_i zu Null setzt. Ensprechend reduzieren sich die Bewegungsgleichungen (4.46) auf die Hamiltonsche, energieerhaltende Dynamik. Andersherum gesagt (und bildlich gesprochen) „lebt" die deterministische Methode gerade vom „kanonischem Atmen" des Phasenraumvolumens in „Richtung" der Wärmebadfreiheitsgrade. Damit die Methode für Kopplungen $\kappa_i > 0$ funktioniert bzw. Fluktuationen stattfinden, muß nach Gl. (4.52) lediglich gewährleistet sein, daß die partiellen Ableitungen der Funktionen $G_l^{(i)\alpha}$ von Null verschieden sind. Bislang gibt es noch keine Untersuchung im Hinblick auf die optimale Wahl dieser Funktionen. Vor dem Hintergrund, daß bei der numerischen Realisierung der deterministischen Methode durch ein Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung immer ein kumulativer Fehler der Ordnung $\mathcal{O}(h^4)$ (mit Integrationsschrittweite h) mitgeführt wird, muß man stets einen Kompromiß finden, der einerseits die (globale) Genauigkeit, andererseits die Konvergenzverbesserung berücksichtigt. Das bedeutet z.B., daß der Gebrauch von stark nicht-linearen Funktionen als Folge numerische Instabilitäten erzeugt, so daß nur begrenzt Aussicht auf Erfolg besteht. Abbildung (4.11) soll einen Eindruck vom Einfluß der *Anzahl* der Wärmebadfreiheitsgrade vermitteln.

Es wurden Simulationen mit drei bis sechs unterschiedlichen Wärmebadfreiheitsgraden ζ_i durchgeführt. Aufgetragen ist die Entwicklung des Zeitmittelwertes der Paarkorrelation $C^c_{10}(1,T)$ für eine Spin-Kette der Länge 10. Man erkennt, daß die Konvergenz zum theoretischen Wert gemäß Gl.(4.13) mit der Anzahl der angekoppelten Wärmebadfreiheitsgrade deutlich zunimmt und bei Verwendung von fünf bzw. sechs Wärmebadfreiheitsgraden quasi eine Sättigung erreicht ist. Die Verwendung weiterer Wärmebadfreiheitsgrade (es wurden bis zu 18 angekoppelt) ergab keine nennenswerte Konvergenzverbesserung. Die Definition der Funktionen $G_l^{(i)\alpha}$, wie sie hier und im weiteren Verwendung fanden, befinden sich in Anhang (A.2).

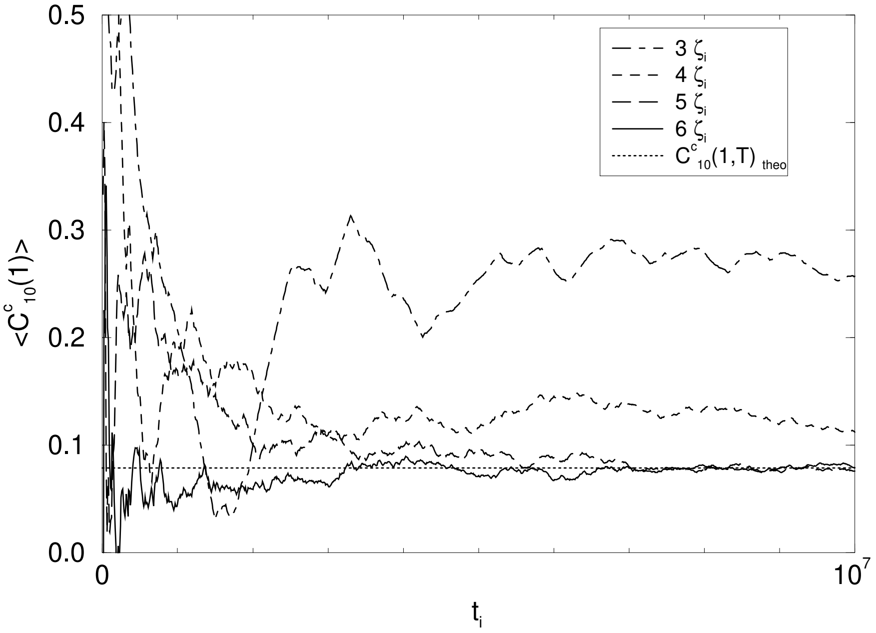


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Konvergenz des zeitlichen Mittelwertes der Paarkorrelation $C^c_{10}(1,T)$ einer Spin-Kette von der Anzahl der Wärmebadfreiheitsgrade ζ_i. Die Temperatur beträgt $T = 4.23$. Der theoretische Wert $C^c_{10}(1,T)_{theo}$ ergibt sich mit Gl.(4.13).

Die Wärmebadkopplungen $h_i(\zeta_i)$

Die einzige Bedingung, die an die Wahl der Kopplungen geknüpft ist, ist die Normierbarkeit der in Abschnitt 3.3 postulierten Verteilungsfunktion

$$f(S_k^\alpha, \zeta_1, \zeta_2, ...) \;=\; \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{kT}\left\{H(S_k^\alpha) + g_1(\zeta_1) + g_2(\zeta_2) + ...\right\}\right)$$

$$= \quad f(S_k^\alpha)_C \cdot \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{kT}\{g_1(\zeta_1) + g_2(\zeta_2) + ...\}\right), \quad (4.53)$$

mit

$$h_i(\zeta_i) = \frac{dg_i}{d\zeta_i}. \quad (4.54)$$

Auch hier gilt, wie bei der Wahl der Struktur der Funktionen $G_l^{(i)\alpha}$, je nichtlinearer die Funktionen $g_i(\zeta_i)$ desto instabiler die numerische Integration. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich mit einer kubischen Kopplung

$$h_i(\zeta_i) \equiv \zeta_i^3 \quad (4.55)$$

gearbeitet. Folglich ist die daraus resultierende thermische Verteilung des Wärmebadfreiheitsgrades $f(\zeta_i)$ durch eine Glockenkurve gemäß

$$f(\zeta_i) = \exp\left\{-\frac{\zeta_i^4}{4kT}\right\} \quad (4.56)$$

von vornherein bekannt. Genau darin liegt einer der großen Vorteile der deterministischen Methode gegenüber anderen. Indem man während einer Simulation die auftretenden Werte der ζ_i in Histogrammen speichert, kann man durch Vergleich mit der theoretischen Verteilung Gl.(4.56) die Ergoden-Hypothese Gl.(4.25) jederzeit *direkt* überprüfen! In Abb. (4.12) ist eine konvergierte Verteilung für einen Wärmebadfreiheitsgrad ζ_i gezeigt. Die Simulation wurde mit insgesamt 4 Wärmebadfreiheitsgraden und adaptiver dynamischer Wärmebadkopplung (siehe Abschnitt 4.7) durchgeführt. Man erkennt, daß die simulierten Werte in ihrer Verteilung kaum von der analytischen Kurve abweichen. Aufschlußreicher in diesem Zusammenhang ist die Konvergenzgeschwindigkeit, die durch Auftragung der zeitlichen Entwicklung der prozentualen Abweichung $\Delta(\zeta_i, t)$ der simulierten Verteilungen von der theoretischen erhalten werden kann[5]. In Abb. (4.13) ist dies für alle 4 Wärmebadfreiheitsgrade geschehen. Die doppelt-logarithmische Auftragung zeigt, daß in etwa

$$\Delta(\zeta_i, t) \propto \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (4.57)$$

gilt. Das bedeutet, daß die Simulation optimal konvergiert entsprechend der bestmöglichen Fehlerreduktion, die sich ergibt, wenn aufeinanderfolgende „Messungen“ statistisch unabhängig voneinander sind. Um das zu erreichen, wurde das Konzept der adaptiven dynamischen Wärmebadkopplung entwickelt, das im folgenden erläutert werden soll.

[5] Vgl. Anhang (A.3) für die Definition von $\Delta(\zeta_i, t)$.

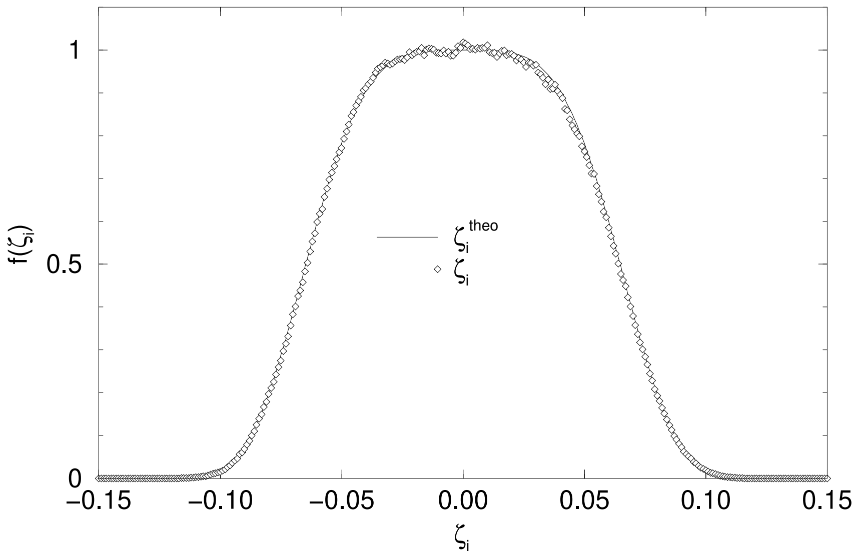


Abbildung 4.12: Vergleich einer simulierten Verteilungsfunktion $f(\zeta_i)$ eines Wärmebadfreiheitsgrades mit der zugehörigen analytischen Verteilung laut Gl.(4.56).

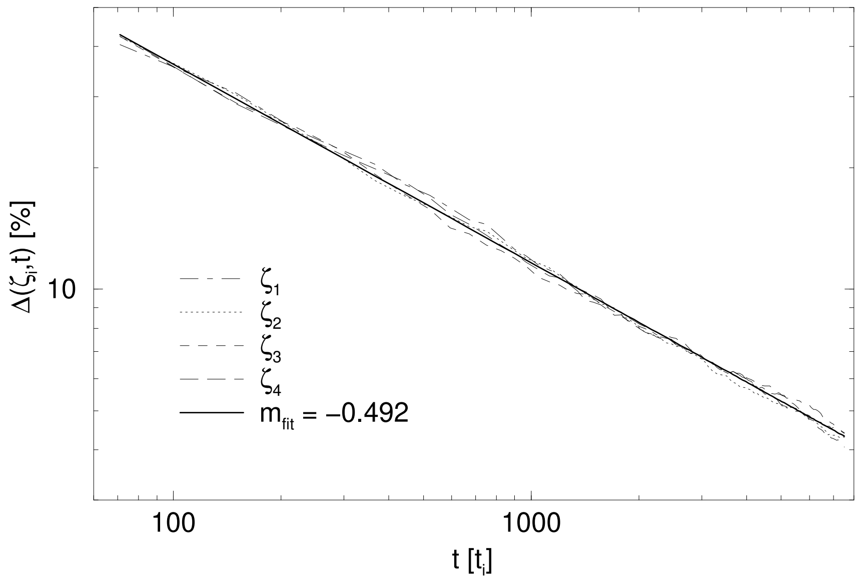


Abbildung 4.13: Zeitliche Entwicklung der prozentualen Abweichung $\Delta(\zeta_i, t)$ der simulierten Verteilungsfunktionen von der analytischen Gl.(4.56). Die Steigung der Ausgleichsgeraden (in der doppelt-logarithmischen Auftragung) zeigt, daß die Konvergenz optimal verläuft. Die Abweichungen sind rein statistischer Natur.

4.6 Optimierung der Trajektoriendiffusion.

Im letzten Abschnitt wurden die Möglichkeiten einer Beeinflussung der Konvergenzeigenschaften über die Manipulation der Wärmebadfunktionen $\mathbf{G}^{(i)\alpha}$ und der Wärmebadkopplungen $h_i(\zeta_i)$ analysiert. Bislang kann man sagen, daß die größte Steigerung hinsichtlich der Konvergenzgeschwindigkeit und damit der Effizienz der Methode durch die Vergrößerung der *Anzahl* der Wärmebadfreiheitsgrade erlangt werden kann. Die *Struktur* der Wärmebadfunktionen $\mathbf{G}^{(i)\alpha}$ scheint dahingegen kaum Einfluß zu haben. Im Gegenteil, komplizierte Funktionen verlangsamen die Numerik und erhöhen die Gefahr von Instabilitäten im Algorithmus. Das führt zu aufwendigen Schrittweiten-Steuerungen, um einerseits „Werte-Explosionen" zu vermeiden, andererseits die notwendige Genauigkeit erhalten zu können. Darüber hinaus stützte sich die Beurteilung der Verbesserung der Konvergenz bisher lediglich auf „Beobachtungen" aus der Mittelwertentwicklung (Abb.(4.11)) oder der Reduzierung des Fehlers mit der Zeit (Abb.(4.13)). Um eine systematische Untersuchung anstellen zu können, müssen deshalb zunächst geeignete Größen gefunden werden, die in direktem Zusammenhang mit der Konvergenz der Methode stehen. Definiert man die totale Dynamik des erweiterten Systems als

$$W(\mathbf{\Phi}) = W(\mathbf{S}, \zeta_1, \zeta_2, ...) \equiv H(\mathbf{S}) + g_1(\zeta_1) + g_2(\zeta_2) + ..., \tag{4.58}$$

so ergibt sich für die zeitliche Änderung

$$\begin{aligned}\frac{dW}{dt} &= \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{k=1}^{3}\left(\frac{\partial H(S_k^\alpha)}{\partial S_k^\alpha}\dot{S}_k^\alpha\right) + \frac{\partial g_1(\zeta)}{\partial \zeta}\dot{\zeta} + \frac{\partial g_2(\xi)}{\partial \xi}\dot{\xi} \\ &= -\sum_{\alpha=1}^{N}\epsilon_{klm}S_m^\alpha\left\{\frac{\kappa_1}{nkT}h_1(\zeta)\frac{\partial G_l^\alpha}{\partial S_k^\alpha} + \frac{\kappa_2}{nkT}h_2(\xi)\frac{\partial F_l^\alpha}{\partial S_k^\alpha} + ...\right\} \\ &= \nabla \cdot \dot{\mathbf{\Phi}}.\end{aligned} \tag{4.59}$$

Im Vergleich mit Gl.(4.52) erkennt man sofort, daß die zeitliche Änderung der totalen Dynamik im direkten Zusammenhang mit der Wirkungsweise der Methode steht! Wie im letzten Abschnitt bereits erläutert, funktioniert die deterministische Methode nur dann, wenn das Phasenraumvolumen des erweiterten Phasenraumes fluktuiert. Die Frage, die sich nun sofort stellt, lautet: Wie groß müssen oder dürfen die Fluktuationen sein, damit die Methode *optimal* funktioniert? Dazu ein Vergleich mit den sogenannten Hybrid-Molekulardynamik-Methoden [50]. Dort ist es so, daß die Effektivität entscheidend vom Verhältnis der Länge der mikrokanonischen Simulation zur Frequenz der Wärmebadkontakte abhängt. Hierfür gibt es nur empirische Werte, die je nach System „ausprobiert" werden müssen. In der deterministischen Methode wird dieses Verhältnis implizit von den Kopplungsparametern κ_i bestimmt. Für $\kappa_i = 0$ ist die Dynamik exakt mikrokanonisch und mit zunehmenden κ_i werden die Wärmebadkontakte quasi zugemischt. Damit überträgt sich die Frage nach optimaler Funktionalität auf die Bestimmung optimaler Kopplungsparameter κ_i. Um herauszufinden, welcher oder welche Kopplungsparameter optimal sind, kann man folgendermaßen vorgehen: Man benötigt eine Größe, die alle Freiheitsgrade, also die des Original-Systems und die des Wärmebades enthält. Die oben definierte Dynamik W, die von ihrer Dimension her eine Energie darstellt, ist dafür geeignet. Eine optimale Statistik an Ensemble-Repräsentanten wird genau dann produziert, wenn zwei aufeinanderfolgende Messungen komplett unkorreliert sind, so daß das System den Konfigurationsraum in Form eines „random walks" durchläuft. Das führt dazu, daß bei der Mittelwert-Bildung nur noch statistische Fehler auftreten, so daß der *Mittelwert* von N Messungen im Durchschnitt um

$$\Delta_W = \frac{\sigma_W}{\sqrt{N}} \tag{4.60}$$

vom wahren Wert abweicht[6]. Hierbei ist σ_W die Schwankung oder Standardabweichung:

$$\sigma_W^2 = \left\langle W(\mathbf{\Phi})^2 \right\rangle - \left\langle W(\mathbf{\Phi}) \right\rangle^2 . \tag{4.61}$$

Da diese Größe die Breite der *thermischen* Verteilung von $W(\mathbf{\Phi})$ beschreibt, ist sie abhängig von den physikalischen Parametern, wie Austauschkopplung und Temperatur, aber *unabhängig* von den Simulationsparametern, Konvergenz vorausgesetzt. Als nächstes bestimmt man numerisch den Wert

$$\Delta W^2 = [W(\mathbf{\Phi}(t)) - W(\mathbf{\Phi}(t-\tau))]^2, \tag{4.62}$$

das heißt die quadratische Änderung der totalen Dynamik während eines Zeitintervalls der Länge τ. Gemittelt entlang einer Trajektorie beschreibt die Größe $\overline{\Delta W^2}$ die mittlere quadratische Änderung von $W(\mathbf{\Phi})$ zwischen zwei Messungen. Im Gegensatz zu σ_W^2 hängt $\overline{\Delta W^2}$ allerdings zusätzlich von den Simulationsparametern ab. Das sind hier die Länge des Meßintervalls τ und natürlich die Kopplungsparameter κ_i. Für den Fall, daß zwei Messungen $W(\mathbf{\Phi}(t))$ und $W(\mathbf{\Phi}(t-\tau)$ unabhängig sind, gilt für ihre gemeinsame Verteilungsfunktion [51]:

$$f(W(\mathbf{\Phi}(t), W(\mathbf{\Phi}(t-\tau)) = f(W(\mathbf{\Phi}(t)) \cdot f(W(\mathbf{\Phi}(t-\tau)), \tag{4.63}$$

mit der Folge, daß die Varianz σ^2 ihrer Differenz durch

$$\begin{aligned} \sigma^2[\Delta W] &= \sigma^2[W(\mathbf{\Phi}(t)) - W(\mathbf{\Phi}(t-\tau))] \\ &= \sigma^2[W(\mathbf{\Phi}(t))] + \sigma^2[W(\mathbf{\Phi}(t-\tau))] = 2\sigma_W^2 \end{aligned} \tag{4.64}$$

[6] Grundsätzlich gilt, wenn eine Meßgröße W normalverteilt ist, dann ist es ihr N-fach bestimmter Mittelwert ebenfalls, allerdings mit der Standardabweichung $\sigma_W/\sqrt{N}$.

gegeben ist[7]. Die rechte Seite von Gl.(4.64) folgt aus der Tatsache, daß $W(\mathbf{\Phi}(t))$ (im Idealfall) wie bei der stochastischen Methode (siehe Abschnitt 4.4.1) einen stationären Prozeß darstellt, das heißt die *thermischen* Verteilungen unabängig von der Zeitdifferenz τ sind. Eine optimale Statistik wird somit genau dann erzeugt, wenn $\overline{\Delta W^2} \approx 2\sigma_W^2$ ist, also die *zeitlichen* Fluktuationen $\sqrt{\overline{\Delta W^2}}$ während der Simulation den *thermischen* $\sigma(\Delta W)$ entsprechen. Damit läßt sich eine neue Größe, die als *Diffusivität* D bezeichnet werden soll, folgendermaßen definieren:

$$D \equiv \frac{\sqrt{\overline{\Delta W^2}}}{\sigma(\Delta W)}. \tag{4.65}$$

Der Wertebereich der Diffusivität beträgt $0 \leq D \leq 1$. Für eine mikrokanonische Simulation ist wegen $\Delta W \equiv 0$ auch $D = 0$; demgegenüber ergibt sich ein optimaler Wert von $D = 1$, wenn die zeitlichen Fluktuationen den thermischen entsprechen. Mit Hilfe der Diffusivität kann man nun untersuchen für welche Simulationsparameter die Trajektorien den Phasenraum optimal durchlaufen. In Abb.(4.14 **A**) ist die Diffusivität in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke κ aufgetragen. Simuliert wurde eine Spin-Kette bei verschiedenen Temperaturen. Die Schrittweite h eines Einzelschrittes beträgt $h = 10^{-4}$. Die Zeitdifferenz zwischen zwei Messungen ist $\tau = 10h$. Gemittelt wurde über 10000 Messungen. Es wurden 6 Wärmebadfreiheitsgrade verwendet, die alle mit denselben Parametern $\kappa_1 = ... = \kappa_6 = \kappa$ angekoppelt wurden. Man erkennt sofort, daß die Diffusivität einerseits von der Stärke der Kopplung, andererseits aber auch von der Temperatur abhängt. Für alle Temperaturen verschwindet die Diffusivität im mikrokanonischen Limes $\kappa \equiv 0$. Für große Werte von κ geht die Diffusivität in die Sättigung $D \approx 1$ über. Bei konstanter Kopplung nimmt mit zunehmender Temperatur die Diffusivität und damit die Effektivität der Methode ab. Dieser Effekt ist um so deutlicher, je kleiner die Kopplungsstärke κ ist. Die Ursache hierfür kann aus dem Verhalten des Ljapunov-Exponenten abgelesen werden, der ebenfalls in Abb.(4.14 **B**) in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke für die kleinste und die größte Temperatur aufgetragen ist. Die Anfangsbedingungen sind bei jeder Simulation identisch, so daß ein quantitativer Vergleich der Kurven untereinander möglich ist. Zunächst stellt man fest, daß der Ljapunov-Exponent positiv ist und in etwa proportional zur Kopplungsstärke ansteigt. Das bedeutet nach Tabelle (4.1) das die Dynamik chaotisch ist. Für den Grenzfall $\kappa \to 0$ beobachtet man

[7] Allgemein gilt für unabhängige Zufallsvariablen X und Y

$$\sigma^2(X+Y) \;=\; \sigma^2(X) + \sigma^2(Y) = \sigma^2(X-Y).$$

Die rechte Seite ergibt sich durch Substitution $Y \to -Y$ und mit Hilfe der Definition von σ^2:

$$\sigma^2(-Y) = \left\langle [(-Y) - \langle -Y \rangle]^2 \right\rangle = \left\langle [-(Y - \langle Y \rangle)]^2 \right\rangle = \sigma^2(Y).$$

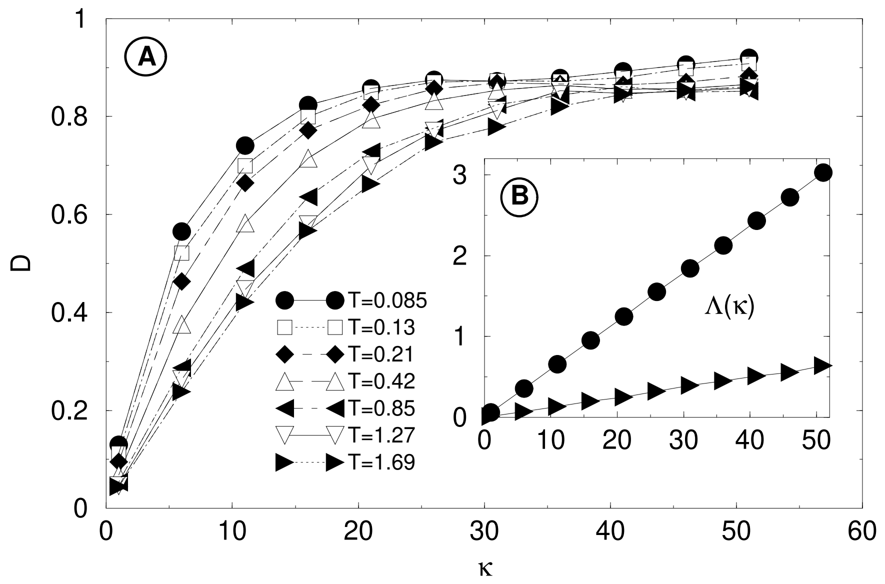


Abbildung 4.14: **A**: Abhängigkeit der Diffusivität D von der Kopplungsstärke κ bei Ankopplung von 6 Dämonen ($\kappa_1 = ... = \kappa_6 = \kappa$) für verschiedene Temperaturen T . Eine optimale Ankopplung bedeutet maximale Diffusivität, die je nach Temperatur bei unterschiedlichen Kopplungen erreicht wird. **B**: Verlauf des Ljapunov-Exponenten $\Lambda(\kappa)$ in Abhängigkeit von der Kopplung für die kleinste und die größte Temperatur.

für den Ljapunov-Exponenten ebenfalls $\Lambda(\kappa = 0) \to 0$. Das entspricht nach Tabelle (4.1) der Bewegung auf einem stabilen Grenzzyklus. Physikalisch beschreibt dieser Grenzzyklus gerade den mikrokanonischen Limes, in dem sich das System nur auf Trajektorien mit konstanter (System-)Energie bewegt. Diese Trajektorien bilden für N Spins ein abgeschlossenes $3N$-dimensionales Gebiet, daß im hier $(3N + 6)$-dimensionalen Phasenraum des erweiterten Systems eingebettet ist. Man erkennt weiterhin, daß der Ljapunov-Exponent bei konstanter Kopplung mit zunehmender Temperatur abnimmt und damit das Auseinanderdriften benachbarter Trajektorien bei hohen Temperaturen langsamer verläuft als bei tiefen. In allen bisherigen Versuchen zur Optimierung der Methode wurde eine Kopplung

$$\kappa \approx \mathcal{O}(\sqrt{N}) \tag{4.66}$$

vorgeschlagen [36, 50]. Die Argumentation hierfür beruht auf der Annahme, daß sich die mittlere zeitliche Änderung der Dynamik ΔW mit Hilfe von Gl.(4.59) näherungsweise als

$$\frac{\Delta W}{\Delta t} \approx \left\langle |\nabla \cdot \dot{\mathbf{\Phi}}| \right\rangle \approx \kappa \tag{4.67}$$

beschreiben lasse. Nun ist diese Angabe weder besonders präzise noch beschreibt sie die Situation in Abbildung (4.14). Führt man beispielsweise eine Simulation durch, in der für die Kopplung ein Wert von $\kappa \approx 20$ gewählt wird, wie er bei einer tiefen Temperatur bereits optimal erscheint, so nimmt die Diffusivität mit Zunahme der Temperatur bis auf einen Wert von $D \approx 0.65$ ab. Das bedeutet, daß die Effektivität des Algorithmus und damit die Qualität der Mittelwerte mit steigender Temperatur abnimmt. Folglich wäre es nach Abb.(4.14) günstiger einen Kopplungswert zu nehmen, der für die Hochtemperatursimulation zu einer Diffusivität von $D \approx 1$ führt, da diese Kopplung bedingt durch den Sättigungseffekt im Tieftemperaturbereich ebenfalls effektiv ist. Vergleicht man dazu den numerischen Aufwand in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke, so wird deutlich, daß dies zu einer überflüssigen Verlängerung der Simulationszeit führt. In Abb.(4.15)

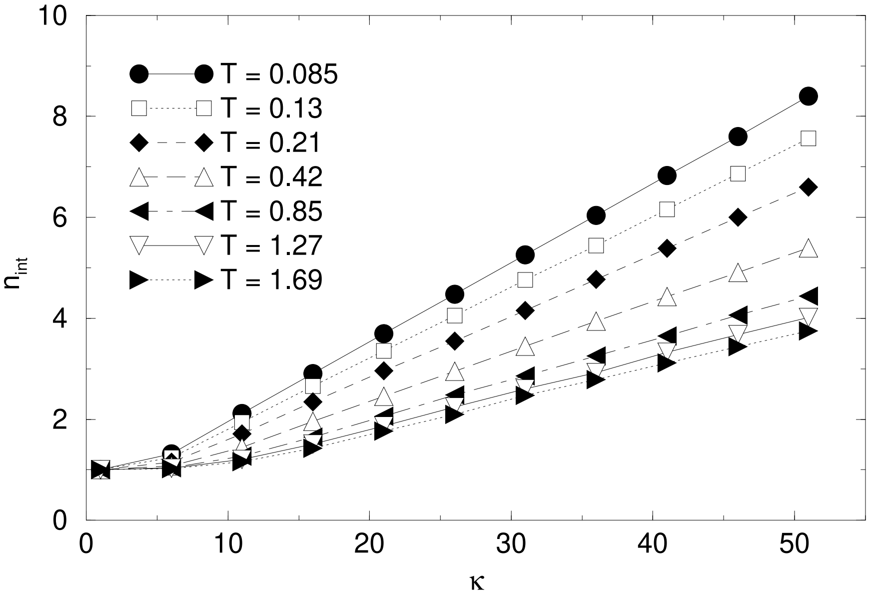


Abbildung 4.15: Abhängigkeit der mittleren Anzahl von Integrationsschritten n_{int} pro Zeitschritt h von der Kopplungsstärke κ für verschiedene Temperaturen T. Der numerische Aufwand und damit die Simulationsdauer steigt mit zunehmender Kopplungsstärke an. Dieser Effekt ist bei tiefen Temperaturen wesentlich ausgeprägter als bei hohen.

ist die mittlere Anzahl von numerischen Integrationsschritten n_{int} pro Zeitschritt h gegenüber der Kopplung aufgetragen. Der Wert von n_{int} ist direkt proportional zur Gesamtsimulationszeit! Bei konstanter Kopplungsstärke ist der numerische Aufwand bei tiefen Temperaturen wesentlich größer ist als bei hohen. Führt man beispielsweise eine Simulation bei einer Temperatur von $T = 0.085$ und einer Kopplungsstärke von $\kappa = 50$ durch, so ist nach Abb.(4.14) die Diffusivität und damit die *Qualität der Statistik* bei der Mittelwertbildung nicht besser als bei Verwendung einer Kopplungsstärke von $\kappa = 20$. Der numerische Aufwand und dementsprechend die Simulationsdauer ist gemäß Abb.(4.15) bei der Verwendung der größeren Kopplungsstärke jedoch mehr als doppelt so groß wie bei Verwendung der kleineren Kopplungsstärke! Zusammenfassend ergibt sich bislang, daß ganz im Gegensatz zu den Behauptungen der Autoren von [36, 50] eine konstante Kopplungsstärke zu erheblichen numerischen Problemen führen kann und die Methode unkontrollierbar im Sinne einer „Qualitätskontrolle“ wird.

4.7 Adaptive dynamische Wärmebadkopplung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Algorithmus entwickelt, der den Ergebnissen des letzten Abschnitts Rechnung trägt und eine automatische Anpassung der Wärmebadkopplung bewirkt, die unabhängig von der Temperatur, Anzahl und Koordination der Spins jeweils die optimale Diffusivität einstellt. Diese als *adaptive dynamische Wärmebadkopplung* bezeichnete Methode ist zudem unabhängig von der Integrationsschrittweite. Das Verfahren basiert auf folgenden Überlegungen. Grundsätzlich hängt die Effektivität einer Simulationsmethode zur Bestimmung thermodynamischer Mittelwerte von einer möglichst effektiven Durchwanderung des Phasenraumes mit dem entsprechenden Gewicht ab. Als Maß hierfür wurde im letzten Abschnitt die Diffusivität eingeführt. Ziel ist es nun, eine Größe zu finden, die einerseits leicht bestimmbar ist bzw. den numerischen Aufwand nicht erhöht, andererseits genügend Informationen beinhaltet, um eine Steuerung der Wärmebadkopplung zu erreichen. Die Diffusivität selber ist für ein solches Verfahren sicher nicht geeignet, da ihre Bestimmung als Mittelwert über viele Simulationsschritte zu träge reagiert. Die Verwendung eines Runge-Kutta-Verfahrens mit adaptiver Schrittweitensteuerung liefert jedoch automatisch eine Größe, die einen starken Bezug zur Diffusivität aufweist. Die numerische Integration der einzelnen Spin-Komponenten und der Dämonen-Freiheitsgrade über ein vorgegebenes Zeitintervall $h = t_i - t_{i-1}$ ist je nach Ordnung n des Verfahrens mit einem Fehler der Größenordung $\mathcal{O}(h^n)$ behaftet. Bei der Schrittweitensteuerung vergleicht man die numerische Integration über das Intervall h mit zwei aufeinanderfolgenden Integrationen über das Intervall $h/2$. Wird dabei ein vorgegebener relativer Fehler Δ_h überschritten, so wird eine weitere Intervallhalbierung vorgenommen, solange bis die geforderte Genauigkeit erreicht ist. Um über das konstante Soll-Intervall der Länge h komplett zu integrieren, benötigt die Routine somit n_h Integrationsschritte, die nicht notwendigerweise äquidistant sind. Die Größe von n_h ist in diesem Sinne ein Maß für den geometrischen „Abstand“ zweier Phasenraumpunkte pro Zeitintervall h. Aus den Abbildungen im letzten Abschnitt entnimmt man, daß mit zunehmender Ankopplung κ an das Wärmebad die *mittlere* Anzahl der Integrationsschritte n_{int} pro Zeitintervall h ebenfalls zunimmt. Dieses Verhalten folgt direkt aus der Tatsache, daß entsprechend der Bewegungsgleichungen Gl(4.46 - 4.48) die zeitlichen Ableitungen proportional zu den Kopplungsparametern κ_i sind. Trägt man die Diffusivität gegenüber der mittleren Anzahl von Integrationsschritten n_{int} auf, so ergibt sich folgendes, überraschendes Bild (Abbildung(4.16)): Die Diffusivität ist, bezogen auf den

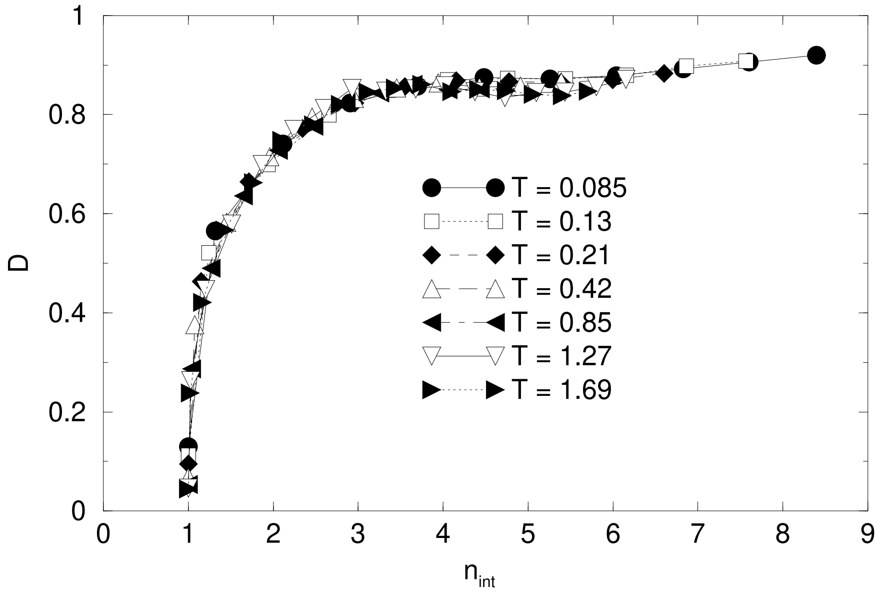


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Diffusivität von der mittleren Anzahl von Integrationsschritten n_{int} pro Zeitintervall h für verschiedene Temperaturen T. Für $n_{opt} \equiv n_{int} \approx 2.5$ erreicht die Diffusivität *unabhängig* von der Temperatur ihren maximalen Wert von $D \approx 0.8$. Dieser Zusammenhang kann für ein Optimierungsverfahren ausgenutzt werden.

numerischen Aufwand, *unabhängig* von der Temperatur. Es existiert ein *minimaler* Schwellenwert n_{opt}, für den die Diffusivität *maximal* ist! Fazit: Nicht durch konstante Kopplungsparameter, sondern einen konstanten numerischen Aufwand erreicht man ein optimales Durchlaufen des Phasenraumes und damit ein optimale Statistik! Daraus resultiert unmittelbar eine Vorschrift zur Optimierung der Methode. Mit Hilfe der folgenden rekursiven Folgen für die Kopplungsparameter κ_i, die für alle Dämonen zunächst identisch sein sollen,

$$\kappa_i \equiv \kappa(t_{N+1}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \kappa(t_i) \exp\{n_{opt} - n_h(t_i)\}, \tag{4.68}$$

ergibt sich eine einfache numerische Realisierung mit den folgenden wichtigen Eigenschaften:

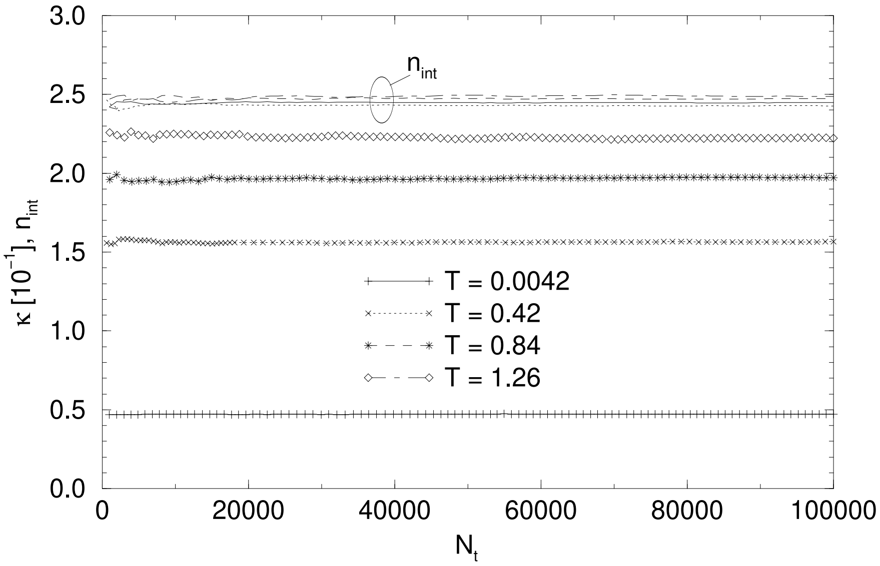


Abbildung 4.17: Zeitliche Entwicklung der mittleren Anzahl von Integrationsschritten n_{int} (Linien) und der Kopplungsstärken κ (Symbole) entsprechend der Regelung mit Hilfe von Gl.(4.68) für die ersten vier Temperaturen aus Abb.(4.18). Die Kopplungen erreichen nach wenigen Integrationsschritten konstantes Niveau. Der Wert von n_{int} konvergiert zum Schwellenwert $n_{opt} = 2.5$.

1. Die Kopplung zur Zeit t_{N+1} ergibt sich aus dem gewichteten Mittelwert der Kopplungen $\kappa(t_i)$ zu den vorherigen Zeiten t_i mit $1 \leq i \leq N$. Die Verwendung der Exponential-Funktion in Gl.(4.68) sorgt dafür, daß je nach Vorzeichen und Größe des Argumentes mit Faktoren kleiner oder größer eins gewichtet wird. Ist die *aktuelle* Anzahl der Integrationsschritte zum Zeitpunkt t_i größer als die optimale mittlere Anzahl n_{opt}, so reduziert sich die Kopplung für den nächsten Integrationsschritt und umgekehrt. Bei optimaler Kopplung ändert sich nichts.

2. Die Mittelwert-Bildung in Gl.(4.68) führt in Verbindung mit der exponentiellen Gewichtung zu einer raschen Stabilisierung der Kopplungsparameter und damit zu einer optimalen, *konstanten* Ankopplung κ.

Der letzte Punkt muß bei der Konstruktion einer dynamischen Kopplungsanpassung unbedingt berücksichtigt werden, da bei der Entwicklung der deterministischen Spindynamik Gl.(4.46 - 4.48) *konstante* Kopplungsparameter κ_i vorausgesetzt wurden. Die Anwendung von Gl.(4.68) führt grundsätzlich jedoch zu einer zeitabhängigen Kopplungsstärke $\kappa(t)$. In Abb. (4.17) ist die zeitliche Entwicklung der dynamischen Kopplungsstärke κ (Symbole) gemeinsam mit der mittleren Anzahl von Integrationsschritten n_{int} (Linien) für verschiedene Temperaturen gezeigt. Simuliert wurden $N_t = 10^5$ Zeitschritte der Länge $h = 0.1$. Für die Kopplungsdynamik wurde ein Schwellenwert von $n_{opt} = 2.5$ eingesetzt. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden die Kopplungswerte κ um einen Faktor 10 gestaucht. Die mittlere Anzahl von Integrationsschritten ist entsprechend der Regelung mit Hilfe von Gl. (4.68) *unabhängig* von der Temperatur nahezu konstant bei $n_{int} \approx n_{opt} = 2.5$. Die Kopplungsstärken stabilisieren sich für jede Temperatur bereits nach wenigen Simulationsschritten. Die erreichten, konstanten Werte sind jedoch deutlich *temperaturabhängig*! Daß die erzeugten Kopplungsparameter auch zur gewünschten, optimalen Diffusivität führen, zeigt Abbildung (4.18). Zum Vergleich sind zusätzlich die temperaturabhängigen Diffusivitäten zweier Simulationen mit konstanter Kopplung angegeben. Man erkennt, daß die adaptive Kopplung über den gesamten Temperaturbereich zur optimalen Diffusivität von $D = 0.8$ führt. Um das zu erreichen, wird die Kopplungsstärke automatisch bei jeder Temperatur, wie in Abb.(4.17) gezeigt, neu angepaßt. Die obere Kurve zeigt den Verlauf der Kopplungsstärke, beginnend mit $\kappa = 4.7$ bei $T = 0.0042$ bis $\kappa \approx 30$ bei $T = 4.2$. Im Vergleich dazu sind die Diffusivitäten für zwei Simulationen mit jeweils konstanter Kopplung eingetragen. Für die Simulation mit $\kappa = 4.7$ wurde ein Wert gewählt, der immerhin bei einer tiefen Temperatur zu einer optimalen Diffusivität führt. Man erkennt, daß die Diffusivität in diesem Fall bis auf einen Wert von $D \approx 0.2$ zu großen Temperaturen abfällt. Für eine kleinere konstante Kopplung von $\kappa = 2$ verläuft die Diffusivität noch deutlich unterhalb der anderen beiden. Um einen Eindruck von den Auswirkungen einer zu kleinen Diffusivität auf die Auswertung von Simulationsdaten zu vermitteln, zeigt Abbildung (4.19) die zeitliche Entwicklung der thermischen Mittelwerte der spezifischen Wärme C_V und der Paarkorrelation $C_2^c(1)$ in Abhängigkeit von der Simulationsdauer N_t für eine Temperatur von $T = 1.0$. Man erkennt deutlich die Konvergenz zu den exakten Werten (mit C_V aus [26]) bei Verwendung der dynamischen Kopplung, während die Simulationen mit konstanter Kopplung $\kappa = 2$ besonders bei der Bestimmung der Paarkorrelation kaum Konvergenz zeigen.

Abbildung (4.20) veranschaulicht den Einfluß der adaptiven Kopplung auf die Effektivität der Methode. Aufgetragen ist die Diffusivität D gegenüber der Kopplungsstärke κ. Wie schon in Abb. (4.14) beschrieben, verkleinert sich die Diffusivität im Falle konstanter Kopplung mit Abnahme der Kopplungsstärke. Bei der adaptiven Kopplung entsprechen die Werte von κ den *Anfangswerten* $\kappa(t_0)$ gemäß Gl.(4.68). Als Schwellenwert wurde $n_{opt} = 2.5$ gewählt, was nach Abbildung (4.16) einer Diffusivität von $D = 0.8$ entspricht. Man erkennt, daß die Kopplungsdynamik *unabhängig* vom Anfangswert $\kappa(t_0)$ immer diejenige Kopplung einstellt, die zur optimalen Diffusivität führt! Neben der Größe der Wärmebadankopplung ist die Effektivität der Methode ebenfalls abhängig von der Integrationsschrittweite $h = t_i - t_{i-1}$. In Abbildung (4.21) ist die Diffusivität gegenüber der Größe der Integrationsschrittweite h aufgetragen. Bei konstanter Kopplung führt eine zu kleine Integrationsschrittweite auf eine kleine Diffusivität, da der Phasenraum in

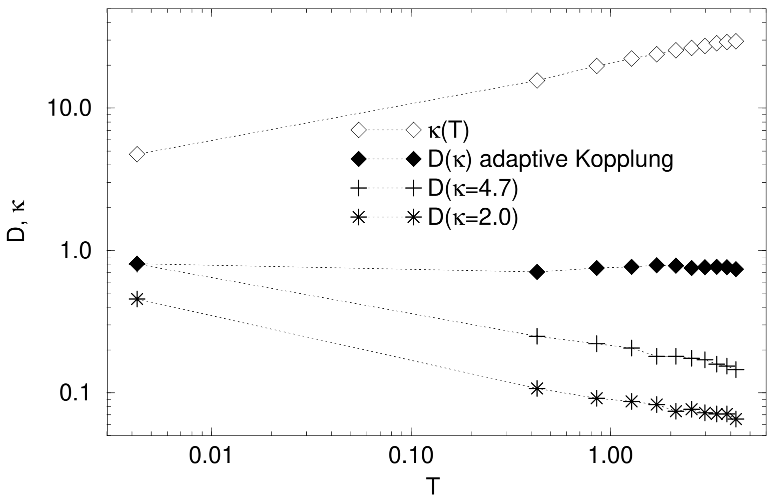


Abbildung 4.18: Vergleich der Diffusivität D bei Simulationen mit konstanter und adaptiver Kopplung in Abhängigkeit von der Temperatur T in doppelt-logarithmischer Darstellung. Durch Anpassung der Kopplungsstärke (obere Kurve) erreicht die dynamische Kopplung immer den optimalen Wert $D = 0.8$, unabhängig von der Temperatur. Bei konstanter Kopplungsstärke fällt die Diffusivität je nach Wert von κ auf unter $D = 0.1$.

zu kleinen Schritten durchlaufen wird. Ab einem Wert von $h \approx 0.002$ ist eine optimale Schrittweite erreicht, so daß eine Vergrößerung zu keiner Verbesserung mehr führt. Im Fall der adaptiven Kopplung zeigt sich, daß die optimale Diffusivität *unabhängig* von der Schrittweite durch Anpassung der Kopplungsstärke *immer* erreicht wird! Zusammenfassend läßt sich somit folgendes festhalten: Mit Hilfe der Diffusivität D, wie sie in Gl.(4.65) definiert wurde, läßt sich die deterministische Methode hinsichtlich ihrer *Effektivität* bei der Erzeugung thermodynamischer Mittelwerte untersuchen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Effektivität von der Kopplungsstärke an das Wärmebad abhängt und für ein bestimmtes System sowohl von den Kopplungsparametern κ_i (Abb. (4.14)) als auch von der Integrationsschrittweite h (Abb. (4.21)) und der Temperatur (Abb. (4.18)) abhängig ist. Grundsätzlich bedeutet eine zu kleine Wärmebadkopplung (unkontrollierbar) schlechte Konvergenz bei der Mittelwertbildung (Abb. (4.19)), die im Grenzfall sogar zur kompletten Abkopplung des Thermostaten und damit zum Verlust der Ergodizität der Methode führen kann. Im Gegensatz dazu bedeutet eine zu starke Wärmebadkopplung numerische Instabilitäten und eine überflüssige Verlängerung der Simulationszeiten (Abb. (4.15)). Als Folge hiervon zeichnet sich eine optimale Wärmebadkopplung durch die Verwendung *temperaturabängiger* Kopplungsstärken $\kappa_i(T)$ aus. Diese Temperaturabhängigkeit wurde bislang nur beobachtet, jedoch nicht weiter begründet [36, 50]. Im Rah-

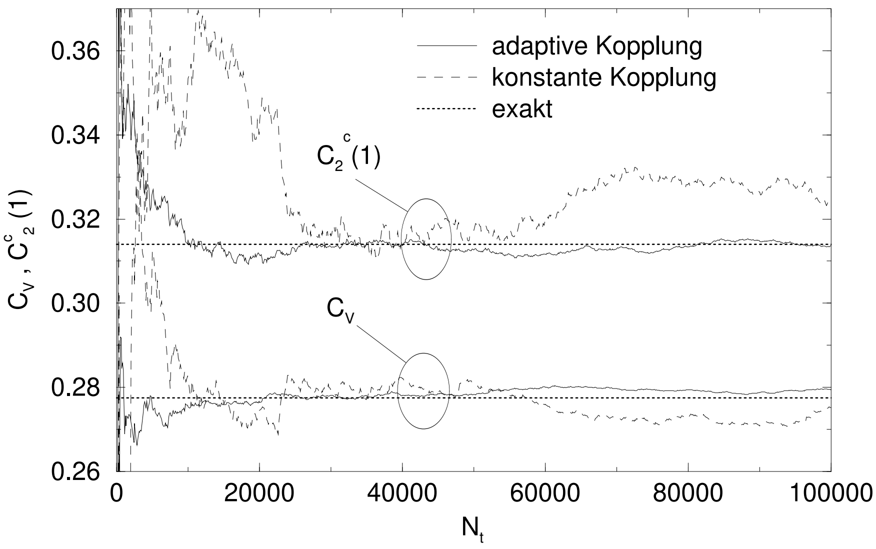


Abbildung 4.19: Vergleich zweier Simulationen mit konstanter, aber zu kleiner Kopplung $\kappa = 2$ und adaptiver Kopplung bei einer Temperatur von $T = 1.0$. Gezeigt ist die zeitliche Entwicklung der Mittelwerte der Paarkorrelation $C_2^c(1)$ und der spezifischen Wärme C_V nach N_t Zeitschritten. Zum Vergleich sind die exakten Werte gemäß Gl.(4.13) bzw. aus [26] angegeben.

men dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Temperaturabhängigkeit der Kopplungsparameter κ_i in direktem Zusammenhang mit dem numerischen Aufwand der Integrationsroutine steht. Die zugehörige charakteristische Größe ist hierbei die mittlere Anzahl von Integrationsschritten n_{int} pro Schrittweite h. Insgesamt ergibt sich, daß die Effektivität bzw. die Diffusivität, bezogen auf die mittlere Anzahl von Integrationsschritten n_{int}, *unabhängig* von der Temperatur ist (Abb. (4.16)). Damit konnte ein Verfahren zur dynamischen Anpassung der Kopplungsstärken κ_i entwickelt werden, das nur noch einen einzigen Parameter, den Schwellenwert n_{opt}, benötigt (Gl. (4.68)). Dieser Schwellenwert bezeichnet den *minimalen* numerischen Aufwand, der zur *maximalen* Diffusivität und damit größten Effektivität der Methode führt. Es hat sich gezeigt, daß dieses als adaptive dynamische Wärmebadkopplung bezeichnete Verfahren zudem *unabhängig* von der Integrationsschrittweite h (Abb. (4.21)) sowie von den Anfangswerten $\kappa(t_0)$ (Abb. (4.20)) immer die optimale Ankopplung einstellt und damit in seiner Anwendung äußerst robust ist. Alle bisherigen Beispiele beziehen sich auf die Simulation von Spin-Ketten. Da lediglich Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, kann man von zweifach koordinierten Systemen sprechen: Jeder Spin hat zu jeder Seite einen Nachbarn. Es stellt sich deshalb die Frage, welchen Einfluß die Anzahl der Spins und die Koordination bzw. die Struk-

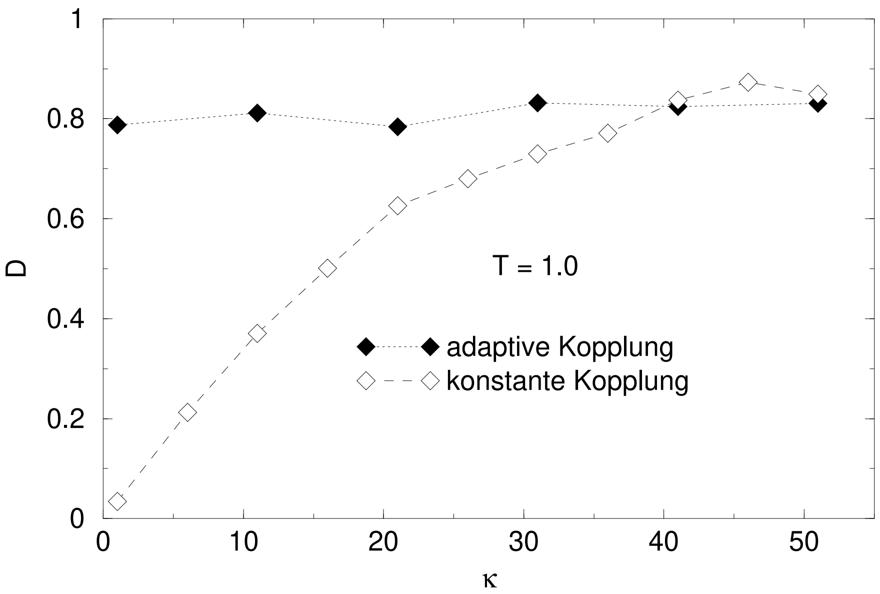


Abbildung 4.20: Vergleich der Diffusivität D aus Simulationen mit konstanter und adaptiver dynamischer Kopplung bei einer Temperatur von T=1.0. Im Falle der dynamischen Kopplung gelten die Werte für κ nur als Anfangswerte. Die Kopplungsdynamik findet unabhängig davon immer die optimale Wärmebadankopplung entsprechend einer Diffusivität von $D = 0.8$.

tur des Systems auf den Schwellenwert n_{opt} haben. Dazu ein Beispiel: In Abb. (4.22) ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusivität D und Kopplungsstärke κ für ein basis-zentriertes kubisches Gitter bestehend aus 216 Spins mit periodischen Randbedingungen gezeigt. In der Simulation wurde für die adaptive dynamische Wärmebadkopplung derselbe Schwellenwert $n_{opt} = 2.5$ verwendet wie bei der Spin-Kette in Abb. (4.18). Die Diffusivität schwankt hier ebenfalls um den Wert $D \approx 0.8$ und entspricht somit dem optimalen Wert, obwohl die physikalische Situation komplett verschieden ist! Inwieweit sich dieser „Trend“ fortsetzt und verallgemeinert werden kann, ist sicherlich ein Gegenstand zukünftiger Untersuchungen. Das gilt ebenso für die numerische Realisierung der adaptiven dynamischen Wärmebadkopplung. Die in Gl.(4.68) vorgeschlagene Form stellt in diesem Sinne nur eine Möglichkeit dar.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß die deterministische Methode im Vergleich zur stochastischen nicht nur schneller und präziser thermische Mittelwerte erzeugt, sondern darüber hinaus auch in ihrer numerischen Stabilität besser kontrollierbar ist. Die adaptive Schrittweitensteuerung bei Verwendung eines Runge-Kutta-Verfahrens ermöglicht es eine vorgegebene numerische Genauigkeit aufrechtzuer-

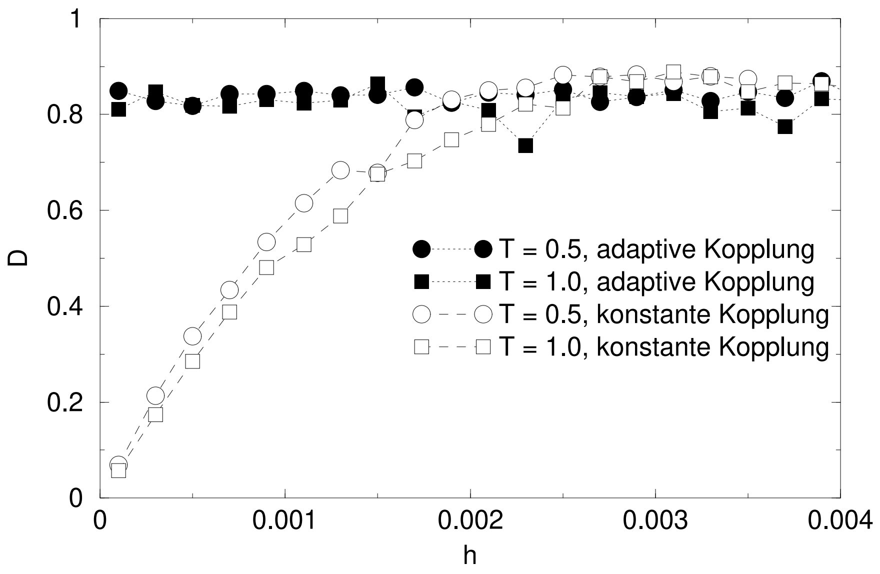


Abbildung 4.21: Vergleich der Diffusivität D aus Simulationen mit konstanter und adaptiver Kopplung in Abhängigkeit von der Integrationsschrittweite h für zwei verschiedene Temperaturen. Durch Anpassung der Kopplungsstärke erreicht die dynamische Kopplung immer den optimalen Wert $D = 0.8$, unabhängig von h.

halten, die bei zusätzlicher Verwendung der adaptiven Wärmebadkopplung zudem noch temperaturunabhängig ist! Der absolute Fehler in den einzelnen Spin-Beträgen, der sich im Laufe einer Simulation ergibt, ist bei den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen generell kleiner als 10^{-7}. Diese Genauigkeit ist ausreichend, kann bei Bedarf jedoch auch weiter erhöht werden. In Kombination mit der adaptiven dynamischen Wärmebadkopplung lassen sich zudem extrem kurze Korrelationszeiten realisieren, wie in Abb. (4.8) zu sehen ist. In [50] konnte gezeigt werden, daß bereits die „ursprüngliche“ Methode mit konstanter Wärmebadkopplung ein deutlich besseres Konvergenzverhalten zeigt als bespielsweise Monte-Carlo-Methoden. Obwohl kein direkter Vergleich durchgeführt wurde, kann man jedoch davon ausgehen, daß die adaptive dynamische Wärmebadkopplung zu einer weiteren Verbesserung beiträgt. Die Verwendung von temperaturabhängigen Rauschtermen beim stochastischen Runge-Kutta-Verfahren verhindert die Implementation sowohl einer Schrittweitensteuerung als auch einer adaptiven Wärmebadkopplung. Hier muß man grundsätzlich darauf achten, daß die Schrittweite von Anfang an klein genug gewählt wird. Entsprechend dem globalen Fehler der Ordnung $\mathcal{O}(h^4 + \epsilon^2 h^2)$ gibt es zusätzlich zum Schrittweitenfehler noch den Fehler zur Rauschamplitude ϵ, der bedingt durch seine Temperaturabhängigkeit schwer zu kontrollieren ist. Wie in Kapitel 6 demonstriert wird, liegen die Vorteile der

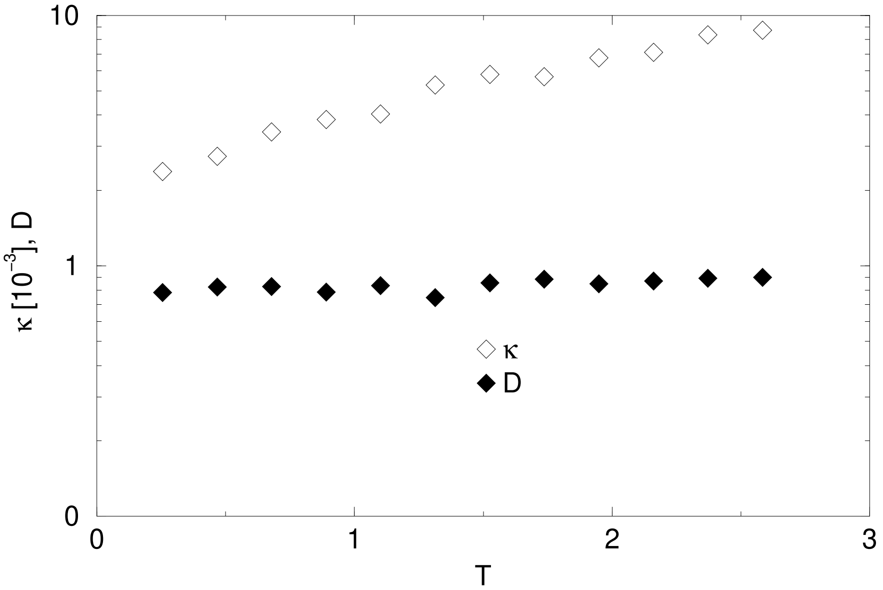


Abbildung 4.22: Halblogarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Diffusivität D und Kopplungsstärke κ im basis-zentrierten kubischen Gitter bestehend aus 216 Spins mit periodischen Randbedingungen. Als Schwellenwert für die adaptive dynamische Kopplung wurde $n_{opt} = 2.5$ entsprechend den Vorgaben für eine Spin-Kette aus Abb.(4.16) verwendet. Obwohl die physikalische Situation grundsätzlich verschieden ist, ergibt sich eine Diffusivität von $D \approx 0.8$ im gesamten Temperaturbereich wie bei der Spin-Kette in Abb.(4.18). Zur übersichtlicheren Darstellung wurden die Werte der Kopplungsstärke κ um einen Faktor 1000 reduziert.

stochastischen Methode in der Simulation von Relaxationsprozessen. Als Abschluß dieses Kapitels und gewissermaßen als Einstimmung auf das Folgende, ist in Abb. (4.23) ein Vergleich der Ergebnisse aus einer deterministischen und einer stochastischen Simulation gezeigt. Simuliert wurde das thermische Verhalten eines Spin-Rings bestehend aus 10 Spins mit antiferromagnetischer Austauschkopplung. Die deterministische Simulation wurde mit adaptiver dynamischer Wärmebadkopplung durchgeführt. Die Dämpfung bei der stochastischen Simulation betrug $\lambda = 0.4$. In beiden Fällen war die Schrittweite $h = 0.1$. Vor dem Beginn der Mittelungen wurde eine Relaxation von 10^5 Integrationsschritten durchgeführt. In dieser Zeit kann sich das System aufwärmen oder abkühlen, um von den Anfangsbedingungen, in diesem Fall zufällige Orientierungen der Spins, in einen thermisch repräsentativeren Zustand zu gelangen. Gemittelt wurde danach über $3 \cdot 10^5$ Konfigurationen bei der deterministischen Methode und über $4 \cdot 10^7$ Konfigurationen bei der stochastischen Methode. Die Ergebnisse zur Paarkorrelation

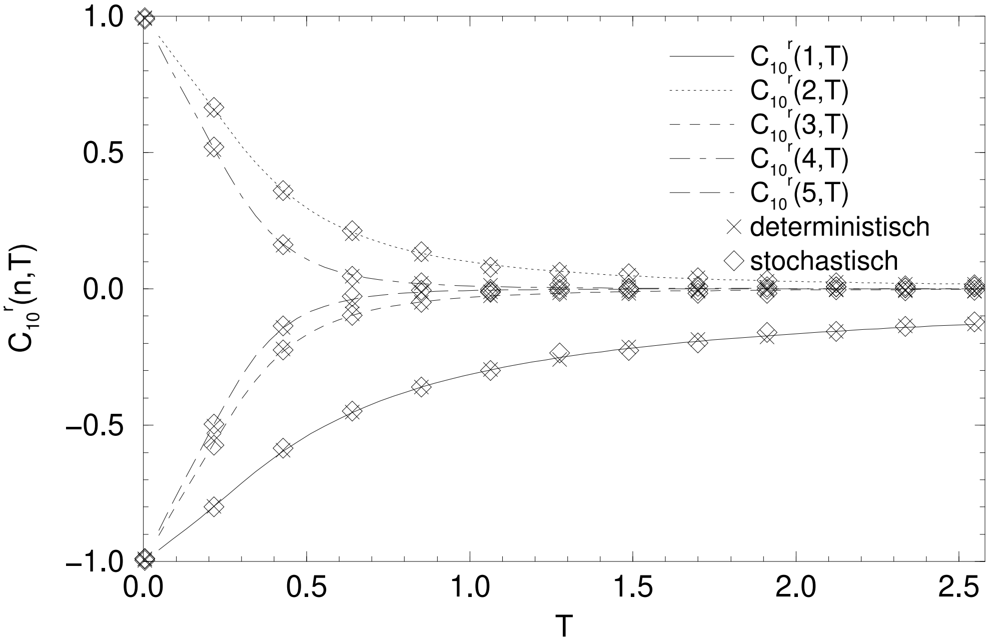


Abbildung 4.23: Temperaturabhängigkeit der Spin-Paarkorrelationen in einem 10-Spin-Ring. Die exakten Ergebnisse laut Gl.(4.14) sind als Linien, die Ergebnisse einer deterministischen Simulation als Kreuze und die einer stochastischen Simulation als Karos angegeben.

zeigen für beide Methoden im gesamten Temperaturbereich kaum Abweichungen von den exakten Werten, die sich durch (numerische) Auswertung von Gl.(4.14) ergeben. Dabei entspricht $C^r_{10}(n,T)$ der Korrelation zwischen dem Spin am Platz i und dem Spin am Platz $i+n$. Damit ist $C^r_{10}(5,T)$ die Korrelation zwischen den beiden am weitesten auseinanderliegenden Spins. Die antiferromagnetische Austauschkopplung führt zum Vorzeichenwechsel bei Korrelationen zwischen Spins mit geradem und ungeradem Abstand n. Man erkennt außerdem, daß mit zunehmendem Abstand n die Korrelationen abnehmen und zwar mit steigender Temperatur soviel, daß schließlich nur noch die Korrelation zwischen nächsten Nachbarn von Null verschieden ist.

5. Anwendungen

> *„Eine Sprache, die allgemeinverständlicher und einfacher, freier von Irrtümern und Verschwommenheiten ... würdiger wäre, die unveränderlichen Beziehungen der natürlichen Dinge auszudrücken [als die Mathematik], kann es nicht geben. Sie legt [alle Erscheinungen] mit Hilfe derselben Sprache aus, gerade, als wolle sie die Einheit und Einfachheit des dem Universum zugrundeliegenden Plans bezeugen und diese unwandelbare Ordnung, die über alle natürlichen Ursachen herrscht, noch deutlicher herausstellen. “*
>
> Joseph Fourier, *Analytische Wärmetheorie*

Die in den letzten Jahren zu verzeichnende rasante Entwicklung bei der Synthese magnetischer Moleküle mit der Möglichkeit, paramagnetische Ionen gezielt zu positionieren, eröffnet bislang ungeahnte Wege zur Produktion magnetischer Systeme in der Größenordung weniger Nanometer [31], [52]-[55]. Diese neuartigen Systeme eignen sich dabei einerseits zur Beantwortung fundamentaler, physikalischer Fragestellungen den Magnetismus mesoskopischer Systeme betreffend, andererseits bilden sie die Grundlage für nützliche und neue Anwendungsmöglichkeiten, sei es in der Medizin oder bei der Entwicklung zukünftiger Speichermedien [56]. Ein anderer Grund für das Interesse an diesen Materialien liegt in der Tatsache, daß es eine große Vielfalt natürlich auftretender mesoskopischer, magnetischer Moleküle in allen biologischen Systemen gibt, deren Bedeutung für den Organismus zum großen Teil noch unbekannt ist [57]. In einigen synthetisierten Molekülen sind die magnetischen Ionen gleichmäßig verteilt und bilden einen (virtuellen) planaren Ring, der in eine Matrix aus organischen Komponenten eingebettet ist. Zwei dieser Ringstrukturen, bestehend aus 6 bzw. 10 Eisen-Ionen, wurden im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihrer statischen und dynamischen magnetischen Eigenschaften untersucht. Es handelt sich dabei zum einen um das Molekül mit der Strukturformel $[NaFe_6(OCH_3)_{12}(C_{17}O_4H_{15})_6]^+ \cdot ClO_4^-$, abkürzend Fe_6 [24] genannt, und zum anderen um das sogenannte *ferric wheel* bzw. Fe_{10} mit der Strukturformel $[Fe(OCH_3)_2(O_2CCH_2Cl)]_{10}$ [31]. Im Fe_6 bilden 6 Eisen(III)-Ionen ein nahezu regelmäßiges Hexagon mit geringer Abweichung von der planaren Struktur (weniger als 0.1 Å). Beim Fe_{10} handelt es sich ebenfalls um einen nahezu planaren Ring aus 10 Eisen(III)-Ionen (Abweichung etwa 0.009 Å) (Abb.(5.1)). In beiden Molekülen haben die Eisen-Ionen einen Spin von $S = 5/2$. Der Grundzustand ist ein nicht-magnetischer Singlett-Zustand mit einem Gesamtspin von $S = 0$. Als Anwendung der in dieser Arbeit vorge-

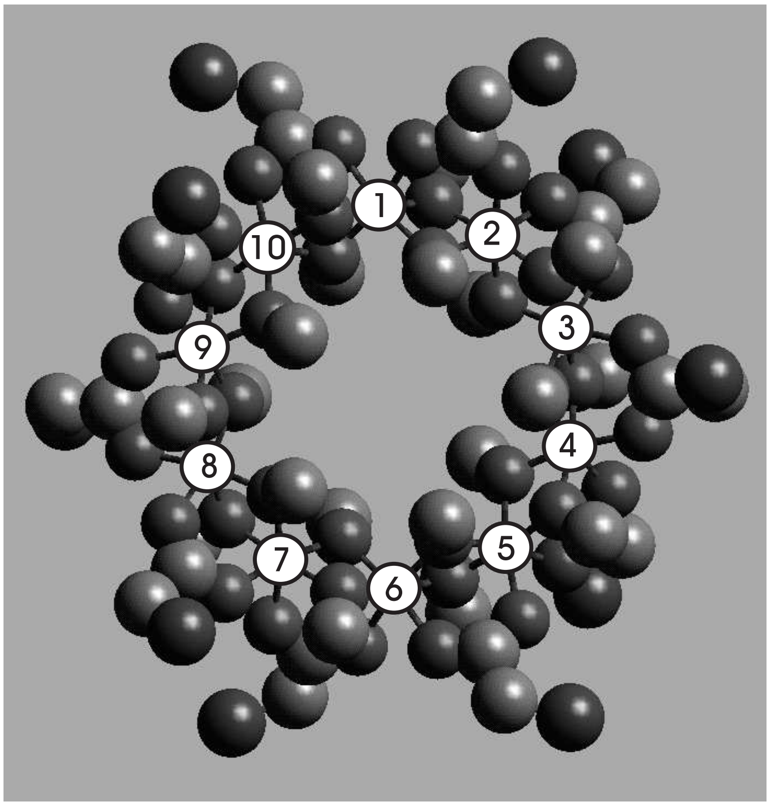


Abbildung 5.1: Struktur vom *ferric wheel*. Die Positionen der 10 Eisen-Ionen bilden einen nahezu perfekten, planaren Ring.

stellten Methoden wurden Simulationen zur Bestimmung der zeit- und temperaturabhängigen dynamischen Paarkorrelationsfunktionen $C_{ij}^{n}(\tau, T)$ entsprechend Gl.(4.7) durchgeführt. Wie in den nächsten Abschnitten gezeigt wird, beinhaltet diese Funktion alle notwendigen Informationen zur Bestimmung wichtiger experimentell zugänglicher Größen. Für den Fall $\tau \equiv 0$ bekommt man Zugang zu den statischen magnetischen Eigenschaften, wie zum Beispiel zu der, im letzten Kapitel vorgestellten, statischen Suszeptibilität. In den folgenden Abschnitten wird darüber hinaus gezeigt, wie mit Hilfe von Simulationen dynamische Meßgrößen wie die Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} und der Neutronenstreuquerschnitt bestimmt werden können. Die hierbei gewonnenen Resultate sind vollkommen neu und dienen nicht nur der Interpretation bereits vorhandener experimenteller Ergebnisse, sondern ermöglichen zudem Vorhersagen bezüglich bislang noch nicht durchgeführter Neutronenstreuexperimente.

5.1 Modelle für Fe$_6$ und das *ferric wheel*

Durch Anpassung des Heisenberg-Modells für Ringe Gl.(4.10) an Messungen der statischen Suszeptibilität konnte beim Fe$_6$ eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung von $J_c = 290$K bestimmt werden[1]. Berücksichtigt wurden nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn. In Abb.(5.2) sind die experimentellen Werte [58, 59] $\chi(T)$ aus temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen gemeinsam mit den entsprechenden Werten eines Heisenberg-Rings nach Gl.(4.18) und (4.21) gezeigt. Oberhalb einer Temperatur von 100K stimmen beide Kurven sehr gut überein. Um den Einfluß der Randbedingungen deutlich zu machen, sind zusätzlich die Werte für eine 6-Spin-Kette entsprechend Gl.(4.18) und (4.20) eingetragen. Für das *ferric wheel* konnte durch Anpassung der statischen Suszep-

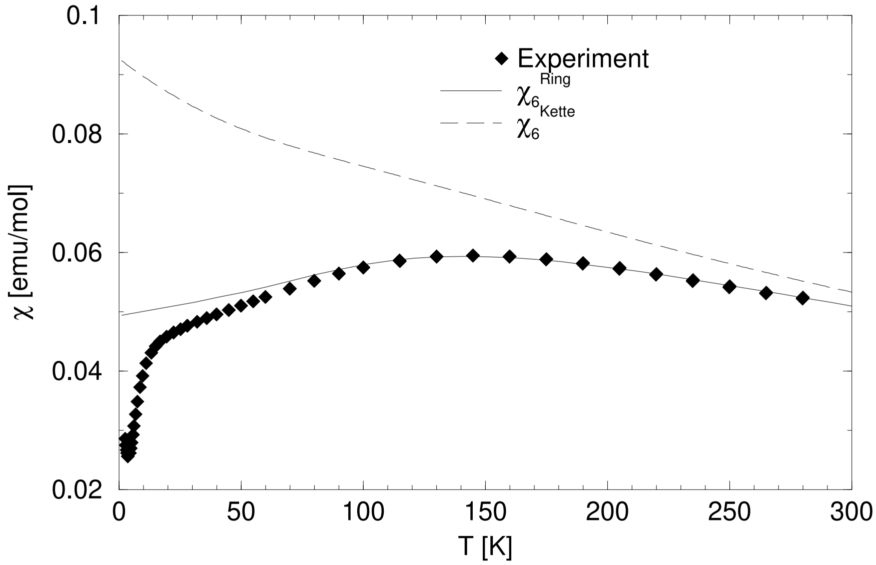


Abbildung 5.2: Experimentelle Ergebnisse aus Messungen für die statische Suszeptibilität $\chi(T)$ beim Fe$_6$ in Abhängigkeit von der Temperatur T in Kelvin [58, 59]. Zum Vergleich sind die Werte aus klassischen Rechnungen bezüglich eines Spin-Rings und einer Spin-Kette bestehend aus 6 Spins gezeigt.

[1] Die Austauschwechselwirkung wird üblicherweise in Einheiten der Boltzmann-Konstanten k als $J_c[J] \equiv k \cdot J_c[K]$ angegeben.

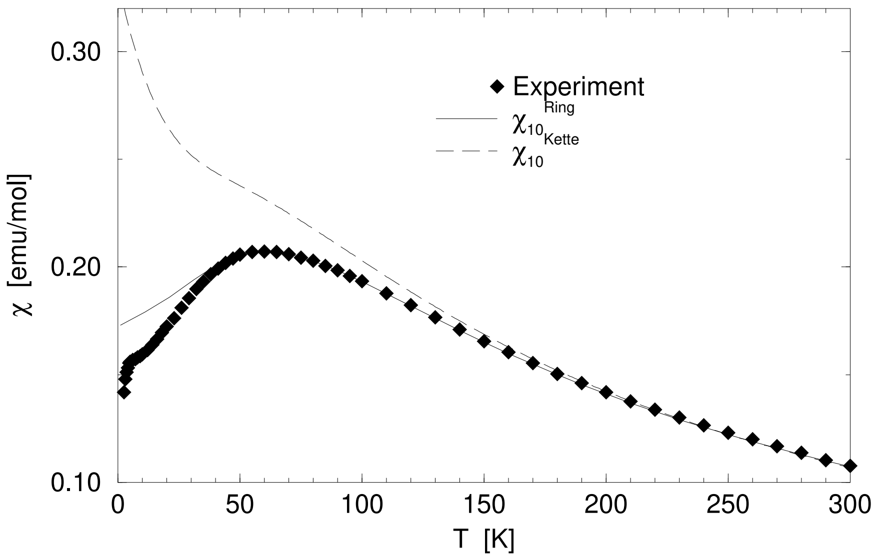


Abbildung 5.3: Experimentelle Ergebnisse aus Messungen der statischen Suszeptibilität $\chi(T)$ beim *ferric wheel* in Abhängigkeit von der Temperatur T in Kelvin [58]. Zum Vergleich sind Werte aus klassischen Rechnungen bezüglich eines Spin-Rings und einer Spin-Kette bestehend aus 10 Spins gezeigt.

tibilität eines Rings aus 10 Spins an entsprechende Meßwerte eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung von $J_c = 122.5$K bestimmt werden. Berücksichtigt wurden auch hier nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn. In Abb.(5.3) sind die experimentellen Werte [58] $\chi(T)$ aus temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen gemeinsam mit den entsprechenden Werten eines Heisenberg-Rings nach Gl.(4.18) und (4.21) angegeben. Oberhalb einer Temperatur von 50K gibt es eine sehr gute Übereinstimmung beider Kurven. Auch hier zeigt sich deutlich der Einfluß der Randbedingungen im Vergleich zu den Werten für eine 10-Spin-Kette entsprechend Gl.(4.18) und (4.20). Hinzu kommt, daß man für Temperaturen von $T > 200$K keinen Unterschied zwischen der Suszeptibilität einer Kette und der eines Ringes beobachtet. Das System zeigt entsprechend dem Curie-Gesetz paramagnetisches Verhalten. Für $T < 200K$ setzt eindimensionale, magnetische Nahordung (*short-range-order*) ein. Besonders interessant ist im Vergleich der experimentellen Daten beider Moleküle mit den entsprechenden Modellen die Beobachtung, daß in den vorhandenen Pulverproben kaum Wechselwirkungen der Moleküle untereinander aufzutreten scheinen. Man hat hier somit die einmalige Gelegenheit, die magnetischen Eigenschaften eines Ensemble von *einzelnen*, autonomen Molekülen zu studieren! Zur Interpretation der Abweichungen der Modellrechnungen von den experimentellen Werten in beiden Systemen bei tiefen Temperaturen wurden verschiedene Einflüsse diskutiert, wie alternierende Austauschkopplungen, Wechselwirkungen zwischen übernächsten Nachbarn, Quanteneffekte und Verunreinigungen der Proben[31]. Allerdings konnte bislang keiner dieser Effekte die Abweichungen zufriedenstellend erklären. Zusammenfassend ergeben sich hieraus bereits wichtige Konsequenzen: Am erstaunlichsten ist zunächst das Ergebnis, daß die magnetischen Eigenschaften dieser Moleküle trotz ihrer komplexen Struktur und vor allem ihrer mikroskopischen Ausmaße durch einfache *klassische* Modelle weitgehend beschrieben werden können. Im Hinblick auf zukünftige Entwicklungen im Bereich der Nano-Technologie oder sogar von Nano-Maschinen bedeutet das beispielsweise eine gewaltige Vereinfachung, wenn man anstelle aufwendiger quantenmechanischer Rechnungen mit einfacheren klassischen arbeiten kann.

5.2 Simulation zeitabhängiger Spin-Dynamik

Zu Beginn des letzten Kapitels wurde die dynamische Paarkorrelationsfunktion $C_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau, T)$ in ihrer quantenmechanischen Definition und im klassischen Limes vorgestellt. Für den statischen Fall ($\tau = 0$) vollzieht sich der Übergang in die klassische Beschreibung durch Ersetzen der Zustandssumme durch das korrespondierende klassische Zustandsintegral. Berücksichtigt man jedoch zusätzlich die Zeitabhängigkeit, so muß die komplette *Dynamik* in ihrem klassischen Limes betrachtet werden. In Abschnitt (2.1) wurde gezeigt, wie dieser Übergang physikalisch konsistent durchgeführt werden kann. Für die praktische Mittelwertbildung im Rahmen einer Simulation hat die Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit weitreichende Konsequenzen. Während es bei der Bestimmung statischer Mittelwerte genügt, die „Phasenraumpositionen“ des Systems im thermischen Gleichgewicht zu berücksichtigen, müssen bei der Simulation dynamischer Mittelwerte an jeder dieser Phasenraumpositionen zusätzlich die gekoppelten, nicht-linearen Präzessionsgleichungen (2.5) über ein Zeitintervall der Länge τ_{max} integriert werden. Die Mittelwertbildung erfolgt anschließend *parallel* für eine Anzahl von Zeitpunkten aus dem Intervall $0 \leq \tau \leq \tau_{max}$. Die einzelnen Repräsentanten des kanonischen Ensemble, die während einer Simulation im Rahmen der deterministischen oder stochastischen Methode bestimmt werden, sind somit nur die *Anfangswerte* für die Integration der Präzessionsgleichungen. Damit erhöht sich der numerische Aufwand für die Simulation dynamischer Mittelwerte je nach Größe des Zeitintervalls $[0; \tau_{max}]$ gegenüber dem Aufwand einer Bestimmung statischer Mittelwerte beträchtlich, und zwar nicht nur bezüglich der Simulationszeit sondern auch bezogen auf die notwendigen Speicherkapazitäten. Es ist deshalb besonders wichtig, die Symmetrien des Systems optimal auszunutzen, um die Mittelungen so effektiv wie möglich zu machen. Das bedeutet, daß man einerseits die Äquivalenz der Gitterplätze, andererseits die Äquivalenz der Zeitpunkte berücksichtigt. Letzteres folgt aus der Markov-Eigenschaft der Dynamik im thermodynamischen Gleichgewicht (Abschnitt 4.3). In den hier durchgeführten Simulationen an Ringsystemen wurden die kanonischen Mittelwerte folgendermaßen numerisch approximiert:

$$C_{ij}^n(\tau, T) \approx C_{ij}^n(k \cdot h, T) \equiv \frac{1}{L} \sum_{s=1}^{L} \widetilde{C}_{ij}^n(k \cdot h, s). \tag{5.1}$$

$$\widetilde{C}_{ij}^n(k \cdot h, s) = \frac{1}{N \cdot Z_\tau(k)} \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\substack{l=0 \\ k+l \leq N_t}}^{N_t - 1} S_i^\alpha[l \cdot h, s] S_j^{\alpha+n}[(l+k) \cdot h, s]. \tag{5.2}$$

Hierbei ist $\tau = k \cdot h$ die Zeit in Einheiten der Integrationsschrittweite h. Gleichung (5.1) beschreibt die übliche thermische Mittelung über insgesamt L Ensemble-Repräsentanten s, wie sie für $k = 0$ zur Berechnung der statischen Mittelwerte verwendet wird. Zur Bestimmung dynamischer Mittelwerte wird zusätzlich Gl.(5.2) ausgenutzt. Die erste Summe entspricht der Mittelung über die N äquivalenten Spin-Plätze α. Bedingt durch das thermodynamische Gleichgewicht sind alle Zeitpunkte $l \cdot h$ im Integrationsintervall $0 \leq l \leq N_t$ für die Präzessionsgleichungen ebenfalls äquivalent. Damit kann das gesamte Integrationsintervall in $Z_\tau(k)$ *äquivalente* Zeitintervalle der Länge $\tau = k \cdot h$ unterteilt werden, so daß zusätzlich über diese Zeitintervalle gemittelt werden kann. Dies geschieht mit der zweiten Summation. Insbesondere bedeutet das, daß die Qualität der Mittelwerte für die Spinpaarkorrelationen $C_{ij}^n(\tau, T)$ für kleine Zeitintervalle τ wesentlich besser ist als für große. Die Simulationen, die als Grundlage für die Betrachtungen in den nächsten Abschnitten dienen, wurden folgendermaßen durchgeführt: Ausgehend von einer zufälligen Orientierung der Spins wird das System an einen Thermostaten angekoppelt, der hier durch Verwendung der deterministischen Methode mit adaptiver dynamischer Wärmebadkopplung simuliert wird. Es erfolgt eine Thermalisierung innerhalb von 4000 Zeitschritten. Danach wird das System vom Wärmebad abgekoppelt. Die momentane Phasenraumposition gilt als Anfangsbedingung für eine anschließende Integration der Präzessionsgleichungen

$$\dot{\mathbf{S}}^\alpha = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}^\alpha} \times \mathbf{S}^\alpha = \frac{1}{\tau_J} \mathbf{S}^\alpha \times \left(\mathbf{S}^{\alpha+1} + \mathbf{S}^{\alpha-1} \right). \tag{5.3}$$

Hierbei ist

$$\frac{1}{\tau_J} \equiv \frac{J\sqrt{S(S+1)}}{\hbar} \quad \mathrm{Hz}. \tag{5.4}$$

Gl.(5.4) definiert die physikalische inverse Zeiteinheit in Hertz und folgt aus den quantenmechanischen Bewegungsgleichungen (2.2) mit $|\hat{S}_i^\alpha| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$. Die quantenmechanische Austauschkopplung J ist über $J_c \equiv JS(S+1)$ mit der entsprechenden klassischen verknüpft (siehe Gl.(4.10)). Für die betrachteten Moleküle ergibt sich:

$$\frac{1}{\tau_J} = 1.108 \cdot 10^{13}\mathrm{Hz} \quad (\mathrm{Fe}_6), \tag{5.5}$$

$$\frac{1}{\tau_J} = 5.466 \cdot 10^{12}\mathrm{Hz} \quad (\textit{ferric wheel}). \tag{5.6}$$

Zur numerischen Integration der Präzessionsgleichungen wurde ein Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung (mit Korrekturtermen 5. Ordnung) und adaptiver Schrittweitenkopplung verwendet [60]. Damit ließ sich der maximale, relative Fehler bei der Spin-Betragserhaltung auf weniger als 10^{-7} im gesamten Integrationsintervall beschränken. Von der so erhaltenen Trajektorie wurden 10^3 Zeitpunkte aus dem Intervall $[0, \tau_{max}]$ gespeichert. Nach erneuter Ankopplung des Thermostaten wird ein anderer „Ensemble-Repräsentant“ berechnet, der als Anfangsbedingung für die Integration der nächsten Trajektorie dient. Auf diese Weise wurde je nach Systemgröße über bis zu $2{\cdot}10^5$ Trajektorien entprechend Gl.(5.1) und (5.2) gemittelt. Zur Bestimmung des statistischen Fehlers wurde die Isotropie des Systems herangezogen. Danach ist $C^n_{xx}(\tau, T) \equiv C^n_{yy}(\tau, T) \equiv C^n_{zz}(\tau, T)$. Der Bereich über den die Komponenten zu einem Zeitpunkt τ schwankten, wurde als doppelte Fehlerbreite bestimmt und lag generell unterhalb von 5%.

5.3 Dynamische Korrelationen

Die dynamischen Eigenschaften magnetischer Spin-Systeme lassen sich mit Hilfe der raum- und zeitabhängigen Paarkorrelationsfunktion Gl.(4.7) bzw. ihrer Fouriertransformierten charakterisieren:

$$\mathcal{S}_{ij}(k, \omega) = \sum_n \exp{(ikn)} S^n_{ij}(\omega), \tag{5.7}$$

wobei

$$S^n_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\tau}{2\pi} \exp{(i\omega\tau)} \left\langle S^\alpha_i S^{\alpha+n}_j(\tau) \right\rangle \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\tau}{2\pi} \exp{(i\omega\tau)} C^n_{ij}(\tau, T) \tag{5.8}$$

die zeitliche Fouriertransformation darstellt. Die rechte Seite von Gl.(5.8) zeigt, wie die Verbindung zu den simulierten Korrelationsfunktionen Gl.(5.1) gegeben ist. Bei der Funktion $\mathcal{S}_{ij}(k, \omega)$ lassen sich im wesentlichen zwei Extremfälle im physikalischen Verhalten eines Systems unterscheiden: Propagierende Moden oder Oszillationen für kleine Zeiten τ und kleine Abstände n (bzw. hohe Frequenzen ω und große Wellenzahlen k) bei niedrigen Temperaturen sowie diffuses Verhalten für große Zeiten τ und große Abstände n (bzw. kleine Frequenzen ω und kleine Wellenzahlen k) bei hohen Temperaturen.

Die numerische Bestimmung der Fouriertransformation auf einem diskreten Datensatz ist nicht unproblematisch und es müssen grundsätzlich mehrere Dinge beachtet werden [60]. Zunächst limitiert die sogenannte *sampling Rate* die Bandbreite des berechenbaren Frequenzspektrums. Die *sampling Rate* entspricht dem Reziproken des Zeitintervalls $\Delta\tau$ zwischen zwei Datenpunkten. Damit wird die *kritische Nyquist-Frequenz* f_c,

$$f_c \equiv \frac{1}{2\,\Delta\tau}, \tag{5.9}$$

definiert. Ist die Bandbreite der Fouriertransformation einer (kontinuierlichen) Funktion größer als die durch f_c definierte, so gibt es den Effekt des *Zurückfaltens* (*aliasing*) der Frequenzen, die größer sind als f_c auf den Bereich unterhalb von f_c. Es kommt zu einer additiven Überlagerung der Spektren und damit zu Abweichungen von der „wahren" Fouriertransformierten. Praktisch beurteilt man die Situation indem man sich *nach* Durchführung der Fouriertransformation ansieht, wie sich das Spektrum der kritischen Frequenz f_c (von unten) nähert. Zerfällt das Spektrum zu Null an der Stelle f_c, so ist der Effekt des *aliasing* vernachlässigbar klein. Ist das Spektrum an der Stelle f_c dagegen endlich, so kann eine Verfälschung durch *aliasing* nicht ausgeschlossen werden [60]. Bei den hier durchgeführten Simulationen betrug die *sampling Rate* $\Delta\tau^{-1} = 1000/\tau_{max}$. Es wurden somit immer 1000 Datenpunkte aus dem Intervall $[0, \tau_{max}]$ berücksichtigt. Die kritischen Nyquist-Frequenzen ergeben sich zu

$$\begin{aligned} f_c^{\mathrm{Fe}_6} &\approx 3.2 \cdot 10^{13}\mathrm{Hz} \quad (\mathrm{Fe}_6), && (5.10)\\ f_c^{\mathrm{Fe}_{10}} &\approx 3.5 \cdot 10^{13}\mathrm{Hz} \quad (\textit{ferric wheel}). && (5.11)\end{aligned}$$

Vergleicht man die zugehörigen Abbildungen (5.11) und (5.10), so stellt man fest, daß die Spektren weit vor diesen Frequenzen verschwinden und damit der Effekt des *aliasing* vernachlässigt werden kann. Ein anderer wichtiger Punkt betrifft die kleinste bestimmbare Frequenz bzw. die Auflösung des Fourierspektrums. Dieser Wert ist umgekehrt proportional zur maximalen Simulationszeit τ_{max}. Bedingt durch das numerische Verfahren entspricht dieser Wert der kleinsten (von Null verschiedenen) Fourierfrequenz in der Reihenentwicklung der trigonometrischen Funktionen. Für die hier betrachteten Systeme gilt:

$$\begin{aligned} \nu_{min}^{\mathrm{Fe}_6} &\approx 3.2 \cdot 10^{10}\mathrm{Hz} \quad (\mathrm{Fe}_6), && (5.12)\\ \nu_{min}^{\mathrm{Fe}_{10}} &\approx 3.5 \cdot 10^{10}\mathrm{Hz} \quad (\textit{ferric wheel}). && (5.13)\end{aligned}$$

5.3.1 Spinwellennäherung für eindimensionale Systeme

Die elementarsten Anregungen, die bei sehr tiefen Temperaturen $T \approx 0$ erwartet werden können, sollten sich mit Hilfe der (klassischen) linearen Spinwellennäherung erfassen lassen. Führt man die entsprechenden Rechnungen für eine lineare Kette mit periodischen Randbedinungen durch, so erhält man folgende Dispersionsbeziehungen [61, 62] für die Energie $\hbar\omega_k$ der Spinwellen:

$$\hbar\omega_k = 2J(1 - \cos(k\ a)) \tag{5.14}$$

für den ferromagnetischen Fall ($J > 0$) und

$$\hbar\omega_k = 2|J||\sin(k\ a)| \tag{5.15}$$

für den antiferromagnetischen Fall ($J < 0$). Hierbei wurde eine Hamiltonfunktion gemäß Gl.(4.10) (ohne äußeres Magnetfeld $\mathbf{H}$) angenommen. In den Gleichungen ist k der Betrag des Wellenvektors (Spinwellenlängen $\lambda = 2\pi/|k|$) und a der Abstand zwischen zwei Spins. Der Wellenvektor kann auf die 1. Brillouinzone beschränkt bleiben, so daß für den ferromagnetischen Fall

$$-\pi < k\,a < \pi, \tag{5.16}$$

und wegen der periodischen Randbedingungen

$$k\,a = z \cdot \frac{2\pi}{N}, \quad z = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm \frac{N}{2}, \tag{5.17}$$

gilt. Die antiferromagnetische Dispersionsrelation ergibt sich mit Hilfe der Annahme zweier Untergitter, die zusammen den Néel-Grundzustand definieren. Damit ist die 1. Brillouinzone nur halb so groß. Entsprechend gilt:

$$-\frac{\pi}{2} < k\,a < \frac{\pi}{2}, \quad k\,a = z \cdot \frac{2\pi}{N},\ z = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm \frac{N}{4}. \tag{5.18}$$

In Abb.(5.4) sind Fourierspektren der Autokorrelationen $S^0_{zz}(\omega)$ mit $\omega \equiv \omega_k/J_c$, aus Simulationen bei einer Temperatur von $T = 1$ K für ferromagnetisch gekoppelte Ringe (mit $N = 3, ..., 10$ Spins) gezeigt[2]. Zum Vergleich wurden als gestrichelte Linien die Frequenzen, die sich aus Gl.(5.14) (für kontinuierliches N) ergeben, eingetragen. Bedingt durch die kleine Anzahl von Spins und durch periodische Randbedingungen ist die Dynamik dieser Spin-Ringe durch das Auftreten scharf definierter Spinwellenfrequenzen charakterisiert. Mit wachsender Systemgröße nimmt die Dichte der Spinwellenfrequenzen zum Rand der Brillouinzone ($\omega = 4$) zu. Gleichzeitig wandern die kleinsten Spinwellenfrequenzen ($z = 1$) zu kleineren Werten. Insgesamt werden die Abstände entsprechend Gl.(5.14) immer kleiner, bis sich im Grenzfall ein kontinuierliches Spinwellenspektrum im gesamten Frequenzbereich $0 \leq \omega \leq 4$ ergibt. Ein Übergang ins Kontinuum ist bei den hier untersuchten Molekülen allerdings noch lange nicht sichtbar. Im Gegensatz zur Spin-Dynamik großer (auch eindimensionaler) Systeme sind die möglichen Anregungen durch breite Energielücken voneinander getrennt. Daraus ergeben sich weitreichende theoretische und experimentelle Konsequenzen. Für eine temperaturabhängige Beschreibung der Dynamik kann die Linearisierung der Bewegungsgleichungen und damit die Spinwellennäherung grundsätzlich nicht mehr verwendet werden. Statt dessen ist man für analytische oder numerische Lösungen des Temperaturproblems auf andere Näherungen angewiesen. Der am weitesten verbreitete theoretische Ansatz in dieser Richtung versucht, die nicht-linearen Bewegungsgleichungen auf eine Diffusionsgleichung abzubilden [63, 64]. Nach den obigen Ausführungen kann man erwarten, daß ein solcher

[2] Unter Verwendung der Austauschkopplung vom *ferric wheel*, $J = 122.5$ K.

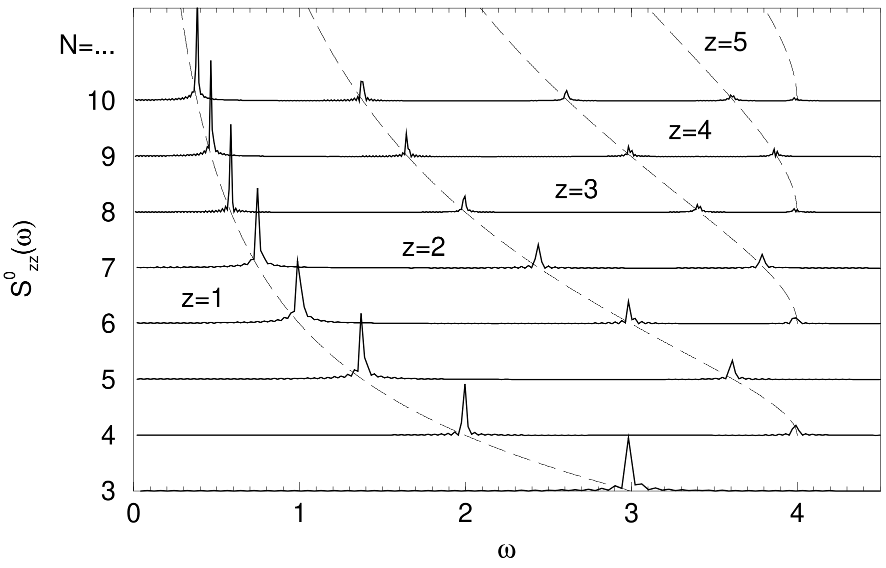


Abbildung 5.4: Fourierspektren der Autokorrelationen $S^0_{zz}(\omega)$ für ferromagnetisch gekoppelte Ringe (mit $N = 3, ..., 10$ Spins). Die zugehörigen Simulationen wurden bei einer Temperatur von $T = 1K$ durchgeführt. Die gestrichelten Linien entsprechen den Frequenzen, die sich aus Gl.(5.14) (für kontinuierliches N) ergeben.

Ansatz zum einen bei hohen Temperaturen zur Beschreibung der Langzeitdynamik geeignet ist und allgemeiner bei Systemen mit einer großen Anzahl von Spins angewendet werden kann, bei denen der diskrete Charakter des Gitters verschwindet. Eindimensionale Spin-Systeme lassen sich hiermit beschreiben, solange sie als quasi unendlich lange Ketten aufgefaßt werden können. Die bislang durchgeführten Untersuchungen des dynamischen Verhaltens eindimensionaler Systeme bezogen sich auf Festkörper, deren atomare Struktur *unendlich* lange Spin-Ketten oder -Leitern definiert, wie z.B. TMMC, $CsNiF_3$, $CoCl_2 \cdot 2NC_5H_5$ [30]. Diese Materialien und ihre magnetischen Eigenschaften sind bereits seit den sechziger Jahren bekannt. Für diese Art von Systemen sind die beiden oben genannten Extremfälle in der Dynamik hinreichend beschrieben und experimentell verifiziert worden [30]. Allerdings existiert derzeit über das diffuse Verhalten langer Spin-Ketten noch eine Kontroverse [65, 66]. Der diskrete Charakter kleiner Spin-Ringe läßt einen Diffusionsansatz bereits intuitiv fraglich erscheinen, und es konnte kürzlich gezeigt werden, daß eine entsprechende Anwendung nachweislich zu falschen Ergebnissen führt [67]. Die derzeit einzige Alternative zur Beschreibung der temperaturabhängigen Spin-Dynamik erfordert die *exakte* Integration der Bewegungsgleichungen im Phasenraum. Für das 2-Spin-System (Spin-Dimer) und das Spin-Dreieck konnten vor kurzem analytische Formeln für die dynamischen Paarkorrelationsfunktionen zu beliebigen Temperaturen gefunden werden [67, 68]. Der rechnerische Aufwand zur Lösung dieser einfachen Probleme ist bereits dermaßen groß, daß derzeit an entsprechende Lösungen für größere Systeme nicht zu denken ist. Damit ergibt sich eine unerwartete Situation. Während üblicherweise die Behandlung kleiner Systeme rechnerisch einfacher ist, zeigt sich hier, daß die bislang gebräuchlichen Approximationen nicht mehr angewendet werden dürfen und somit kaum noch analytische Lösungsmöglichkeiten bestehen. Einzig eine Untersuchung mittels numerischer Simulationen kann derzeit Aufschluß über die physikalischen Eigenschaften dieser Systeme geben. Im folgenden sollen die Ergebnisse zum Spin-Dimer skizziert werden. Wie später zu sehen sein wird, lassen sich die Ergebnisse zum Fe_6 und dem *ferric wheel* durch Vergleich mit dem Spin-Dimer zumindest qualitativ sehr gut verstehen.

5.3.2 Exakte Lösung für den Spin-Dimer

Das wesentliche Ergebnis in diesem Fall ist, daß die möglichen Präzessionsfrequenzen im System abhängig von der Temperatur proportional zum Gesamtspin S sind, der kontinuierlich Werte zwischen 0 und 2 annehmen kann. Für die Autokorrelation ergibt sich nach [67]:

$$\begin{aligned} C^0(\tau, T) &\equiv \sum_{i=x,y,z} C^0_{ii}(\tau, T) \\ &= \frac{1}{2}\left[1 + L(\beta J)\right] + \frac{\beta J}{\exp(2\beta J) - 1} \int_0^2 dS\ F(S,\beta)\ \cos(S\ \tau) \end{aligned} \quad (5.19)$$

wobei

$$F(S,\beta) = S\left(1 - \frac{S^2}{4}\right) \exp\left(\beta J \frac{S^2}{2}\right) \quad (5.20)$$

ist. Hierbei sind $\beta = T^{-1}$, τ die Zeit und $L(x) = \coth(x) - 1/x$ die Langevin-Funktion. Insgesamt lassen sich folgende wichtige Grenzwerte bestimmen:

1. $\tau \to \infty$: Das Integral in Gl.(5.19) verschwindet aufgrund des Cosinus-Terms. Damit gilt:

   $$C^0(\tau \to \infty, T) = \frac{1}{2}\left[1 + L(\beta J)\right]. \quad (5.21)$$

   Das bedeutet, daß die Autokorrelation grundsätzlich nicht zu Null zerfällt, sondern abhängig von der Temperatur für entsprechend große Zeiten in die Sättigung geht! Diese Eigenschaft ist eine direkte Folge der Erhaltung des Gesamtspins S in Verbindung mit der periodischen Randbedingung. Außerdem gilt für ferromagnetische Austauschkopplung

   $$C^0(\tau \to \infty, T = 0) = 1 \qquad (J > 0), \quad (5.22)$$

und für antiferromagnetische Austauschkopplung

$$C^0(\tau \to \infty, T = 0) = 0 \qquad (J < 0). \tag{5.23}$$

In beiden Fällen gilt für unendlich große Temperaturen

$$C^0(\tau \to \infty, T \to \infty) = \frac{1}{2}. \tag{5.24}$$

2. Näherung für $T \to 0$; ferromagnetischer Fall ($J > 0$):

$$C^0(\tau, T) \propto 1 - \cos(2\tau)... \tag{5.25}$$

   Bei tiefen Temperaturen präzedieren die Spins nahezu kollinear mit der höchst möglichen Frequenz $\omega = 2$ entsprechend dem Ergebnis aus der Spinwellennäherung Gl.(5.14).

3. Verhalten für $T \to 0$; antiferromagnetischer Fall ($J < 0$):
   Die Exponentialfunktion $\exp(\beta J S^2/2)$ im Integranden von Gl.(5.19) „verstärkt" für $S \to 0$ besonders niedrige Frequenzen.

Grundsätzlich fungiert der Faktor $F(S, \beta)$ in Gl.(5.19) als *thermisches spektrales Gewicht* für alle möglichen Frequenzen des Systems. In Abb.(5.5) und (5.6) sind die Autokorrelationsfunktionen für den ferromagnetischen und den antiferromagnetischen Fall für eine Reihe von Temperaturen gezeigt. Der Betrag der Austauschkopplung J_c entspricht dem des *ferric wheels* ($J_c = 122.5$ K), um spätere Vergleiche zu erleichtern. Man erkennt, wie extrem unterschiedlich die Dynamik in beiden Fällen ist. Noch deutlicher wird die Situation, wenn man sich die zeitliche Fourier-Transformation der Autokorrelationen $S^0(\omega) \equiv \sum_{i=x,y,z} S^0_{ii}(\omega)$ gemäß Gl.(5.8) ansieht (Abb.(5.7) und (5.8)). Das Plateau der Autokorrelationen für große Zeiten τ führt bei der Fourier-Transformation zu einer Deltafunktion am Ursprung $\delta(\omega = 0)$. Beim ferromagnetisch gekoppelten Spin-Dimer existiert laut Gl.(5.14) eine Spinwelle mit der Frequenz $\omega \equiv \omega_k/J = 2$. Man erkennt dies qualitativ bereits in Abb.(5.5) an der Periodizität der Autokorrelation bei $T = 3K$ und entsprechend deutlicher im Fourierspektrum. Im antiferromagnetischen Fall existiert keine Spinwelle. Statt dessen tritt mit Abnahme der Temperatur der Effekt der „thermischen Gewichtung" auf, der in den Betrachtungen unter Punkt 3 beschrieben worden ist.

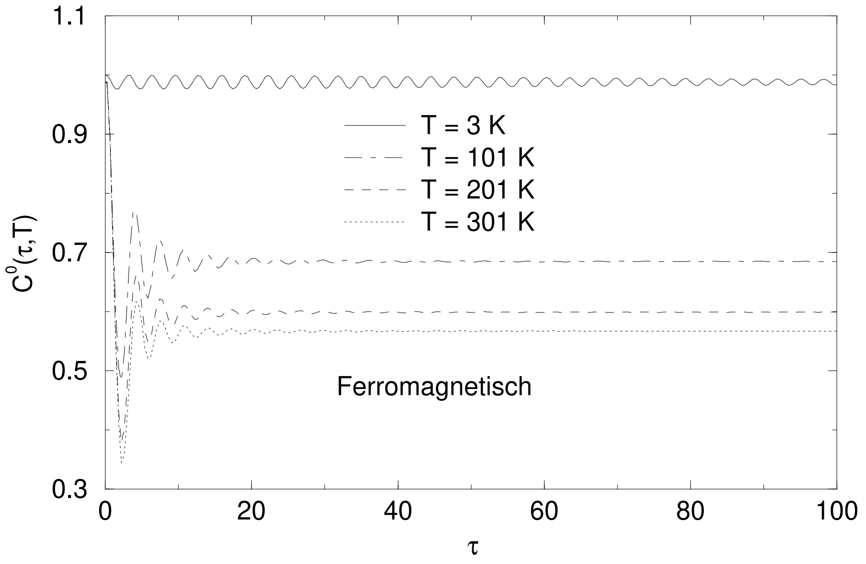


Abbildung 5.5: Dynamische, temperaturabhängige Autokorrelationen $C^0(\tau, T)$ beim ferromagnetisch gekoppelten Spin-Dimer. Alle Funktionen erreichen für große Zeiten τ konstante Werte und nähern sich mit zunehmender Temperatur dem Wert 0.5. Bei der tiefsten Temperatur ist die Präzessionsfrequenz $\omega \approx 2$ und damit nahezu maximal.

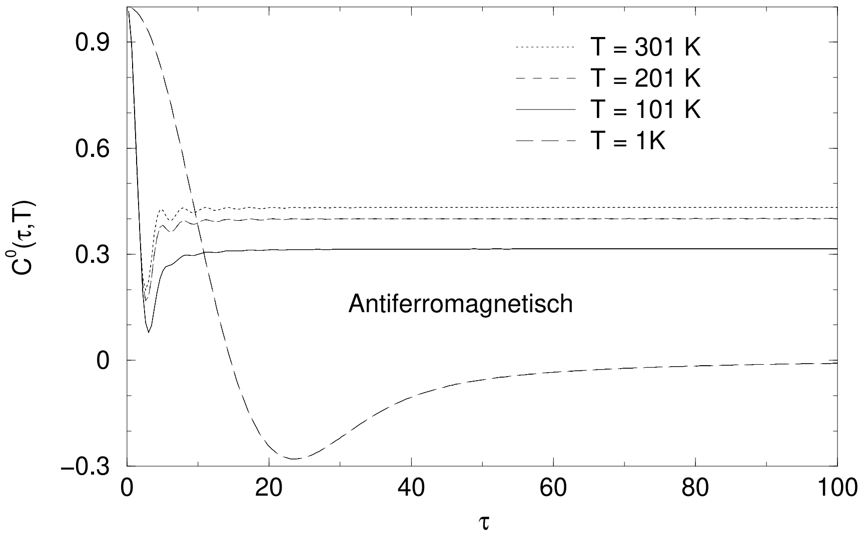


Abbildung 5.6: Dynamische, temperaturabhängige Autokorrelationen $C^0(\tau, T)$ beim antiferromagnetisch gekoppelten Spin-Dimer. Alle Funktionen erreichen für große Zeiten τ konstante Werte und nähern sich mit zunehmender Temperatur dem Wert 0.5. Bei der tiefsten Temperatur ist die Präzessionsfrequenz wegen $\omega \propto S$ und $S \approx 0$ am kleinsten.

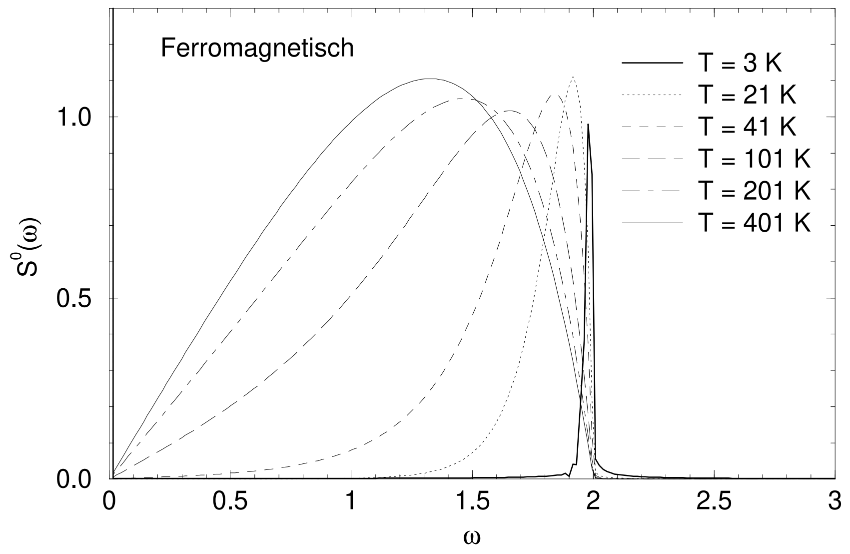


Abbildung 5.7: Fourier Transformation $S^0(\omega)$ der ferromagnetischen Autokorrelation aus Abb.(5.5). Nach Gl.(5.14) existiert bei tiefen Temperaturen eine Spinwelle mit der Frequenz $\omega \equiv \omega_k/J = 2$, die durch einen scharfen Peak für $T = 3K$ im Spektrum angezeigt wird.

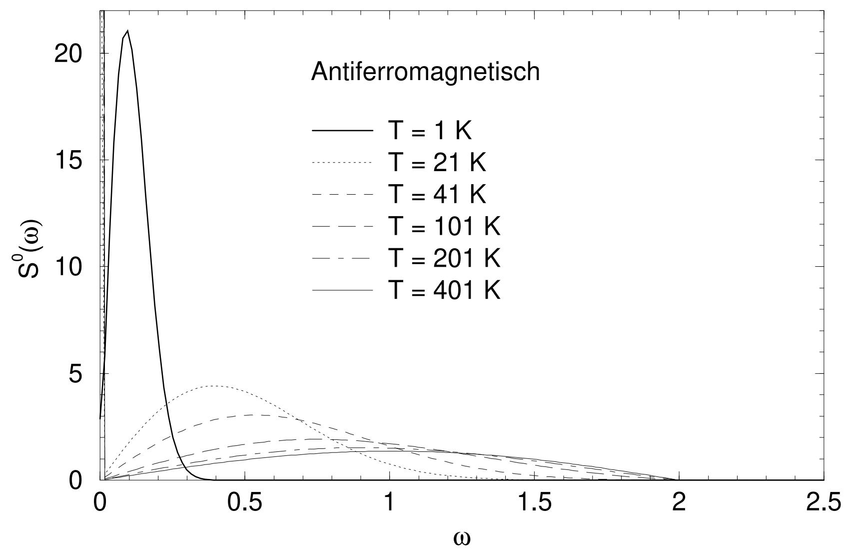


Abbildung 5.8: Fourier Transformation $S^0(\omega)$ der antiferromagnetischen Autokorrelation aus Abb.(5.6). Mit Abnahme der Temperatur tritt der Effekt der „thermischen Gewichtung“ niedriger Frequenzen auf.

5.3.3 Dynamische Korrelationen beim *ferric wheel*

In Abb.(5.9) sind simulierte Autokorrelationsfunktionen zum *ferric wheel*[3] gezeigt. Es besteht eine große Ähnlichkeit zum antiferromagnetischen Spin-Dimer (Abb.(5.6)). Insbesondere fällt auf, daß auch hier die Korrelationsfunktionen nicht zu Null zerfallen, sondern ein konstantes Plateau erreichen. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich, daß wegen der größeren Anzahl von Spins die Dynamik erheblich komplexer ist. Die niedrigfrequente Langzeitdynamik ist überlagert von hochfrequenten Anteilen, die als zusätzliche Oszillationen zu sehen sind[4]. Eine Analyse dieser Dynamiken durch Fourier-Transformation zeigt Abb.(5.10). Man erkennt, daß sich die Spektren im Temperaturbereich von 10K bis 60K stark unterscheiden, während zwischen den Kurven zu $T = 100K$ und $T = 300K$ (gestrichelte Linie) kaum noch ein Unterschied besteht. Die Position der zwei Peaks im hochfrequenten Teil der Spektren läßt sich bereits im Rahmen der Spinwellennäherung erklären: Im Vergleich mit Gl.(5.15) gibt es für den antiferromagnetischen Spin-Ring mit $N = 10$ genau zwei Spinwellenfrequenzen $\omega_1 = 6.4$ THz ($z = 1$) und $\omega_2 = 10.4$ THz ($z = 2$) (senkrechte Linien), die sich in den Tieftemperaturspektren eindeutig identifizieren lassen. Die Existenz des ersten, dominierenden Peaks kann *nicht* im Rahmen der Spinwellennäherung verstanden werden, statt dessen ist anzunehmen, daß dessen Auftreten wie im Fall des Spin Dimers (Abb.(5.8)) durch „spektrale thermische Gewichtung“ zustande kommt. Position und Form dieses *thermischen Peaks* wurden in der Literatur bisher weder diskutiert noch quantitativ beschrieben. Einzig ein Analogie-Schluß aufgrund der Ergebnisse zum Spin-Dimer ist möglich. Anhand der Spektren erkennt man außerdem, daß die Peak-Positionen temperaturabhängig sind. Die Spinwellenpeaks wandern mit zunehmender Temperatur zu kleineren Frequenzen, während sich der *thermische Peak* zu größeren Frequenzen verschiebt. Gleichzeitig bleibt die Höhe der Spinwellenpeaks in etwa konstant; der *thermische Peak* wird jedoch kleiner und vor allem breiter, was zur Bildung eines Untergrundes führt, der ab einer Temperatur von $T = 50K$ die Spinwellenpeaks komplett überlagert. Dieses Verhalten ist konsistent mit dem des *thermischen Peaks* beim Spin-Dimer (Abb.(5.8)).

[3] Im folgenden werden die Bezeichnungen Fe_6 und *ferric wheel* synonym für die realen Moleküle und die entsprechenden magnetischen *Modelle* gebraucht.

[4] Diese Oszillationen sind „echt“ und *nicht* die Folge ungenügender Ensemble-Mittelwertbildung!

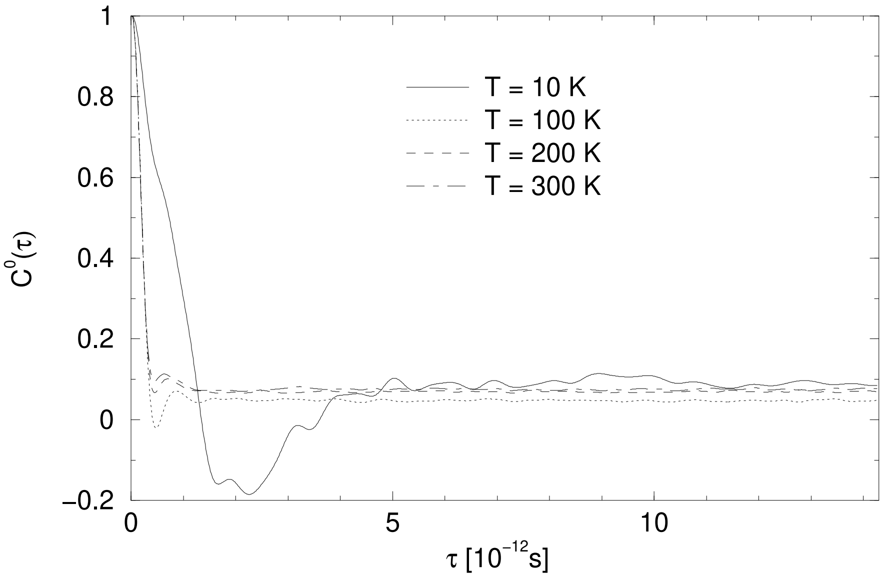


Abbildung 5.9: Simulierte dynamische Autokorrelationsfunktionen $C^0(\tau)$ beim *ferric wheel* für verschiedene Temperaturen.

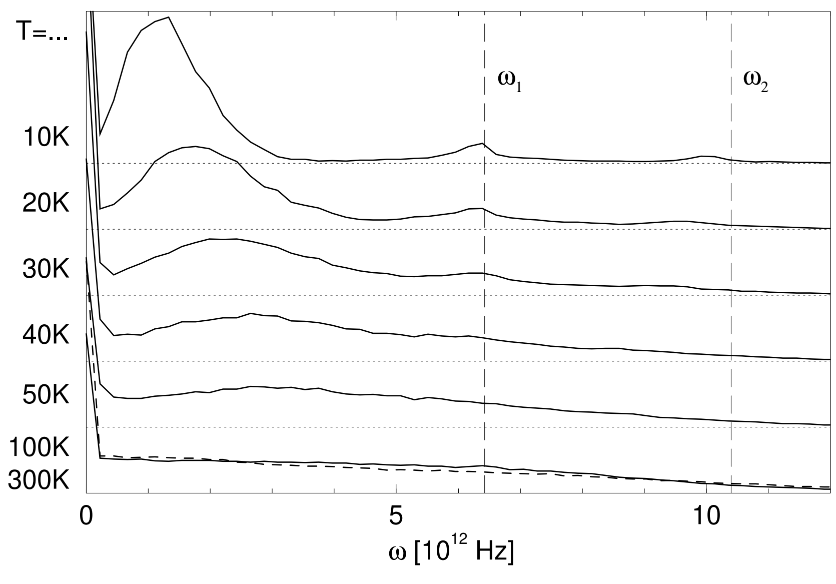


Abbildung 5.10: Frequenzspektren $S^0(\omega)$ der Autokorrelationsfunktionen $C^0(\tau)$ beim *ferric wheel* für verschiedene Temperaturen. Die beiden unteren Kurven zu $T = 100$K und $T = 300$K (gestrichelte Linie) unterscheiden sich nicht mehr wesentlich voneinander. Die senkrechten Linien entsprechen den Frequenzen $\omega_1 = 6.4$ THz und $\omega_2 = 10.4$ THz, die sich aus Gl.(5.15) ergeben.

5.3.4 Dynamische Korrelationen beim Fe_6

Eine Analyse der Spin-Dynamik beim Fe_6 zeigt Abb.(5.11). Aufgetragen sind hier die Fouriertransformierten der Autokorrelation für verschiedene Temperaturen analog zu Abb.(5.10). Genau wie beim *ferric wheel* läßt sich im Tieftemperaturbereich ein Peak finden, dessen Position mit Hilfe der Spinwellennäherung beschrieben werden kann. Nach Gl.(5.15) liegt die einzig mögliche Spinwellenmode bei $\omega_1 = 18.9$ THz ($z = 1$) (senkrechte Linie). Auch hier tritt bei tiefen Frequenzen eine Struktur auf, die nicht im Rahmen der Spinwellennäherung verstanden werden kann. Im Gegensatz zum *ferric wheel* besteht jedoch ein größerer Unterschied zwischen den Spektren zu $T = 100K$ und $T = 300K$ (gestrichelte Linie), was besonders bei der Bestimmung der Relaxationszeiten eine große Rolle spielt.

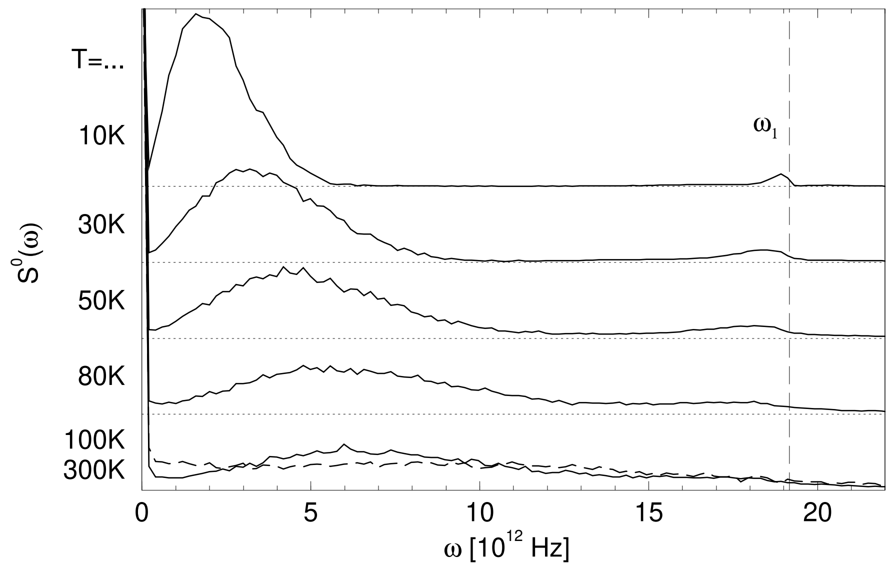


Abbildung 5.11: Qualitativer Vergleich der Frequenzspektren $S^0(\omega)$ der Autokorrelationsfunktionen $C^0(\tau)$ beim Fe_6 für verschiedene Temperaturen. Die beiden unteren Kurven zu $T = 100$K und $T = 300$K unterscheiden sich ganz im Gegensatz zum *ferric wheel* deutlich voneinander. Im Rahmen der Spinwellennäherung gibt es gemäß Gl.(5.15) genau eine Spinwellenfrequenz $\omega_1 = 18.9$ THz (senkrechte Linie), die sich als Peak in den Tieftemperaturspektren identifizieren läßt. Der erste Peak kann wie beim *ferric wheel* nicht mit Hilfe der Spinwellennäherung erklärt werden.

5.4 Berechnung der Relaxationszeiten und Vergleich mit ^{1}H NMR-Messungen

Eine experimentell zugängliche Größe, die in direktem Zusammenhang mit der dynamischen Spinpaarkorrelationsfunktion steht, ist die nukleare Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bzw. deren Kehrwert, die Relaxationsrate T_1^{-1}. Die Messung von T_1^{-1} ist zur Untersuchung der Spin-Dynamik in magnetischen Materialien geeignet, weil die Kerne das Fluktuationsspektrum, welches durch das magnetische Feld der lokalisierten magnetischen Momente hervorgerufen wird, über die Hyperfeinwechselwirkung direkt erfahren [69]. Im folgenden sollen die entsprechenden Ausdrücke zur Berechnung der Relaxationsrate T_1^{-1} für das oben beschriebene *ferric wheel* vorgestellt werden. Die diesbezüglichen Messungen der Relaxationszeiten wurden kürzlich im Rahmen einer ^{1}H NMR Studie [24] durchgeführt und stehen als experimentelle Daten zur Verfügung. Nach [67] ergibt sich:

$$\frac{1}{T_1} \propto \sum_{l=0}^{5} \left[a_l^+ \, S^l(\omega_e) + a_l^z \, S^l(\omega_p) \right] , \tag{5.26}$$

wobei

$$S^l(\omega) = \sum_{i=x,y,z} S^l_{ii}(\omega) \tag{5.27}$$

die zeitliche Fouriertransformierte der Autokorrelationen ($l = 0$) sowie aller weiteren möglichen Paarkorrelationen ($l \leq 5$) ist. Die Größen

$$a_0^{+,z} \equiv \sum_{m=0}^{9} A_{+,z}(q_m), \tag{5.28}$$

$$a_l^{+,z} \equiv 2 \sum_{m=0}^{9} A_{+,z}(q_m) \cos{(l q_m)} \tag{5.29}$$

$$, \ldots, \tag{5.30}$$

$$a_5^{+,z} \equiv 2 \sum_{m=0}^{9} A_{+,z}(q_m)(-1)^m, \quad \text{mit } q_m = m\frac{2\pi}{10}, \tag{5.31}$$

bezeichnen die Strukturfaktoren der Dipolwechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspins, wobei bereits berücksichtigt ist, daß die Messungen an Pulverproben vorgenommen wurden, in denen die einzelnen Moleküle zufällig orientiert sind. In Abb.(5.12) ist der Einfluß der Strukturfaktoren auf die Berechnung der Relaxationsrate nach Gl.(5.26) gezeigt. Demnach liefert die Autokorrelation (rechtes Bild, $l = 0$) den größten Beitrag. Grundsätzlich existieren im *ferric wheel* 80 Protonen, die bedingt durch ihre chemische Umgebung in drei unterschiedliche Klassen eingeteilt werden müssen. Experimentell wird eine gemittelte Relaxationszeit T_1 bestimmt, die sich aus den drei unterschiedlichen Relaxationszeiten zusammensetzt [24]. Die Frequenzen ω_p und ω_e bezeichnen die Proton- bzw.

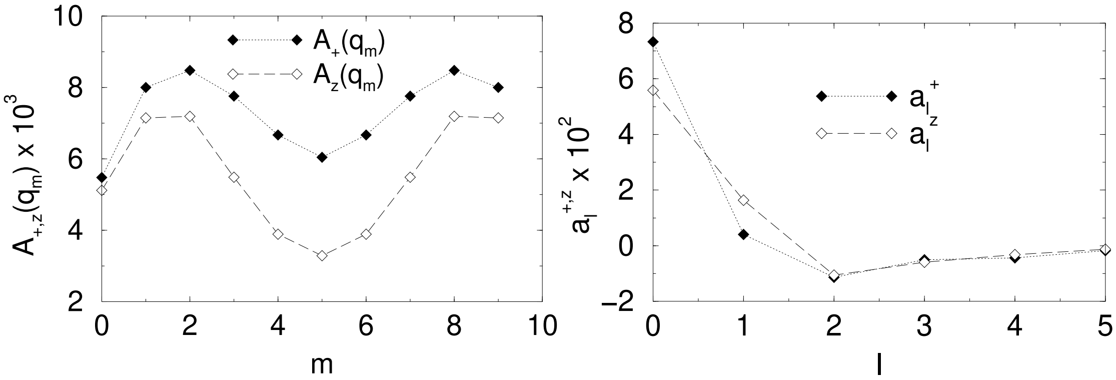


Abbildung 5.12: Einfluß der Strukturfaktoren $A_{+,z}(q_m)$ und $a_l^{+,z}$ auf die Berechnung der Relaxationsrate T_1^{-1} beim *ferric wheel* [58, 67]. Man erkennt, daß die Autokorrelation (rechtes Bild, $l = 0$) den größten Beitrag in Gl.(5.26) liefert.

Elektron-Resonanz-Winkelfrequenzen, die sich unter Einwirkung eines externen Magnetfeldes **B** einstellen. Es gilt

$$\omega_{p,e} = \gamma_{p,e}\, \mathbf{B}, \tag{5.32}$$

wobei

$$\gamma_{p,e} = \frac{2\mu_{p,e}}{\hbar} \tag{5.33}$$

das gyromagnetische Verhältnis und $\mu_{p,e}$ die magnetischen Momente bezeichnet. Daraus läßt sich eine Umrechnung zwischen angelegtem Magnetfeld und den zugehörigen Resonanzfrequenzen $\nu_{p,e}$ ableiten [61]:

$$\nu_p(\mathrm{MHz}) = 42.58\, \mathbf{B}\ \ (Tesla), \tag{5.34}$$
$$\nu_e(\mathrm{GHz}) = 28.0\ \ \mathbf{B}\ \ (Tesla). \tag{5.35}$$

In den durchgeführten NMR-Experimenten wurden Magnetfelder bis zu einer Stärke von maximal 1.4 Tesla verwendet. Die entsprechenden Resonanzfrequenzen sind demnach $\nu_p^{max} \approx 60$ MHz $= 0.00006 \cdot 10^{12}$ Hz und $\nu_e^{max} \approx 140$ GHz $= 0.14 \cdot 10^{12}$ Hz. Zur Berechnung der Relaxationsrate gemäß Gl.(5.26) müssen sämtliche Korrelationen an der Proton- und der Elektron-Resonanzfrequenz ausgewertet werden. Vergleicht man dies mit Abb.(5.10), so wird deutlich, daß die Relaxationsrate T_1^{-1} durch den niedrig frequenten Teil des Spektrums bestimmt wird, das heißt die NMR detektiert hauptsächlich das Langzeitverhalten der lokalen Auto- bzw. Paarkorrelationen. Zur Berechnung der Relaxationsraten wurden daher für die Protonenresonanz die Korrelationsfunktionen an der Stelle $\omega_p = 0$ ausgewertet. In Abb.(5.13) sind experimentell bestimmte [24, 58] und nach Gl.(5.26) berechnete Werte für die Relaxationsrate T_1^{-1} gezeigt. Man erkennt deutlich, daß die experimentellen Werte für Temperaturen größer als 100K gut reproduziert werden. Insbesondere stellt man fest, daß die Relaxationsrate im Hochtemperaturbereich kaum temperaturabhängig ist. Die Strukturfaktoren (Abb. (5.12)) zeigen, daß die Autokorrelation den Hauptbeitrag zur Relaxationsrate ausmacht. Zieht man dazu Abb.(5.10) heran, so ist klar erkennbar, daß der Unterschied zwischen dem Frequenzspektrum von $T = 100$K und $T = 300$K nur minimal ist. Da die für die Berechnung der Relaxationsraten T_1^{-1} notwendigen Strukturfak-

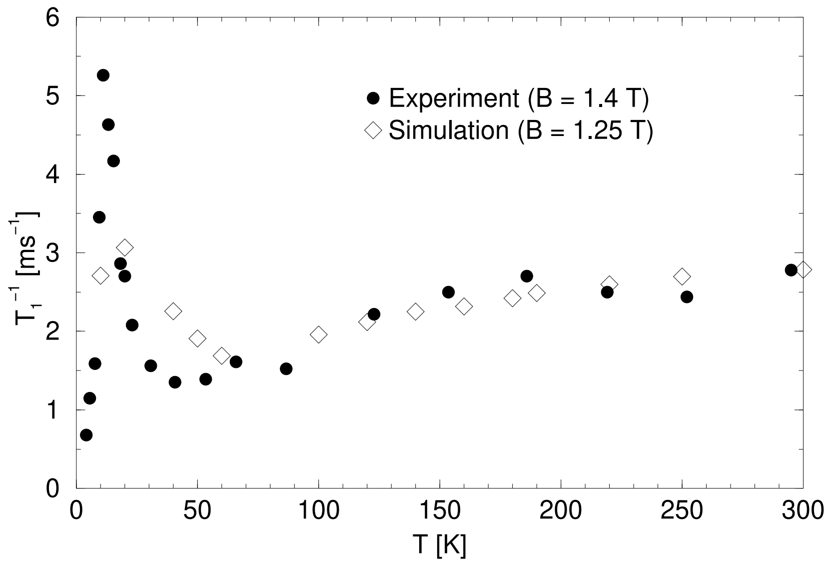


Abbildung 5.13: Vergleich zwischen experimentell bestimmten [24, 58] und nach Gl.(5.26) berechneten Werten der Relaxationsrate T_1^{-1} beim *ferric wheel* in Abhängigkeit von der Temperatur.

toren des Fe_6 nicht bekannt sind, ist ein quantitativer Vergleich mit experimentell ermittelten Daten nicht möglich. Nach den Ausführungen zum *ferric wheel* und der Tatsache, daß die chemische Struktur des Fe_6 ähnlich dem des *ferric wheel* ist [58], kann zumindest ein qualitativer Vergleich durch Auswertung der Autokorrelation vorgenommen werden, wenn man annimmt, daß diese wie beim *ferric wheel* den Hauptbeitrag darstellt. In Abb.(5.14) sind experimentell ermittelte Relaxationsraten [24, 58] und mit Hilfe der Autokorrelation nach Gl.(5.26) berechnete Werte gezeigt. Durch Berücksichtigung eines Renormierungsfaktors $F \approx 5$ wird zumindest der Hochtemperaturbereich gut reproduziert. Obwohl ein quantitativer Vergleich nicht möglich ist, läßt sich dennoch erklären, warum sich die gemessenen Relaxationsraten beim *ferric wheel* und beim Fe_6 in ihrer Temperaturabhängigkeit so deutlich unterscheiden. Aus Abb.(5.14) erkennt man, daß sich die Relaxationsrate beim Fe_6 zwischen $T = 100$K und $T = 300$K mehr als verdoppelt, während sie beim *ferric wheel* nur wenig ansteigt (Abb.(5.13))[5].

[5] Zur Verdeutlichung wurde in beiden Abbildungen die gleiche Achsenskalierung verwendet.

Vergleicht man dazu die Temperaturabhängigkeit der Autokorrelationsfunktionen vom Fe_6 in Abb. (5.11) mit denen vom *ferric wheel* in Abb. (5.10), so fällt auf, daß sich in beiden Fällen der *thermische Peak* mit zunehmender Temperatur abflacht und verbreitert und schließlich in einem Untergrund verschwindet. Im Gegensatz zum *ferric wheel*, wo ab einer Temperatur von 100K keine Struktur mehr auszumachen ist, kann man beim Fe_6 noch deutlich einen Peak erkennen, der erst bei einer Temperatur von 300K im Untergrund verschwunden ist. Von diesem Verhalten ist der, für die Bestimmung von T_1 relevante, niedrigfrequente Teil des Spektrums direkt betroffen: Beim Fe_6 verläuft die Autokorrelation zu $T = 300$ K bis zu einer Frequenz von $\omega \approx 2 \cdot 10^{12}$ Hz oberhalb von der bei 100K und ist damit für die starke Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate von Fe_6 bestimmend. Die physikalischen Ursachen hierfür lassen sich derzeit nur mit Hilfe weiterer Simulationen untersuchen. Nimmt man an, daß die thermische spektrale Gewichtung Gl.(5.20) prinzipiell auch für das *ferric wheel* und das Fe_6 gilt, so spielen Austauschkopplung J und Gesamtspin S und damit die Systemgröße gleichermaßen eine Rolle. Besonders interessant wäre es in diesem Zusammenhang, NMR-Experimente für hohe Magnetfelder ab $B \approx 10T$ durchzuführen, da sich dort in beiden Fällen der Einfluß des *thermischen Peaks* stark bemerkbar machen sollte. Eine quantitative Erklärung für das starke Ansteigen der Relaxationsrate im Tieftemperaturbereich bei beiden Systemen konnte bislang nicht gegeben werden. Derzeit wird untersucht, inwieweit zusätzliche Effekte wie Anisotropien und die Meßfelder Einfluß auf die Spin-Dynamik haben können. Grundsätzlich führen Erweiterungen der Hamiltonfunktion dazu, daß der Gesamtspin keine Erhaltungsgröße mehr ist. Damit verändert sich das Langzeitverhalten der Korrelationsfunktionen. Als Folge davon tritt im Frequenzspektrum bei $\omega = 0$ kein δ-Peak mehr auf. Stattdessen findet eine Verbreiterung statt, die sich bei exponentiellem Zerfall der Korrelationsfunktion beispielsweise durch einen Lorentz-Peak beschreiben läßt. Dessen Temperaturabhängigkeit könnte nach ersten Überlegungen im Tieftemperaturbereich zum beobachteten Anstieg in der Relaxationsrate führen [70].

5.5 Betrachtungen zur Neutronenstreuung

Während NMR-Experimente in neuerer Zeit durchgeführt werden konnten [24], sind bislang noch keine Untersuchungen aus dem Bereich der Neutronenstreuung bekannt. Die experimentellen Anforderungen an die Probenpräparation sind hierbei erheblich größer als bei Kernspinresonanzexperimenten. Die oben gezeigten Resultate aus NMR-Untersuchungen wurden allesamt an Pulverproben durchgeführt, während man für Neutronenstreuexperimente an Einkristallen in Form von Molekülkristallen interessiert wäre. Die folgenden, erstmalig gewonnenen, numerischen Ergebnisse hatten zur Folge, daß mittlerweile in den USA und Italien

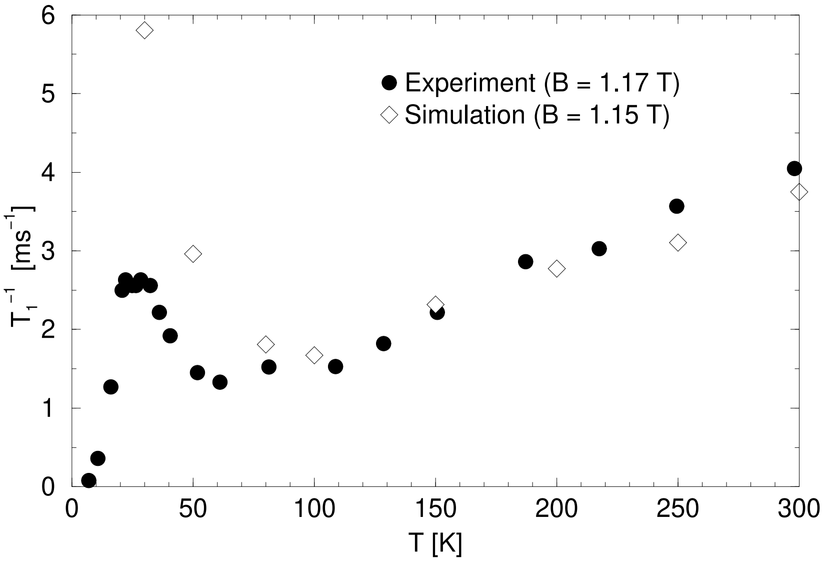


Abbildung 5.14: Vergleich zwischen experimentell bestimmten [24, 58] und nach Gl.(5.26) berechneten Werten der Relaxationsrate T_1^{-1} beim Fe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur. Unter Berücksichtigung eines Renormierungsfaktors $F \approx 5$ erhält man annähernd Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

intensiv an der Herstellung geeigneter Proben gearbeitet wird, um demnächst die notwendigen Neutronenstreuexperimente durchführen zu können. Wie im letzten Abschnitt erläutert, detektiert die NMR im wesentlichen den Bereich tiefer Frequenzen. Erst bei Einwirkung von höchsten Magnetfeldern würde man gemäß Formel (5.34) in einen Bereich kommen, in dem beispielsweise der *thermische Peak* „sichtbar" wäre. Die eigentliche Spin-Dynamik kann mit dieser Methode somit gar nicht untersucht werden. Allgemein gilt für den Neutronenstreuquerschnitt [30, 63]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega} = \frac{|\mathbf{q}_f|}{|\mathbf{q}_i|}\left(1.91\frac{e}{\hbar c}\right)^2 \int \frac{d\tau}{2\pi}\exp\left(i\omega\tau\right)\langle M_\perp(\mathbf{k},0)M_\perp(-\mathbf{k},\tau)\rangle \tag{5.36}$$

Hierbei sind $\hbar\omega$ und $\hbar\mathbf{k}$ der Energie- und Impulsübertrag und $\hbar\mathbf{q}_i, \hbar\mathbf{q}_f$ die Impulse der eingestrahlten und gestreuten Neutronen. Es gelten die Erhaltungssätze für die Energie

$$\hbar^2(\mathbf{q}_i^2 - \mathbf{q}_f^2)/2m_n = \pm\hbar\omega(\mathbf{k}), \tag{5.37}$$

und den Impuls

$$\hbar\mathbf{q}_i - \hbar\mathbf{q}_f = \pm\hbar\mathbf{k} + m\hbar\mathbf{g}, \tag{5.38}$$

wobei m_n die Neutronenmasse, m eine ganze Zahl und $\mathbf{g}$ ein Gittervektor ist. Der Streuquerschnitt ist somit im wesentlichen durch die Raum-Zeit-

Fouriertransformation der Magnetisierungsverteilung $M(r,\tau)$ bestimmt. Allerdings trägt nur die zum Impulsübertrag $\mathbf{k}$ senkrechte Komponente $M_\perp(\mathbf{k},\tau)$ dazu bei. Die räumliche Fouriertransformation der Magnetisierungsverteilung *lokalisierter magnetischer Momente* kann als

$$\mathbf{M}(\mathbf{k},\tau) = -\frac{e\hbar}{mc}\sum_\alpha F_\alpha(k)\mathbf{S}^\alpha(t)\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_\alpha) \tag{5.39}$$

geschrieben werden. Hierbei ist $\mathbf{S}^\alpha(t)$ der klassische Spin-Vektor am Ort $\mathbf{R}^\alpha$ und $F_\alpha(k)$ ein Formfaktor, der die räumliche Verteilung der Elektronenwolken beschreibt. So erhält man

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega\; d\omega} &= \frac{|\mathbf{q}_f|}{|\mathbf{q}_i|}\left(1.91\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \sum_{\alpha,\gamma} F^*_\alpha(k)F_\gamma(k) \\ &\cdot \int \frac{d\tau}{2\pi}\exp(i\omega\tau)\langle S^\alpha_\perp(0)S^\gamma_\perp(\tau)\rangle \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{R}_\gamma)]. \end{aligned} \tag{5.40}$$

Damit wird deutlich, warum die Neutronenstreuung so wichtig für die Untersuchung magnetischer Materialien ist. Der Streuquerschnitt ist direkt proportional zur Raum-Zeit-Fourier-Transformation der zeitabhängigen Spinpaarkorrelationsfunktionen. Besonders in bezug auf den Hochfrequenzbereich lassen sich gerade für den Fall der hier untersuchten Ringsysteme wesentlich mehr physikalische Informationen mit Hilfe der Neutronenstreuung gewinnen als mit NMR-Experimenten. Während die Relaxationsrate durch die Langzeitdynamik bestimmt ist, können Neutronen die Kurzzeitdynamik, das heißt den *thermischen Peak* und die Spinwellen detektieren. Im Fall einer eindimensionalen, äquidistanten Spin-Kette kann man weiter vereinfachen, so daß gilt [72]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\; d\omega} \propto \Sigma(k_x,\omega) = \sum_n \int \frac{d\tau}{2\pi}\exp(i\omega\tau)\langle S^\alpha_z(0)S^\gamma_z(\tau)\rangle \exp[ik_x na]. \tag{5.41}$$

Hierbei enspricht k_x dem Impulsübertrag *in Richtung* der Kette, die entlang einer globalen x-Achse verlaufe, so daß die z-Komponente der Paarkorrelationen senkrecht dazu steht[6]. Die Gitterkonstante sei a, damit ist $(\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{R}_\gamma) = n\cdot a$, wobei $n = 0, \pm 1, ...$ ist. Da bislang weder Neutronenstreuexperimente noch die Berechnung der Neutronenstreuquerschnitte an Systemen wie dem *ferric wheel* oder dem Fe_6 durchgeführt wurden, kann man über mögliche Streugeometrien lediglich spekulieren. Sicher ist jedoch, daß der Ringstruktur der Moleküle Rechnung getragen werden muß. Da es sich in beiden Fällen um planare Strukturen handelt, kann man sich ein Szenario, wie es in Abb.(5.15) gezeigt ist, als Ausgangspunkt vorstellen. Dargestellt ist hier ein Modell des *ferric wheel* als Spin-Ring, der in der xy-Ebene liegt. Bedingt durch die planare Struktur sind nur die Komponenten des Impulsübertrages in der xy-Ebene für den Streuquerschnitt relevant.

[6] Für den isotropen Fall gilt ohnehin $\langle S^\alpha_z(0)S^\gamma_z(\tau)\rangle = 1/3\,\langle\mathbf{S}^\alpha(0)\mathbf{S}^\gamma(\tau)\rangle$

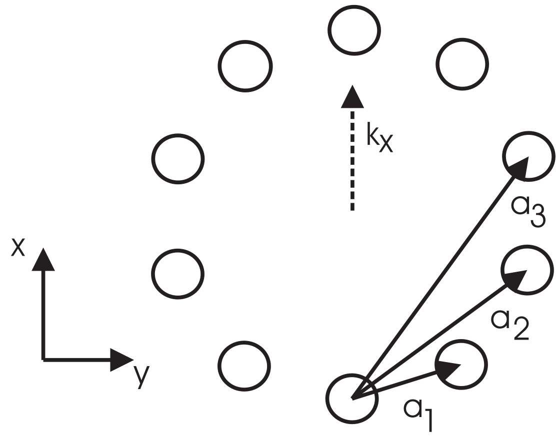


Abbildung 5.15: Streugeometrie beim *ferric wheel.* Angenommen sei ein Impulsübertrag k_x. Die Abstandsvektoren der Spins sind mit $\mathbf{a}_1$ usw. angegeben.

Nimmt man zunächst, wie bei der eindimensionalen Kette, einen Impulsübertrag in x-Richtung an, so ergibt sich folgende Formel:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\; d\omega} \propto \Sigma(k_x, \omega) = \sum_n \int \frac{d\tau}{2\pi} \exp{(i\omega\tau)} \left\langle S_z^\alpha(0) S_z^\gamma(\tau) \right\rangle \exp{[ik_x n_{eff}\, a]}, \qquad (5.42)$$

wobei für n_{eff} gilt:

$$n_{eff} = \sin\left(\frac{n\cdot\alpha}{2}\right)\sqrt{\frac{1-\cos{(n\cdot\alpha)}}{1-\cos\alpha}}. \qquad (5.43)$$

Hier ist $\alpha = 2\pi/N$ mit $N = 10$ für das *ferric wheel.* Stellt man die Werte von n_{eff} als Funktion von n dar, so ist $n_{eff}(0) = 0$, $n_{eff}(1) = 0.31$, ..., $n_{eff}(5) = 3.24$. Damit läßt sich die effektive Streugeometrie einer planaren Ringstruktur quasi als lineare „gestauchte Kette“ beschreiben. Inwieweit weitere geometrische Aspekte berücksichtigt werden müssen, hängt entscheidend vom speziellen experimentellen Aufbau und der Probenpräparation ab. Die Unterschiede, die sich aus einer Beschreibung als lineare äquidistante Kette oder als Ring ergeben, sind eher sekundär und betreffen im wesentlichen den *Betrag* des Impulsübertrages. Grundsätzlich ist es jedoch möglich, erste Vorhersagen für zukünftige Neutronenstreuexperimente zu machen. Die Simulationsparameter für alle durchgeführten Untersuchungen entsprechen denen aus Abschnitt (5.2). Alle wesentlichen Eigenschaften des Neutronenstreuquerschnitts können bereits durch Berechnung der Amplitude $\Sigma(k_x, E)$ in Gl.(5.42) untersucht werden. Die Auswirkungen der zeitlichen und räumlichen Fouriertransformationen sollen nacheinander diskutiert werden. In Abb.(5.16) sind zunächst die zeitlichen Fouriertransformierten aller möglichen bzw. unterschiedlichen Korrelationsfunktionen beim *ferric wheel* für

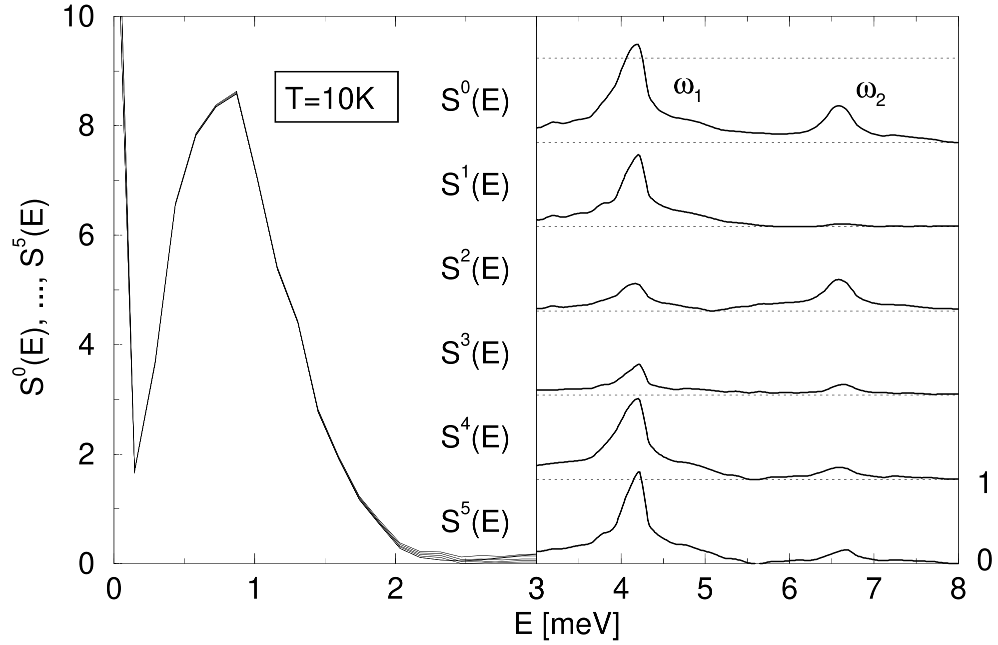


Abbildung 5.16: Zeitliche Fouriertransformierte $S^n(E)$ der Autokorrelation $(n = 0)$ sowie aller weiteren Paarkorrelationen $n \leq 5$ beim *ferric wheel* in Abhängigkeit von der Energie $E = \hbar\omega$. Die Temperatur beträgt 10K. Auf der linken Seite ist der dominierende *thermische Peak* zu sehen, der unabhängig vom Abstand der Spins immer die gleiche Form besitzt.

eine Temperatur von $T = 10$K gezeigt. Um einen besseren Bezug zu experimentellen Werten zu erhalten, wurden die Frequenzen in Energien gemäß $E = \hbar\omega$ umgewandelt. Es fällt auf, daß die dominierende Struktur, der *thermische Peak*, bei einer Energie von etwa 1 meV für *alle* Korrelationen die gleiche Form und Intensität hat, während die Spinwellen-Peaks relativ scharf definiert bei 4.2 meV und 6.6 meV deutlich kleinere Intensitäten und vor allem keine Dispersion zeigen. Die räumliche Fouriertransformation entspricht lediglich einer gewichteten Summe dieser Korrelationen, wobei die Gewichtung durch die zugrundeliegende Geometrie bestimmt wird. Dadurch, daß die Peaks so ähnlich in ihrer Form und Intensität sind, bleibt die Dispersionslosigkeit nach der Fouriertransformation im wesentlichen erhalten, und zwar unabhängig davon, ob eine Ketten- oder Ring-Geometrie angenommen wird. In Abb.(5.17) ist die Amplitude $\Sigma(k_x, E)$, die nach Gl.(5.42) proportional zum Neutronenstreuquerschnitt ist, für verschiedene Impulsüberträge (in Einheiten der Gitterkonstanten a) aufgetragen.

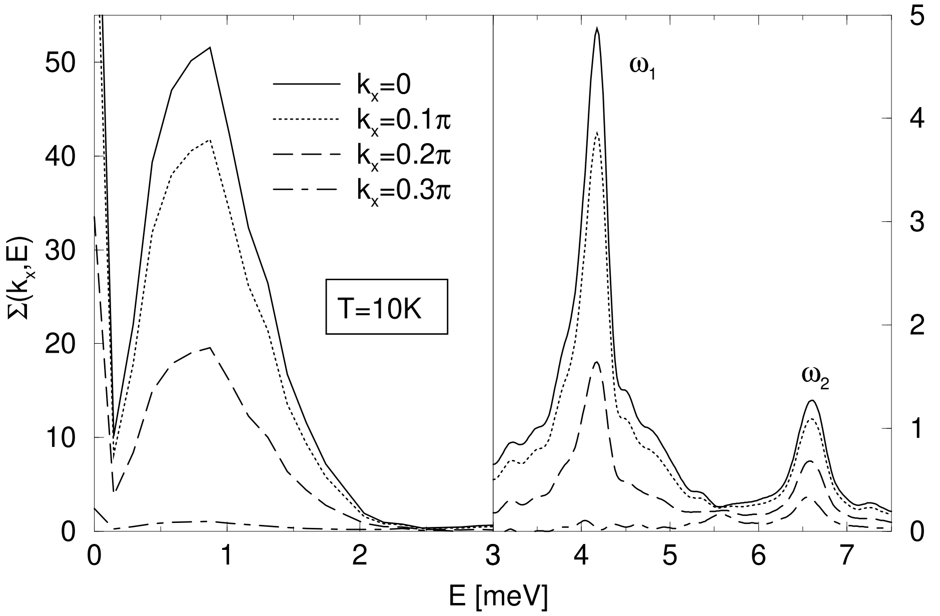


Abbildung 5.17: Energieabhängigkeit der Amplitude $\Sigma(k_x, E)$, die proportional zum Neutronenstreuquerschnitt ist, für verschiedene Impulsüberträge $\hbar k_x$ (in Einheiten der Gitterkonstanten a) beim *ferric wheel*.

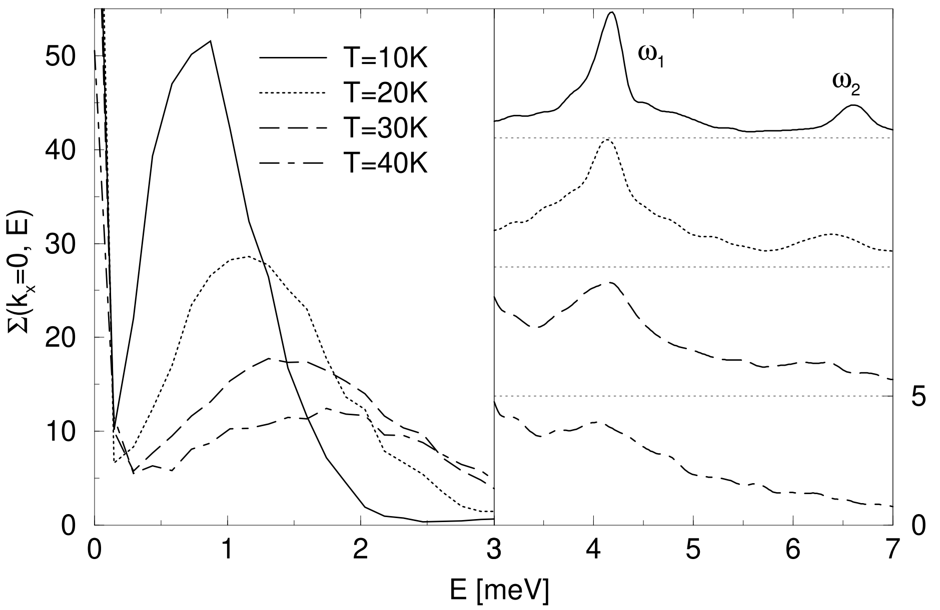


Abbildung 5.18: Temperaturabhängigkeit der Amplitude $\Sigma(k_x = 0, E)$ beim *ferric wheel*. Für Temperaturen $T > 40K$ verschwinden die Spinwellen.

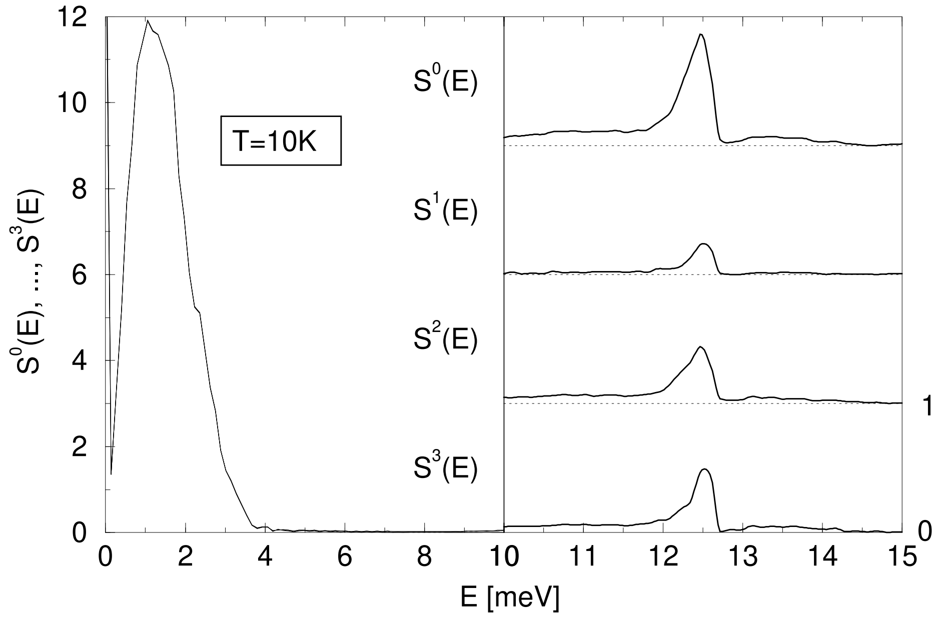


Abbildung 5.19: Zeitliche Fouriertransformationen $S^n(E)$ aller möglichen Korrelationen $n \leq 3$ beim Fe_6 in Abhängigkeit von der Energie $E = \hbar\omega$. Die Temperatur beträgt 10K. Auf der linken Seite ist der dominierende *thermische Peak* zu sehen, der unabhängig vom Abstand der Spins immer die gleiche Form besitzt.

Demnach gibt es weder beim *thermischen Peak* noch bei den Spinwellen-Peaks Dispersion. Die Ursache hierfür liegt in der kleinen Anzahl von Spins in Verbindung mit den periodischen Randbedingungen. Was man hier beobachtet, entspricht einer *geometrischen Quantisierung* der Spinwellen. Während man bei großen Systemen bzw. langen Spin-Ketten ein sehr dichtes Spinwellenspektrum findet, liegen hier die beiden möglichen Moden energetisch sehr weit auseinander. Eine Dispersion ist nur dann zu beobachten, wenn ein Energieübertrag von $E_{12} = \hbar(\omega_2 - \omega_1) \approx 2.4$meV stattfindet. Daraus folgt insbesondere, daß man keine Dispersionsbeziehung $\omega(k)$ durch die kontinuierliche Verschiebung *eines* Spinwellenpeaks ableiten kann. Einzig eine Verschiebung der Intensitäten kann qualitativ Auskunft über dispersives Verhalten geben. Vergleicht man die Verhältnisse der Intensitäten der beiden Peaks in Abb. (5.17), so stellt man fest, daß mit Zunahme des k_x-Wertes die Intensität beider Spinwellenpeaks abnimmt. Für $k_x/a = 0.3\pi$ ist der erste Peak ω_1 verschwunden, während der zweite Peak ω_2 noch nachweisbar ist. Das heißt, abgesehen vom *thermischen Peak* gibt es nur noch Spinwellen zur Frequenz ω_2. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Amplitude $\Sigma(k_x = 0, E)$ (Abb.(5.18)), so fällt auf, daß die Intensität des *thermischen Peaks* mit zunehmender Temperatur stark abnimmt und zu höheren Energien hin verschoben ist. Die Spinwellen-Peaks werden zu niedrigeren Energien verschoben, dabei ist die Temperaturabhängigkeit beim Spinwellenpeak ω_2 stärker ausgeprägt als bei ω_1. Für Temperaturen oberhalb von $T = 40K$ verschwinden die Spinwellenpeaks. Vergleicht man hierzu die entsprechenden Resultate für das Fe_6, so findet man sehr ähnliche Verhältnisse. In Abb. (5.19) sind die zeitlichen Fouriertransformationen der Autokorrelation und der übrigen Paarkorrelationen $S^0(E), ..., S^3(E)$ als Funktion der Energie für eine Temperatur von $T = 10$K gezeigt. Auch hier ist die dominierende Struktur der *thermische Peak* bei einer Energie von etwa 1 meV. Genau wie beim *ferric wheel* liegen die Kurven für alle Korrelationen übereinander. Erst beim Spinwellenpeak, der bei einer Energie von ca. 12.5 meV liegt, gibt es Unterschiede. Geometrisch bedingt gibt es im Fe_6 nur eine einzige Spinwellenfrequenz, so daß bei Variation des Impulsübertrages überhaupt keine Dispersion zu erwarten ist (Abb.(5.20)). Verfolgt man die Temperaturabhängigkeit der Amplitude $\Sigma(k_x = 0, E)$ (Abb.(5.21)), so stellt man fest, daß wie beim *ferric wheel* der *thermische Peak* zu höheren Energien und der Spinwellenpeak zu niedrigeren Energien hinwandert. Im Unterschied zum *ferric wheel* ist, bedingt durch die um einen Faktor Zwei größere Austauschkopplung J, die Temperatur, bei der der Spinwellenpeak verschwindet erheblich höher.

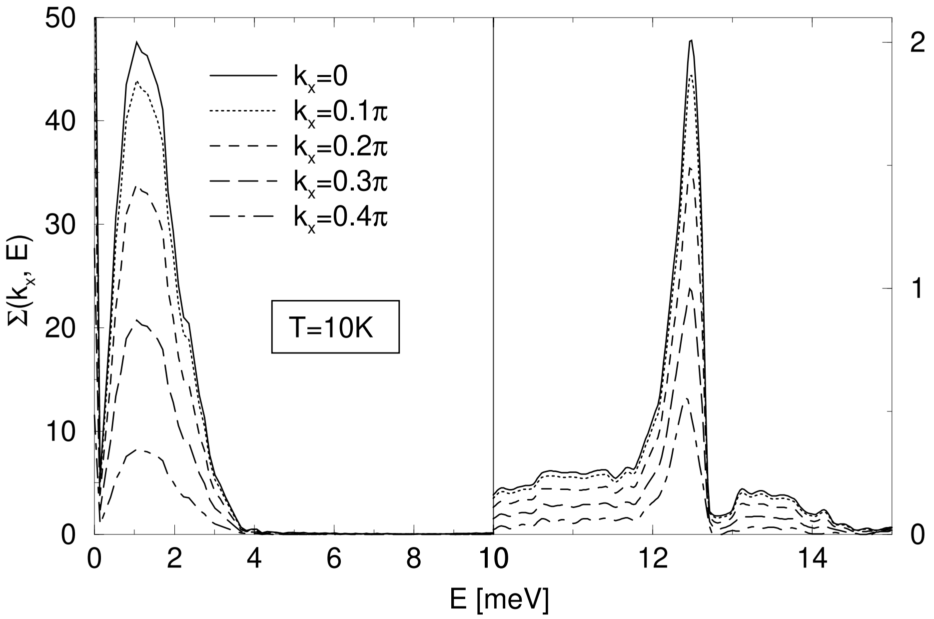


Abbildung 5.20: Energieabhängigkeit der Amplitude $\Sigma(k_x, E)$ für verschiedene Impulsüberträge $\hbar k_x$ (in Einheiten von a) beim Fe_6. Der einzige Spinwellenpeak ist bei einer Energie von $E \approx 12.5$ meV zu sehen.

Wie eingangs erwähnt, wurden bislang keine Neutronenstreuexperimente an den

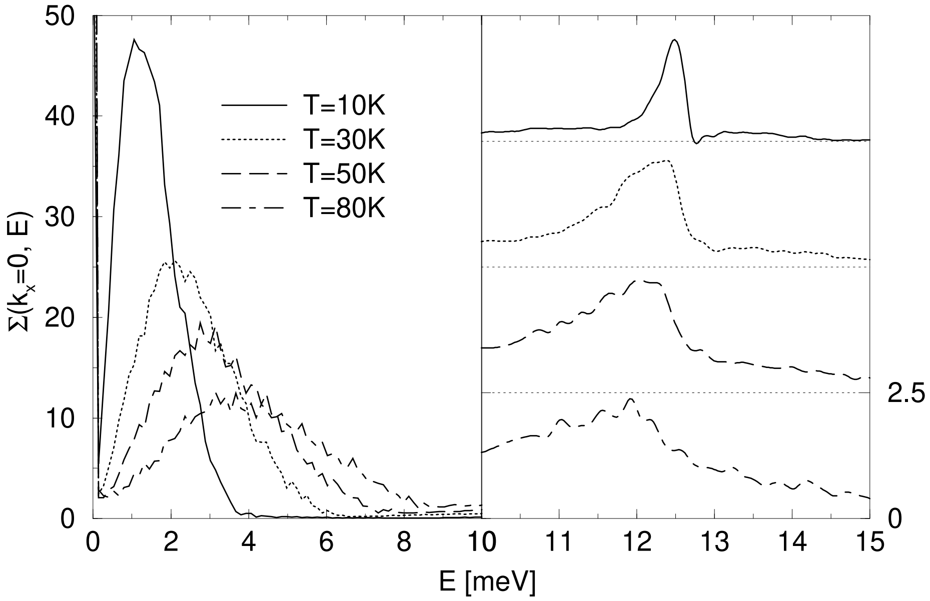


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeit der Amplitude $\Sigma(k_x = 0, E)$ beim Fe_6. Für Temperaturen $T > 80K$ verschwindet der Spinwellenpeak.

hier untersuchten Molekülen oder an ähnlichen Strukturen durchgeführt. Es stellt sich die Frage inwieweit die oben gezeigten Ergebnisse vor dem Hintergrund einer klassischen Beschreibung Gültigkeit besitzen. Dazu lassen sich folgende Anmerkungen machen. Die „geometrische Quantisierung“, die durch die periodischen Randbedingungen in Kombination mit der kleinen Anzahl von Spins auftritt, wird sicher auch bei einer quantenmechanisch exakten Beschreibung ihren Einfluß haben. Vergleicht man dazu die Dispersionsbeziehung $\omega(k)$ aus Gl.(5.15) mit der einer quantenmechanischen Rechnung für eine antiferromagnetische Spin-$\frac{1}{2}$-Kette [73], so findet man eine sehr ähnliche Beziehung,

$$\hbar\omega_k = \pi |J \ \sin(k \ a)|. \tag{5.44}$$

Dieses Ergebnis entspricht der klassischen Formel multipliziert mit einem Faktor $\pi/2$. Das einzige Material, das bislang ausgiebig untersucht wurde und den hier beschriebenen Molekülen am nächsten kommt, ist das TMMC mit der Strukturformel $[(CH_3)_4NMnCl_3]$ [30, 74]. In Einkristallen dieser Substanz bilden die Mn^{2+}-Ionen nahezu ideale, unendlich lange, antiferromagnetische Spin-Ketten mit Spinquantenzahlen von $S = 5/2$. Aus Suszeptibilitätsmessungen konnte eine exzellente Übereinstimmung mit der klassischen Formel Gl.(4.20) bis hinunter zu einer Temperatur von 1K festgestellt werden! Die Austauschkopplung wurde zu $J_c = 57$K bestimmt und ist damit etwa halb so groß wie beim *ferric wheel*. Darüber hinaus wurde mittels Neutronenstreuexperimente ein Spinwellenpeak gefunden, dessen Dispersionsverhalten exakt durch die klassische Dispersionsformel Gl.(5.15) beschrieben werden konnte. Die Energie der Peakposition variierte dabei im Bereich von 1.0 meV bis 6.0 meV. In einer Arbeit von Steiner *et al.* [30] wurde mehrfach darauf hingewiesen, daß in *keinem* Experiment Hinweise auf Quanteneffekte beobachtet werden konnten, weder bei der Messung von statischen noch von dynamischen Eigenschaften. Die Temperaturabhängigkeit des Spinwellenpeaks zeigt dabei große Ähnlichkeit mit denen des *ferric wheels* oder des Fe_6. So wurde beim TMMC ebenfalls festgestellt, daß der Spinwellenpeak mit zunehmender Temperatur in seiner Intensität abnimmt, sich verbreitert und zu kleineren Frequenzen verschoben wird.

6. Zusammenfassung und Ausblick

„Wie wir nicht fragen, zu welch nützlichem Zweck die Vögel singen, da sie zum Singen erschaffen worden und der Gesang für sie eine Lust; so sollten wir auch nicht fragen, warum sich der menschliche Geist damit müht, die Geheimnisse des Himmels auszuloten ... Sind doch die Naturerscheinungen deshalb so mannigfaltig und die am Himmel verborgenen Schätze so reich, damit es dem menschlichen Geiste nie an frischer Nahrung mangele. “

Johannes Kepler, *Mysterium Cosmographicum*

Im Hinblick auf die Anwendungen im letzten Kapitel kann man zusammenfassend folgendes festhalten: Mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten und untersuchten Methoden läßt sich die klassische dynamische Spin-Paarkorrelationsfunktion Gl.(4.7) für beliebige Temperaturen durch numerische Simulationen quantitativ bestimmen. Dadurch, daß sich verschiedene statische und dynamische Meßgrößen, wie die Suszeptibilität, die Spin-Gitter-Relaxationsrate und der Neutronenstreuquerschnitt, mit Hilfe der dynamischen Spin-Paarkorrelationsfunktion berechnen lassen, besteht grundsätzlich die Möglichkeit eines direkten Vergleichs mit entsprechenden Experimenten. Als erste Anwendungen wurden Simulationen an Spin-Ringen durchgeführt, deren Wechselwirkung durch das Heisenberg-Modell beschrieben wird. Aus aktuellem Anlaß konzentrierten sich die Untersuchungen auf zwei antiferromagnetische Ringe, bestehend aus 6 bzw. 10 Spins. Diese Systeme repräsentieren synthetische Moleküle, die derzeit Gegenstand intensiver Forschungen sind. Als wichtigstes Ergebnis läßt sich festhalten, daß die Periodizität in den Randbedingungen in Kombination mit der kleinen Anzahl von Spins auf eine *geometrische Quantisierung* führt, die sich als dominierende Eigenschaft den dynamischen Korrelationen aufprägt. Die sukzessive Durchführung der anschließenden Berechnungen hat gezeigt, wie sich dieser Effekt auf die dynamischen Größen überträgt und letztendlich in Experimenten bemerkbar macht bzw. machen muß. Im Vergleich mit den einzigen, derzeit verfügbaren, experimentellen Ergebnissen zur Kernspinresonanz (NMR) in diesen Systemen muß man allerdings feststellen, daß die eigentlich interessanten Eigenschaften dort *nicht* detektiert werden können. Das liegt daran, daß man bei NMR-Experimenten zwar in der Lage ist, die Langzeitdynamik zu messen, nicht jedoch die hochfrequente Kurzzeitdynamik, in der die erwähnten geometrischen Effekte eine Rolle spielen. Nichtsdestoweniger lassen sich mit Hilfe von Simulationsdaten Spin-Gitter-Relaxationszeiten bestimmen und mit aktuellen Messungen vergleichen. Dabei wird das Verhalten im Hochtemperaturbereich für das *ferric wheel* recht gut reproduziert. Im Fall des Fe_6 liegen derzeit noch keine Daten für die Strukturfaktoren der Hyperfeinwechselwirkung vor. Der Vergleich mit experimentellen Daten unter Berücksichtigung eines einzigen Renormierungsfaktors zeigt jedoch auch hier gute Übereinstimmung zumindest im Hochtemperaturbereich. Die Diskussion bezüglich der Autokorrelation beider Systeme, die den Hauptbeitrag zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit liefert, erklärt, wie es zu den sehr unterschiedlichen, gemessenen Temperaturabhängigkeiten kommt. Eine experimentelle Methode, die in der Lage ist, die gesamte Dynamik zu detektieren, stellt die Neutronenstreuung dar. Obwohl derartige Experimente aus Mangel an geeignetem Probenmaterial noch nicht durchgeführt werden konnten, wurden im letzten Kapitel Simulationsergebnisse präsentiert, die erste Vorhersagen für zukünftige Experimente machen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Berechnungen auf vereinfachten geometrischen Annahmen beruhen, die je nach Probengeometrie entsprechend korrigiert werden müssen. Eine Analyse aller Korrelationsfunktionen, die den Hauptbeitrag an den Berechnungen ausmachen, zeigt jedoch, daß die wichtigsten Strukturen in den theoretischen Spektren relativ unbeeinflußt von der zugrundeliegenden Geometrie sind. Man darf also gespannt darauf sein, inwieweit die Strukturen in den hier vorgestellten simulierten Neutronenspektren auch experimentell gefunden werden. Zusätzlich zur Beschreibung statischer magnetischer Eigenschaften, wird man auf diese Weise schließlich auch die Frage nach den Grenzen einer einfacheren, klassischen Behandlung bezüglich *dynamischer* magnetischer Eigenschaften beantworten können.

Derzeit gibt es keinen exakten analytischen Zugang zur Spin-Dynamik dieser Systeme bei endlichen Temperaturen, statt dessen ist man weiterhin auf numerische Simulationen angewiesen, um in systematischer Weise die dynamischen Korrelationen untersuchen zu können. Die Systematik sollte sich dabei sowohl auf die Anzahl der Spins als auch auf die Stärke der Austauschkopplung beziehen. Nur so wird man Vorhersagen für weitere Ringstrukturen machen können, die mit großer Wahrscheinlichkeit in nächster Zeit in den Labors hergestellt werden. Bislang gibt es neben den Systemen, die hier untersucht wurden, weitere Ringsysteme, bestehend aus 6 oder 8 Kupferionen [71], sowie Cluster mit bis zu 20 magnetischen Eisen-, Chrom- und Vanadium-Ionen [54]. Erst vor kurzem ist es sogar gelungen, ein Molekül zu synthetisieren, das im wesentlichen einen magnetischen Spin-Dimer bestehend aus zwei Eisen-Ionen repräsentiert. Dieses System wird derzeit experimentell untersucht [71]. Für die meisten dieser Moleküle existieren zwar Ergebnisse aus statischen und dynamischen Messungen, jedoch so gut wie keine theoretischen Studien. Es eröffnet sich somit ein weites Feld für die Anwendung der hier vorgestellten Methoden. Dabei ist besonders von Vorteil, daß die Formulierung sowohl der deterministischen als auch der stochastischen Methode völlig allgemein ist bezüglich der magnetischen Wechselwirkung. Einzig das Konzept der lokalisierten magnetischen Momente als Grundlage der Dynamik verlangt eine Formulierung der Hamiltonfunktion als Funktion der Spin-Koordinaten. Das betrachtete Heisenberg-Modell mit nächster Nachbarwechselwirkung stellt in diesem Sinne die einfachste Wechselwirkung dar. In einem nächsten Schritt kann man dieses Modell um weitere Terme modifizieren, wie zum Beispiel äußere Magnetfelder, Anisotropien, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, aber auch Störstellen und unterschiedliche Austauschkopplungen. Man kann davon ausgehen, daß all diese Effekte in dem einen oder anderen zu untersuchenden System eine Rolle spielen sollten.

Die beiden vorgestellten Konzepte zur Ankopplung eines Wärmebades an die Spin-Dynamik eines magnetischen Systems zeigen, unabhängig von ihrer Leistungsfähigkeit, wie ihre unterschiedlichen „Philosophien" zur Modellierung von Thermo*dynamik* im wörtlichen Sinne umgesetzt werden können. Durch die konsequente Verwendung der zugrundeliegenden dynamischen Gleichungen unterscheiden sie sich vollkommen von anderen Verfahren, wie zum Beispiel Monte-Carlo-Methoden [6]. Dabei zeichnet sich die deterministische Methode vor allem durch ihre einfache numerische Realisierung aus. Besonders interessant ist hierbei der „intrinsische" Zusammenhang zwischen numerischem Aufwand und Effektivität der Methode, der sich durch Analyse der Trajektorienbewegung im Phasenraum zeigt. Die Ausnutzung dieses Zusammenhanges durch Einführung einer *adaptiven dynamischen Wärmebadkopplung* hat das Problem der optimalen Simulation thermodynamischer Mittelwerte effektiv gelöst. Bei weiteren Optimierungsversuchen in dieser Richtung wird man grundsätzlich einen Kompromiß suchen müssen, der einerseits möglichst viele Informationen zur Optimierung heranzieht, andererseits den Algorithmus nicht unnötig verlangsamen darf. Nur so kann gewährleistet werden, daß diese Methode konkurrenzfähig zu anderen, wie den Monte-Carlo-Methoden, in Gebrauch sein wird. Darüber hinaus bleibt die Parametervielfalt dieser Methode nach wie vor bestehen, so daß man insgesamt davon ausgehen kann, daß sich weitere Optimierungstechniken finden lassen werden.

Die stochastische Methode hat bei der Konvergenzgeschwindigkeit vergleichsweise schlecht abgeschnitten. Hauptgrund hierfür ist ihre relativ komplizierte und wenig optimierbare numerische Realisierung. Was anscheinend wie ein Nachteil aussieht, kann jedoch auch von großem Nutzen sein. Bedingt durch die „realitätsnahe" Modellierung des Wärmebades durch Annahme einer Konkurrenz aus „ordnendem" Landau-Lifschitz-Term und „unordnendem" Fluktuationsterm, kann man eine realistischere Temperaturbeschreibung als bei der deterministischen Methode erwarten. In der Tat konnte gezeigt werden, daß analytische

Näherungen der stochastischen Differentialgleichungen für hohe Temperaturen zu den Bloch-Gleichungen führen, die die Relaxation des mittleren magnetischen Momentes unter Einwirkung äußerer Felder beschreiben [44, 45]. Der Rest dieses Ausblicks soll sich deshalb mit den ersten Ergebnissen zu Simulationen von Relaxationsvorgängen beschäftigen. Als erstes soll gezeigt werden, wie man mit Hilfe der stochastischen Methode beispielsweise Frustrationseffekte untersuchen kann. Ein klassisches Beispiel hierfür ist das antiferromagnetische Spin-Dreieck. In Abb.(6.1) sind die zeitlichen Entwicklungen der Magnetisierung $M(\tau)$ und der Energie $E(\tau)$ sowie des Winkels $\Phi(\tau)$ zwischen zwei Spins angegeben. Hierbei ist die Magnetisierung (pro Spin) durch

$$M \equiv \frac{1}{N}\sqrt{\left(\sum_{\alpha=1}^{N} S_x^\alpha\right)^2 + \left(\sum_{\alpha=1}^{N} S_y^\alpha\right)^2 + \left(\sum_{\alpha=1}^{N} S_z^\alpha\right)^2} \tag{6.1}$$

definiert. Als Anfangszustand wurde eine ferromagnetische Ausrichtung in z-Richtung vorgegeben. Bedingt durch die simulierten Fluktuationen entsprechend einer Temperatur von $T/J = 0.004$ kann das System den metastabilen Anfangszustand verlassen. Aufgrund der niedrigen Temperatur versucht das System, vom energetisch ungünstigen ferromagnetischen Zustand in die Nähe des Grundzustandes zu relaxieren. Die Besonderheit in diesem Fall ist, daß es nicht nur *einen* ausgezeichneten Grundzustand gibt, sondern unendlich viele energetisch entartete, da durch die Wechselwirkung im Heisenberg-Modell nur der relative Winkel zwischen nächsten Nachbarn relevant ist. Für den Grundzustand muß dieser Winkel *gleichzeitig* für alle Spin-Paare maximal werden, nur dann ist die Energie minimal. Bei drei Spins beträgt dieser Winkel $\Phi_0 = 120°$. Die Energie pro Spin (bezogen auf die Austauschkopplung J) ist in diesem Fall $E/J = \cos(120°) = -0.5$. Eine Reihe möglicher (Nahe-)Grundzustände zeigt Abb.(6.1). Anhand der Projektionen auf die Hintergrundflächen, die entlang der kartesischen Achsen verlaufen, kann man die 120-Grad-Winkel gut erkennen. An den Spitzen der Spinvektoren sind die Vektoren der einzelnen „treibenden Kräfte“ zu sehen. Die Farben entsprechen denen aus Abb.(3.2), das heißt Blau für die Präzession, Gelb für die Landau-Lifschitz-Dämpfung, Grün für die Fluktuationen. Die Beträge dieser Kräfte verschwinden nahe dem Grundzustand. Die Spins sind parallel zu den lokalen Feldern (Gold), die durch die Wechselwirkung mit den Nachbar-Spins erzeugt werden. Dynamisch führt die Frustration dazu, daß das System nicht in einem repräsentativen Zustand verharrt, sondern bereits durch Einwirkung kleinster temperaturbedingter Fluktuationen von einem Zustand in den nächsten springt, der gerade energetisch erreichbar ist. Obwohl sich die Orientierung der Spins ständig ändert, bleibt der relative Winkel zwischen zwei Spins nahezu gleich und fluktuiert entsprechend der Temperatur um den Grundzustandswinkel Φ_0. Durch Modifikation der Modell-Hamiltonfunktion kann der Einfluß weiterer Effekte, wie zum Beispiel eine Ankopplung des Spin-Systems an das Gitter, Anisotropien und äußere Felder, studiert werden.

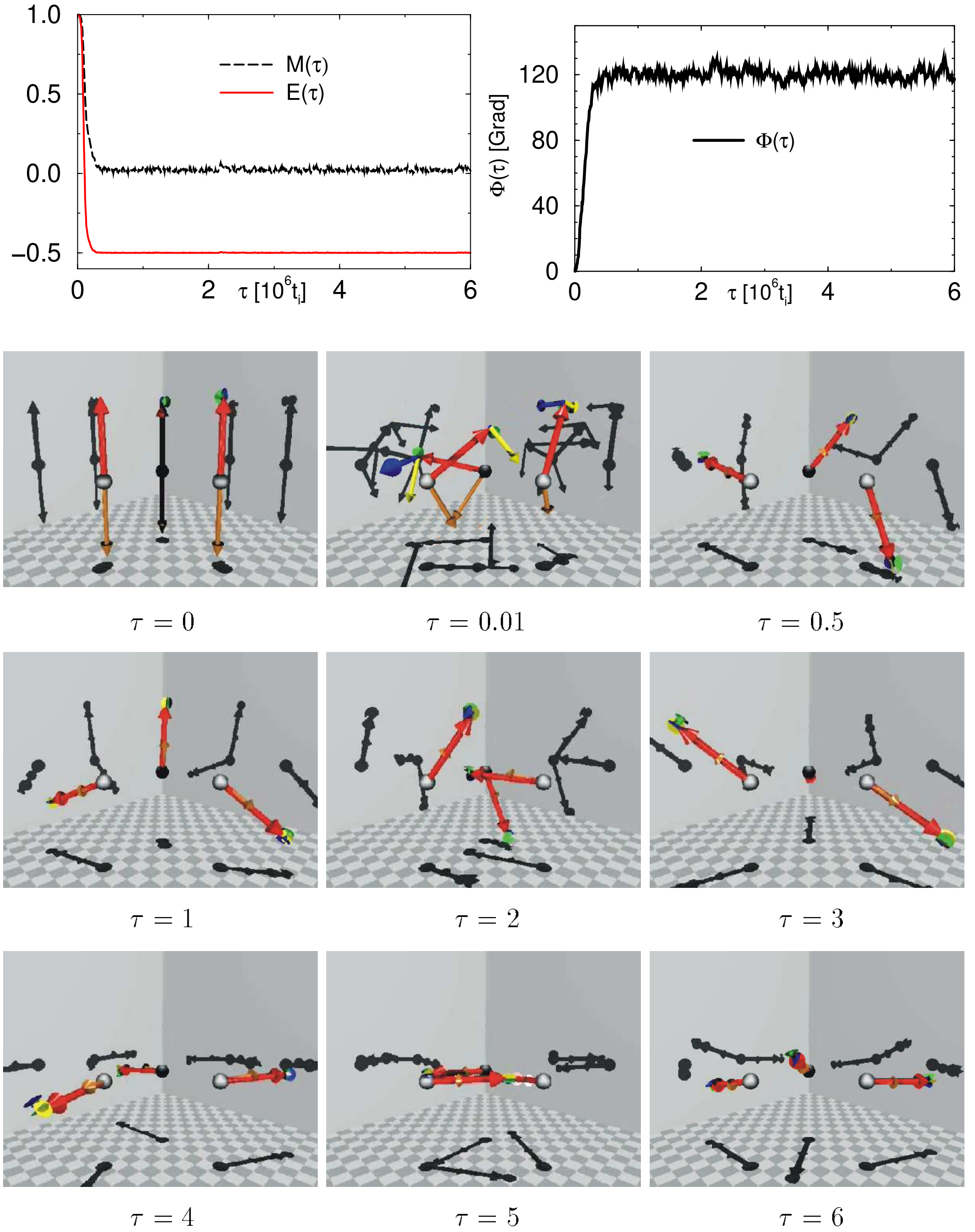


Abbildung 6.1: Relaxation und Frustration im antiferromagnetischen Spin-Dreieck. Stochastische Simulationen der Dynamik bei einer Temperatur von $T/J = 0.004$.

Mit Hilfe einer zeitlich veränderlichen Temperatur ist man zusätzlich in der Lage, das System aufwärmen oder abkühlen zu lassen. Damit kann man beispielsweise bei komplizierteren frustrierten Strukturen und Wechselwirkungen die möglichen Grundzustände und Energiebarrieren untersuchen. Eine stärker anwendungsorientierte Problematik, die mit Hilfe der stochastischen Methode untersucht werden kann, behandelt die Schalteigenschaften magnetischer Strukturen. Für die Entwicklung zukünftiger Magnetplattenspeicher spielen diese Schalteigenschaften in Verbindung mit einer weiteren Miniaturisierung eine entscheidende Rolle [75]. Ziel der technologischen Bemühungen ist es, möglichst eindomänige Strukturen herzustellen. Physikalisch ist hierfür das Zusammenwirken von Austauschwechselwirkung und magnetostatischer Energie verantwortlich. Die Austauschwechselwirkung versucht grundsätzlich, alle Spins entlang einer Richtung auszurichten, während die magnetostatische Energie durch Ausbildung vieler Domänen reduziert werden kann. Unterhalb einer kritischen Größe bestehen ferromagnetische Teilchen nur noch aus einer einzigen Domäne, daß heißt die Magnetisierung zeigt nur in eine Richtung. Um die Schalteigenschaften eines solchen Teilchens zu untersuchen, kann man folgendermaßen vorgehen. Man plaziert ein ferromagnetisches Teilchen in einem Magnetfeld, das stark genug ist, eine Sättigung der Magnetisierung in Feldrichtung zu erzeugen. Danach wird die Feldrichtung umgekehrt und die Umkehr der Magnetisierung erfolgt. Nun kann man sich vorstellen, daß die Zeit, die für diese Umkehr benötigt wird, von der Größe des Magnetfeldes, den Wechselwirkungen und der Form bzw. Struktur des Teilchens abhängt. Zur Untersuchung der Magnetisierungsumkehr in eindomänigen Teilchen kann man eine Modell-Hamiltonfunktion in der Form von Gl.(2.19) benutzen:

$$H(\mathbf{S}) = -J \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \delta\in\{NN\}}}^{N} \mathbf{S}^{\alpha} \cdot \mathbf{S}^{\alpha+\delta} - \mu\mathbf{H} \cdot \sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{S}^{\alpha} - D \cdot \sum_{\alpha=1}^{N} (S_z^{\alpha})^2. \qquad (6.2)$$

Hierbei bezeichnet δ die Plätze der nächsten Nachbarn zu α. Der letzte Term entspricht einer uniaxialen Anisotropie in z-Richtung und modelliert die Folge „intrinsischer“ Anisotropien, wie zum Beispiel der Spin-Bahnwechselwirkung oder die der Form-Anisotropie des Teilchens. Theoretisch wurden bereits sehr früh die zwei Extremfälle, die bei der Magnetisierungsumkehr auftreten können, untersucht. Es handelt sich dabei zum einen um die kohärente Rotation [76, 77] und zum anderen um die Nukleation [78]. Für den Bereich zwischen diesen beiden Extremfällen gibt es kaum Möglichkeiten einer analytischen Beschreibung, die zudem häufig nicht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen [14]. Mit Hilfe der numerischen Simulation ist man dagegen in der Lage, diesen Übergang in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern zu studieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu erste Untersuchungen mit Hilfe der stochastischen Spin-Dynamik durchgeführt. Die nachfolgenden Ergebnisse resultierten aus Simulationen an einem sphärischen „Teilchen“, das aus einem basis-zentrierten, kubischen (bcc) Raumgitter herausgeschnitten wurde. Das Teilchen enthält 3527 Spins. Die Koordinationszahl für die nächsten Nachbarn im bcc-Gitter ist 8 und reduziert sich bis auf 1 an der Oberfläche des Teilchens. Als Hamilton-Funktion wurde Gl.(6.2) mit positiver Austauschkopplung J verwendet. Die Schrittweite während der Simulation betrug $h = 0.5$, die Reibungskonstante $\lambda = 0.4$. Insgesamt wurden bis zu $2 \cdot 10^6$ Zeitschritte simuliert. Zum Zeitpunkt $\tau = 0$ sind alle Spins entlang der positiven z-Achse ausgerichtet. Für $\tau > 0$ wird ein konstantes Magnetfeld der Stärke $\mu H/J = -2.0$ in entgegengesetzter Richtung angelegt. In Abb.(6.2) sind die zeitlichen Entwicklungen der Magnetisierung pro Spin (Gl.(6.1)) M_{tot}, sowie ihrer Komponenten M_z und M_{xy} für eine Temperatur von $T/J = 0.004$ und verschiedene Anisotropie-Energien D gezeigt. Die Größe M_{xy} ergibt sich hierbei aus Gl.(6.1) für $S_z^\alpha \equiv 0$. Die Kurven im Bereich $0 \leq \tau \leq 1$ gehören dabei zu $D/J = 0.2$. Mit zunehmender Strichstärke nimmt auch die Anisotropie zu, von links nach rechts geht es weiter mit $D = 0.7$, $D = 0.8$ und $D = 0.9$. Die Lebensdauer τ_0 des An-

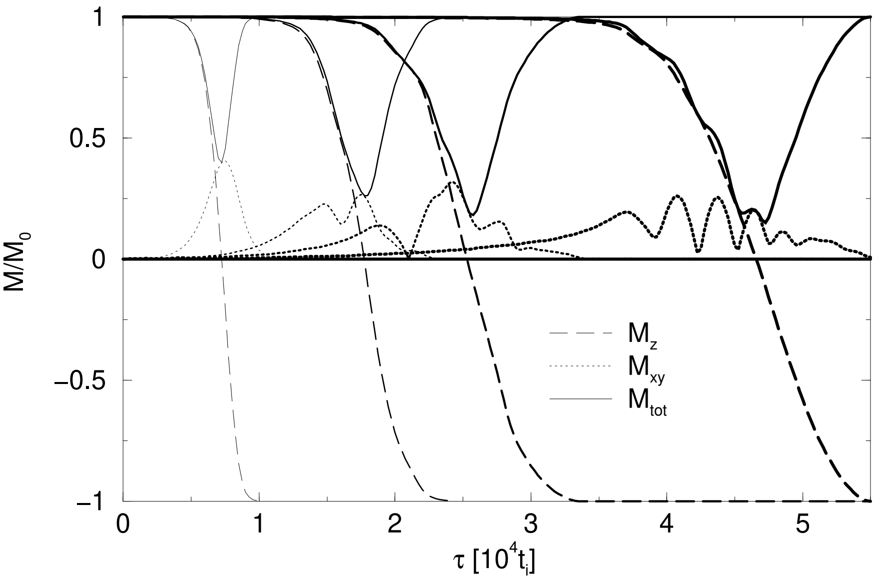


Abbildung 6.2: Zeitliche Entwicklung der Magnetisierungsumkehr im sphärischen Spin-Cluster bei einer Temperatur von $T/J = 0.004$. Die Anisotropie steigt von links nach rechts mit Zunahme der Strichstärke in der Reihenfolge $D/J = 0.2, D/J = 0.7, D/J = 0.8, D/J = 0.9$ an. Die äußere Magnetfeldstärke beträgt $\mu H/J = -2.0$ entgegen der ferromagnetischen Anfangskonfiguration.

fangszustandes wird als der Zeitpunkt definiert, zu dem die z-Komponente der Magnetisierung M_z den Wert Null erreicht [79]. Es fällt auf, daß die Lebensdauer mit wachsender Anisotropie zunimmt, während gleichzeitig die Magnetisierung M_{tot} in ihrem Minimum immer kleiner wird. Grundsätzlich stellt die Anisotropie eine Energiebarriere dar, die das System überwinden muß [14]. Mit Hilfe der numerischen Simulation hat man jetzt die Möglichkeit detailliert zu klären, *wie* das System diese Energiebarriere überwindet. Kohärente Rotation zeichnet sich durch eine Richtungsänderung der Magnetisierung (M_z) aus, wobei der Betrag M_{tot}, bedingt durch die *kollektive* Orientierungsänderung aller Spins, kaum, und im Idealfall überhaupt nicht variiert. Im Gegensatz dazu ist die Nukleation dadurch gekennzeichnet, daß das System in Bereiche zerfällt, die entgegengesetzt magnetisiert sind. Damit erreicht die Magnetisierung während des Umkehrprozesses ein tiefes Minimum und verschwindet im Idealfall komplett. In Abb.(6.2) zeigt sich dieses Verhalten mit Zunahme der Anisotropie von links nach rechts. Auffällig sind die Stufen im Verlauf der Magnetisierung M_{tot}. Die Ursache hierfür liegt in den starken Oszillationen in der M_{xy}-Kurve. Diese Größe beschreibt den Anteil der Magnetisierung, der senkrecht zur z-Achse und damit zum äußeren Feld auftritt. Ein Minimum in dieser Kurve in Kombination mit einem Minimum in der M_z-Kurve entspricht einer nahezu vollständigen Teilung des Systems in zwei in z-Richtung liegende, entgegengesetzt magnetisierte Bereiche. Die Stufen deuten bereits an, daß die Magnetisierungsumkehr in diesem Fall komplizierter verläuft als bei einer kleinen Anisotropie. Um die unterschiedlichen Dynamiken zu veranschaulichen, zeigt Abb.(6.3) die zeitliche Entwicklung der Magnetisierungsumkehr für die kleinste Anisotropie-Energie $D/J = 0.2$. Dargestellt ist ein Blick auf das sphärische Teilchen entlang der z-Achse, die in die Bildebene zeigt. In der Tiefe liegen die Gitterplätze somit hintereinander. Zur Verdeutlichung sind die Spins als Ellipsoide dargestellt und ihre Richtung ist farblich gekennzeichnet. Damit läßt sich eine Auslenkung aus der z-Richtung optisch bis ins Innere des Teilchens verfolgen. Die Zeiten τ entsprechen denen aus Abb.(6.2). Zu Beginn ($\tau = 0.3$) sieht man nur die rote Seite, was bedeutet, daß alle Spins ferromagnetisch ausgerichtet sind. Im weiteren Verlauf werden die Spins umgedreht, so daß ihre grüne Seite zum Vorschein kommt. Im letzten Bild ($\tau = 1.1$) erkennt man, daß sich die Magnetisierung komplett umgekehrt hat. Besonders interessant bei dieser Bildfolge ist die *direkte Sichtbarkeit* der Magnetisierungsumkehr. In der Tat entspricht der Verlauf hier dem einfachsten Modell für eine Magnetisierungsumkehr durch Nukleation [80]. Hierbei geht man davon aus, daß sich an der Oberfläche des Teilchens zunächst ein einzelner „Tropfen“ bildet, in dem die Magnetisierung bereits umgekehrt ist. Bedingt durch das äußere Magnetfeld beginnt dieser Tropfen zu wachsen und „treibt“ damit eine Domänenwand durch das Teilchen. Dieser Prozess definiert die Energiebarriere, die zur kompletten Umkehr überwunden werden muß. Zum Vergleich ist in Abb.(6.4) eine Bildsequenz aus der Magnetierungsumkehr für die größte Anisotropie-Energie $D/J = 0.9$ gezeigt. Die zeitliche Abfolge ist von oben nach unten durch Pfeile gekennzeichnet. Für jeden Zeitpunkt wurden drei verschiedene Perspektiven ausgewählt. Die linke Spalte entspricht der Darstellung in Abb.(6.3). Die letzte Reihe zeigt das Teilchen zu einem Zeitpunkt ($\tau = 4.6$), zu dem die Magnetisierung ihr Minimum erreicht hat. Qualitativ lassen sich die Unterschiede zwischen den Umkehrprozessen in den Abbildungen (6.3) und (6.4) folgendermaßen erklären.

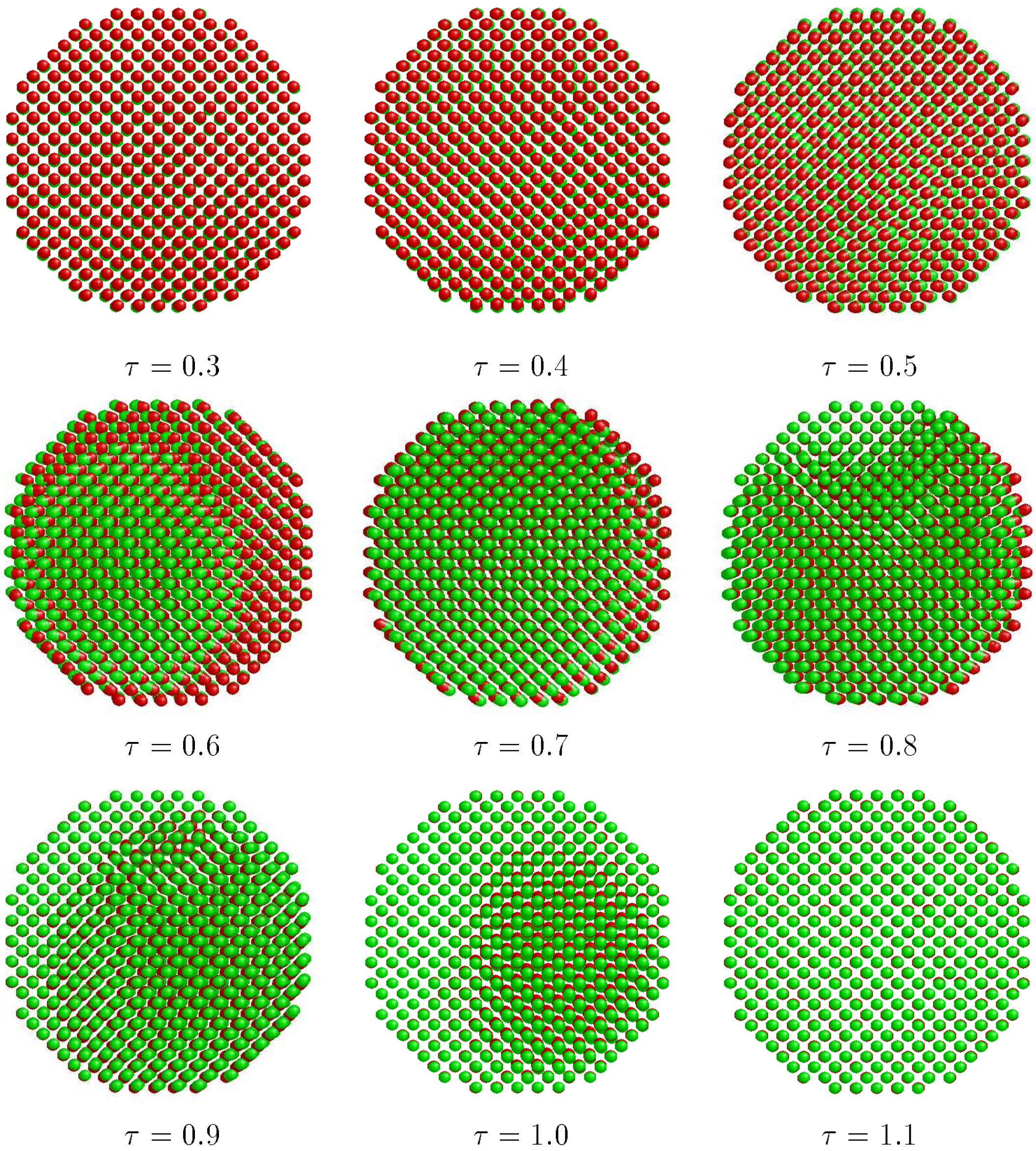
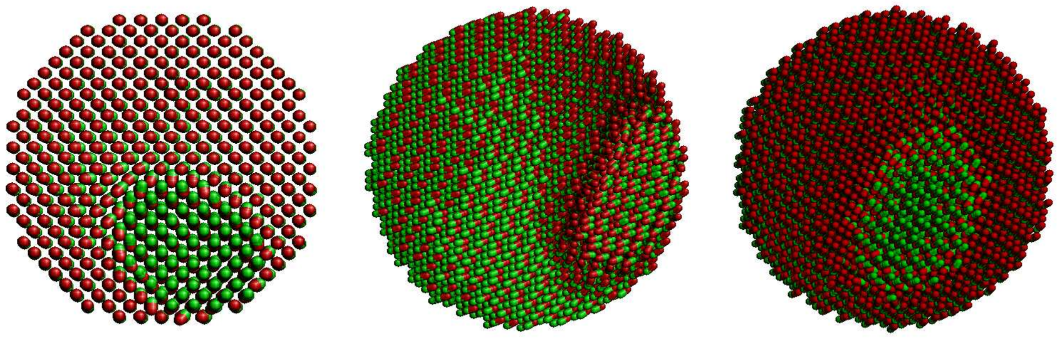
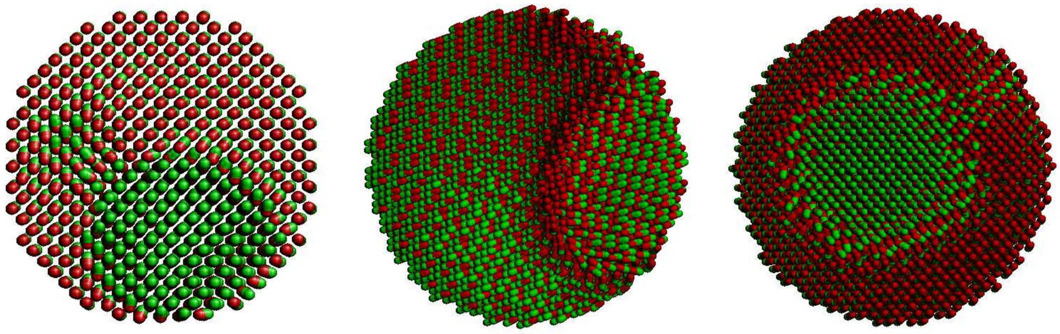


Abbildung 6.3: Magnetisierungsumkehr beim sphärischen Teilchen für eine Anisotropie-Energie von $D/J = 0.2$. Die Zeiten τ entsprechen denen aus Abb.(6.2).

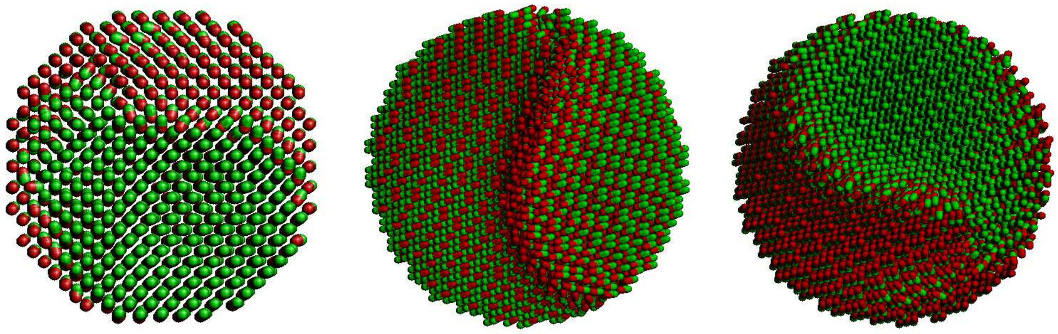
Aus der Gleichgewichtsthermodynamik von Domänenwänden weiß man, daß die Dicke der Wände proportional zu $\sqrt{J/D}$ [62] ist. Demnach sind die Domänenwände in einem Material mit einer Anisotropie $D/J = 0.2$ mehr als doppelt so dick, wie die in einem Material mit $D/J = 0.9$. Nun darf man nicht den Fehler machen und diese Zahlen direkt auf die hier gezeigten Fälle übertragen, da diese Berechnungen nur für Domänenstrukturen im thermodynamischen Gleichgewicht gelten. Man kann jedoch annehmen, daß die Trends erhalten bleiben, da sich die obige Beziehung aus einer Minimierung der Wandenergie ergibt, die auch für den Nicht-Gleichgewichtsfall gültig bleiben sollte. Vergleicht man hierzu das Bild zur Zeit $\tau = 0.6$ aus Abb.(6.3) mit dem zur Zeit $\tau = 3.9$ aus Abb.(6.4), so kann man durch einfaches Abzählen feststellen, daß die „Domänen" entgegengesetzter Magnetisierung im letzteren Fall durch eine scharf begrenzte „Wand" mit der Dicke von etwa einer Gitterkonstanten getrennt sind. Im ersten Fall erstreckt sich die Wand über einen Bereich, der etwa so groß wie der Radius des Teilchens ist. Damit wird deutlich, daß ein System mit kleiner Anisotropie seine Magnetisierung nur durch Ausbildung breiter Domänenwände umkehren kann, entsprechend der Interpretation im Rahmen der „Tropfen-Theorie" [80]. Im Gegensatz dazu ist der Umkehrmechanismus bei Systemen mit großer Anisotropie erheblich komplizierter, wie die Stufen in der Magnetisierung in Abb.(6.2) und die Bildsequenz in Abb.(6.4) zeigen. Dadurch, daß die Domänenwände extrem schmal sind, ist es möglich, daß sich mehrere Tropfen an verschiedenen Stellen gleichzeitig bilden und auch wieder verschwinden können. Ein Teil dieser *Domänendynamik* ist in der mittleren und der rechten Bildfolge in Abb.(6.4) besonders gut zu sehen. Damit wird ein weiterer wichtiger Aspekt der numerischen Simulation deutlich. Man hat mit Hilfe dieser Methoden die Möglichkeit, die mikromagnetische Dynamik *direkt* sichtbar zu machen. Mit den derzeit zur Verfügung stehenden Computerprogrammen ist man in der Lage, Momentaufnahmen aus jeder Perspektive zu studieren und ganze Animationen [81] zu erzeugen. Vom ästhetischen und didaktischen Wert einmal abgesehen, können diese Darstellungen helfen, die Dynamik von Magnetisierungsprozessen qualitativ und sicher auch quantitativ besser verständlich zu machen. Führt man eine ähnliche Simulation mit Hilfe der deterministischen Methode durch, so besteht das größte Problem in der effektiven Zeitskalierung durch die Ankopplung der Dämonen. Damit stimmt die Länge der Integrationsschritte nicht mehr mit der physikalischen Zeit überein. Schlimmer noch, da die Skalierung von der Größe der Dämonen abhängt, ist diese Skalierung wiederum zeitabhängig, so daß die Systemzeit nicht mehr äquidistant verläuft. Die bislang durchgeführten Untersuchungen zur temperaturabhängigen Dynamik der Magnetisierungsumkehr basierten allesamt auf dem Einsatz von Monte-Carlo-Techniken [72, 80]. Dadurch, daß man dort auf die Lösung dynamischer Gleichungen völlig verzichtet, gibt es in diesen Simulationen überhaupt keinen direkten Bezug zur physikalischen Zeit! Somit lassen sich die gewonnenen Ergebnisse nur schwer mit experimentellen Daten vergleichen.



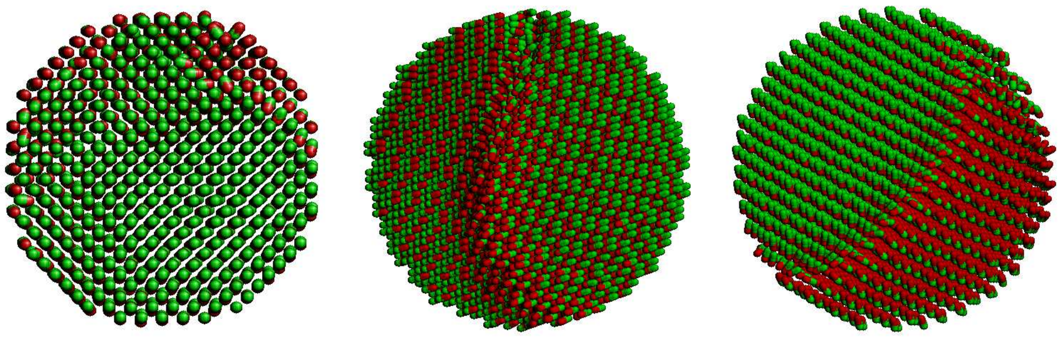
$\tau = 3.9$



$\tau = 4.1$



$\tau = 4.4$



$\tau = 4.6$

Abbildung 6.4: Magnetisierungsumkehr für $D/J = 0.9$.

Inwieweit die Dynamik im Rahmen einer Monte-Carlo-Simulation richtig modelliert wird, ist ebenfalls ungeklärt. Die Entwicklung der stochastischen Methode, wie sie in den letzten Kapiteln vorgestellt worden ist, basiert dagegen auf fundamentalen physikalischen Zusammenhängen, so daß man eine wesentlich realistischere Beschreibung von dynamischen Vorgängen erwarten kann. Die hier gezeigten ersten Beispiele unterstützen diese Vermutung, wenn auch bislang noch keine quantitativen Vergleiche angestellt wurden. Die ungewöhnlichen Strukturen in der Dynamik bei Systemen mit hoher Anisotropie können dabei als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen dienen. Bedingt durch die zunehmende experimentelle Verfügbarkeit kleiner Systeme [82], wird man schon bald direkt überprüfen können, welche dynamischen Konzepte eine realistische Beschreibung der Situation ermöglichen. Gerade hierbei liegen die Vorteile numerischer Simulationen klar auf der Hand. Grundsätzlich lassen sich physikalische Szenarien in weitem Maße variieren und den Experimenten anpassen. So kann man neben Variationen der Wechselwirkung und der Struktur zum Beispiel problemlos den Einfluß von Störstellen und zeitabhängigen Magnetfeldern studieren. Insgesamt gilt hier, wie auch bei den anderen Ergebnissen dieser Arbeit, daß die Möglichkeiten im wesentlichen durch die derzeitige Computerleistung begrenzt werden.

Die Berücksichtigung von Quanteneffekten oder gar eine vollkommen quantenmechanische Methode zur Simulation kanonischer Ensemble in größeren Systemen ließ sich bislang nicht verwirklichen. Die Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, scheiterten in dem einen Fall daran, daß sich die Dynamik als nicht ergodisch herausstellte [83, 84]; in einem anderen Fall ergab sich, daß bei der Konstruktion der Methode die quantenmechanische Dichtematrix bereits von vornherein bekannt sein muß, was schon eine Lösung im eigentlichen Sinne bedeutet [85]. Im Rahmen der *ab-initio*-Theorie der Spin-Dynamik, wie sie von Antropov *et al.* [3] entwickelt wurde, besteht derzeit wohl die einzige Möglichkeit, die in dieser Arbeit untersuchten Methoden direkt mit exakten quantenmechanischen Rechnungen zu verbinden. Allerdings muß man sich auch hier eingestehen, daß die notwendige Computerleistung zur Beschreibung einer *ab-initio*-Thermodynamik realer Materialien, wie zum Beispiel dem viel zitierten Eisen, selbst bei optimistischen Annahmen in den nächsten Jahren nicht zu Verfügung stehen wird [86].

A. Numerische Realisierung der deterministischen Spin-Dynamik

A.1 Konstruktion der Bewegungsgleichungen

Am Beispiel der deterministischen molekulardynamischen Bewegungsgleichungen

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} - h_2(\xi)F_i(q,p), \tag{A.1}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} - h_1(\zeta)G_i(q,p), \tag{A.2}$$

soll gezeigt werden, wie sich die Bewegungsgleichungen für die zwei Dämonen bzw. Wärmebad-Freiheitsgrade $\zeta(t)$ und $\xi(t)$ aufgrund der postulierten Verteilungsfunktion

$$f(q,p,\zeta,\xi) = \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{kT}\left\{H(q,p) + \frac{1}{\alpha}g_1(\zeta) + \frac{1}{\beta}g_2(\xi)\right\}\right) \tag{A.3}$$

ergeben. Notwendig und hinreichend hierfür ist, daß die Verteilungsfunktion Gl.(A.3) stationäre Lösung der generalisierten Liouville-Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial(f\dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(f\dot{p}_i)}{\partial p_i}\right] + \frac{\partial(f\dot{\zeta})}{\partial \zeta} + \frac{\partial(f\dot{\xi})}{\partial \xi} = 0 \tag{A.4}$$

ist. Mit der Abkürzung $K = -f(q,p,\zeta,\xi)/kT$ und den Annahmen

$$\frac{\partial\dot{\zeta}}{\partial\zeta} = 0, \tag{A.5}$$

$$\frac{\partial\dot{\xi}}{\partial\xi} = 0, \tag{A.6}$$

ergeben sich Terme der Form:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = K\left(\frac{1}{\alpha}\frac{\partial g_1}{\partial\zeta}\dot{\zeta} + \frac{1}{\beta}\frac{\partial g_2}{\partial\xi}\dot{\xi}\right),$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(f\dot{q}_i)}{\partial q_i} &= \frac{\partial f}{\partial q_i}\dot{q}_i + f\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i}, \\
&= K\frac{\partial H}{\partial q_i}\left(-\frac{\partial H}{\partial p_i} - h_2 F_i\right) + f\left(-\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - h_2\frac{\partial F_i}{\partial q_i}\right), \\
\frac{\partial(f\dot{p}_i)}{\partial p_i} &= \frac{\partial f}{\partial p_i}\dot{p}_i + f\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}, \\
&= K\frac{\partial H}{\partial p_i}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i} - h_1 G_i\right) + f\left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - h_1\frac{\partial G_i}{\partial p_i}\right), \\
\frac{\partial(f\dot{\zeta})}{\partial \zeta} &= \frac{\partial f}{\partial \zeta}\dot{\zeta} + f\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta}, \\
&= K\frac{1}{\alpha}\frac{\partial g_1}{\partial \zeta}\dot{\zeta}, \\
\frac{\partial(f\dot{\xi})}{\partial \xi} &= \frac{\partial f}{\partial \xi}\dot{\xi} + f\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi}, \\
&= K\frac{1}{\beta}\frac{\partial g_2}{\partial \xi}\dot{\xi}.
\end{aligned}$$

Einsetzen dieser Terme in (A.4) und umsortieren führt auf

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{i=1}^{3N}\left[-h_2\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}G_i - kT\frac{\partial G_i}{\partial p_i}\right) - h_1\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}F_i - kT\frac{\partial F_i}{\partial q_i}\right)\right] \\
&+ \frac{2}{\alpha}\frac{dg_1}{d\zeta}\dot{\zeta} + \frac{2}{\beta}\frac{dg_2}{d\xi}\dot{\xi} \qquad (A.7) \\
\Leftrightarrow 0 &= \frac{2}{\alpha}\frac{dg_1}{d\zeta}\dot{\zeta} - h_1\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}G_i - kT\frac{\partial G_i}{\partial p_i}\right) \\
&+ \frac{2}{\beta}\frac{dg_2}{d\xi}\dot{\xi} - h_2\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}F_i - kT\frac{\partial F_i}{\partial q_i}\right). \qquad (A.8)
\end{aligned}$$

Hieraus ergeben sich unmittelbar die Gleichungen für ζ und ξ gemäß

$$\dot{\zeta} = \frac{\alpha}{2}\left[\frac{h_1(\zeta)}{dg_1(\zeta)/d\zeta}\right]\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}G_i - kT\frac{\partial G_i}{\partial p_i}\right), \qquad (A.9)$$

$$\dot{\xi} = \frac{\beta}{2}\left[\frac{h_2(\xi)}{dg_2(\xi)/d\xi}\right]\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}F_i - kT\frac{\partial F_i}{\partial q_i}\right). \qquad (A.10)$$

A.2 Numerische Approximation

Für die numerische Approximation der deterministischen Spin-Dynamik mit 6 Dämonenfreiheitsgraden $\zeta_1^3, ..., \zeta_6^3$ in kubischer Kopplung gilt

$$\dot{S}_k^\alpha = \epsilon_{klm} S_m^\alpha \left[\frac{\partial H}{\partial S_l^\alpha} - \frac{\kappa_1}{nkT} \zeta_1^3 G_l^{(1)\alpha} - \frac{\kappa_2}{nkT} \zeta_2^3 G_l^{(2)\alpha} - ... \right], \tag{A.11}$$

$$\dot{\zeta}_1 = \frac{\kappa_1}{nkT} \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{ijk} S_k^\alpha \left\{ \frac{\partial H}{\partial S_i^\alpha} G_j^{(1)\alpha} - kT \frac{\partial G_j^{(1)\alpha}}{\partial S_i^\alpha} \right\}, \tag{A.12}$$

$$\dot{\zeta}_2 = \frac{\kappa_2}{nkT} \sum_{\alpha=1}^{N} \epsilon_{ijk} S_k^\alpha \left\{ \frac{\partial H}{\partial S_i^\alpha} G_j^{(2)\alpha} - kT \frac{\partial G_j^{(2)\alpha}}{\partial S_i^\alpha} \right\}. \tag{A.13}$$

...

Die Vektorfunktionen $\mathbf{G}^{(i)\alpha}$ sind dabei folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}^{(1)\alpha} &\equiv (S_y^\alpha S_z^\alpha, -\sqrt{3} S_x^\alpha S_y^\alpha S_z^\alpha, -\sqrt{5} S_x^\alpha S_z^\alpha), \\
\mathbf{G}^{(2)\alpha} &\equiv (S_x^\alpha S_y^\alpha S_z^\alpha, S_y^\alpha S_z^\alpha, S_x^\alpha S_y^\alpha), \\
\mathbf{G}^{(3)\alpha} &\equiv (-S_x^\alpha S_y^\alpha, -5(S_y^\alpha)^2, S_x^\alpha (S_y^\alpha + S_z^\alpha)), \\
\mathbf{G}^{(4)\alpha} &\equiv (S_z^\alpha, S_x^\alpha, S_y^\alpha), \\
\mathbf{G}^{(5)\alpha} &\equiv (S_y^\alpha, S_x^\alpha, 0), \\
\mathbf{G}^{(6)\alpha} &\equiv (S_x^\alpha S_y^\alpha, 2(S_y^\alpha)^2, -S_x^\alpha (S_y^\alpha + S_z^\alpha)).
\end{aligned}$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystems Gl.(A.11)-(A.13) wurde durch Verwendung eines Runge-Kutta-Verfahrens vierter Ordnung (mit Korrekturtermen 5. Ordnung) und adaptiver Schrittweiten-Kopplung numerisch approximiert [60].

A.3 Thermische Verteilung der Dämonen

Im Rahmen der Arbeit wurde ausschließlich mit einer kubischen Ankopplung der Dämonen $\zeta_1^3, ..., \zeta_6^3$ gemäß Gl.(A.11) gearbeitet. Die entsprechenden theoretischen Verteilungsfunktionen im thermodynamischen Gleichgewicht sind nach Gl.(3.72) als

$$f_{theo}(\zeta_i) = \exp\left\{ -\frac{\zeta_i^4}{4kT} \right\} \tag{A.14}$$

im voraus bekannt. Über einen Vergleich zwischen den theoretischen und den während der Simulation bestimmten Verteilungen $f_{exp}(\zeta_i)$ kann man zu einer Konvergenzkontrolle gelangen. Zunächst wird der temperaturabhängige Normierungsfaktor berechnet: Da die numerische Bestimmung der thermischen Verteilungen über die Einordnung der Werte $\zeta_1(t_i), ..., \zeta_6(t_i)$ zu Zeitpunkten t_i in Histogrammkanäle erfolgt, entspricht die Fläche der Histogramme der Anzahl zum

Zeitpunkt t_i gespeicherten Datenpunkte N_{t_i}. Für einen Vergleich mit der theoretischen Verteilung muß jeder Histogrammkanal mit dem Faktor

$$C = \frac{N_{t_i}}{n_h} A_{theo} \tag{A.15}$$

gewichtet werden. Hierbei ist n_h die Anzahl der Kanäle des Histogramms und A_{theo} die Fläche unter der theoretischen Verteilung

$$A_{theo} = \int_{-\infty}^{\infty} f_{theo}(\zeta_i) d\zeta_i = \frac{\Gamma(\frac{1}{4})}{2(\frac{1}{4T})^{1/4}}. \tag{A.16}$$

Mit der so gewonnenen normierten Verteilung $f_{sim}^N(\zeta_i)$ ist es nun möglich, eine Größe zu definieren, die als Monitor für Ergodizität und Konvergenz verwendet werden kann:

$$\Delta(\zeta_i, t_i) \equiv 100 \int \left| f_{theo}(\zeta_i) - f_{sim}^N(\zeta_i) \right| d\zeta_i, \tag{A.17}$$

beschreibt die prozentuale Abweichung zwischen numerisch ermittelter und theoretischer Verteilung zum Zeitpunkt t_i.

B. Numerische Realisierung der stochastischen Spin-Dynamik

B.1 Transformation der Bewegungsgleichungen

Ausgehend von den Bewegungsgleichungen

$$\dot{\mathbf{S}}^\alpha = \mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{S}^\alpha - \lambda(\mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{S}^\alpha) \times \mathbf{S}^\alpha + \mathbf{f}^\alpha(t) \times \mathbf{S}^\alpha, \tag{B.1}$$

wird zunächst die $3N$-dimensionale stochastische Differentialgleichung (SDGL) aufgestellt:

$$\begin{aligned} d\mathbf{S} &= \mathbf{a}(\mathbf{S})dt + \epsilon \sum_{r=1}^{3N} \boldsymbol{\sigma}_r(\mathbf{S}) \circ dW_r, & \text{(B.2)} \\ &= \mathbf{a}(\mathbf{S})dt + \epsilon^2 \mathbf{b}(\mathbf{S})dt + \epsilon \sum_{r=1}^{3N} \boldsymbol{\sigma}_r(\mathbf{S}) dW_r. & \text{(B.3)} \end{aligned}$$

Hierbei ist $\mathbf{S} \equiv \{\mathbf{S}^\alpha\} \equiv \{S_i^\alpha\}$ (mit $\alpha = 1, ..., N; i = x, y, z$), N bezeichnet die Anzahl der Spins und $\circ$ kennzeichnet Stratonovich-Integration. Die zweite Gleichung ergibt sich durch Transformation auf eine Ito-SDGL entsprechend der $3N$-dimensionalen Variante von Gl.(3.112) aus Abschnitt 3.4.1 [87]. Der Driftterm ist gegeben durch

$$\begin{aligned} a_i^\alpha &= A_i^\alpha - \lambda C_i^\alpha, \mathbf{A}^\alpha = \mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{s}^\alpha, \mathbf{C}^\alpha = (\mathbf{h}^\alpha \times \mathbf{s}^\alpha) \times \mathbf{s}^\alpha, & \text{(B.4)} \\ \mathbf{h}^\alpha &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{s}^\alpha}. & \text{(B.5)} \end{aligned}$$

Wegen der Transformation auf eine Ito-SDGL ergibt sich zusätzlich folgender Term:

$$b_i^\alpha(\mathbf{s}) = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial \sigma_r^{(\alpha,i)}(\mathbf{s})}{\partial s_j^\beta} \sigma_r^{(\beta,j)}(\mathbf{s}). \tag{B.6}$$

Hier, wie auch im weiteren, gilt die Notation, daß $\mathbf{S}$ einen stochastischen Prozeß und $\mathbf{s}$ das Argument einer Funktion darstellt. In dem $3N$-dimensionalen Vektor

$\boldsymbol{\sigma}_r$ sind nur die folgenden Elemente von Null verschieden:

$$\begin{aligned} \sigma_{3\alpha-1}^{(\alpha,x)} &= s_z^\alpha, \quad \sigma_{3\alpha}^{(\alpha,x)} = -s_y^\alpha, \quad \sigma_{3\alpha}^{(\alpha,y)} = s_x^\alpha, \\ \sigma_{3\alpha-2}^{(\alpha,y)} &= -s_z^\alpha, \quad \sigma_{3\alpha-2}^{(\alpha,z)} = s_y^\alpha, \quad \sigma_{3\alpha-1}^{(\alpha,z)} = -s_x^\alpha. \end{aligned}$$

B.2 Numerische Approximation

Zur Integration des Gleichungssystems (B.3) wurde ein Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung zur numerischen Integration stochastischer Ito-Differentialgleichungen mit kleiner Rauschamplitude verwendet [41]. Diese Methode hat den schwachen globalen Fehler der Ordnung $\mathcal{O}(h^4 + \epsilon^2 h^2)$, wobei $h = t_{m+1} - t_m$ die Schrittweite ist. Die numerischen Gleichungen zur Bestimmung eines Zuwachses während eines Zeitschrittes der Größe h haben damit die Form:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(t_{k+1}) &= \mathbf{S}(t_k) + \epsilon h^{1/2} \sum_{r=1}^{3N} \boldsymbol{\sigma}_r \xi_r + \epsilon^2 h \sum_{j,r=1}^{3N} \mathbf{c}_{j,r} \xi_{jr} \\ + & \frac{\epsilon h^{3/2}}{2} \sum_{r=1} 3N \mathbf{d}_r \xi_r + \frac{1}{6}[\mathbf{k}_1 + 2\mathbf{k}_2 + 2\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4] \\ + & \frac{\epsilon^2 h}{2} \left[\mathbf{b}(\mathbf{S}(t_k)) + \mathbf{b}\left(\mathbf{S}(t_k) + \epsilon h^{1/2} \sum_{r=1}^{3N} \boldsymbol{\sigma}_r \xi_r + h[\mathbf{a}(\mathbf{S}(t_k)) + \epsilon^2 \mathbf{b}(\mathbf{S}(t_k))] \right) \right], \end{aligned} \tag{B.7}$$

wobei

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= h\mathbf{a}(\mathbf{S}(t_k)), \\ \mathbf{k}_2 &= h\mathbf{a}\left(\mathbf{S}(t_k) + \frac{1}{2}\mathbf{k}_1 \right), \\ \mathbf{k}_3 &= h\mathbf{a}\left(\mathbf{S}(t_k) + \epsilon h^{1/2} \sum_{r=1}^{3N} \boldsymbol{\sigma}_r \xi_r + \frac{1}{2}\mathbf{k}_2 \right), \\ \mathbf{k}_3 &= h\mathbf{a}\left(\mathbf{S}(t_k) + \epsilon h^{1/2} \sum_{r=1}^{3N} \boldsymbol{\sigma}_r \xi_r + \mathbf{k}_3 + 3\epsilon^2 h \mathbf{b}(\mathbf{S}(t_k)) \right) \end{aligned}$$

ist. Die $\boldsymbol{\sigma}_r$ werden an der Stelle $\mathbf{S}(t_k)$ ausgewertet. Von den Vektoren $\mathbf{c}_{j,r}$ und $\mathbf{d}_r$ sind nur die folgenden Elemente von Null verschieden ($i = 1, ..., N$):

$$\begin{aligned} c_{3i-2,3i-1}^{(i,x)} &= S_y^i(t_k), \quad c_{3i-2,3i}^{(i,x)} = S_z^i(t_k), \\ c_{3i-1,3i-1}^{(i,x)} &= -S_x^i(t_k), \quad c_{3i,3i}^{(i,x)} = -S_x^i(t_k), \\[1em] c_{3i-1,3i-2}^{(i,y)} &= S_x^i(t_k), \quad c_{3i-1,3i}^{(i,y)} = S_y^i(t_k), \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
c^{(i,y)}_{3i-2,3i-2} &= -S^i_y(t_k), \qquad c^{(i,y)}_{3i,3i} = -S^i_y(t_k), \\[1em]
c^{(i,z)}_{3i,3i-2} &= S^i_x(t_k), \qquad c^{(i,z)}_{3i,3i-1} = S^i_y(t_k), \\
c^{(i,z)}_{3i-2,3i-2} &= -S^i_z(t_k), \qquad c^{(i,z)}_{3i-1,3i-1} = -S^i_z(t_k), \\[1em]
d^{(i,x)}_{3i-1} &= a^i_z(\mathbf{S}(t_k)) + \epsilon^2 b^i_z(\mathbf{S}(t_k)), \\
d^{(i,x)}_{3i} &= -a^i_y(\mathbf{S}(t_k)) - \epsilon^2 b^i_y(\mathbf{S}(t_k)), \\[1em]
d^{(i,y)}_{3i} &= a^i_x(\mathbf{S}(t_k)) + \epsilon^2 b^i_x(\mathbf{S}(t_k)), \\
d^{(i,y)}_{3i-2} &= -a^i_z(\mathbf{S}(t_k)) - \epsilon^2 b^i_z(\mathbf{S}(t_k)), \\[1em]
d^{(i,z)}_{3i-2} &= a^i_y(\mathbf{S}(t_k)) + \epsilon^2 b^i_y(\mathbf{S}(t_k)), \\
d^{(i,z)}_{3i-1} &= -a^i_x(\mathbf{S}(t_k)) - \epsilon^2 b^i_x(\mathbf{S}(t_k)).
\end{aligned}
$$

Die Werte der Zufallsvariablen ξ_r und ξ_{jr} werden zu jedem Zeitpunkt t_k gemäß

$$
\begin{aligned}
P(\xi_r = 0) &= \frac{2}{3}, \\
P(\xi_r = -\sqrt{3}) &= P(\xi_r = \sqrt{3}) = \frac{1}{6}, \\
\xi_{jr} = \frac{1}{2}(\xi_j \xi_r - \gamma_{jr}\zeta_j\zeta_r), \quad \gamma_{jr} &= \left\{ \begin{array}{rcl} -1 & : & j < r \\ 1 & : & j \geq r \end{array} \right\}, \\
P(\zeta = -1) &= P(\zeta = 1) = \frac{1}{2}
\end{aligned}
$$

gewählt, wobei $P(\xi = a)$ die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Ereignisses $\xi = a$ beschreibt. Die hierfür notwendigen Zufallszahlen wurden mit Hilfe eines kürzlich entwickelten Zufallszahlengenerators [88] erzeugt. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Zufallszahlen möglichst nicht-periodisch, zumindet aber mit extrem langer Periode[1] gleichmäßig, d.h. mit gleicher Häufigkeit im Intervall $[0;1]$ verteilt sind. Immer, wenn der Generator eine Zufallszahl Z aus dem Intervall $[0;1/6]$ erzeugt, wird der Zufallsvariablen ξ_r der Wert $-1/3$ zugeordnet, für $Z \in]1/6;5/6]$ setzt man $\xi_r = 0$ usw. Auf diese Weise wird jedem der $3N$ Freiheitsgrade eine „Fluktuation“ zugeordnet.

[1] in diesem Fall umfaßt die Periodelänge $(2^{199937} - 1)$ Zahlen! [88]

Literaturverzeichnis

[1] J. L. Simonds, Physics Today (April 1995) 26

[2] *Inquiry* **6**, 1996, Ames Laboratory, Iowa, USA

[3] V. P. Antropov, M. I. Katsnelson, M. van Schilfgaarde, B. N. Harmon, Phys. Rev. Lett **75** (1995) 729

[4] V. P. Antropov, M. I. Katsnelson, B. N. Harmon, M. van Schilfgaarde, D. Kusnezov, Phys. Rev. **B 54** (1996) 1019

[5] D. Gatteschi, L. Pardi, Gazz. Chim. Ital. **123** (1993) 231

[6] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. **21** (1953) 1087

[7] S. Nosé, Mol. Phys. **52** (1984), 255

[8] A. Bulgac, D. Kusnezov, Ann. of Phys. **199** (1990) 187

[9] H. Suhl, *Magnetism*, Academic Press, London, 1973

[10] T. Moriya, *Electron Correlation and Magnetism in Narrow-Band Systems*, Springer-Verlag, 1981

[11] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. *C 5* (1972) 1629

[12] J. Sticht, K. H. Höck, J. Kübler, J. Phys. Condens. Matter **1** (1989) 8155

[13] U. Nowak, J. Heimel, T. Kleinefeld, D. Weller, Phys. Rev. **B 56** (1997) 8143

[14] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press, 1996

[15] M. Blume, V. J. Emery, R. B. Griffith, Phys. Rev. **A 4** (1971) 1071

[16] O. N. Mryasov, A. J. Freeman, A. I. Liechtenstein, J. Appl. Phys. **79** (1996) 4805

[17] V. P. Antropov, S. V. Tret'yakov, B. N. Harmon, J. Appl. Phys. **81** (1997) 3961

[18] H. Bethe, Z. Phys. **71** (1931) 205

[19] R. Orbach, Phys. Rev. **112** (1958) 309

[20] R. Orbach, Phys. Rev. **115** (1959) 1181

[21] Z. Yu, N. Lin, J. Phys. **A 26** (1993) L881

[22] Z. Yu, N. Lin, Phys. Rev. **B 50** (1994) 3408

[23] D. Kouzoudis, J. Magn. Magn. Mater. **173** (1997) 259

[24] A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa, A. Cornia, Phys. Rev. **B 55** (1997) 14341

[25] J. Luscombe, M. Luban, F. Borsa, J. Chem. Phys. **108** (1998) 7266

[26] M. E. Fisher, Am. J. Phys. **32** (1964) 343

[27] G. S. Joyce, Phys. Rev. **155** (1967) 478

[28] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer Series in Solid-State Sciences, 1983

[29] V. A. Gubanov, A. I. Liechtenstein, A. V. Postnikov, *Magnetism and the Electronic Structure in Crystals*, Springer-Verlag, 1992

[30] M. Steiner, J. Villain, C. G. Windsor, Adv. Phys. **25** (1976) 87

[31] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 823

[32] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, 6. Statistische Physik*, Verlag Zimmermann-Neufang, 1994

[33] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81** (1984) 511

[34] W. G. Hoover, Phys. Rev. **A 31** (1985) 1695

[35] D. Kusnezov, A. Bulgac, W. Bauer, Ann. of Phys. **204** (1990) 155

[36] D. Kusnezov, Phys. Lett. **B 289** (1992) 395

[37] S. Nosé, Prog. Theor. Phys. Suppl. **103** (1991) 1

[38] P. Langevin, Comptes. Rendues **146** (1908) 530

[39] A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) **17** (1905) 549

[40] C. W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods*, Springer-Verlag, 1985

[41] G. N. Milstein, M. V. Tret'yakov, *Weak approximation for stochastic differential equations with small noises*, Preprint Nr. 123, WIAS Berlin, 1994

[42] S. I. Denisov, Phys. Solid State **36** (1994) 1745

[43] H. Hasegawa, H. Ezawa, Prog. Theor. Phys. Suppl. **69** (1980) 41

[44] R. Kubo, N. Hashitsume, Prog. Theor. Phys. Suppl. **46** (1970) 210

[45] D. A. Garanin, Phys. Rev. **B 55** (1997) 3050

[46] H. G. Schuster, *Deterministic Chaos*, VCH Verlag, Weinheim, 1988

[47] E. Ott, C. Grebogi, J. A. Yorke, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1196

[48] W.-H. Steeb, A. Kunick, *Chaos in dynamischen Systemen*, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1989

[49] N. Srivastava, C. Kaufman, G. Müller, R. Weber, H. Thomas, Z. Phys. B-Condensed Matter **70** (1988) 251

[50] D. Kusnezov, J. Sloan, Nucl. Phys. **B 409** (1993) 635

[51] I. N. Bronstein, *Taschenbuch der Mathematik*, Leipzig: BSB Teubner, 1989

[52] R. Hernando, *Nanomagnetism*, Kluwer-Verlag, 1993

[53] D. Gatteschi, Adv. Mater. **6** (1994) 635

[54] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, Science **265** (1994) 1054

[55] J. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, J. Maciejewski. R. Ziolo, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3820

[56] D. D. Awschalom, D. P. Di Vincenzo, Physics Today (April 1995) 43

[57] R. R. Chrichton, *Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism*, Horwood-Verlag, 1991

[58] Z. H. Jang, persönliche Mitteilung

[59] A. Lascialfari, persönliche Mitteilung

[60] W. H. Press, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, 1990

[61] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 4th Edition*, Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971

[62] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag, 1976

[63] L. van Hove, Phys. Rev. **95** (1954) 1374

[64] P. G. De Gennes, J. Phys. Chem. Solids **4** (1958) 223

[65] G. Müller, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2785

[66] R. W. Gerling, D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 812

[67] M. Luban, persönliche Mitteilung

[68] O. Ciftja, persönliche Mitteilung

[69] T. Moriya, Prog. Theor. Phys. **16** (1956) 23

[70] M. Luban, C. Schröder, Z. H. Jang, F. Borsa, J. Luscombe, in Vorbereitung

[71] F. Borsa, C. Stassis, persönliche Mitteilung

[72] P. Richards, F. Carboni, Phys. Rev. B 5 (1972) 2014

[73] J. Des Cloiseaux, J. J. Pearson, Phys. Rev. 128 (1962) 2131

[74] D. Hone, C. Scherer, F. Borsa, Phys. Rev. **B 9** (1974) 965

[75] S. Y. Chou, Proc. IEEE **85** (1997) 652

[76] L. Néel, Ann. Geophys. **5** (1949) 99

[77] W. F. Brown, Phys. Rev. **130** (1963) 1677

[78] R. Becker, W. Döring, Ann. Phys. (Leipzig) **24** (1935) 719

[79] H. L. Richards, S. W. Sides, M. A. Novotny, P. A. Rikvold, J. Magn. Magn. Mater. **150** (1995) 37

[80] D. Hinzke, U. Nowak, eprint: cond-mat/9801154, 15. Januar 1998

[81] http:\\nostromo.physik.uni-osnabrueck.de\ ~schroder

[82] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, D. Mailly, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1791

[83] M. Grilli, E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2889

[84] J. Schnack, persönliche Mitteilung

[85] D. Kusnezov, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 246

[86] V. Antropov, persönliche Mitteilung

[87] P. Kloeden, E. Platen, *Numerical solution of stochastic differential equations*, Springer-Verlag, 1992

[88] M. Matsumoto, T. Nishimura, *Mersenne Twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator*, zur Veröffentlichung eingereicht.

Danksagung

Diese Dissertation entstand während meines dreijährigen Stipendiums im Graduiertenkolleg „Mikrostruktur oxidischer Kristalle“ am Fachbereich Physik der Universität Osnabrück. Sie wäre wohl kaum möglich gewesen, hätte ich nicht die Unterstützung meiner Freunde, Verwandten und Mitarbeiter erfahren. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Borstel für die ausgesprochen interessante Themenstellung und seine Unterstützung meiner zahlreichen Gastaufenthalte an internationalen Forschungsinstituten besonders in den USA und Polen.

Herrn Prof. Dr. Morkowski danke ich für die interessante Zeit in Polen am Institut für Molekularphysik der polnischen Akademie der Wissenschaften in Poznan im November/Dezember 1995. Seine herzliche Gastfreundschaft und besonders die seiner Kollegen Dr. Andrzej Jezierski und Dr. Andrzej Szajek werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Meinem Kollegen Dr. Andrej Postnikov verdanke ich die entscheidenden Kontakte zu meinen amerikanischen Freunden, allen voran Dr. Vladimir Antropov, der mir die Spin-Dynamik-Konzepte näher brachte und durch unzählige Diskussionen entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Besonders danke ich Prof. Dr. Bruce Harmon für die finanzielle Unterstützung meiner fünf Gastaufenthalte am Ames Laboratory in Iowa, USA. Er hat mir bei jeder Gelegenheit sowohl wissenschaftlich als auch privat den *american way of life* äußerst schmackhaft gemacht.

Mit Prof. Dr. Marshall Luban verbindet mich eine Freundschaft, die weit über unsere gemeinsame Arbeit an magnetischen Molekülen hinausgeht. Seine Begeisterung für die Physik wird mir immer ein Vorbild sein.

Der guten Seele vom Physics Department, Rebecca Shivvers, verdanke ich vor allem die reibungslose Organisation meiner Gastaufenthalte in den USA.

Die inspirierenden Diskussionen mit vielen Mitarbeitern am Ames Laboratory, insbesondere mit denen aus der Festkörpertheorie-Gruppe, haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Prof. Dr. F. Borsa und Zeehoon Jang gebühren mein Dank für die Überlassung ihrer experimentellen Daten zu den magnetischen Molekülen sowie die zahlreichen Diskussionen zu jeder Tages- und Nachtzeit.

Meinen Freunden vom *Zeitgeist-Club* der Iowa State University besonders Peter, Dr. Helmut, Mark und „König“ Holger danke ich für die geistigen und geistreichen Abwechselungen im Forschungsalltag von Ames.

Ohne die Hilfe von Dipl.-Phys. Harmut Ufer und Dr. Carsten Meyer, die stets für die Aufrüstung meines elektronischen Kollegen gesorgt und mir den Umgang mit ihm durch unzählige Tips und Tricks erleichtert haben, hätte die Arbeit nicht diesen Abschluß gefunden.

Apl. Prof. Dr. Jürgen Braun danke ich für seine ständige Diskussionsbereitschaft bei vielen wissenschaftlichen Problemen und für seine geduldige Beobachtung der Experimente zur chaotischen Dynamik auf meiner Seite des Schreibtisches.

Dr. Jürgen Schnack, den ich leider erst viel zu spät kennengelernt habe, bin ich für viele spontane und hilfreiche, wissenschaftliche und private Gespräche dankbar.

Den Mitarbeitern in der Verwaltung des Fachbereichs, besonders Frau Ostendorf, bin ich für die gemeinsame Bewältigung unzähliger administrativer Aufgaben dankbar.

Die gemeinsame Zeit mit meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe und allen anderen aus den umliegenden Büros und Laboren habe ich immer sehr genossen. Ich hoffe, es erging ihnen genauso.

Meinem Bruder Carsten, den ich leider in meiner Diplomarbeit vergessen habe zu erwähnen, gilt mein besonderer Dank für seine moralische Unterstützung und die Organisation und Durchführung des Freizeitprogrammes während der APS-Tagung in Los Angeles 1998.

Ich bin besonders stolz darauf, meinen Eltern diese Arbeit widmen zu dürfen. Trotz vieler schwerer Stunden, die wir in den letzten Jahren gemeinsam durchleben mußten, haben sie immer alles Erdenkliche für mich getan. Ohne ihre Hilfe wäre ich niemals so weit gekommen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Verlobten Katharina, die für meine häufige durch Reisen bedingte Abwesenheit viel Verständnis hat aufbringen können und mir stets mein größter Rückhalt war.

Schließlich danke ich dem Land Niedersachsen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung des gesamten Projektes.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig verfaßt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Osnabrück, den 3. November 1998

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum:	28. Februar 1969
Geburtsort:	Melle
Familienstand:	ledig

Bildungsgang

1975–1979	Grundschule „Grönenberg“ in Melle
1979–1981	Orientierungsstufe Melle-Mitte
1981–1988	Gymnasium Melle
1988–1989	Wehrdienst in Delmenhorst
1989–1995	Diplomstudium Physik an der Universität Osnabrück
1995–1998	Stipendiat im Graduiertenkolleg „Mikrostruktur oxidischer Kristalle“ im Fachbereich Physik der Universität Osnabrück