

# Phasonendynamik in dekagonalen Quasikristallen

Von der Fakultät Mathematik und Physik  
der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Hansjörg Lipp  
aus Marbach am Neckar

Hauptberichter: Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin  
Mitberichter: Prof. Dr. Christian Holm

Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2014

Institut für Theoretische und Angewandte Physik  
Universität Stuttgart

2014



# Inhaltsverzeichnis

<b>Summary</b>	<b>7</b>
<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>1 Quasikristalle</b>	<b>15</b>
1.1 Von periodischen Kristallen zu Quasikristallen . . . . .	15
1.1.1 Periodische Kristalle . . . . .	15
1.1.2 Beugung und der reziproke Raum . . . . .	16
1.1.3 Der Strukturfaktor . . . . .	18
1.1.4 Bedeutung der Periodizität von Kristallen . . . . .	20
1.1.5 Entdeckung der Quasikristalle durch Shechtman et al. . . . .	21
1.2 Konstruktion quasiperiodischer Strukturen . . . . .	24
1.2.1 Matching rules . . . . .	24
1.2.2 Substitution, Inflation und Deflation . . . . .	25
1.2.3 Projektion eines höherdimensionalen periodischen Gitters . . . . .	25
1.3 Die Fibonaccikette . . . . .	28
1.3.1 Substitution . . . . .	28
1.3.2 Projektion . . . . .	29
1.3.3 Teilchenpositionen . . . . .	29
1.3.4 Reziproker Raum . . . . .	30
1.4 Approximanten . . . . .	31
1.5 Der phasonische Freiheitsgrad . . . . .	32
1.6 Strukturmodelle . . . . .	33
1.7 Eigenschaften der Quasikristalle . . . . .	34

1.8	HRTEM-Beobachtungen . . . . .	35
<b>2</b>	<b>Anharmonischer Oszillator</b>	<b>39</b>
2.1	Potential und verallgemeinerte Koordinaten . . . . .	40
2.2	Diskussion der Teilchenbahnen . . . . .	43
2.2.1	Fall $b < 0$ (Doppelmulde) . . . . .	43
2.2.2	Fall $b > 0$ . . . . .	45
2.2.3	Fall $b = 0$ . . . . .	45
2.3	Kleine Energien: harmonische Näherung . . . . .	46
2.4	Phasenraum und thermodynamische Mittelwerte . . . . .	46
2.4.1	Volumenelement . . . . .	48
2.4.2	Mittlere Energien . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Eindimensionale Ketten</b>	<b>53</b>
3.1	Das Doppelmuldenpotential als Wechselwirkungspotential . . . . .	53
3.1.1	Betrachtung eines Teilchens . . . . .	53
3.1.2	Dynamische Fibonaccikette . . . . .	55
3.1.3	Periodische LS-Kette . . . . .	55
3.1.4	Molekulardynamik . . . . .	56
3.2	Simulation der Ketten . . . . .	60
3.2.1	Flip-Energien . . . . .	60
3.2.2	Energietransport . . . . .	60
3.2.3	Spezifische Wärme . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Statistisches Modell für dekagonales AlCuCo</b>	<b>65</b>
4.1	Konstruktion des statistischen Modells . . . . .	65
4.1.1	Modell in einer Doppelschicht . . . . .	67
4.1.2	Modell mehrerer Doppelschichten . . . . .	67
4.1.3	Dynamik und Kopplung . . . . .	68
4.2	Analytische Betrachtung des einfachen Modells . . . . .	70
4.2.1	Keine Kopplung . . . . .	70
4.2.2	Kopplung in der Doppelschicht . . . . .	72



---

4.3	Simulationen im einfachen Modell . . . . .	75
4.3.1	Kinetisches Monte Carlo . . . . .	75
4.3.2	Simulationsergebnisse . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Erweitertes Modell für dekagonales AlCuCo</b>	<b>81</b>
5.1	Dynamik und Cluster im symmetrischen System . . . . .	82
5.1.1	Clusterstruktur und Sprungwahrscheinlichkeiten . . . . .	89
5.1.2	Sprungwahrscheinlichkeiten im Gleichgewichtsfall . . . . .	99
5.1.3	Clusterdynamik abseits des Gleichgewichts . . . . .	101
5.2	Makroskopische Sichtbarkeit . . . . .	116
5.2.1	Mittelwerte . . . . .	120
5.2.2	Dynamik . . . . .	123
5.2.3	Berechnung der Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten . . . . .	148
5.2.4	Berechnung der Flipfrequenzen . . . . .	156
5.3	Harmonischer Random Walk . . . . .	164
5.3.1	Einfacher eindimensionaler Random Walk . . . . .	165
5.3.2	Eindimensionaler harmonischer Random Walk . . . . .	165
5.4	Zusammenfassung . . . . .	176
<b>6</b>	<b>Analyse von HRTEM-Aufnahmen dekagonaler Quasikristalle</b>	<b>179</b>
6.1	Eigenschaften der Daten . . . . .	179
6.2	Verfahren zur numerischen Auswertung . . . . .	180
6.2.1	Fitten eines Flecks . . . . .	180
6.2.2	Koordinatentransformation . . . . .	181
6.2.3	Auswerten der Daten . . . . .	184
6.2.4	Zusammenfassung des Algorithmus . . . . .	184
6.2.5	Rauschen . . . . .	184
6.3	Resultierende Werte . . . . .	186
6.4	Vergleich des Experiments mit der Simulation . . . . .	187
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>189</b>

<b>A</b>	<b>Jacobische elliptische Funktionen</b>	<b>193</b>
A.1	Einführung . . . . .	193
A.2	Definition über elliptische Integrale . . . . .	194
A.3	Notation . . . . .	194
A.4	Differentiation . . . . .	195
A.5	Definition über Thetafunktionen . . . . .	196
A.6	Rechenregeln . . . . .	197
A.7	Periodizität . . . . .	199
A.8	Bedeutung des Parameters . . . . .	201
<b>B</b>	<b>Integrale</b>	<b>203</b>
B.1	Hypergeometrische Funktionen . . . . .	204
<b>C</b>	<b>Algorithmen</b>	<b>205</b>
C.1	Mittelwerte für Teilchen im Doppelmuldenpotential . . . . .	205
<b>D</b>	<b>Berechnungen und Simulationen zum statistischen Modell</b>	<b>209</b>
D.1	Berechnung der Clusterverteilung . . . . .	209
D.1.1	Prozesse . . . . .	209
D.1.2	Zusammengefasster Erwartungswert . . . . .	213
D.1.3	Clusterverteilung ohne Kopplung . . . . .	221
D.1.4	Clusterverteilung mit Kopplung . . . . .	223
D.2	Kinetisches Monte-Carlo . . . . .	225
D.2.1	System ohne periodische Randbedingungen . . . . .	226
D.2.2	Periodische Randbedingungen . . . . .	228
D.2.3	Große Systeme mit periodischen Randbedingungen . . . . .	229
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>233</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>239</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>243</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>249</b>

# Summary

This work studied the dynamics of phason flips in quasicrystals using both one-dimensional model systems and statistical model systems for decagonal AlCuCo based on a structure proposed by G. Zeger.

One objective was developing a better theoretical understanding of experimental results obtained by Prof. K. Edagawa of Tokyo University:

- Edagawa observed an anomalous high specific heat in quasicrystals, exceeding the Dulong-Petit value.
- HRTEM experiments by Edagawa et al. showed an interesting time development in decagonal quasicrystals: White spots could be observed which appeared and disappeared at vertices of an imaginary tiling in a stochastic manner. The time scales of these flips of white spots were in the second or minute regime which is in striking contrast to the time scales of atomic flips which take place in picoseconds, according to neutron scattering experiments.

As a first step, systems of lower dimensions were examined in order to gain a basic understanding of phason flips and for studying the behaviour of the heat capacity: Calculations regarding the anharmonic oscillator with a potential  $V(x) = ax^4 + bx^2$  were performed in order to prepare the construction of more complex model systems. On this basis, two one-dimensional chains of particles exhibiting the above interaction potential were studied:

- Simulation results regarding the periodic  $LS$  chain in real-space were presented: Phonons were not the only basic excitations of the system. Also localised modes as breathers and kink solitons occurred. As these modes could only be seen at high energies, they had no influence on the observed quantities in further simulations.
- The thermodynamic properties of the quasiperiodic dynamic Fibonacci chain were examined:
  - Simulations in real-space showed that particles must overcome an energy threshold to perform flips, leading to an Arrhenius law of the flip frequencies.

- Also localised modes of lower energies were found. Simulations showed that they could trigger flips during propagation by increasing particle energies beyond the energy threshold.
- It was demonstrated that the configuration of the systems had no significant effect on their thermodynamic properties. These are found to be determined by the interaction potential: The temperature dependence of the examined thermodynamic averages in the dynamic Fibonacci chain is the same as the one for non-interacting particles in an external double-well potential.

Accordingly, the complicated calculation of the specific heat of the dynamic Fibonacci chain could be reduced to an easier analytical treatment of particles in the double well. It could be shown that an anomalous high specific heat exceed the Dulong-Petit value can be solely explained as a consequence of the anharmonic interaction potential.

In the second part, statistical models for decagonal AlCuCo were constructed: Based on a structure model by Zeger et al., a part of a quasicrystal is modelled as a set of stacked rhombs which possess a number of discrete states and can interact. Different criteria for the visibility of mesoscopic white spots were defined, connecting the states of the rhombs and Edagawa's observations.

Time evolution in the models is based on the kinetic Monte Carlo method: The states of the rhombs change according to a stepwise stochastic process depending on local flip rates which are determined by the states of the neighbouring rhombs.

These models were analysed by analytical calculations and Monte Carlo simulations in order to reproduce Edagawa's findings and to study the underlying mechanisms.

Following closely the Zeger model, the decagonal quasicrystal is subdivided into double layers in the initial model system. Simulations in this system reproduce the slow flips of the white spots Edagawa observed. Nevertheless, this model is hard to treat analytically: Only probabilities of visibility states for a few special cases could be calculated. Furthermore, subdividing the system in an arbitrary manner appears to be unphysical and is therefore unsatisfying.

For this reason an enhanced symmetric model was created. It avoids this subdivision into double layers and allows for less complex analytical calculations. Analytical treatment showed that regions of equal states spanning several layers, so called clusters, form in the system. These clusters turned out to play an important role regarding the mesoscopic visibility of white spots.

The distribution of cluster sizes for which the expectation value of the change of the cluster size distribution vanishes could be determined. This equilibrium distribution or equilibrium state depends on the coupling between the layers and can be described as an exponentially decreasing number of clusters for increasing cluster sizes.

Clusters are created or annihilated or do propagate by flips. These processes change the

number of layers of a given state, affecting the visibility of white spots. In equilibrium state, cluster dynamics resemble a linear symmetric random walk; however, beyond equilibrium, flip probabilities are not constant but proportional to the deviation from the equilibrium state. This stochastic process, which stabilises the equilibrium state, the “harmonic random walk”, was studied by analytical and numerical calculations. The results of this analysis could be applied to the statistical models.

Based on these results, analytical approximations for both the flip frequencies and the probabilities of the visibility states of white spots could be established. Simulations and analytical calculations showed that also this enhanced symmetric model can explain the long flip times observed in the experiment. Contrary to the double layer model, the basic mechanisms behind the dynamics of the white spots are comprehensible and can be treated analytically in the improved model.

In order to compare experimental findings with the above results, numeric data was extracted from videos of these HRTEM experiments kindly provided by Edagawa et al. The objective was to determine flip frequencies and the probabilities of the visibility states. A continuous numeric analysis was possible for a part of these observations, even though an evaluation of more data comprising longer periods of time would have been desirable in order to gain values characterising the material in a more comprehensive way.

Comparison of simulation results and experimental data suggests that the determined probabilities of the visibility states and the long flip times match most closely a double layer model with strong interaction inside the double layer and little interaction between neighbouring double layers. For further and more specific conclusions regarding the choice of a suitable model system, more experimental and numerical data is needed:

- Flip frequencies and probabilities of the visibility states must be determined for longer periods of time.
- In this process, a larger number of white spots must be examined in order to review if more than two white spots show correlated intensity fluctuations.
- The exact thickness of the specimen must be determined.
- An examination of the influence of neighbouring layers on the heights of energy barriers would allow for an estimation of the interlayer coupling.



# Einleitung

Die erst 1982 von Shechtman et al. entdeckte [1] Stoffklasse der Quasikristalle ist noch immer in vielerlei Hinsicht unverstanden. Einerseits sind viele theoretische Werkzeuge, die die Behandlung periodischer Kristalle erleichtern (Bloch-Wellen, Reziprokes Gitter, Brillouin-Zone), nicht auf quasikristalline Strukturen anwendbar, andererseits besitzen Quasikristalle Eigenschaften, die bei periodischen Kristallen nicht zu beobachten sind.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem für Quasikristalle typischen zusätzlichen phasonischen Freiheitsgrad: Neben der kontinuierlichen thermischen oder phononischen Bewegung der Atome um eine Ruhelage wird eine diskrete Bewegung zwischen verschiedenen energetisch äquivalenten Positionen beobachtet. Erfolgen diese phasonischen Flips kollektiv, können sich ganze Gruppen von Atomen, sogenannte Cluster, verschieben.

Die Sprünge auf atomarer Ebene lassen sich mit Hilfe der Neutronenbeugung beobachten [2] und erfolgen auf einer Zeitskala von Pikosekunden. Edagawa et al. haben dagegen auf HRTEM-Aufnahmen Sprünge größerer Strukturen beobachtet [3], die innerhalb mehrerer Sekunden erfolgen.

Desweiteren haben Edagawa et al. [4, 5] bei Quasikristallen eine anomale spezifische Wärme von bis zu  $5R$  gemessen, die vom Dulong-Petit-Wert  $3R$  abweicht und dem System eine höhere Dimension zuzuschreiben scheint. Tatsächlich werden quasikristalline Strukturen durch Projektion höherdimensionaler Kristalle gewonnen, womit übrigens auch die Existenz der Phasonen erklärt wird.

In dieser Arbeit werden die von Edagawa beobachteten Clustersprünge und ihre Zeitskala auf korrelierte atomare Phasonensprünge und die anomale Wärmekapazität auf anharmonische Wechselwirkungen zwischen den Atomen zurückgeführt.

Zum grundlegenden Verständnis der Phasonen und zur Berechnung der spezifischen Wärme werden dazu zuerst Partikel in einem Doppelmuldenpotential und dann eindimensionale Ketten von Atomen mit darauf basierenden anharmonischen Wechselwirkungspotentialen untersucht.

Zur Interpretation der HRTEM-Beobachtungen werden ausgehend von einem Strukturmodell von Zeger et al. [6] für dekadagonales AlCuCo statistische Modelle erstellt. Anhand dieser Modelle erfolgen dann analytische Rechnungen und kinetische Monte-Carlo-Simulationen [7], die Edagawas Beobachtungen nachvollziehen sollen.

Anschließend wird exemplarisch ein von Edagawa bereitgestellter Film eines seiner Experimente analysiert, so dass die Simulationsergebnisse auch quantitativ beurteilt werden können.

Entsprechend gliedert sich die Arbeit in folgende Teile:

- In Kapitel 1 werden zunächst grundlegende Informationen zu aperiodischen Strukturen vermittelt: Was unterscheidet Quasikristalle von periodischen Kristallen? Welche besonderen Eigenschaften besitzen sie? Welche neuartigen Konzepte treten bei der Behandlung der Quasikristalle auf?
- Kapitel 2 behandelt das Verhalten von Teilchen in einem festen anharmonischen Potential des Typs  $V(x) = ax^4 + bx^2$ : Hierzu werden sowohl analytische als auch numerische Rechnungen angestellt. Für verschiedene Potentialtypen und Energiebereiche werden die Trajektorien bestimmt; aus diesen werden wiederum thermodynamische Eigenschaften des Systems berechnet.
- Darauf aufbauend werden in Kapitel 3 eindimensionale Ketten von Partikeln untersucht, deren Wechselwirkungspotential auf dem zuvor behandelten anharmonischen Potential  $V(x) = ax^4 + bx^2$  beruht. Dabei werden analytische Rechnungen sowie Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt.

Zuerst erfolgen grundlegende Überlegungen zum Wechselwirkungspotential und zur Konfiguration: Sowohl periodische Systeme (LS-Kette) als auch aperiodische Systeme (Dynamische Fibonacci-Kette) sind hier von Interesse.

Durch das anharmonische Potential sind lokalisierte Bewegungsmoden in der Kette zu erwarten. Daher lohnt sich auch eine Untersuchung der Systeme im Realraum: Gibt es Solitonen? Welche Bedeutung haben lokalisierte Moden für den Energietransport?

Abschließend werden thermodynamische Eigenschaften des Systems betrachtet. Hier ist insbesondere die spezifische Wärme von Interesse, deren ungewöhnliches Verhalten Edagawa et al. im Experiment beobachtet haben.

- In Kapitel 4 wird basierend auf einem atomaren Strukturmodell [6] ein einfaches statistisches Modell für dekagonales AlCuCo konstruiert, das der Untersuchung der von Edagawa et al. angestellten HRTEM-Experimente dienen soll:

Das Modell beschreibt den Quasikristall als Folge übereinanderliegender quasiperiodischer Schichten. Für jede dieser Schichten werden mögliche Atompositionen in einem begrenzten Gebiet der quasiperiodischen Ebene definiert. Atome können innerhalb der Schicht, aber auch in schichtübergreifenden Säulen kollektiv springen und so makroskopisch sichtbare Flecken entstehen oder verschwinden lassen.

Zu diesem Modell werden in analytischer Rechnung Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten der im HRTEM-Experiment beobachteten Flecken bestimmt.

Abschließend werden mit Hilfe von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen Flipfrequenzen dieser Flecken berechnet: In welchem Verhältnis stehen die Zeitspannen der



Sichtbarkeit eines Flecks zur mikroskopischen Flipfrequenz? Kann das Modell die im Experiment beobachtete Diskrepanz von atomarer Flipfrequenz und der Frequenz der Sichtbarkeit der Flecken erklären?

- Darauf aufbauend wird das statistische Modell in Kapitel 5 so erweitert, dass einerseits die Wechselwirkung realistischer behandelt werden kann und andererseits eine tiefgehende analytische Behandlung ermöglicht wird.

Sowohl mit kinetischen Monte-Carlo-Simulationen als auch mit analytischer Rechnung wird zunächst das grundlegende Verhalten des Systems untersucht: Wie beeinflussen sich Nachbarschichten? Welchen Einfluss hat die Kopplungsstärke der Schichten? Bilden sich schichtübergreifende Strukturen?

Es wird sich zeigen, dass sich über mehrere Schichten erstreckende Gebiete gleichen Zustands – sogenannte Cluster – auftreten, die das Verhalten des Systems bestimmen. Hierzu werden thermodynamische Mittelwerte wie mittlere Clustergrößen oder die Verteilung der Clustergrößen bestimmt. Es wird ein Gleichgewichtszustand bestimmt und darauf aufbauend die Dynamik abseits dieses Gleichgewichts untersucht.

Daraufhin stellt sich die Frage, welche Möglichkeiten es gibt, die Sichtbarkeit der Flecken in den HRTEM-Bildern zu modellieren. Dazu werden zwei Ansätze diskutiert, mit deren Hilfe weitere Fragestellungen behandelt werden können: Wie groß sind die Wahrscheinlichkeiten, Kombinationen der Flecken beobachten zu können? Reproduziert das Modell die enormen Unterschiede der atomaren und mesoskopischen Flipfrequenzen?

- In Kapitel 6 werden von Edagawa et al. bereitgestellte Filme der HRTEM-Experimente numerisch analysiert: Es wird der Versuch unternommen, konkrete Zahlenwerte zu extrahieren:

Wie ist der zeitliche Verlauf der Sichtbarkeit der Flecken? Was sind die typischen Frequenzen?

Auch hier ist die Frage interessant, welche Kombinationen der Sichtbarkeit verschiedener Flecken auftreten und wie wahrscheinlich diese sind.

Zuletzt wird der Vergleich mit den in den Kapiteln 4 und 5 gewonnenen Ergebnissen angestellt: Für welche Parameterbereiche der Modelle ergeben Experiment und Rechnung vergleichbare Werte?

- Der umfangreiche Anhang beschreibt detailliert die im Hauptteil verwendeten mathematischen Funktionen. Auch längere Rechnungen und Tabellen zu numerischen Beobachtungen wurden hierhin ausgelagert, um die vorhergehenden Kapitel lesbarer zu gestalten.



# Kapitel 1

## Quasikristalle

### 1.1 Von periodischen Kristallen zu Quasikristallen

#### 1.1.1 Periodische Kristalle

Ursprünglich wurden Kristalle über die Translationssymmetrie definiert. Demnach lässt sich ein Kristall durch periodisches aneinanderfügen identischer Einheitszellen konstruieren:

Es existiert ein sogenanntes Raumgitter mit den Gitterpunkten

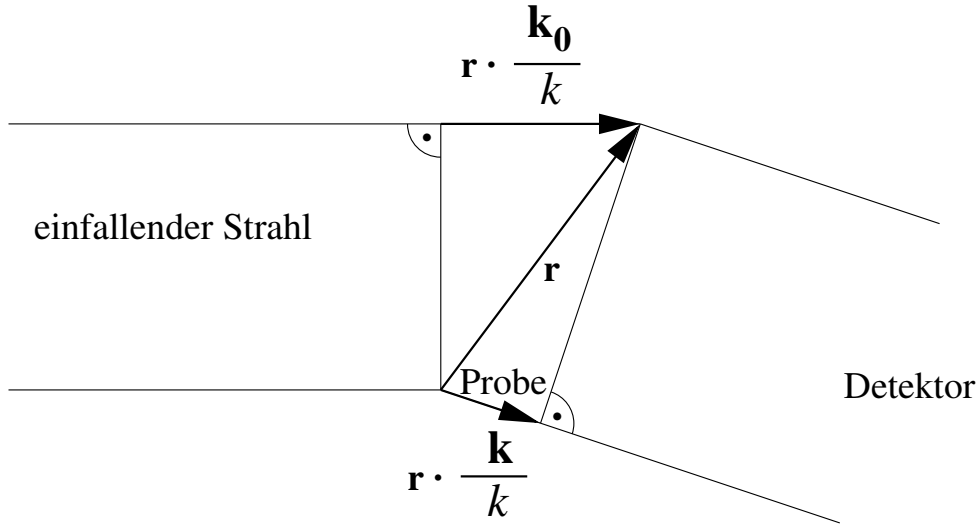
$$\mathbf{R}_{n_1, \dots, n_d} = \sum_{i=1}^d n_i \mathbf{a}_i \quad (1.1)$$

an denen die Einheitszellen angeheftet sind. Hierbei sind  $\mathbf{a}_i$  die linear unabhängigen Gittervektoren. Die  $n_i$ , die beliebig aus  $\mathbb{Z}$  gewählt werden können, „adressieren“ die Einheitszelle. Die Dimension des Gitters ist mit  $d$  gegeben.

Ist eine Einheitszelle nun mit  $N$  Atomen an den Positionen  $\mathbf{r}_j$  ( $j = 1, \dots, N$ ) „dekoriert“, so kann die Position jedes Atoms angegeben werden:

$$\mathbf{r}_{j; n_1, \dots, n_d} = \mathbf{r}_j + \sum_{i=1}^d n_i \mathbf{a}_i \quad (1.2)$$

Nun lässt sich für solche periodisch konstruierten Gitter zeigen, dass die Einheitszellen zwingend bestimmte Symmetrie-Eigenschaften aufweisen müssen, damit eine vollständige überlappungsfreie Bedeckung des Raums möglich ist: Es gibt eine endliche Zahl sogenannter Bravais-Gitter, die jeden periodischen Kristall beschreiben (im zweidimensionalen Raum gibt es 5 Bravais-Gitter, im dreidimensionalen 14).



**Abbildung 1.1:** Berechnung der Weg- und Phasendifferenz eines Strahls, der an einem Streuzentrum am Ort  $\mathbf{r}$  gestreut wird

### 1.1.2 Beugung und der reziproke Raum

Beugungsexperimente sind ein wichtiges Werkzeug zur Strukturbestimmung von Festkörpern. Wichtig sind hier beispielsweise Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenbeugung. Bei einem solchen Experiment trifft ein entsprechender Strahl auf die Probe und wird dort gestreut. Die Intensität des gestreuten Strahls wird dann abhängig vom Ort gemessen.

Im einfachsten Fall sind Strahlenquelle und Detektor von der Probe weit entfernt gegen die Wellenlänge, eingehender und gebeugter Strahl können also als ebene Wellen aufgefasst werden. Außerdem soll Mehrfachstreuung vernachlässigt werden. In diesem Fall zeigt sich, dass sich die räumliche Verteilung der Amplitude des gestreuten Strahls aus der Fourier-Transformierten der Streudichteverteilung ergibt:

$$A(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)} dV \quad (1.3)$$

Hierbei bezeichnen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}_0$  die Wellenvektoren des eingehenden und des gebeugten Strahls sowie  $\rho(\mathbf{r})$  die Streudichte am Ort  $\mathbf{r}$  (die je nach Typ des Experiments von verschiedenen Größen abhängt, wie beispielsweise der Elektronenverteilung).

Diesen Zusammenhang kann man sich leicht folgendermaßen erklären [8]: Wenn der einfallende Strahl mit Amplitude  $A(t) \propto e^{-i(\omega t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})}$  auf das Volumenelement  $dV$  trifft, geht von diesem Streuzentrum eine Kugelwelle aus, die am Detektor, dessen Entfernung vom Streuzentrum  $R_D$  beträgt, die Amplitude

$$dA(\mathbf{r}, t) = \frac{A}{R_D} \rho(\mathbf{r}) e^{-i(\omega t - k R_D + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r})} dV \quad (1.4)$$

aufweist. Dabei ist gemäß Abbildung 1.1 die aus der Wegdifferenz  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}/k - \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}_0/k$  berechnete Phasendifferenz  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{k} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}_0$  berücksichtigt. Integration über das gesamte Volumen der Probe führt dann zu der in Gleichung 1.3 gegebenen Streuamplitude multipliziert mit einem von der Probe unabhängigen aber zeitabhängigen Phasenfaktor. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Ausdehnung der Probe klein gegen den Abstand zum Detektor ist und somit  $R_D$  als konstant angesehen werden kann.

Ist der zu untersuchende Körper nun periodisch aufgebaut, so kann man  $\rho(\mathbf{r})$  in eine Fourier-Reihe entwickeln:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \quad (1.5)$$

Dabei sind die Fourier-Koeffizienten gegeben durch

$$\rho_{h,k,l} = \frac{1}{V_{\text{EHZ}}} \int_{\text{EHZ}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} dV \quad (1.6)$$

Die Vektoren  $\mathbf{G}_{hkl}$  mit  $h, k, l \in \mathbb{Z}$  bilden das sogenannte reziproke Gitter mit den Basisvektoren

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad (1.7)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 \quad (1.8)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad (1.9)$$

auf:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (1.10)$$

Hierbei sind die  $\mathbf{b}_i$  so definiert, dass

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.11)$$

gilt.

Setzt man nun 1.5 in 1.3 ein, so erhält man mit für den Streuvektor  $\mathbf{K} := \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  die Streuamplitude

$$A(\mathbf{K}) = \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} \int_{V_{\text{Probe}}} e^{i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{K})} dV \quad (1.12)$$

Nach [8] verschwindet nun für große Volumina das Integral für  $\mathbf{G} - \mathbf{K} \neq 0$  (physikalisch interferieren die betreffenden Wellen destruktiv). Nur an Streuvektoren, die die Streubedingung

$$\mathbf{K} = \mathbf{G} \quad (1.13)$$

erfüllen, kann also ein gestreuter Strahl beobachtet werden. Dabei ist die Intensität proportional zu  $|\rho_{h,k,l}|^2$ .

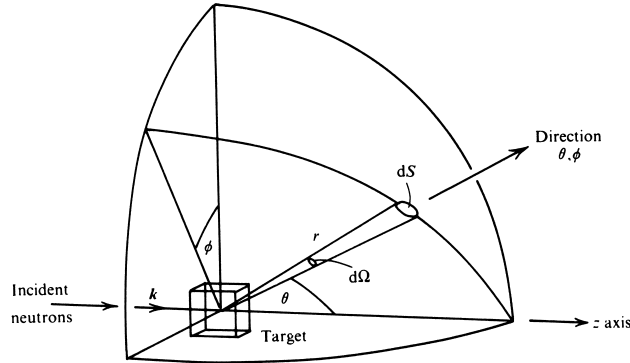


Abbildung 1.2: Definition des Streuquerschnitts bei der Neutronenstreuung [9]

### 1.1.3 Der Strukturfaktor

Bei der Untersuchung phasonischer Flips auf atomarer Ebene spielt die Bestimmung des Strukturfaktors mit Hilfe der Neutronenbeugung [10, 11, 2, 12] eine große Rolle. Daher soll im Folgenden kurz auf die Grundlagen der Neutronenbeugung und die damit verbundene Bestimmung des Strukturfaktors  $S(q, \omega)$  eingegangen werden.

Der Versuchsaufbau wird schematisch in Abbildung 1.2 gezeigt: Ein sich auf der z-Achse befindlicher Strahl von Neutronen wird an der Probe (Target) gestreut. Ein Teil dieser Neutronen bewegt sich nach dem Streuvorgang innerhalb eines kleinen Raumwinkels  $d\Omega$  um die durch die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  festgelegte Achse und durchdringt im Abstand  $r$  die Fläche  $dS = r^2 d\Omega$ , wo er von einem Detektor erfasst werden kann.

Hierbei wird der differentielle Streuquerschnitt  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$  bestimmt, der angibt, wie viele Neutronen eines Energieintervalls der Breite  $dE$  pro Zeiteinheit im Raumwinkelbereich  $d\Omega$  in eine bestimmte Richtung gestreut werden.

Der Streuvorgang kann hier quantenmechanisch als Übergang des Systems vom Zustand  $|\mathbf{k}, \lambda\rangle$  mit der Energie  $E$  in den Zustand  $|\mathbf{k}', \lambda'\rangle$  mit der Energie  $E'$  betrachtet werden. Dabei ist  $\mathbf{k} = \hbar\mathbf{p}$  nach de Broglie der Wellenvektor des einfallenden Neutrons und  $\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{p}'$  der des gestreuten.  $\lambda$  und  $\lambda'$  bezeichnen Änderungen am System selbst. Mit Fermis Goldener Regel kann nun daraus die Übergangsrate und damit die Streuintensität bestimmt werden [9, 13, 14]:

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \mathbf{k}', \lambda' | V | \mathbf{k}, \lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') \quad (1.14)$$

Die Zustandsdichte für  $\mathbf{k}'$  wurde dabei mit der bekannten Methode der Box Normalization im  $\mathbf{k}$ -Raum gewonnen, bei der zulässige  $\mathbf{k}'$  in einer Kugelschale liegen, deren Radien durch  $E'$  und  $E' + dE'$  bestimmt werden. Hierbei beziehen sich die Energien auf den Endzustand, der im Streuexperiment bestimmt wird.

Wählt man als Ansatz für  $V$  Fermis Pseudopotential  $V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m}b\delta(\mathbf{r})$  mit  $b > 0$  und erlaubt man die Streuung an mehreren Streuzentren an den Orten  $\mathbf{R}_j$ , so ergibt sich nach Übergang in den Fourierraum mit dem Streuvektor  $\mathbf{q} := \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  die Beziehung

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \sum_j b_j \langle \lambda' | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j) | \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') \quad (1.15)$$

In einem Streuexperiment ist nun der ursprüngliche Zustand  $\lambda$  der Probe ebensowenig bekannt und relevant wie der Systemzustand  $\lambda'$  nach dem Beugungsereignis. Daher muss nun über alle Endzustände  $\lambda'$  zu summiert werden, die gleichermaßen zum Endzustand  $\mathbf{k}'$  bzw.  $E'$  beitragen, und anschließend über die möglichen Anfangszustände  $\lambda$  gemittelt werden. Geht man von einer Boltzmannverteilung der Anfangszustände  $\lambda$  aus, so erhält man nach langer Rechnung [9] die Gleichung

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{inc}} \quad (1.16)$$

mit

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle \quad (1.17)$$

sowie

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{inc}} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle \quad (1.18)$$

Die Koeffizienten hängen dabei von den  $b$ -Werten der Streuzentren ab:  $\sigma_{\text{coh}}$  ist proportional zum Quadrat ihres Mittelwerts,  $\sigma_{\text{inc}}$  dagegen proportional zu deren Varianz. Der Streuquerschnitt lässt sich also als Summe von kohärentem Streuquerschnitt und inkohärentem Streuquerschnitt darstellen.

Die beiden im Streuquerschnitt enthaltenen Größen

$$S_{\text{coh}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle \quad (1.19)$$

und

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle \quad (1.20)$$

hängen dabei nur von der Struktur der Probe ab und werden als kohärenter bzw. inkohärenter Anteil des dynamischen Strukturfaktors bezeichnet ( $N$  ist hier die Zahl der Streuzentren).

In Kristallen ist der kohärente Anteil des dynamischen Strukturfaktors nach [9]

$$S_{\text{coh}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^U e^V \rangle \quad (1.21)$$

mit  $U = -i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_0(0)$  und  $V = i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_j(t)$  sowie den Gittervektoren  $\mathbf{R}_j$  und der Auslenkung des  $j$ -ten Teilchens  $\mathbf{u}_j(t)$ . Bei harmonischer Wechselwirkung erhält man daraus

$$S_{\text{coh}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} e^{\langle U^2 \rangle} \sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{\langle UV \rangle} \quad (1.22)$$

Hier kann man nun  $\exp(\langle UV \rangle)$  in eine Reihe entwickeln:

$$e^{\langle UV \rangle} = 1 + \langle UV \rangle + \frac{1}{2!} \langle UV \rangle^2 + \dots \quad (1.23)$$

Der führende Term  $\exp(\langle U^2 \rangle)$  (meist als  $\exp(-2W)$  mit  $W = -\frac{1}{2} \langle U^2 \rangle$  oder in der für dreidimensionale kubische Kristalle gültigen Form  $W = -\frac{1}{6} \mathbf{q}^2 \langle \mathbf{u}^2 \rangle$  dargestellt) ist der sogenannte Debye-Waller-Faktor, der die Abnahme der Streuintensität bei wachsende Wellenzahlen und Temperaturen beschreibt.

Der Term nullter Ordnung in der Reihenentwicklung beschreibt die elastische Streuung (Bragg-Beugung). Der Term  $\langle UV \rangle$  beschreibt einen Streuprozess, bei dem ein Phonon auf ein benachbartes Energieniveau gelangt („Einphononenterm“), und zeichnet sich durch Peaks entlang der Bögen der Phononendispersionsrelation aus, die bei den reziproken Gittervektoren (und damit bei den Bragg-Peaks) die  $q$ -Achse erreichen. Analog beschreiben die Terme höherer Ordnung („ $n$ -Phononenterme“) Streuprozesse, bei denen  $n$  Phononen ihren Zustand ändern. Die den  $n$ -Phononentermen entsprechenden Bögen im  $S(\mathbf{q}, \omega)$ -Schaubild werden allerdings im Gegensatz zu denen des Einphononenterms nicht durch scharfe Peaks gebildet.

### 1.1.4 Bedeutung der Periodizität von Kristallen

Durch die Periodizität herkömmlicher Kristalle erhält man über die Fourier-Transformation, den reziproken Raum und das reziproke Gitter mächtige Werkzeuge zur Untersuchung und Beschreibung mechanischer und elektronischer Eigenschaften.

Gitterschwingungen lassen sich einfach als Überlagerung ebener Wellen mit über die Phononendispersionsrelation verknüpfter Schwingungsfrequenz  $\omega$  und Wellenzahl  $q$  beschreiben. Diesen ebenen Wellen kann quantenmechanisch der Impuls  $\hbar q$  und die Energie  $\hbar\omega$  zugeordnet werden. Sie zeigen in ihren Wechselwirkungen Teilchencharakter, man nennt sie Phononen.

In aperiodischen Kristallen ist schon die Strukturaufklärung wesentlich schwieriger als in einem periodischen Kristall mit nicht allzu großer Einheitszelle: Der Zugang über den reziproken Raum ist hier nur eingeschränkt möglich, ebenso wie bei der Beschreibung der Elektronenstruktur und mechanischer Schwingungszustände.





*Abbildung 1.3: AlMn<sub>6</sub>: Beugungsmuster [1]*

### 1.1.5 Entdeckung der Quasikristalle durch Shechtman et al.

Die oben beschriebenen periodischen Kristallgitter erlauben nur eine 1-, 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Rotations-Symmetrie der Beugungsbilder. Im April 1982 untersuchte Dan Shechtman mit Hilfe von Elektronenbeugungs-Experimenten Aluminium-Mangan-Legierungen. Entgegen aller Erwartungen wiesen die resultierenden Beugungsbilder eine zehnzählige Symmetrie auf (Abbildung 1.3). Auch zeigten die Bilder dicht aneinanderliegende Peaks unterschiedlicher Intensität. Berechnet man Verhältnisse von Abständen der Beugungsmaxima dieser Messungen, so taucht immer wieder die Zahl des Goldenen Schnitts

$$\tau = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{5}) \quad (1.24)$$

auf.

Eine mögliche Erklärung im Rahmen der bisherigen kristallographischen Theorie war Verzwilligung: Überlagern sich die Beugungsmuster von fünf Zwillingen, so kann sich auch eine scheinbare fünfzählige Symmetrie im Beugungsbild ausbilden. Shechtman schloss dies unter anderem durch Convergent Beam Diffraction aus, durch die sichergestellt wurde, dass der Strahl-Durchmesser beim Auftreffen auf die Probe nur etwa 40 nm betrug; wenn hier weiterhin Zwillinge die Ursache der fünfzähligen Symmetrie wären, dürften sie gemeinsam höchstens in dieser Größenskala liegen, um noch von diesem dünnen Strahl erfasst werden zu können.

Daher schlug Shechtman in einem gemeinsam mit Blech eingereichten Artikel eine neue, nicht periodische ikosaedrische Phase vor. Da dies der kristallographischen Lehrmeinung aber diametral widersprach, wurde der Artikel abgelehnt. Erst im Oktober 1984 wurde ein gemeinsam mit Gratias und Cahn überarbeiteter Artikel zur Veröffentlichung angenommen [1].

Dennoch stießen Shechtmans Schlussfolgerungen lange auf Ablehnung. Linus Pauling lehnte das Konzept von nicht periodischen Kristallen gar bis zu seinem Tod im Jahre 1994 vehement ab. Nach und nach entwickelte sich aber aus diesen Messungen ein neues Forschungs-

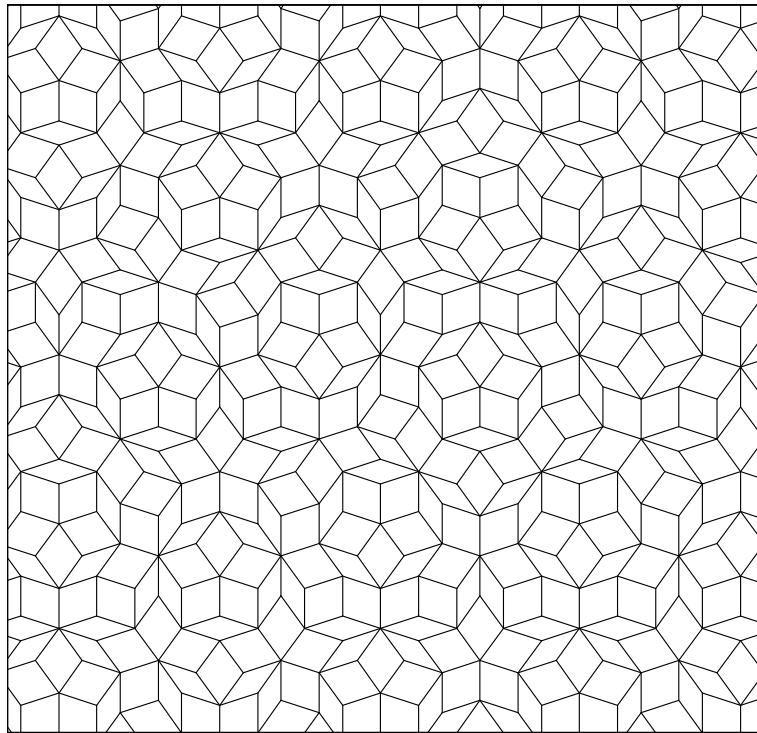


Abbildung 1.4: Penrose-Muster

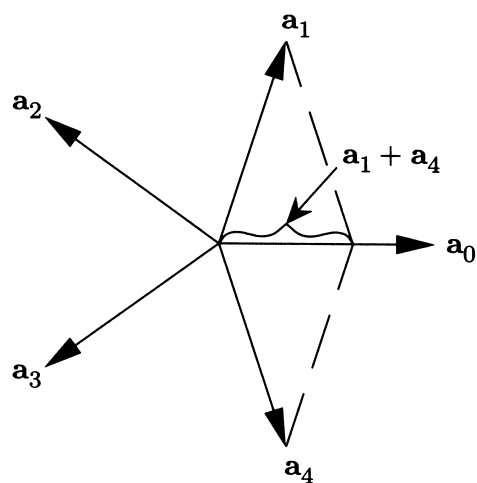
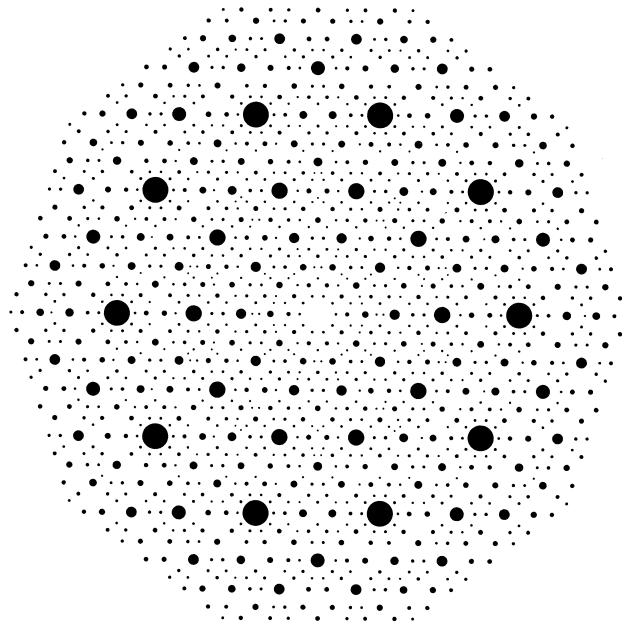


Abbildung 1.5: Die Vektoren  $\mathbf{a}_n = (\cos(2\pi n/5), \sin(2\pi n/5))$  und  $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4$  [15]



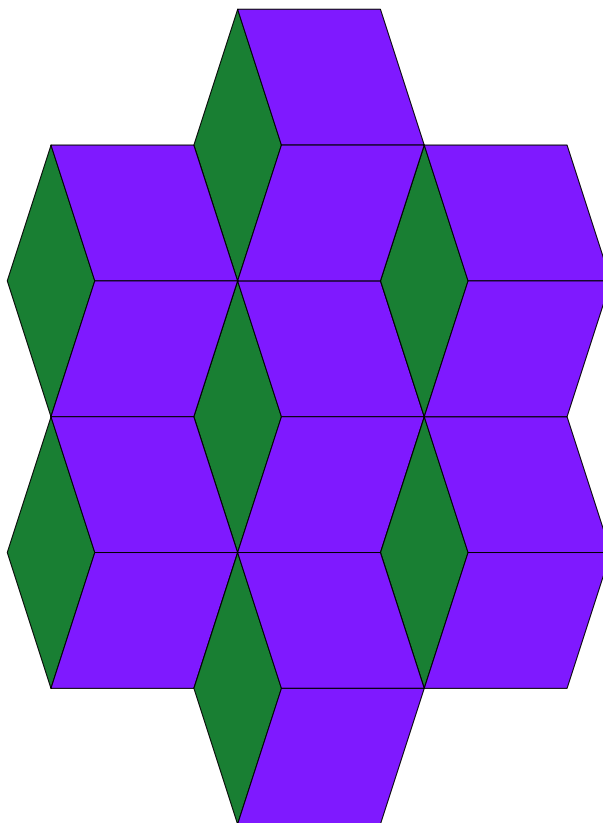
**Abbildung 1.6:** Reziprokes Gitter bei zehnzähliger Symmetrie, gewonnen durch Summation ganzzahliger Vielfacher der Vektoren  $\mathbf{a}_n$  [15]

feld; eine neue Stoffklasse mit interessanten Eigenschaften war entdeckt, die Quasikristalle. Daher erhielt Dan Shechtman im Jahr 2011 den Nobelpreis für Chemie.

Zuerst wurde als Gegenstück zu den (periodischen) Kristallen der Begriff der Quasikristalle (als Einführung ist beispielsweise [16] geeignet) eingeführt: Sie wurden definiert als translationsgeordnete Strukturen (d.h. die Streuamplitude kann als Summe von  $\delta$ -Peaks dargestellt werden) mit nichtkristallographischer Symmetrie. Mittlerweile ist man einen Schritt weiter gegangen: Man spricht von periodischen Kristallen und aperiodischen Kristallen. Die herausragende Eigenschaft eines Kristalls nach dieser Definition ist ein Beugungsbild, das diskrete Maxima aufweist [17].

Das bekannteste quasiperiodische Muster ist wohl das sogenannte Penrose-Pattern, das eine fünfzählige Symmetrie aufweist, wie Abbildung 1.4 zeigt. Es besteht aus nur zwei Grundbausteinen: einer schmalen Raute mit Innenwinkeln von  $36^\circ$  und  $144^\circ$  sowie einer breiteren Raute mit  $72^\circ$  und  $108^\circ$ . Es lässt sich zeigen, dass bei geeigneter Anordnung dieser Rauten die gesamte euklidische Ebene lückenlos und überlappungsfrei bedeckt werden kann. Eine solche Struktur, die aus einer endlichen Zahl von Polygon-Typen – den sogenannten Tiles – besteht und den Raum ohne Überlappung vollständig ausfüllt, nennt man ein Tiling (dies gilt analog auch für Räume höherer Dimension).

Warum das Beugungsbild eines Quasikristalls (wie beispielsweise Abbildung 1.3) eine so hohe Zahl von Maxima zeigt, kann am Beispiel eines Quasikristalls fünfzähliger Symmetrie folgendermaßen plausibel gemacht werden: Die Einheitsvektoren  $\mathbf{a}_i$ , die ein gleichseitiges



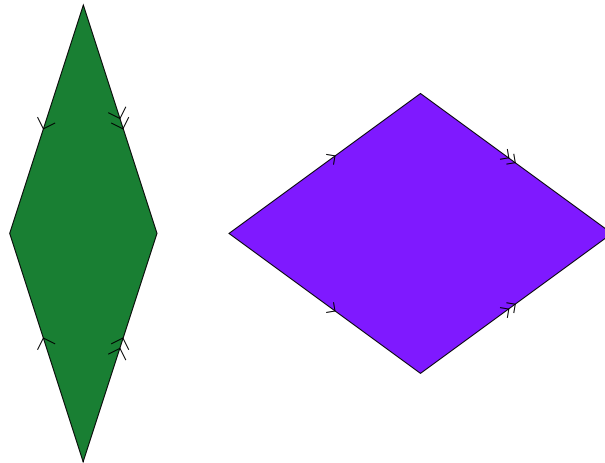
*Abbildung 1.7: Periodisches Muster bestehend aus den beiden Rauten des Penrose-Patterns.*

Fünfeck aufspannen, sind, wie auch Abbildung 1.5 zeigt, nicht linear unabhängig. Durch Addition ganzzahliger Vielfacher dieser Vektoren kann man Vektoren beliebig kleinen Betrags konstruieren, die zu einem der Einheitsvektoren parallel sind. Die Längen dieser Vektoren sind hierbei irrational. So ist etwa  $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4 = \tau^{-1}\mathbf{a}_0$ . Trägt man nun sämtliche Vektoren des reziproken Gitters  $\mathbf{G} = \sum_n A_n \mathbf{a}_n$  mit  $A_n \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$  und  $|\mathbf{G}| \leq 4$  als Punkte auf, so erhält man Abbildung 1.6, die das Beugungsbild gut wiedergibt.

## 1.2 Konstruktion quasiperiodischer Strukturen

### 1.2.1 Matching rules

Zur Konstruktion des im vorigen Abschnitt erwähnten Penrose-Patterns (Abbildung 1.4) ist es nicht ausreichend, die beiden Grundbausteine (schmale und breite Raute) zu kennen. Wie beispielsweise aus Abbildung (1.7) ersichtlich ist, kann die Ebene mit diesen Bausteinen natürlich auf vielfältige Weise bedeckt werden, auch in einem periodischen Muster. Man kann aber lokale Regeln festlegen, die bestimmen, welche Kanten der Rauten in welcher Orientierung aneinanderstoßen dürfen und auf diese Weise ein aperiodisches Muster, eben



*Abbildung 1.8: Matching rules im Penrose-Pattern, dargestellt durch Pfeile, die angeben, an welchen Kanten und in welcher Orientierung die Rauten aneinanderstoßen können.*

das Penrose-Pattern erhalten. Grafisch werden diese Regeln häufig durch Pfeile an den Kanten oder durch Kreisbögen auf den Rauten dargestellt (Abbildung 1.8).

### 1.2.2 Substitution, Inflation und Deflation

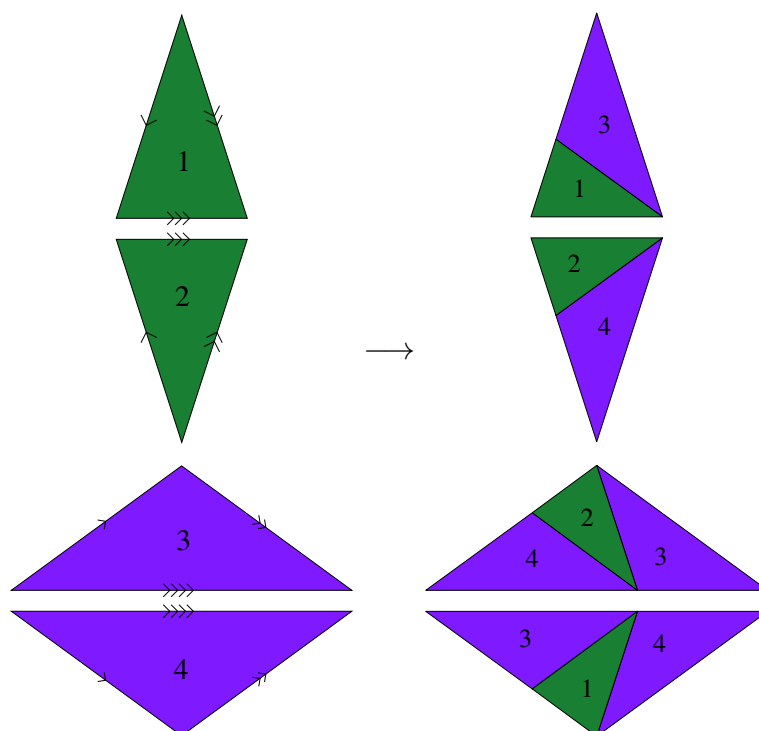
Für ein vorliegendes Tiling kann man Substitutionsregeln definieren, nach denen die ursprünglichen Tiles durch komplexe Muster ersetzt werden. Es lässt sich beispielsweise für das Penrose Pattern zeigen, dass bei geeigneter Wahl der Substitutionsregeln wieder ein Penrose-Pattern entsteht. Dieser Prozess kann in zwei Richtungen stattfinden: „Verfeinert“ man die Struktur durch Ersetzung einfacher Strukturen (hier: Rauten) durch komplexere Muster und skaliert anschließend geeignet, so nennt man diesen Prozess Deflation; die Umkehrung dieses Prozesses nennt man dagegen Inflation.

Wendet man nun auf einen der Grundbausteine wiederholt die Substitutionsregeln an (Deflation), so erhält man einen mit jedem Substitutionsschritt komplexer werdenden Teil des betreffenden Tilings. Ein etwas komplexerer Algorithmus, die sogenannte updown-Methode, die Inflations- und Deflationsschritte anwendet, ist in [19] beschrieben.

Besonders instruktiv kann dieser Sachverhalt am Penrose-Pattern gezeigt werden, wenn man als Grundbausteine halbierte Rauten verwendet: Durch fortgesetzte Anwendung der in Abbildung 1.9 dargestellten Substitutionsregeln erhält man das in Abbildung 1.10 gezeigte, immer feiner werdende Muster.

### 1.2.3 Projektion eines höherdimensionalen periodischen Gitters

Wie in Abschnitt 1.3 am Beispiel der Fibonaccikette ausführlicher dargestellt wird, können quasiperiodische Strukturen (wie auch inkommensurable Strukturen) als periodische

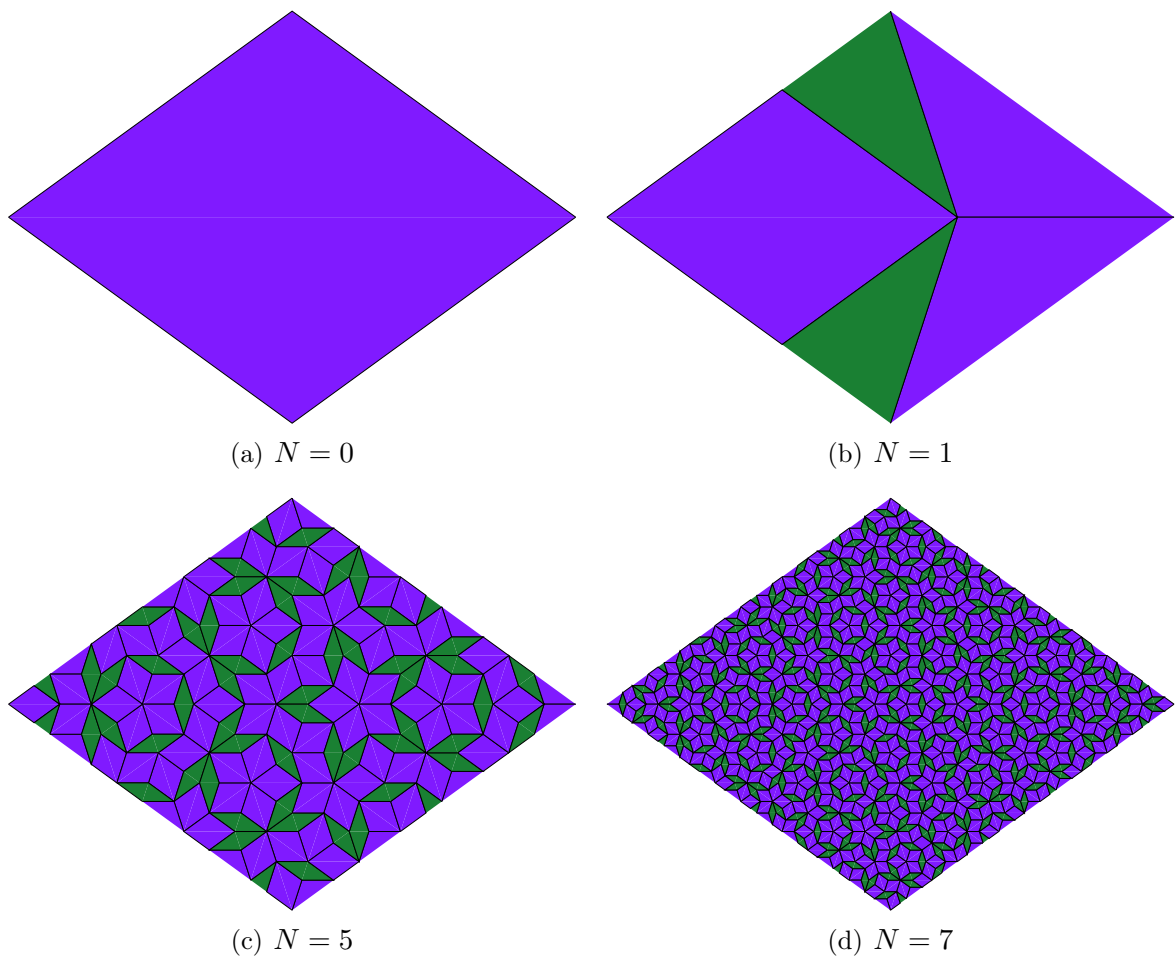


**Abbildung 1.9:** Penrose Pattern: Substitutionsregeln nach Zerlegung der Rauten in Dreiecke

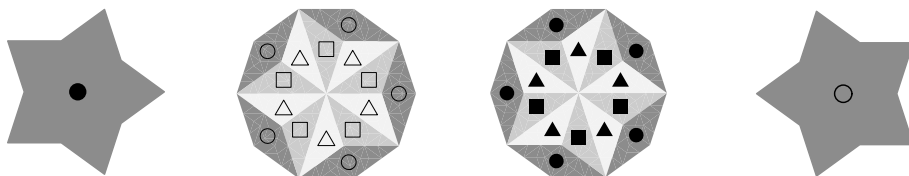
Strukturen in einem Raum höherer Dimension betrachtet werden, die auf einen niedrigerdimensionalen Raum abgebildet werden. Die Dimensionen des höherdimensionalen Raum werden dabei auf diesen niedrigerdimensionalen physikalischen Raum (oder Parallelraum) und den dazu senkrechten Orthogonalraum aufgeteilt.

Schneidet der physikalische Raum das höherdimensionale Gitter rational, so ergibt die Projektion des Gitters auf den physikalischen Raum wiederum ein periodisches Gitter. Ist der Schnitt dagegen irrational, so liegen die projizierten Punkte dicht im physikalischen Raum. Um ein quasiperiodisches Gitter zu erhalten muss die Zahl der projizierten Gitterpunkte eingeschränkt werden. Dazu gibt es zwei gängige Verfahren:

- **Streifenprojektionsformalismus:** Projiziert man eine Gitterzelle des höherdimensionalen Gitters auf den Orthogonalraum, so erhält man den sogenannten Akzeptanzbereich. Die anschließende Projektion aller Gitterpunkte, deren Projektion auf den Orthogonalraum im Akzeptanzbereich liegt, auf den Parallelraum ergibt das gewünschte quasiperiodische Gitter.
- **Formalismus der atomaren Hyperflächen:** Heftet man an jeden Punkt des höherdimensionalen Gitters ein Polytop der Dimension des Orthogonalraums, das orthogonal zum physikalischen Raum ist (eine atomare Hyperfläche), so kann man die Schnittpunkte der Polytope (atomaren Hyperflächen) mit dem physikalischen Raum



**Abbildung 1.10:** Durch fortgesetzte Anwendung der Substitutionsregeln entsteht aus den Teildreiecken einer breiten Raute ein immer größer werdender Teil eines Penrose-Patterns. Erstellt basierend auf [18].



**Abbildung 1.11:** Atomare Hyperflächen für das Burkov-Zeger-Modell für dekadonales AlCuCo nach [20, 21]

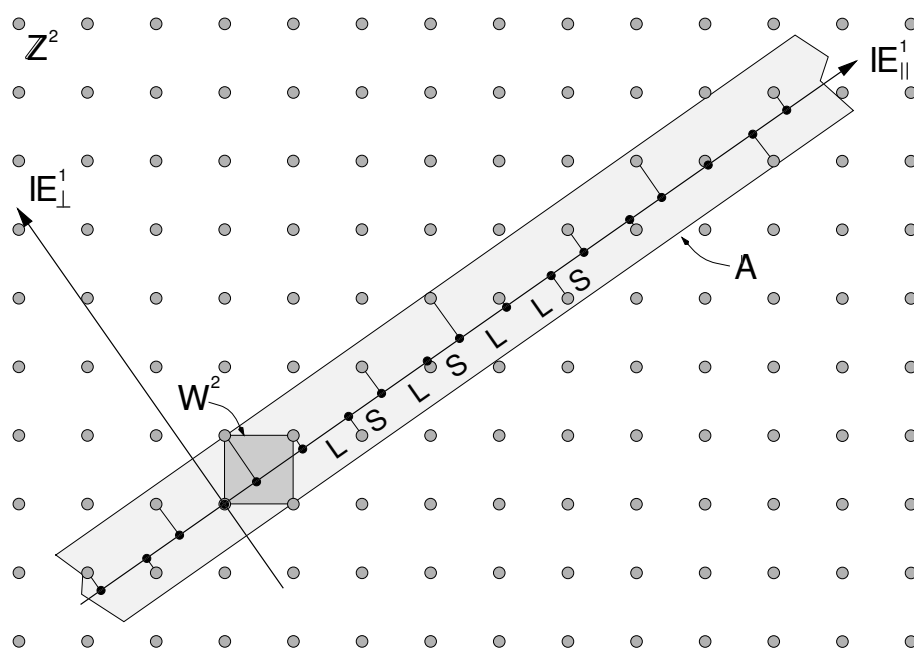


Abbildung 1.12: Fibonaccikette im Streifenprojektionsformalismus [22]

bestimmen. Diese Schnittpunkte bilden das gesuchte quasiperiodische Gitter. Abbildung 1.11 zeigt zur Veranschaulichung atomare Hyperflächen für ein Strukturmodell für dekadagonales AlCuCo. Die Symbole geben dabei das bei einem Schnitt in der betreffenden Region für den Gitterpunkt zu wählende chemische Element an.

## 1.3 Die Fibonaccikette

Eine der einfachsten quasiperiodischen Strukturen ist die eindimensionale Fibonaccikette. Sie ist eine unendliche lineare Anordnung gleichartiger Teilchen, die sich dadurch auszeichnet, dass benachbarte Teilchen zwei mögliche Abstände haben können: Es treten ausschließlich die Abstände  $L$  (long) und  $S$  (short) auf, deren Quotient die Zahl des Goldenen Schnitts  $\tau$  ist. Die Abfolge von  $L$ - und  $S$ -Segmenten ist dabei eben nicht periodisch, sondern lässt sich wie im Folgenden gezeigt auf verschiedene Arten konstruieren.

### 1.3.1 Substitution

Wendet man auf  $L$  wiederholt die Substitutionsregel

$$L \rightarrow LS \quad (1.25a)$$

$$S \rightarrow L \quad (1.25b)$$



an, so erhält man einen wachsenden Teil der Fibonaccikette:

Iteration	Kette	Segmente
1	L	1
2	LS	2
3	LSL	3
4	LSLLS	5
5	LSLLSLSL	8
...		

Man sieht hier, dass ab dem dritten Schritt jeweils die in den beiden vorhergehenden Iterationen bestimmten Teilketten zusammengesetzt werden. Da die Anzahl der Segmente der beiden ersten Iterationen jeweils Fibonaccizahlen sind, folgt daraus unmittelbar, dass die Längen der so gewonnen Teilketten der Fibonaccikette Fibonaccizahlen sind.

### 1.3.2 Projektion

Die Fibonaccikette lässt sich auch über den Streifenprojektionsformalismus definieren, wie Abbildung 1.12 zeigt: Das höherdimensionale Gitter ist hier der  $\mathbb{Z}^2$ , der durch Kreise angedeutet ist. Der physikalische Raum oder Parallelraum ist die mit  $\mathbb{E}_{\parallel}^1$  bezeichnete Gerade, der dazu senkrechte Orthogonalraum ist mit  $\mathbb{E}_{\perp}^1$  bezeichnet. Den hellgrau dargestellten Akzeptanzbereich  $A$  erhält man durch Projektion der mit  $W^2$  bezeichneten Einheitszelle auf den Orthogonalraum.

Werden nun alle im Akzeptanzbereich liegenden Punkte des Gitters auf den Parallelraum projiziert, so erhält man eine Folge von langen L und kurzen S Segmenten. Wählt man als Steigung des Parallelraums eine rationale Zahl, so ist diese Folge periodisch. Ist die Steigung dagegen gleich  $\tau^{-1}$ , ergibt diese Projektion die quasiperiodische Fibonaccikette.

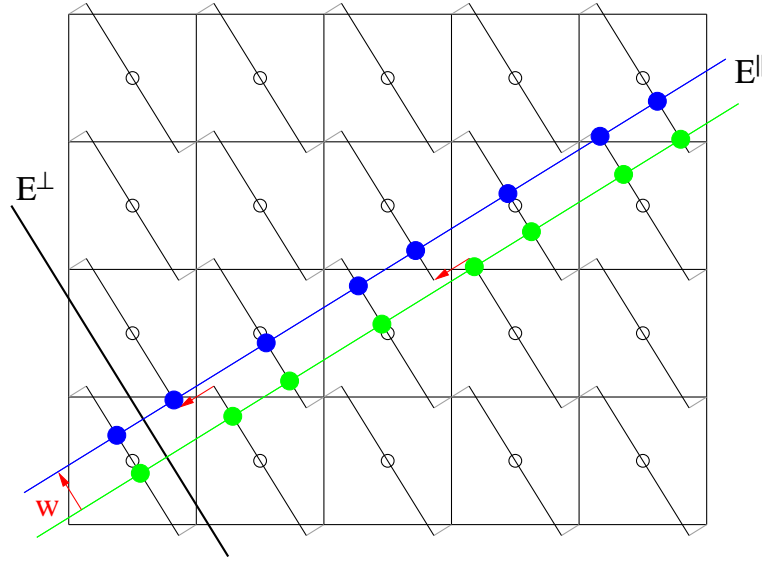
### 1.3.3 Teilchenpositionen

Für die Simulation der Fibonaccikette in Kapitel 3 werden konkrete Teilchenpositionen benötigt. Bemerkenswerterweise existiert die einfache Vorschrift

$$x_n = nS + (L - S) \cdot \left\lfloor \frac{n}{\tau} \right\rfloor \quad (1.26)$$

zur Berechnung der Orte  $x_n$  der Teilchen mit den Indizes  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Die hier auftretende Gaußklammer  $\lfloor r \rfloor$  ordnet dabei der reellen Zahl  $r$  die größte ganze Zahl  $\lfloor r \rfloor \leq r$  zu.

Diese Gleichung folgt unmittelbar aus dem Formalismus der atomaren Hyperflächen (Abbildung 1.13): Setzt man die Partikel auf ein diskretes Gitter  $(k, l)$  mit  $k, l \in \mathbb{Z}$  und heftet



**Abbildung 1.13:** Flip in der Fibonaccikette im Formalismus der atomaren Hyperflächen nach [23]

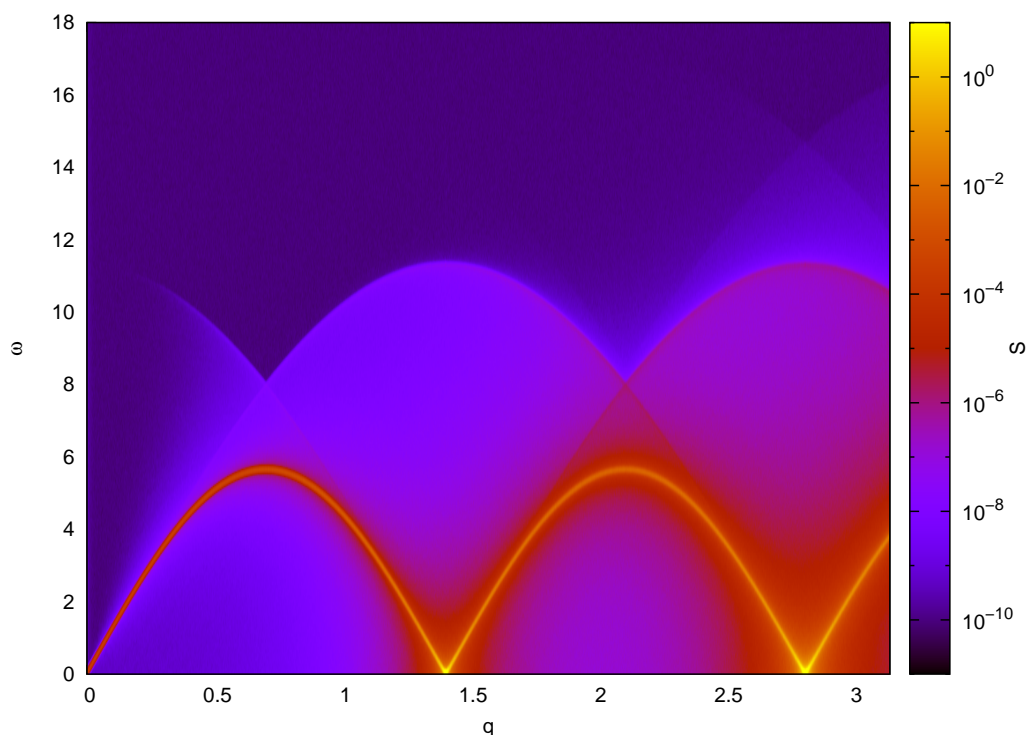
daran als Hyperflächen Strecken vom Punkt  $(k, l)$  zu  $(k, l) + \frac{\tau^2}{1+\tau^2}(1, -\tau)$ , und wählt man als Parallelraum die Ursprungsgerade  $y = \tau^{-1}x$ , so kann man aus den Hyperflächen der Atome bei  $(k, l)$  mit  $l = n - k$  einen Linienzug bilden. Jeder auf diese Weise konstruierte Linienzug schneidet den Parallelraum genau einmal und entspricht so dem  $n$ -ten Teilchen der Fibonaccikette.

Man kann leicht nachrechnen, dass genau die Hyperfläche dieses Linienzugs den Parallelraum schneidet, für die  $k = \lfloor \frac{n}{\tau} \rfloor$  gilt. Berücksichtigt man nun, dass der Vektor  $(1, 0)$  im Gitter einem  $L$ -Segment im Parallelraum entspricht und analog der Vektor  $(0, 1)$  einem  $S$ -Segment, so erhält man als Position des  $n$ -ten Teilchens der Kette:

$$\begin{aligned}
 x_n &= kL + lS \\
 &= kL + (n - k)S \\
 &= nS + k(L - S) \\
 &= nS + \left\lfloor \frac{n}{\tau} \right\rfloor \cdot (L - S)
 \end{aligned} \tag{1.27}$$

### 1.3.4 Reziproker Raum

Die Eigenschaft der Quasikristalle, im Beugungsbild eine Vielzahl von Bragg-Peaks unterschiedlicher Intensität zu zeigen, konnte in meiner Diplomarbeit [24] auch für die Fibonaccikette nachgewiesen werden: Der reziproke Raum wird hier von zwei Basisvektoren  $Q$  und  $\tau Q$  aufgespannt. Die Orte der Bragg-Peaks sind alle Linearkombinationen daraus und damit diskret, aber dicht. Während man bei der Auftragung des Strukturfaktors über die Wellenzahl  $q$  und die Frequenz  $\omega$  für eine periodische Kette (Abbildung 1.14) die typischen,

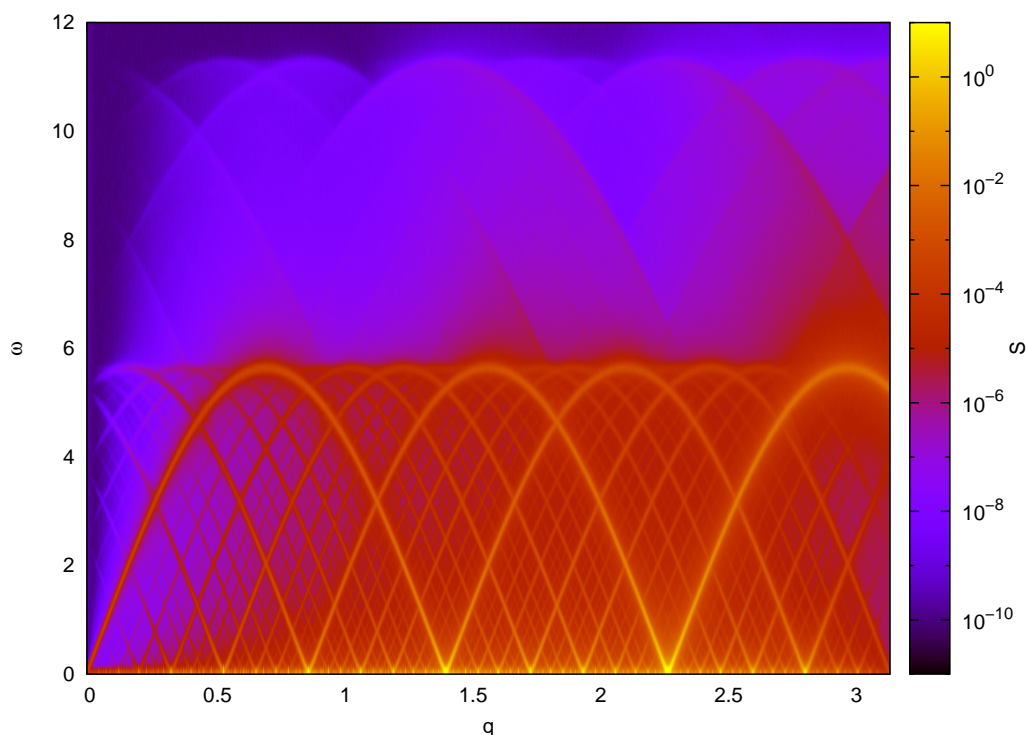


**Abbildung 1.14:** Periodische Kette: Numerische Berechnung des kohärenten Anteils des Struktur factors bei  $\langle E \rangle = 0,01$  nach [24]

periodischen Bögen der Phonondispersionsrelation erhält, zeigt ein entsprechendes Diagramm für eine Fibonaccikette (Abbildung 1.15) daher eine große Zahl von Bögen, die an den verschiedenen auf der  $q$ -Achse liegenden Bragg-Peaks angeheftet sind. Dieses Phänomen wurde für verschiedene Wechselwirkungspotentiale detailliert in Steffen Sonntags Arbeit [25] untersucht.

## 1.4 Approximanten

Wendet man eines dieser Projektionsverfahren an, so hängt die Periodizität der resultierenden Struktur empfindlich von der Steigung des Schnitts ab: Nur bei irrationalem Schnitt erhält man ein aperiodisches Gitter; bei rationalem Schnitt erhält man dagegen eine periodische Struktur, die der gewünschten aperiodischen Anordnung nur ähnelt, einen sogenannten Approximanten. Die Größe der Einheitszelle des Approximanten kann dabei sehr klein sein (wählt man in Abbildung 1.12 als Parallelraum die erste Winkelhalbierende, so erhält man beispielsweise eine periodische Folge, die ausschließlich aus Segmenten identischer Länge besteht) aber auch beliebig groß gewählt werden: Wählt man als Steigung des Parallelraums in der Abbildung statt  $\tau^{-1}$  den Quotienten zweier aufeinanderfolgender Fibonaccizahlen ( $1/1, 1/2, 2/3, 3/5, \dots$ ), so wächst die Einheitszelle über alle Grenzen, die



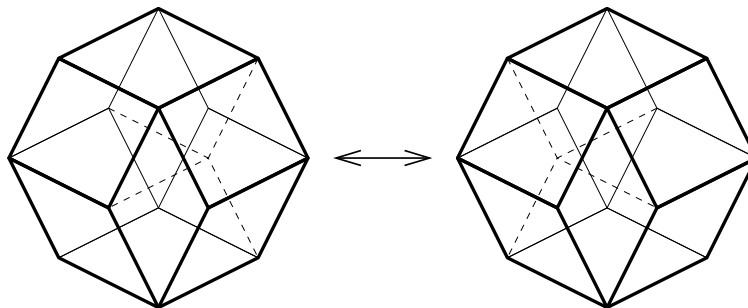
*Abbildung 1.15: Dynamische Fibonaccikette: Numerische Berechnung des kohärenten Anteils des Strukturfaktors bei  $\langle E \rangle = 0,01$  nach [24]*

resultierende Struktur ähnelt mehr und mehr der Fibonaccikette (der man eine „unendlich große Einheitszelle“ zuordnen kann).

Approximanten sind nützlich zur theoretischen Modellierung und zur numerischen Simulation von Quasikristallen, da unendlich große Systeme naturgemäß problematisch zu behandeln sind. Diese Strukturen sind auch aus dem Experiment bekannt; weicht die Stöchiometrie geringfügig von der des Quasikristalls ab, so bilden sich periodische Phasen, die aber große Einheitszellen aufweisen und schon viele Eigenschaften der Quasikristalle zeigen; ein bekanntes Beispiel sind hier die als Approximanten des ikosaedrischen Al-Pd-Mn geltenden  $\xi$ -Phasen.

## 1.5 Der phasonische Freiheitsgrad

Bei unveränderter Steigung des Parallelraums gibt es noch die translatorischen Freiheitsgrade. Verschiebt man den physikalischen Raum im höherdimensionalen Gitter, so sind zwei Komponenten zu unterscheiden: Die Verschiebung parallel zum physikalischen Raum entspricht einfach einer gleichzeitigen Parallelverschiebung aller Atome, wie sie als translatorischer Freiheitsgrad bei jedem Körper möglich ist. Verschiebt man den physikalischen Raum dagegen senkrecht, so bleiben viele Gitterpunkte unverändert, da sich die projizierte



**Abbildung 1.16:** Flip in einem dreidimensionalen Tiling nach [26]

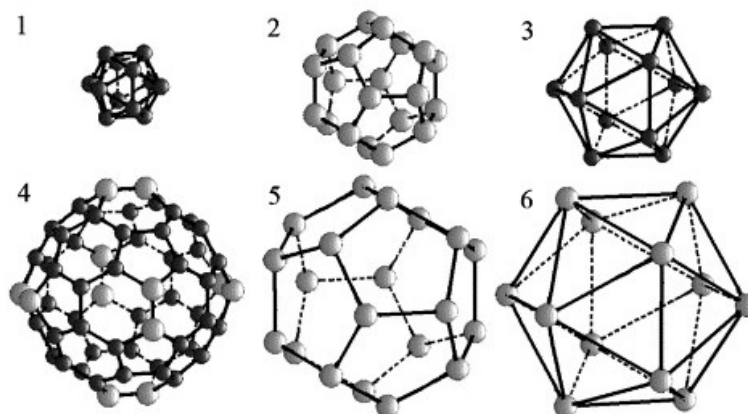
Position nicht ändert (bzw. die Position des Schnitts gleich bleibt). Allerdings fallen Punkte weg, wenn die entsprechenden Gitterpunkte des höherdimensionalen Gitters nicht mehr im Akzeptanzbereich liegen (oder der Parallelraum die atomare Hyperfläche nicht mehr schneidet). Für jeden dieser weggefallenen Gitterpunkte entsteht aber ein anderer Gitterpunkt. Durch eine Verschiebung entlang des Orthogonalraums vollziehen Gitterpunkte einer quasiperiodischen Struktur also diskrete Sprünge, sogenannte Flips. Diese für Quasikristalle typische Bewegungsmoden bezeichnet man im Gegensatz zur kontinuierlichen phononischen Bewegung als „Phasonen“.

Anschaulich lässt sich dies für die Fibonaccikette in Abbildung 1.13 nachvollziehen: Die untere (grüne) Linie stellt den Parallelraum in der Ausgangsposition dar. Verschiebt man nun diese Linie um den zum Orthogonalraum parallelen Vektor  $\mathbf{w}$ , so springen nacheinander zwei Atome (also Schnittpunkte der atomaren Hyperflächen mit dem Parallelraum) in diesem Bildausschnitt auf eine benachbarte Position. Hierbei ändern sich LS-Sequenzen zu SL-Sequenzen (oder umgekehrt). Dass die Teilchenzahl hierbei erhalten bleibt, wird schon aus der Tatsache ersichtlich, dass jeder der dargestellten aus verbundenen atomaren Hyperflächen bestehende Linienzüge den Parallelraum genau einmal schneidet.

Bemerkenswert hierbei ist, dass ein Flip ein lokales Phänomen ist, im Eindimensionalen wird also beispielsweise eine LS-Umgebung zu einer SL-Umgebung. Dies ist auch in höherdimensionalen quasiperiodischen Strukturen der Fall: Wie Abbildung 1.16 zeigt, bleiben auch in einem dreidimensionalen Tiling die meisten Vertexpositionen erhalten, nur wenige Tiles ändern sich durch den Flip eines Punktes.

## 1.6 Strukturmodelle

Seit den ersten Experimenten Shechtmans wurde eine Fülle von quasikristallinen Substanzen beobachtet. Es handelt sich dabei praktisch ausschließlich um im Labor hergestellte Metalllegierungen. Bisher wurde lediglich ein natürlich vorkommendes quasikristallines Material entdeckt, eine Verbindung aus Aluminium, Kupfer und Eisen [27], die ikosaedrische Symmetrie aufweist.



*Abbildung 1.17: Hierarchischer Aufbau eines Clusters in einer Mg-Al-Zn-Legierung nach [30]*

Die Strukturaufklärung dieser Materialien ist schwierig, da die üblichen Beugungsmethoden bei einer aperiodischen Struktur nicht mehr zur Verfügung stehen („Where are the atoms?“ [28]). Dieses Problem wird einerseits von der experimentellen Seite angegangen, sei es mit elektronenmikroskopischen Methoden oder aber durch die Analyse tausender Peaks in Beugungsbildern. Andererseits ist auch der Zugang über die Simulation möglich, indem mittels Monte-Carlo-Methoden die Energie einer Ausgangsstruktur geeigneter Stöchiometrie minimiert wird [29]. Zusätzlich lassen sich aus rein geometrischen Überlegungen Strukturmodelle gewinnen, deren Vorhersagen mit dem Experiment verglichen werden können. Auf letzterer Methode beruht das Modell für dekadagonales AlCuCo von Zeger et al. (Abbildung 4.1, [6]), auf dem das in Abschnitt 4.1 vorgestellte statistische Modell aufbauen wird.

## 1.7 Eigenschaften der Quasikristalle

Grundsätzlich lassen sich zwei Typen von Quasikristallen unterscheiden: Der eine ist bezüglich sämtlicher Raumrichtungen aperiodisch (ikosaedrische Phasen), der andere besitzt eine periodische Richtung, entlang der Ebenen quasiperiodischer Symmetrie angeordnet sind (beispielsweise dekadagonale Phasen).

Trotz der Aperiodizität fallen in den quasiperiodischen Systemen wiederkehrende Strukturen – sogenannte Cluster – auf: In den dekadagonalen Phasen kommen beispielsweise ringförmige Strukturen vor, während ikosaedrische Phasen oder deren oben erwähnten Approximanten [31] ineinandergeschachtelte Polyeder aufweisen (Abbildung 1.17); bekannt sind hier beispielsweise Mackay- und Bergman-Cluster. Diese Cluster spielen unter anderem bei mechanischer Belastung eine Rolle, so verlaufen beispielsweise Risse um diese Cluster herum [32].

Aufgrund der Aperiodizität der Quasikristalle und der großen Einheitszellen der Approxi-

manten verhalten sich diese Materialien bei mechanischer Belastung grundlegend anders als kristalline Festkörper: Die einfache Erklärung von Verformungen durch die Propagation von Versetzungen, ausgehend von Korngrenzen oder Gitterfehlern, genügt hier nicht mehr zur vollständigen Beschreibung: Bei Quasikristallen gibt es eben kein periodisches Gitter niedriger Dimension, und bei den Approximanten wäre die kollektive Bewegung aller Atome einer Einheitszelle energetisch ungünstig. Stattdessen beobachtet man hier sogenannte Metaversetzungen [33, 34]; sie führen zu neuen lokalen Umgebungen, deretwegen eine Umordnung nach dem Durchlaufen erforderlich wird: durch phasonische Flips wandern Cluster und es bildet sich wieder ein Tiling. Dieser Vorgang, beobachtbar als sogenannte Phasonwände, ist – insbesondere bei niedrigen Temperaturen – langsam gegen die Propagationsgeschwindigkeit, so dass diese Materialien bei niedrigen Temperaturen sehr spröde sind.

Weitere Eigenschaften, die mit der aperiodischen Struktur beziehungsweise den großen Einheitszellen oder aber dem Auftreten der Cluster erklärt werden – wenn auch noch unvollständig verstanden –, sind die geringe elektrische Leitfähigkeit sowie die niedrige Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen, die völlig atypisch für Metallverbindungen sind [35].

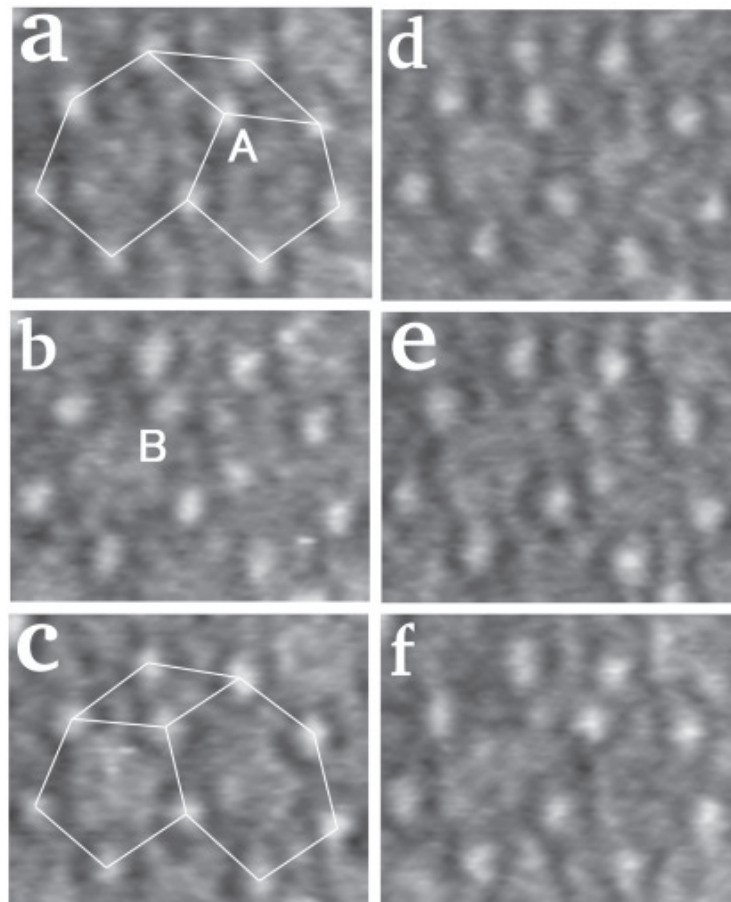
Für das Auftreten von Quasikristallen scheint eine komplexe Energielandschaft mit vielen lokalen Minima typisch zu sein. Solche Potentiale prägen dem System konkurrierende Längenskalen auf, was die Bildung von quasiperiodischen Strukturen begünstigt, wie beispielsweise das zweidimensionale monoatomare Lennard-Jones-Gauss-System zeigt [36, 37]. Zwischen diesen Minima sind nun leicht Sprünge möglich, was zu verhältnismäßig hohen Diffusionsraten führt [38, 39].

## 1.8 HRTEM-Beobachtungen

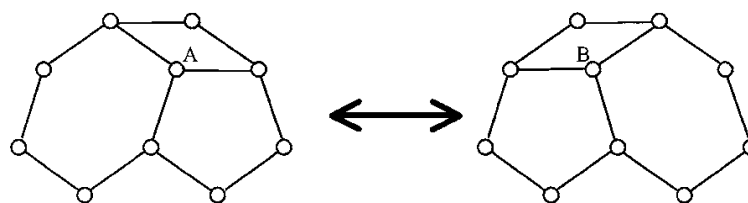
Bei HRTEM-Experimenten (siehe beispielsweise [41] für Grundlegendes zur Elektronenmikroskopie) beobachteten Edagawa et al. (Abbildung 1.18, [3]), dass Aufnahmen bestimmter dekadonaler quasikristalliner Phasen Flecken zeigen, die auf den Vertices eines Tilings liegen. Der Abstand der Flecken (und damit die Länge der Basisvektoren im Tiling) liegt bei etwa 2 nm. Diese Größenskala legt nahe, dass den in der Abbildung sichtbaren Flecken nicht einzelne Atome sondern größere Strukturen zugrunde liegen.

Bemerkenswert an diesen Aufnahmen ist die Zeitentwicklung: Man sieht, dass helle Flecken verschwinden oder aber entstehen können. Bildet man aus den Flecken ein Tiling (Abbildung 1.19), so liegt die Vermutung nahe, dass hier ein phasonischer Flip beobachtet werden kann, bei dem ein Fleck an Position A verschwindet und an Position B wieder auftaucht (und später umgekehrt). Edagawa et al. belegen dies zusätzlich, indem sie das Tiling auch im Orthogonalraum betrachten und dabei feststellen, dass die betroffenen Vertices dort am Rand einer atomaren Hyperfläche liegen, wie es für Phasonen zu erwarten ist.

Es ist interessant festzustellen, dass dieser Prozess mehrere Sekunden oder sogar Minuten



**Abbildung 1.18:** Beobachtungen eines Flips in einem HRTEM-Experiment durch Edagawa et al. [40, 3]: Bei 1123 K wurde dekadagonales AlCuCo untersucht. Die hellen Flecken sind etwa 2 nm voneinander entfernt. Die Bilder sind 0, 5, 8, 110, 113 und 115 Sekunden nach dem Referenzzeitpunkt entstanden.



**Abbildung 1.19:** Schematische Darstellung des in Abbildung 1.18 dargestellten Flips [3]



benötigt: Bestimmt man die Zeitskalen atomarer Flips in Neutronenstreuungs-Experimenten [2] aus den Schultern um die Peaks des Strukturfaktors, so muss man von Zeitskalen im Pikosekunden-Bereich ausgehen. Desweiteren wird beobachtet, dass diese Flips nicht etwa periodisch erfolgen, sondern sehr unregelmäßig auftreten; der Übergang zwischen den Zuständen A und B liegt im Bereich von 10 Sekunden bis 10 Minuten.

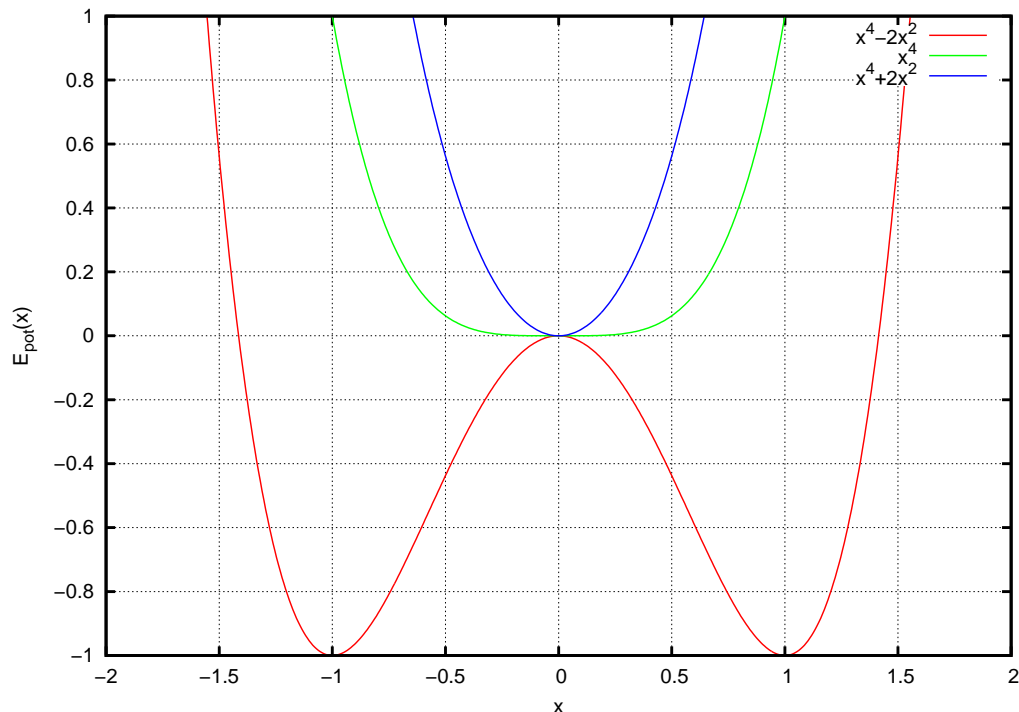
Es ist eines der Ziele der vorliegenden Arbeit, diese Erscheinung anhand eines von einem quasikristallinen atomaren Modell abgeleiteten statistischen Modells zu erklären.



## Kapitel 2

# Anharmonischer Oszillator

Eine wesentliche Eigenschaft von Quasikristallen ist das Auftreten von Teilchenflips. In Kapitel 3 werden daher eindimensionale Modellsysteme konstruiert, in denen der Einfluss atomarer Sprünge auf thermodynamische Größen untersucht werden kann. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der von Edagawa et al. gemessenen anomalen Wärmekapazität bei hohen Temperaturen.



*Abbildung 2.1: Potential des anharmonischen Oszillators: Variation des Koeffizienten  $b$  des harmonischen Terms*

Hierbei werden für verschiedene Systeme mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst, wozu die Kenntnis eines Wechselwirkungspotentials notwendig ist. Da dieses Potential Sprünge von Teilchen zwischen verschiedenen Gleichgewichtspositionen zulassen muss, bietet es sich als erster Ansatz an, ein einfaches anharmonisches Doppelmuldenpotential zu wählen, das zwei energetisch äquivalente Grundzustände und eine dazwischen liegende Energiebarriere aufweist [42, 43].

Da die Dynamik der Ketten entscheidend auf diesem anharmonischen Potential beruht und weil sich viele thermodynamische Eigenschaften dieser Systeme schon alleine aus dem Doppelmuldenpotential ablesen lassen, wird der anharmonische Oszillator in diesem Kapitel angelehnt an meine Diplomarbeit [24] ausführlich eingeführt. Dieses Kapitel sowie das folgende dritte reproduziert weitgehend Abschnitte aus meiner Diplomarbeit, ist aber erforderlich zum Verständnis der zentralen Aussagen über die spezifische Wärme in Quasikristallen in Abschnitt 3.2.3.

## 2.1 Potential und verallgemeinerte Koordinaten

Es wird zuerst die Bewegung eines Teilchens der Masse  $M$  im Potential

$$E_{\text{pot}} = ax^4 + bx^2 \quad (2.1)$$

mit  $a > 0$  betrachtet. Hier sind drei Fälle zu unterscheiden (siehe dazu auch Abbildung 2.1):

- $b < 0$ : Dieser Fall beschreibt ein Doppelmuldenpotential: Im Ursprung befindet sich ein lokales Maximum. An den Stellen  $x_{\pm} := \pm\sqrt{\frac{|b|}{2a}}$  treten dagegen zwei globale Minima auf. Die Höhe der Energiebarriere beträgt dabei

$$E_0 := -E_{\text{pot}}(x_{\pm}) = \frac{b^2}{4a} \quad (2.2)$$

- $b = 0$ : Hier verschwindet das Maximum.
- $b > 0$ : Auch hier ist kein Maximum vorhanden. Die Kombination des anharmonischen Terms mit dem harmonischen Term lässt – ebenso wie bei der Doppelmulde – ein komplexes Wechselspiel erwarten: Bei niedrigen Energien und Auslenkungen wird der harmonische Term großen Einfluss auf das Verhalten des Systems haben; steigert man aber die Energie, so wird der harmonische Term in den Hintergrund rücken und sich das System dem rein anharmonischen Fall  $b = 0$  annähern.

### Potential mit harmonischem Anteil

Für die beiden Fälle  $b < 0$  und  $b > 0$  bietet sich die Einführung folgender Koordinaten an:

$$\begin{aligned}
\text{Ort:} \quad & u = \sqrt{\frac{2a}{|b|}} \cdot x \\
\text{Zeit:} \quad & \tau = \sqrt{\frac{|b|}{M}} \cdot t \\
\text{Energie:} \quad & \varepsilon = \frac{E}{E_0} = \frac{4a}{b^2} \cdot E \\
\text{Temperatur:} \quad & \vartheta = \frac{kT}{E_0} = \frac{4a}{b^2} \cdot kT
\end{aligned}$$

Mit  $X' := \frac{\partial}{\partial \tau} X$  erhält die Gesamtenergie folgende Form:

$$\varepsilon = u'^2 + u^4 \pm 2u^2 \quad (2.3)$$

Hieraus folgt die hamiltonsche Bewegungsgleichung

$$u'' = -2(u^3 \pm u) \quad (2.4)$$

mit der Lösung

$$u = \tilde{u} \operatorname{cn}(\Phi|m) \quad (2.5a)$$

$$u' = -\tilde{u}\tilde{\omega} \operatorname{sn} \Phi \operatorname{dn} \Phi \quad (2.5b)$$

mit

$$\tilde{\omega}^2 = 2\kappa \quad (2.5c)$$

$$\tilde{u}^2 = \kappa \mp 1 \quad (2.5d)$$

$$m = \frac{\kappa \mp 1}{2\kappa} \quad (2.5e)$$

wobei  $\operatorname{cn}$ ,  $\operatorname{sn}$  und  $\operatorname{dn}$  Jacobische Elliptische Funktionen bezeichnen (siehe dazu Anhang A) und folgende Größen verwendet werden:

$$\Phi := \tilde{\omega}\tau + \Phi_0 \quad (2.6)$$

$$\kappa := \sqrt{\varepsilon + 1} \quad (2.7)$$

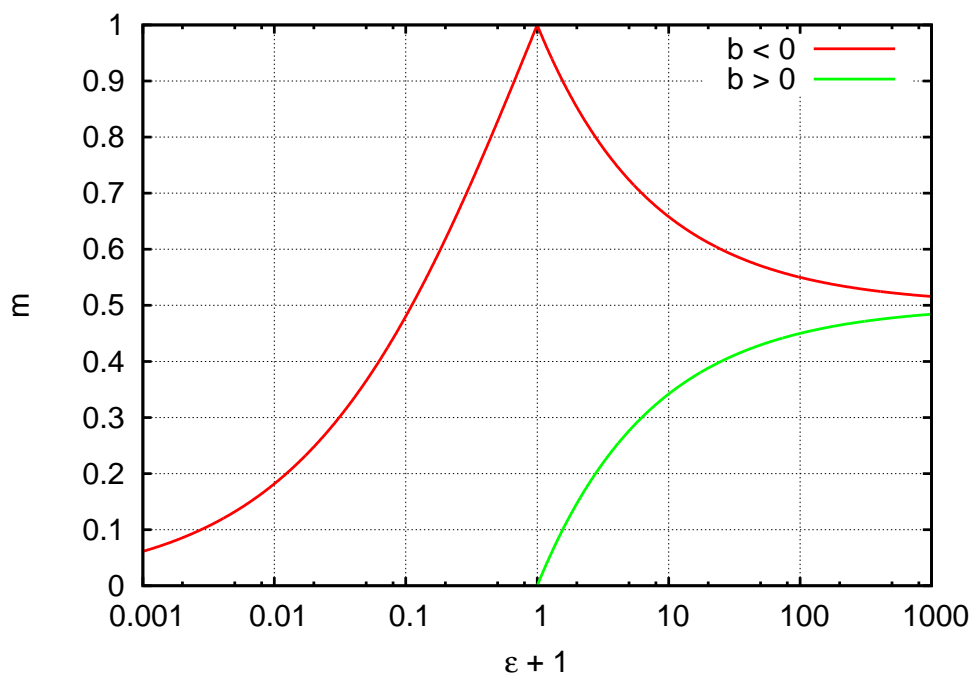
In diesen Gleichungen steht jeweils das obere Vorzeichen für den Fall  $b > 0$  und das untere für  $b < 0$ .

### Rein anharmonisches Potential

Im Fall  $b = 0$  ist diese Koordinatentransformation nicht zulässig. Allerdings sind die Bewegungsgleichungen in diesem Fall auch in den ursprünglichen Koordinaten hinreichend einfach:

Für

$$E = \frac{1}{2}M\dot{x}^2 + ax^4 \quad (2.8)$$



**Abbildung 2.2:** Abhängigkeit des Parameters  $m$  von der Energie nach [24]. Für den Fall  $\varepsilon < 0$  (Energie geringer als Barrierenhöhe) ist hier der Parameter  $m$  der  $dn$ -Lösung aufgetragen, für  $\varepsilon > 0$  dagegen der  $cn$ -Lösung. Ließe man  $m > 1$  zu, so wäre die  $cn$ -Lösung für alle  $\varepsilon > 1$  gültig und die rote Kurve würde sich ohne Knick nach links fortsetzen.

bzw.

$$M\ddot{x} = -4ax^3 \quad (2.9)$$

erhält man mit  $\Phi := \Omega t + \Phi_0$  als Lösung der Bewegungsgleichung

$$x = A \operatorname{cn}(\Phi|m) \quad (2.10a)$$

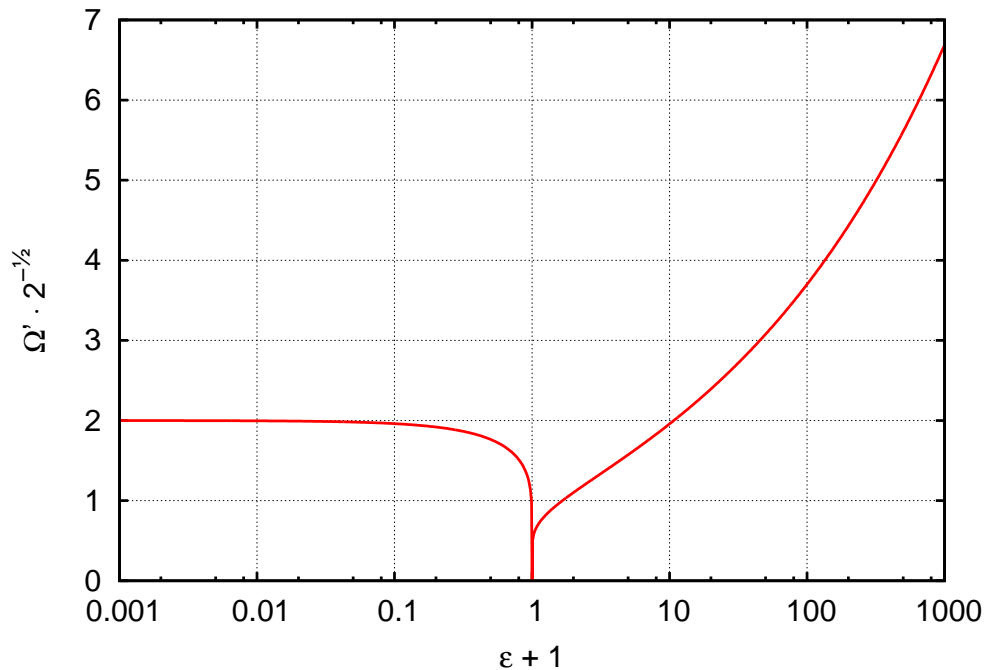
$$\dot{x} = -A\Omega \operatorname{sn} \Phi \operatorname{dn} \Phi \quad (2.10b)$$

mit

$$\Omega^2 = \frac{4}{M} \sqrt{Ea} \quad (2.10c)$$

$$A^2 = \sqrt{\frac{E}{a}} \quad (2.10d)$$

$$m = \frac{1}{2} \quad (2.10e)$$



**Abbildung 2.3:** Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz  $\Omega' = \frac{2\pi}{T_{\text{Periode}}}$  von der Energie in der Doppelmulde mit  $a = 1$  und  $b = -2$  nach [24]

## 2.2 Diskussion der Teilchenbahnen

### 2.2.1 Fall $b < 0$ (Doppelmulde)

Für das Doppelmuldenpotential sind drei Fälle zu unterscheiden: Liegt die Energie des Teilchens unter der Energiebarriere bei  $E = 0$ , so ist es in einer der Mulden gebunden, während es sich bei größerer Energie durch beide Mulden bewegt. Als dritter Fall ist ein Teilchen der Schwellenergie zu diskutieren.

#### Ungebundenes Teilchen ( $E > 0$ )

Hier kann die Lösung aus Gleichung 2.5 direkt übernommen werden, die Zeitabhängigkeit des Ortes wird also durch eine cn-Funktion beschrieben (siehe dazu Anhang A.3). Es handelt sich hierbei um eine periodische Schwingung, deren Frequenz  $f$  anders, als man es vom harmonischen Oszillator kennt, energieabhängig ist: Es gilt  $f = \sqrt{\frac{-b}{M}} \cdot \frac{\tilde{\omega}}{4K(\sqrt{m})}$  wobei  $K$  das in Gleichung A.9 definierte vollständige elliptische Integral erster Art ist. Die Schwingungsfrequenz steigt hier mit wachsender Energie ausgehend von 0 (aperiodischer Grenzfall, siehe Fall  $E = 0$ ) monoton über alle Grenzen. Zur Visualisierung dieses Zusammenhangs und zur besseren Vergleichbarkeit mit der harmonischen Näherung ist in Abbildung 2.3 eine

Kreisfrequenz  $\Omega' = \frac{2\pi}{T_{\text{Periode}}}$  mit der Periodendauer  $T_{\text{Periode}}$  für das Potential  $x^4 - 2x^2$  über die Energie aufgetragen. Auch der Parameter  $m$ , der, wie in Anhang A.8 genauer erklärt wird, als Maß für die Anharmonizität des Systems angesehen werden kann, variiert mit der Energie: Mit steigender Energie sinkt er ausgehend von  $m \approx 1$  (aperiodischer Grenzfall) und nähert sich dann  $m \approx \frac{1}{2}$ , was dem rein anharmonischen Oszillator ohne harmonische Komponente entspricht (Abbildung 2.2). Schwingende Teilchen überschreiten in diesem Fall zwei mal in jeder Periode die Energiebarriere, sie sind nicht an eine der beiden Mulden gebunden.

### Gebundenes Teilchen ( $E < 0$ )

Bei Energien unterhalb der Barrierenhöhe ( $-E_0 \leq E < 0$  oder  $-1 \leq \varepsilon < 0$ ) sind die Teilchen dagegen an eine der beiden Mulden gebunden. In diesem Fall wird der Parameter  $m$  größer als 1. Unter Verwendung der in Gleichung A.22c angegebenen Transformation, die den Parameter in das für Jacobische Elliptische Funktionen übliche Intervall  $[0; 1)$  transformiert, erhält man als alternative Schreibweise der Lösung der Bewegungsgleichungen:

$$u = \tilde{u} \operatorname{dn}(\Phi|m') \quad (2.11a)$$

$$u' = -\tilde{u}\tilde{\omega}m' \operatorname{sn}(\Phi|m') \operatorname{cn}(\Phi|m') \quad (2.11b)$$

mit

$$\tilde{\omega}^2 = \varkappa + 1 \quad (2.11c)$$

$$\tilde{u}^2 = \varkappa + 1 \quad (2.11d)$$

$$m' = \frac{2\varkappa}{\varkappa + 1} \quad (2.11e)$$

Die Bewegung wird nun also durch die dn-Funktion beschrieben. Auch hier schwingt das Teilchen um eine Ruhelage, allerdings nicht um den Ursprung, sondern um eines der Potentialminima bei  $u = \pm 1$ ; desweiteren ist die Schwingung nun nicht mehr symmetrisch.

Die Schwingungsfrequenz  $\sqrt{\frac{-b}{M}} \cdot \frac{\tilde{\omega}}{2K(\sqrt{m'})}$  ist weiterhin Energieabhängig. Der transformierte Parameter  $m'$  kann abhängig von der Energie im gesamten Intervall  $[0; 1)$  liegen: Bei niedrigen Energien ist  $m' \approx 0$  und die Bewegung daher annähernd harmonisch ( $\operatorname{dn}(x|m') \approx \sqrt{1 - m' \sin^2 x} \approx 1 - \frac{m'}{2} \sin^2 x = 1 - \frac{m'}{4}(1 - \cos 2x)$ ). Steigt die Energie, nähert sich  $m'$  der 1, die Bewegung wird zunehmend anharmonisch und geht vor Erreichen der Schwellenenergie ( $\varepsilon \approx 0$ ) bei steigenden Periodendauern in den im Folgenden beschriebenen aperiodischen Grenzfall über.

Der Verlauf von  $m(\varepsilon)$  bzw.  $m'(\varepsilon)$  sowie der Schwingungsfrequenz ist den Abbildungen 2.2 und 2.3 zu entnehmen. Die Frequenz liegt bei niedriger Energie annähernd konstant beim



Wert der später diskutierten harmonischen Näherungslösung ( $\sqrt{8}$  beim in der Abbildung zugrunde gelegten Potential). Bei höheren Energien sinkt die Frequenz und strebt bei Annäherung an den aperiodischen Grenzfall gegen 0.

Der zeitliche Verlauf der Schwingung (dn-Funktion) ist in Abbildung A.3 dargestellt, die Bedeutung des Parameters  $m'$  in Anhang A.8 beschrieben.

### Teilchen der Grenzenergie ( $E = 0$ )

Für  $\varepsilon = 0$  geht die cn-Lösung mit  $m = 1$  in eine Hyperbelfunktion über (siehe auch dazu die in Gleichung A.22c angegebene Transformation):

$$u = \tilde{u} \operatorname{sech} \Phi \quad (2.12a)$$

$$u' = -\tilde{u}\tilde{\omega} \tanh \Phi \operatorname{sech} \Phi \quad (2.12b)$$

mit

$$\tilde{\omega}^2 = 2 \quad (2.12c)$$

$$\tilde{u}^2 = 2 \quad (2.12d)$$

Die Bewegung ist also nicht mehr periodisch. Ein Teilchen dieser Energie nähert sich mit abnehmender Geschwindigkeit dem lokalen Maximum, erreicht es aber nicht in endlicher Zeit.

### 2.2.2 Fall $b > 0$

Hier ist keine Fallunterscheidung bezüglich der Energie notwendig, der Parameter  $m$  liegt hier für alle Energien im für den cn üblicherweise verwendeten Intervall  $[0; 1)$ . Auch hier ist die Schwingungsfrequenz abhängig von der Energie. Der Parameter  $m$  steigt ausgehend von 0 bei  $\varepsilon = 0$  (harmonischer Grenzfall) monoton und nähert asymptotisch an  $m = \frac{1}{2}$ , dem rein anharmonischen Hochenergiefall, in dem der harmonische Anteil des Potentials vernachlässigbar ist.

### 2.2.3 Fall $b = 0$

Hier liegt  $m$  konstant bei  $\frac{1}{2}$ , die Bewegung entspricht also den obigen Lösungen bei hoher Energie. Die Teilchen schwingen periodisch mit energieabhängiger Frequenz symmetrisch um  $x = 0$ . Die Abweichung des Parameters  $m$  vom rein anharmonischen Wert  $\frac{1}{2}$  kann also als Maß für den Einfluss des harmonischen Terms aufgefasst werden.

## 2.3 Kleine Energien: harmonische Näherung

Bei kleinen Energien lässt sich das Potential in der Nähe der Potentialminima für  $b \neq 0$  aufgrund des harmonischen Anteils durch Parabeln approximieren, in denen Teilchen annähernd harmonisch schwingen. Es sind wiederum zwei Fälle zu unterscheiden:

### Fall $b < 0$ (Doppelmulde)

Aus der Taylorentwicklung des Potentials um  $x_{\pm}$

$$E_{\text{pot}}(x) = a(x - x_{\pm})^4 \pm 2\sqrt{-2ab}(x - x_{\pm})^3 - 2b(x - x_{\pm})^2 - E_0 \quad (2.13)$$

folgt als harmonische Näherung das Potential

$$E_{\text{harm}}(x) = \frac{1}{2}M\Omega_{\text{harm}}^2(x - x_{\pm})^2 - E_0 \quad (2.14)$$

mit

$$\Omega_{\text{harm}} = 2\sqrt{\frac{-b}{M}} \quad (2.15)$$

### Fall $b > 0$

Aus  $E_{\text{pot}}(x) = ax^4 + bx^2$  ist direkt abzulesen, dass man für  $x \approx 0$  durch Vernachlässigen von  $ax^4$  das Näherungspotential

$$E_{\text{harm}}(x) = \frac{1}{2}M\Omega_{\text{harm}}^2x^2 \quad (2.16)$$

mit

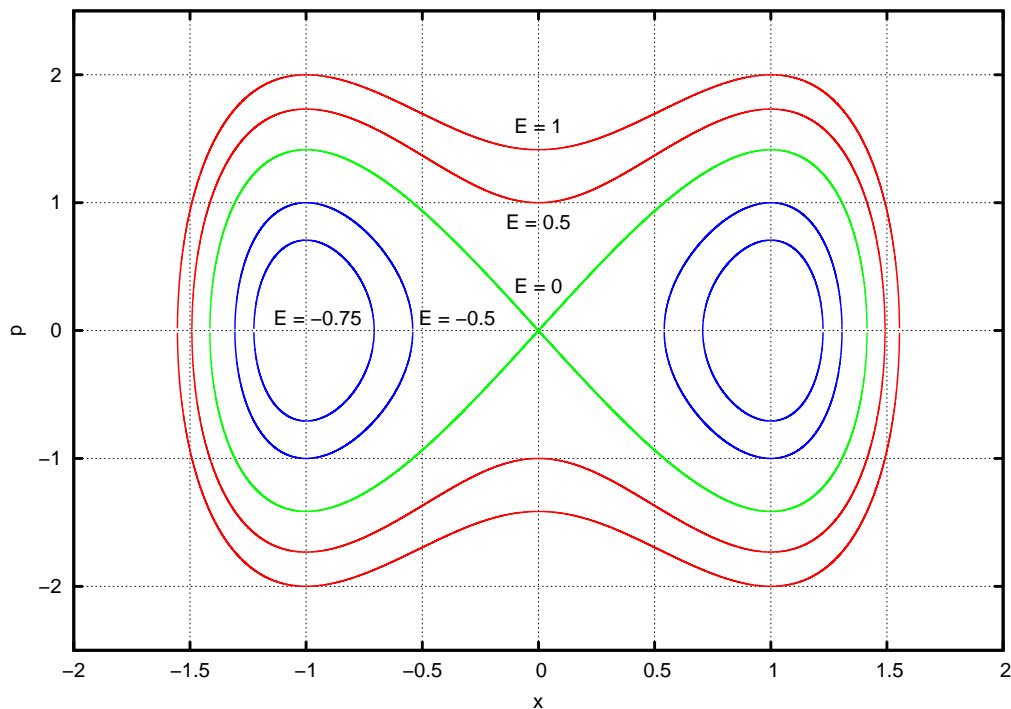
$$\Omega_{\text{harm}} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{b}{M}} \quad (2.17)$$

erhält.

## 2.4 Phasenraum und thermodynamische Mittelwerte

Mit der Bestimmung der Teilchenbahnen sind die Grundlagen zur Betrachtung des Phasenraums des anharmonischen Oszillators gelegt. Nun können das Phasenraumvolumenelement und damit die thermodynamischen Mittelwerte eines Systems aus nicht wechselwirkenden Teilchen, die dem anharmonischen Potential  $E_{\text{pot}}(x) = ax^4 + bx^2$  unterworfen sind, berechnet werden.

Hier sind insbesondere die mittlere potentielle Energie und das Verhältnis der mittleren potentiellen Energie und der mittleren kinetischen Energie von Interesse: Die Berechnung



**Abbildung 2.4:** Trajektorien im Phasenraum für  $a = 1$ ,  $b = -2$  und  $M = 1$

der mittleren potentiellen Energie bereitet die Behandlung der spezifischen Wärmekapazität  $C_{V,\text{pot}} = \frac{\partial \langle E_{\text{pot}} \rangle}{\partial T}$  für die eindimensionalen Modellsysteme vor. Das Verhältnis der beiden Energiebeiträge ist interessant, da der Virialsatz nur für die beiden Spezialfälle  $E_{\text{pot}}(x) = ax^4$  und  $E_{\text{pot}}(x) = bx^2$  anwendbar ist, und daher eine nichttriviale Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist.

Zur Berechnung thermodynamischer Mittelwerte sind die betrachteten Größen über den gesamten Phasenraum zu integrieren. Dabei sind für die Doppelmulde ( $b < 0$ ) zwei Energiebereiche zu beachten: Abbildung 2.4 kann man entnehmen, dass die Phasenraumtrajektorie für  $E = 0$  den Phasenraum in drei Gebiete teilt: Bei niedrigen Energien ( $E < 0$ , dn-Lösung) sind Teilchen in einer der Mulden gebunden, die Phasenraumtrajektorien umschließen ein Energieminimum. Höherenergetische Teilchen ( $E > 0$ , cn-Lösung) bewegen sich über beide Mulden hinweg, die Trajektorien umschließen nun beide Minima und das dazwischenliegende lokale Maximum (Energiebarriere).

Für  $b > 0$  gibt es dagegen für alle Energien nur die cn-Lösung, so dass diese Fallunterscheidung hier nicht notwendig ist.

### 2.4.1 Volumenelement

Das zur Mittelwertbildung benötigte Phasenraumvolumenelement für  $b \neq 0$  berechnet sich mit  $p = \sqrt{2ME_0}u'$  zu

$$dp dx = 2E_0 \sqrt{\frac{M}{|b|}} du du' \quad (2.18)$$

Für den Bereich mit  $E > 0$  folgen aus Gleichung 2.5 mit  $u = \tilde{u} \operatorname{cn} \Phi := \tilde{u} \operatorname{cn} \tilde{\omega} \tau = \tilde{u} \cos \varphi$  und  $\tilde{\omega}^2 = 2\kappa$ ,  $\tilde{u}^2 = \kappa \mp 1$ ,  $m = \frac{\kappa \mp 1}{2\kappa}$ ,  $\varphi = \operatorname{am} \Phi$  diese alternativen Schreibweisen<sup>1</sup>:

$$du du' = \frac{\tilde{\omega}}{2 \operatorname{dn} \Phi} d\kappa d\varphi \quad (2.19a)$$

$$= \frac{\tilde{\omega}}{2} d\kappa d\Phi \quad (2.19b)$$

$$= \kappa d\kappa d\tau \quad (2.19c)$$

$$= \frac{1}{2} d\varepsilon d\tau \quad (2.19d)$$

$$= \frac{1}{2\tilde{\omega}} d\varepsilon d\Phi \quad (2.19e)$$

Für  $E < 0$  gelten dagegen wegen Gleichung 2.11 mit  $u = \tilde{u} \operatorname{dn} \Phi := \tilde{u} \operatorname{dn} \tilde{\omega} \tau = \tilde{u} \sqrt{1 - m \sin^2 \varphi}$  und  $\tilde{\omega}^2 = \kappa + 1$ ,  $\tilde{u}^2 = \kappa + 1$ ,  $m = \frac{2\kappa}{\kappa + 1}$ ,  $\varphi = \operatorname{am} \Phi$  folgende Beziehungen:

$$du du' = \frac{m\tilde{\omega}}{2 \operatorname{dn} \Phi} d\kappa d\varphi \quad (2.20a)$$

$$= \frac{m\tilde{\omega}}{2} d\kappa d\Phi \quad (2.20b)$$

$$= \kappa d\kappa d\tau \quad (2.20c)$$

$$= \frac{1}{2} d\varepsilon d\tau \quad (2.20d)$$

$$= \frac{1}{2\tilde{\omega}} d\varepsilon d\Phi \quad (2.20e)$$

### 2.4.2 Mittlere Energien

Nun lassen sich die zur Berechnung der Wärmekapazität nötigen mittleren Energien bestimmen. Hierbei wird nur das anharmonische Hintergrundpotential zugrunde gelegt, die Mittelwerte beziehen sich also auf nicht wechselwirkende Teilchen im Potential  $ax^4 + bx^2$  (kanonisches Ensemble).

<sup>1</sup>Die Berechnung der ersten Variante (2.19a) ist trivial aber mühselig: Am einfachsten ist es wohl, die Funktionaldeterminante zu Beginn der Rechnung mit  $\operatorname{dn} \Phi = \sqrt{1 - m \sin^2 \varphi}$  zu multiplizieren, um Brüche zu vermeiden.

Der thermodynamische Mittelwert einer von  $x$  und  $p$  bzw.  $u$  und  $u'$  abhängigen Größe  $X$  lautet dann zu

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \int \int dp dx X \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.21)$$

$$= \frac{1}{\tilde{Z}} \int \int du du' X \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{\vartheta}} \quad (2.22)$$

mit den kanonischen Zustandssummen

$$Z = \int \int dp dx e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.23)$$

$$= 2E_0 \sqrt{\frac{M}{|b|}} \cdot \tilde{Z} \quad (2.24)$$

und

$$\tilde{Z} = \int \int du du' e^{-\frac{\varepsilon}{\vartheta}} \quad (2.25)$$

$$= \sqrt{\pi\vartheta} \cdot A_0^\pm(\vartheta) \quad (2.26)$$

mit dem Integral  $A_0^\pm$  aus Gleichung B.2.

Für die kinetische Energie gilt:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle &= \frac{1}{\tilde{Z}} \int \int du du' u'^2 \cdot e^{-\frac{u'^2 + u^4 \pm 2u^2}{\vartheta}} \\ &= \frac{1}{\tilde{Z}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-\frac{u^4 \pm 2u^2}{\vartheta}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} du' u'^2 e^{-\frac{u'^2}{\vartheta}} \\ &= \frac{1}{\tilde{Z}} \cdot A_0^\pm(\vartheta) \cdot \sqrt{\pi\vartheta} \cdot \frac{\vartheta}{2} \\ &= \frac{\vartheta}{2} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Es gilt also der bekannte Zusammenhang  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}kT$ .

Für die potentielle Energie erhält man dagegen:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_{\text{pot}} \rangle &= \frac{1}{\tilde{Z}} \int \int du du' (u^4 \pm 2u^2) \cdot e^{-\frac{u'^2 + u^4 \pm 2u^2}{\vartheta}} \\ &= \frac{1}{\tilde{Z}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} du' e^{-\frac{u'^2}{\vartheta}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} du (u^4 \pm 2u^2) e^{-\frac{u^4 \pm 2u^2}{\vartheta}} \\ &= \frac{1}{\tilde{Z}} \cdot \sqrt{\pi\vartheta} \cdot (A_2^\pm(\vartheta) \pm 2A_1^\pm(\vartheta)) \\ &= \frac{A_2^\pm(\vartheta) \pm 2A_1^\pm(\vartheta)}{A_0^\pm(\vartheta)} \end{aligned} \quad (2.28)$$

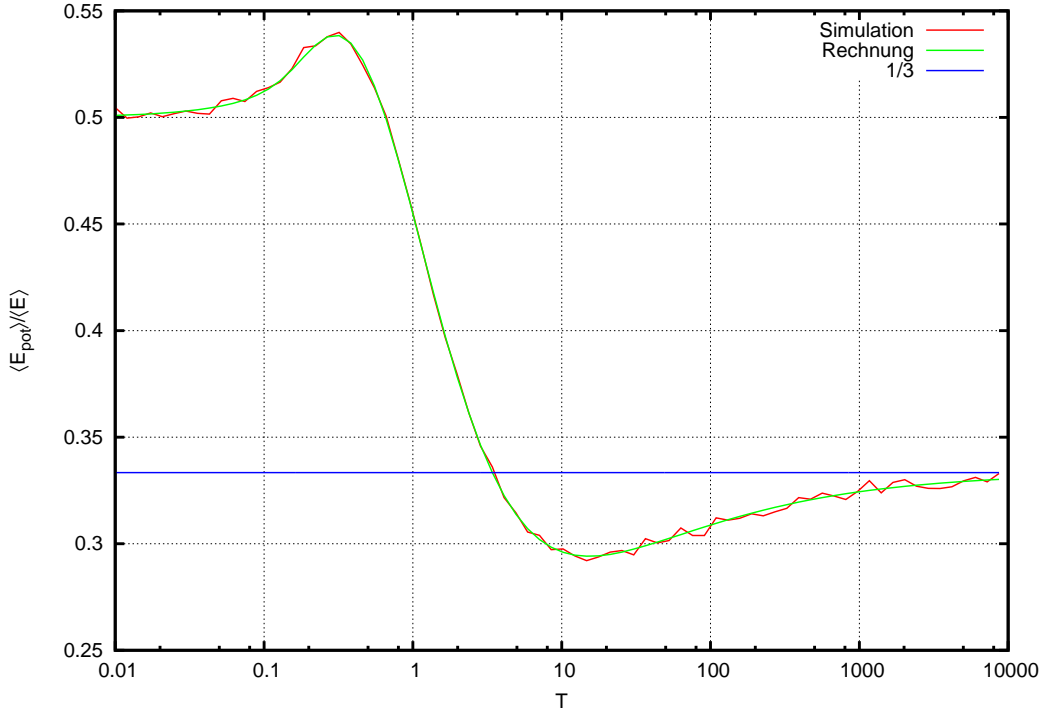


Abbildung 2.5: Energieaufteilung für  $V(x) = x^4 - 2x^2$  nach [24]

Der Anteil der potentiellen Energie (um 1 verschoben, damit  $\varepsilon \geq 0$ ) an der Gesamtenergie beträgt also

$$\begin{aligned} \frac{\langle \varepsilon_{\text{pot}} + 1 \rangle}{\langle \varepsilon_{\text{pot}} + 1 \rangle + \langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle} &= \frac{1}{1 + \frac{\langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle}{\langle \varepsilon_{\text{pot}} + 1 \rangle}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{\vartheta}{2} \frac{A_0^\pm(\vartheta)}{A_2^\mp(\vartheta) \pm 2A_1^\mp(\vartheta) + A_0^\mp(\vartheta)}} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Dieses Verhältnis strebt für  $\vartheta \rightarrow 0$  gegen  $\frac{1}{2}$ , was nach dem Virialsatz für ein Potential  $V(x) \propto x^2$  zu erwarten ist. Für  $\vartheta \rightarrow \infty$  nähert sich dieser Anteil dagegen dem für ein Potential  $V(x) \propto x^4$  zu erwartenden Wert  $\frac{1}{3}$ .

Diese Werte werden wie der gesamte Kurvenverlauf gut durch eine numerische Mittelwertbildung (siehe dazu Anhang C.1) bestätigt, wie Abbildung 2.5 entnommen werden kann.

Es zeigt sich also bei der mittleren potentiellen Energie ein interessanter Übergang zwischen harmonischem Verhalten bei niedrigen Temperaturen und Eigenschaften eines  $x^4$ -Potentials bei hohen Temperaturen. Dabei ist insbesondere bemerkenswert, dass dieser Übergang nicht monoton ist. Vielmehr ist ein Überschwingen über das  $x^4$ -Verhalten und auch den harmonischen Bereich hinaus zu beobachten. Dies lässt eine interessante Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität in den mit Hilfe dieses Potentials konstruierten

eindimensionalen Modellsystemen vermuten.





# Kapitel 3

## Eindimensionale Ketten

Als nächster Schritt zur Modellierung von Quasikristallen und zur Berechnung thermodynamischer Größen wie der Wärmekapazität wird das Doppelmuldenpotential nun als Wechselwirkungspotential in eindimensionalen Ketten gleichartiger Partikel betrachtet.

Die potentielle Energie ist hierbei gegeben durch  $V_{\text{ges}} = \sum_n V(x_{n+1} - x_n - A_n)$  mit  $V(x) = ax^4 + bx^2$ , wobei  $A_n$  einen Gleichgewichtsabstand definiert. Durch diese Wahl des Potentials soll es Teilchen in den Ketten möglich sein, Sprünge durchzuführen. Auf diese Weise kann in Molekulardynamik-Simulationen der Einfluss der Phasonen auf die physikalischen Eigenschaften von Quasikristallen und deren Approximanten untersucht werden.

### 3.1 Das Doppelmuldenpotential als Wechselwirkungspotential

#### 3.1.1 Betrachtung eines Teilchens

Wie verhält sich nun ein einzelnes Teilchen in einer solchen Kette? Die Kräfte hängen nur von der Position der nächsten Nachbarn relativ zur eigenen Position ab:

Addiert man die um  $\pm \frac{d}{2}$  zentrierten Potentiale zweier Teilchen, erhält man

$$\begin{aligned}
 V_{\text{res}} &= a \left(x - \frac{d}{2}\right)^4 + b \left(x - \frac{d}{2}\right)^2 + a \left(x + \frac{d}{2}\right)^4 + b \left(x + \frac{d}{2}\right)^2 \\
 &= 2 \cdot \left( ax^4 + \left(b + \frac{3}{2}ad^2\right)x^2 + \left(a \left(\frac{d}{2}\right)^4 + b \left(\frac{d}{2}\right)^2\right) \right) \\
 &= 2 \cdot \left( ax^4 + \tilde{b}x^2 + \Delta \right)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

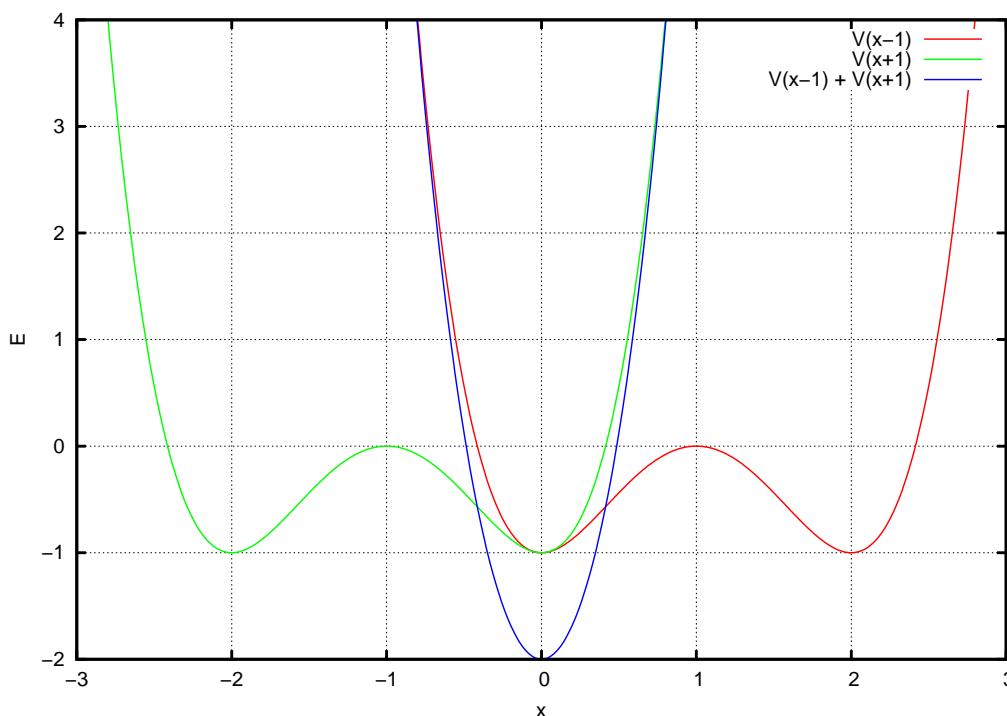


Abbildung 3.1: Überlagerung zweier Doppelmuldenpotentiale nach [24]

mit

$$\tilde{b} := b + \frac{3}{2}ad^2 \quad (3.2)$$

und

$$\Delta := a \left(\frac{d}{2}\right)^4 + b \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (3.3)$$

Bei zugrundeliegendem Doppelmuldenpotential mit  $b < 0$  gibt es einen kritischen Abstand  $d_{\text{crit}}$ , bei dem  $\tilde{b}$  das Vorzeichen wechselt:

$$d_{\text{crit}} = \sqrt{\frac{2|b|}{3a}} \quad (3.4)$$

Selbst für  $b < 0$  ist das resultierende Potential abhängig vom Abstand der Teilchen, also nicht notwendigerweise eine Doppelmulde, wie auch Abbildung 3.1 zeigt.

Auf ein Teilchen am Ort  $x$  wirkt damit die Kraft

$$F_{\text{res}} = -4 \left( 2ax^3 + \tilde{b}x \right) \quad (3.5)$$

### 3.1.2 Dynamische Fibonaccikette

Die Fibonaccikette (siehe auch Abschnitt 1.3) als einfaches eindimensionales quasiperiodisches System zeichnet sich nun dadurch aus, dass LS-Umgebungen durch phasonische Flips in SL-Umgebungen übergehen können (und umgekehrt). Dies legt nahe, als Wechselwirkungsmodell für diesen Fall ein Doppelmuldenpotential anzunehmen. Dagegen sollen Teilchen in LL-Umgebung keine Flips durchführen können. Dies motiviert die Verwendung der obigen Wechselwirkung  $V = \sum_n V(x_{n+1} - x_n - A_n)$ , die je nach Umgebung effektiv ein Doppelmuldenpotential darstellt oder aber ein Potential, das nur ein Minimum aufweist.

Geht man von sehr geringen Temperaturen aus, so liegen die Partikel dabei exakt in den Mulden. Die Minima müssen also im Abstand  $S$  oder  $L$  vom nächsten Nachbarn liegen. Setzt man  $S := 2\tau$  und  $L := 2\tau^2 = 2\tau + 2$ , so verschiebt ein Flip ein Partikel um  $L - S = 2$  Längeneinheiten, weshalb die einzelnen Mulden  $2$  Längeneinheiten voneinander entfernt sein müssen. Hiermit liegt das  $b$  im Potential fest, es gilt  $V(x) = a(x^4 - 2x^2)$ . Mit  $a = 1$  und  $A_n = A := \frac{1}{2}(L + S)$  erhält man so das Modellpotential

$$V = \sum_n V(x_{n+1} - x_n - A) \quad (3.6)$$

mit

$$V(x) = x^4 - 2x^2 \quad (3.7)$$

Somit beträgt in einer LS-Umgebung der Abstand der beiden Nachbarpartikel eines Atoms  $L + S = 2A$ , was in der Tat ein resultierendes Doppelmuldenpotential ermöglicht. Dagegen resultieren die Abstände  $2L = 2A + 2$  und  $2S = 2A - 2$  der LL- beziehungsweise SS-Umgebung (letztere kommt allerdings in der idealen Fibonaccikette nicht vor) wie gefordert in einem effektiven Potential, das nur ein Minimum aufweist, da sich hier jeweils die linke und die rechte Mulde der beteiligten Doppelmuldenpotentiale addieren, so dass hier keine Flips möglich sind.

### 3.1.3 Periodische LS-Kette

Als weiteres Modellsystem dient die periodische LS-Kette. Sie ist im Grunde eine stark vereinfachte Variante (ein Approximant) der dynamischen Fibonaccikette: Die Partikel unterliegen derselben Wechselwirkung, die Anfangspositionen sind aber so gewählt, dass alternierend  $L$ - und  $S$ -Abstände auftreten. Die Konfiguration besteht zu Simulationsbeginn ausschließlich aus LS-Umgebungen, weshalb jedes Teilchen in einem Doppelmuldenpotential liegt und somit springen kann.

Sieht man dieses System als grundlegend an, so ist die dynamische Fibonaccikette eine Weiterentwicklung der periodischen LS-Kette mit zusätzlichen Umgebungen, die als Fehlstellen aufgefasst werden können. Die Einfachheit dieses Systems und die Tatsache, dass

alle Teilchen in LS-Umgebung springen können, macht die periodische LS-Kette zu einem Modellsystem, das sich gut zur Beobachtung propagierender Flips und zur Untersuchung des Einflusses lokaler Störungen eignet.

### 3.1.4 Molekulardynamik

Zur genauen numerischen Bestimmung der Teilchenbahnen auf atomarer Ebene ist es im Prinzip nötig, die Schrödingergleichung des Systems zu lösen, da auf dieser Skala Quanteneffekte auftreten. Derartige Ab-initio-Verfahren sind allerdings sehr rechenaufwendig, so dass sie sich für die Simulation großer Systeme oder langer Zeiträume nicht eignen.

Wenn die elektronischen Eigenschaften des Systems nicht betrachtet werden sollen, bietet es sich daher an, die Quantennatur der Teilchen zu vernachlässigen und viel mehr deren Wechselwirkung über ein effektives Wechselwirkungspotential zu modellieren. Hierdurch sind nur noch die Newtonschen Bewegungsgleichungen zu lösen, was sich numerisch wesentlich effektiver umsetzen lässt.

Daher wurden zur Simulation der Ketten Molekulardynamik-Methoden eingesetzt, die in diesen Abschnitt kurz vorgestellt werden sollen. Für detailliertere Informationen sei auf die Literatur [44, 45] verwiesen.

Im allgemeinen Fall kann das zu simulierende System aus  $N$  Teilchen der Masse  $m_i$  beschrieben werden durch

- die Start-Positionen  $\mathbf{r}_i(0)$  der Partikel sowie die Geschwindigkeiten  $\dot{\mathbf{r}}_i(0)$  (Konfiguration),
- Wechselwirkungskräfte bzw. ein effektives Potential, das von den Teilchenpositionen, -geschwindigkeiten, der Zeit und äußeren Einflüssen abhängen kann (Wechselwirkung),
- das thermodynamische Ensemble, das angibt, wie das System an die Umgebung koppelt. Der einfachste Fall ist hier das  $NVE$ -Ensemble, in dem Teilchenzahl, Energie und Volumen konstant sind. Es kann aber auch eine konstante Temperatur vorgegeben sein ( $NVT$ -Ensemble), was anschaulich der Kopplung an ein Wärmebad entspricht und mit Hilfe eines sogenannten Thermostaten implementiert wird. Soll nicht das Volumen, sondern der Druck konstant sein, kommt ein sogenannter Barostat zum Einsatz.

### Bewegungsgleichungen

Bei gegebenem Potential  $V(\mathbf{r}_1(t), \dots, \dot{\mathbf{r}}_1(t), \dots, t, \dots)$  berechnet sich die Kraft auf das  $i$ -te Teilchen als Gradient:

$$\mathbf{F}_i(t) = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\dots) \quad (3.8)$$

Somit ist das System folgender Differentialgleichungen zu lösen:

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{v}_i(t) \quad (3.9)$$

$$\dot{\mathbf{v}}_i(t) = \frac{1}{m_i} \cdot \mathbf{F}_i(t) \quad (3.10)$$

### Diskretisierung und Integrationsverfahren

Die gängigen Verfahren zur numerischen Lösung dieses Systems beruhen auf der Idee, die Zeit in diskrete Zeitintervalle zu unterteilen. Das Gleichungssystem wird nicht mehr für jede beliebige Zeit gelöst, es werden nur noch diskrete Zeitpunkte betrachtet: Aus den Teilchenpositionen  $\mathbf{r}_i$  und -geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i$  der vorherigen Zeitschritte werden dabei näherungsweise die Werte für den aktuellen Schritt berechnet.

Solche Verfahren sollen dabei möglichst große Zeitschritte zwischen den betrachteten Zeitpunkten ermöglichen, damit die Simulation vieler Teilchen über lange Zeiträume in akzeptabler Rechenzeit erfolgen kann; ist der Zeitschritt allerdings zu groß, werden die Verfahren ungenauer. Je nach System kann der Zeitschritt konstant sein oder aber an die zur simulierte Zeit gegebenen Bedingungen angepasst werden: treten etwa hohe Geschwindigkeiten oder große Kräfte auf, so ist ein kleiner Zeitschritt von Vorteil.

Kriterien zur Auswahl des Algorithmus sind unter anderem der Speicherbedarf (ist nur der Zustand des vergangenen Zeitschritts relevant oder müssen auch vorhergehende Zustände gespeichert werden?), die Abhängigkeit des zu erwarteten Fehlers vom Zeitschritt, die Erfüllung von Energie- und Impulserhaltungssatz (im mikrokanonischen Ensemble). Desweiteren ist auch die benötigte Rechenzeit je Schritt zu berücksichtigen: Ist etwa die Berechnung der Kräfte aufwendig, so sind Verfahren von Vorteil, die möglichst wenige Kraftberechnungen pro Zeitschritt benötigen. Bei größeren Systemen muss der Algorithmus außerdem gut parallelisierbar sein.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Simulation der Ketten wegen seiner Robustheit (hier ist insbesondere die Energie erhalten) der Leap-Frog-Algorithmus verwendet:

$$\mathbf{a}_i(t + \Delta t) = -\frac{1}{m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)) \quad (3.11)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \mathbf{a}_i(t + \Delta t) \quad (3.12)$$

$$\mathbf{x}_i(t + \Delta t) = \mathbf{x}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (3.13)$$

### Temperatur

Soll eine bestimmte Temperatur vorgegeben werden, verwendet man im Allgemeinen einen sogenannten Thermostaten. Der einfachste Ansatz ist die Skalierung der Geschwindigkeit

in jedem Zeitschritt, wodurch die numerisch ermittelte mittlere kinetische Energie der Soll-Temperatur entsprechend angepasst werden kann.

Da dieser Ansatz die Trajektorien verfälscht, sind komplexere Verfahren, die einen zusätzlichen Freiheitsgrad und eine entsprechend modifizierte Hamilton-Funktion einführen, vorteilhaft; bekannt ist hier der Nosé-Hoover-Thermostat [46, 47].

Allerdings waren bei der Simulation der Ketten die gewählten Temperaturen ohnehin willkürlich, so dass es sich anbot, auf einen die Ergebnisse möglicherweise verfälschenden Thermostaten zu verzichten und statt der Temperatur die mittlere Energie vorzugeben. Da bei einem komplexen anharmonischen System die Aufteilung der Energie in kinetische und potentielle Energie nicht im Voraus bekannt ist (es gilt hier nicht wie im harmonischen Fall  $\langle E_{\text{pot}} \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}kT$ ), kann die dieser Energie entsprechende Temperatur dann allerdings im Allgemeinen nur numerisch bestimmt werden. Aufgrund der unbekanntenen Energie-Aufteilung wurde die vorgegebene Energie bei der Initialisierung der Ketten ausschließlich als kinetische Energie auf die Partikel verteilt: Die Positionen entsprachen einem Grundzustand, die Partikel befanden sich also in Potentialminima. Lediglich die Geschwindigkeiten wurden abhängig von der gewünschten Energie mit gaußverteilten Zufallszahlen initialisiert. Da das System sich so nicht im thermischen Gleichgewicht befindet, ist es notwendig, vor der Untersuchung des Systems einige Molekulardynamikschritte durchzuführen, bis sich die mittlere kinetische Energie nicht mehr ändert.

### Simulation der dynamischen Fibonaccikette

Bei der Simulation der dynamischen Fibonaccikette sind neben dem oben gegebenen Wechselwirkungspotential die Anfangspositionen und -geschwindigkeiten der Partikel vorzugeben. Wie oben beschrieben, werden dabei die Geschwindigkeiten zufällig gewählt, so dass eine vorgegebene mittlere Energie erreicht wird.

Die Orte  $x_n(0)$  mit  $n = 0, 1, \dots, N - 1$  der  $N$  Teilchen werden dagegen entsprechend Gleichung 1.26 so gewählt, dass ein Grundzustand vorliegt. Da das Wechselwirkungspotential der Kette verschiedene energetisch äquivalente Teilchenabstände zulässt, muss dabei die Kettenlänge über die Randbedingungen vorgegeben werden. Um Reflexionen am Kettenende zu vermeiden kamen hierbei periodische Randbedingungen zum Einsatz: Bei  $N$  Teilchen wurden also gemäß Gleichung 1.26 Teilchen 0 bei  $x_0$  mit Teilchen  $N$  bei  $x_0 + NS + (L - S) \cdot \left\lfloor \frac{N}{\tau} \right\rfloor$  identifiziert. Die Kettenlänge beträgt also

$$L_N := NS + (L - S) \cdot \left\lfloor \frac{N}{\tau} \right\rfloor \quad (3.14)$$

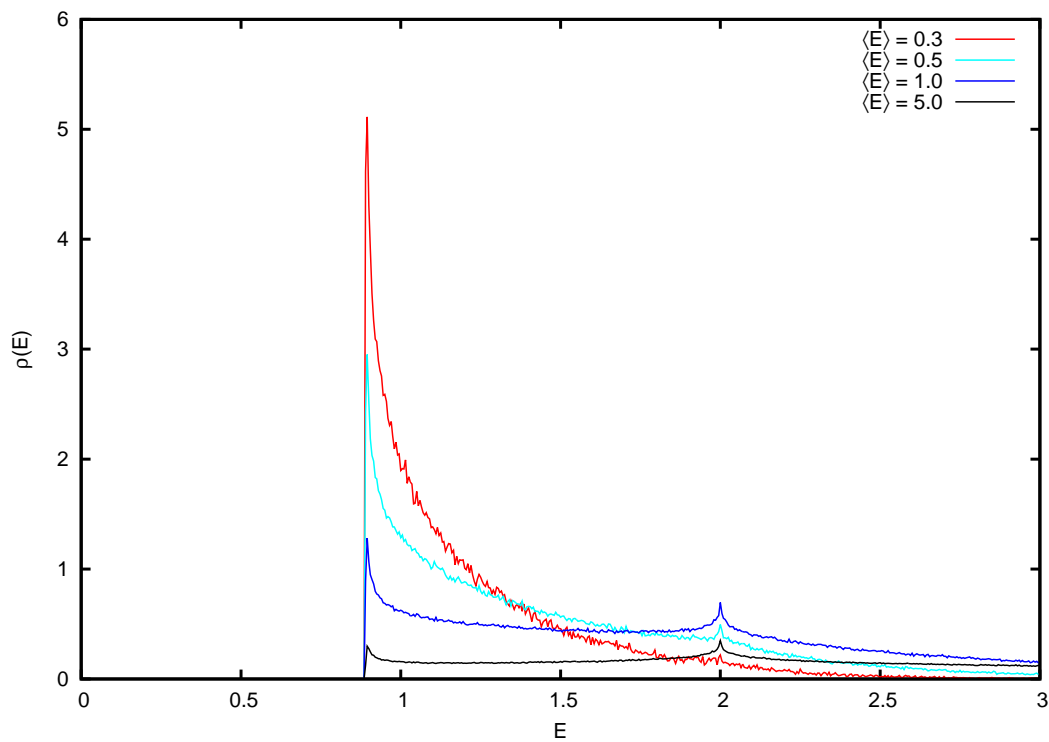


Abbildung 3.2: Verteilung der Flipenergien in der dynamischen Fibonaccikette [48]

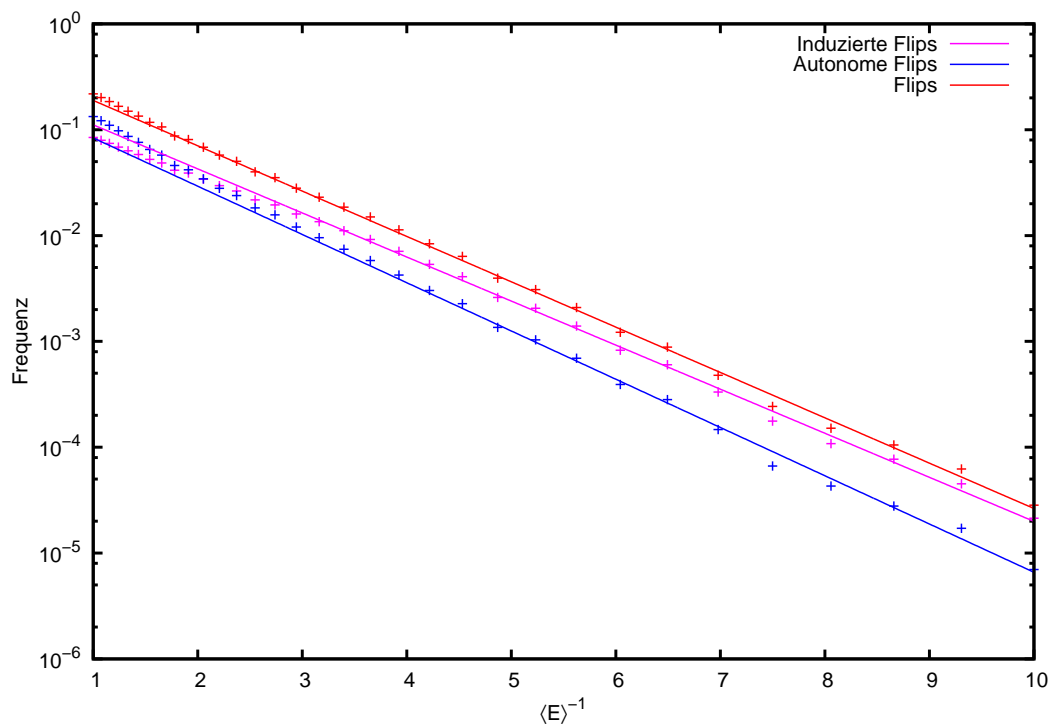


Abbildung 3.3: Für niedrige Energien folgt die mittlere Flipfrequenz in der dynamischen Fibonaccikette für alle Flipytypen einem Arrhenius-Gesetz. [48]

## 3.2 Simulation der Ketten

### 3.2.1 Flip-Energien

Aus der Simulation der dynamischen Fibonaccikette ergeben sich einige interessante Beobachtungen zu den für einen Flip benötigten Energien: Wertet man zu jedem festgestellten Flip die aktuelle Gesamtenergie des betreffenden Teilchens aus, so ergibt sich nach [48] das in Abbildung 3.2 dargestellte Schaubild.

Die Energien wurden dabei jeweils zum Zeitpunkt bestimmt, zu dem sich das Teilchen erstmals in der anderen Mulde befand. Dies kann durch zwei Mechanismen erfolgen: Einerseits kann sich die Energiebarriere durch die Bewegungen der benachbarten Partikel kurzzeitig zurückbilden, so dass das zentrale Teilchen sich durch niederenergetische Schwingungen fortbewegen kann. Bildet sich nun wieder die Energiebarriere, so kann das Teilchen in die andere Mulde gelangt sein, ohne die Energiebarriere überschritten zu haben („induzierter Flip“). Andererseits kann sich ein Teilchen höherer Energie direkt über die Energiebarriere in die andere Mulde bewegen („autonomer Flip“).

Das Schaubild zeigt zwei interessante Eigenschaften: Einerseits gibt es eine untere Energieschwelle, unter der keine Flips möglich sind. Sie beträgt  $\frac{8}{9}$ , was genau der potentiellen Energie entspricht, die ein in der Mitte zwischen den Nachbarn befindliches Teilchen besitzt, wenn diese den kritischen Abstand haben, ab dem das resultierende Potential ein Doppelmuldenpotential ist (Gleichung 3.4).

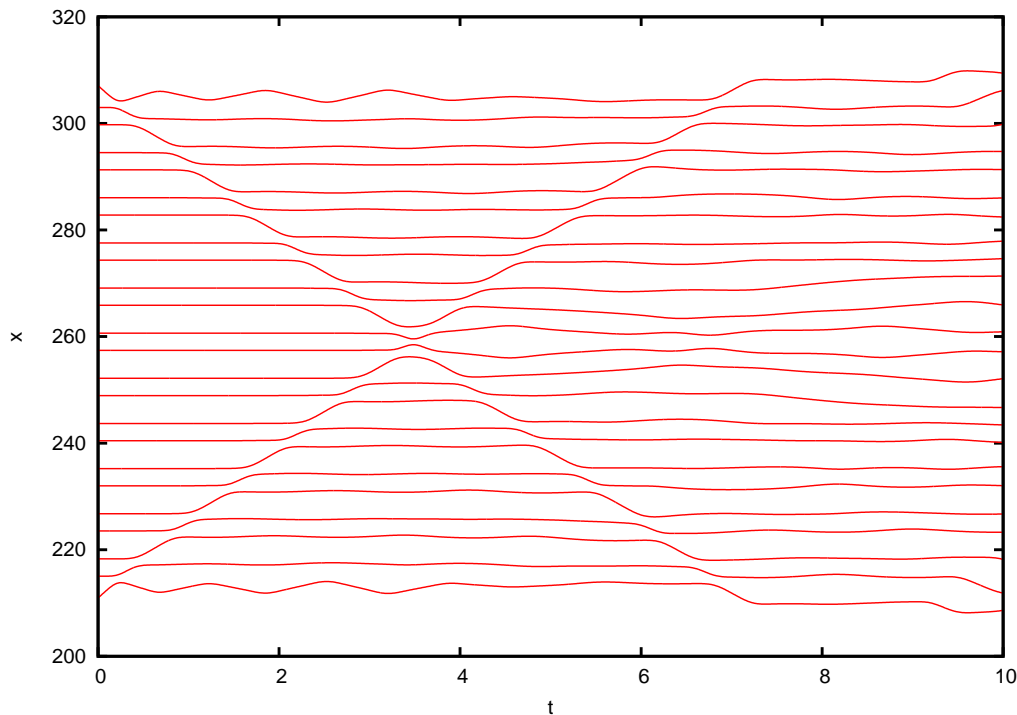
Desweiteren fällt ein Peak bei  $E = 2$  auf, der aus der Besetzungszahldichte in der Doppelmulde resultiert: Da die Ableitung von  $E(x)$  hier klein ist, besitzt ein großer Teil der Partikel Energien in genau diesem Bereich.

Die Existenz der Energieschwelle legt nahe, dass die mittlere Flipfrequenz einem Arrhenius-Gesetz gehorcht. Abbildung 3.3 bestätigt dies gut, aus den Steigungen der gefitteten Geraden ergeben sich die Aktivierungsenergien 0,96, 1,05, 0,98 für induzierte, autonome, alle Flips, was recht gut mit der genannten kritischen Energie übereinstimmt.

### 3.2.2 Energietransport

In [24, 48] konnten in der Simulation der periodischen LS-Kette solitäre Moden nachgewiesen werden: Es wurde sowohl stationäre Breathers als auch propagierende Kink-Solitonen beobachtet. Abbildung 3.4 zeigt exemplarisch zwei sich durchdringende Kinks. Es stellte sich allerdings heraus, dass diese Moden nur bei ausgesprochen hohen Energien existieren können und bei niedrigen Energien nicht stabil sind: Kink-Solitonen sind intrinsisch instabil, da sie aufgrund des diskreten Gitters bei der Propagation Phononen abstrahlen. Breathers können dagegen in isolierter Umgebung langfristig stabil sein, zerfallen aber bei Wechselwirkung mit Phononen. Diese Moden spielen daher bezüglich der thermodynamischen Eigenschaften bei niedrigen Energien keine Rolle.





**Abbildung 3.4:** Kollision zweier Kink-Solitonen: Die Kinks durchdringen einander annähernd ungestört: Jede der roten Kurven im Ort-Zeit-Diagramm steht für ein Teilchen der periodischen LS-Kette.[48]

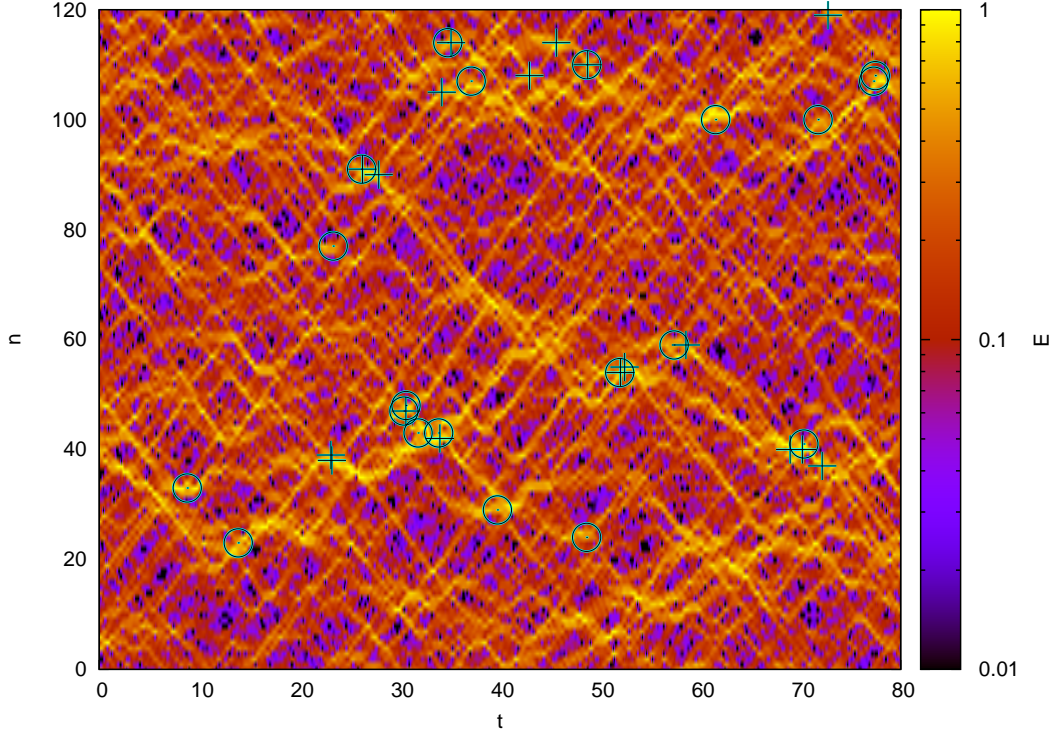
Untersucht man die dynamische Fibonaccikette bei niedrigen Anregungsenergien, so sind diesen Beobachtungen zu Folge keine Solitonen zu erwarten. Abbildung 3.5 zeigt aber, dass bei der Simulation der Kette bei geringer Temperatur ( $\langle E \rangle = 0.2$ ) im  $x$ - $t$ -Schaubild Linien konstanter Steigung auftreten, entlang derer Energie transportiert wird. Zusätzlich sind im Diagramm die aufgetretenen Partikel-Flips eingezeichnet. Wie zu erwarten treten sie gehäuft entlang dieser Linien auf, häufig in Kaskaden.

Der Energietransport erfolgt also in lokalisierten Moden, die keine phasonische Flips benötigen. Vielmehr tragen diese lokalisierten Moden zur Entstehung von Flips bei.

### 3.2.3 Spezifische Wärme

Wegen des entarteten Grundzustands tragen Flips nicht zur Entropie und damit zur Wärmekapazität bei; sie wird, wie im Folgenden belegt wird, ausschließlich durch das Wechselwirkungspotential bestimmt.

Abbildung 3.6 zeigt am Beispiel des Verhältnisses  $\langle E_{\text{pot}} \rangle / \langle E \rangle$  dass die thermodynamischen Eigenschaften der dynamischen Fibonaccikette sehr gut mit denen nicht-wechselwirkender Partikel in einem Doppelmuldenpotential übereinstimmen. Desweiteren sieht man den



**Abbildung 3.5:** Teilchenenergien in der dynamischen Fibonaccikette bei  $\langle E \rangle = 0.2$  aufgetragen über Zeit und Teilchenindex. Der Energietransport erfolgt lokalisiert, Regionen hoher Energie bewegen sich mit konstanter Geschwindigkeit. Wird dabei die Energieschwelle für Flips erreicht, so sind sowohl induzierte Flips ( $\odot$ ) als auch autonome Flips (+) möglich. [48]

Übergang vom harmonischen ( $\langle E_{\text{pot}} \rangle \approx \frac{1}{2} \langle E \rangle$ ) zum biquadratischen Regime ( $\langle E_{\text{pot}} \rangle \approx \frac{1}{3} \langle E \rangle$ ) deutlich. Im für die Simulationen der dynamischen Fibonaccikette relevanten Temperaturbereich  $0.1 \lesssim T \lesssim 1$  ist harmonisches Verhalten zu erwarten, das aber schon beginnende anharmonische Effekte aufweisen sollte.

Aufgrund der vergleichbaren thermodynamischen Eigenschaften kann die spezifische Wärmekapazität also im System nicht-wechselwirkender Partikel im Doppelmuldenpotential analytisch berechnet werden: Der Beitrag der potentiellen Energie kann mit

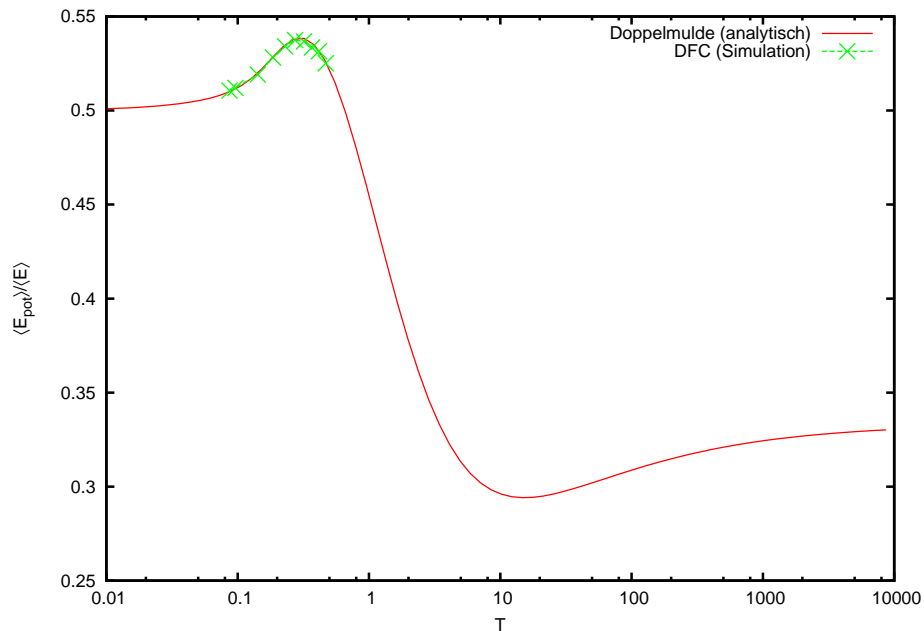
$$C_{V,\text{pot}} = \frac{\partial \langle E_{\text{pot}} \rangle}{\partial T} \quad (3.15)$$

$$= \frac{1}{kT^2} (\langle E_{\text{pot}}^2 \rangle - \langle E_{\text{pot}} \rangle^2) \quad (3.16)$$

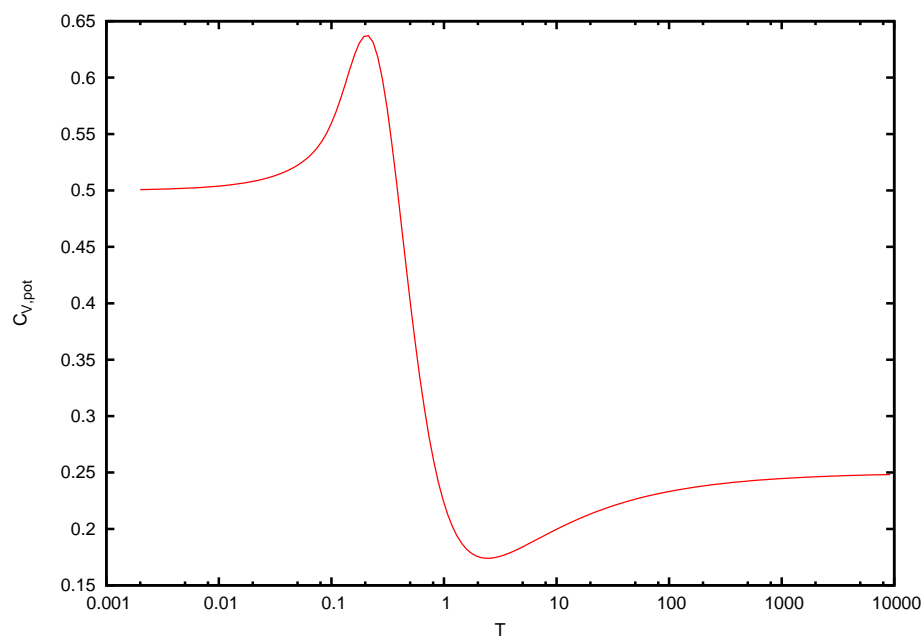
unter Verwendung von

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = E_0 \frac{A_2^-(\vartheta) - 2A_1^-(\vartheta)}{A_0^-(\vartheta)} \quad (3.17)$$

$$\langle E_{\text{pot}}^2 \rangle = E_0^2 \frac{A_4^-(\vartheta) - 4A_3^-(\vartheta) + 4A_2^-(\vartheta)}{A_0^-(\vartheta)} \quad (3.18)$$



**Abbildung 3.6:** Das Verhältnis der mittleren potentiellen Energie und der mittleren Gesamtenergie in der dynamischen Fibonaccikette stimmt mit dem Energieverhältnis für nicht-wechselwirkende Partikel in einem Doppelmuldenpotential überein. Die thermodynamischen Eigenschaften der Kette werden durch das anharmonische Potential bestimmt. [48]



**Abbildung 3.7:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität nicht-wechselwirkender Partikel in einem Doppelmuldenpotential (analytische Rechnung) [48]

mit  $\vartheta := kT/E_0$  und den Integralen

$$A_n^\pm(a) := \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^4 \pm 2x^2}{a}} dx \quad (3.19)$$

$$= \left(\frac{a}{2}\right)^{\frac{2n+1}{4}} \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) e^{\frac{1}{2a}} U\left(n, \pm\sqrt{\frac{2}{a}}\right) \quad (3.20)$$

bestimmt werden. Dabei ist  $U$  eine parabolische Zylinderfunktion [49].

Das Schaubild dieser Funktion (Abbildung 3.7) weist einen interessanten Übergang zwischen harmonischem und biquadratischem Verhalten auf: Mit steigender Temperatur wächst  $C_{V,\text{pot}}$  vom parabolischen  $\frac{1}{2}k$  und nähert sich dem biquadratischen Grenzwert  $\frac{1}{4}k$ , der bereits in der Literatur diskutiert wurde [50]. Da der Beitrag der kinetischen Energie  $C_{V,\text{kin}} = \frac{1}{2}k$  konstant ist, steigt die gesamte spezifische Wärmekapazität vom parabolischen Wert  $k$  um dann abzufallen und sich dann letztlich dem biquadratischen Wert  $\frac{3}{4}k$  von unten anzunähern.

Edagawa et al. [4, 5] beobachteten, dass für hohe Temperaturen  $C_V$  von  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  über den Wert  $3k$  ansteigt, der nach Dulong Petit zu erwarten wäre. Schon für dieses einfache Modell der dynamischen Fibonaccikette kann ein Anstieg der spezifischen Wärme um 14% beobachtet werden, allein verursacht durch das anharmonische Wechselwirkungspotential. Das Ergebnis stimmt gut mit den Resultaten von Grabowki et al. [51] überein, die nahelegen, dass anharmonische Wechselwirkungspotentiale selbst bei elementaren fcc-Metallen wie Aluminium eine hohe spezifische Wärme verursachen können.

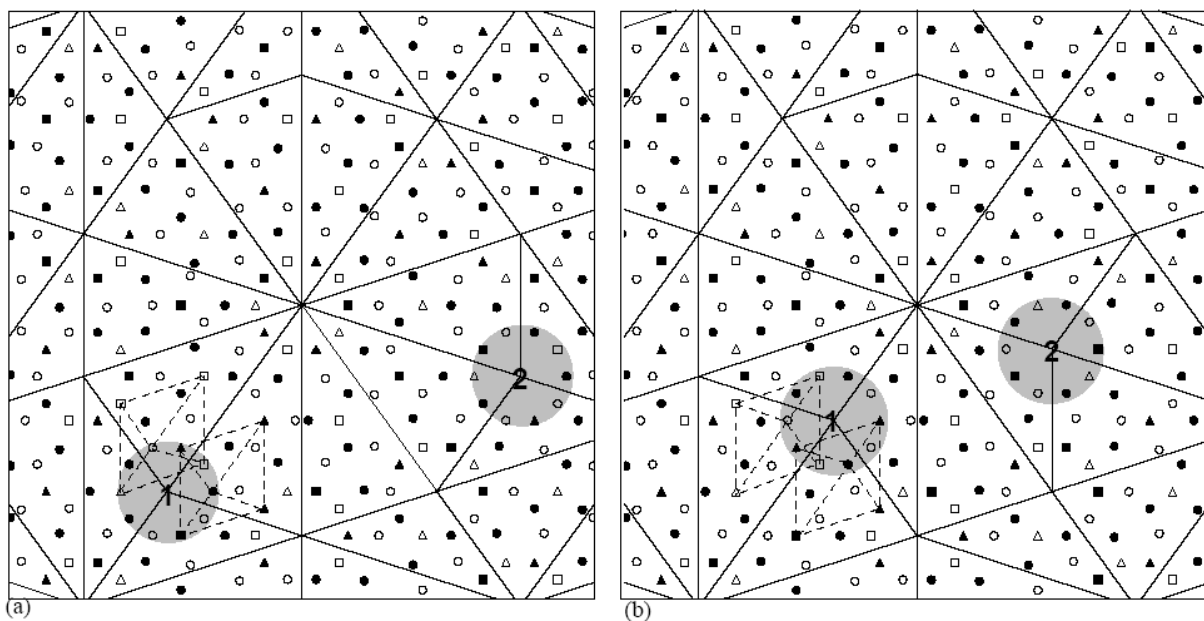
Wälti et al. konnten auch eine erhöhte Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen messen, deren Ursache sie in nicht propagierenden Gitteranregungen sehen [52]. Wie oben dargestellt, kann in der dynamischen Fibonaccikette bei hohen Temperaturen kein Beitrag der Phasonen zur spezifischen Wärme festgestellt werden. Auch bei niedrigen Temperaturen ist aufgrund der Energieschwelle für phasonische Flips (Abbildung 3.2) kein entsprechender Beitrag zu erwarten.

## Kapitel 4

# Statistisches Modell für dekagonales AlCuCo

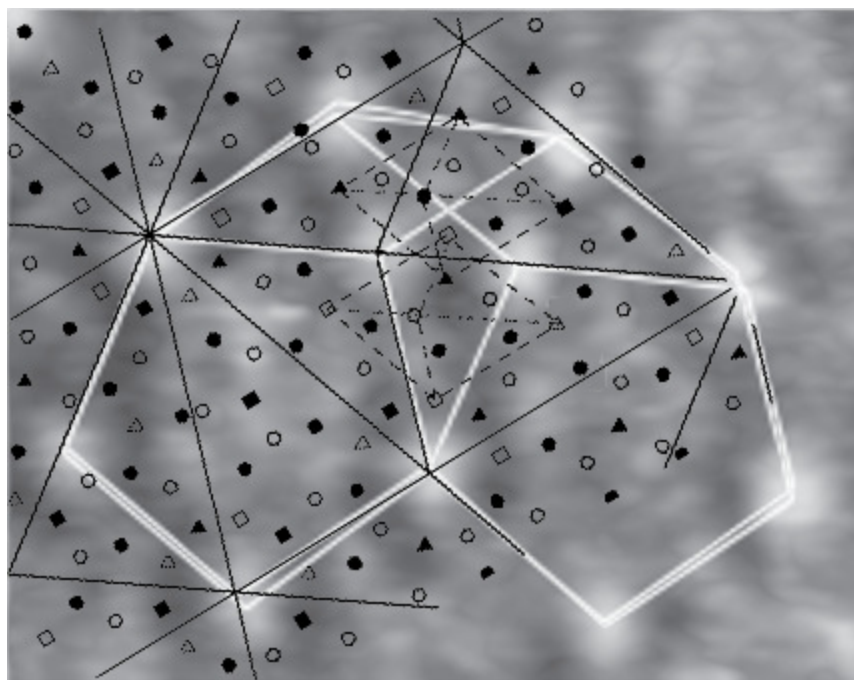
### 4.1 Konstruktion des statistischen Modells

Um die Ursachen der von Edagawa et al. beobachteten langen Zeitskalen zu untersuchen, ist aufgrund der Systemgröße und insbesondere wegen der benötigten langen Simulations-



*Abbildung 4.1:* Strukturmodell für dekagonales AlCuCo von Zeger et al. [6]: Durch Flips in zwei kleinen Rauten, an denen je zwei Atome beteiligt sind, verschiebt sich ein in einer großen Raute gelegener Ring von zehn Atomen in einer Doppelschicht.

Der Füllungsgrad der Symbole gibt die Schicht an. Atomsymbole:  $\blacktriangle$  Cu  $\blacksquare$  Co  $\bullet$  Al



*Abbildung 4.2:* Die Überlagerung der HRTEM-Aufnahmen von Edagawa et al. [3] mit dem Strukturmodell von Zeger et al. [6] identifiziert die im Experiment beobachteten hellen Flecken mit den Zehn-Ringen im Strukturmodell.

dauer bei der numerischen Analyse die Rechnung in atomarer Auflösung nicht zielführend. Vielmehr muss das System auf ein statistisches Modell reduziert werden, was analytische Rechnungen und insbesondere auch Monte-Carlo-Simulationen ermöglicht.

In ersten Erklärungsansätzen modellierten Edagawa et al. [53] das System als eine Folge von Zwei-Niveau-Systemen, in denen den Zuständen A und B in jeweils einer dekadagonalen Schicht (siehe Abbildung 1.19) verschiedene Energien zugeordnet wurden. Auf diese Weise konnte das System mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen untersucht werden. Die Diskrepanz der Zeitskalen wurde dabei über die geringe Wahrscheinlichkeit kollektiver Bewegung über die gesamte Probendicke erklärt.

Allerdings wäre ein Modell wünschenswert, in dem die Zustände äquivalent sind und das die Untersuchung der Zeitentwicklung ermöglicht. Um ein solches Modell zu schaffen, gingen wir von einem Strukturmodell von Zeger et al. [6] aus. Dieses beschreibt dekadagonales AlCuCo als periodische Folge von Doppelschichten (Abbildung 4.1). Die Doppelschichten bilden jeweils ein dekoriertes Tiling und enthalten große Rauten, in denen sich jeweils ein Ring von zehn Atomen befindet. Ein Zehn-Ring kann dabei an zwei Positionen in der Raute vorliegen; ein Phasonenflip ist in diesem Modell die Verlagerung eines solchen Zehn-Rings innerhalb einer großen Raute. Für einen solchen Flip ist nicht die Bewegung aller Atome eines Rings erforderlich, vielmehr genügt es, dass sich je zwei Atome innerhalb zweier kleiner Rauten kollektiv bewegen, um den Zehn-Ring an anderer Stelle neu entstehen zu

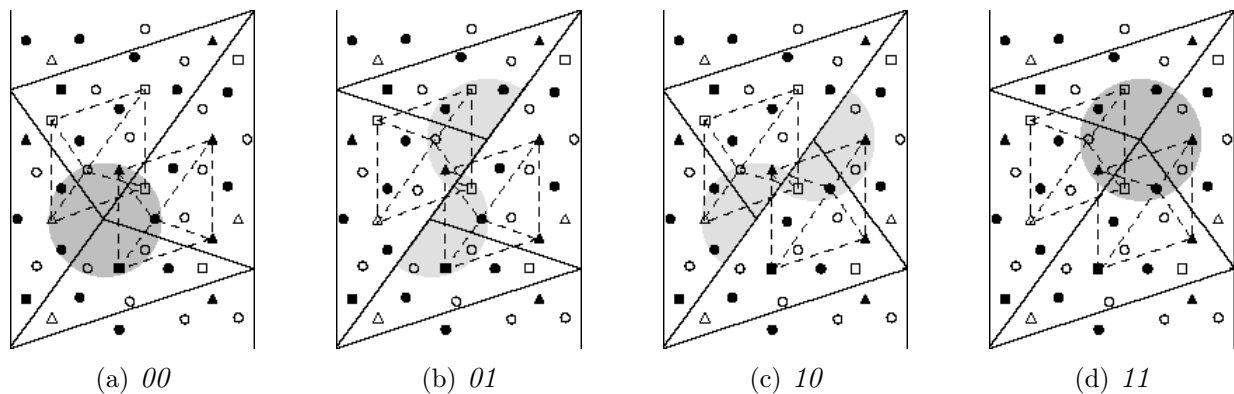


Abbildung 4.3: Mögliche Zustände in einer Doppelschicht

lassen.

Überlagert man die HRTEM-Aufnahmen von Edagawa et al. [3] mit dem Strukturmodell (Abbildung 4.2), so zeigt sich, dass man die im Experiment beobachteten hellen Flecken mit den Zehn-Ringen des Strukturmodells identifizieren kann. Daher bietet es sich an, dieses Strukturmodell als Grundlage des benötigten statistischen Modells zu wählen.

#### 4.1.1 Modell in einer Doppelschicht

Es liegt also nahe, eine solche große Raute aus dem Strukturmodell als Grundbaustein für ein statistisches Modell zu verwenden. Eine große Raute enthält dabei zwei kleine Raute ( $k \in \{0, 1\}$ ), die jeweils zwei Zustände  $a_k \in \{0, 1\}$  aufweisen können (Abbildung 4.4).

Große Raute haben dann binär die Zustände 00, 01, 10, 11 oder dezimal die Zustände 0, 1, 2, 3:  $A \in \{0, 1, 2, 3\}$ , wobei  $A$  als die binäre Zahl  $a_1a_0$  aufgefasst werden kann. Von diesen vier in Abbildung 4.3 gezeigten Zuständen wird „00“ sowie „11“ (vollständiger Zehn-Ring) als sichtbarer Fleck interpretiert („links“ oder „rechts“ bzw. „erster Fleck“ oder „zweiter Fleck“), während die beiden anderen Zustände als unsichtbare Zwischenzustände angesehen werden.

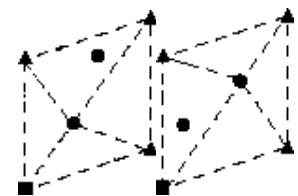


Abbildung 4.4: Mögliche Zustände einer kleinen Raute

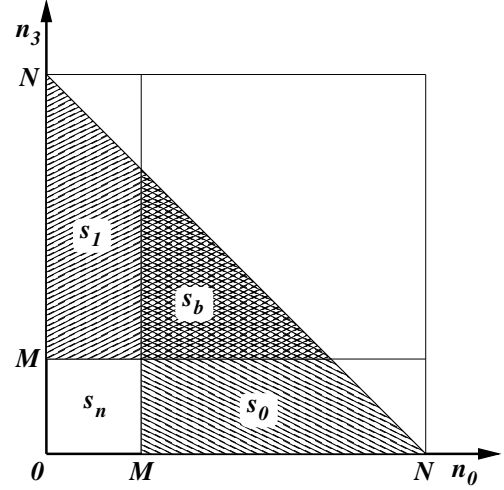
#### 4.1.2 Modell mehrerer Doppelschichten

Der Zustand bei  $N$  Doppelschichten ergibt sich aus den Zuständen  $A_n \in \{0, 1, 2, 3\}$  der großen Raute mit  $n \in \{1, 2, \dots, N\}$ , die wiederum aus den Zuständen  $a_{n,k}$  der kleinen Raute mit  $k \in \{0, 1\}$  resultieren. Am einfachsten modelliert man die Sichtbarkeit eines Flecks, indem man einen Schwellenwert für die Anzahl der Raute gleichen Zustands ein-

führt: Um einen Fleck zu beobachten müssen  $M := \lceil \alpha N \rceil$  (mit  $\alpha \in (0; 1]$ ) Doppelschichten einen Zehn-Ring auf derselben Seite aufweisen. Hierbei bezeichnet die Gauß-Klammer  $\lceil r \rceil$  die kleinste ganze Zahl  $\geq r$ .

Ist  $n_j$  die Anzahl der Doppelschichten bzw. großen Rauten in Zustand  $j$  (mit  $j \in \{0, 1, 2, 3\}$ ), so ist der ‐linke‐ Fleck sichtbar falls  $n_0 \geq M$  gilt und analog der ‐rechte‐ Fleck für  $n_3 \geq M$ . Somit gibt es folgende Zustände im System (siehe auch Abbildung 4.5, die die Zustände für  $n_0 + n_1 + n_2 + n_3 = N$  und damit  $n_0 + n_3 \leq N$  zeigt):

- $s_0, s_b$ :  $n_0 \geq M$  (‐linker Fleck sichtbar‐)
- $s_1, s_b$ :  $n_3 \geq M$  (‐rechter Fleck sichtbar‐)
- $s_b$ :  $n_0 \geq M, n_3 \geq M$  (‐beide Flecken sichtbar‐)
- $s_n$ :  $n_0 < M, n_3 < M$  (‐kein Fleck sichtbar‐)
- $s_0$ :  $n_0 \geq M, n_3 < M$  (‐nur linker Fleck sichtbar‐)
- $s_1$ :  $n_0 < M, n_3 \geq M$  (‐nur rechter Fleck sichtbar‐)



**Abbildung 4.5:** Zustände bei  $N$  Doppelschichten

Da auf den HRTEM-Bildern auch beide Flecken zugleich beobachtet werden können, muss  $\alpha \leq \frac{1}{2}$  erfüllt sein.

### 4.1.3 Dynamik und Kopplung

Die Dynamik ist durch in der Simulation fest vorgegebene Sprungwahrscheinlichkeiten bzw. -raten  $r_{n,k}$  mit  $k \in \{0, 1\}$  und  $n \in \{1, 2, \dots, N\}$  bestimmt: In einem Simulationsschritt erfolgt für die Partikel der kleinen Raute  $k$  in der Doppelschicht  $n$  mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_{n,k} = \frac{r_{n,k}}{\sum_{n'=1}^N \sum_{k'=0}^1 r_{n',k'}} \quad (4.1)$$

ein Flip:  $a_{n,k}$  wechselt also von 0 nach 1 oder umgekehrt.<sup>1</sup>

Es sind dabei folgende Raten zu unterscheiden, die von den Zuständen  $A_n$  der betroffenen Doppelschicht und der benachbarten Doppelschichten abhängen:

<sup>1</sup>Die Änderung von  $A_n$  ist komplizierter, da hier auch der Zustand der nicht vom Flip betroffenen kleinen Raute berücksichtigt werden muss: Für  $k = 0$  wechselt  $A_n$  zwischen 0 und 1 oder zwischen 2 und 3; findet der Flip dagegen in der zweiten kleinen Raute statt ( $k = 1$ ), so treten Übergänge zwischen 0 und 2 oder aber zwischen 1 und 3 auf.



- $\hat{r}_{S,\neq}$ : Randschicht, Zustand der betroffenen Doppelschicht und der benachbarten Doppelschicht verschieden
- $\hat{r}_{S,0}$ : Randschicht, Zustand der betroffenen Doppelschicht und der benachbarten Doppelschicht gleich
- $\hat{r}_{B,=}$ : Inneres, Zustände der benachbarten Doppelschichten gleich, aber abweichend vom Zustand der betroffenen Doppelschicht
- $\hat{r}_{B,\neq}$ : Inneres, Zustände der benachbarten Doppelschichten verschieden, Zustand der betroffenen Doppelschicht beliebig
- $\hat{r}_{B,0}$ : Inneres, Zustände der benachbarten Doppelschichten und der betroffenen Doppelschicht gleich

Zusätzlich kann man diesen Parametersatz noch in zwei Sätze aufteilen: Zustände innerhalb derselben Doppelschicht gleich ( $A_n \in \{0, 3\}$ ) oder verschieden ( $A_n \in \{1, 2\}$ ). Geht man von einer festen Rate  $\hat{r}_{B,0}$  aus, so kann man daraus über einzuführende Kopplungskonstanten  $\gamma$  die anderen Raten definieren:

$$\hat{r}_{S,\neq} = \hat{r}_{B,0} \gamma_{S,\neq} \quad (4.2a)$$

$$\hat{r}_{S,0} = \hat{r}_{B,0} \gamma_{S,0} \quad (4.2b)$$

$$\hat{r}_{B,=} = \hat{r}_{B,0} \gamma_{B,=} \quad (4.2c)$$

$$\hat{r}_{B,\neq} = \hat{r}_{B,0} \gamma_{B,\neq} \quad (4.2d)$$

$$\hat{r}_{B,0} = \hat{r}_{B,0} \cdot 1 \quad (4.2e)$$

Vorerst reduzieren wir diese Kopplungsparameter zu einer Kopplungskonstanten  $\gamma \geq 1$  mit  $\gamma_{S,\neq} := \gamma$ ,  $\gamma_{B,=} = \gamma$ ,  $\gamma_{S,0} := 1$ ,  $\gamma_{B,\neq} = \sqrt{\gamma}$ . Es werden also bevorzugt Flips ausgeführt, die zu einem Ausgleich zwischen den Doppelschichten führen. Anschaulicher formuliert sind die Sprungraten bei benachbarten Doppelschichten identischen Zustands um den Faktor  $\gamma$  größer, wenn die betroffene Doppelschicht einen anderen Zustand aufweist.

Geht man davon aus, dass diese Raten einem Arrheniusgesetz  $\hat{r}_i = \hat{r}_0 e^{-\frac{E_i}{kT}}$  folgen, so kann man mit

$$\hat{r}_i = \hat{r}_0 e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (4.3)$$

$$= \hat{r}_{B,0} \gamma_i \quad (4.4)$$

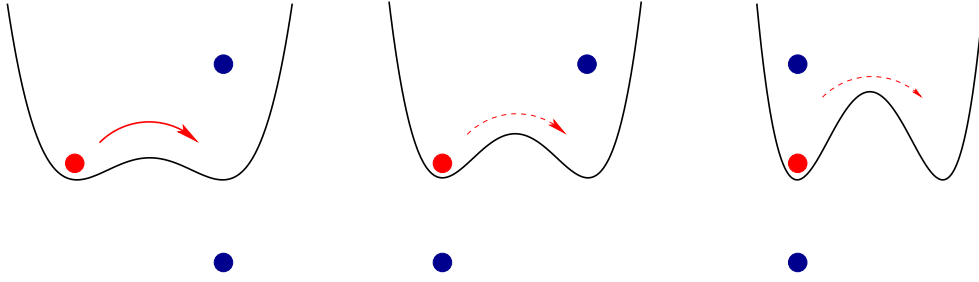
$$= \hat{r}_0 e^{-\frac{E_{B,0}}{kT}} \gamma_i \quad (4.5)$$

$$= \hat{r}_0 e^{-\frac{E_{B,0}}{kT}} e^{-\frac{E_i - E_{B,0}}{kT}} \quad (4.6)$$

$$=: \hat{r}_0 e^{-\frac{E_{B,0}}{kT}} e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}} \quad (4.7)$$

die Raten mit Aktivierungsenergien identifizieren bzw. die Kopplungen  $\gamma_i$  mit Änderungen  $\Delta E_i$  der Aktivierungsenergie. Für den vereinfachten Parametersatz gilt dann

$$\Delta E_{S,\neq} = \Delta E_{B,=} = -kT \ln \gamma =: \Delta E \quad (4.8)$$



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung der Kopplung der Doppelschichten: Die Kreise auf den drei übereinanderliegenden Ebenen symbolisieren kleine Rauten in drei benachbarten Doppelschichten, die jeweils zwei Zustände annehmen können. Die Konfiguration der Nachbarschichten (blau) beeinflusst die Übergangsrate der betrachteten Raute (rot): Die Energiebarriere  $\Delta E_i$  ist dann hoch, wenn der Zustand in einer Doppelschicht dem der Nachbarschichten gleicht (rechts). In diesem Fall ist die betreffende Sprungrate und damit der Kopplungsparameter  $\gamma_i$  klein. Ist der Zustand der betrachteten Schicht dagegen verschieden von beiden benachbarten Doppelschichten (links), so wird eine niedrige Energiebarriere und somit eine hohe Sprungrate und ein großes  $\gamma_i$  angesetzt, damit dieser als ungünstig betrachtete Zustand rasch verlassen wird.

und

$$\Delta E_{B,\neq} = \frac{\Delta E}{2} \quad (4.9)$$

sowie

$$\Delta E_{S,0} = \Delta E_{B,0} = 0. \quad (4.10)$$

Abbildung 4.6 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

## 4.2 Analytische Betrachtung des einfachen Modells

### 4.2.1 Keine Kopplung

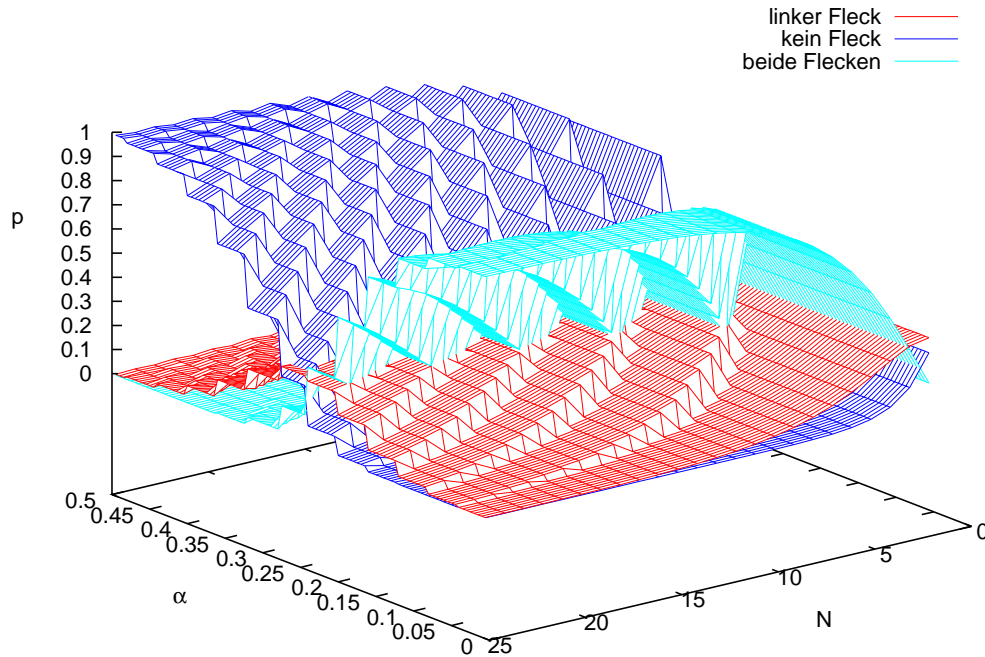
Ohne Kopplung (es gilt also  $\gamma = 1$ , so dass der Zustand der benachbarten Doppelschichten keinen Einfluss auf die Sprungraten hat) sind die Zustände der  $A_n$  gleich wahrscheinlich. Man erhält die Wahrscheinlichkeit des Mikrozustands  $(n_0, n_1, n_2, n_3)$

$$p(n_0, n_1, n_2, n_3) = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!n_3!} \frac{1}{4^N} \quad (4.11)$$

und damit

$$p(n_0, n_3) = \sum_{n_1=0}^{N-n_0-n_3} p(n_0, n_1, N-n_0-n_3-n_1, n_3) \quad (4.12)$$

$$= \frac{N!}{n_0!n_3!} \frac{1}{4^N} \sum_{n_1=0}^{N-n_0-n_3} \frac{1}{n_1!(N-n_0-n_3-n_1)!} \quad (4.13)$$



**Abbildung 4.7:** Wahrscheinlichkeiten der Sichtbarkeitszustände der Flecken in Abhängigkeit vom Sichtbarkeitsparameter und der Zahl der Doppelschichten im Doppelschichtsystem für den Fall ohne Kopplung. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ausschließlich der „rechte Fleck“ sichtbar ist, ist identisch mit der abgebildeten Sichtbarkeitswahrscheinlichkeit des „linken Flecks“ und wurde daher der Übersichtlichkeit halber hier und in den folgenden Schaubildern weggelassen.

$$= \frac{N!}{n_0!n_3!} \frac{1}{4^N} \frac{1}{(N - n_0 - n_3)!} \sum_{n_1=0}^{N-n_0-n_3} \binom{N - n_0 - n_3}{n_1} \cdot 1^{n_1} \cdot 1^{N-n_0-n_3-n_1} \quad (4.14)$$

$$= \frac{N!}{n_0!n_3!} \frac{1}{4^N} \frac{1}{(N - n_0 - n_3)!} (1 + 1)^{N-n_0-n_3} \quad (4.15)$$

$$= \frac{N!}{n_0!n_3!(N - n_0 - n_3)!} \frac{2^{N-n_0-n_3}}{4^N} \quad (4.16)$$

$$= \frac{N!}{n_0!n_3!(N - n_0 - n_3)!} \frac{1}{2^{N+n_0+n_3}} \quad (4.17)$$

$$= \frac{1}{2^N} \binom{N}{n_0} \frac{1}{2^{n_0}} \binom{N - n_0}{n_3} \frac{1}{2^{n_3}}. \quad (4.18)$$

Die Wahrscheinlichkeiten für die Zustände  $p_n := p(s_n)$ ,  $p_0 := p(s_0)$ ,  $p_1 := p(s_1)$ ,  $p_b := p(s_b)$  ergeben sich durch Summation der entsprechenden Mikrozustände:

$$p_n(N, \alpha) = \sum_{n_0=0}^{[\alpha N]-1} \sum_{n_3=0}^{[\alpha N]-1} p(n_0, n_3) \quad (4.19)$$

$$p_1(N, \alpha) = \sum_{n_0=0}^{\lceil \alpha N \rceil - 1} \sum_{n_3=\lceil \alpha N \rceil}^{N-n_0} p(n_0, n_3) \quad (4.20)$$

$$p_0(N, \alpha) = \sum_{n_3=0}^{\lceil \alpha N \rceil - 1} \sum_{n_0=\lceil \alpha N \rceil}^{N-n_3} p(n_0, n_3) \quad (4.21)$$

$$p_b(N, \alpha) = \sum_{n_0=\lceil \alpha N \rceil}^N \sum_{n_3=\lceil \alpha N \rceil}^{N-n_0} p(n_0, n_3) \quad (4.22)$$

Diese Doppelsummen lassen sich leider nur zu Einfachsummen über hypergeometrische Funktionen bzw. Betafunktionen vereinfachen; es ist also eine numerische (aber exakt durchführbare) Auswertung geboten (Abbildung 4.7).

Die wesentlichen Eigenschaften sind:

- $\alpha \approx \frac{1}{2}$ : Die Wahrscheinlichkeit  $p_n$  dafür, dass beide Flecken unsichtbar sind, ist maximal.
- $\alpha = \frac{1}{4}$ : Die Wahrscheinlichkeiten  $p_1 = p_0$  dafür, genau einen Fleck zu beobachten, sind maximal.
- $\alpha \approx 0$ : Die Wahrscheinlichkeit  $p_b$  dafür, dass beide Flecken zugleich erscheinen, ist maximal.

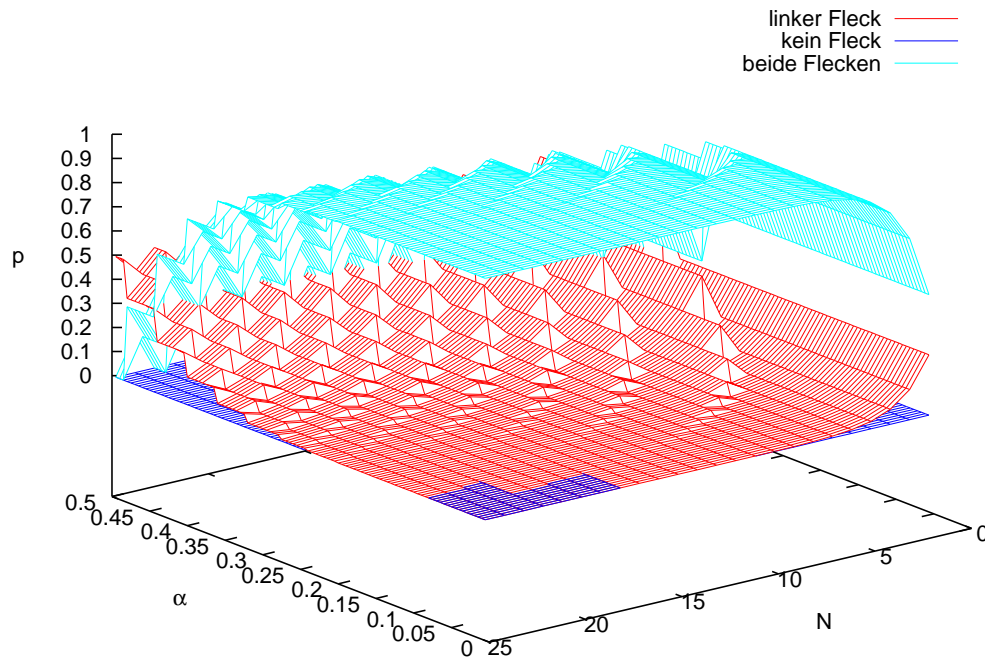
## 4.2.2 Kopplung in der Doppelschicht

Auch der Fall sehr starker Kopplung innerhalb der Doppelschicht, aber vernachlässigbarer Kopplung der Schichten untereinander ist analytisch behandelbar. Ist die Kopplung innerhalb der Doppelschicht so stark, dass in jeder der  $N$  Doppelschichten nur die beiden Zustände 00 und 11 auftreten können, so ist das System durch die Anzahl  $n_{00}$  der Doppelschichten in Zustand 00 beschrieben. Die Zahl  $n_{11}$  der Doppelschichten in Zustand 11 ist so durch die Beziehung

$$n_{11} = N - n_{00} \quad (4.23)$$

gegeben.

Anstatt der Multinomialverteilung des Falls ohne Kopplung liegt hier bezüglich  $n_{00}$  eine



**Abbildung 4.8:** Wahrscheinlichkeiten der Sichtbarkeitszustände der Flecken in Abhängigkeit vom Sichtbarkeitsparameter und der Zahl der Doppelschichten für den Fall starker Kopplung innerhalb der Doppelschichten und vernachlässigbarer Kopplung der Schichten untereinander.

Binomialverteilung vor:

$$p(n_{00}) = B\left(n_{00}; N, \frac{1}{2}\right) \quad (4.24)$$

$$= \binom{N}{n_{00}} \left(\frac{1}{2}\right)^{n_{00}} \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n_{00}} \quad (4.25)$$

$$= \binom{N}{n_{00}} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (4.26)$$

Diese kann für große  $N$  durch eine Normalverteilung der Breite

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2}\right) N} \quad (4.27)$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{N} \quad (4.28)$$

um  $\frac{N}{2}$  approximiert werden.

Sollen nun beide Flecken sichtbar sein, so müssen die Bedingungen  $n_{00} \geq M$  sowie  $n_{11} \geq M$  mit  $M = \lceil \alpha N \rceil$  erfüllt sein. Berücksichtigt man Gleichung 4.23, so muss also

$$M \leq n_{00} \leq N - M \quad (4.29)$$

gelten. Dies kann nur erfüllt sein, falls

$$M \leq N - M \quad (4.30)$$

gilt, also für  $\alpha \leq \frac{1}{2}$ .

Dagegen sind für den Fall, dass keiner der Flecken beobachtet werden kann, die Bedingungen  $n_{00} < M$  und  $n_{11} < M$  zu erfüllen. Dies entspricht nun

$$M > n_{00} > N - M \quad (4.31)$$

was nur möglich ist, wenn

$$M > N - M \quad (4.32)$$

gilt, also für  $\alpha > \frac{1}{2}$ .

Das Fehlen der „gemischten Zustände“ 01 und 10 führt also dazu, dass von den beiden Fällen „kein Fleck sichtbar“ und „beide Flecken sichtbar“ bei gegebenem Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  nur einer im System beobachtet werden kann. Da im Folgenden der Fall zweier sichtbarer Flecken vorkommen soll, wird hier  $\alpha \leq \frac{1}{2}$  angenommen.

Für den Fall, dass ausschließlich der „erste Fleck“ sichtbar ist, sind die Ungleichungen  $n_{00} \geq M$  und  $n_{11} < M$  zu erfüllen. Unter Berücksichtigung von Gleichung 4.23 entspricht das der Bedingung

$$n_{00} \geq M \wedge n_{00} > N - M \quad (4.33)$$

Für  $\alpha \leq \frac{1}{2}$  ist die Erfüllung der zweiten Bedingung  $n_{00} > N - M$  hinreichend, die erste Bedingung ist dann auch erfüllt.

Soll abschließend nur der „zweite Fleck“ zu beobachten sein, muss  $n_{00} < M$  und  $n_{11} \geq M$  gelten. Das ist nun äquivalent zu

$$n_{00} < M \wedge n_{00} \leq N - M \quad (4.34)$$

Hier gilt nun, dass für  $\alpha \leq \frac{1}{2}$  die erste Bedingung  $n_{00} < M$  relevant ist.

Die Wahrscheinlichkeit, nur den „ersten Fleck“ zu sehen, die aus Symmetriegründen gleich der Wahrscheinlichkeit für die Sichtbarkeit ausschließlich des „zweiten Flecks“ ist, lässt sich damit als Summe über die in Gleichung 4.24 gegebene Binomialverteilung oder näherungsweise als Integral über die entsprechende Normalverteilung berechnen.

Für den ersten Fall erhält man

$$p_1(N, \alpha) = \sum_{n_{00}=0}^{M-1} p(n_{00}) \quad (4.35)$$

$$= I_{\frac{1}{2}}(N - M + 1, M) \quad (4.36)$$

$$= I_{\frac{1}{2}}(\lfloor N - \alpha N + 1 \rfloor, \lceil \alpha N \rceil) \quad (4.37)$$

mit der regularisierten unvollständigen Betafunktion I. Daraus lassen sich die weiteren Wahrscheinlichkeiten

$$p_0(N, \alpha) = p_1(N, \alpha) \quad (4.38)$$

$$p_b(N, \alpha) = 1 - 2p_0(N, \alpha) \quad (4.39)$$

bestimmen.

Das entsprechende Integral über die Normalverteilung resultiert dagegen in

$$p_1 \approx \frac{1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{N}{2}} (2\alpha - 1) \right) \right) \quad \text{für große } N \quad (4.40)$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} \Theta \left( \alpha - \frac{1}{2} \right) \quad \text{für } N \rightarrow \infty \quad (4.41)$$

mit der Fehlerfunktion erf sowie der Stufenfunktion  $\Theta$ .

Abbildung 4.8 zeigt das Ergebnis der exakten Summation der Wahrscheinlichkeiten. Im Gegensatz zum Fall ohne Kopplung ist hier durch die Abwesenheit der „gemischten Zustände“ 01 und 10 die Maximalstelle von  $p_1(N, \alpha) = p_0(N, \alpha)$  von  $\alpha = \frac{1}{4}$  zu  $\alpha = \frac{1}{2}$  verschoben.

## 4.3 Simulationen im einfachen Modell

### 4.3.1 Kinetisches Monte Carlo

Die Zeiträume, in denen die weißen Flecken auf den HRTEM-Bildern von Edagawa et al. [3] springen, liegen im Sekunden- oder gar Minuten-Bereich. Sind so lange Zeiträume zu simulieren, so ist die Molekulardynamik nicht mehr sinnvoll einsetzbar.

Für die Untersuchung des Systems bieten sich daher Kinetische-Monte-Carlo-Simulationen [7] an: Bei diesem Verfahren wird die Zeitentwicklung eines Systems simuliert, das aus einem Anfangszustand in eine endliche Zahl diskreter Folgezustände übergehen kann, wobei diese Folgezustände mit unterschiedlichen Übergangs-Wahrscheinlichkeiten oder -Raten erreicht werden. Etwaige Zwischenzustände treten hier nicht auf, in jedem Simulationsschritt erfolgt genau ein solcher Übergang.

Der grundlegende Algorithmus für einen Zeitschritt lautet allgemein folgendermaßen:

- Bestimme für alle  $N$  möglichen Übergänge  $j$  die Übergangsraten  $r_j$ .
- Bilde die Summen  $Q_i = \sum_{j=1}^i r_j$ .
- Berechne eine in  $(0; Q_N]$  gleichverteilte Zufallszahl  $R$ .

- Suche den Übergang  $i$ , für den  $Q_{i-1} < R \leq Q_i$  erfüllt ist mit  $Q_0 = 0$ , und führe ihn durch. Hierbei können sich die möglichen Übergänge und die Raten verändern, was im nächsten Zeitschritt zu berücksichtigen ist.
- Berechne eine in  $(0; 1]$  gleichverteilte Zufallszahl  $R'$  und erhöhe die simulierte Zeit um  $\Delta t = -Q_N^{-1} \ln R'$ .

Im hier vorliegenden Fall kommt nur eine geringe Zahl verschiedener Raten vor. Außerdem ist für jedes Partikel genau ein Übergang möglich. Daher wurde der Algorithmus folgendermaßen implementiert:

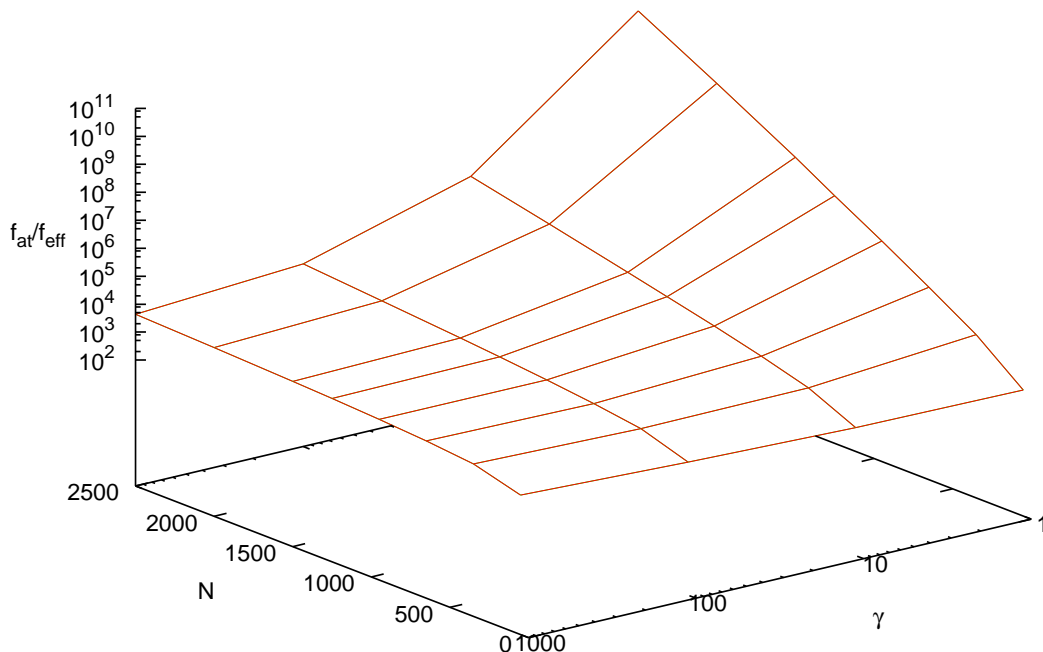
- Bestimme die Zahl  $n_j$  der Partikel, die zu Beginn die Übergangsraten  $r_j$  mit  $j = 1, \dots, N_r$  aufweisen.
- Setze die Zeit  $t := 0$
- Bestimme die Summe  $Q_{N_r} = \sum_{j=1}^{N_r} n_j r_j$  der Raten.
- Zeitschritt:
  - Bestimme zwei in  $(0; 1]$  gleichverteilte Zufallszahlen  $\eta$  und  $\eta_t$ .
  - Erhöhe die Zeit  $t$  um  $\Delta t = -Q_{N_r}^{-1} \ln \eta_t$ .
  - Berechne aus der Zufallszahl  $R = \eta Q_{N_r}$ .
  - Für alle  $j = 1, \dots, N_r$  mit  $n_j \neq 0$ :
    - \* Gilt  $R \leq r_j n_j$ , ist das  $\lceil \frac{R}{r_j} \rceil$ -te Partikel mit zugeordneter Rate  $r_j$  das Teilchen, das in diesem Zeitschritt einen Übergang durchführen wird. Beim Ausführen dieses Übergangs sind für dieses sowie die betroffenen Nachbarpartikel die den ursprünglichen Raten  $r_i$  entsprechenden  $n_i$  zu verringern und die den nach dem Übergang vorliegenden Raten  $r_{i'}$  entsprechenden  $n_{i'}$  zu erhöhen. Anschließend ist die Summe  $Q_{N_r}$  der Raten entsprechend der Änderung der Raten anzupassen.
    - \* Setze anderenfalls  $R := R - r_j n_j$

Auf diese Weise ist im Zeitschritt bei der Suche nach dem Teilchen, das einen Flip ausführt, nur über alle möglichen Raten und nicht mehr über alle möglichen Übergänge zu iterieren. Zusätzlich kann so auf die Bildung der Summe  $Q_{N_r}$  in der inneren Schleife verzichtet werden.

### 4.3.2 Simulationsergebnisse

Die Abbildungen 4.9 bis 4.12 zeigen Simulationsergebnisse im Doppelschicht-System bei verschwindender Kopplung innerhalb der Doppelschichten für verschiedene Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$ . Die Sprungraten sind also in diesem Falle unabhängig vom Zustand der





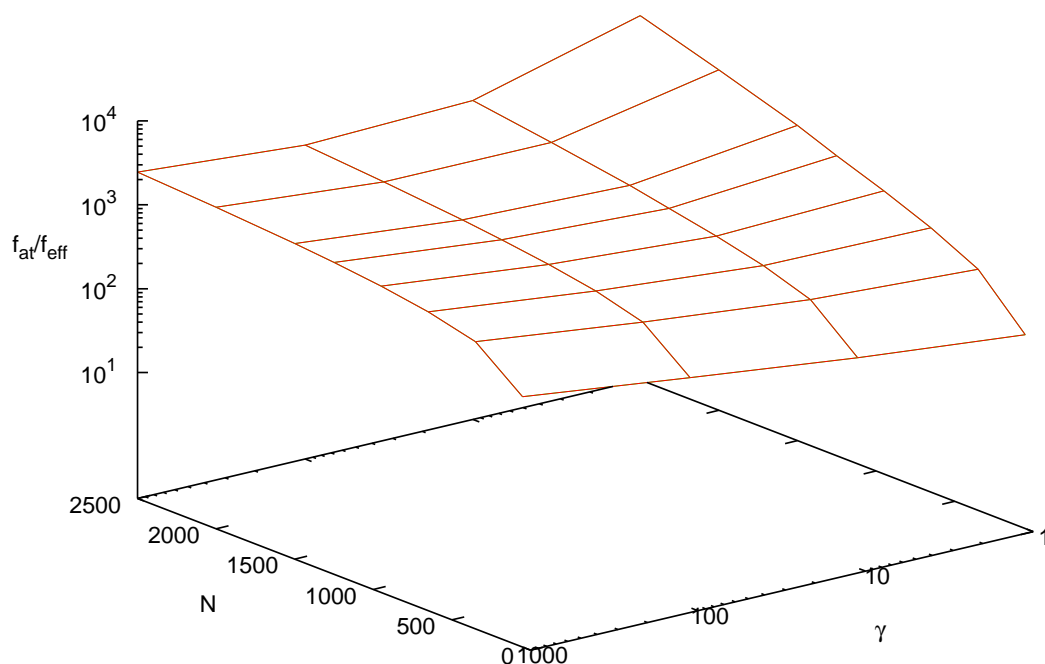
**Abbildung 4.9:** Relative Flip-Frequenzen in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Doppelschicht-System für  $\alpha = 0,2$  bei verschwindender Kopplung innerhalb der Doppelschichten

Nachbarschichten: In Gleichung 4.2 ist damit für alle Kopplungskonstanten  $\gamma_i = 1$  anzusetzen.

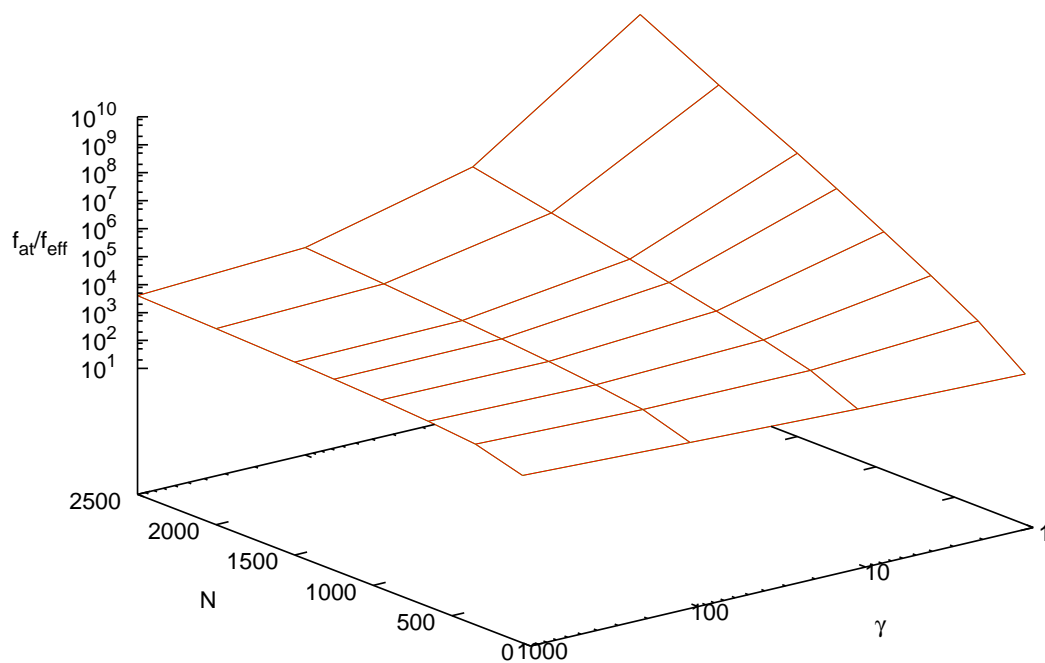
Dargestellt ist der Quotient aus der elementaren Flipfrequenz und der Frequenz der Sichtbarkeit eines Flecks und damit die mittlere Flip-Dauer eines Flecks bezogen auf einen elementaren Flip in Abhängigkeit vom Kopplungsparameter  $\gamma$  und der Anzahl der Doppelschichten  $N$ . Die grünen Bereiche sind dabei Untergrenzen für Flipzeiten, die in der Simulation nicht bestimmt werden konnten, da innerhalb der gesamten Simulationszeit kein Flip erfolgte. Diese Untergrenze wird in der Annahme berechnet, dass im Rechenschritt, der dem letzten Schritt vor Abbruch der Simulation gefolgt wäre, ein Flip des betrachteten Flecks beobachtet worden wäre.

Einerseits zeigt sich, dass in der Tat sehr lange Flipzeiten auftreten, das Modell also die Beobachtungen Edagawas erklären kann. Dies ist insbesondere für große Systeme bei geringer Kopplung der Fall. Andererseits konnten trotz enormer Rechenzeit nur wenige Datenpunkte berechnet werden, so dass darüber hinausgehende Aussagen kaum möglich sind. Dies legt nahe, dass das Modell so modifiziert werden sollte, dass über theoretische Überlegungen detailliertere Aussagen getroffen werden können.

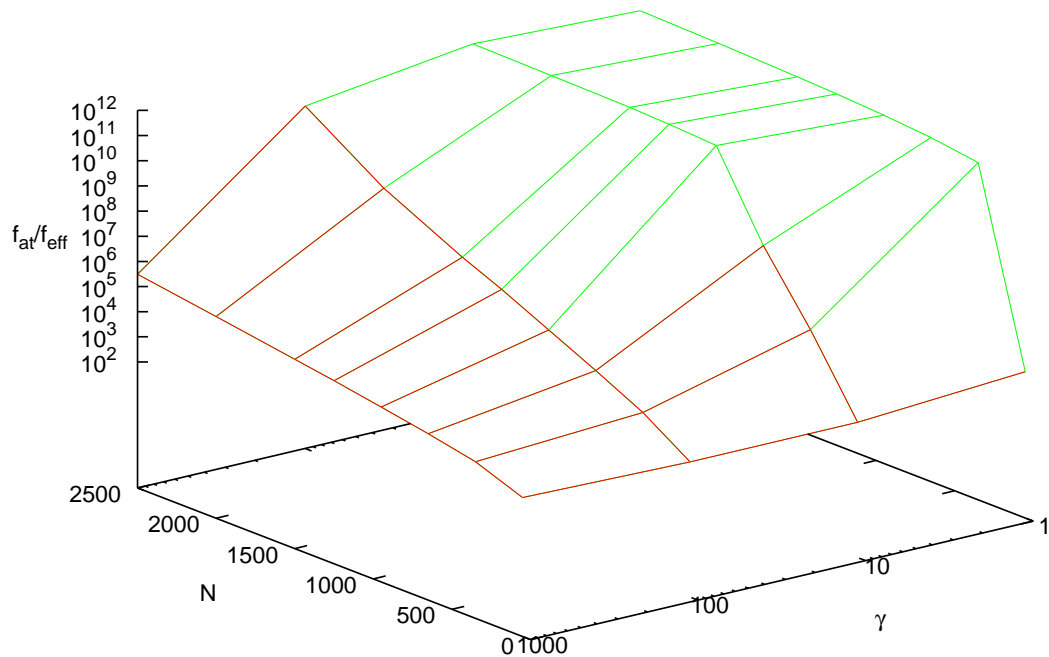
Dies trifft auch auf den Fall starker Kopplung innerhalb der Doppelschichten zu: In den Abbildungen 4.13 und 4.14 treten wie im vorigen Fall die erwünschten langen Flipzeiten insbesondere bei großem  $N$  und kleinem  $\gamma$  auf.



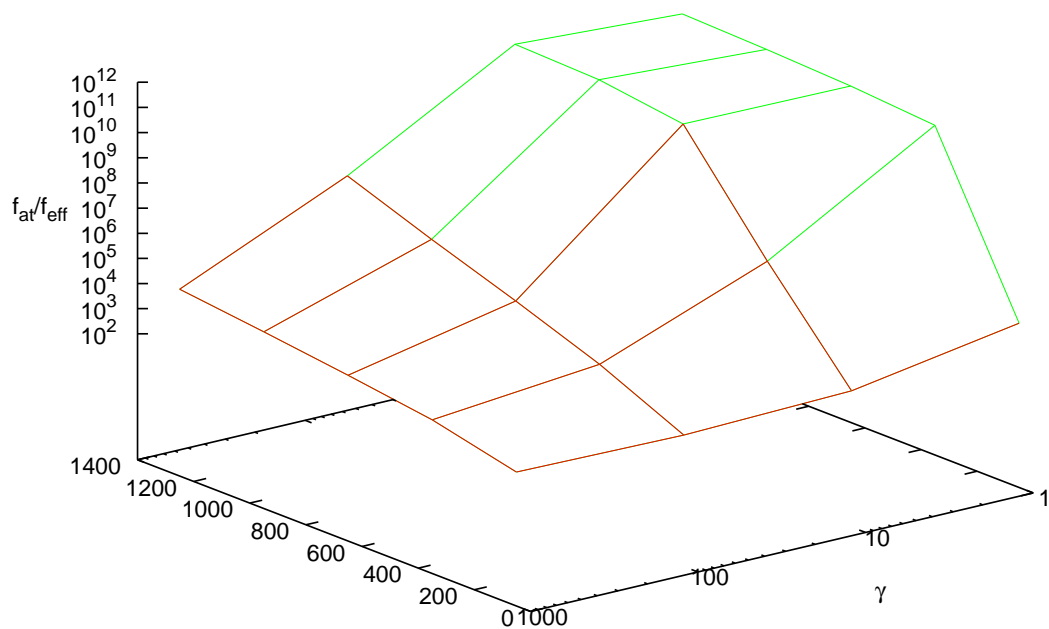
**Abbildung 4.10:** Relative Flip-Frequenzen in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Doppelschicht-System für  $\alpha = 0,23$  bei verschwindender Kopplung innerhalb der Doppelschichten



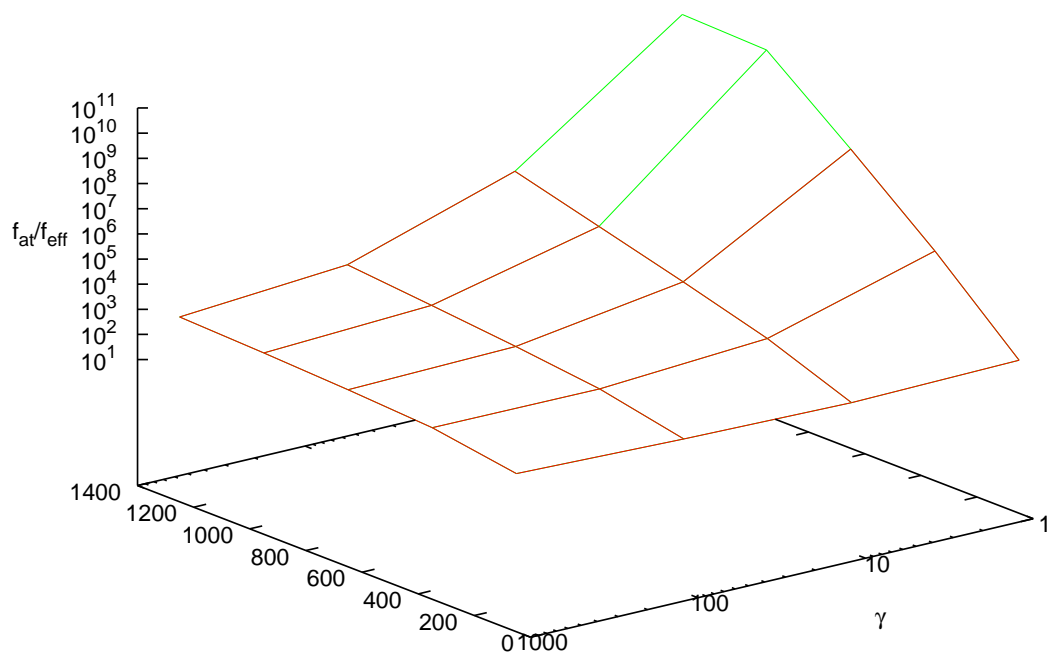
**Abbildung 4.11:** Relative Flip-Frequenzen in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Doppelschicht-System für  $\alpha = 0,3$  bei verschwindender Kopplung innerhalb der Doppelschichten



**Abbildung 4.12:** Relative Flip-Frequenzen in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Doppelschicht-System für  $\alpha = 0,4$  bei verschwindender Kopplung innerhalb der Doppelschichten. Die grün dargestellten Knotenpunkte symbolisieren hier und in den folgenden Schaubildern Parameterbereiche, für die im Laufe der gesamten Simulation kein Flip festgestellt werden konnte; als Frequenzverhältnis ist hier die in der Simulation ermittelte Untergrenze aufgetragen.



**Abbildung 4.13:** Relative Flip-Frequenzen in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Doppelschicht-System für  $\alpha = 0,3$  bei starker Kopplung innerhalb der Doppelschichten



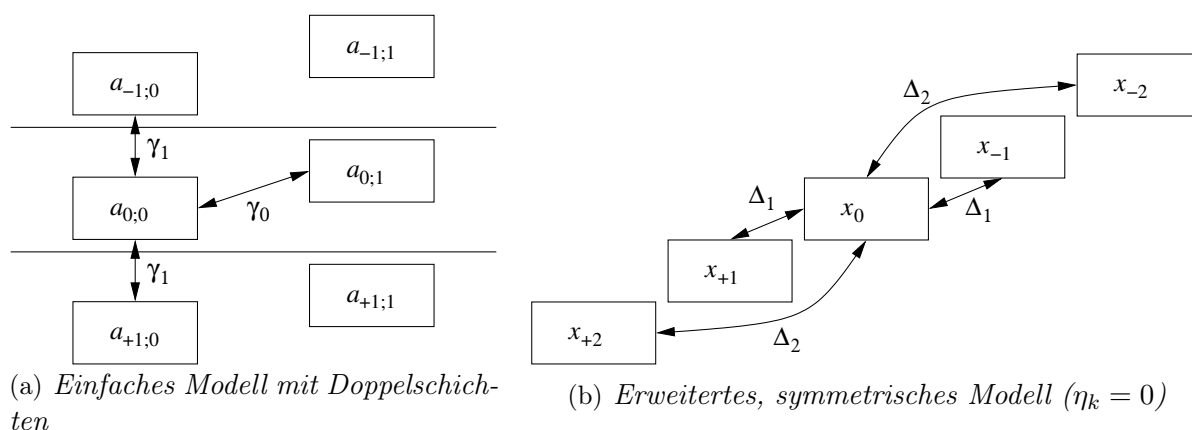
**Abbildung 4.14:** Relative Flip-Frequenzen in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Doppelschicht-System für  $\alpha = 0,4$  bei starker Kopplung innerhalb der Doppelschichten

## Kapitel 5

# Erweitertes Modell für dekadagonales AlCuCo

Das bisher betrachtete Modell hat den Nachteil, dass die Wechselwirkung durch das willkürliche Herausgreifen von Doppelschichten nicht symmetrisch ist (Abbildung 5.1(a)). Um den Einfluss dieser Asymmetrie zu untersuchen, konstruieren wir daher ausgehend von obigem Modell ein verallgemeinertes Modell.

Hierzu soll der Zustand einer Raute in einer Schicht (nicht Doppelschicht) betrachtet werden. Zur Unterscheidung vom alten Modell und zur leichteren Rechnung bezeichnet nun  $x_n \in \{-1; +1\}$  den Zustand in Schicht  $n$  (für Randschichten kann gegebenenfalls auch  $x_n = 0$  sinnvoll sein). Es ist also  $x_{2n} = 2a_{n;0} - 1$  und  $x_{2n+1} = 2a_{n;1} - 1$  (vergleiche Abschnitte 4.1.1 und 4.1.2).



**Abbildung 5.1:** Schematischer Vergleich der Wechselwirkungsmodelle

Es sollen nun zuerst der Zustand  $x_0$  und die Zustände der beiden  $k$ -ten nächsten Nachbarn  $x_{\pm k}$  betrachtet werden. Bei symmetrischer Wechselwirkung soll die Energiebarriere bei übereinstimmenden Zuständen am höchsten sein, da dieser Zustand stabilisiert werden soll. Sind die beiden Nachbarzustände zwar gleich, aber ungleich  $x_0$ , soll dagegen ein Flip in der betrachteten Schicht 0 begünstigt werden, die Energiebarriere soll also minimal werden. Sind dagegen die beiden Nachbarzustände verschieden, sollte eine mittlere Barrierenhöhe vorliegen. Dies wird erfüllt durch

$$E_{0;k} = E_{\text{grund};k} + \frac{\Delta_k}{2} \cdot x_0 \cdot \frac{x_{+k} + x_{-k}}{2} \quad (5.1)$$

Diese Beiträge zur Höhe der Energiebarriere sind schematisch in Abbildung 5.2 dargestellt.

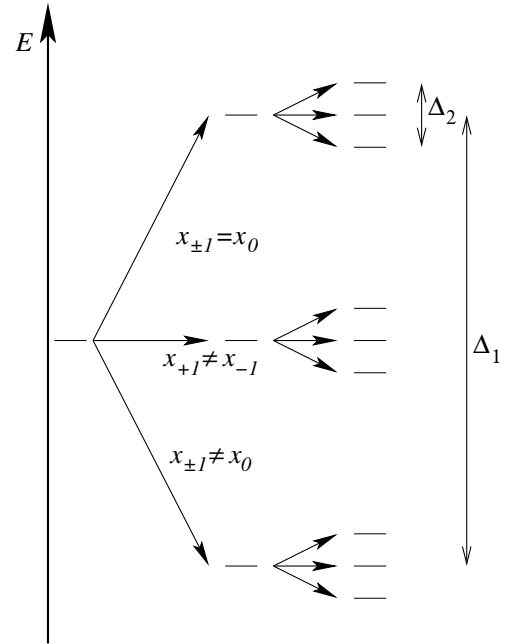
Soll das neue Modell zusätzlich noch das alte einschließen, was die Überprüfung der Korrektheit der Simulationen durch Vergleich mit den Resultaten aus Kapitel 4 erlaubt, so ist zu dieser Energiebarriere für gerade  $n$  („links“) zusätzlich  $\frac{\Delta_k}{2} \cdot x_0 \cdot \frac{x_{+k} - x_{-k}}{2}$  zu addieren; für ungerade  $n$  („rechts“) ist dieser Term dagegen zu subtrahieren. Mit dem Asymmetrieparameter  $\eta_k \in [0; 1]$  ergibt sich dann als Energiebarriere

$$E_n = E_{\text{grund}} + x_n \sum_k \frac{\Delta_k}{2} \left( \frac{x_{n+k} + x_{n-k}}{2} + \eta_k (-1)^n \cdot \frac{x_{n+k} - x_{n-k}}{2} \right) \quad (5.2)$$

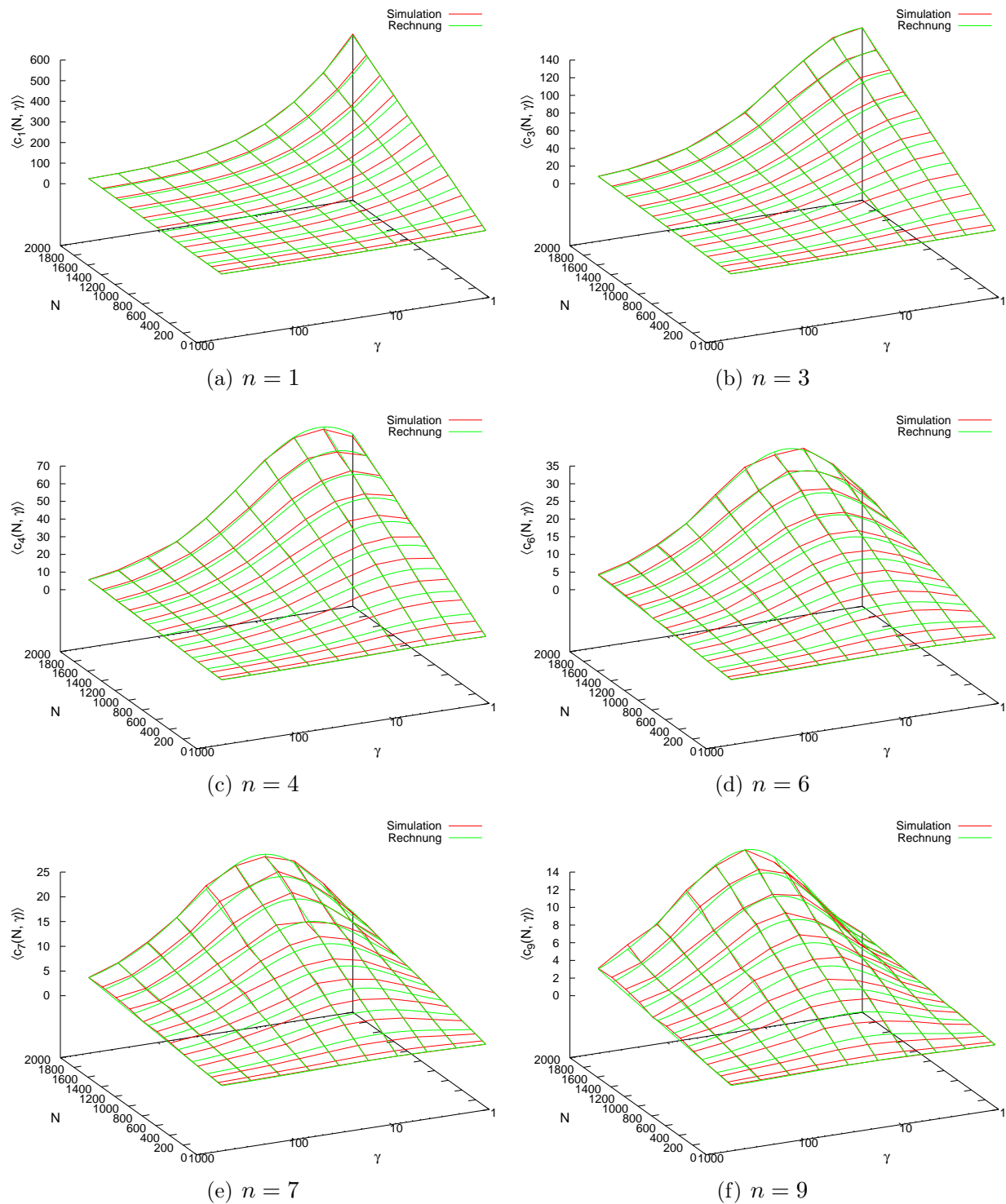
Das alte Modell entspricht hier den Parametern  $\eta_1 = 1$ ,  $\eta_{2,3,\dots} = 0$ ,  $\Delta_1 = -kT \ln \gamma_{\text{Doppelschicht}}$ ,  $\Delta_2 = -kT \ln \gamma_{\text{Nachbarschicht}}$ ,  $\Delta_{3,4,\dots} = 0$ . Ein symmetrisches Modell, in dem ausschließlich benachbarte Schichten wechselwirken, ist dagegen gegeben durch  $\eta_k = 0$ ,  $\Delta_{2,3,\dots} = 0$ ,  $\Delta_1 = -kT \ln \gamma$ .

## 5.1 Dynamik und Cluster im symmetrischen System

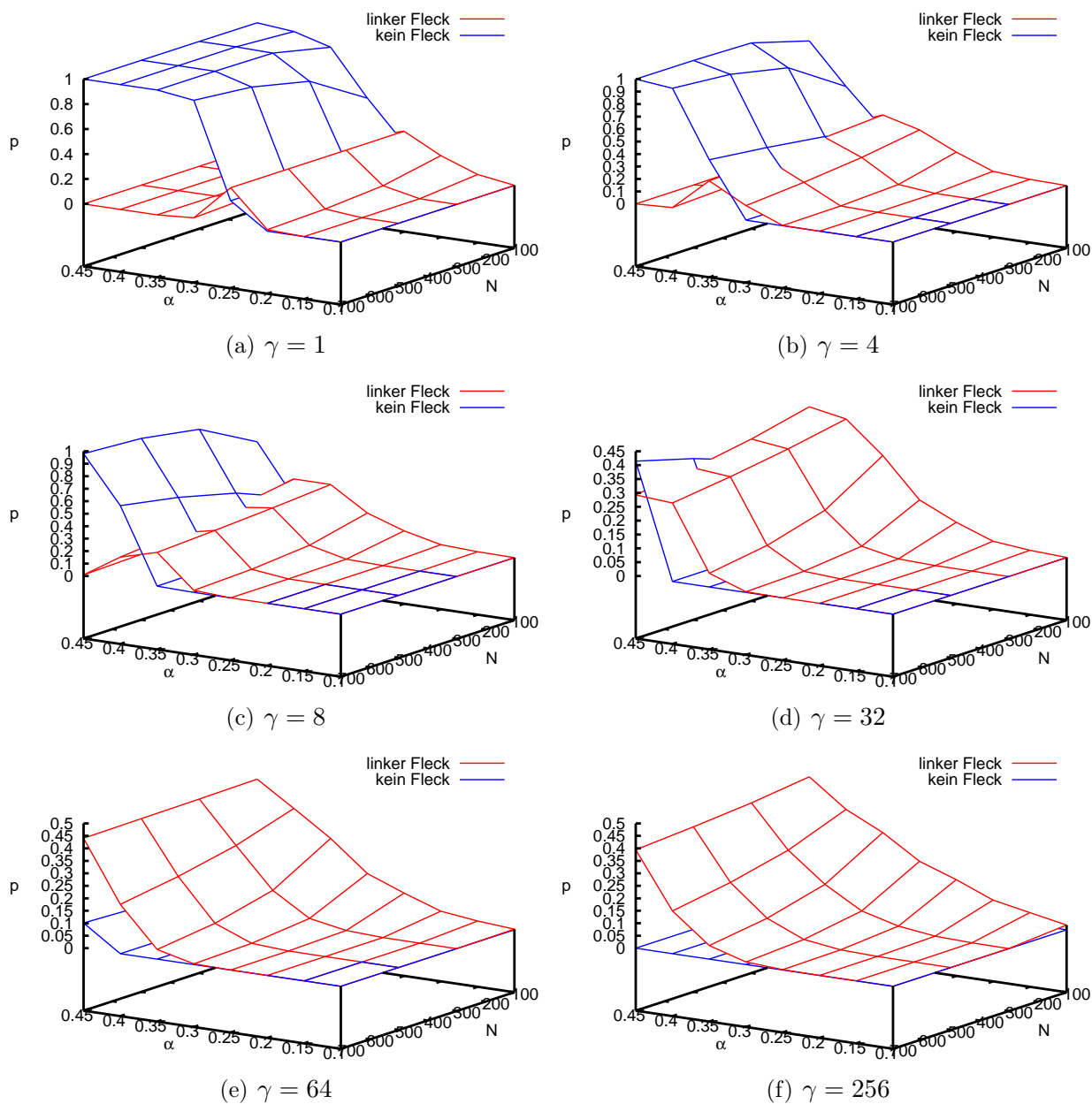
Im symmetrischen System mit  $\Delta_1 = -kT \ln \gamma$  ist zu erwarten, dass sich im Laufe der Zeit Folgen von Schichten gleichen Zustands ausbilden, die im Folgenden „Cluster“ genannt werden. Dabei sollte die Verteilung der Clustergrößen im System stark vom Kopplungsparameter  $\gamma$  abhängen: Bei starker Kopplung sind „Cluster“ der Länge 1 unterdrückt, da in solchen Schichten die Flip-Wahrscheinlichkeit proportional zu  $\gamma$  ist. Durch einen solchen



**Abbildung 5.2:** Beiträge zur Höhe der Energiebarriere durch die nächsten und übernächsten Nachbarschichten im symmetrischen erweiterten Modell



**Abbildung 5.3:** Anzahl der Cluster verschiedener Längen  $n$  in Abhängigkeit von Kopplung  $\gamma$  und Anzahl der Schichten  $N$  im Einzelschicht-System.



**Abbildung 5.4:** Wahrscheinlichkeiten der Zustände „linker Fleck sichtbar“ und „kein Fleck sichtbar“ im Einzelschicht-System in Abhängigkeit vom Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  und von der Anzahl der Schichten  $N$  als Ergebnis der Simulationen: Durch Variation der Kopplung  $\gamma$  kann der Ort  $\alpha_{crit}$  des Maximums der Wahrscheinlichkeitsverteilung zwischen  $1/4$  (keine Kopplung) und  $1/2$  (starke Kopplung) verschoben werden.



Flip wird die betroffene Einzelschicht mit den beiden benachbarten Clustern zu einem größeren Cluster verbunden. Andererseits sind unabhängig von der Kopplung große Cluster unwahrscheinlich, da die Wahrscheinlichkeit für einen Flip in einer zum Cluster gehörigen Schicht proportional zur Länge des Clusters ist. Ein solcher Flip, der nicht eine der beiden „Randschichten“ betrifft, teilt den großen Cluster in drei Teile, wobei in der Schicht, in der der Flip auftritt, ein Cluster der Länge 1 entsteht. Durch dieses Wechselspiel ist also eine für die jeweilige Kopplung typische Verteilung der Cluster zu erwarten: Diese Annahme, dass größere Cluster bevorzugt bei starker Kopplung zu beobachten sind, wird, wie Abbildung 5.3 zeigt, von ersten kinetischen Monte-Carlo-Simulationen bestätigt.

Es ist anzunehmen, dass die Dynamik der Cluster wesentlichen Einfluss auf die Sichtbarkeit der Flecken hat. Die Beschreibung dieser Dynamik sowie deren analytische Untersuchung soll damit in konkreten Berechnungen zu den Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten münden, die auch in den Monte-Carlo-Simulationen bestimmt werden können: Abbildung 5.4 zeigt die Wahrscheinlichkeiten für die Zustände „kein Fleck sichtbar“ sowie „erster Fleck sichtbar“ in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten  $N$  sowie vom Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  bei wachsendem Kopplungsparameter  $\gamma$ . Die Ursache für die geringe Auflösung der Schaubilder ist die ausgesprochen lange Rechenzeit für die einzelnen Datenpunkte bei der Monte-Carlo-Simulation. Dennoch erkennt man recht gut, dass es eine kritische Sichtbarkeit  $\alpha_{\text{crit}}$  gibt, bei der die Wahrscheinlichkeit, genau einen Fleck zu sehen, maximal ist. Bei verschwindender Kopplung ( $\gamma = 1$ ) ist  $\alpha_{\text{crit}} = \frac{1}{4}$ , wie es schon im Doppelschichtsystem bei verschwindender Kopplung der Fall war (Abbildung 4.7). Mit wachsender Kopplung erhöht sich nun  $\alpha_{\text{crit}}$  und strebt gegen  $\alpha_{\text{crit}} = \frac{1}{2}$ , was an das Doppelschichtsystem mit (Abbildung 4.8) starker Kopplung innerhalb der Doppelschicht erinnert: Das Verhalten dieses Systems lässt sich also über den Kopplungsparameter  $\gamma$  kontinuierlich zwischen diesen Extremfällen einstellen.  $\alpha_{\text{crit}}$  ist dabei ein Maß für die Abhängigkeit benachbarter Einzelschichten.

Zu Beginn der Rechnung sollen an einer beispielhaften Konfiguration die Sprungraten gezeigt werden, die sich aus der obigen allgemeinen Gleichung für  $E_n$  ergeben, insbesondere die resultierende Bedeutung der Clusterränder auf die Dynamik.

Schicht $i$	Zustand $x_i$	Ratenfaktor $\gamma_i > 1$
1	-1	1
2	-1	$\sqrt{\gamma}$
3	+1	$\sqrt{\gamma}$
4	+1	1
5	+1	$\sqrt{\gamma}$
6	-1	$\sqrt{\gamma}$
7	-1	1
8	-1	1
9	-1	$\sqrt{\gamma}$
10	+1	$\gamma$
11	-1	$\sqrt{\gamma}$
12	-1	1
13	-1	$\sqrt{\gamma}$
14	+1	$\gamma$
15	-1	$\gamma$
16	+1	$\sqrt{\gamma}$
17	+1	$\sqrt{\gamma}$
18	-1	$\sqrt{\gamma}$
19	-1	1
20	-1	1

Man sieht, dass im System Einzelschichten durch hohe Sprungraten vermieden werden und die Propagation der Cluster Grenzen durch die dort erhöhten Sprungraten gegenüber der Aufteilung von Clustern bevorzugt wird.

Zuerst wird im Folgenden für verschiedene Systeme die Anzahl  $c_n(N, \gamma)$  der Cluster der Länge  $n$  bestimmt und diskutiert. Dabei wird die Beziehung

$$\sum_n n \cdot c_n(N, \gamma) = N \quad (5.3)$$

sowie die Definition

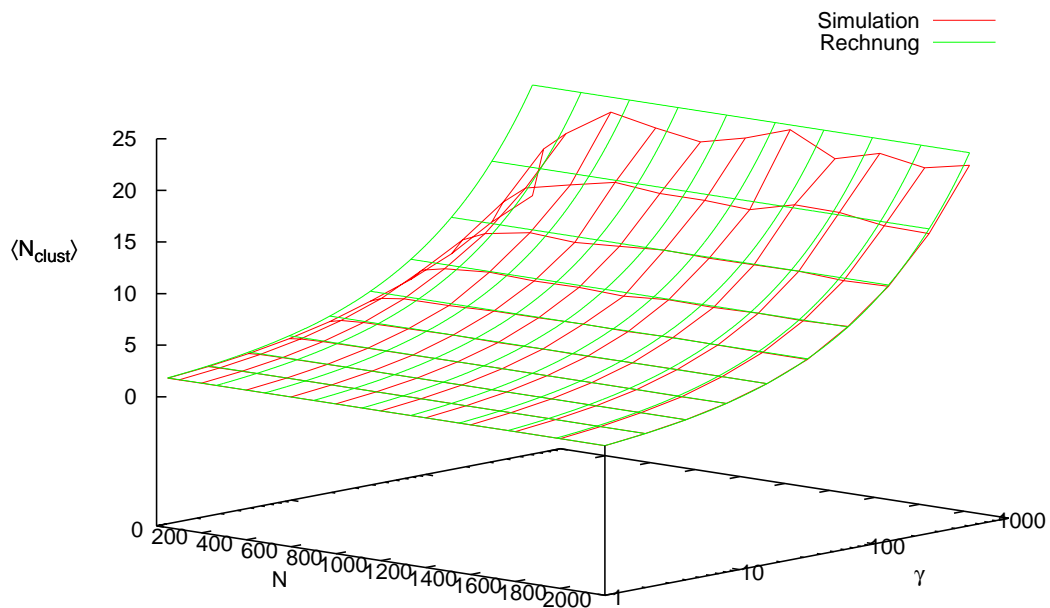
$$S_c(N, \gamma) := \sum_n c_n(N, \gamma) \quad (5.4)$$

für die Gesamtzahl der Cluster und die daraus resultierende mittlere Clustergröße

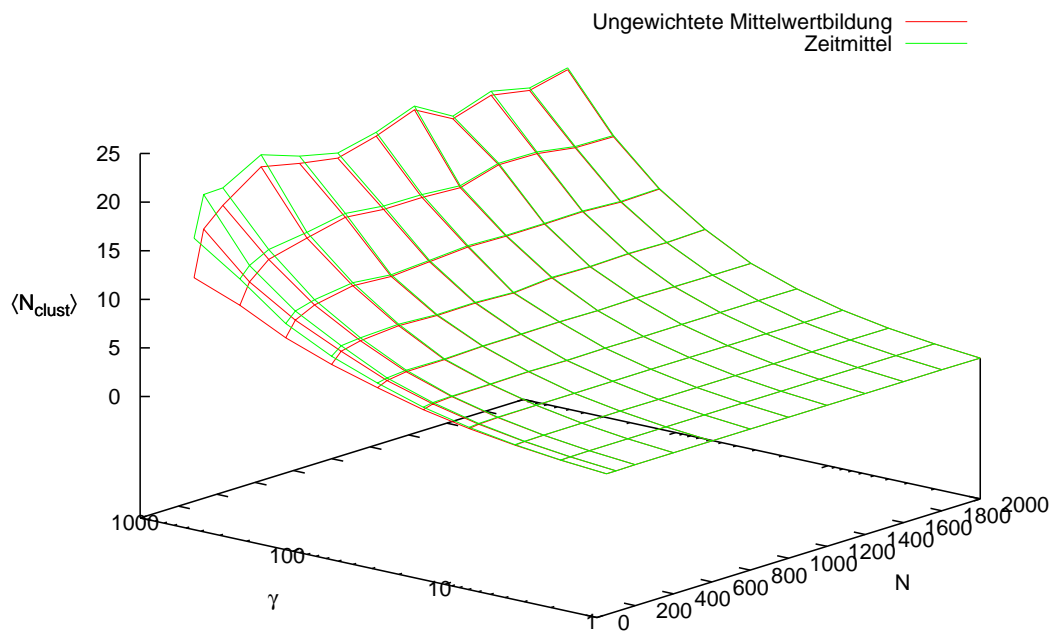
$$\langle N_{\text{clust}} \rangle(N, \gamma) = \frac{N}{\langle S_c(N, \gamma) \rangle} \quad (5.5)$$

verwendet.

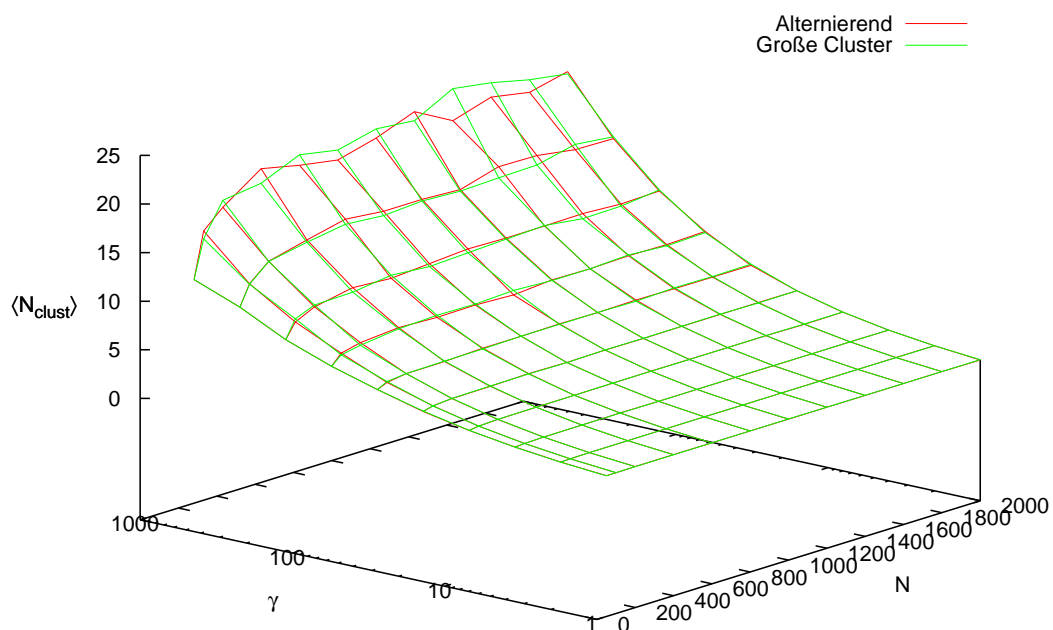
Bei der Berechnung der Werte wurde auf verschiedene Weise gemittelt: Das einfachere Verfahren summiert die Zustände  $M$  aufeinanderfolgender Simulationsschritte (also die



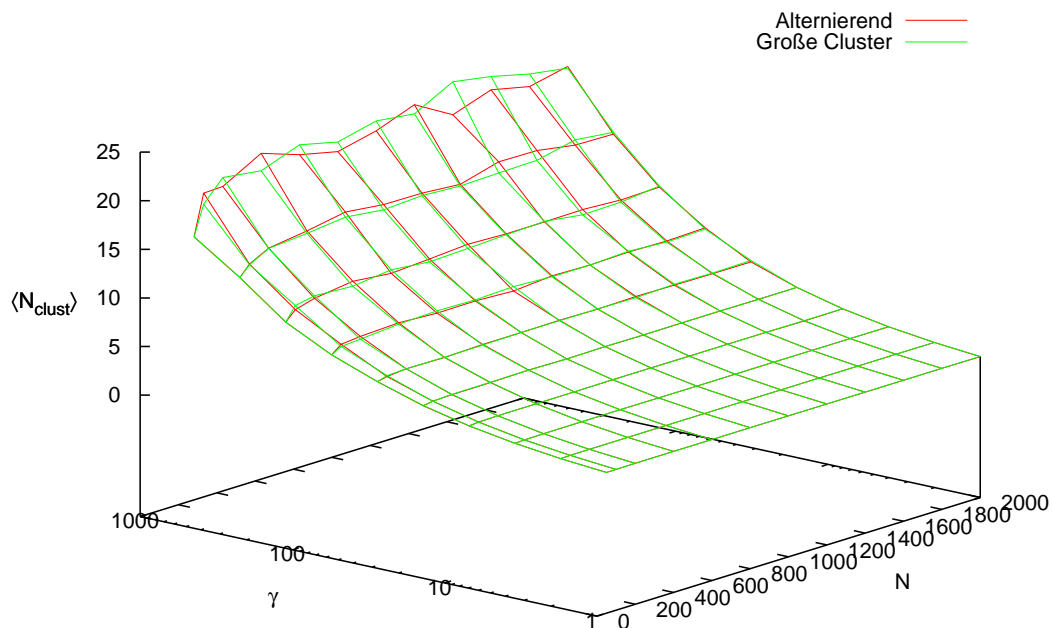
**Abbildung 5.5:** Mittlere Cluster-Größe in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Einzelschicht-System



**Abbildung 5.6:** Mittlere Cluster-Größe in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Einzelschicht-System: Vergleich der Werte bei unterschiedlicher Mittelwertbildung. Lediglich bei einer kleinen Anzahl  $N$  von Schichten weicht das Zeitmittel vom ungewichteten Mittel über alle aufgetretenen Zustände ab. Dies gilt auch für andere überprüfte Größen.



**Abbildung 5.7:** Mittlere Cluster-Größe in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Einzelschicht-System: Vergleich der Werte bei unterschiedlicher Ausgangskonfiguration. Das System aus Schichten alternierender Zustände und ein System aus drei großen Clustern liefern dieselben Resultate.



**Abbildung 5.8:** Mittlere Cluster-Größe in Abhängigkeit von Kopplung und Anzahl der Schichten im Einzelschicht-System: Vergleich der Werte bei unterschiedlicher Ausgangskonfiguration. Auch unter Verwendung des Zeitmittels gibt es keinen signifikanten Unterschied zwischen den Systemen mit unterschiedlicher Clustergröße zum Simulationsbeginn.

Zustände nach jeweils einem Flip):

$$\langle c_n \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M c_n(i). \quad (5.6)$$

Genauer ist die Bildung des Zeitmittels unter Berücksichtigung des variablen Zeitschritts der Simulation (siehe Abschnitt 4.3.1):

$$\langle c_n \rangle_t = \frac{\sum_{i=1}^M \Delta t(i) \cdot c_n(i)}{\sum_{i=1}^M \Delta t(i)}. \quad (5.7)$$

Vor der Anwendung des ersten Verfahrens muss zumindest überprüft werden, ob die Ergebnisse der beiden Methoden übereinstimmen und somit die einfachere Mittelwertbildung zulässig ist. Abbildung 5.6 zeigt gut, dass beide Arten der Mittelwertbildung äquivalent sind.

Desweiteren müssen vor der Bestimmung der Werte ausreichend viele Simulationsschritte gerechnet werden, damit die Wahl der Ausgangskonfiguration keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Dies kann durch Vergleich der Werte aus Simulationen mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen sichergestellt werden: Hier wurde ein System aus drei großen Clustern und eines gewählt, das von Schicht zu Schicht den Zustand wechselt. Die in den Abbildung 5.7 und 5.8 dargestellten Simulationen verdeutlichen gut, dass die Ausgangskonfiguration keinen signifikanten Einfluss auf das Resultat hat.

### 5.1.1 Clusterstruktur und Sprungwahrscheinlichkeiten

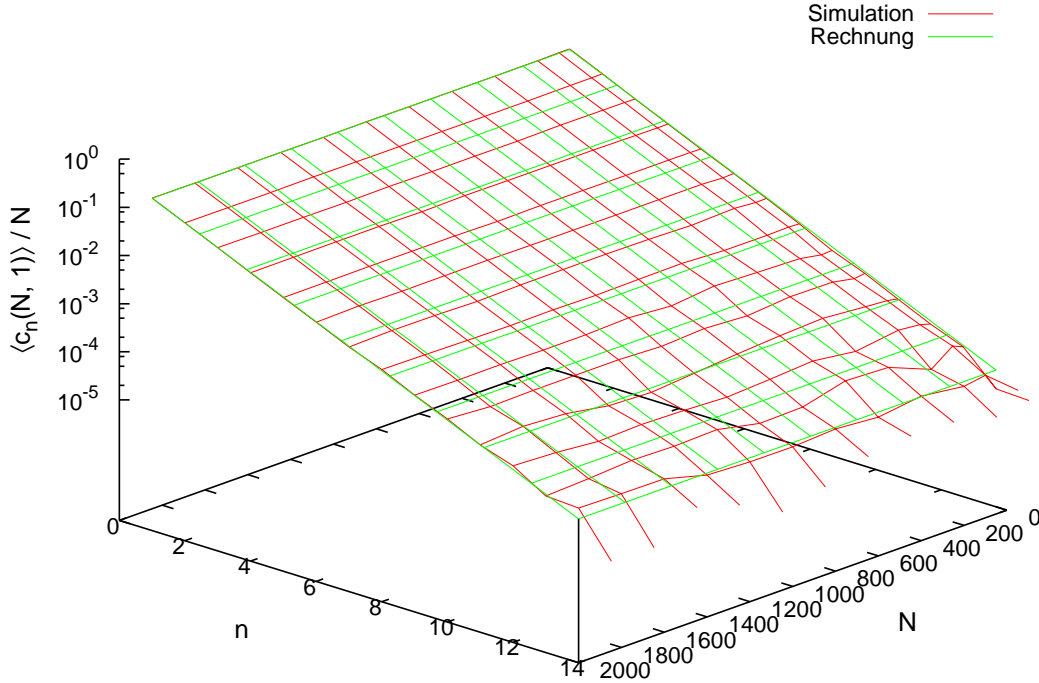
Erste Simulationen des Systems zeigen interessante Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Clusterverteilung im System: In Abbildung 5.9 ist die Verteilung der Clustergrößen (normiert auf die Systemgröße) im System ohne Kopplung ( $\gamma = 1$ ) über die Clustergröße  $n$  und die Systemgröße  $N$  logarithmisch aufgetragen. Man kann unmittelbar den analytischen Zusammenhang

$$\langle c_n(N, 1) \rangle = \frac{1}{2} N 2^{-n} \quad (5.8)$$

ablesen; die in der Simulation berechneten Werte stimmen ausgezeichnet mit dieser postulierten Kurve überein.

Auch bei vorhandener Kopplung sprechen die Simulationsergebnisse (Abbildungen 5.10(a) bis 5.10(f)) für einen exponentiellen Zusammenhang. Um diesen analytischen Zusammenhang zu ermitteln, soll im Folgenden ausgehend von den Sprungwahrscheinlichkeiten in den einzelnen Schichten die Dynamik der Cluster betrachtet werden.

In jeder Einzelschicht ist die Wahrscheinlichkeit eines Flips proportional zur Kopplung, die von der Umgebung abhängt: Bei Clustern der Länge eins beträgt diese  $\gamma_1 := \gamma$ , an den Rändern größerer Cluster  $\gamma_s := \sqrt{\gamma}$  und in deren Innerem  $\gamma_b := 1$ . Zusätzlich ist die



**Abbildung 5.9:** Verteilung der Clustergrößen im System ohne Kopplung ( $\gamma = 1$ ): Simulation und analytischer Zusammenhang.

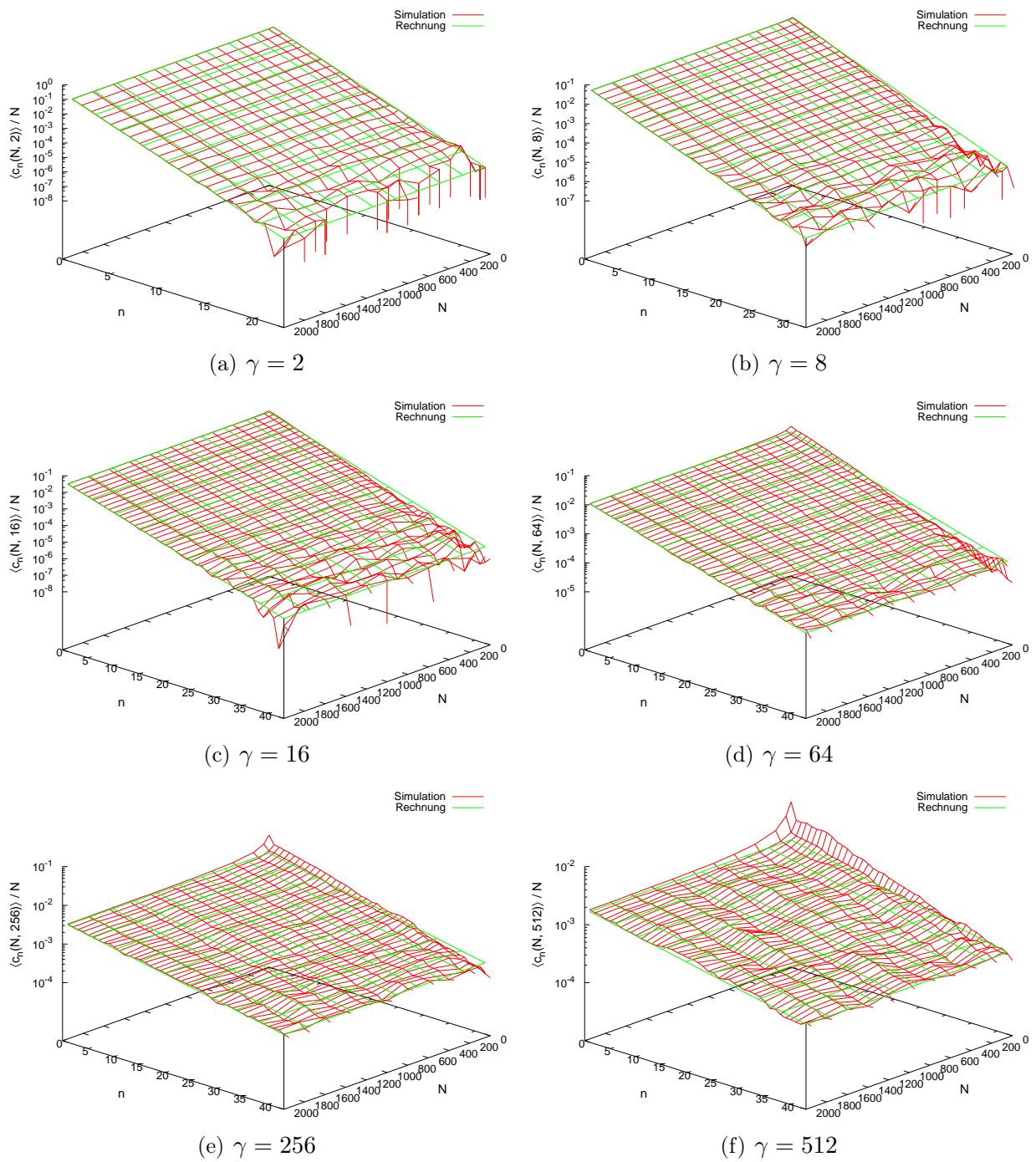
Wahrscheinlichkeit eines Flips in einem Cluster der Länge  $n$  proportional zur Anzahl  $c_n$  dieser Cluster. Daraus folgt für die Wahrscheinlichkeit

$$p_F(n; k) = \frac{1}{S_F} \cdot c_n \cdot \gamma(n; k) \quad (5.9)$$

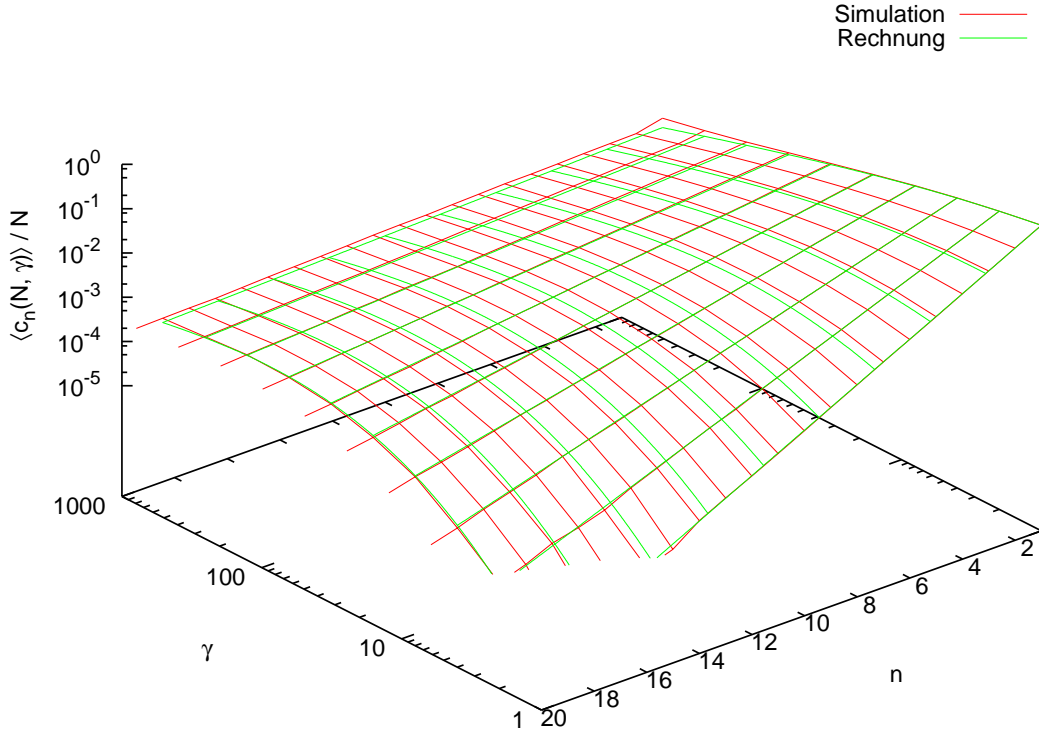
für einen Flip in der  $k$ -ten Schicht eines Clusters der Länge  $n$  folgende abschließende Aufstellung möglicher Flips:

Größe $n$	Schicht $k$	Wahrscheinlichkeit $p_F(n; k)$	Ausgangs- Konfiguration	Resultierende Konfiguration
1	1	$\frac{1}{S_F} \cdot c_1 \cdot \gamma$	$n_-, 1, n_+$	$n_- + 1 + n_+$
2	1	$\frac{1}{S_F} \cdot c_2 \cdot \sqrt{\gamma}$	$n_-, 2$	$n_- + 1, 1$
2	2	$\frac{1}{S_F} \cdot c_2 \cdot \sqrt{\gamma}$	$2, n_+$	$1, n_+ + 1$
$n > 2$	1	$\frac{1}{S_F} \cdot c_n \cdot \sqrt{\gamma}$	$n_-, n$	$n_- + 1, n - 1$
$n > 2$	$n$	$\frac{1}{S_F} \cdot c_n \cdot \sqrt{\gamma}$	$n, n_+$	$n - 1, n_+ + 1$
$n > 2$	$2 \leq k \leq n - 1$ ( $n - 2$ Elemente)	$\frac{1}{S_F} \cdot c_n \cdot 1$	$n$	$k - 1, 1, n - k$

Hierbei dient  $S_F$  der Normierung der Wahrscheinlichkeit: Die Summe aller  $p_F(n; k)$  muss eins ergeben;  $S_F$  ist also die Summe über diese Tabellenspalte, wenn dort der Faktor  $\frac{1}{S_F}$  weggelassen wird:



**Abbildung 5.10:** Verteilung der Clustergrößen im symmetrischen Einzelschichtsystem mit steigender Kopplung  $\gamma$ .



**Abbildung 5.11:** Auf die Systemgröße normierte Verteilung der Clustergrößen  $\frac{\langle c_n \rangle}{N}$  gemittelt über alle simulierten Systemgrößen in Abhängigkeit von der Clustergröße  $n$  und dem Kopplungsparameter  $\gamma$ .

$$S_F(N, \gamma) = c_1\gamma + 2(c_2 + \dots)\sqrt{\gamma} + (3-2)c_3 + (4-2)c_4 + \dots \quad (5.10)$$

$$= c_1(\gamma - 2\sqrt{\gamma} + 1) + 2S_c \cdot (\sqrt{\gamma} - 1) + N \quad (5.11)$$

$$= c_1(\sqrt{\gamma} - 1)^2 + 2S_c \cdot (\sqrt{\gamma} - 1) + N \quad (5.12)$$

Hierbei kamen die Gleichungen 5.3 und 5.4 zur Anwendung. Im Fall ohne Kopplung ( $\gamma = 1$ ) gilt somit  $S_F(N, 1) = N$ .

Zusätzlich zu den Sprungwahrscheinlichkeiten sind in der Tabelle auch die Ausgangskonfiguration sowie die resultierende Konfiguration als Tupel von Clustergrößen angegeben:  $n_-$  und  $n_+$  bezeichnen dabei die Größen des vorangehenden und des folgenden Clusters.

Zur Bestimmung der Cluster-Verteilung soll nun der Erwartungswert  $\langle \Delta c_{n_0} \rangle$  für die Änderung von  $c_{n_0}$  mit  $n_0 > 2$  in einem Simulationsschritt berechnet werden. Hierzu ist es erforderlich, alle Prozesse zu berücksichtigen, die einen Cluster der Größe  $n_0$  zerstören oder entstehen lassen können. Dies sind:



- **Vernichtung eines Clusters:**

- Ein Flip im Inneren eines Clusters der Größe  $n_0$  teilt den Cluster in drei kleinere Cluster.
- Ein Flip am Rand eines Clusters der Größe  $n_0$  verschiebt die Clustergrenze und verringert die Clustergröße auf  $n_0 - 1$ .
- Ein Flip in der Randschicht eines Nachbarclusters verschiebt die Clustergrenze und erhöht die Clustergröße von  $n_0$  auf  $n_0 + 1$ .
- Ein Flip in einem Nachbarcluster der Größe 1 führt zum Verschmelzen dreier Cluster.

- **Erzeugung eines Clusters:**

- Ein Flip eines Clusters der Größe 1 führt zum Verschmelzen dreier Cluster zu einem Cluster der Länge  $n_0$ .
- Ein Flip im Inneren eines Clusters teilt diesen in drei kleinere Cluster, von denen einer oder zwei die Länge  $n_0$  besitzen.
- Ein Flip am Rand eines Clusters der Größe  $n_0 + 1$  verschiebt die Clustergrenze und verringert die Clustergröße auf  $n_0$ .
- Ein Flip in der Randschicht eines Nachbarclusters verschiebt die Clustergrenze und erhöht die Clustergröße von  $n_0 - 1$  auf  $n_0$ .

Detailliert sind diese Prozesse (insbesondere deren mögliche Kombinationen) in Anhang D.1.1 aufgeführt.

Weitere Annahmen in den folgenden Rechnungen sind:

- $N$  ist so groß, dass die Randschichten nicht berücksichtigt werden müssen.
- Ein einzelner Flip ändert  $c_n$  nicht wesentlich.
- Die Wahrscheinlichkeit für einen Cluster, mit einem Cluster der Größe  $n_-$  benachbart zu sein, ist unabhängig von seiner eigenen Größe  $n$ .
- Die Wahrscheinlichkeit für einen Cluster, mit einem Cluster der Größe  $n_-$  benachbart zu sein, ist unabhängig von der Größe  $n_+$  des anderen Nachbar-Clusters.
- Die Wahrscheinlichkeit, einen Cluster einer bestimmten Größe anzutreffen, ist unabhängig von der Position des Clusters.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein zufällig gewählter Cluster die Größe  $n$  besitzt, ist dann

$$p(n) = \frac{c_n}{S_c} \quad (5.13)$$

und die Wahrscheinlichkeit dafür, die Umgebung  $n_-, n, n_+$  anzutreffen

$$p(n_-, n, n_+) = p(n_-)p(n)p(n_+) \quad (5.14)$$

$$= \frac{c_{n_-}}{S_c} \cdot \frac{c_n}{S_c} \cdot \frac{c_{n_+}}{S_c}. \quad (5.15)$$

Dagegen gilt für die Wahrscheinlichkeit eines Flips der  $k$ -ten Schicht eines Clusters der Größe  $n$  mit Nachbar-Clustern der Größen  $n_-$  und  $n_+$  die Beziehung

$$p_F(n_-, n, n_+; k) = p(n_-) \cdot p(n_+) \cdot p_F(n; k) \quad (5.16)$$

$$= \frac{c_{n_-}}{S_c} \cdot \frac{c_{n_+}}{S_c} \cdot \frac{1}{S_F} \cdot c_n \gamma(n, k). \quad (5.17)$$

Hiermit ist dann der Zusammenhang

$$\sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_n \sum_k p_F(n_-, n, n_+; k) = \sum_{n_-} p(n_-) \cdot \sum_{n_+} p(n_+) \cdot \sum_n \sum_k p_F(n, k) \quad (5.18)$$

$$= \sum_{n_-} \frac{c_{n_-}}{S_c} \sum_{n_+} \frac{c_{n_+}}{S_c} \cdot \sum_n \sum_k \frac{1}{S_F} \cdot c_n \gamma(n, k) \quad (5.19)$$

$$= \frac{S_c S_c S_F}{S_c S_c S_F} \quad (5.20)$$

$$= 1 \quad (5.21)$$

erfüllt.

Mit Hilfe dieser Beziehungen lässt sich aus den in Anhang D.1.1 aufgeführten Flip-Prozessen nach längerer Rechnung (Anhang D.1.2) der Erwartungswert

$$\langle \Delta c_{n_0} \rangle = \sum_k k \cdot p_{F;k} \quad (5.22)$$

für die Änderung von  $c_{n_0}$  mit  $n_0 > 2$  in einem Simulationsschritt berechnen. Dabei bezeichnen die  $p_{F;k}$  die Wahrscheinlichkeiten für Flip-Prozesse bei denen  $|k|$  zusätzliche Cluster der Größe  $n_0$  entstehen ( $k > 0$ ) oder verschwinden ( $k < 0$ ).

Das Resultat der Rechnung ist

$$\begin{aligned}
\langle \Delta c_{n_0} \rangle = & -\frac{1}{S_F} \cdot c_{n_0} (2\gamma_s + (n_0 - 2)\gamma_b) \\
& + \frac{1}{S_F} \cdot 2(c_{n_0-1} - c_{n_0})\gamma_s \\
& - \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} (c_{n_0-1} - c_{n_0})c_1\gamma_s \\
& - \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} c_{n_0}c_1\gamma_1 \\
& + \frac{1}{S_F} \cdot \frac{1}{S_c^2} c_1\gamma_1 \sum_{n=1}^{n_0-2} c_n c_{n_0-n-1} \\
& + \frac{1}{S_F} \cdot 2S_c\gamma_b \\
& - \frac{1}{S_F} \cdot 2\gamma_b \sum_{n=1}^{n_0+1} c_n \\
& + \frac{1}{S_F} \cdot 2c_{n_0+1}\gamma_s
\end{aligned} \tag{5.23}$$

mit den Kopplungsparametern  $\gamma_b, \gamma_s, \gamma_1$  im Cluster-Inneren, an den Cluster-Rändern und in Clustern der Länge 1.

Setzt man nun gemäß Abbildung 5.9

$$\gamma_s = \gamma_b = \gamma_1 = 1 \tag{5.24}$$

und den dafür vermuteten Gleichgewichtswert

$$c_n^{(0)} = \frac{1}{2} N 2^{-n} \tag{5.25}$$

ein, so erhält man mit

$$S_c^{(0)} = \frac{1}{2} N \tag{5.26}$$

(Näherung als geometrische Reihe) sowie

$$S_F = N \tag{5.27}$$

das Resultat

$$\langle \Delta c_{n_0} \rangle = 0. \tag{5.28}$$

Es liegt also ein dynamisches Gleichgewicht vor, diese Cluster-Verteilung ist in der Tat stabil.

Es kann also in hinreichend großen Systemen unter der Voraussetzung, dass die Wahrscheinlichkeit des Auftretens bestimmter Clustergrößen positions- und umgebungsunabhängig ist,

im Falle verschwindender Kopplung ( $\gamma_i = 1$ ) eine Verteilung der Clustergrößen angegeben werden, für welche der Erwartungswert der Änderung der Verteilung der Clustergrößen verschwindet. Diese Situation nennen wir einen Gleichgewichtszustand. Größen, die diesen Gleichgewichtszustand betreffen, werden wir – wie oben bereits vorweggenommen – mit einem hochgestellten „(0)“ kennzeichnen.

Für den Fall vorhandener Kopplung ist ein Ansatz für  $c_n^{(0)}$  nicht so leicht abzulesen. Daher wird hier motiviert durch die Abbildungen 5.10(a) bis 5.10(f) ein allgemeiner Ansatz

$$c_n^{(0)} = \beta N \mu^{-n} \quad (5.29)$$

gewählt, aus dem die Beziehungen

$$S_c^{(0)} = \beta N \frac{1}{\mu - 1} \quad (5.30)$$

und

$$(S_c^{(0)})^{-1} = (\mu - 1) \frac{1}{\beta N} \quad (5.31)$$

folgen.

Setzt man dies in Gleichung 5.23 ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \Delta c_{n_0} \rangle &= +(n_0 - 2) \mu^{-n_0} (-\gamma_b + (\mu - 1)^2 \gamma_1) \\ &\quad + \gamma_s \cdot 0 \\ &\quad + 2 \frac{1}{\mu - 1} \mu^{-(n_0+1)} (\gamma_b - (\mu - 1)^2 \gamma_1). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Es ist bemerkenswert, dass sich die Terme, die auf an den Clusterrändern stattfindenden Prozessen beruhen, gegenseitig aufheben. Es tragen ausschließlich Flips im Clusterinneren sowie in Einzelschichten zu  $\langle \Delta c_{n_0} \rangle$  bei. Soll nun auch hier ein dynamisches Gleichgewicht herrschen, so muss  $\langle \Delta c_{n_0} \rangle = 0$  gesetzt werden. Es gilt dann

$$\gamma_b = \gamma_1 (\mu - 1)^2 \quad (5.33)$$

$$\gamma = \frac{\gamma_1}{\gamma_b} = (\mu - 1)^{-2} \quad (5.34)$$

$$\mu = 1 + \frac{1}{\sqrt{\gamma}}. \quad (5.35)$$

Um  $\beta$  zu berechnen, kann dieser Ausdruck in eine Summe über die Clustergrößen  $c_n^{(0)} =$

$\beta N \mu^{-n}$  eingesetzt werden:

$$N = \sum_n n c_n^{(0)} \quad (5.36)$$

$$= \beta N \sum_n n \mu^{-n} \quad (5.37)$$

$$= \beta N \frac{\mu}{(\mu - 1)^2} \quad (5.38)$$

$$\beta = \frac{(\mu - 1)^2}{\mu} \quad (5.39)$$

$$= \frac{1}{\gamma \mu} \quad (5.40)$$

$$= \frac{1}{\gamma} \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{\gamma}}} \quad (5.41)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{1}{\sqrt{\gamma} + 1} \quad (5.42)$$

Setzt man nun  $\beta$  und  $\mu$  in Gleichung 5.29 ein, erhält man

$$c_n^{(0)} = N \frac{1}{\gamma \mu} \mu^{-n} \quad (5.43)$$

$$= N \frac{1}{\gamma} \mu^{-n-1} \quad (5.44)$$

$$= N \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\gamma}}\right)^{-n-1} \quad (5.45)$$

Somit konnte auch für den Fall nicht verschwindender Kopplung ( $\gamma > 1$ ) ein Gleichgewichtszustand gefunden werden, der sich dadurch auszeichnet, dass der Erwartungswert der Änderung der Größenverteilung der Cluster verschwindet. Auch in diesem Fall kann die Verteilung als exponentieller Abfall bei steigender Clustergröße beschrieben werden.

Dieses Ergebnis ist in den Schaubildern 5.3, 5.9 und 5.10 dargestellt und stimmt ausgezeichnet mit den Resultaten der Simulation überein. Besonders gut zeigt dies Abbildung 5.11, in der über die Simulationsergebnisse für mehrere Systemgrößen gemittelt wurde, wodurch eine verbesserte Statistik erreicht werden konnte.

Damit gilt für die im Folgenden oft auftretende Anzahl von Einzelschichten

$$c_1^{(0)} = \frac{N}{(1 + \sqrt{\gamma})^2} \quad (5.46)$$

und für die als geometrische Reihe genäherte Anzahl der Cluster

$$S_c^{(0)} = \beta N \frac{1}{\mu - 1} \quad (5.47)$$

$$= \beta N \sqrt{\gamma} \quad (5.48)$$

$$= \frac{N}{1 + \sqrt{\gamma}}. \quad (5.49)$$

Für die mittlere Clustergröße gilt damit wiederum

$$\langle N_{\text{clust}} \rangle := \frac{N}{S_c^{(0)}} = 1 + \sqrt{\gamma} \quad (5.50)$$

Damit lässt sich nun das Wandern der Maximalstelle  $\gamma_{\text{max}}$  von  $c_n^{(0)}(N, \gamma)$  (Abbildung 5.3) nachvollziehen: Aus dem Ansatz

$$\frac{\partial c_n^{(0)}(N, \gamma_{\text{max}})}{\partial \gamma} = \frac{\partial}{\partial \gamma} N (\sqrt{\gamma} + 1)^{-n-1} (\sqrt{\gamma})^{n-1} \Big|_{\gamma=\gamma_{\text{max}}} \quad (5.51)$$

$$= 0 \quad (5.52)$$

folgt

$$(n+1)\sqrt{\gamma_{\text{max}}} = (n-1)(\sqrt{\gamma_{\text{max}}} + 1) \quad (5.53)$$

$$\frac{n+1}{n-1} = 1 + \frac{1}{\sqrt{\gamma_{\text{max}}}} = \mu(\gamma_{\text{max}}) \quad (5.54)$$

$$\Rightarrow \sqrt{\gamma_{\text{max}}} = \frac{n-1}{2} \quad (5.55)$$

$$\gamma_{\text{max}} = \left( \frac{n-1}{2} \right)^2 \quad (5.56)$$

und somit

$$\Rightarrow c_n^{(0)}(N, \gamma_{\text{max}}) = \frac{N}{\gamma_{\text{max}}} \mu(\gamma_{\text{max}})^{-n-1} \quad (5.57)$$

$$= N \left( \frac{2}{n-1} \right)^2 \left( \frac{n+1}{n-1} \right)^{-n-1} \quad (5.58)$$

$$= 4N \frac{(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}} \quad (5.59)$$

Entsprechend der Abbildung wandert die Maximalstelle für größer werdende Cluster also rasch in Richtung wachsender  $\gamma$ .

### 5.1.2 Sprungwahrscheinlichkeiten im Gleichgewichtsfall

Die Kenntnis der Clusterstruktur im Gleichgewicht kann nun zur Berechnung der in Abschnitt 5.1.1 ab Gleichung 5.9 eingeführten Sprungwahrscheinlichkeiten genutzt werden. Hierzu wird der Wert des Normierungsfaktors  $S_F^{(0)}$  benötigt. Setzt man Gleichung 5.12 in Gleichung 5.45 ein, so erhält man

$$\frac{1}{N} S_F^{(0)}(N, \gamma) = \frac{1}{N} c_1^{(0)} (\sqrt{\gamma} - 1)^2 + 2 \frac{1}{N} S_c^{(0)} \cdot (\sqrt{\gamma} - 1) + 1 \quad (5.60)$$

$$= \left( \frac{\sqrt{\gamma} - 1}{\sqrt{\gamma} + 1} \right)^2 + 2 \frac{\sqrt{\gamma} - 1}{\sqrt{\gamma} + 1} + 1 \quad (5.61)$$

$$= \left( 1 + \frac{\sqrt{\gamma} - 1}{\sqrt{\gamma} + 1} \right)^2 \quad (5.62)$$

$$= \left( \frac{2\sqrt{\gamma}}{\sqrt{\gamma} + 1} \right)^2 \quad (5.63)$$

$$= \frac{4\gamma}{(\sqrt{\gamma} + 1)^2}. \quad (5.64)$$

Damit lassen sich nun die Sprungwahrscheinlichkeiten im Gleichgewichtsfall bestimmen: Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass durch einen Flip die Zahl der Cluster sinkt, ist die Wahrscheinlichkeit für einen Flip in einer Einzelschicht: In diesem Fall verschmelzen die beiden benachbarten Cluster mit der betroffenen Schicht zu einem großen Cluster:

$$p_{\downarrow}^{(0)} = p_F(1; 1) \quad (5.65)$$

$$= \frac{1}{S_F^{(0)}} \gamma c_1^{(0)} \quad (5.66)$$

$$= \frac{\gamma}{S_F^{(0)}} \frac{N}{\gamma} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \right)^{-2} \quad (5.67)$$

$$= \frac{N}{S_F^{(0)}} \frac{\gamma}{(1 + \sqrt{\gamma})^2} \quad (5.68)$$

$$= \frac{1}{4} \quad (5.69)$$

Der gegenteilige Prozess, die Cluster-Entstehung durch einen Flip, basiert auf einem Flip im Inneren eines Clusters der Größe  $n \geq 3$ , durch den im Cluster eine Einzelschicht entsteht, so dass ein Zerfall in drei Cluster erfolgt. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozess beträgt

$$p_{\uparrow}^{(0)} = \sum_{n \geq 3} \sum_{k=2}^{n-1} p_F(n; k) \quad (5.70)$$

$$= \sum_{n \geq 3} \sum_{k=2}^{n-1} \frac{1}{S_F^{(0)}} \cdot 1 \cdot c_n^{(0)} \quad (5.71)$$

$$= \sum_{n \geq 3} \frac{1}{S_F^{(0)}} (n-2) \cdot c_n^{(0)} \quad (5.72)$$

$$= \frac{1}{S_F^{(0)}} \left( \sum_{n \geq 1} n c_n^{(0)} - 1 c_1^{(0)} - 2 c_2^{(0)} - 2 \sum_{n \geq 1} c_n^{(0)} + 2 c_1^{(0)} + 2 c_2^{(0)} \right) \quad (5.73)$$

$$= \frac{1}{S_F^{(0)}} \left( N + c_1^{(0)} - 2 S_c^{(0)} \right) \quad (5.74)$$

$$= \frac{N}{S_F^{(0)}} \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\sqrt{\gamma} + 1}{\sqrt{\gamma}} \right)^{-2} - \frac{2}{1 + \sqrt{\gamma}} \right) \quad (5.75)$$

$$= \frac{N}{S_F^{(0)}} \left( 1 - 2 \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{\gamma}} + \left( \frac{1}{1 + \sqrt{\gamma}} \right)^2 \right) \quad (5.76)$$

$$= \frac{N}{S_F^{(0)}} \left( 1 - \frac{1}{1 + \sqrt{\gamma}} \right)^2 \quad (5.77)$$

$$= \frac{N}{S_F^{(0)}} \left( 1 - \frac{1}{1 + \sqrt{\gamma}} \right)^2 \quad (5.78)$$

$$= \frac{N}{S_F^{(0)}} \frac{\gamma}{(1 + \sqrt{\gamma})^2} \quad (5.79)$$

$$= \frac{1}{4}. \quad (5.80)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Flip die Zahl der Cluster im System ändert, beträgt also im Gleichgewicht  $p_{\uparrow} + p_{\downarrow} = \frac{1}{2}$ . Im Umkehrschluss bleibt  $S_c$  während der Hälfte aller auftretenden Flip-Prozesse unverändert. In diesen Prozessen verschieben sich Cluster-Ränder durch Flips in den Randschichten von Clustern der Größe  $n \geq 2$ .

Im Gleichgewicht müssen die Wahrscheinlichkeiten der Vernichtung oder aber der Erzeugung von Clustern identisch sein. Dass diese Bedingung hier offensichtlich erfüllt ist, ist ein Hinweis auf die Richtigkeit der bisherigen Rechnung.

Geben diese Beziehungen schon Hinweise auf die Dynamik des Systems? Charakterisiert die Gesamtzahl der Cluster  $S_c$  den Zustand des Systems, so erhöht ein Flip, der nicht die Randschicht eines Cluster der Größe  $n \geq 2$  betrifft, diese Größe mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}$  um 2 oder verringert sie mit derselben Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}$  um 2. Dies erinnert an einen eindimensionalen, symmetrischen Random Walk, wie er in Abschnitt 5.3.1 beschrieben wird.

Die Tatsache, dass sich  $S_c$  im Falle eines beliebigen Flips mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}$  nicht verändert, ist für diese Überlegung nicht relevant; sie bewirkt lediglich eine Verdopp-



lung der Zeitskala. Es ist allerdings zu beachten, dass diese Überlegungen nur für den Gleichgewichtsfall gelten; wäre dieser Random Walk tatsächlich das zutreffende Modell für das System, so müsste sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_{S_c}$  für das Auftreten des Zustands  $S_c$  mit wachsender Simulationszeit immer weiter verbreitern, was offensichtlich unrealistisch ist.

### 5.1.3 Clusterdynamik abseits des Gleichgewichts

Wie kann dieser Ansatz auf Nichtgleichgewichtszustände verallgemeinert werden? Es hat sich oben herausgestellt, dass die  $c_1$  Einzelschichten im System eine wichtige Rolle spielen: Das Vernichten von Einzelschichten kombiniert drei Cluster, während beim Zerfall eines großen Clusters in drei kleinere immer auch mindestens eine Einzelschicht entsteht. Für das Verständnis der Veränderung von  $S_c$  ist es also wichtig, zu untersuchen, wie sich  $c_1$  verändert.

Dabei sind diese beiden Prozesse zu unterscheiden:

- **Verschmelzen mehrerer Cluster**

Tritt ein Flip in einer Einzelschicht auf, so wird zumindest diese Einzelschicht vernichtet, indem sie sich mit den beiden Nachbarclustern verbindet, wodurch aus drei Clustern ein größeren Cluster entsteht. Letztere Aussage lässt sich Zusammenfassen zum Erwartungswert der Veränderung von  $S_c$  für diesen Prozess:

$$\langle \Delta S_c \rangle_- = -2 \quad (5.81)$$

Bei der Berechnung des analogen Erwartungswerts für die Veränderung von  $c_1$  muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass nicht nur die zentrale Einzelschicht, in der der Flip stattfindet, zerstört wird, sondern dass auch die zerstörten Nachbarcluster die Größe  $n = 1$  besitzen können:

$$\langle \Delta c_1 \rangle_- = -1 - 1 \cdot p(1 \text{ Nachbarcluster der Länge } 1) - 2 \cdot p(2 \text{ Nachbarcluster der Länge } 1) \quad (5.82)$$

$$= -1 - 1 \cdot 2p(1)(1 - p(1)) - 2 \cdot p(1)^2 \quad (5.83)$$

$$= -1 - 2p(1) \quad (5.84)$$

$$= -1 - 2 \frac{c_1}{S_c} \quad (5.85)$$

Demzufolge gilt für die Differenz dieser beiden Erwartungswerte

$$\langle \Delta c_{2+} \rangle_- = \langle \Delta S_c \rangle_- - \langle \Delta c_1 \rangle_- \quad (5.86)$$

$$= -1 + 2 \frac{c_1}{S_c}. \quad (5.87)$$

- **Zerfall eines Clusters**

Der umgekehrte Prozess ist etwas aufwendiger zu behandeln: Ein im Inneren eines Clusters auftretender Flip teilt den ursprünglichen Cluster in drei kleinere Cluster. Es gilt hier also

$$\langle \Delta S_c \rangle_+ = +2. \quad (5.88)$$

Die Schicht, in der der Flip stattfindet, wird dabei zu einer Einzelschicht; die anderen beiden Clusterteile können aber je nach ursprünglicher Clustergröße und Flip-Position auch Einzelschichten sein.

Der Erwartungswert der Veränderung von  $c_1$  in diesem Fall ist somit

$$\langle \Delta c_1 \rangle_+ = 1 + 2 \cdot \tilde{p}_F(3; 2) + 1 \cdot \sum_{n \geq 4} (\tilde{p}_F(n; 2) + \tilde{p}_F(n; n-1)) \quad (5.89)$$

$$= 1 + 2 \sum_{n \geq 3} \tilde{p}_F(n; 2), \quad (5.90)$$

wobei  $\tilde{p}_F(n; k)$  die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass ein Flip in einem Cluster der Länge  $n$  an Position  $k$  auftritt, unter der Nebenbedingung, dass ein Flip im Inneren irgendeines Clusters erfolgt. Der erste Summand steht hier für die sicher entstehende zentrale Einzelschicht an der Flipposition, der zweite für einen Cluster der Länge 3, der in drei Einzelschichten zerfällt und der dritte für einen größeren Cluster, der beim Flip in zwei Einzelschichten und einen größeren Teilcluster zerlegt wird.

Mit der Wahrscheinlichkeit

$$\tilde{p}_F(n; 2) = \frac{p_F(n; 2)}{p(\text{Flip in Cluster-Innerem})} \quad (5.91)$$

$$= \frac{p_F(n; 2)}{\sum_{n \geq 3} \sum_{k=2}^{n-1} p_F(n; k)} \quad (5.92)$$

$$= \frac{p_F(n; 2)}{\sum_{n \geq 3} (n-2) p_F(n; 2)} \quad (5.93)$$

erhält man aus obiger Beziehung

$$\langle \Delta c_1 \rangle_+ = 1 + 2 \frac{\sum_{n \geq 3} p_F(n; 2)}{\sum_{n' \geq 3} (n'-2) p_F(n'; 2)} \quad (5.94)$$

$$= 1 + 2 \frac{\sum_{n \geq 3} \frac{1}{S_F} \cdot 1 \cdot c_n}{\sum_{n \geq 3} (n-2) \frac{1}{S_F} \cdot 1 \cdot c_n} \quad (5.95)$$

$$= 1 + 2 \frac{S_c - c_1 - c_2}{N - 2S_c + c_1}. \quad (5.96)$$

Die Differenz dieser beiden Erwartungswerte ist hier

$$\langle \Delta c_{2+} \rangle_+ = \langle \Delta S_c \rangle_+ - \langle \Delta c_1 \rangle_+ \quad (5.97)$$

$$= 1 - 2 \frac{S_c - c_1 - c_2}{N - 2S_c + c_1}. \quad (5.98)$$

Es zeigt sich also, dass diese Prozesse nicht exakt symmetrisch sind. Weitere Überlegungen würden stark vereinfacht, wenn die Näherung

$$\langle \Delta c_1 \rangle \approx \pm \left( 1 + 2 \frac{c_1}{S_c} \right) \quad (5.99)$$

für beide Fälle gültig wäre. Insbesondere gäbe es dann einen einfachen Zusammenhang zwischen  $c_1$  und  $S_c$ , und der Zustand des Systems wäre unabhängig von der Reihenfolge des Auftretens von Flips beider Typen.

Die dazu notwendige Näherung

$$\langle \Delta c_1 \rangle_+ \approx 1 + 2 \frac{c_1}{S_c} \quad (5.100)$$

ist gültig für

$$\frac{c_1}{S_c} \approx \frac{S_c - c_1 - c_2}{N - 2S_c + c_1}. \quad (5.101)$$

Diese Bedingung ist im Gleichgewichtsfall exakt erfüllt. Desweiteren ist sie erfüllt für

$$c_2 = c_2^* \quad (5.102)$$

mit

$$c_2^* := S_c - c_1 - c_1 \cdot \frac{N - 2S_c + c_1}{S_c} \quad (5.103)$$

$$= S_c - c_1 \cdot \frac{N - S_c + c_1}{S_c} \quad (5.104)$$

$$= S_c + c_1 - c_1 \cdot \frac{N + c_1}{S_c}. \quad (5.105)$$

Ist diese Näherung zulässig, so gelten für die beiden Prozesse folgende vereinfachten Beziehungen:

$$\langle \Delta c_1 \rangle = \pm \left( 1 + 2 \frac{c_1}{S_c} \right) \quad (5.106)$$

$$\langle \Delta c_{2+} \rangle = \pm \left( 1 - 2 \frac{c_1}{S_c} \right) \quad (5.107)$$

$$\langle \Delta S_c \rangle = \pm 2 \quad (5.108)$$

Der Zustand dieses Systems lässt sich durch die Zahl  $F$  der Flips beschreiben, die notwendig sind, um vom Gleichgewichtszustand in den betrachteten Zustand zu wechseln. Diese Zahl ist vorzeichenbehaftet und kann als Differenz der nichtnegativen Zahlen  $F_-$  und  $F_+$  aufgefasst werden, die das Auftreten der beiden oben behandelten Flipytypen quantifizieren. Im

Folgendes ist wichtig, dass nach obiger Näherung weder die Reihenfolge dieser Flips noch die Werte  $F_-$  und  $F_+$  bei der Beschreibung des Zustands des Systems eine Rolle spielen, sondern lediglich die Differenz  $F = F_+ - F_-$  betrachtet werden muss. Zur Vereinfachung späterer Rechnungen ist es hilfreich, zusätzlich die Größe

$$\Psi := \frac{F}{N} \quad (5.109)$$

zu definieren.

Hiermit lässt sich der Zustand  $X^{(F)}$  des Systems nach  $F = \Psi N$  Flips ausgehend vom Gleichgewichtszustand  $X^{(0)}$  bestimmen. Dies ist trivial für  $S_c$ , da bei den  $\Psi N$  Flips einfach zusätzlich  $2\Psi N$  Cluster entstehen. Die Berechnung der Zahl  $c_1$  der Cluster der Länge 1 ist dagegen komplizierter, da der Erwartungswert ihrer Änderung vom aktuellen Wert von  $c_1$  und  $S_c$  abhängt: Man muss also Gleichung 5.106 ausgehend vom Gleichgewichtszustand iterativ anwenden:

$$c'_1 = c_1^{(0)} + 1 + 2 \frac{c_1^{(0)}}{S_c^{(0)}} \quad (5.110)$$

$$c''_1 = c_1^{(0)} + 2 + 2 \left( \frac{c_1^{(0)}}{S_c^{(0)}} + \frac{c'_1}{S'_c} \right) \quad (5.111)$$

⋮

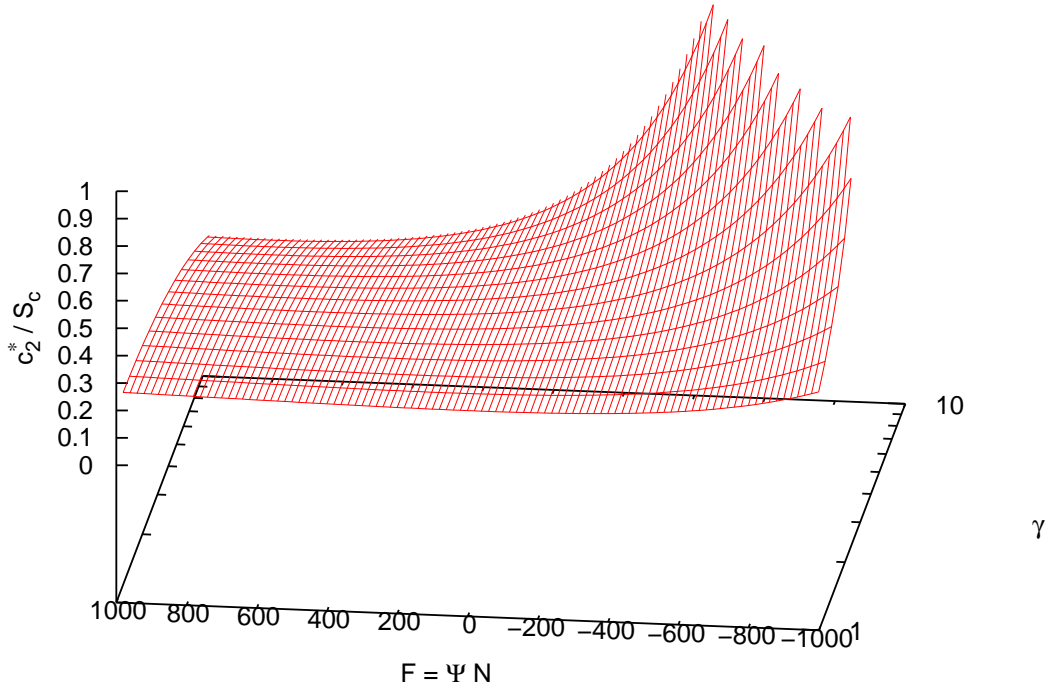
$$c_1^{(F)} = c_1^{(0)} + F + 2 \left( \frac{c_1^{(0)}}{S_c^{(0)}} + \frac{c'_1}{S'_c} + \dots + \frac{c_1^{(F-1)}}{S_c^{(F-1)}} \right) \quad (5.112)$$

Setzt man die so erhaltenen Werte von  $S_c$  und  $c_1$  in Gleichung 5.105 ein, so erhält man eine Abschätzung für  $c_2^*$ . Abbildung 5.12 zeigt den Wert von  $\frac{c_2^*}{S_c}$ , also dem Anteil der benötigten Cluster der Länge 2 an der Gesamt-Clusterzahl in Abhängigkeit vom Kopplungsparameter  $\gamma$  und von der Anzahl  $F$  von Flips ausgehend vom Gleichgewichtszustand. Es zeigt sich, dass dieser Anteil zumindest bei geringer Kopplung oder kleinem  $F$  annähernd konstant ist. Die Näherung  $\frac{c_1}{S_c} \approx \frac{S_c - c_1 - c_2}{N - 2S_c + c_1}$  ist also nicht nur im Gleichgewichtszustand exakt, sondern auch abseits davon zumindest plausibel.

Bei geringer Veränderung von  $\frac{c_1}{S_c}$  gilt die Näherung

$$c_1^{(F)} \approx c_1^{(0)} + F + 2F \frac{c_1^{(0)}}{S_c^{(0)}} \quad (5.113)$$

$$= c_1^{(0)} + F \cdot \left( 1 + 2 \frac{c_1^{(0)}}{S_c^{(0)}} \right). \quad (5.114)$$



**Abbildung 5.12:** Überprüfung der Zulässigkeit der Bedingung  $\frac{c_1}{S_c} = \frac{S_c - c_1 - c_2}{N - 2S_c + c_1}$ : Der Quotient aus dem zur Erfüllung dieser Bedingung benötigten  $c_2^*$  und  $S_c$  ändert sich für kleine Kopplungen  $\gamma$  kaum. Da bei stärkerer Kopplung nur sehr kleine  $|F| = |\Psi N|$  relevant sind, ist die Näherung auch hier zu rechtfertigen.

In der Kurzschreibweise  $c_1 = c_1^{(F)}$  und  $S_c = S_c^{(F)}$  gilt somit näherungsweise

$$c_1 = c_1^{(0)} + \Psi N \cdot \left( 1 + 2 \frac{c_1^{(0)}}{S_c^{(0)}} \right) \quad (5.115)$$

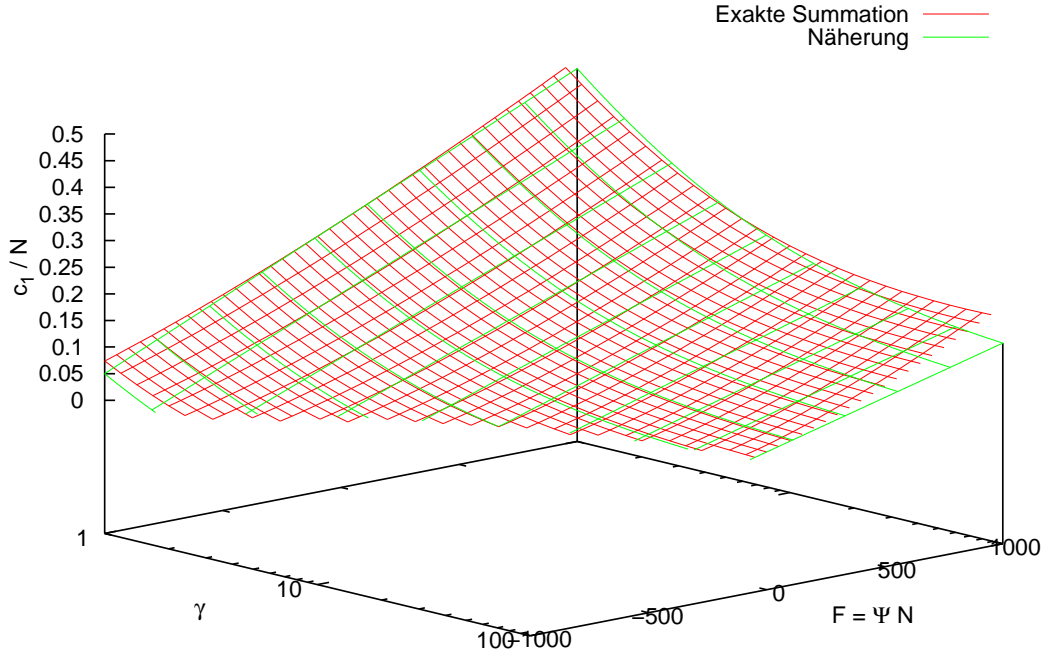
$$S_c = S_c^{(0)} + \Psi N \cdot 2. \quad (5.116)$$

Dieselbe Überlegung gilt analog für Flip-Prozesse, bei denen Cluster verschwinden. Die obigen Gleichungen sind also für positive und negative  $F = \Psi N$  gültig.

Wie gut ist diese lineare Approximation bei der Berechnung von  $c_1$ ? Abbildung 5.13 zeigt die Abhängigkeit der Zahl der Einzelschichten  $c_1$  in einem System aus  $N = 10000$  Schichten in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke  $\gamma$  und von  $F$ . Hierbei wurde  $c_1$  sowohl nach Gleichung 5.112 iterativ berechnet als auch näherungsweise nach Gleichung 5.115 bestimmt. Man sieht, dass die Abweichungen insbesondere für kleine  $\gamma$  oder kleine  $F$  gering sind.

Hiermit sind die Grundlagen für die Berechnung der folgenden Wahrscheinlichkeiten gelegt:

$$p_{\uparrow\downarrow} := p_{\uparrow} + p_{\downarrow} \quad (5.117)$$



**Abbildung 5.13:** Überprüfung der genäherten Summation bei der Berechnung von  $c_1$  bei  $N = 10000$ : Insbesondere bei niedrigen  $|F| = |\Psi N|$  und geringer Kopplung  $\gamma$  ist die Übereinstimmung gut.

ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Flip die Zahl der Cluster verändert,

$$p_0 := 1 - p_{\uparrow\downarrow} \quad (5.118)$$

ist dagegen die Beharrungswahrscheinlichkeit des Systems, also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Flip lediglich die Cluster Grenzen verschiebt.

$$\tilde{p}_{\uparrow} := \frac{p_{\uparrow}}{p_{\uparrow\downarrow}} \quad (5.119)$$

und

$$\tilde{p}_{\downarrow} := \frac{p_{\downarrow}}{p_{\uparrow\downarrow}} \quad (5.120)$$

$$(5.121)$$

sind dagegen die bedingten Wahrscheinlichkeiten dafür, dass sich die Anzahl der Cluster erhöht oder verringert, sofern ein Flip erfolgt, der nicht nur die Cluster Grenzen betrifft.

Fasst man das System als Random Walk auf, dessen Zustand sich in jedem Schritt mit den Wahrscheinlichkeiten  $\tilde{p}_{\uparrow}$  oder  $\tilde{p}_{\downarrow}$  erhöht bzw. verringert, so ist auch der symmetrische

Erwartungswert für die Wegdifferenz im nächsten Schritt

$$\langle \Delta X \rangle = +1\tilde{p}_\uparrow - 1\tilde{p}_\downarrow \quad (5.122)$$

$$= \frac{p_\uparrow - p_\downarrow}{p_\uparrow + p_\downarrow} \quad (5.123)$$

$$= 1 - 2\tilde{p}_\downarrow \quad (5.124)$$

$$= 2\tilde{p}_\uparrow - 1 \quad (5.125)$$

eine interessante Größe.

Die Berechnung dieser Wahrscheinlichkeiten kann nun analog zum Vorgehen in den Gleichungen 5.74 und 5.66 erfolgen, wobei hier nicht mehr die Gleichgewichtswerte von  $c_1$  und  $S_c$  zu verwenden sind, sondern eben die tatsächlichen oder aber die genäherten Nicht-Gleichgewichtswerte aus den Gleichungen 5.115 sowie 5.116.

Auf diese Weise erhält man

$$p_{\uparrow\downarrow} = p_\uparrow + p_\downarrow \quad (5.126)$$

$$= \frac{\gamma_b}{S_F} (N - 2S_c + (\gamma + 1)c_1) \quad (5.127)$$

$$= \frac{N - 2S_c + (\gamma + 1)c_1}{c_1(\sqrt{\gamma} - 1)^2 + 2S_c(\sqrt{\gamma} - 1) + N} \quad (5.128)$$

$$= \frac{N - 2S_c + (\gamma + 1)c_1}{N - 2S_c + c_1(\gamma + 1) - 2\sqrt{\gamma}c_1 + 2\sqrt{\gamma}S_c} \quad (5.129)$$

$$= \frac{1}{1 + 2\sqrt{\gamma} \frac{S_c - c_1}{N - 2S_c + c_1(\gamma + 1)}} \quad (5.130)$$

$$= \frac{1}{1 + 2\sqrt{\gamma} \frac{S_c/c_1 - 1}{\frac{N - 2S_c}{c_1} + (\gamma + 1)}} \quad (5.131)$$

und

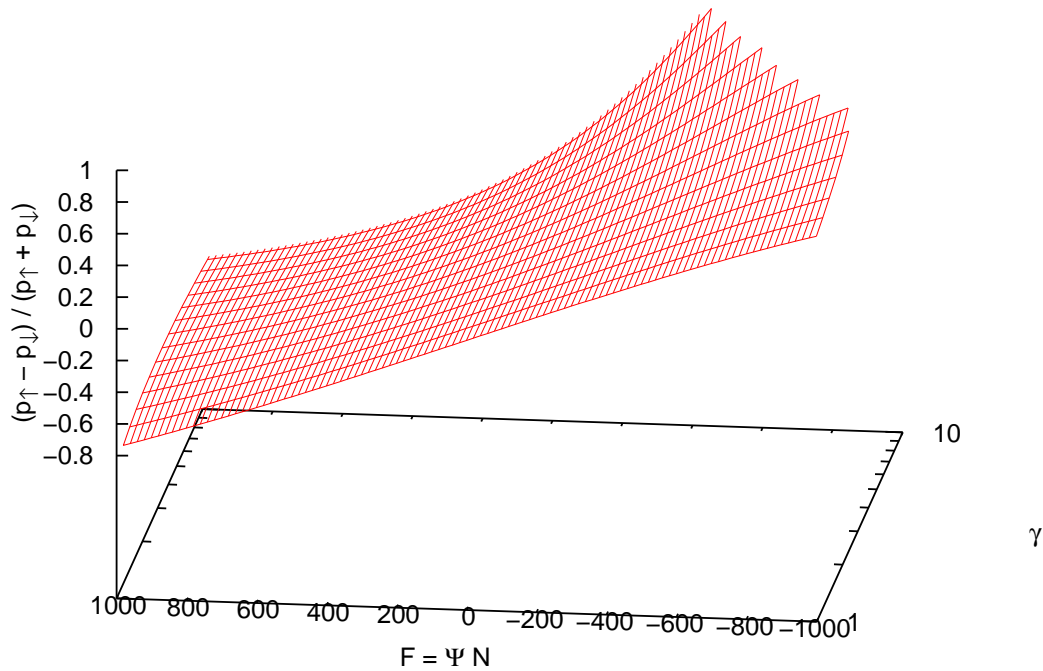
$$\tilde{p}_\downarrow = \frac{p_\downarrow}{p_\uparrow + p_\downarrow} \quad (5.132)$$

$$= \frac{(c_1\gamma)\gamma_b S_F^{-1}}{(N + c_1 - 2S_c + c_1\gamma)\gamma_b S_F^{-1}} \quad (5.133)$$

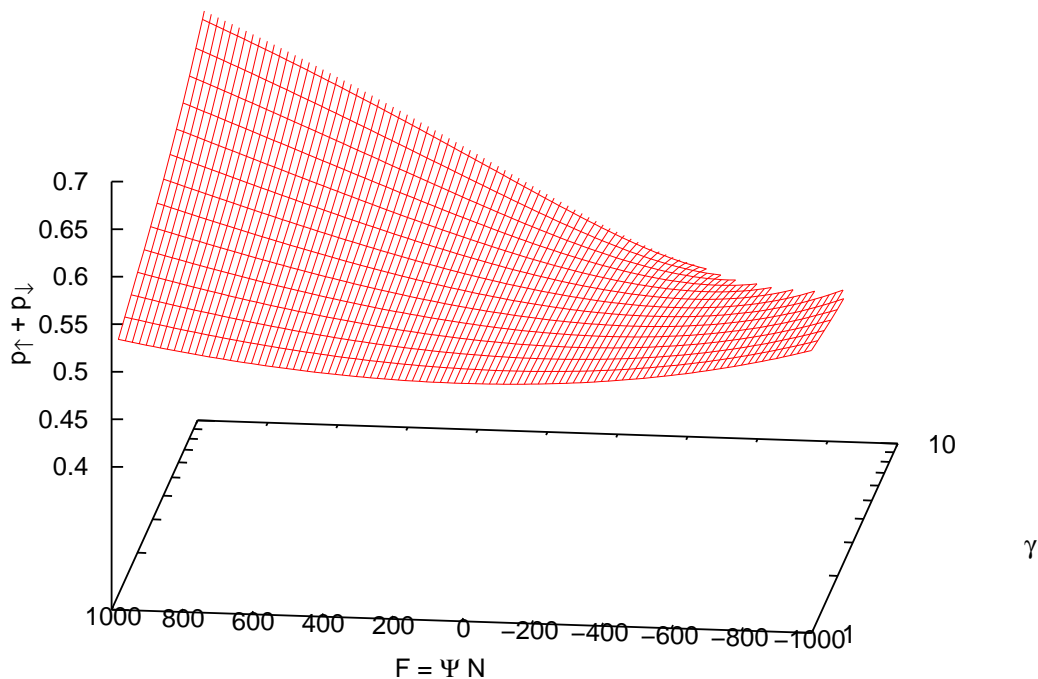
$$= \frac{\gamma}{(1 + \gamma) + \frac{N - 2S_c}{c_1}} \quad (5.134)$$

In den Abbildungen 5.14 und 5.15 sind diese Wahrscheinlichkeiten für ein System der Größe  $N = 10000$  über  $\gamma$  und  $F$  aufgetragen, wobei die exakte Summation gemäß Gleichung 5.112 verwendet wurde:

Es zeigt sich, dass  $p_{\uparrow\downarrow}$  bei kleiner Kopplung eine sehr geringe parabolische Abhängigkeit von  $F$  zeigt, die bei wachsender Kopplungsstärke in eine lineare Abhängigkeit übergeht. Nimmt



**Abbildung 5.14:** Der Quotient  $\frac{p_{\uparrow} - p_{\downarrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}}$  hängt über weite Bereiche, insbesondere für kleine  $\gamma$  sowie  $|F| = |\Psi N|$  linear von  $F$  ab.



**Abbildung 5.15:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\uparrow} + p_{\downarrow}$  für einen Flip liegt insbesondere für kleine  $\gamma$  sowie  $|F| = |\Psi N|$  bei  $\frac{1}{2}$ . Für kleine  $\gamma$  scheint eine parabolische Abhängigkeit von  $F$  vorzuliegen, die bei wachsender Kopplung in einen linearen Zusammenhang übergeht.



man an, dass bei starker Kopplung nur geringe Abweichungen vom Gleichgewichtszustand möglich sind, so sind für diese Wahrscheinlichkeit keine allzu starken Abweichungen vom Gleichgewichtswert  $\frac{1}{2}$  zu erwarten.

Die Größe  $\frac{p_{\uparrow} - p_{\downarrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}}$  (und somit auch die Wahrscheinlichkeit  $\tilde{p}_{\downarrow}$ ) weist dagegen in guter Näherung für die untersuchten Kopplungsstärken eine lineare Abhängigkeit von  $F$  auf.

Somit ähnelt das Verhalten des Systems, das bei der Untersuchung des Gleichgewichtszustands an einen klassischen symmetrischen Random Walk erinnerte, im Ungleichgewicht bezüglich der Zustandsvariable  $F$  (und damit letztlich über die Gleichungen 5.116 und 5.109 auch bezüglich der Anzahl der Cluster  $S_c$ ) dem in Abschnitt 5.3.2 vorgestellten harmonischen Random Walk, dessen wesentliche Eigenschaften hier sehr kurz dargestellt werden. Falls Interesse an Details besteht, sei jetzt schon auf Abschnitt 5.3 verwiesen, der unabhängig von den weiteren Ausführungen zum statistischen Modell verständlich ist.

Der harmonische Random Walk zeichnet sich dadurch aus, dass zwischen den Wahrscheinlichkeiten der Änderung der Zustandsvariable und der Abweichung der Zustandsvariable vom Gleichgewichtszustand ein linearer Zusammenhang besteht: Beschreibt man den Zustand des Systems mit  $F$ , also der Anzahl von Flips, die das System vom Gleichgewichtszustand entfernt ist, so gibt  $p_{\uparrow\downarrow} \approx \frac{1}{2}$  die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Flip den Zustand des Systems verändert, während  $\tilde{p}_{\downarrow}$  und  $\tilde{p}_{\uparrow}$  die bedingten Wahrscheinlichkeiten dafür sind, dass sich  $F$  bei einem solchen Flip um den Wert eins verringert oder erhöht. Die Ähnlichkeit mit dem harmonischen Random Walk beschränkt sich aber nicht alleine auf den linearen Zusammenhang der Wahrscheinlichkeiten zur Veränderung des Zustands  $F$  vom Zustand  $F$  selbst; auch der zugrundeliegende Mechanismus weist Parallelen auf:

In Abschnitt 5.3.2 wird der harmonischen Random Walk durch fortgesetztes Umdrehen einzelner zufällig gewählter Exemplare einer festen Anzahl von Münzen veranschaulicht. Die lineare Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit einer Zunahme der Zahl der eine bestimmte Seite zeigenden Münzen von der Anzahl der Münzen, die diese Seite schon zeigt, rührt einfach daher, dass jeder für diese Seite „vorteilhafte“ Flip den Vorrat an Münzen verringert, die in Zukunft diesen Flip ausführen können.

Im Falle des statistischen Modells für den Quasikristall spielen die Cluster eine ähnliche Rolle: Liegen viele größere Cluster vor, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür groß, dass ein Flip die Zahl der Cluster durch das Zerlegen eines größeren Clusters in Einzelschichten und kleine Cluster erhöht. Ist dagegen die Zahl der Einzelschichten hoch, so ist es wahrscheinlich, dass sich die Zahl der Cluster durch einen Flip in einer solchen Schicht verringert, durch den eine Einzelschicht mit kleinen Clustern zu einem großen Cluster verschmilzt. Je stärker die Clusterverteilung vom Gleichgewichtszustand abweicht, desto wahrscheinlicher ist also ein Flip, der das System wieder dem Gleichgewichtszustand annähert.

Damit die Überlegungen zum harmonischen Random Walk auf das statistischen Modell angewandt werden können, müssen obige Wahrscheinlichkeiten gemäß den Gleichungen 5.265 und 5.259 linear approximiert werden. Hierzu bietet es sich an, die Wahrscheinlichkeiten um den Gleichgewichtsfall ( $F = 0$  oder  $\Psi = 0$ ) herum zu entwickeln.

Für  $F = \Psi N$  erhält man mit der linearen Näherung von  $c_1$  nach Gleichung 5.115 die Ableitungen

$$\left. \frac{\partial \tilde{p}_\downarrow}{\partial \Psi} \right|_{\Psi=0} = \frac{(\sqrt{\gamma} + 1)^4}{4\gamma} \quad (5.135)$$

und

$$\left. \frac{\partial p_{\uparrow\downarrow}}{\partial \Psi} \right|_{\Psi=0} = \frac{(\sqrt{\gamma} + 1)^2(\gamma - 1)}{8\gamma}. \quad (5.136)$$

Daraus folgt die lineare Näherung

$$\tilde{p}_\downarrow \approx \frac{1}{2} + \Psi \cdot \frac{(\sqrt{\gamma} + 1)^4}{4\gamma}. \quad (5.137)$$

Aus obiger Gleichung erhält man durch Nullsetzen ( $\tilde{p}_\downarrow(-F_{\max}) = 0$ ) unter Berücksichtigung von  $F = \Psi N$  den Maximalzustand des harmonischen Random Walks

$$F_{\max} = \frac{2\gamma N}{(\sqrt{\gamma} + 1)^4}. \quad (5.138)$$

Hiermit kann nun die Eigenschaft des harmonischen Random Walks verwendet werden, dass die Zustandsvariable (hier also  $F$ ) binomialverteilt ist. Diese Binomialverteilung lässt sich durch eine Normalverteilung approximieren, deren Breite im Gegensatz zum gewöhnlichen symmetrischen Random Walk nicht von der Simulationsdauer sondern von der Anzahl der möglichen Zustände abhängt.

Dies ist insbesondere deshalb zulässig, weil die Steigung von

$$p_{\uparrow\downarrow} \approx \frac{1}{2} + \Psi \cdot \frac{(\sqrt{\gamma} + 1)^2(\gamma - 1)}{8\gamma} \quad (5.139)$$

und damit auch die der Beharrungswahrscheinlichkeit

$$p_0 \approx \frac{1}{2} - \Psi \cdot \frac{(\sqrt{\gamma} + 1)^2(\gamma - 1)}{8\gamma} \quad (5.140)$$

kleiner als die in Gleichung 5.137 ist:

$$\frac{\left. \frac{\partial \tilde{p}_\downarrow}{\partial \Psi} \right|_{\Psi=0}}{\left. \frac{\partial p_{\uparrow\downarrow}}{\partial \Psi} \right|_{\Psi=0}} = 2 \cdot \frac{\sqrt{\gamma} + 1}{\sqrt{\gamma} - 1} \quad (5.141)$$

Hieraus folgt nämlich, dass der Einfluss von  $p_0$  auf die Verteilung vernachlässigbar ist: In der Diskussion zur Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung von der Beharrungswahrscheinlichkeit  $p_0$  im Abschnitt 5.3.2 zum harmonischen Random Walk (Abbildung

5.61) wird gezeigt, dass nur wesentlich größere Steigungen eine leichte Verbreiterung und Verschiebung der Verteilung bewirken können.

Mit  $F_{\max}$  kann somit nach Gleichung 5.260 die symmetrische Binomialverteilung

$$B\left(F + F_{\max}; 2F_{\max}, \frac{1}{2}\right) = \binom{2F_{\max}}{F + F_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{F+F_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{F_{\max}-F} \quad (5.142)$$

$$= \binom{2F_{\max}}{F + F_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{2F_{\max}} \quad (5.143)$$

für  $F$  angesetzt werden. Diese kann man wiederum durch eine Normalverteilung der Breite

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{2}\right) \cdot 2F_{\max}} \quad (5.144)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2} F_{\max}} \quad (5.145)$$

approximieren.

Da nun aber

$$S_c = S_c + 2\Psi N \quad (5.146)$$

$$= S_c + 2F \quad (5.147)$$

gilt, liegt für  $S_c$  eine bei  $S_c^{(0)}$  zentrierte Normalverteilung der Breite

$$\sigma_{S_c} = 2\sigma_F \quad (5.148)$$

$$= \sqrt{2F_{\max}} \quad (5.149)$$

$$= 2 \frac{\sqrt{\gamma N}}{(\sqrt{\gamma} + 1)^2} \quad (5.150)$$

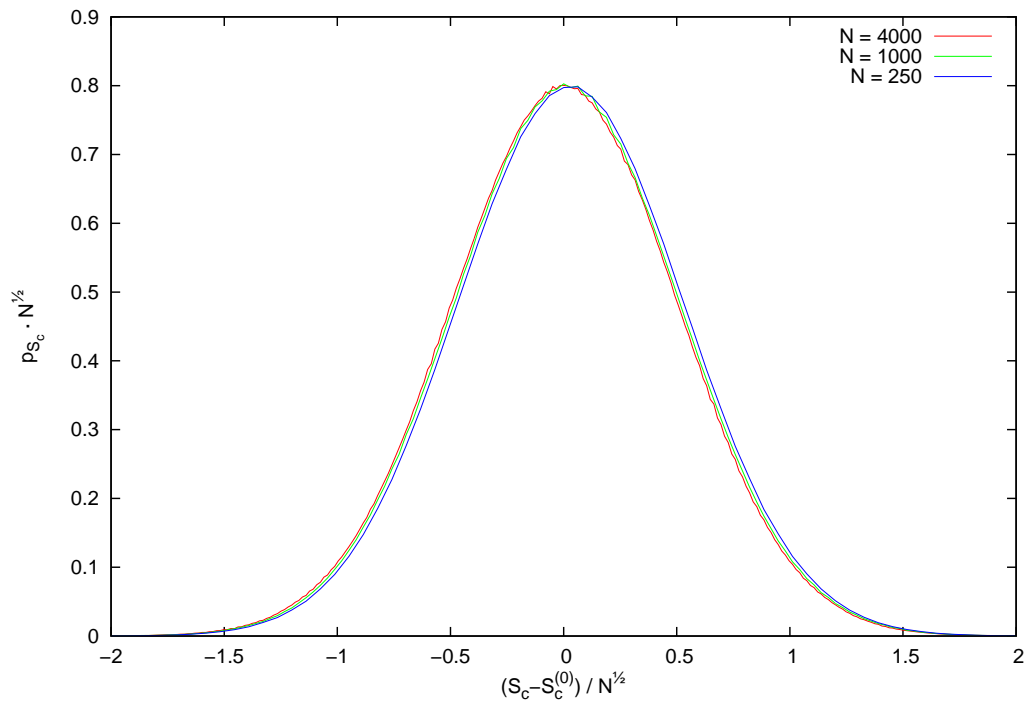
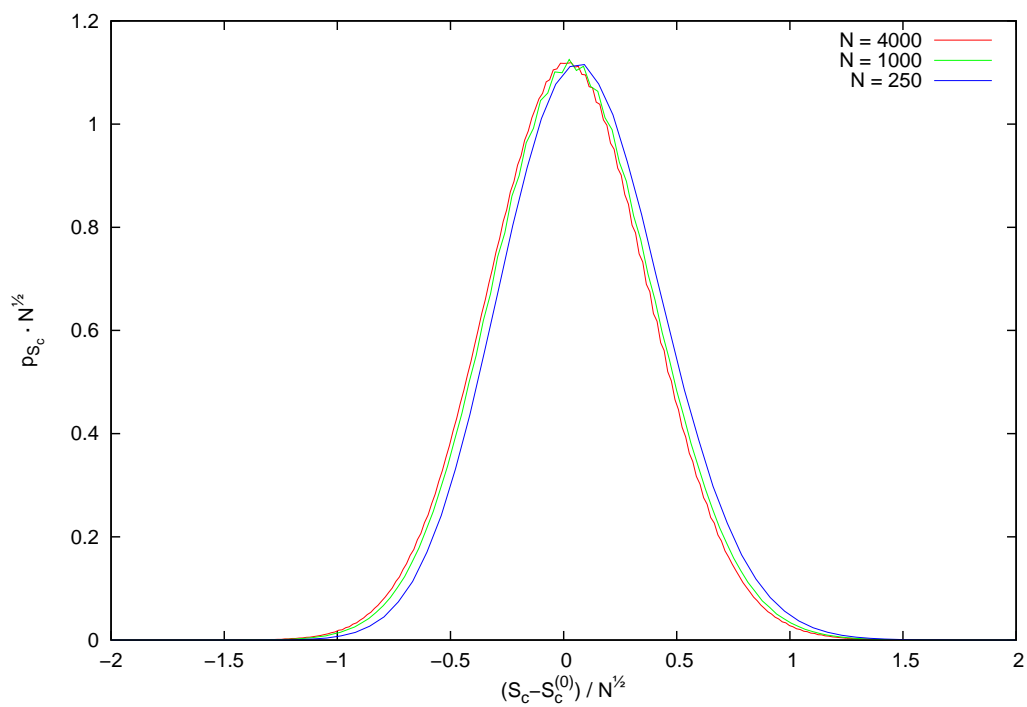
vor. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass  $S_c$  im Intervall  $[S'_c; S'_c + dS'_c]$  liegt, beträgt somit

$$dp_{S_c}(S'_c) = \frac{1}{\sigma_{S_c} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(S'_c - S_c^{(0)})^2}{2\sigma_{S_c}^2}} dS'_c \quad (5.151)$$

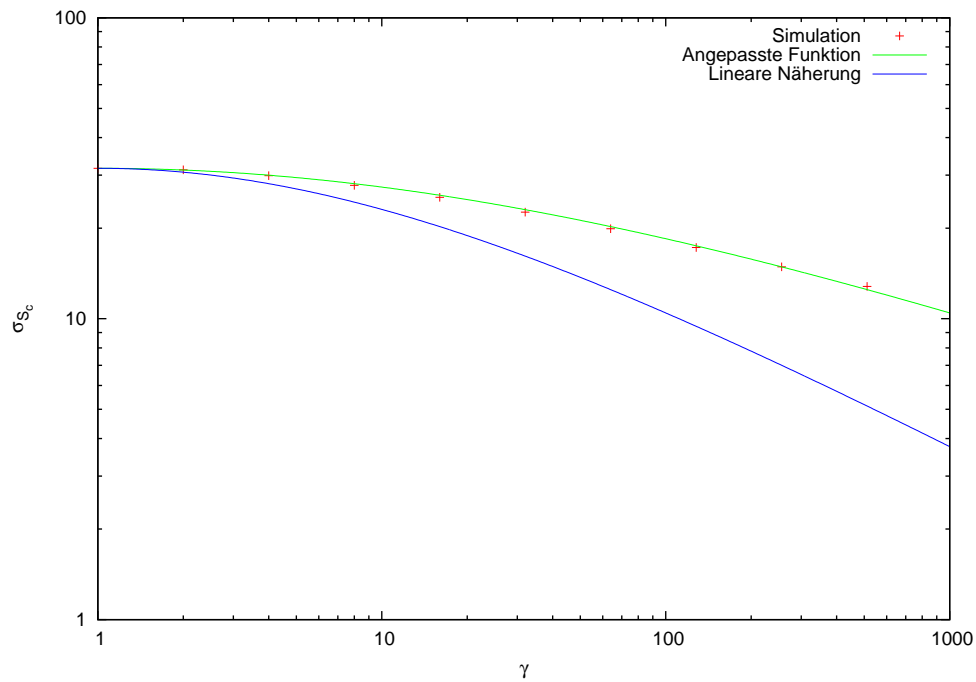
oder bei ganzzahligem  $S'_c$  (Diskretisierung mit „ $dS'_c = 1$ “)

$$p_{S_c}(S'_c) \approx \frac{1}{\sigma_{S_c} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(S'_c - S_c^{(0)})^2}{2\sigma_{S_c}^2}}. \quad (5.152)$$

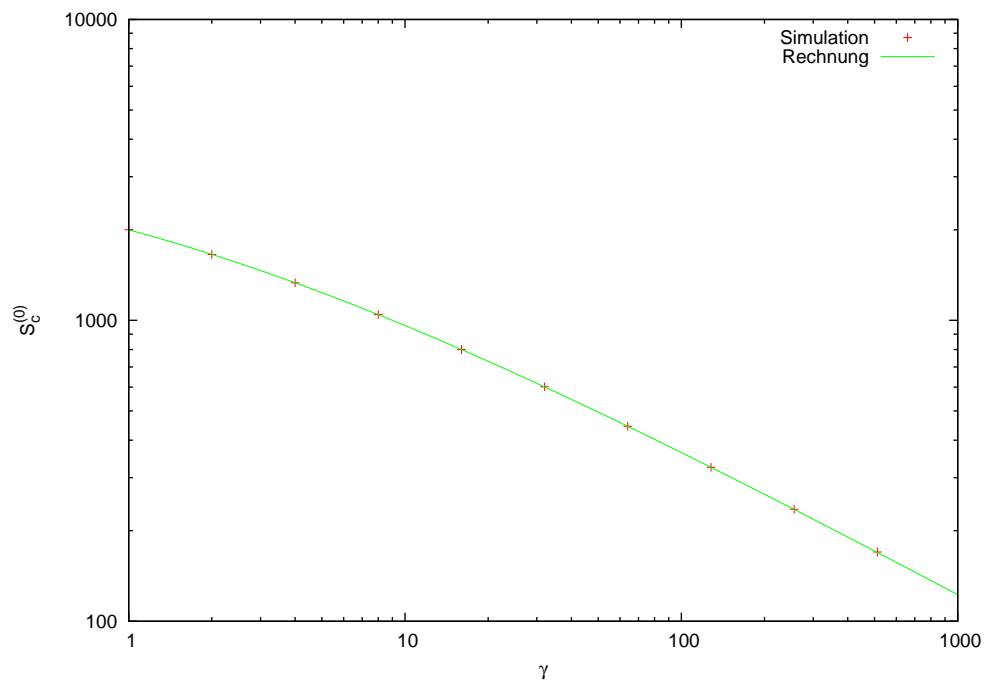
Ist diese Wahrscheinlichkeitsverteilung auch in der Simulation zu beobachten? Zuerst soll die Abhängigkeit von der Systemgröße  $N$  betrachtet werden: In Abbildung 5.16 wurde

(a)  $\gamma = 1$ (b)  $\gamma = 32$ 

**Abbildung 5.16:** Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $S_c$  bei verschiedenen Kopplungsparametern  $\gamma$ : Auch für die in der Simulation ermittelten Werte gelten die in der Rechnung bestimmten Abhängigkeiten von der Systemgröße  $N$ , so dass die Kurven bei entsprechender Skalierung zusammenfallen.



**Abbildung 5.17:** Breite  $\sigma_{S_c}$  der Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $S_c$  in Abhängigkeit vom Kopplungsparameter  $\gamma$ : Vergleich von Simulation und Rechnung für  $N = 4000$ . Die erheblichen Unterschiede zur linearen Näherung werden sich in den weiteren Rechnungen als irrelevant herausstellen.



**Abbildung 5.18:** Maximalstelle  $S_c^{(0)}$  der Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $S_c$  in Abhängigkeit vom Kopplungsparameter  $\gamma$ : Vergleich von Simulation und Rechnung für  $N = 4000$ .

$p_{S_c}(S'_c)$  um  $S_c^{(0)}$  verschoben und so mit dem Faktor  $\sqrt{N}$  skaliert aufgetragen, dass die Kurven nach Gleichung 5.152 für verschiedene  $N$  zusammenfallen sollten. Es zeigt sich, dass dies in der Tat für verschiedene Kopplungsparameter  $\gamma$  zutrifft. Die leichte Verschiebung der Maximalstellen lässt sich dabei gut durch die diskrete Natur der Simulation erklären.

Passt man diesen aus der Simulation gewonnenen Kurven mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Normalverteilungen an, so kann man sowohl die Maximalstelle  $S_c^{(0)}$  als auch die Breite  $\sigma_{S_c}$  für verschiedene Simulationsparameter bestimmen. Abbildung 5.18 zeigt die Abhängigkeit der Maximalstelle  $S_c^{(0)}$  vom Kopplungsparameter  $\gamma$ . Es zeigt sich, dass der analytisch gewonnene Zusammenhang die Ergebnisse der Simulation ausgezeichnet wiedergibt.

Trägt man die Breite  $\sigma_{S_c}$  gegen den Kopplungsparameter  $\gamma$  auf (Abbildung 5.17), so zeigt sich, dass die in der analytischen Näherung gewonnene Abhängigkeit für kleine Kopplungsstärken gut mit den Simulationsergebnissen übereinstimmt, während es bei größerem  $\gamma$  zu Abweichungen kommt. Der in der Simulation gefundene Zusammenhang liegt etwa bei

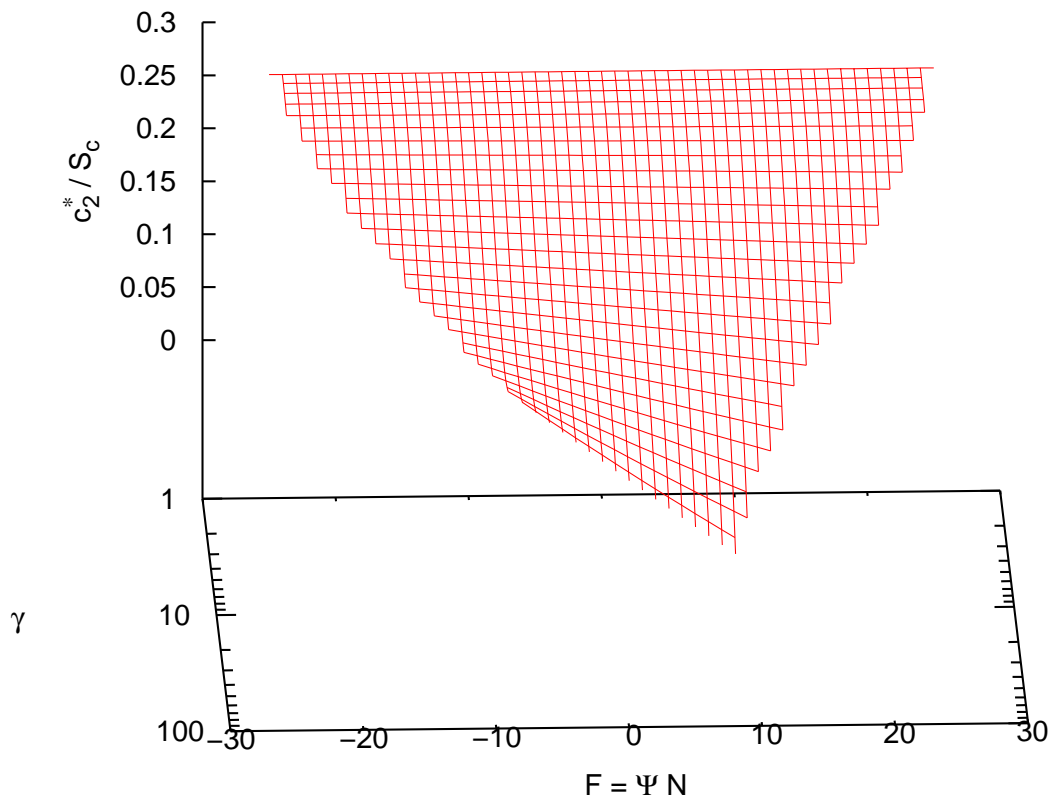
$$\sigma_{S_c} \approx 2\sqrt{N} \frac{\sqrt[3]{\gamma}}{(\sqrt[3]{\gamma} + 1)^2}, \quad (5.153)$$

die Verteilung wird also bei wachsender Kopplung nicht so schnell schmaler, wie die Näherungsrechnung vermuten lässt. Es wird sich allerdings herausstellen, dass diese Abweichung in den weiteren Rechnungen keinen bedeutenden Einfluss haben wird, da die Verteilung ohnehin so schmal ist, dass deren Breite die Flipfrequenzen und Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten kaum beeinflusst.

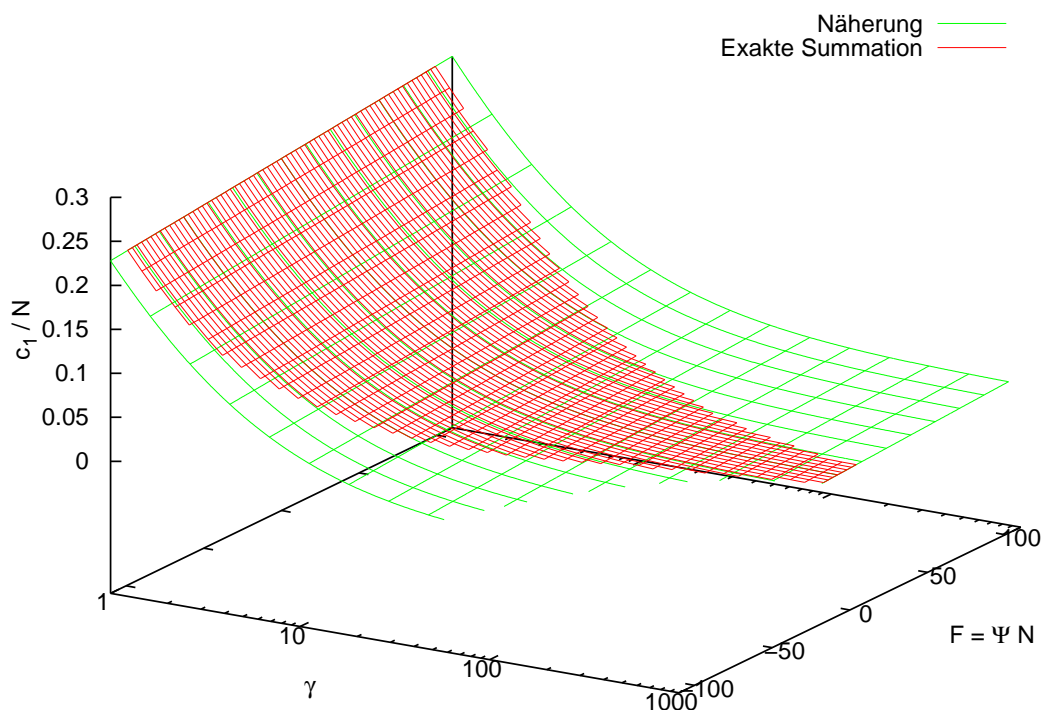
Mit Hilfe der Abschätzung der Verteilung der Clusteranzahl und damit der Abweichung  $F$  vom Gleichgewichtszustand kann nun genauer untersucht werden, wie gut sich die oben eingesetzten Näherungen rechtfertigen lassen. Abbildung 5.19 zeigt das bereits in Abbildung 5.12 gezeigte Verhältnis  $\frac{c_2^*}{S_c^*}$ ; allerdings ist nun  $F$  auf einen Bereich der Breite  $2\sigma_F$  beschränkt. Es zeigt sich, dass die Forderung  $c_2 = c_2^*$  bei geringer Kopplung auch abseits des Gleichgewichtszustand plausibel ist, bei großen  $\gamma$  ist dagegen mit Abweichungen zu rechnen.

Abbildung 5.20, in der  $c_1$  in der linearen Approximation und als exakte Summe nach Gleichung 5.112 aufgetragen ist, zeigt dagegen eine sehr gute Übereinstimmung in einem Bereich der Breite  $4\sigma_F$ , in dem sich das System mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 99,994% befindet.

Auch die Wahrscheinlichkeiten  $p_{\uparrow\downarrow}$  sowie  $\tilde{p}_{\downarrow}$ , die in den Abbildungen 5.21 und 5.22 dargestellt sind, können in diesem Bereich bedenkenlos mit Hilfe der linearen Approximation berechnet werden.



**Abbildung 5.19:** Überprüfung der Zulässigkeit der Bedingung  $\frac{c_1}{S_c} = \frac{S_c - c_1 - c_2}{N - 2S_c + c_1}$ : Schränkt man den untersuchten Bereich von  $F$  auf die erwarteten Breite  $\sigma_F$  der Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $F$  ein, so ist der Quotient aus dem zur Erfüllung dieser Bedingung benötigten  $c_2^*$  und  $S_c$  für kleine Kopplungen  $\gamma$  praktisch konstant. Bei sehr starker Kopplung ist die Gültigkeit dieser Näherung dagegen für größere  $|F| = |\Psi N|$  nicht auf diese Weise zu rechtfertigen.



**Abbildung 5.20:** Überprüfung der genäherten Summation bei der Berechnung von  $c_1$  bei  $N = 10000$ : Schränkt man den untersuchten Bereich von  $F$  auf das vierfache der erwarteten Breite  $\sigma_F$  der Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $F$  ein (entsprechend einer Wahrscheinlichkeit von 99,994%), so sind kaum Unterschiede zu erkennen.

## 5.2 Makroskopische Sichtbarkeit

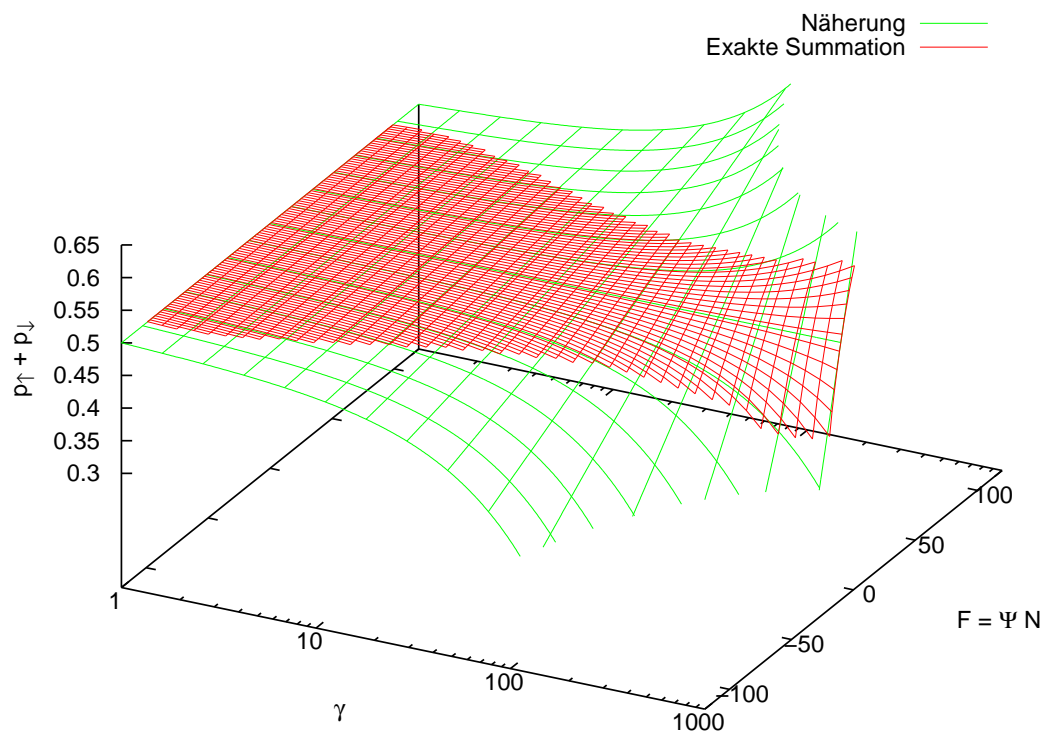
Es gibt zwei naheliegende Möglichkeiten, das Modell der makroskopischen Sichtbarkeit der Flecken aus Abschnitt 4.1.2 auf das erweiterte Modell zu übertragen:

- **Doppelschichten:** Zum einen kann das System genau wie im einfachen Modell in Doppelschichten zerlegt werden. Diese Unterteilung wäre zwar bei der Definition der Wechselwirkung aus Symmetriegründen fragwürdig, ist aber bezüglich der Sichtbarkeit physikalisch plausibel, da durch die Festlegung der Blickrichtung bzw. durch den Elektronenstrahl die Symmetrie gebrochen ist.

Es sind also beginnend mit der ersten Schicht aufeinanderfolgende Schichten zusammenzufassen und entsprechend der Zustände  $(x_{2k-1}, x_{2k})$  mit  $(k = 1 \dots \lfloor \frac{N}{2} \rfloor)$  zu klassifizieren. Von besonderem Interesse sind dabei doppelt auftretende Zustände: Weisen beide Schichten den Zustand  $-1$  auf, so soll der Zustand der Doppelschicht mit „00“ bezeichnet werden; zweimaliges Auftreten von  $+1$  wird dagegen als „11“ beschrieben. Die Notation für die entsprechenden Mischzustände ist „01“ sowie „10“.

Zur Behandlung der Sichtbarkeit ist nun die Anzahl der Doppelschichten, die diese Zustände aufweisen, von Bedeutung, die im Folgenden mit  $n_{00}$ ,  $n_{01}$ ,  $n_{10}$  oder  $n_{11}$





**Abbildung 5.21:** Überprüfung der genäherten Summation zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit  $p_{\uparrow\downarrow}$ : Schränkt man den untersuchten Bereich von  $F$  auf das vierfache der erwarteten Breite  $\sigma_F$  der Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $F$  ein (entsprechend einer Wahrscheinlichkeit von 99,994%), so sind kaum Unterschiede zur linearen Näherung erkennen.

bezeichnet wird. Die Summe dieser Werte ist dabei die Anzahl der Doppelschichten im System:

$$n_{00} + n_{01} + n_{10} + n_{11} = \left\lfloor \frac{N}{2} \right\rfloor \quad (5.154)$$

Die makroskopische Sichtbarkeit des ersten Flecks ist damit durch das Erfüllen der Bedingung

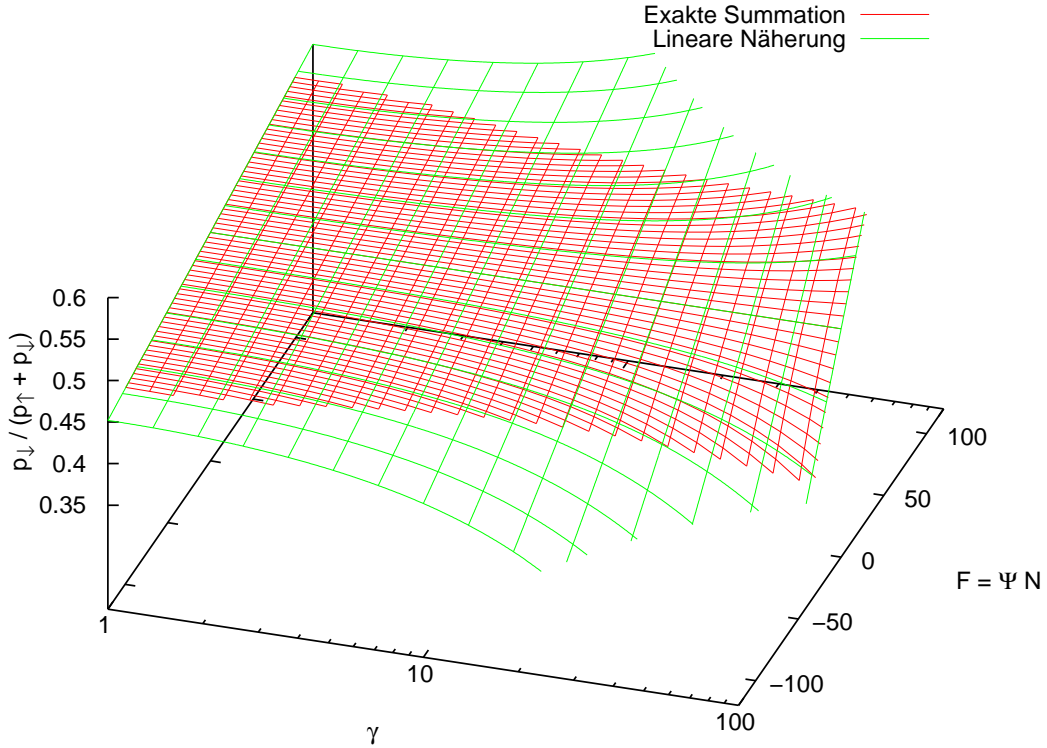
$$n_{00} \geq \left\lceil \alpha \left\lfloor \frac{N}{2} \right\rfloor \right\rceil \quad (5.155)$$

mit dem Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  gegeben. Analog muss

$$n_{11} \geq \left\lceil \alpha \left\lfloor \frac{N}{2} \right\rfloor \right\rceil \quad (5.156)$$

erfüllt sein, damit der zweite Fleck als sichtbar gilt.

Bei Systemen mit periodischen Randbedingungen gelten dieselben Überlegungen; allerdings ist hier eine Beschränkung auf Systeme mit einer geraden Anzahl von Schichten geboten.



**Abbildung 5.22:** Überprüfung der genäherten Summation zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit  $\tilde{p}_{\downarrow}$ : Schränkt man den untersuchten Bereich von  $F$  auf das vierfache der erwarteten Breite  $\sigma_F$  der Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $F$  ein (entsprechend einer Wahrscheinlichkeit von 99,994%), so sind kaum Unterschiede zur linearen Näherung zu erkennen.

- **Einzelschichten:** Eine mathematisch einfachere Methode ist die Auswertung jedes Paares von Schichten nach obiger Methode, ohne das System in Doppelschichten zu unterteilen: Es werden also die Paare von Zuständen  $(x_k, x_{k+1})$  mit  $(k = 1 \dots N - 1)$  wie oben beschrieben klassifiziert. Auch hier werden die Zustände der Paare mit „00“, „01“, „10“ und „11“ bezeichnet.

Die Anzahl der Paare in diese Zuständen ist nun  $\tilde{n}_{00}, \tilde{n}_{01}, \tilde{n}_{10}, \tilde{n}_{11}$  und es gilt

$$\tilde{n}_{00} + \tilde{n}_{01} + \tilde{n}_{10} + \tilde{n}_{11} = N - 1. \quad (5.157)$$

Damit gilt für die makroskopische Sichtbarkeit des ersten Flecks die Bedingung

$$\tilde{n}_{00} \geq [\alpha(N - 1)] \quad (5.158)$$

und für den zweiten Fleck

$$\tilde{n}_{11} \geq [\alpha(N - 1)], \quad (5.159)$$

wobei für große  $N$  die Näherungen

$$\tilde{n}_{00} \gtrsim [\alpha N] \quad (5.160)$$



$\tilde{n}_{xx}$	00		00	11								
			00									
$x$	-1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1
$n_{xx}$	00		00	11								

Hier erhält man für die Doppelschichten  $n_{00} = 2$  und  $n_{11} = 1$ , für die paarweise Auswertung aber  $\tilde{n}_{00} = 3$  und  $\tilde{n}_{11} = 1$ .

Bei periodischen Randbedingungen ist in beiden Beispielen zusätzlich das Wertepaar  $(x_{12}, x_1) = (+1; -1)$  zu berücksichtigen, so dass  $\tilde{n}_{10}$  um 1 erhöht ist.

### 5.2.1 Mittelwerte

Wieviele dieser Paare tragen nun im Mittel zur Sichtbarkeit bei?

Am einfachsten ist diese Frage bei der Einzelschicht-Auswertung zu beantworten:

$$\tilde{n}_s := \tilde{n}_{00} + \tilde{n}_{11} \quad (5.168)$$

Paare von Schichten sind für die Sichtbarkeit der jeweiligen Flecken relevant,

$$N - 1 - \tilde{n}_s = \tilde{n}_{01} + \tilde{n}_{10} \quad (5.169)$$

Paare tragen dagegen nicht bei. Nun sind durch die Paare  $(x_k, x_{k+1}) = (-1, +1)$  und  $(x_k, x_{k+1}) = (+1, -1)$  aber genau die Clustergrenzen definiert, von denen es im System  $S_c - 1$  gibt. Es gilt also

$$S_c - 1 = N - 1 - \tilde{n}_s \quad (5.170)$$

und damit

$$\tilde{n}_s = N - S_c \quad (5.171)$$

Bei periodischen Randbedingungen gilt fast dieselbe Rechnung, es gibt lediglich ein weiteres Wertepaar  $(x_N, x_1)$  und eine weitere Clustergrenze: Mit

$$N - \tilde{n}_s = \tilde{n}_{01} + \tilde{n}_{10} \quad (5.172)$$

gilt somit

$$S_c = N - \tilde{n}_s \quad (5.173)$$

mit demselben Resultat

$$\tilde{n}_s = N - S_c. \quad (5.174)$$

Bei der Doppelschicht-Auswertung sind dagegen Cluster aus einer geraden Anzahl von Schichten von aus einer ungeraden Zahl von Schichten aufgebauten Clustern zu unterscheiden:

- Bei einer ungeraden Anzahl  $n$  von Schichten ist die Position des Clusters unerheblich für die Auswertung: Entweder liegt die erste oder aber die letzte Schicht in einer separaten Doppelschicht des Typs „01“ oder „10“. Die anderen Schichten bilden  $\frac{n-1}{2}$  Doppelschichten des Typs „00“ oder „11“, die zur Sichtbarkeit beitragen.
- Ist die Zahl  $n$  der Schichten im Cluster dagegen gerade, so sind wiederum zwei Fälle zu unterscheiden:
  - Ist die Anzahl der vor dem betreffenden Cluster liegenden Schichten gerade (ungerade Clusterposition), so bilden alle Schichten des Clusters  $\frac{n}{2}$  Doppelschichten des Typs „00“ oder „11“.
  - Ist diese Zahl jedoch ungerade (gerade Clusterposition), so liegen die erste und die letzte Schicht des Clusters in separaten Doppelschichten der Typen „01“ und „10“. Somit gibt es nur  $\frac{n}{2} - 1$  Doppelschichten des Typs „00“ oder „11“, die zur Sichtbarkeit beitragen.

Unter der Annahme, dass gerade und ungerade Clusterpositionen gleich wahrscheinlich sind, tragen also im Mittel  $\frac{n}{2} - \frac{1}{2}$  Doppelschichten zur Sichtbarkeit bei, was genau dem Wert für ungerade  $n$  entspricht.

Setzt man also voraus, dass im Mittel jeder Cluster der Größe  $n$  mit  $\frac{n}{2} - \frac{1}{2}$  Doppelschichten des Typs „00“ oder „11“ zur Sichtbarkeit beiträgt, so gilt für

$$n_s := n_{00} + n_{11} \quad (5.175)$$

die Abschätzung

$$\langle n_s \rangle = \sum_n c_n \left( \frac{n}{2} - \frac{1}{2} \right) \quad (5.176)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \sum_n n c_n - \sum_n c_n \right) \quad (5.177)$$

$$= \frac{1}{2} (N - S_c). \quad (5.178)$$

Man erhält also die Hälfte des Ergebnisses der Einzelschicht-Auswertung, was wegen der etwa halben Anzahl von ausgewerteten Schichtpaaren plausibel ist. Allerdings ist der Wert

$\tilde{n}_s$  bei der Einzelschicht-Auswertung exakt und konstant, während hier zu erwarten ist, dass  $n_s$  gemäß einer Wahrscheinlichkeitsverteilung um  $\langle n_s \rangle$  herum variieren kann.

Dies ist auch gut an den obigen Beispielsystemen abzulesen:  $\tilde{n}_s$  ist in beiden Fällen  $N - S_c = 4$  während sich für  $n_s$  die Werte 1 sowie 3 ergeben, die um  $\frac{1}{2}(N - S_c) = 2$  liegen.

Unter der Annahme, dass die Zustände „00“ und „11“ gleich wahrscheinlich sind und auch Schichtpaare des Typs „01“ im Mittel gleich oft vorkommen wie die des Typs „10“, lassen sich damit die mittleren Wahrscheinlichkeiten für das Antreffen eines solchen Paares angeben:

$$p_{00} = p_{11} = \frac{1}{2} \frac{\frac{1}{2}(N - S_c)}{\lfloor \frac{N}{2} \rfloor} \quad (5.179)$$

$$p_{01} = p_{10} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\frac{1}{2}(N - S_c)}{\lfloor \frac{N}{2} \rfloor} \quad (5.180)$$

oder

$$\tilde{p}_{00} = \tilde{p}_{11} = \frac{1}{2} \frac{N - S_c}{N - 1} \quad (5.181)$$

$$\tilde{p}_{01} = \tilde{p}_{10} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{N - S_c}{N - 1} \quad (5.182)$$

oder bei periodischen Randbedingungen

$$\tilde{p}_{00} = \tilde{p}_{11} = \frac{1}{2} \frac{N - S_c}{N} \quad (5.183)$$

$$\tilde{p}_{01} = \tilde{p}_{10} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{N - S_c}{N}. \quad (5.184)$$

Wählt man das Doppelschichtsystem mit einer geraden Anzahl von Schichten oder die Einzelschichtauswertung bei periodischen Randbedingungen oder großem  $N$ , so gilt also

$$\tilde{p}_{00} = \tilde{p}_{11} = p_{00} = p_{11} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{S_c}{N} \right) \quad (5.185)$$

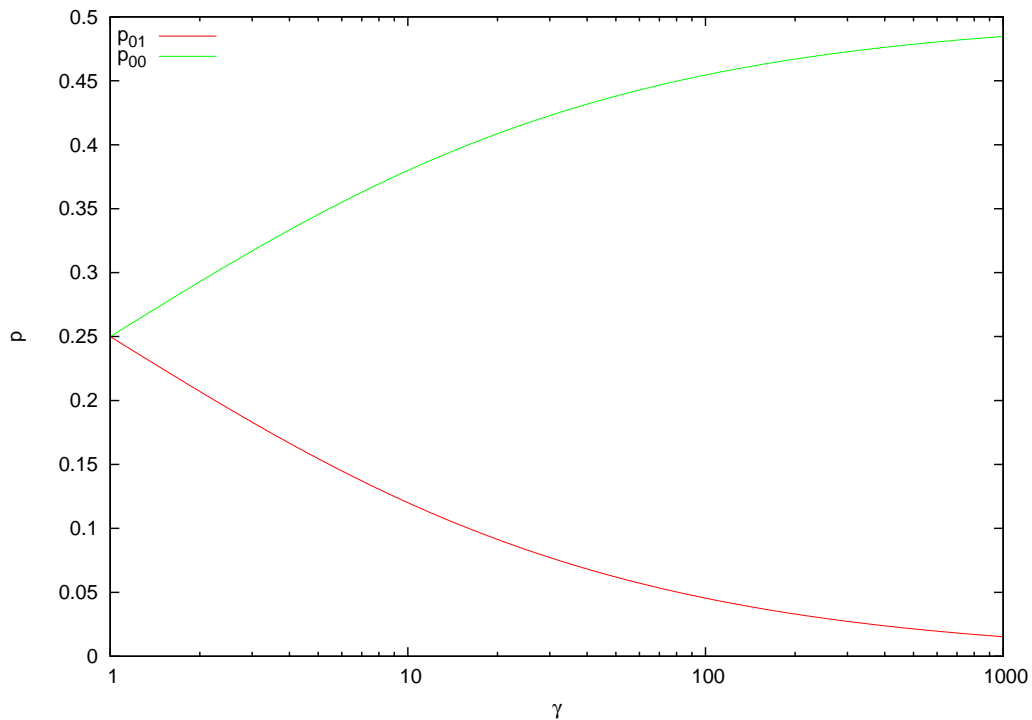
$$\tilde{p}_{01} = \tilde{p}_{10} = p_{01} = p_{10} = \frac{1}{2} \frac{S_c}{N} \quad (5.186)$$

oder im Gleichgewichtsfall nach Gleichung 5.49

$$\tilde{p}_{00} = \tilde{p}_{11} = p_{00} = p_{11} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\gamma}}{1 + \sqrt{\gamma}} \quad (5.187)$$

$$\tilde{p}_{01} = \tilde{p}_{10} = p_{01} = p_{10} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \sqrt{\gamma}}. \quad (5.188)$$

Diese Beziehungen sind in Abbildung 5.23 aufgetragen. Sowohl  $p_{00}$  als auch  $p_{01}$  liegen bei verschwindender Kopplung ( $\gamma = 1$ ) bei  $\frac{1}{4}$ . Mit steigender Kopplung steigt aber die mittlere



**Abbildung 5.23:** Verteilung der Zustände im Gleichgewichtsfall: Für die Anteile der Zustände der Doppelschichten gilt  $p_{00} = p_{11} = \frac{1}{2} - p_{01} = \frac{1}{2} - p_{10}$ .

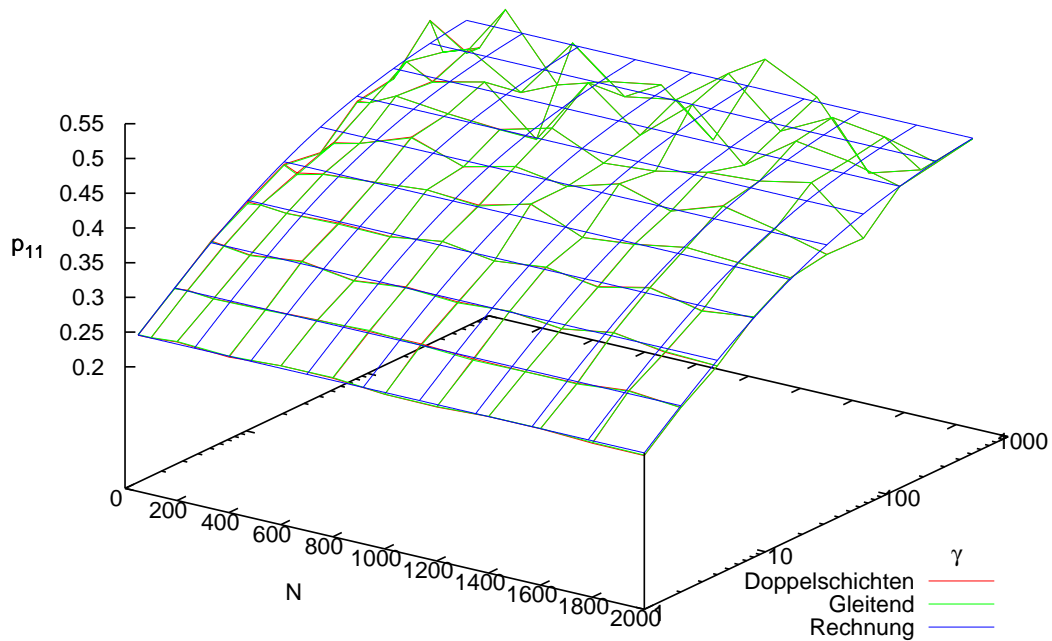
Clustergröße, so dass immer weniger Cluster und somit Cluster Grenzen vorkommen. Daher tragen mehr und mehr Schichtpaare oder Doppelschichten zur Sichtbarkeit der Flecken bei, so dass sich  $p_{00}$  asymptotisch an  $\frac{1}{2}$  annähert, während  $p_{01}$  gegen 0 strebt.

Abbildung 5.24 zeigt sowohl  $\tilde{p}_{11}$  als auch  $p_{11}$  als Ergebnis von Monte-Carlo-Simulationen im Vergleich mit dem analytischen Resultat. Es zeigt sich, dass  $\tilde{p}_{11}$  und  $p_{11}$  in der Tat praktisch identisch sind. Desweiteren stimmt die Rechnung mit der Simulation gut überein.

## 5.2.2 Dynamik

Wie verändern sich nun die Größen  $S_c$  sowie  $n_{00}$ ,  $n_{11}$ ,  $n_s$  oder  $\tilde{n}_{00}$ ,  $\tilde{n}_{11}$ ,  $\tilde{n}_s$  bei einem Flip? Welche Übergänge sind erlaubt, wie wahrscheinlich sind sie in Abhängigkeit vom Zustand des Systems?

Um dies zu untersuchen werden im Folgenden Simulationsläufe verschiedener Systeme der Größen  $N = 250, 1000, 4000$  mit Kopplungsparameter  $\gamma = 1, 2, 4, \dots, 512$  ausgewertet. Es wurden jeweils 100000000 Simulationsschritte und damit Flips berechnet, wobei die ersten 50000 Schritte nicht in die Auswertung eingingen, sondern der Einstellung eines Gleichgewichtszustands dienten. Die Anfangskonfiguration bestand aus drei Clustern annähernd gleicher Größe.



**Abbildung 5.24:** Zur Genauigkeit der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Sichtbarkeitszustände: Vergleich beider Arten der Auswertung mit der analytischen Rechnung. Die simulierten Kurven liegen praktisch aufeinander und reproduzieren insbesondere für kleine  $\gamma$  den analytischen Zusammenhang gut.

### Endliche Systemgröße

Bei endlicher Systemgröße und gleitender Paar-Auswertung ergaben sich die in den folgenden Tabellen aufgeführten „verbotenen Übergänge“. Dabei traten die mit 0 markierten Übergänge nie auf, während die mit dem Punkt „·“ markierten Übergänge zwar auftraten, allerdings nur selten.

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$	$\pm 0$	0			0	0	0
	+1	·	0	·	0	0	0
	-1	·	·	0	0	0	0
	+2		0	0	0		0
	-2		0	0		0	0
	...	0	0	0	0	0	0



$\Delta\tilde{n}_{00}$	$\Delta\tilde{n}_{11}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0					0
+1			0		0	0	0
-1				0	0	0	0
+2			0	0	0	0	0
-2			0	0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta S_c$	$\Delta\tilde{n}_s$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$			0	0	0	0	0
+1		0	0	.	0	0	0
-1		0	.	0	0	0	0
+2		0	0	0	0		0
-2		0	0	0		0	0
...		0	0	0	0	0	0

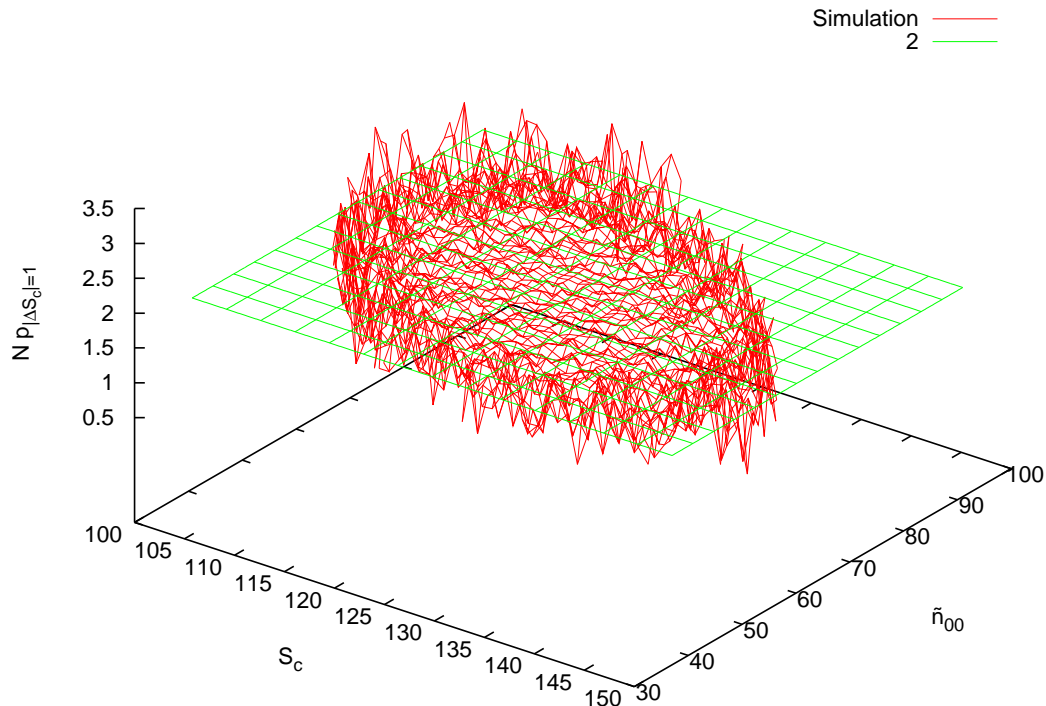
$\Delta\tilde{n}_s$	$\Delta\tilde{n}_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0			0	0	0
+1		.	.	0	0	0	0
-1		.	0	.	0	0	0
+2			0	0		0	0
-2			0	0	0		0
...		0	0	0	0	0	0

Hierbei überrascht auf den ersten Blick insbesondere das – wenn auch seltene – Auftreten von  $\Delta S_c = \pm 1$ , was in Widerspruch zu Gleichung 5.116 steht. Dagegen ist sehr schön der für die Paarauswertung aus Gleichung 5.171 folgende zu erwartende Zusammenhang

$$\Delta\tilde{n}_s = -\Delta S_c \quad (5.189)$$

erfüllt.

Wie ist nun das unerwartete Verhalten von  $S_c$  zu erklären? Abbildung 5.25 gibt einen ersten Hinweis: in den Systemen mit  $\gamma = 1$  liegt die mit der Systemgröße  $N$  multiplizierte Wahrscheinlichkeit für die beiden Übergänge  $\Delta S_c = \pm 1$  bei 2. Dies zeigt einerseits, dass dieses Phänomen – insbesondere bei größeren Systemen – sehr selten auftritt und weist andererseits darauf hin, dass die Ursache in den Randschichten zu suchen sein könnte: Bei  $\gamma = 1$  ist die Wahrscheinlichkeit für einen Flip in einer der beiden Randschichten  $2/N$ . Wertet man die Flip-Positionen bei den Flips mit  $\Delta S_c = \pm 1$  aus, so bestätigt sich diese Annahme: solche Flips treten nie im Inneren des Systems auf.



**Abbildung 5.25:** Die skalierte Wahrscheinlichkeit  $Np_{|\Delta S_c|=1}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 250$  und Kopplungsparameter  $\gamma = 1$  liegt gut beim zu erwartenden Wert 2.

Dies erklärt auch den Widerspruch zu Gleichung 5.171: Bei der Herleitung dieser Beziehung wurden die Randschichten explizit vernachlässigt. Was geschieht nun bei einem solchen Flip? Befindet sich am betreffenden Rand vor dem Flip ein Cluster der Größe  $n > 1$ , so entstehen daraus zwei Cluster: einer der Größe 1 und einer der Größe  $n - 1$ . Es gilt also  $\Delta S_c = +1$ . Befindet sich hier dagegen ein Cluster der Größe 1, der mit einem Cluster beliebiger Größe  $n$  benachbart ist, so verschmelzen diese beiden Cluster zu einem Cluster der Größe  $n + 1$ . Hier erhält man damit  $\Delta S_c = -1$ .

Fasst man nun all diese Tabellen zusammen, so erhält man folgende Zusammenstellung beobachteter Übergänge:

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_s$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\Delta \tilde{n}_{11}$
$\pm 0$	$\pm 0$	+1 -1	-1 +1
+1	-1	$\pm 0$ -1	-1 $\pm 0$
-1	+1	$\pm 0$ +1	+1 $\pm 0$
+2	-2	$\pm 0$ -2	-2 $\pm 0$
-2	+2	$\pm 0$ +2	+2 $\pm 0$

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse analoger Auswertungen mit der Auswertung in Doppelschichten:

$\Delta S_c$	$\Delta n_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$					0	0	0
+1		·	0	·	0	0	0
-1		·	·	0	0	0	0
+2			0		0	0	0
-2				0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

Dass auch hier vereinzelt der Übergang  $\Delta S_c = \pm 1$  auftritt, ist zu erwarten, da die Clusterdynamik in beiden Systemen identisch ist. Die beiden großen Unterschiede zur paarweisen Auswertung sind hier die erlaubte Kombination  $\Delta S_c = 0 \wedge \Delta n_{00} = 0$  sowie das zu erwartende Fehlen von  $\Delta n_{00} = \pm 2$ . Diese Unterschiede machen sich auch beim Größenpaar  $\Delta n_{00}, \Delta n_{11}$  bemerkbar:

$\Delta n_{00}$	$\Delta n_{11}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0			0	0	0
+1			0	0	0	0	0
-1			0	0	0	0	0
+2		0	0	0	0	0	0
-2		0	0	0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta S_c$	$\Delta n_s$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$	0			0	0	0
	+1	0	0	.	0	0	0
	-1	0	.	0	0	0	0
	+2	0	0		0	0	0
	-2	0		0	0	0	0
	...	0	0	0	0	0	0

Hier fällt insbesondere auf, dass bei der Doppelschichtauswertung weder  $\Delta n_s = 0$  noch  $\Delta n_s = \pm 2$  erlaubt ist, was auch der Hauptunterschied in der Tabelle zu  $\Delta n_s$  und  $\Delta n_{00}$  ist:

$\Delta n_s$	$\Delta n_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$	0	0	0	0	0	0
	+1			0	0	0	0
	-1		0		0	0	0
	+2	0	0	0	0	0	0
	-2	0	0	0	0	0	0
	...	0	0	0	0	0	0

Zusammengefasst werden also im endlichen System bei paarweiser Auswertung folgende Übergänge beobachtet:

$\Delta S_c$	$\Delta n_s$	$\Delta n_{00}$	$\Delta n_{11}$
$\pm 0$	-1	$\pm 0$	-1
		-1	$\pm 0$
	+1	$\pm 0$	+1
		+1	$\pm 0$
+1	-1	$\pm 0$	-1
		-1	$\pm 0$
-1	+1	$\pm 0$	+1
		+1	$\pm 0$
+2	-1	$\pm 0$	-1
		-1	$\pm 0$
-2	+1	$\pm 0$	+1
		+1	$\pm 0$

Wie kann das System gestaltet werden, um den unerwünschten Übergang  $\Delta S_c = \pm 1$  zu vermeiden? Als erster Ansatz bietet sich die Einführung periodischer Randbedingungen an. Eine Analyse der verbotenen Übergänge wie im endlichen System (die Rohdaten sind der Übersichtlichkeit halber in den Anhang D.2 ausgelagert) ergibt die folgende Auflistung beobachteter Übergänge im System mit paarweiser Auswertung:

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_s$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\Delta \tilde{n}_{11}$
$\pm 0$	$\pm 0$	+1 -1	-1 +1
+1	-2	$\pm 0$ -2	-2 $\pm 0$
-1	+2	$\pm 0$ +2	+2 $\pm 0$
+2	-2	$\pm 0$ -2	-2 $\pm 0$
-2	+2	$\pm 0$ +2	+2 $\pm 0$

Die entsprechende Tabelle für das System mit Doppelschicht-Auswertung ist dagegen:

$\Delta S_c$	$\Delta n_s$	$\Delta n_{00}$	$\Delta n_{11}$
$\pm 0$	-1 +1	$\pm 0$ -1 $\pm 0$ +1	-1 $\pm 0$ +1 $\pm 0$
+1	-1	$\pm 0$ -1	-1 $\pm 0$
-1	+1	$\pm 0$ +1	+1 $\pm 0$
+2	-1	$\pm 0$ -1	-1 $\pm 0$
-2	+1	$\pm 0$ +1	+1 $\pm 0$

Es zeigt sich, dass die Einführung periodischer Randbedingungen alleine kaum Unterschiede bewirkt: Der Übergang  $\Delta S_c = \pm 1$  tritt noch immer auf. Der einzige Unterschied zum endlichen System ist, dass die Änderung von  $\tilde{n}_s$  (und damit entsprechend  $\tilde{n}_{00}, \tilde{n}_{11}$ ) bei paarweiser Auswertung in diesem Fall  $\pm 2$  beträgt, was noch widersprüchlicher zu den bisherigen Überlegungen zu sein scheint.

Unter welchen Umständen tritt dieser Übergang auf? Es stellt sich heraus, dass dieses Verhalten nur bei kleinen Systemen und starker Kopplung auftritt. Dies weist zusammen mit dem Abweichen von der Beziehung  $\Delta \tilde{n}_s = -\Delta S_c$  auf die Ursache dieses Verhaltens hin: Bei hohen Kopplungskonstanten treten vermehrt große Cluster auf, die sich bei kleinen System über alle Schichten erstrecken können. Man beobachtet also einen Übergang von  $S_c = 2$  auf  $S_c = 1$  und umgekehrt.

Es bietet sich also an, bei periodischen Randbedingungen einfach auf die Auswertung kleiner Systeme bei starker Kopplung zu verzichten. Damit ergibt sich dann die folgende Zusammenstellung erlaubter Übergänge bei paarweiser Auswertung:

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_s$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\Delta \tilde{n}_{11}$
$\pm 0$	$\pm 0$	+1 -1	-1 +1
+2	-2	$\pm 0$ -2	-2 $\pm 0$
-2	+2	$\pm 0$ +2	+2 $\pm 0$

Wertet man das System in Doppelschichten aus, erhält man dagegen:

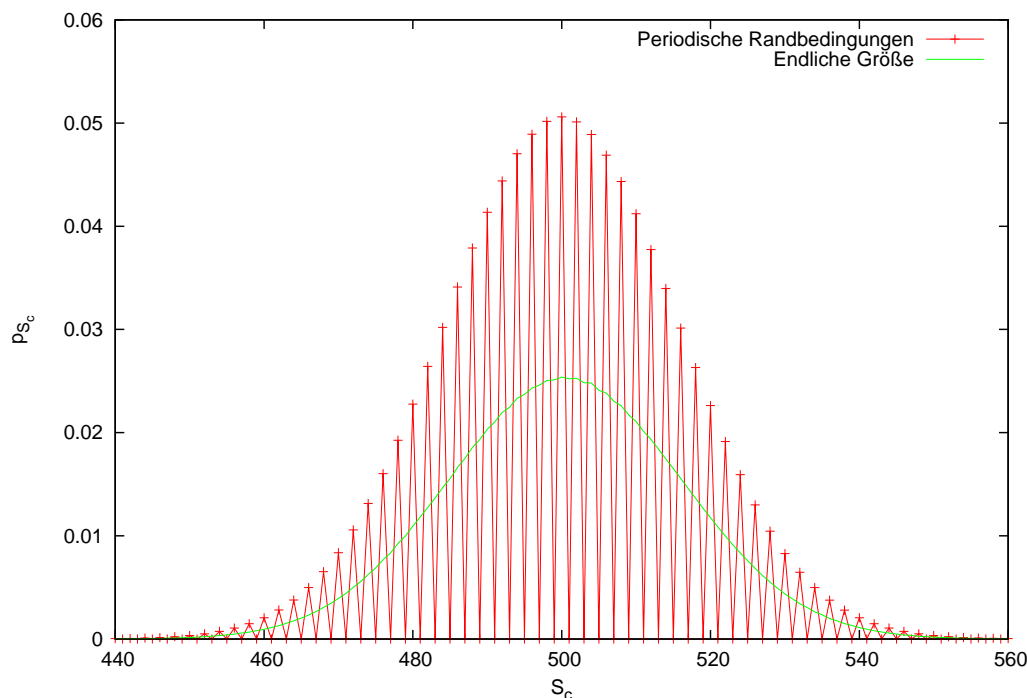
$\Delta S_c$	$\Delta n_s$	$\Delta n_{00}$	$\Delta n_{11}$
$\pm 0$	-1 +1	$\pm 0$ -1 $\pm 0$ +1	-1 $\pm 0$ +1 $\pm 0$
+2	-1	$\pm 0$ -1	-1 $\pm 0$
-2	+1	$\pm 0$ +1	+1 $\pm 0$

Die Dynamik ist hiermit nun in der Tat wesentlich vereinfacht: Der Übergang  $\Delta S_c = \pm 1$  kommt nicht mehr vor,  $S_c$  kann sich also in jedem Schritt nur noch um  $-2$ ,  $0$  oder  $+2$  verändern. Demzufolge sind nur noch gerade Werte von  $S_c$  zu erwarten. Abbildung 5.26 zeigt die betreffende Wahrscheinlichkeit in entsprechenden Beispielsystemen:

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das endliche System entspricht Gleichung 5.152. Die Wahrscheinlichkeiten im System mit periodischen Randbedingungen folgen dagegen genauer der dazugehörigen Herleitung: Entsprechend Gleichung 5.147 entspricht diese Verteilung der um den Faktor zwei skalierten Binomialverteilung für den Abstand  $F$  in Flips des Systems vom Gleichgewichtszustand, wie er in Gleichung 5.143 gegeben ist: Die Wahrscheinlichkeit für ungerade  $S_c$  ist 0, die für gerade Werte ist dagegen doppelt so hoch wie bei den endlichen Systemen.

### Clusterdynamik in der Simulation

Wie im Folgenden genauer ausgeführt werden wird, sind bei fester Kopplung  $\gamma$  nur bestimmte Werte  $S_c$ ,  $n_s$ ,  $\tilde{n}_s$ ,  $n_{00}$ ,  $\tilde{n}_{00}, \dots$  im System zu beobachten: Abbildung 5.27 zeigt beispielhaft die Wahrscheinlichkeitsverteilung dafür, bestimmte Kombinationen von  $S_c$  und  $\tilde{n}_{00}$  vorzufinden. In die analytische Kurve ging dabei im Übrigen bezüglich  $S_c$  die Beziehung 5.153 ein. Dies ist auch der Grund für die Form des Schaubilds 5.25 und die schlechtere Statistik am Rand der „Scheibe“. Daher können die Eigenschaften der oben untersuchten Übergänge oder anderer Zustände des Systems nur für bestimmte Parameterbereiche bestimmt werden.



**Abbildung 5.26:** Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_{S_c}$  im System mit  $N = 1000$  und Koppelungsparameter  $\gamma = 1$  im endlichen System und bei periodischen Randbedingungen im Vergleich: Bei periodischen Randbedingungen tritt eine ungerade Anzahl von Clustern nicht auf, die Wahrscheinlichkeiten gerader Clusterzahlen sind dementsprechend doppelt so hoch.

So zeigen die Abbildungen 5.29 sowie 5.28, dass die aus den Überlegungen zum harmonischen Random Walk gewonnenen Wahrscheinlichkeiten  $\tilde{p}_\downarrow$  sowie  $p_0$ , also die Wahrscheinlichkeit für das Abnehmen von  $S_c$  und die Beharrungswahrscheinlichkeit, in der Simulation bestätigt werden.

Allerdings ist dies jeweils nur für den rot dargestellten Parameterbereich der Fall. Außerhalb dieser Bereiche können keine aussagekräftige Werte angegeben werden, da hier in den Simulationsläufen zu wenige Flip-Ereignisse stattfanden. Eine Möglichkeit, größere Bereiche zu untersuchen, besteht darin, mehrere Simulationsläufe mit unterschiedlichen Parametern auszuwerten.

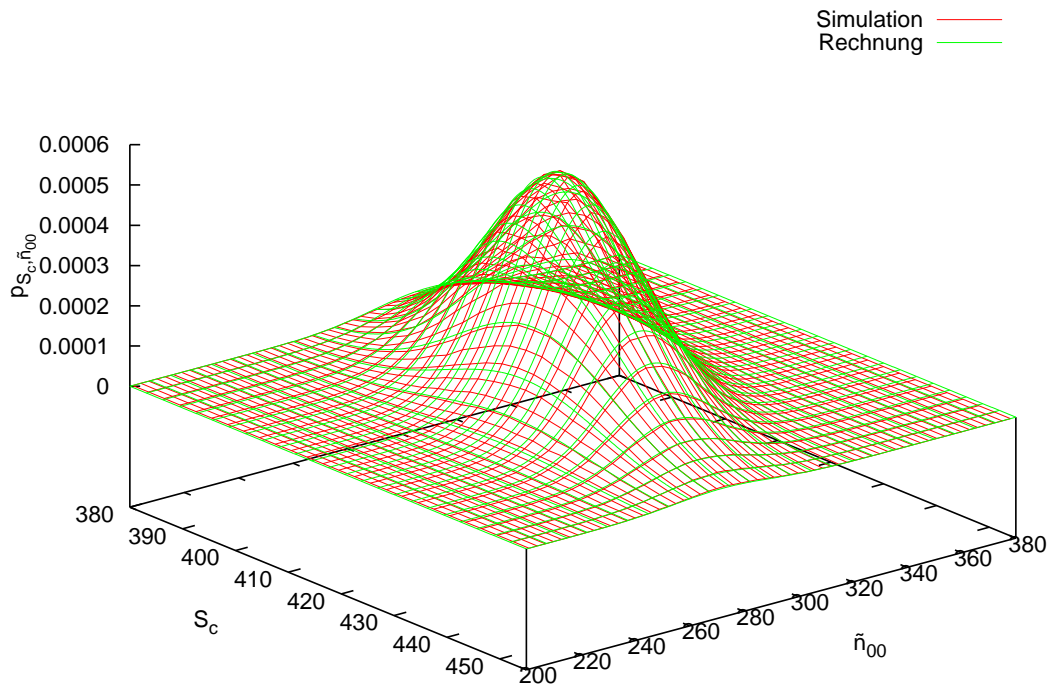
Bei den im Folgenden vorkommenden Wahrscheinlichkeiten von Flip-Ereignissen wird die Notation

$$p_{x=x_1, y=y_1}(a, b) \quad (5.190)$$

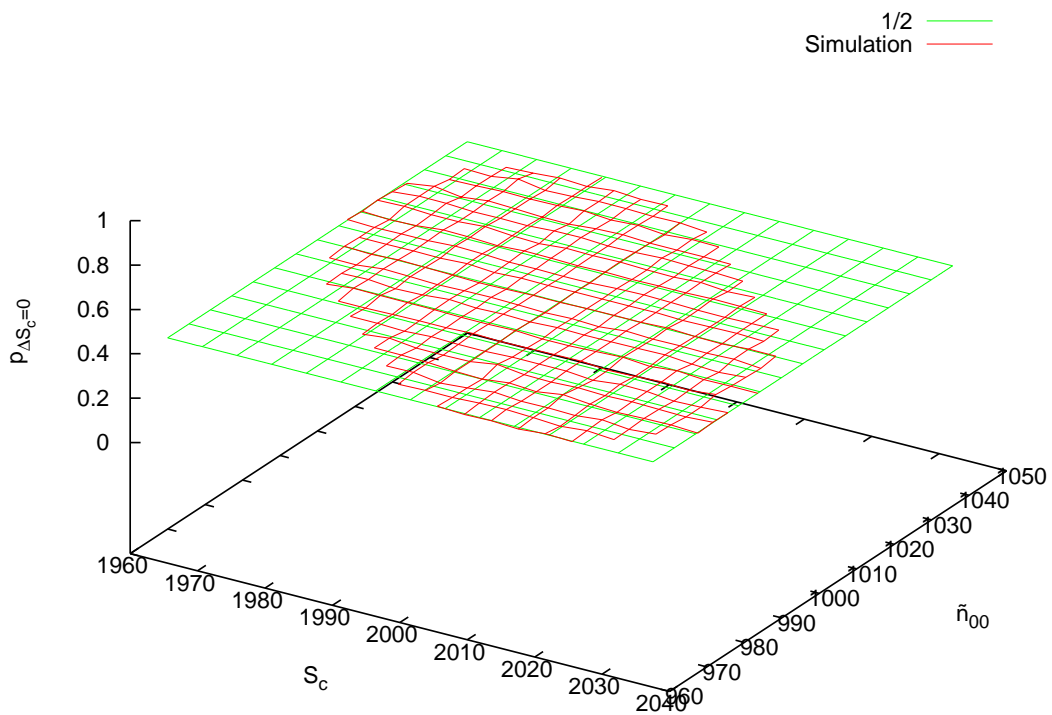
für die Wahrscheinlichkeit des Ereignisses  $x = x_1 \wedge y = y_1$  in Abhängigkeit von den Parametern  $a$  und  $b$  verwendet.

$$p_{x,y}(a, b) \quad (5.191)$$

bezeichnet dagegen die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Größen  $x$  und  $y$  in Abhängigkeit von den Parametern.

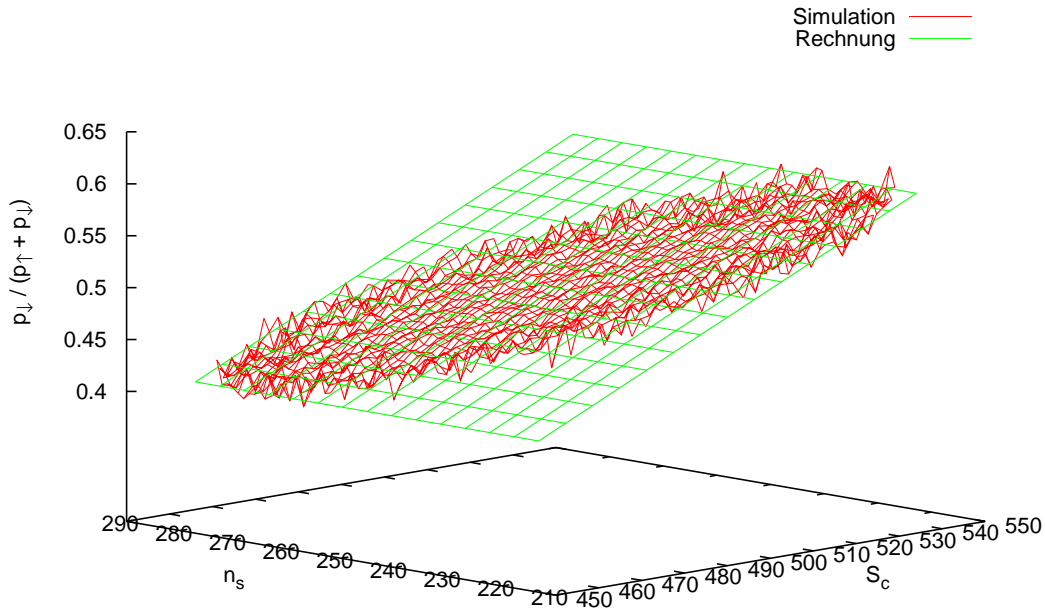


**Abbildung 5.27:** Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_{S_c, \tilde{n}_{00}}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  und dem Kopplungsparameter  $\gamma = 2$ : Vergleich des numerischen Resultats mit dem Näherungswert.



**Abbildung 5.28:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta S_c=0}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 4000$  und Kopplungsparameter  $\gamma = 1$  liegt gut beim zu erwartenden Wert  $\frac{1}{2}$ .





**Abbildung 5.29:** Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $\tilde{p}_\downarrow(S_c, n_s)$  und damit für  $p_{\Delta S_c = -2} / p_{|\Delta S_c| = 2}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  und  $\gamma = 1$  bei periodischen Randbedingungen. Die analytische Rechnung stimmt bei kleiner Kopplung ausgezeichnet mit der Simulation überein.

### Häufigkeiten der Schicht-Paare

Bei periodischen Randbedingungen gibt es im System der Größe  $N$  mit  $S_c$  Clustern  $N$  auszuwertende Schicht-Paare oder Schichtgrenzen, von denen  $S_c$  mit Cluster-Grenzen zusammenfallen. Es gibt daher wie bereits berechnet  $\tilde{n}_s = N - S_c$  Paare der Typen „00“ oder „11“.

Sind nun die „erste“ und die „letzte“ Schicht verschieden, so liegt direkt an der Stelle der periodischen Fortsetzung eine Clustergrenze und  $S_c$  ist offensichtlich eine gerade Zahl. Sind die „Randschichten“ dagegen identisch, so kann das System entweder aus einem einzigen großen Cluster bestehen ( $S_c := 1$ ) oder aber aus mehreren Clustern, von denen einer über die Ränder fortzusetzen ist. Durch die periodische Fortsetzung und den Zusammenfall der beiden Teilcluster reduziert sich auch in diesem Fall die Zahl der Cluster  $S_c$  auf eine gerade Zahl.

Unter Vernachlässigung des Falls  $S_c := 1$  treten daher genau so viele Cluster mit  $x_i = -1$  wie mit  $x_i = +1$  auf. Es gilt also grundsätzlich

$$\tilde{n}_{01} = \tilde{n}_{10} = \frac{S_c}{2}. \quad (5.192)$$

Im Falle endlicher Systemgrößen sind dagegen  $S_c - 1$  Cluster-Grenzen unter den  $N - 1$  Schichtgrenzen. Es gibt also auch  $\tilde{n}_s = N - S_c$  Paare der Typen „00“ oder „11“. Im Gegensatz zu vorigem Fall treten nun aber auch ungerade  $S_c$  auf.

Bei ungeradem  $S_c$  sind die Randschichten gleich und die Cluster-Grenzen symmetrisch. Es gilt also

$$\tilde{n}_{01} = \tilde{n}_{10} = \frac{S_c - 1}{2}. \quad (5.193)$$

Ist  $S_c$  dagegen gerade, so gilt die Überlegung des Falles unterschiedlicher Randschichten bei periodischen Randbedingungen, wenn man das Paar aus letzter und erster Schicht weglässt:

Gilt  $x_N = +1, x_1 = -1$ , so gilt also  $n_{10} = n_{01} - 1$  und damit

$$\tilde{n}_{01} = \frac{S_c}{2} \quad (5.194)$$

$$\tilde{n}_{10} = \frac{S_c}{2} - 1. \quad (5.195)$$

Im Fall  $x_N = -1, x_1 = +1$  ist dagegen  $n_{01} = n_{10} - 1$  und damit

$$\tilde{n}_{10} = \frac{S_c}{2} \quad (5.196)$$

$$\tilde{n}_{01} = \frac{S_c}{2} - 1. \quad (5.197)$$

Wie groß ist nun die bei gegebenem  $S_c$  und damit  $\tilde{n}_s$  die Wahrscheinlichkeit dafür, einen bestimmten Wert  $\tilde{n}_{00}$  zu beobachten? Ein naiver Ansatz ist eine Binomialverteilung: Die  $\tilde{n}_s = \tilde{n}_{00} + \tilde{n}_{11}$  Schichtpaare sind mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}$  vom Typ „00“ und mit derselben Wahrscheinlichkeit vom Typ „11“. Dies entspräche genähert einer Normalverteilung der Breite  $\frac{1}{2}\sqrt{\tilde{n}_s}$ . Nun wird bei diesem Ansatz aber nicht berücksichtigt, dass im System Cluster vorkommen, wodurch der Typ benachbarter Schichtpaare oft gleich ist, die Schichtpaare also nicht unabhängig sind. Mit wachsender Kopplung und Clustergröße muss diese Verteilung breiter werden,  $\tilde{n}_s$  muss also noch mit der mittleren Clustergröße  $\frac{N}{S_c}$  multipliziert werden. Damit ist der Zusammenhang

$$\sigma_{\tilde{n}_{00}} = \frac{1}{2} \sqrt{\tilde{n}_s \cdot \frac{N}{S_c}} \quad (5.198)$$

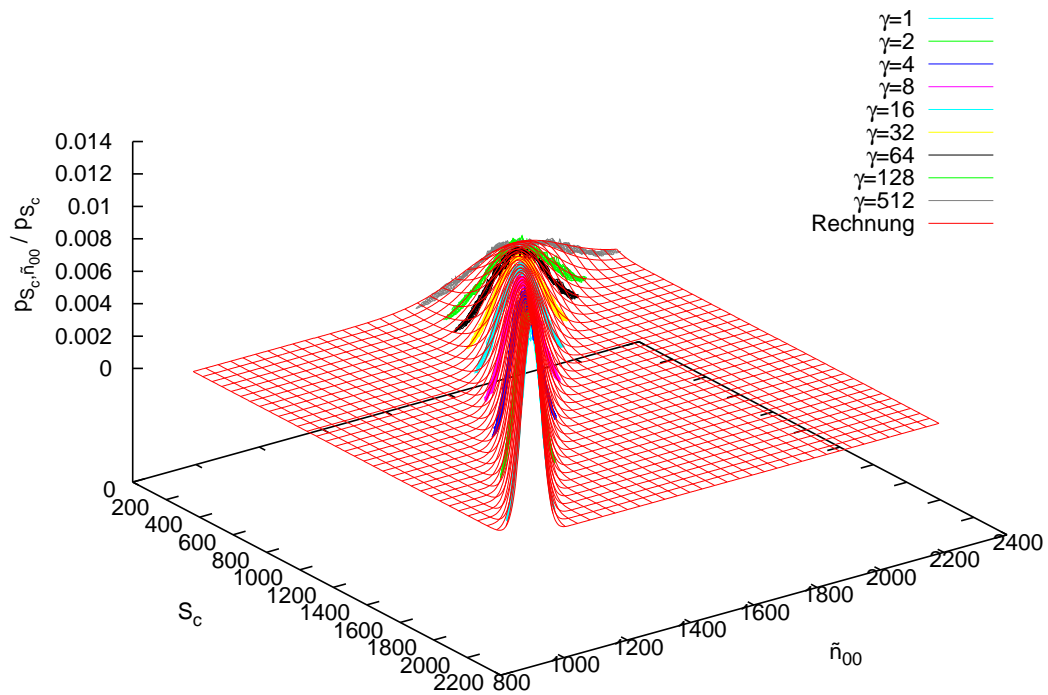
zu erwarten.

Bei gegebenem  $\tilde{n}'_s = N - S'_c$  beträgt damit die Wahrscheinlichkeit dafür, ein bestimmtes  $\tilde{n}'_{00}$  vorzufinden, oder – in der kontinuierlichen Näherung – dafür, dass  $\tilde{n}_{00}$  im Intervall  $[\tilde{n}'_{00}; \tilde{n}'_{00} + d\tilde{n}'_{00}]$  liegt,

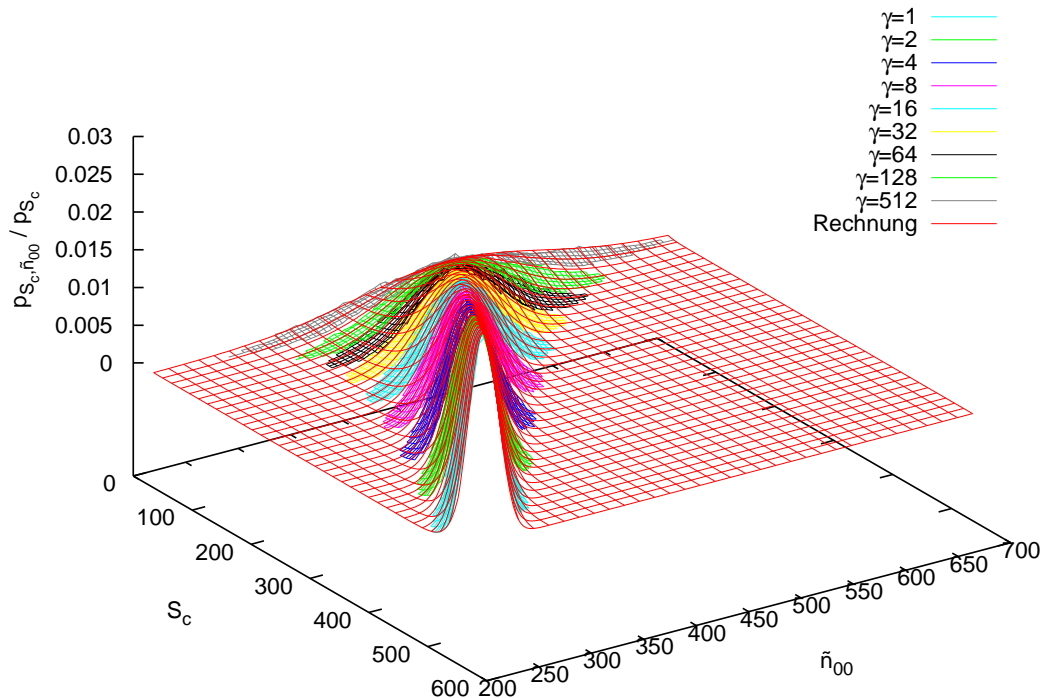
$$dp_{\tilde{n}_{00}}(\tilde{n}'_{00}) = \frac{1}{\sigma_{\tilde{n}_{00}} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\tilde{n}'_{00} - \frac{1}{2}\tilde{n}'_s)^2}{2\sigma_{\tilde{n}_{00}}^2}} d\tilde{n}'_{00} \quad (5.199)$$

oder

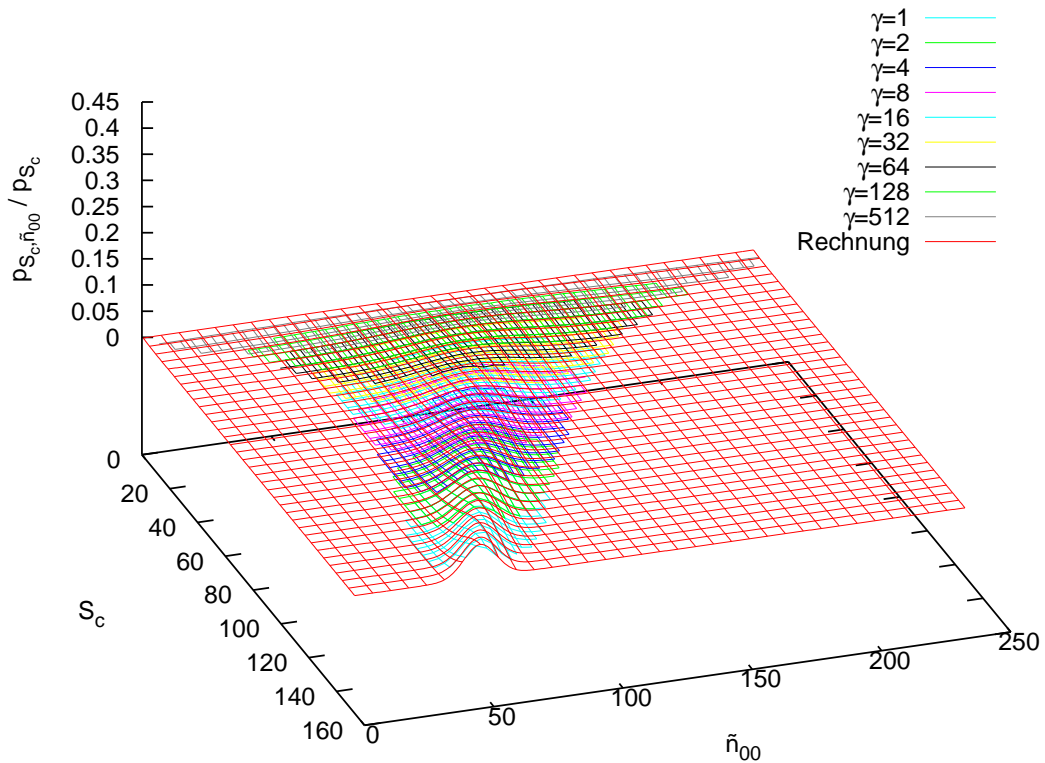
$$p_{\tilde{n}_{00}}(\tilde{n}'_{00}) \approx \frac{1}{\sigma_{\tilde{n}_{00}} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\tilde{n}'_{00} - \frac{1}{2}\tilde{n}'_s)^2}{2\sigma_{\tilde{n}_{00}}^2}}. \quad (5.200)$$



**Abbildung 5.30:** Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $\tilde{n}_{00}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 4000$  bei unterschiedlichen Kopplungsparametern  $\gamma$  im Vergleich mit der postulierten Verteilung für  $p_{\tilde{n}_{00}}$ .



**Abbildung 5.31:** Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $\tilde{n}_{00}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  bei unterschiedlichen Kopplungsparametern  $\gamma$  im Vergleich mit der postulierten Verteilung für  $p_{\tilde{n}_{00}}$ .



**Abbildung 5.32:** Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $\tilde{n}_{00}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 250$  bei unterschiedlichen Kopplungsparametern  $\gamma$  im Vergleich mit der postulierten Verteilung für  $p_{\tilde{n}_{00}}$ .

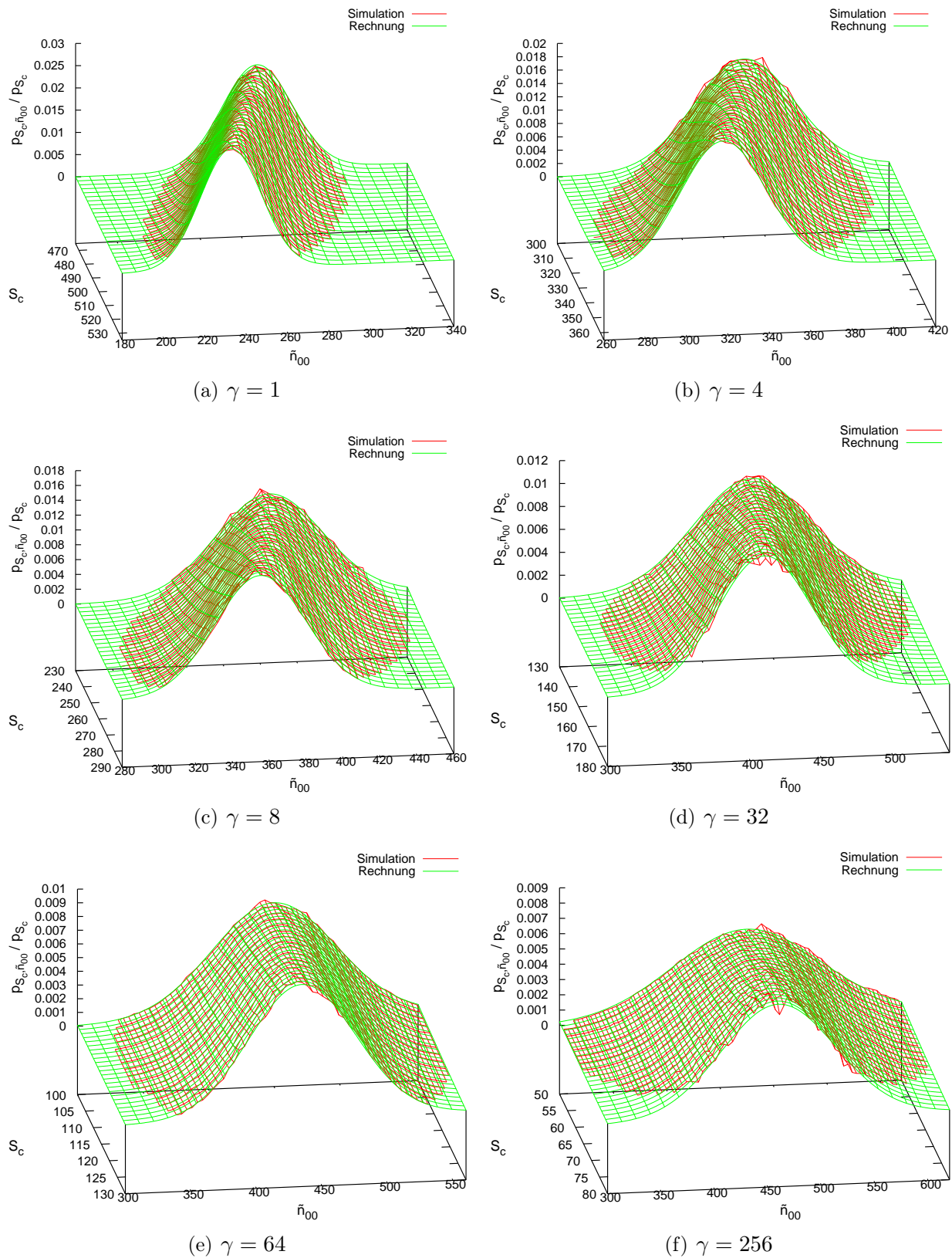
Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung ist in den Abbildungen 5.30, 5.31 und 5.32 aufgetragen. Zusätzlich sind dort die in verschiedenen Monte-Carlo-Simulationen berechneten Werte dargestellt, die bei verschiedenen Kopplungskonstanten  $\gamma$  unterschiedliche Bereiche der  $S_c$ - $\tilde{n}_{00}$ -Ebene abdecken. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und analytischem Zusammenhang, auch in der Detailansicht (Abbildung 5.33).

### Übergangswahrscheinlichkeiten bei paarweiser Auswertung

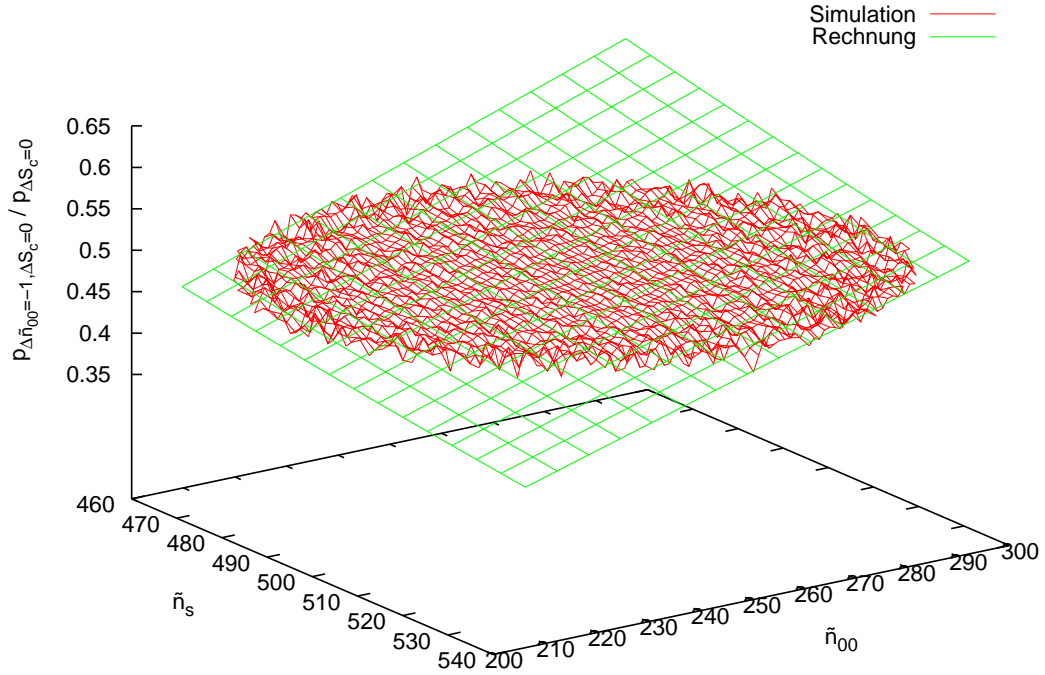
Während sich die Summe  $\tilde{n}_s = \tilde{n}_{00} + \tilde{n}_{11}$  als  $\tilde{n}_s = N - S_c$  angeben lässt, liegen die tatsächlichen Werte von  $\tilde{n}_{00}$  und  $\tilde{n}_{11}$  im Gegensatz zu denen von  $\tilde{n}_{01}$  und  $\tilde{n}_{10}$  nicht fest: Zwar sind die Anzahlen der Cluster aus Schichten im Zustand  $x_i = -1$  oder aber  $x_i = +1$  identisch oder bei ungerader Clusterzahl  $S_c$  um 1 verschieden; da die Cluster aber verschiedene Größen aufweisen, können  $\tilde{n}_{00}$  und  $\tilde{n}_{11}$  unter Berücksichtigung von  $\tilde{n}_s = \tilde{n}_{00} + \tilde{n}_{11}$  variieren.

Es stellt sich also die Frage, wie sich diese beiden Größen im Laufe der Zeit ändern: Wie hängt im Falle eines Flips die Wahrscheinlichkeit für eine Erhöhung oder Verminderung der Größen  $\tilde{n}_{00}$  oder  $\tilde{n}_{11}$  von eben diesen Größen ab?

Um diese Frage zu beantworten, gehen wir von einem System der Größe  $N$  aus, das  $S_c$  Cluster aufweist und dabei  $\kappa N$  Schichten in Zustand  $x_i = -1$  zeigt. Setzt man zur Vereinfachung



**Abbildung 5.33:** Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $\tilde{n}_{00}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  bei unterschiedlichen Kopplungsparametern  $\gamma$ : Das numerisch bestimmte Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten  $p_{S_c, \tilde{n}_{00}}$  und  $p_{S_c}$  stimmt gut mit der postulierten Verteilung für  $p_{\tilde{n}_{00}}$  überein.



**Abbildung 5.34:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta\tilde{n}_{00}=-1, \Delta S_c=0} / p_{\Delta S_c=0}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$ , Kopplungsparameter  $\gamma = 1$  und periodischen Randbedingungen liegt gut beim zu erwartenden Wert  $\tilde{n}_{00} / \tilde{n}_s$ .

chung voraus, dass sich diese Schichten gleichmäßig über sämtliche Clustergrößen verteilen, so folgt, dass sich von den  $nc_n$  Schichten in Clustern der Länge  $n$  etwa  $\kappa nc_n$  ebenso in diesem Zustand befinden. Da jeder dieser Cluster mit  $n \geq 2$  genau  $n - 1$  auszuwertende Schicht-Paare besitzt, gilt

$$\tilde{n}_{00} = \sum_{n=2} \kappa c_n (n - 1) \quad (5.201)$$

$$= \sum_{n=1} \kappa c_n (n - 1) \quad (5.202)$$

$$= \kappa (N - S_c) \quad (5.203)$$

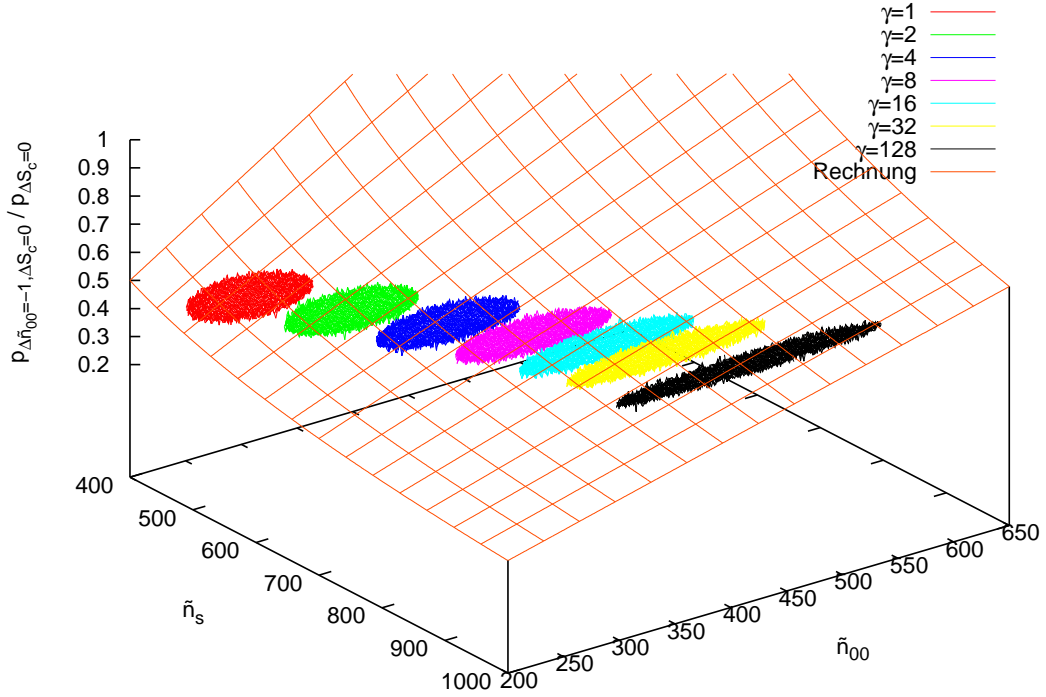
$$= \kappa \tilde{n}_s. \quad (5.204)$$

Man erhält also unter dieser Näherung

$$\kappa = \frac{\tilde{n}_{00}}{\tilde{n}_s}. \quad (5.205)$$

Diese Näherung ist umso besser, je größer die betreffenden Cluster sind; es sind daher insbesondere bei starker Kopplung im System gute Resultate zu erwarten.

Als weitere Näherung wird im Folgenden für die Anzahl der Cluster der Größe  $n$  der



**Abbildung 5.35:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta\tilde{n}_{00}=-1, \Delta S_c=0} / p_{\Delta S_c=0}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  für verschiedene Kopplungsparameter  $\gamma$  bei periodischen Randbedingungen liegt gut beim zu erwartenden Wert  $\tilde{n}_{00} / \tilde{n}_s$ .

Ausdruck

$$c_n = \frac{S_c^2}{N} \left(1 - \frac{S_c}{N}\right)^{n-1} \quad (5.206)$$

verwendet, der aus den Gleichungen 5.49 und 5.45 für den Gleichgewichtsfall folgt und die Abhängigkeit von  $\gamma$  durch die Abhängigkeit von  $S_c$  ersetzt.

Hiermit können nun die Übergangswahrscheinlichkeiten für folgende Prozesse bestimmt werden:

- $\Delta S_c = +2 \wedge \Delta\tilde{n}_s = -2$

Dieser Fall entspricht dem Zerfall eines Clusters durch einen Flip im Cluster-Inneren. Die Zahl der der Schichten in Zustand  $x_i = -1$  im Inneren der Cluster beträgt

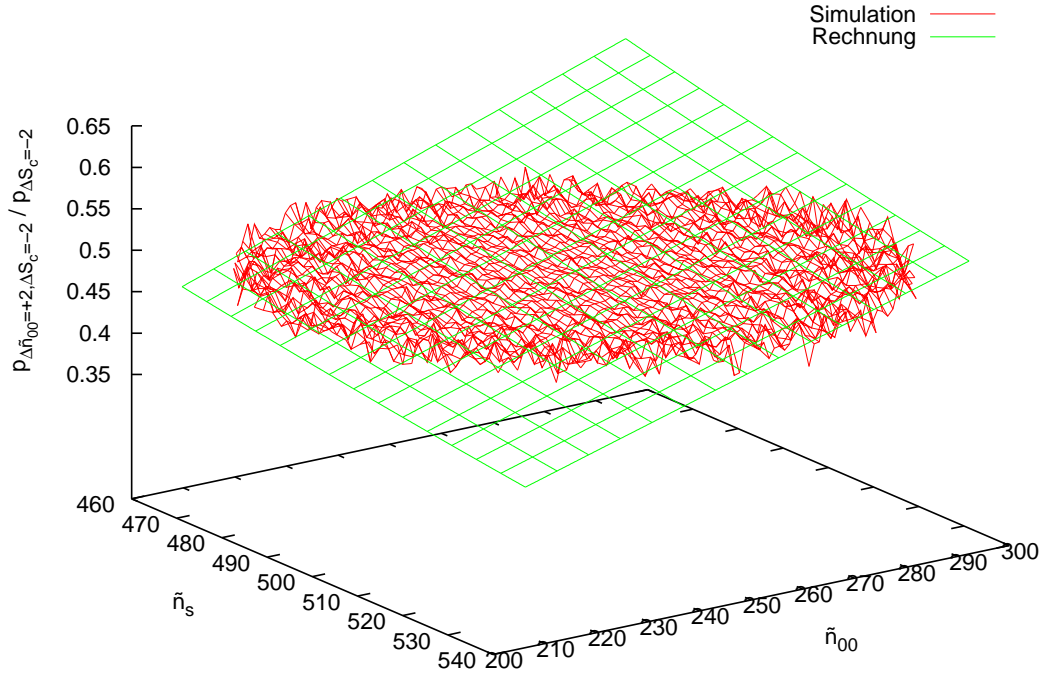
$$\nu_{00} = \sum_{n=3} \kappa c_n (n-2) \quad (5.207)$$

$$= \sum_{n=2} \kappa c_n (n-2) \quad (5.208)$$

$$= \sum_{n=1} \kappa c_n (n-2) + \kappa c_1 \quad (5.209)$$

$$= \kappa(N - 2S_c + c_1) \quad (5.210)$$





**Abbildung 5.36:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta\tilde{n}_{00}=+2, \Delta S_c=-2} / p_{\Delta S_c=-2}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$ , Kopplungsparameter  $\gamma = 1$  und periodischen Randbedingungen liegt gut beim zu erwartenden Wert  $\tilde{n}_{00}/\tilde{n}_s$ .

$$= \tilde{n}_{00} \frac{N - 2S_c + c_1}{N - S_c} \quad (5.211)$$

$$= \tilde{n}_{00} \frac{N - 2S_c + \frac{S_c^2}{N}}{N - S_c} \quad (5.212)$$

$$= \frac{\tilde{n}_{00}}{N} \frac{N^2 - 2S_c N + S_c^2}{N - S_c} \quad (5.213)$$

$$= \tilde{n}_{00} \frac{N - S_c}{N}. \quad (5.214)$$

Analog gilt für die Schichten in Zustand  $x_i = +1$

$$\nu_{11} = \tilde{n}_{11} \frac{N - S_c}{N}. \quad (5.215)$$

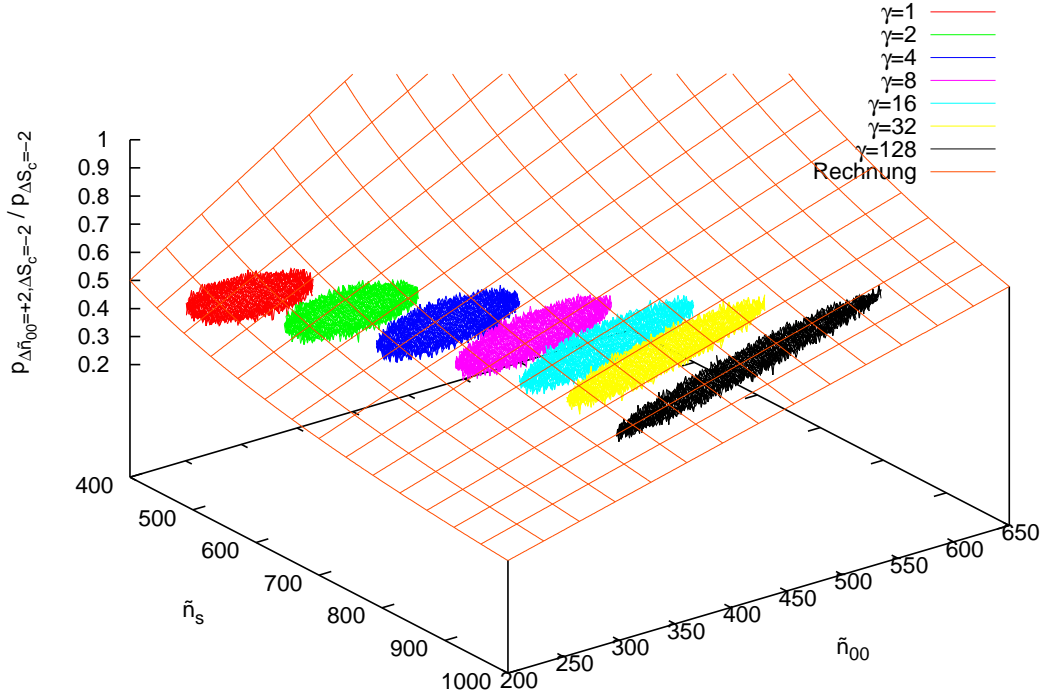
Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass nun ein Cluster aus Schichten des Zustands  $x_i = -1$  durch einen solchen Flip zerstört wird, beträgt damit

$$p_{\Delta\tilde{n}_{00}=-2} = \frac{\nu_{00}}{\nu_{00} + \nu_{11}} \quad (5.216)$$

$$= \frac{\tilde{n}_{00}}{\tilde{n}_s}. \quad (5.217)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich  $\tilde{n}_{00}$  um 2 verringert, wenn ein Flip einen Cluster teilt ( $\Delta S_c = +2$ ).





**Abbildung 5.37:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta\tilde{n}_{00}=+2, \Delta S_c=-2} / p_{\Delta S_c=-2}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  für verschiedene Kopplungsparameter  $\gamma$  bei periodischen Randbedingungen liegt gut beim zu erwartenden Wert  $\tilde{n}_{00}/\tilde{n}_s$ .

- $\Delta S_c = -2 \wedge \Delta\tilde{n}_s = +2$

In diesem Fall finden dagegen Flips in Einzelschichten statt, so dass drei Cluster zu einem verschmelzen. Verbinden sich zwei Cluster aus Schichten des Zustands  $x_i = -1$  durch einen Flip in einer Einzelschicht des Zustands  $x_i = +1$ , so entstehen aus den beiden Clustergrößen der zerstörten Einzelschicht zwei Schichtpaare des Typs „00“, es gilt also  $\Delta\tilde{n}_{00} = +2$ .

Dieser Vorgang ist komplementär zu obigem Clusterzerfall und wiederum umso wahrscheinlicher, je mehr große Cluster aus Schichten des Typs  $x_i = -1$  vorkommen. Es wird also in der Nähe des Gleichgewichts ebenso wie im obigen Fall eine Wahrscheinlichkeit

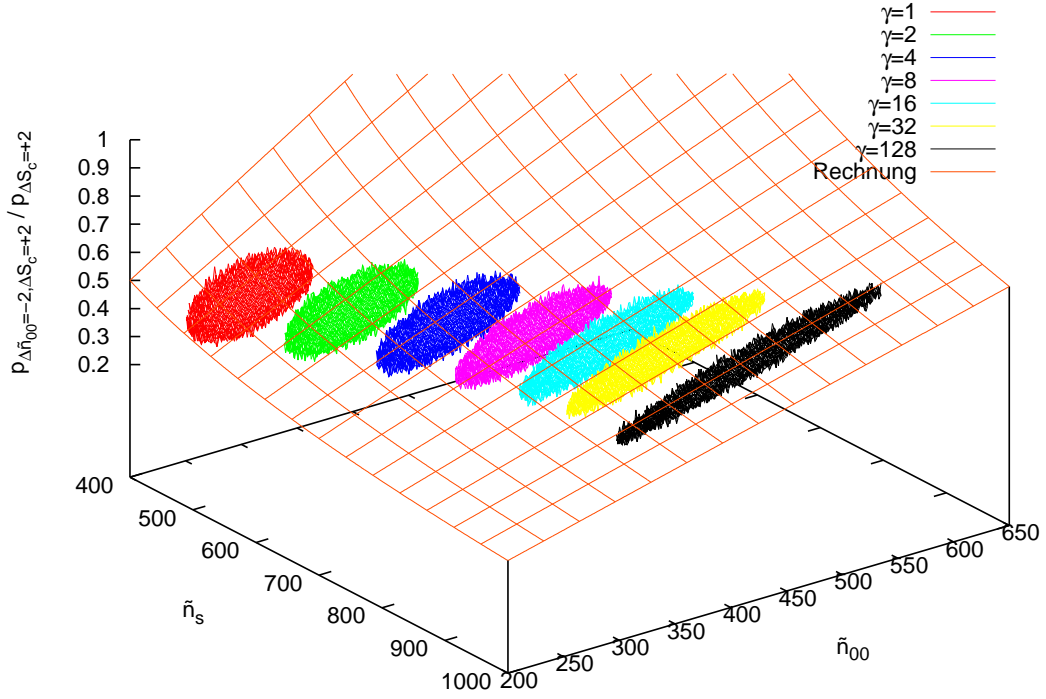
$$p_{\Delta\tilde{n}_{00}=+2} = \frac{\nu_{00}}{\nu_{00} + \nu_{11}} \quad (5.218)$$

$$= \frac{\tilde{n}_{00}}{\tilde{n}_s}. \quad (5.219)$$

vorliegen.

- $\Delta S_c = 0 \wedge \Delta\tilde{n}_s = 0$

Findet der Flip dagegen in einer der Randschichten eines Clusters der Größe  $n \geq 2$  aus Schichten des Zustands  $x_i = -1$  statt, so verändert sich die Anzahl der Cluster  $S_c$



**Abbildung 5.38:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta\tilde{n}_{00}=-2, \Delta S_c=+2} / p_{\Delta S_c=+2}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  für verschiedene Kopplungsparameter  $\gamma$  bei periodischen Randbedingungen liegt gut beim zu erwartenden Wert  $\tilde{n}_{00}/\tilde{n}_s$ .

nicht; stattdessen verkleinert sich der betroffene Cluster auf die Größe  $n-1$ , während der an die betreffende Schicht angrenzende Cluster um eine Schicht anwächst.

Die Anzahl dieser Randschichten beträgt

$$\nu_{00} = \sum_{n=2} 2\kappa c_n \quad (5.220)$$

$$= 2\kappa \sum_{n=1} c_n - 2\kappa c_1 \quad (5.221)$$

$$= 2\kappa(S_c - c_1) \quad (5.222)$$

$$= 2 \frac{\tilde{n}_{00}}{\tilde{n}_s} (S_c - c_1). \quad (5.223)$$

Die analoge Beziehung für Schichten des Typs „11“ lautet

$$\nu_{11} = 2 \frac{\tilde{n}_{11}}{\tilde{n}_s} (S_c - c_1). \quad (5.224)$$

Damit ergibt sich auch hier als Wahrscheinlichkeit für einen solchen Flip in einer

Schicht des Typs „00“

$$p_{\Delta\tilde{n}_{11}=+1} = \frac{\nu_{00}}{\nu_{00} + \nu_{11}} \quad (5.225)$$

$$= \frac{\tilde{n}_{00}}{\tilde{n}_s}. \quad (5.226)$$

Durch die Verschiebung der Clustergrenze gilt hier  $\Delta\tilde{n}_{11} = +1$  und  $\Delta\tilde{n}_{00} = -1$ .

Die Abbildungen 5.34 sowie 5.35 zeigen, dass diese Rechnungen das Verhalten für  $p_{\Delta\tilde{n}_{00}=-1}$  qualitativ gut wiedergeben, wenn auch die Abhängigkeit von  $\tilde{n}_{00}$  in der Simulation etwas geringer ist. Eine genauere Betrachtung, die dies verbessern könnte, müsste berücksichtigen, dass bei gegebener Anzahl von Clustern  $S_c$  ein großes  $n_{00}$  durch eine Vielzahl großer Cluster aus Schichten des Typs  $x_i = -1$  begründet ist, die mit einer entsprechend großen Zahl von Einzelschichten des Typs  $x_i = +1$  einhergeht.

Wichtiger in der späteren Rechnung ist das Verhalten von  $p_{\Delta\tilde{n}_{00}=+2}$ , das in den Abbildungen 5.36 sowie 5.37 dargestellt ist. Es zeigt sich, dass die berechneten Werte mit den Simulationsergebnissen sehr gut übereinstimmen. Auch der Fall  $p_{\Delta\tilde{n}_{00}=-2}$  zeigt gemäß Abbildung 5.38 das zu erwartende Verhalten.

### Zustands- und Übergangswahrscheinlichkeiten der Doppelschichten

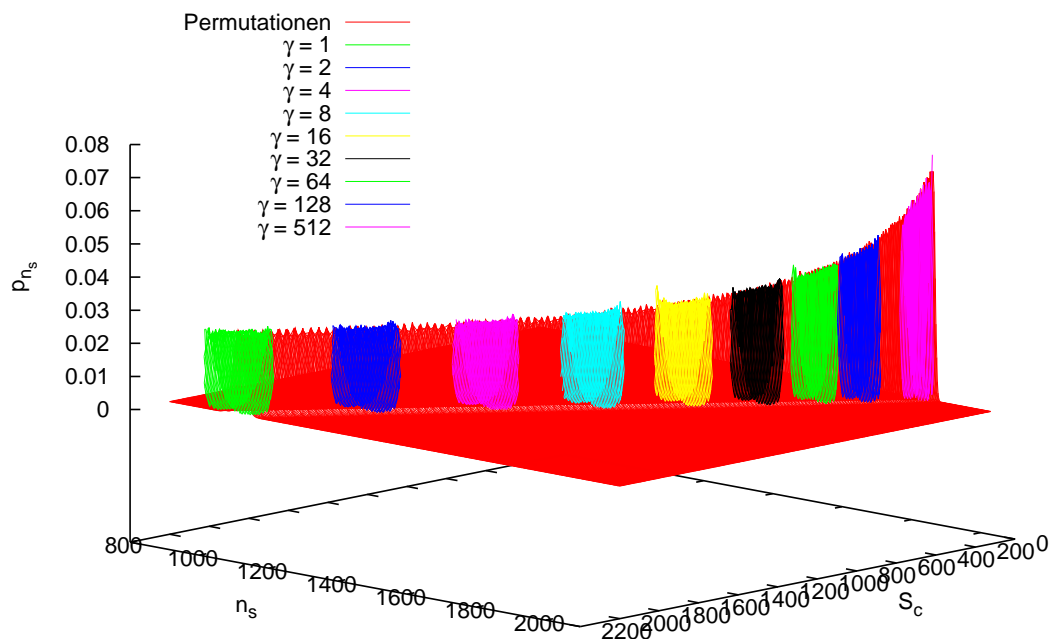
Im Falle der Auswertung in Doppelschichten sind diese Überlegungen komplizierter: Im Gegensatz zur paarweisen Auswertung wird nun jedes zweite Schichtpaar nicht berücksichtigt. Da der Zustand der von der Auswertung ausgenommenen Paare zufällig ist und  $n_s$  (und damit  $n_{ij}$ ) von der konkreten Position der  $S_c$  Cluster abhängig ist, können hier keine konkreten Werte sondern nur Wahrscheinlichkeitsverteilungen angegeben werden.

Abbildung 5.39 zeigt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Wertes  $n_s$  in Abhängigkeit von  $S_c$  und  $n_s$  als Ergebnis von Monte-Carlo-Simulationen bei verschiedenen Kopplungsstärken  $\gamma$ . Die Ergebnisse der verschiedenen Simulationen bilden gemeinsam eine Wahrscheinlichkeitsverteilung über der Maximalstelle  $\frac{1}{2}(N - S_c)$ , die, anders als es bei der paarweisen Auswertung der Fall war, eine gewisse Breite aufweist, die von  $S_c$  abhängt.

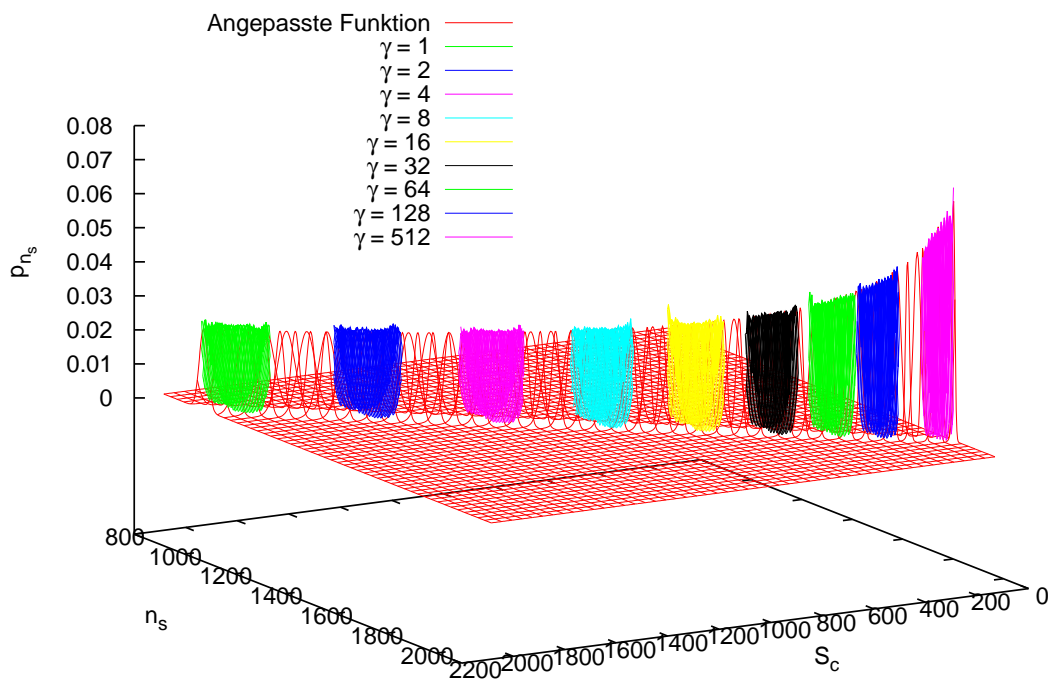
Kann diese Verteilung alleine durch die Positionen von Clustern, deren Größen entsprechend Gleichung 5.45 Verteilt sind, erklärt werden? Hierzu wurde ein System aus  $\frac{N}{1+\sqrt{\gamma}}$  Clustern, von denen ein Anteil  $\frac{\sqrt{\gamma}}{1+2\sqrt{\gamma}}$  eine gerade Anzahl von Schichten aufwies (konkret wurde hier mit „Clustern“ der Längen 0 und 1 gerechnet) konstruiert. Dieses Verhältnis ergibt sich aus dem Zusammenhang

$$c_2^{(0)} + c_4^{(0)} + c_6^{(0)} + \dots = \frac{N}{\gamma} \mu^{-3} (1 + \mu^{-2} + \mu^{-4} + \dots) \quad (5.227)$$

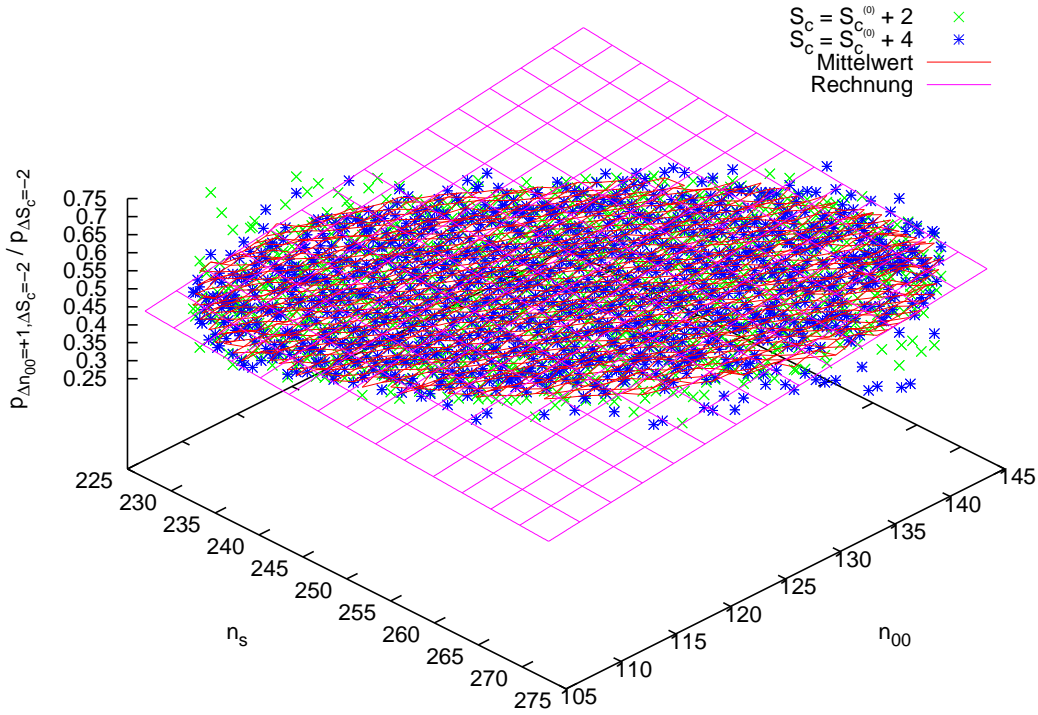
$$= \frac{N}{\gamma\mu} \frac{1}{1 - \mu^{-2}} \quad (5.228)$$



**Abbildung 5.39:** Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $n_s$  im Einzelschicht-System mit  $N = 4000$  bei unterschiedlichen Kopplungsparametern  $\gamma$  im Vergleich mit dem mittels Permutation von Clustern berechneten Wert.



**Abbildung 5.40:** Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $n_s$  im Einzelschicht-System mit  $N = 4000$  bei unterschiedlichen Kopplungsparametern  $\gamma$  im Vergleich mit dem analytischen Ausdruck.



**Abbildung 5.41:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta n_{00}=+1, \Delta S_c=-2} / p_{\Delta S_c=-2}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$ , Kopplungsparameter  $\gamma = 1$  und periodischen Randbedingungen liegt gut beim zu erwartenden Wert  $n_{00}/n_s$ .

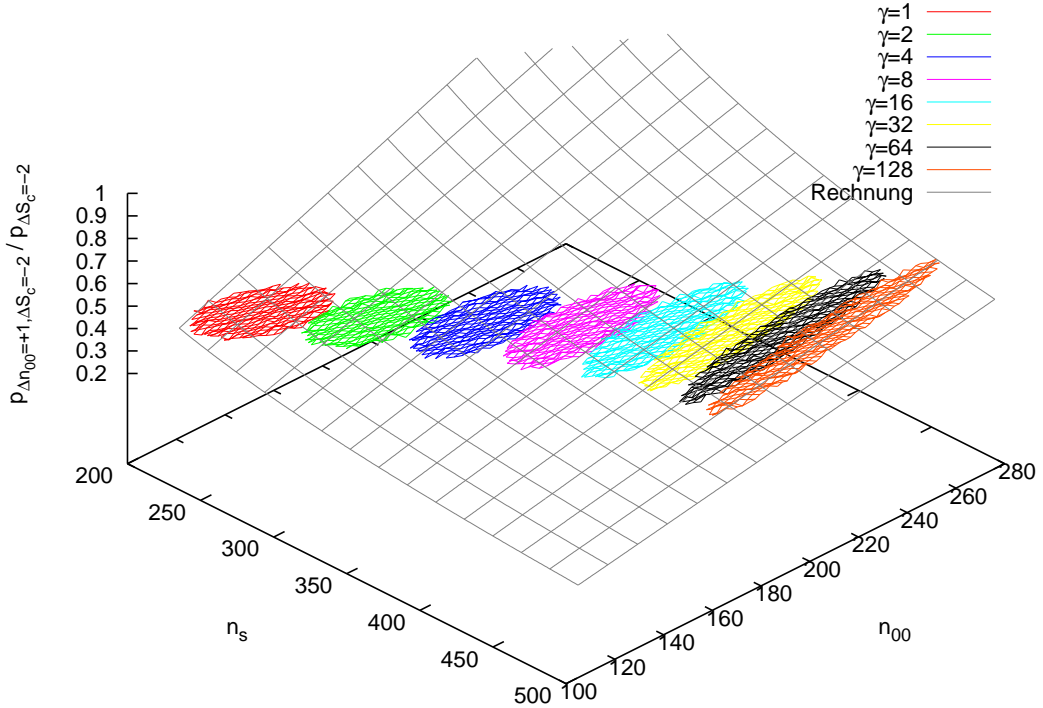
$$= \frac{N}{\mu} \frac{1}{1 + 2\sqrt{\gamma}} \quad (5.229)$$

$$= S_c^{(0)} \frac{\sqrt{\gamma}}{1 + 2\sqrt{\gamma}}. \quad (5.230)$$

Bei der Berechnung von  $n_s$  ist nun ausschließlich relevant, wieviele Cluster Grenzen mit den Doppelschichtgrenzen zusammenfallen. Cluster ungerader Größe tragen hier grundsätzlich mit einer der beiden Grenzen bei. Nur Cluster mit einer geraden Anzahl von Schichten haben einen positionsabhängigen Beitrag: An ungerader Position sind beide Cluster Grenzen auch Doppelschichtgrenzen, an gerader Position liegen dagegen beide Cluster Grenzen im Inneren zweier Doppelschichten. Dementsprechend wurde für zufällige Permutationen des Ausgangssystems aus der Anzahl der Cluster gerader Größe an ungerader oder gerader Position der Wert von  $n_s$  bestimmt. In Schaubild 5.39 sieht man, dass das Ergebnis dieser Rechnung ausgezeichnet mit den Simulationsergebnissen übereinstimmt.

Da für das Ergebnis der Permutationsrechnung kein einfacher analytischer Zusammenhang gefunden wurde, die Wahrscheinlichkeit  $p_{n_s}$  aber in den folgenden Rechnungen benötigt wird, wurde desweiteren eine analytische Näherung

$$\sigma_{n_s} \approx \frac{\sqrt{S_c}}{2N} \cdot \left( N - \frac{S_c}{2} \right) \quad (5.231)$$



**Abbildung 5.42:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta n_{00}=+1, \Delta S_c=-2} / p_{\Delta S_c=-2}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  für verschiedene Kopplungsparameter  $\gamma$  bei periodischen Randbedingungen liegt gut beim zu erwartenden Wert  $n_{00}/n_s$ .

für die Breite dieser Verteilung gefunden, die um die Maximalstelle  $\frac{1}{2}(N - S_c)$  aufgetragen in Schaubild 5.40 dargestellt ist.

Mit der Kenntnis von  $n_s$  ist nun die Grundlage dafür gelegt, die Übergangswahrscheinlichkeiten auch im Falle der Doppelschicht-Auswertung zu berechnen: Als erster Ansatz bietet es sich an, analog zur paarweisen Auswertung die Zusammenhänge

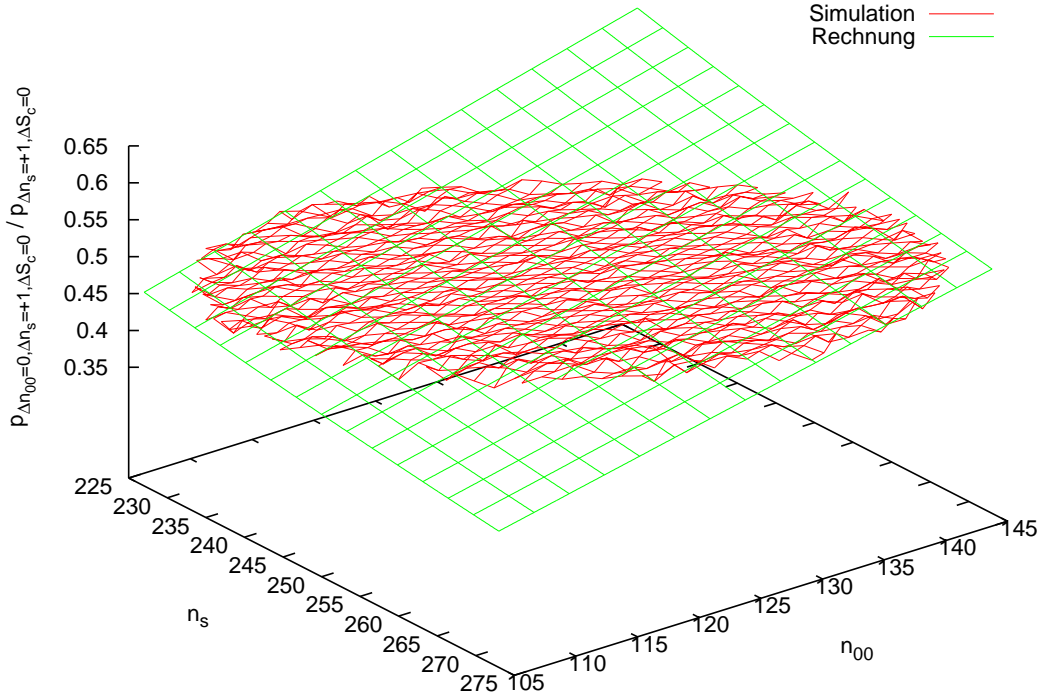
$$\frac{p_{\Delta n_{00}=-1, \Delta S_c=+2}}{p_{\Delta S_c=+2}} = \frac{n_{00}}{n_s} \quad (5.232)$$

$$\frac{p_{\Delta n_{00}=+1, \Delta S_c=-2}}{p_{\Delta S_c=-2}} = \frac{n_{00}}{n_s} \quad (5.233)$$

$$\frac{p_{\Delta n_{00}=0, \Delta n_s=+1, \Delta S_c=0}}{p_{\Delta n_s=+1, \Delta S_c=0}} = \frac{n_{00}}{n_s} \quad (5.234)$$

zu postulieren.

Auch hier sieht man in den Abbildungen 5.43 sowie 5.44, dass diese Beziehungen für den Fall sich verschiebender Clusterränder qualitativ korrekt sind, die Abhängigkeit von  $n_{00}$  aber etwas überschätzt wird. Im für die weitere Rechnung interessanten Fall entstehender oder zerfallender Cluster reproduzieren die Gleichungen jedoch die Simulationsergebnisse sehr gut, wie beispielhaft den Abbildungen 5.41 und 5.42 zu entnehmen ist. Letzteres gilt entsprechend der Abbildung auch für verschiedene  $S_c$ : dies muss bei der Doppelschichtaus-



**Abbildung 5.43:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta n_{00}=0, \Delta n_s=+1, \Delta S_c=0} / p_{\Delta n_s=+1, \Delta S_c=0}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$ , Kopplungsparameter  $\gamma = 1$  und periodischen Randbedingungen liegt gut beim zu erwartenden Wert  $n_{00}/n_s$ .

wertung explizit geprüft werden, da im Gegensatz zur paarweisen Auswertung kein fester Zusammenhang von  $S_c$  und  $n_s$  besteht.

Auch für die Wahrscheinlichkeit, bei gegebenem  $n_s$  ein bestimmtes  $n_{00}$  vorzufinden, wird analog zu Gleichung 5.198 eine Normalverteilung der Breite

$$\sigma_{n_{00}} = \frac{1}{2} \sqrt{n_s \cdot \frac{N}{2S_c}} \quad (5.235)$$

angenommen.

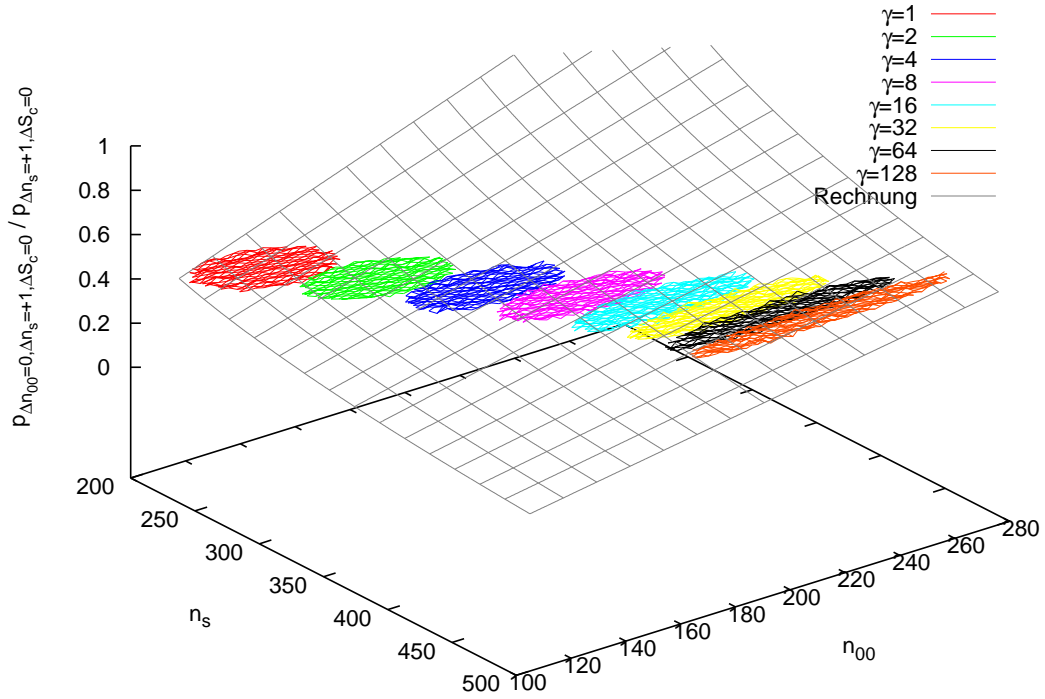
Bei gegebenem  $n'_s$  lautet also die Wahrscheinlichkeit dafür, ein bestimmtes  $n'_{00}$  vorzufinden – oder bei kontinuierlicher Betrachtung dafür, dass  $n_{00}$  im Intervall  $[n'_{00}; n'_{00} + dn'_{00}]$  liegt,

$$dp_{n_{00}}(n'_{00}) = \frac{1}{\sigma_{n_{00}} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(n'_{00} - \frac{1}{2}n'_s)^2}{2\sigma_{n_{00}}^2}} dn'_{00} \quad (5.236)$$

oder

$$p_{n_{00}}(n'_{00}) \approx \frac{1}{\sigma_{n_{00}} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(n'_{00} - \frac{1}{2}n'_s)^2}{2\sigma_{n_{00}}^2}}. \quad (5.237)$$





**Abbildung 5.44:** Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\Delta n_{00}=0, \Delta n_s=+1, \Delta S_c=0} / p_{\Delta n_s=+1, \Delta S_c=0}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  für verschiedene Kopplungsparameter  $\gamma$  bei periodischen Randbedingungen liegt gut beim zu erwartenden Wert  $n_{00}/n_s$ .

Da im Falle der Doppelschichtauswertung kein direkter Zusammenhang zwischen  $S_c$  und  $n_s$  besteht, ist interessant, dass auch hier eine zu Abbildung 5.33 analoges Schaubild erstellt werden kann. In Abbildung 5.45 wurde als Näherung in der Normalverteilung für  $p_{n_{00}}$  für  $n_s \approx \frac{1}{2}(N - S_c)$  gesetzt. Es zeigt sich, dass die Übereinstimmung trotz dieser Ungenauigkeit recht gut ist, insbesondere für größere Kopplungen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Verteilung von  $p_{n_s}$  sehr schmal ist. Daher wird im Folgenden  $n_s$  immer wieder als näherungsweise konstant angesehen werden.

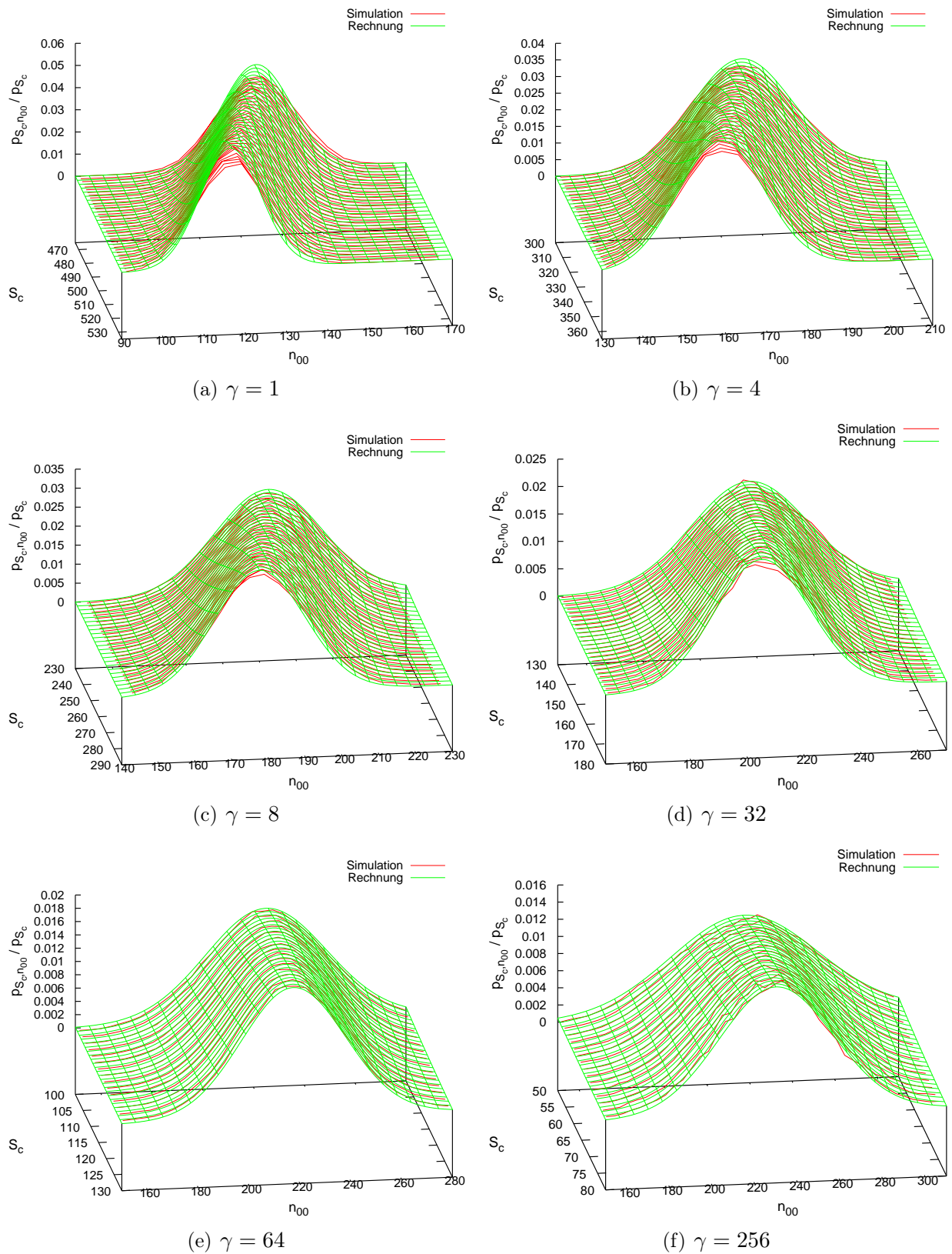
### 5.2.3 Berechnung der Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten

Nun sind alle Grundlagen zur Berechnung der Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten der weißen Flecken geschaffen. Der Fall der gleitenden paarweisen Auswertung ist dabei einfacher zu behandeln, da  $\tilde{n}_s$  direkt aus  $S_c$  berechenbar ist, gewissermaßen also  $p_{\tilde{n}_s}(S'_c, \tilde{n}'_s) = \delta_{N-S'_c, \tilde{n}'_s}$  gilt.

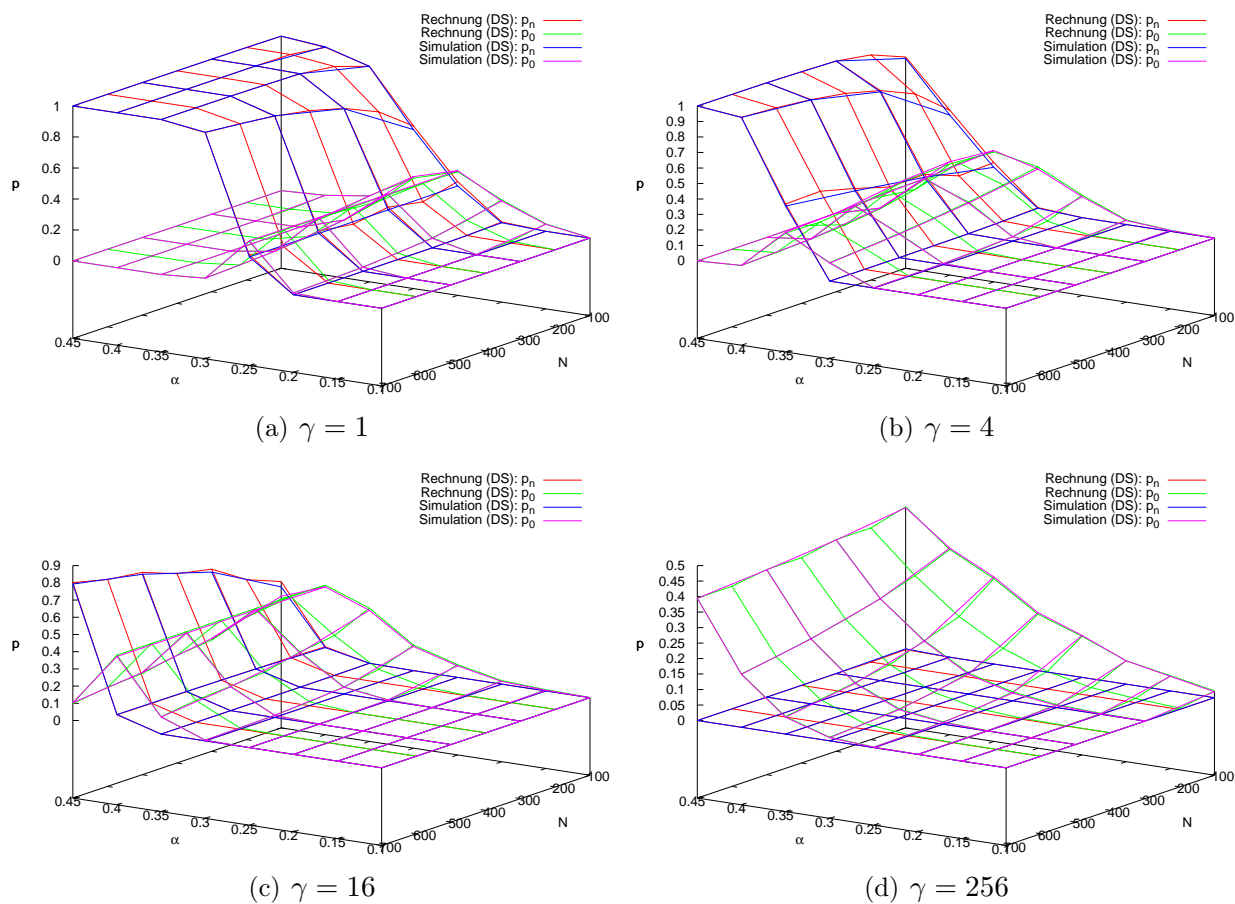
Die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen des Tupels  $(S'_c, \tilde{n}'_{00})$  mit den Intervallbreiten  $dS'_c$  und  $d\tilde{n}'_{00}$  lautet also mit den Gleichungen 5.152 und 5.200

$$d^2 p_{S_c, \tilde{n}_{00}} = dp_{S_c}(S'_c) \cdot dp_{\tilde{n}_{00}}(\tilde{n}'_{00}) \quad (5.238)$$

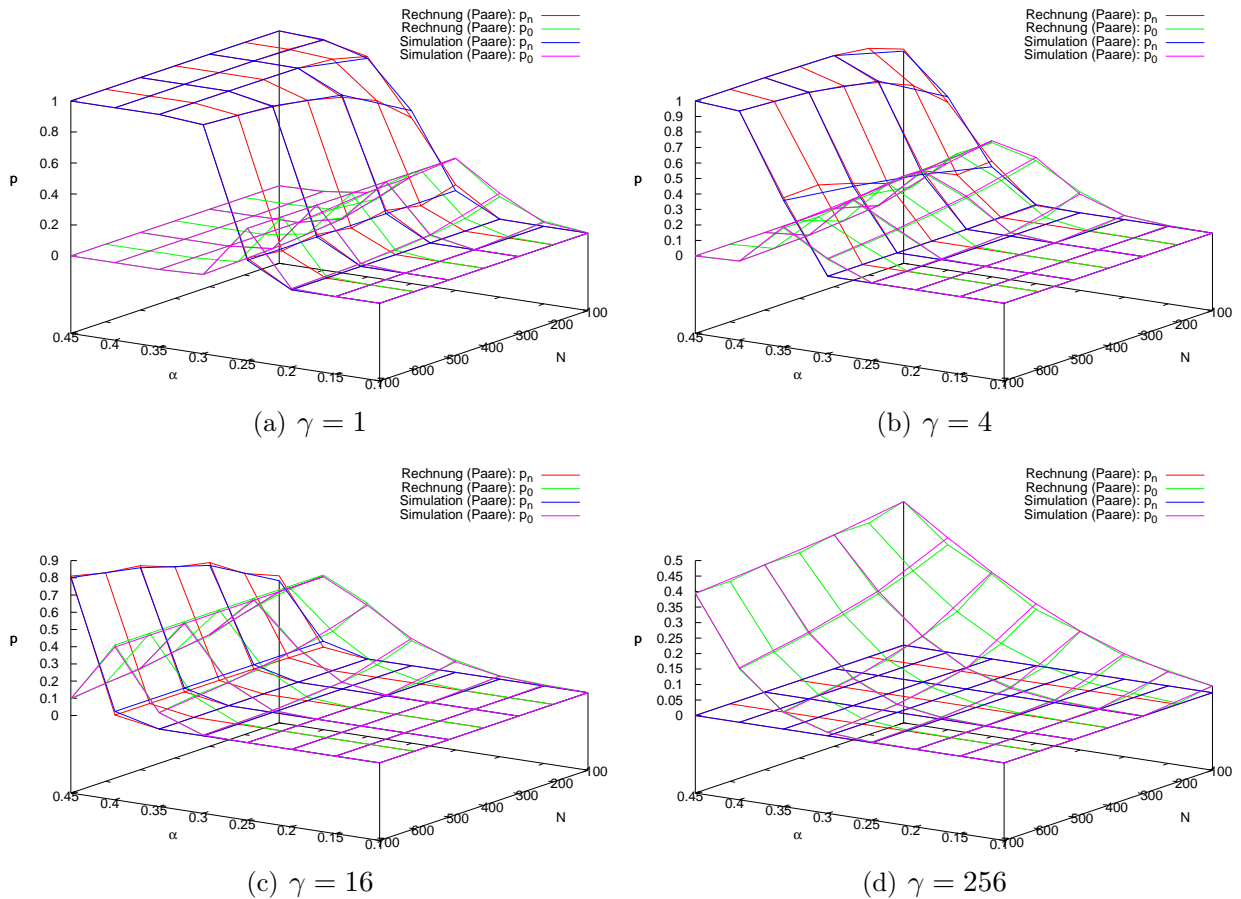




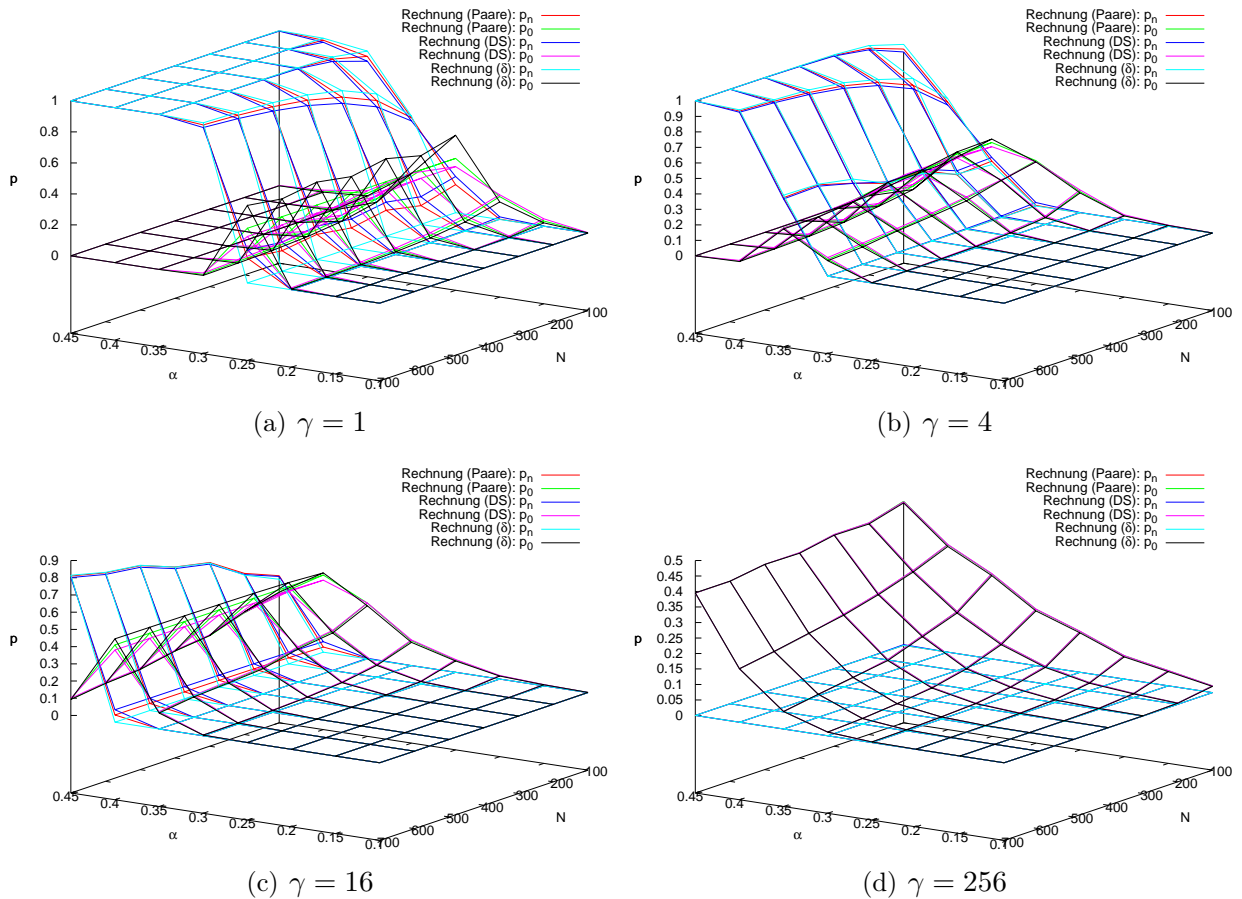
**Abbildung 5.45:** Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $n_{00}$  im Einzelschicht-System mit  $N = 1000$  bei unterschiedlichen Kopplungsparametern  $\gamma$ : Das numerisch bestimmte Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten  $p_{S_c, n_{00}}$  und  $p_{S_c}$  stimmt gut mit der postulierten Verteilung für  $p_{n_{00}}$  überein.



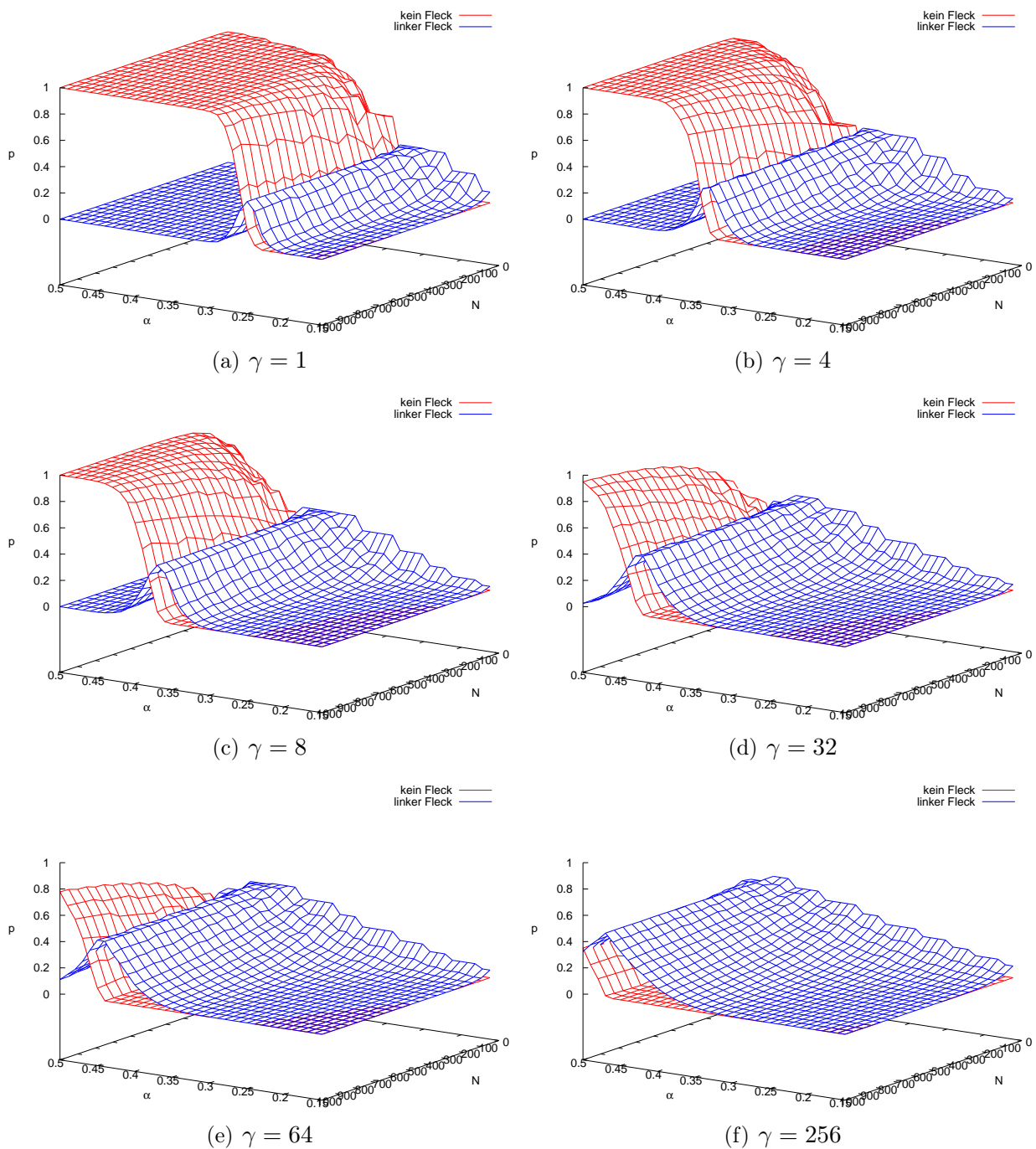
**Abbildung 5.46:** Wahrscheinlichkeiten für die Zustände „kein Fleck sichtbar“ ( $p_n$ ) und „erster Fleck sichtbar“ ( $p_0$ ) im erweiterten Modell bei Doppelschicht-Auswertung (DS) in Abhängigkeit vom Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  und von der Anzahl der Schichten  $N$  mit festem Kopplungsparameter  $\gamma$ : Vergleich von Simulation und Rechnung.



**Abbildung 5.47:** Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten für die Zustände „kein Fleck sichtbar“ und „erster Fleck sichtbar“ im erweiterten Modell bei paarweiser Auswertung in Abhängigkeit vom Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  und von der Anzahl der Schichten  $N$  mit festem Kopplungsparameter  $\gamma$ : Vergleich von Simulation und Rechnung bei paarweiser Auswertung.



**Abbildung 5.48:** Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten für die Zustände „kein Fleck sichtbar“ und „erster Fleck sichtbar“ im erweiterten Modell in Abhängigkeit vom Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  und von der Anzahl der Schichten  $N$  mit festem Kopplungsparameter  $\gamma$ : Vergleich verschiedener Rechnungen. Die mit  $\delta$  gekennzeichneten Kurven stehen für Rechnungen, in denen die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für  $S_c$  und  $n_s$  durch ein Kronecker-Delta ersetzt wurden.



**Abbildung 5.49:** Wahrscheinlichkeit der Zustände im Einzelschicht-System in Abhängigkeit vom Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  und von der Anzahl der Schichten  $N$  als Ergebnis analytischer Rechnung: Auch hier sieht man das Wandern der Maximalstelle  $\alpha_{crit}$  zwischen  $1/4$  (keine Kopplung) und  $1/2$  (starke Kopplung) und insbesondere die Änderung der Gestalt der Fläche bei wachsender Kopplung  $\gamma$  deutlich.

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sigma_{\tilde{n}_{00}} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\tilde{n}'_{00} - \frac{1}{2}\tilde{n}'_s)^2}{2\sigma_{\tilde{n}_{00}}^2}} \\
&\quad \cdot \frac{1}{\sigma_{S_c} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(S'_c - S_c^{(0)})^2}{2\sigma_{S_c}^2}} dS'_c d\tilde{n}'_{00}.
\end{aligned} \tag{5.239}$$

Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten ist nun zweimal zu integrieren, wobei in die Integrationsgrenzen der Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  eingeht. Im Wesentlichen erhält man also Integrale von Fehlerfunktionen, was an die Summation über Betafunktionen in Abschnitt 4.2 erinnert. Hier stößt man nun an die Grenzen der analytischen Untersuchung des Problems, allerdings sind die Wahrscheinlichkeiten der Zustände nun trivial numerisch berechenbar: In einer Doppelschleife über alle möglichen  $S'_c$  und davon abhängig  $\tilde{n}'_{00}$  kann nun unter Verwendung von  $\tilde{n}'_{11} = \tilde{n}'_s - \tilde{n}'_{00}$  geprüft werden, welche Flecken für die gegebenen Parameter sichtbar sind, und darauf eine diesem Zustand zugeordnete Variable um  $d^2 p_{S_c, \tilde{n}_{00}}$  erhöht werden. Nach Durchlaufen der Schleife sind so die Wahrscheinlichkeiten der Zustände „kein Fleck sichtbar“, „nur erster Fleck sichtbar“, „nur zweiter Fleck sichtbar“, „beide Flecken sichtbar“ bestimmt.

Das Vorgehen zu Berechnung der Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten bei der Doppelschicht-Auswertung ist prinzipiell dasselbe, es ist aber zusätzlich die Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $n_s$  zu berücksichtigen. Man erhält somit als Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Tupels  $(S'_c, n'_s, n'_{00})$  mit den Intervallbreiten  $dS'_c$ ,  $dn'_s$  und  $dn'_{00}$

$$d^3 p_{S_c, n_s, n_{00}} = dp_{S_c}(S'_c) \cdot dp_{n_s}(n'_s) \cdot dp_{n_{00}}(n'_{00}) \tag{5.240}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sigma_{n_{00}} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(n'_{00} - \frac{1}{2}n'_s)^2}{2\sigma_{n_{00}}^2}} \\
&\quad \cdot \frac{1}{\sigma_{n_s} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(n'_s - \frac{1}{2}(N - S'_c))^2}{2\sigma_{n_s}^2}} \\
&\quad \cdot \frac{1}{\sigma_{S_c} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(S'_c - S_c^{(0)})^2}{2\sigma_{S_c}^2}} dS'_c dn'_s dn'_{00}.
\end{aligned} \tag{5.241}$$

Hierüber ist nun drei mal zu integrieren, was natürlich analytisch ebenso wenig möglich ist, wie die geschlossene Berechnung des obigen Doppelintegrals. Die numerische Auswertung als Dreifachsumme analog zur oben genannten doppelten Summation ist allerdings leicht durchzuführen. Der Algorithmus lautet vereinfacht folgendermaßen:

- Berechne  $M = \lceil \frac{1}{2}\alpha N \rceil$ .
- Berechne  $S_c^{(0)} = \frac{N}{1+\sqrt{\gamma}}$  zur späteren Bestimmung von  $p_{S_c}$ .
- Setze

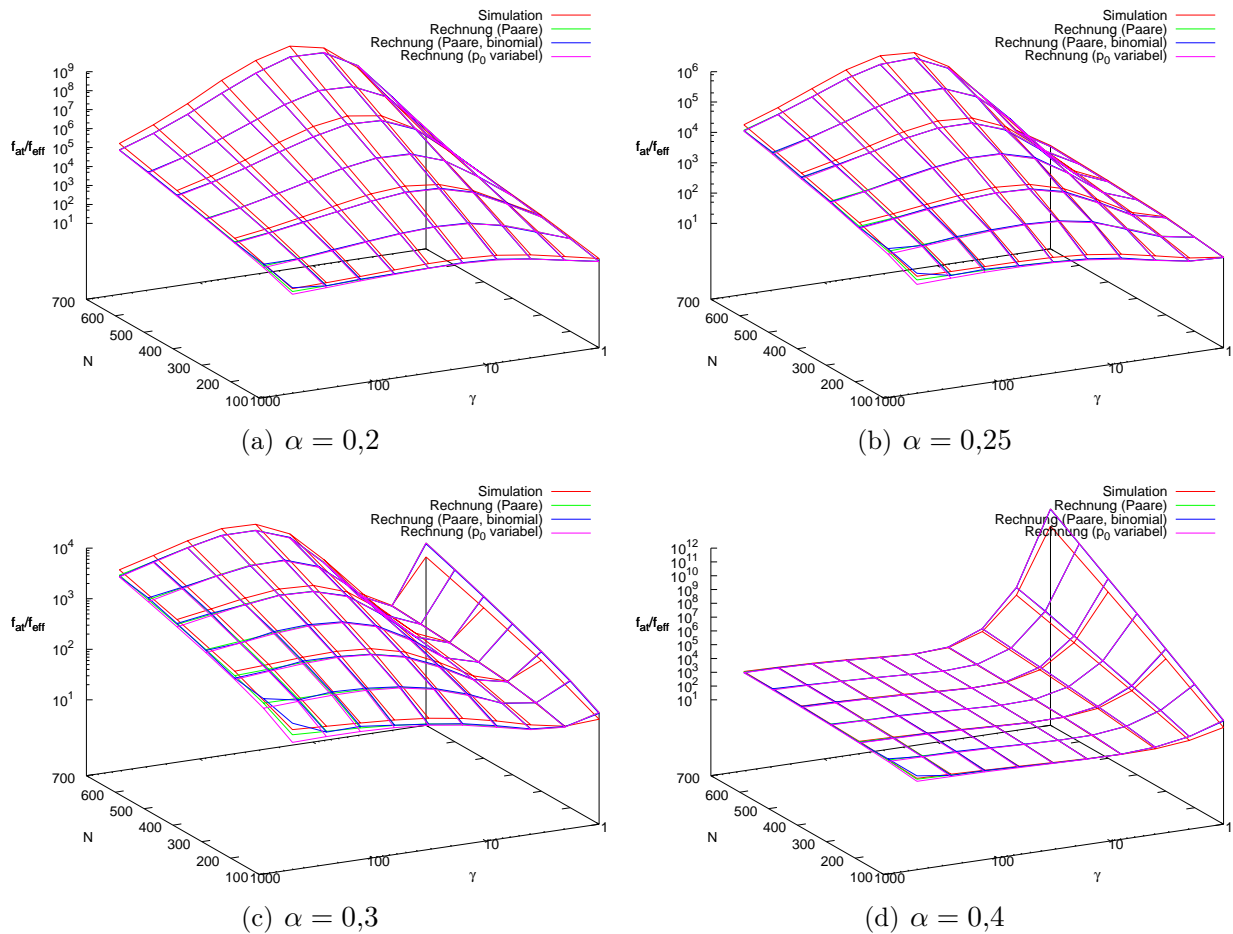
- \*  $p_n := 0$
- \*  $p_0 := 0$
- \*  $p_1 := 0$
- \*  $p_b := 0$
- Iteriere über alle möglichen Tupel  $(S'_c, n'_s, n'_{00})$ :
  - Berechne die Wahrscheinlichkeit  $p'$  des Auftretens dieser Werte nach Gleichung 5.241.
  - Berechne  $n'_{11} = n'_s - n'_{00}$ .
  - Erhöhe
    - \*  $p_n$  um  $p'$ , falls  $n'_{00} < M \wedge n'_{11} < M$
    - \*  $p_0$  um  $p'$ , falls  $n'_{00} \geq M \wedge n'_{11} < M$
    - \*  $p_1$  um  $p'$ , falls  $n'_{00} < M \wedge n'_{11} \geq M$
    - \*  $p_b$  um  $p'$ , falls  $n'_{00} \geq M \wedge n'_{11} \geq M$
- Entnehme  $p_n, p_0, p_1, p_b$  das Endresultat.

Die Abbildungen 5.46(a) bis 5.46(d) zeigen die Wahrscheinlichkeiten für die Zustände „kein Fleck sichtbar“ sowie „erster Fleck sichtbar“ bei Doppelschicht-Auswertung sowohl als Simulationsergebnis als auch als Resultat der obigen Rechnung. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Auch die Rechnungen zur paarweisen Auswertung geben die entsprechenden Simulationsergebnisse gut wieder, wie den Abbildungen 5.47(a) bis 5.47(d) entnommen werden kann. Der wesentliche Unterschied der beiden Auswertungsmethoden ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $n_s$  oder  $\tilde{n}_s$ : Im ersteren Fall liegt eine Binomialverteilung vor, während bei der paarweisen Auswertung nur ein bestimmtes  $\tilde{n}_s$  auftritt, die „Verteilung“ also einem Kronecker-Delta entspricht. Dass sich die Ergebnisse trotzdem sehr ähneln, spricht dafür, dass die genaue Form der Verteilung nicht relevant ist, solange sie nur hinreichend schmal ist.

Dies wirft die Frage auf, ob auch die Kenntnis der genauen Verteilung für  $S_c$  für die makroskopischen Eigenschaften des Systems unwichtig ist. Daher wurde die Rechnung ein weiteres Mal durchgeführt, wobei nun sowohl die Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $S_c$  als auch die für  $n_s$  durch ein Kronecker-Delta ersetzt wurde. Das Ergebnis ist in den Abbildungen 5.48(a) bis 5.48(d) dargestellt. Es zeigen sich zwar geringe Unterschiede im Detail, qualitativ verhalten die Systeme sich aber praktisch gleich.

Da diese Rechnung im Gegensatz zu den Monte-Carlo-Simulationen kaum Rechenzeit benötigt, sind damit auch höher aufgelöste Schaubilder berechenbar: Abbildung 5.49 ist das auf diese Weise direkt berechnete Pendant zum aus der Simulation resultierenden Schaubild 5.4. Es ist auch hier sehr schön zu sehen, wie die kritische Sichtbarkeit  $\alpha_{\text{crit}}$  bei wachsender Kopplung vom Wert  $\frac{1}{4}$ , der dem einfachen Doppelschichtsystem ohne Kopplung entspricht, zum Wert  $\frac{1}{2}$  strebt, der auch im System mit unendlicher Kopplung innerhalb der Doppelschichten auftritt.



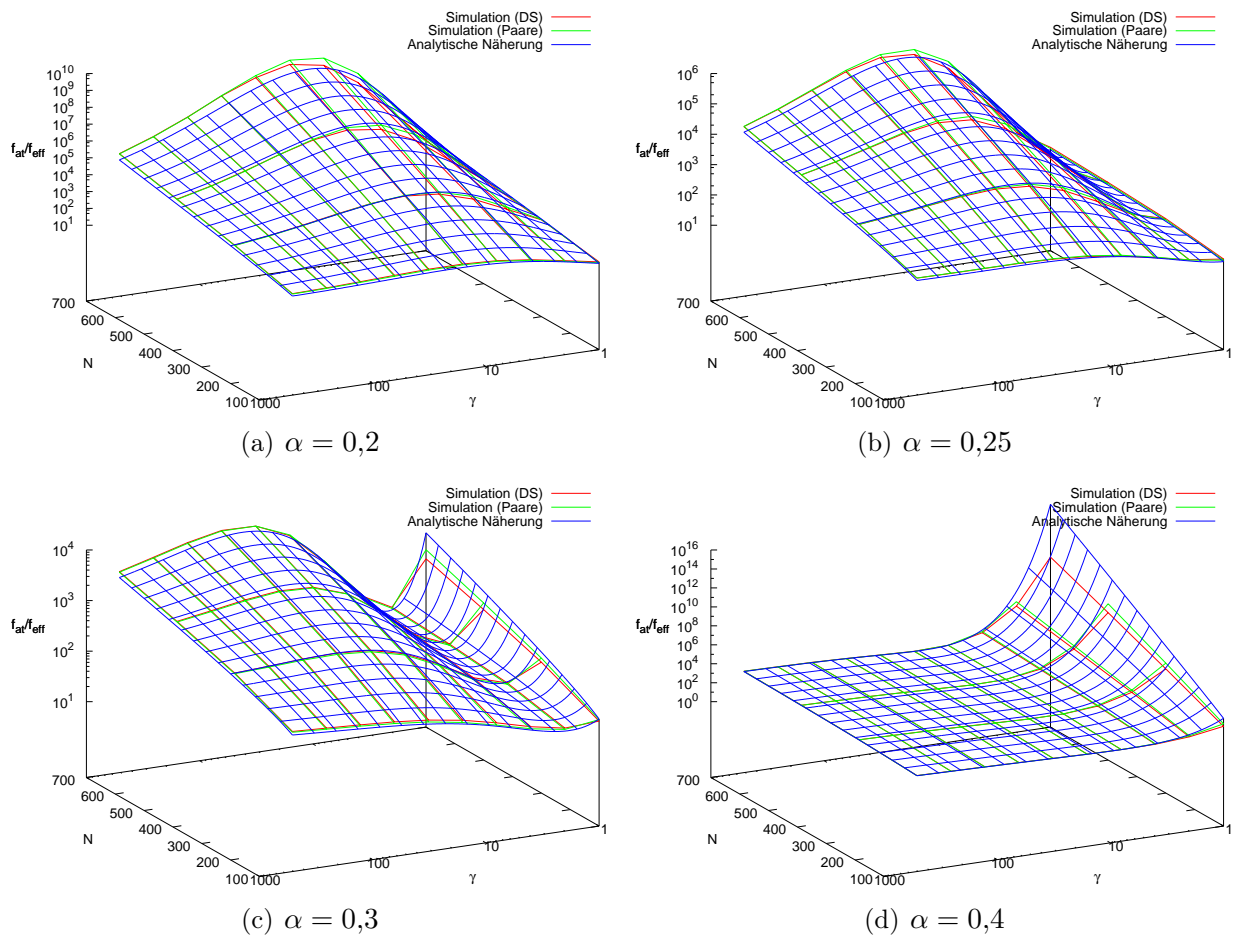


**Abbildung 5.50:** Verhältnis der Flipfrequenz in den Schichten zur Frequenz der Sichtbarkeitsänderung für verschiedene Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten  $N$  und dem Kopplungsparameter  $\gamma$ : Vergleich der Simulation bei paarweiser Auswertung und verschiedenen Rechnungen. Weder die diskrete Auswertung der Binomialverteilung noch die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Beharrungswahrscheinlichkeit von  $F$  beeinflussen das Ergebnis signifikant.

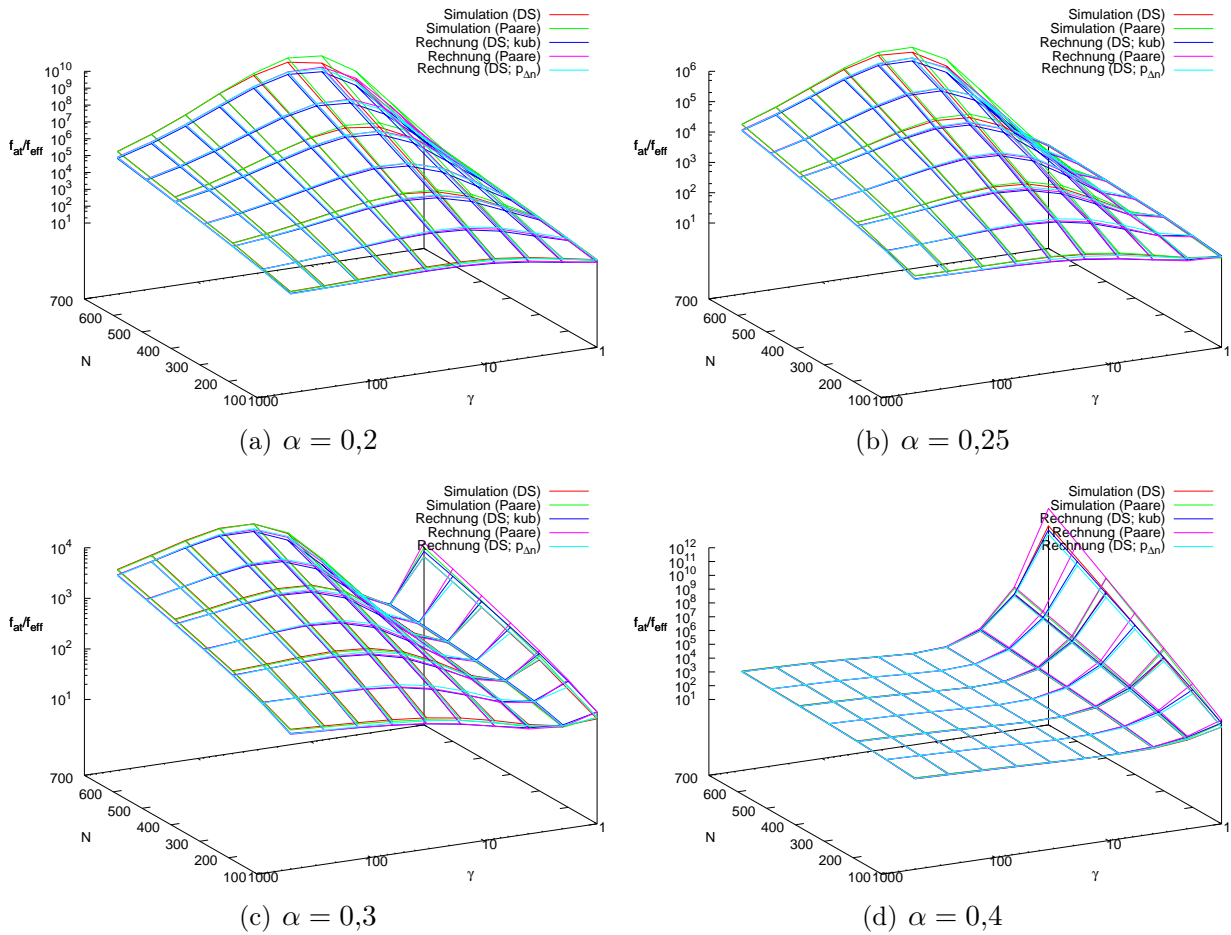
### 5.2.4 Berechnung der Flipfrequenzen

Die Berechnung der Flipfrequenzen soll im Folgenden auf die Berechnung von Flip-Wahrscheinlichkeiten reduziert werden: Eine Änderung der Sichtbarkeit des ersten Flecks vom Zustand „unsichtbar“ zum Zustand „sichtbar“ tritt in der Doppelschicht-Auswertung immer dann auf, wenn die Zahl  $n_{00}$  der Doppelschichten im Zustand „00“ von  $\tilde{M} := \lceil \frac{1}{2} N \alpha \rceil - 1$  auf  $\tilde{M} + 1$  anwächst, wenn man annimmt, dass sich  $n_{00}$  bei einem Flip höchstens um eins ändern kann. Dies kann bei einem Flip stattfinden, bei dem sich  $S_c$  nicht ändert, oder aber bei einem, bei dem sich  $S'_c$  um zwei verringert. Gemäß Gleichung 5.116 muss sich in diesem Fall  $F$  also um eins verringern.

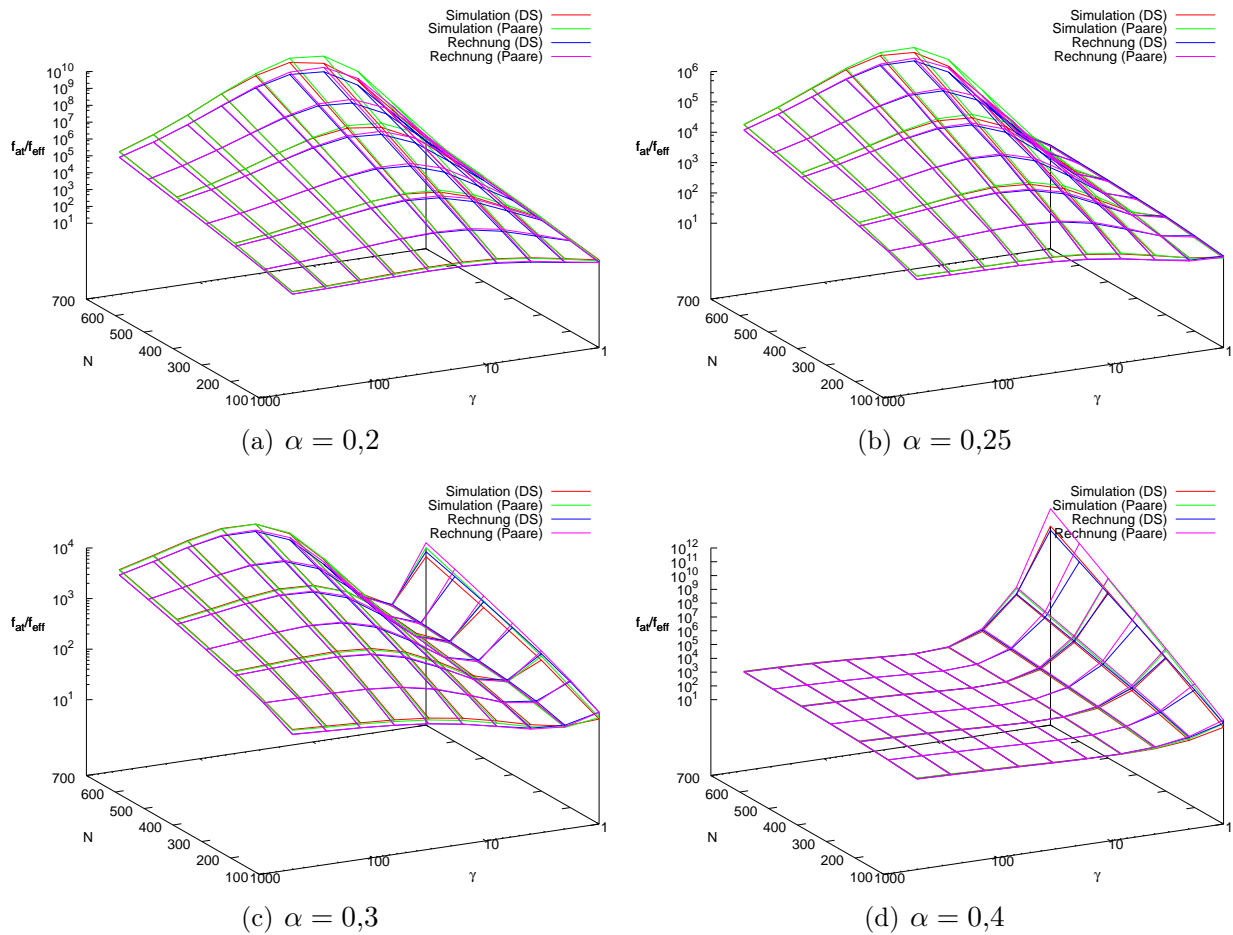




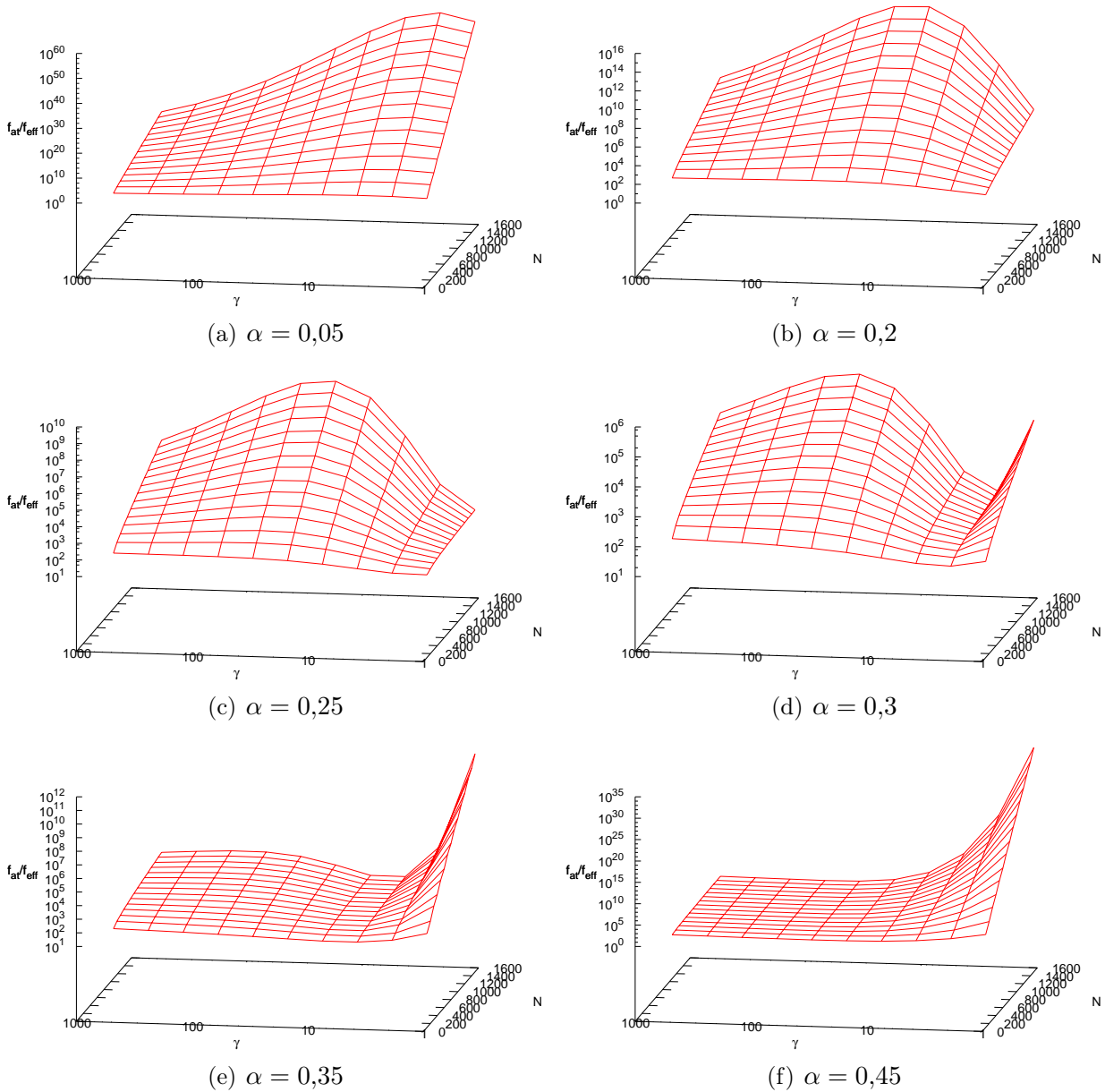
**Abbildung 5.51:** Verhältnis der Flipfrequenz in den Schichten zur Frequenz der Sichtbarkeitsänderung für verschiedene Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten  $N$  und dem Kopplungsparameter  $\gamma$ : Vergleich der Simulation bei paarweiser, gleitender Auswertung und der Simulation bei Doppelschicht-Auswertung mit der analytischen Näherungslösung.



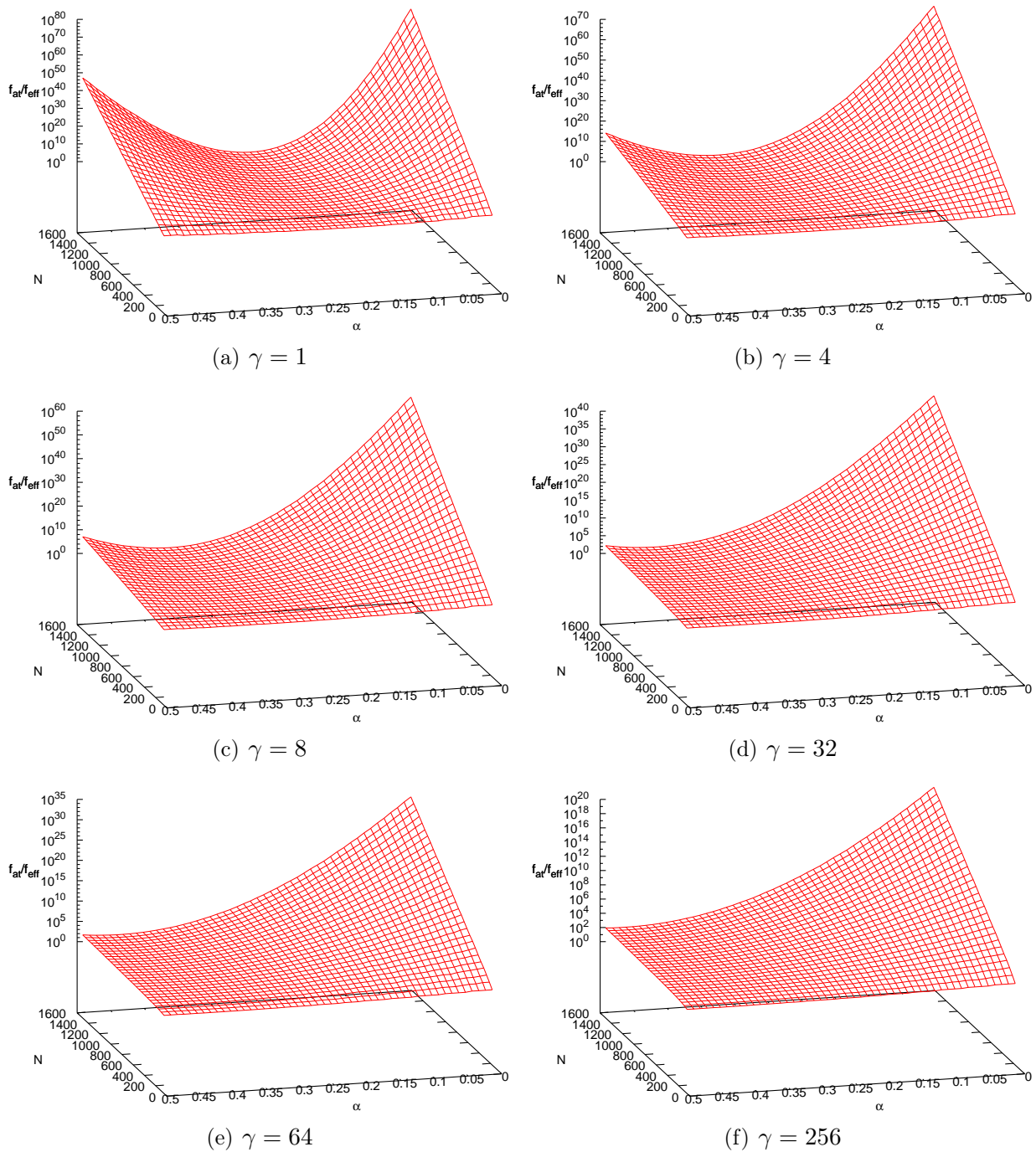
**Abbildung 5.52:** Verhältnis der Flipfrequenz in den Schichten zur Frequenz der Sichtbarkeitsänderung für verschiedene Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten  $N$  und dem Kopplungsparameter  $\gamma$ : Vergleich der Simulation bei paarweiser, gleitender Auswertung und der Simulation bei Doppelschicht-Auswertung mit verschiedenen Rechnungen. Auch die Verwendung der genaueren Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $S_c$  aus Gleichung 5.153 und die Berücksichtigung von Flip-Prozessen, bei denen sich  $S_c$  nicht ändert, lassen das Ergebnis weitgehend unverändert.



**Abbildung 5.53:** Verhältnis der Flipfrequenz in den Schichten zur Frequenz der Sichtbarkeitsänderung für verschiedene Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten  $N$  und dem Kopplungsparameter  $\gamma$ : Vergleich von Simulation und Rechnung bei paarweiser, gleitender Auswertung sowie bei Doppelschicht-Auswertung.



**Abbildung 5.54:** Verhältnis der Flipfrequenz in den Schichten zur Frequenz der Sichtbarkeitsänderung in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten  $N$  und dem Kopplungsparameter  $\gamma$ : Rechnung für verschiedene Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$ .



**Abbildung 5.55:** Verhältnis der Flipfrequenz in den Schichten zur Frequenz der Sichtbarkeitsänderung in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten  $N$  und dem Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$ : Rechnung für verschiedene Kopplungsparameter  $\gamma$ .

Wie oft tritt nun ein solcher Prozess auf? Bei gegebenem  $S'_c$  (und damit  $F' = \frac{1}{2}(S'_c - S_c^{(0)})$ ) sowie  $n'_s$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass  $n_{00} = \tilde{M}$  gilt und ein Flip stattfindet, bei dem sich  $F$  um eins verringert und  $n_{00}$  um eins erhöht, das Produkt aus der Wahrscheinlichkeit, den Ausgangszustand vorzufinden (Gleichung 5.237), und der Wahrscheinlichkeit für eine Verringerung von  $F$  und Erhöhung von  $n_{00}$  (Gleichungen 5.257b, 5.137, 5.139, 5.234):

$$p_{\text{makro;part}}(S'_c, n'_s, \tilde{M}) = p_{n_{00}}(n'_s, \tilde{M}) p_{\uparrow\downarrow}(F') \tilde{p}_{\downarrow}(F') p_{\Delta n_{00}=+1}(n'_s, \tilde{M}) \quad (5.242)$$

Bei beliebigem  $S'_c$  der in Gleichung 5.152 gegebenen Wahrscheinlichkeit und einem  $n'_s$ , das der Normalverteilung  $p_{n_s}$  der in Gleichung 5.231 gegebenen Breite folgt, gilt somit

$$p_{\text{makro}}(\tilde{M}) = \sum_{S'_c, n'_s} p_{S_c}(S'_c) p_{n_s}(S'_c, n'_s) p_{n_{00}}(n'_s, \tilde{M}) p_{\uparrow\downarrow}(F') \tilde{p}_{\downarrow}(F') p_{\Delta n_{00}=+1}(n'_s, \tilde{M}). \quad (5.243)$$

Solche Summen sind für alle Prozesse, bei denen sich  $n_{00}$  erhöhen kann, aufzustellen und zur Gesamtwahrscheinlichkeit  $p_{\text{makro;tot}}$  eines makroskopischen Flips aufzuaddieren.

Wird nun in  $\tau_{\text{max}}$  Rechenschritten der Zeitraum  $T$  simuliert, so sind im Mittel

$$n_{\text{makro}}(\tilde{M}) = \tau_{\text{max}} p_{\text{makro;tot}}(\tilde{M}) \quad (5.244)$$

solche Änderungen der Sichtbarkeit zu erwarten. Somit ergibt sich als Flipfrequenz bezüglich der Sichtbarkeit

$$f_{\text{eff}} = \frac{\tau_{\text{max}} p_{\text{makro;tot}}(\tilde{M})}{T} \quad (5.245)$$

und als elementare Flipfrequenz

$$f_{\text{at}} = \frac{\tau_{\text{max}}}{T}. \quad (5.246)$$

Das Verhältnis

$$\frac{f_{\text{at}}}{f_{\text{eff}}} = \frac{1}{p_{\text{makro;tot}}(\tilde{M})} \quad (5.247)$$

dieser Frequenzen hängt wie schon beim harmonischen Random Walk nur von den Wahrscheinlichkeiten ab.

Auch für die hier auftretenden Summen kann kein einfacher analytischer Ausdruck gewonnen werden. Die numerische Berechnung der Flipfrequenz ist dagegen einfacher als die der Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten, da nicht über  $n'_{00}$  iteriert werden muss, da  $n'_{00} = \tilde{M}$  gilt. Entsprechend trivial ist dann auch der Algorithmus:

- Berechne  $\tilde{M} = \lceil \frac{1}{2} \alpha N \rceil - 1$ .
- Berechne  $S_c^{(0)} = \frac{N}{1 + \sqrt{\gamma}}$  zur späteren Bestimmung von  $p_{S_c}$ .

- Setze  $p_{\text{tot}} := 0$ .
- Iteriere über alle möglichen Tupel  $(S'_c, n'_s)$ :
  - Berechne für den Zustand  $(S'_c, n'_s)$  die Wahrscheinlichkeit  $p'$  für einen Flip, der  $n_{00}$  von  $\tilde{M}$  auf  $\tilde{M} + 1$  erhöht.
  - Erhöhe  $p_{\text{tot}}$  um  $p'$ .
- Entnehme  $p_{\text{tot}}$  das Endresultat.

Auf diese Weise lassen sich nun die Flipfrequenzen, die aufgrund der langen Rechenzeiten in den Simulationen nur sehr grob aufgelöst berechnet werden können, rasch bestimmen. Die Abbildungen 5.54 sowie in anderer Auftragsung 5.55 zeigen die Ergebnisse derartiger Rechnungen. Auch hier ist zu beachten, dass der dargestellte Quotient aus atomarer Flipfrequenz und der Frequenz der Sichtbarkeit eines Flecks ein Maß für die mittlere Zeitspanne ist, über welche ein Fleck beobachtet werden kann, gemessen in Zeiteinheiten eines atomaren Flips. Es ist gut zu sehen, dass in der Tat auch hier sehr langsame Flip-Vorgänge auftreten.

In der Auftragsung über  $\gamma$  und  $N$  zeigt sich ein interessantes Verhalten mit steigendem  $\alpha$ : Bis zum Wert  $\alpha = \frac{1}{4}$  schiebt sich ein flaches Maximum in Richtung wachsender  $\gamma$ . Steigt  $\alpha$  weiter an, so wandert ein Minimum in dieselbe Richtung. Mit wachsendem  $\alpha$  steigen die Flip-Zeiten dann für  $\gamma = 1$  rapide an.

Wie gut stimmen diese Ergebnisse nun mit den Simulationen überein? Die Abbildungen 5.53(a) bis 5.53(d) zeigen die so ermittelten Flipfrequenzen sowohl bei Doppelschicht-Auswertung als auch bei paarweiser Auswertung im Vergleich mit den entsprechenden Simulationsergebnissen. Es zeigt sich, dass die Rechnung die Simulationsergebnisse qualitativ gut wiedergibt.

Die leichten Unterschiede werfen allerdings die Frage auf, ob sich das Ergebnis bei Vermeidung einer der vorgenommenen Näherungen noch verbessern lässt. In den Abbildungen 5.50(a) bis 5.50(d) sowie von 5.52(a) bis 5.52(d) wurde die Rechnung an einigen Punkten genauer durchgeführt:

- Es wurden Binomialverteilungen statt Normalverteilungen eingesetzt.
- Die Beharrungswahrscheinlichkeit  $p_0$  ist Variabel, hängt also von  $F$  ab.
- Bei der Doppelschicht-Auswertung wurde die genauere Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_{S_c}$  mit der in Gleichung 5.153 gegebenen Breite verwendet.
- Es wurden Flipprozesse berücksichtigt, bei denen sich  $S_c$  nicht ändert,  $n_{00}$  aber trotzdem ansteigt.

Die Abbildungen zeigen, dass auch drastische Änderungen der Grundannahmen – ebenso, wie es schon bei den Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten der Fall war – keinen großen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften des Systems haben. Daher liegt nahe, auch hier zu versuchen, die Rechnung drastisch zu vereinfachen. Wählt man in obiger Rechnung  $p_{\Delta n_{00}=+1}(n'_s, \tilde{M}) \approx 1$ ,  $\tilde{p}_\downarrow(F') \approx \frac{1}{2}$  und  $p_{\uparrow\downarrow}(F') \approx \frac{1}{2}$  sowie die Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $p_{S_c}(S'_c) = \delta_{S'_c, S_c^{(0)}}$  sowie  $p_{n_s}(S'_c, n'_s) = \delta_{n'_s, \frac{1}{2}(N-S'_c)}$  mit  $\sigma_{n_{00}} = \frac{1}{4} \sqrt{(N - S_c^{(0)}) \cdot \frac{N}{S_c^{(0)}}}$ , so vereinfacht sich unter der Annahme, dass nur ein Flip-Prozess vorkommt, die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der erste Fleck sichtbar wird, zu

$$p_{\text{makro;tot}}(\tilde{M}) = \frac{1}{4} p_{n_{00}} \left( \frac{1}{2} (N - S_c^{(0)}), \tilde{M} \right) \quad (5.248)$$

$$= \frac{1}{4} \frac{1}{\sigma_{n_{00}} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\tilde{M} - \frac{1}{4}(N - S_c^{(0)}))^2}{2\sigma_{n_{00}}^2}} \quad (5.249)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{(N - S_c^{(0)}) \cdot \frac{N}{S_c^{(0)}}} \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left( -\frac{\left( \tilde{M} - \frac{1}{4}(N - S_c^{(0)}) \right)^2}{\frac{1}{8} (N - S_c^{(0)}) \cdot \frac{N}{S_c^{(0)}}} \right) \quad (5.250)$$

$$\approx \frac{1}{\sqrt{N \left(1 - \frac{1}{1+\sqrt{\gamma}}\right)} \cdot (1 + \sqrt{\gamma}) \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left( -\frac{\left( \frac{1}{2}\alpha N - \frac{1}{4}N \left(1 - \frac{1}{1+\sqrt{\gamma}}\right) \right)^2}{\frac{1}{8}N \left(1 - \frac{1}{1+\sqrt{\gamma}}\right) \cdot (1 + \sqrt{\gamma})} \right) \quad (5.251)$$

$$= N^{-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi N^{-1} \sqrt{\gamma}}} \cdot \exp \left( -\frac{\left( 2\alpha - \frac{\sqrt{\gamma}}{1+\sqrt{\gamma}} \right)^2}{2N^{-1} \sqrt{\gamma}} \right). \quad (5.252)$$

Diese einfache Form ist nun abschließend in den Schaubildern 5.51(a) bis 5.51(d) dargestellt. Es stellt sich also heraus, dass die Flip-Frequenzen trotz dieser groben Näherungen recht genau mit dieser Beziehung berechenbar sind.

### 5.3 Harmonischer Random Walk

In den Abschnitten 5.1.2 sowie 5.1.3 wurde die Flipdynamik durch Zufallsprozesse beschrieben. In der Nähe des Gleichgewichtszustands erinnerte das System an einen gewöhnlichen eindimensionalen Random Walk. Abseits vom Gleichgewicht trat dagegen ein neuartiger Zufallsprozess auf, der sich dadurch auszeichnet, dass die Sprungwahrscheinlichkeiten abhängig vom Abstand zum Gleichgewichtszustand sind, wodurch der Gleichgewichtszustand stabilisiert wird. Aufgrund des proportionalen Zusammenhangs zwischen den Sprungwahrscheinlichkeiten und der Abweichung vom Gleichgewicht bezeichne ich diesen Prozess im



Folgenden als „harmonischen Random Walk“. In den folgenden Abschnitten sollen die Eigenschaften dieses Systems detaillierter untersucht werden.

### 5.3.1 Einfacher eindimensionaler Random Walk

Als grundlegender Zufallsprozess soll hier zuerst ein einfacher eindimensionaler Random Walk vorgestellt werden. Dabei werden die Konzepte eingeführt, die bei der Untersuchung des harmonischen Random Walks wichtig sind. Für detailliertere Informationen sei beispielsweise auf [54] verwiesen.

Der Zustand des Systems wird durch die Position des Walkers auf der  $x$ -Achse beschrieben. Der Walker bewegt sich schrittweise auf der Achse mit konstanter Schrittlänge. Dabei wählt er in jedem Schritt zufällig die Richtung, unabhängig von seiner Position und unabhängig von der unmittelbaren Vorgeschichte: Die Wahrscheinlichkeit für einen Schritt in Richtung wachsender  $x$  ist eine Konstante  $p$ , die für einen Schritt in die Gegenrichtung  $1 - p$ .

Startet der Walker bei  $x = 0$  und führt dann  $n$  dieser Schritte aus, so kann man zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit  $p(k)$  dafür, dass  $k$  Schritte in Richtung wachsender  $x$  und  $n - k$  Schritte in die Gegenrichtung ausgeführt wurden, einer Binomialverteilung entspricht:

$$p(k) = B(k; n, p) \quad (5.253)$$

$$= \binom{n}{k} p^k (1 - p)^{n-k} \quad (5.254)$$

Die Verteilung von  $k$  und damit auch der erreichten Position  $x = 2k - n$  wird also mit einer wachsenden Zahl  $n$  von Schritten immer breiter. Für den symmetrischen Fall  $p = \frac{1}{2}$  liegt das Zentrum der Verteilung bei  $x = 0$ , im asymmetrischen Fall wandert es dagegen.

Für große  $n$  kann die Binomialverteilung durch eine Normalverteilung angenähert werden. Hier ergibt sich für das Zentrum

$$x_0 = (2p - 1) \cdot n \quad (5.255)$$

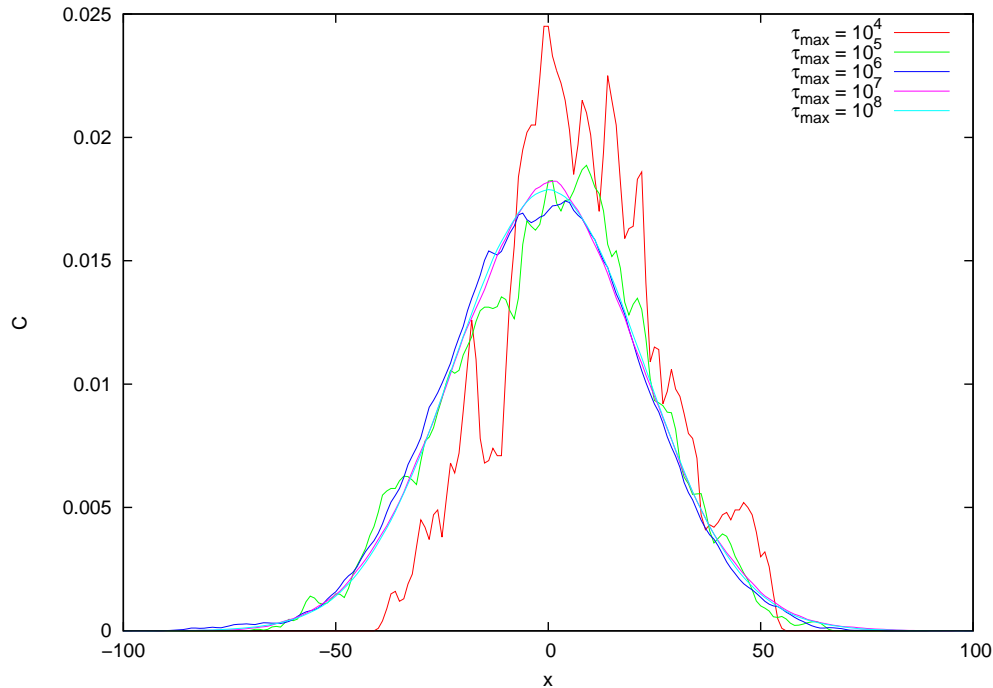
ein linearer Zusammenhang mit der Simulationsdauer und für die Breite der Verteilung die Beziehung

$$\sigma = 2\sqrt{n}\sqrt{p(1-p)} \quad (5.256)$$

und damit eine Proportionalität zu  $\sqrt{n}$ .

### 5.3.2 Eindimensionaler harmonischer Random Walk

Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten der Zustände in dekadonalem AlCuCo in Abschnitt 5.1.3 trat dagegen ein eindimensionaler Zufallsprozess auf, bei dem zwar auch



**Abbildung 5.56:** Harmonischer Random Walk der Systemgröße  $x_{max} = 1000$  bei unterschiedlicher Simulationsdauer: Im Gegensatz zum gewöhnlichen Random Walk ist die Breite der Verteilung nicht abhängig von der Zahl der Schritte, lediglich die Statistik verbessert sich bei längerer Simulationszeit.

Sprünge konstanter Distanz (hier: 1) vorkommen, bei dem aber die Sprungwahrscheinlichkeiten nicht konstant, sondern ortsabhängig (aber für jeden Ort unveränderlich) sind. Damit spielt auch hier die Vorgeschichte eines Sprungs keine Rolle.

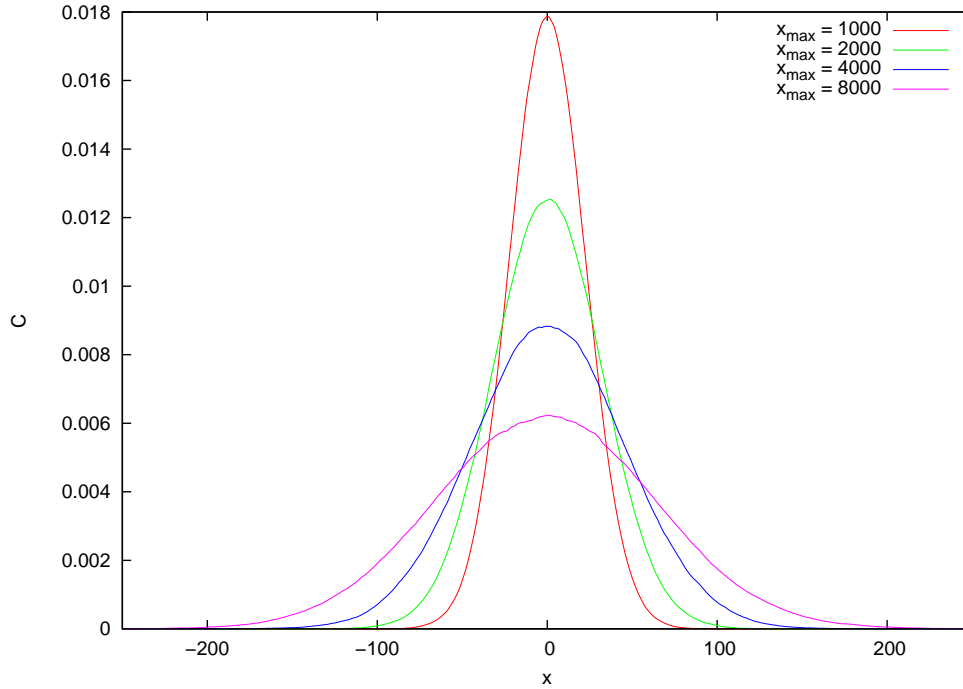
Der Zustand des Walks ist mit der Position  $x$  vollständig beschrieben, wobei  $x = 0$  sein Zentrum bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeiten  $p_{\uparrow}$  und  $p_{\downarrow}$  für einen Schritt nach „rechts“ bzw. „links“ auf der  $x$ -Achse ( $x$  erhöht bzw. verringert sich also um 1) in einem Zeitschritt setzt sich aus zwei ortsabhängigen Beiträgen zusammen:

- Die Flip-Wahrscheinlichkeit  $p_{\uparrow\downarrow}$  und die Beharrungswahrscheinlichkeit  $p_0 = 1 - p_{\uparrow\downarrow}$  geben die Wahrscheinlichkeit an, ob im betreffenden Zeitschritt überhaupt ein Sprung stattfindet.
- Die Wahrscheinlichkeiten  $\tilde{p}_{\uparrow}$  und  $\tilde{p}_{\downarrow} = 1 - \tilde{p}_{\uparrow}$ , die bei stattfindendem Sprung beschreiben, in welche Richtung der Sprung erfolgen soll.

Es gelten also folgende Zusammenhänge:

$$p_{\uparrow} = p_{\uparrow\downarrow}\tilde{p}_{\uparrow} \quad (5.257a)$$

$$p_{\downarrow} = p_{\uparrow\downarrow}\tilde{p}_{\downarrow} \quad (5.257b)$$



**Abbildung 5.57:** Harmonischer Random Walk bei unterschiedlichen Systemgrößen und fester Simulationsdauer  $\tau_{max} = 10^8$ : Die Breite der Verteilung ist eine Funktion der Systemgröße.

$$p_{\uparrow} + p_{\downarrow} = p_{\uparrow\downarrow} \quad (5.257c)$$

Essentiell am betrachteten Walk ist nun, dass die Beiträge  $p_{\uparrow\downarrow}$  und  $\tilde{p}_{\uparrow}$  nicht konstant sind, sondern sich linear mit  $x$  ändern. Insbesondere soll gelten

$$\tilde{p}_{\uparrow}(x) = \frac{1}{2} - xa \quad (5.258a)$$

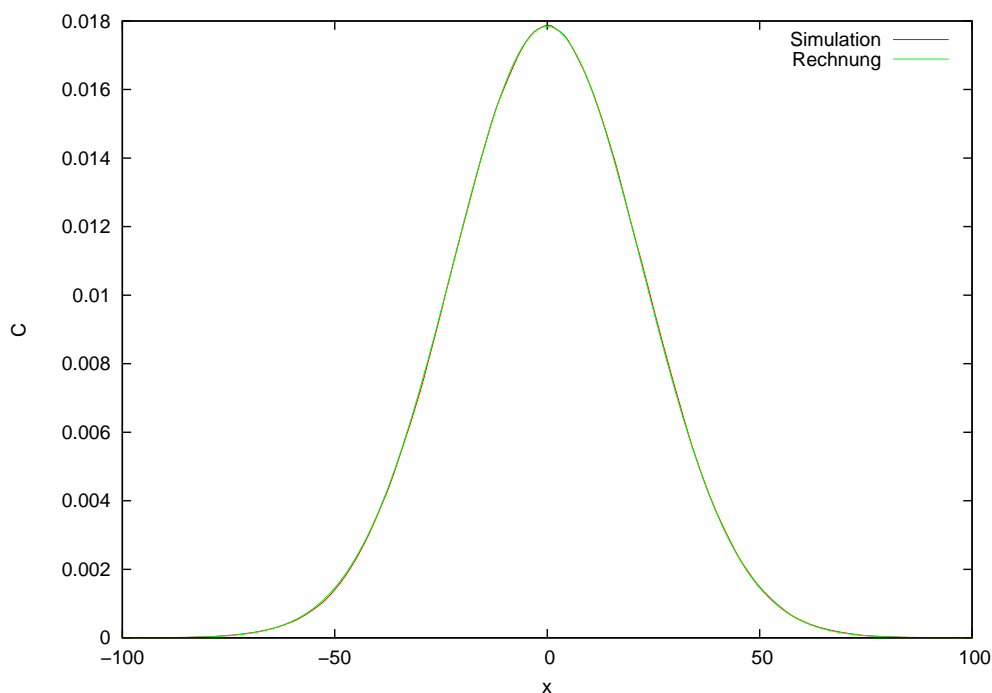
$$\tilde{p}_{\downarrow}(x) = \frac{1}{2} + xa \quad (5.258b)$$

mit einer positiven Konstanten  $a$ . Im Ursprung ist also die Wahrscheinlichkeit für Sprünge in beide Richtungen gleich groß; bewegt sich das System jedoch vom Ursprung weg, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung zurück in Richtung des Ursprungs. Da dies an die zur Auslenkung proportionale Rückstellkraft des harmonischen Oszillators erinnert, wird dieser Walk im Folgenden als „harmonischer Random Walk“ bezeichnet.

Bemerkenswert an diesem Walk ist nun, dass er begrenzt ist: Es gibt eine kritische Entfernung  $x_{max}$  vom Ursprung, bei der die Wahrscheinlichkeit, sich weiter vom Ursprung zu entfernen, auf 0 sinkt. Demzufolge lässt sich Gleichung 5.258 zu

$$\tilde{p}_{\uparrow}(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{x}{x_{max}} \quad (5.259a)$$

$$\tilde{p}_{\downarrow}(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{x}{x_{max}} \quad (5.259b)$$



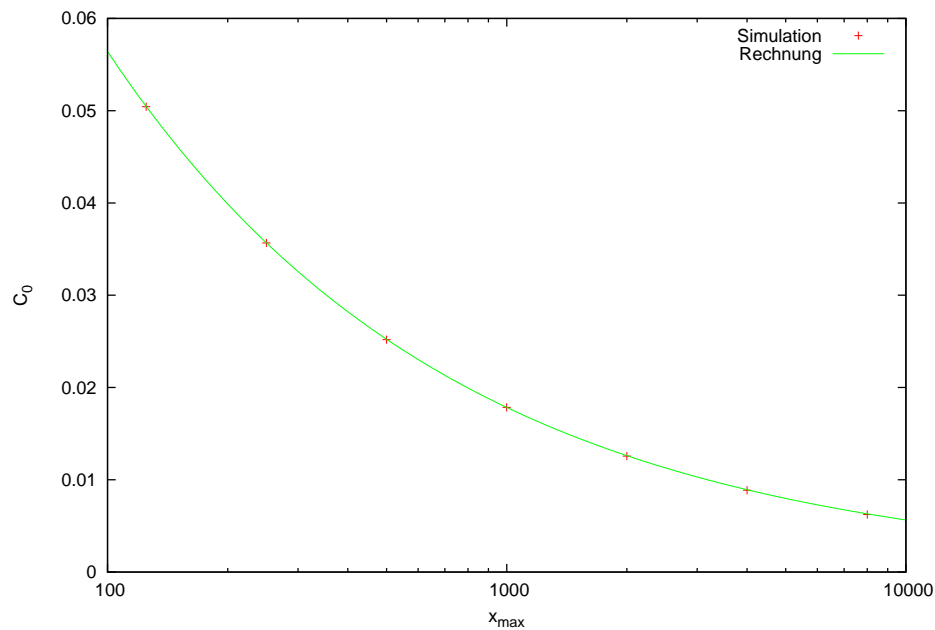
**Abbildung 5.58:** Harmonischer Random Walk der Systemgröße  $x_{\max} = 1000$  mit der Simulationsdauer  $\tau_{\max} = 10^8$ : Die analytisch berechnete Gauß-Kurve gibt die aus der Simulation resultierende Verteilungsfunktion ausgezeichnet wieder.

umformulieren.

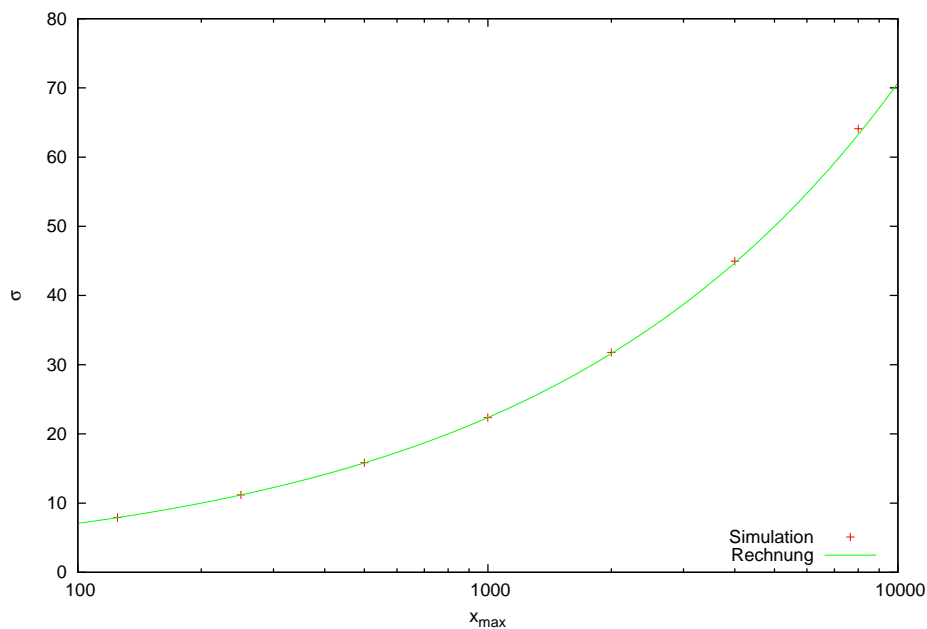
Ist nun die Beharrungswahrscheinlichkeit  $p_0 = 1 - p_{\uparrow\downarrow}$  konstant, so kann diese insofern vernachlässigt werden, als sie lediglich eine Skalierung der Zeit bewirkt.

Anschaulich kann man sich diesen Walk als den Wurf von  $2x_{\max}$  Münzen vorstellen. Allerdings werden hier nicht alle Münzen zugleich geworfen, sondern immer wieder eine zufällig gewählte Münze umgedreht. In diesem Bild ist  $x$  die über  $x_{\max}$  hinausgehende Anzahl von Münzen, die „Kopf“ zeigen. Gilt  $x = 0$ , zeigen also  $x_{\max}$  Münzen „Kopf“ und die übrigen  $x_{\max}$  Münzen „Zahl“. Somit beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür, im nächsten Schritt eine Münze umzudrehen, die „Kopf“ zeigt,  $\frac{1}{2}$ . Ist  $x$  jedoch positiv, zeigen also bereits viele Münzen „Kopf“, so ist es wahrscheinlicher, eine Münze umzudrehen, die „Kopf“ zeigt, da die Wahrscheinlichkeit, eine solche Münze zu wählen, proportional zu der Anzahl dieser Münzen ist. Im Extremfall ist bei allen Münzen die „Kopf“-Seite sichtbar; dann ist die Wahrscheinlichkeit, eine solche Münze umzudrehen natürlich eins und  $x$  wird im nächsten Schritt sicher abnehmen.

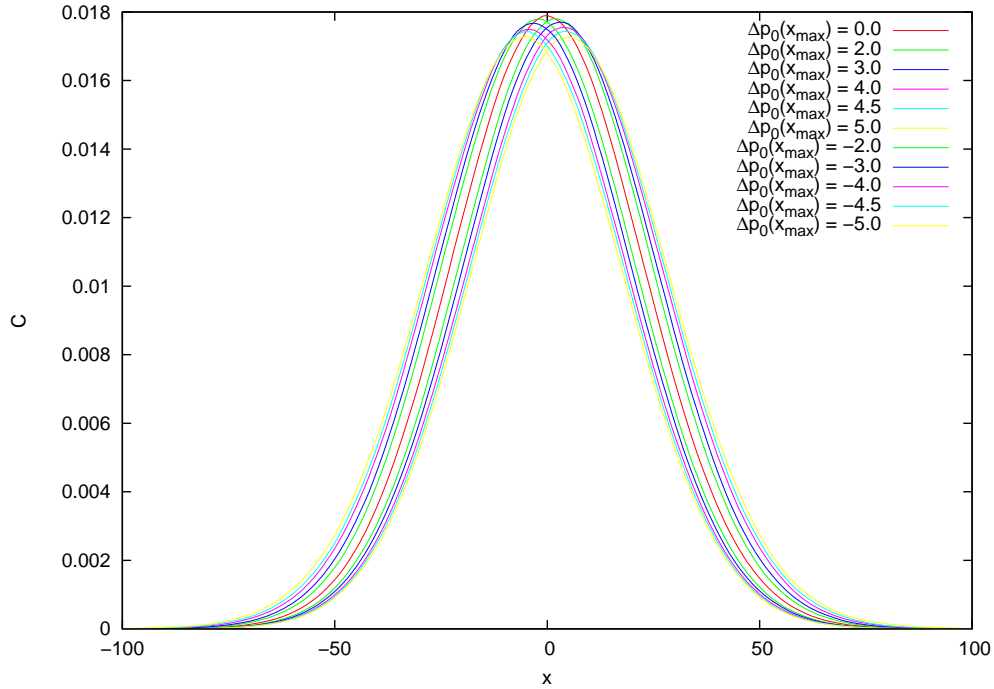
Diese Beschreibung legt nahe, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Gegensatz zum symmetrischen Random Walk nicht mit der Zahl der Schritte immer breiter wird, sondern dass ganz analog zum klassischen Münzwurf-Experiment eine symmetrische Binomialver-



**Abbildung 5.59:** Fit der Gauß-Funktion  $C_0 \cdot \exp(-\frac{x^2}{2\sigma^2})$  an die sich aus verschiedenen Random Walks ergebenden Verteilungsfunktionen: Die so ermittelten Vorfaktoren  $C_0$  liegen gut auf der Funktion  $(\sqrt{\pi x_{\max}})^{-1}$ .



**Abbildung 5.60:** Fit der Gauß-Funktion  $C_0 \cdot \exp(-\frac{x^2}{2\sigma^2})$  an die sich aus verschiedenen Random Walks ergebenden Verteilungsfunktionen: Die so ermittelte Breite  $\sigma$  der Verteilung liegt gut auf der Funktion  $\sqrt{\frac{1}{2}x_{\max}}$ .



**Abbildung 5.61:** Harmonischer Random Walk der Systemgröße  $x_{\max} = 1000$  und Simulationsdauer  $\tau_{\max} = 10^9$  bei verschiedenen Beharrungswahrscheinlichkeiten  $p_0 = \frac{1}{2} + \Delta p_0(x_{\max}) \cdot \frac{x}{x_{\max}}$ . Augenscheinlich liegt auch bei  $p_0 \neq 0$  eine Normalverteilung vor. Mit wachsendem  $\Delta p_0(x_{\max})$  verschiebt sich die das Maximum in Richtung höherer  $x$ . Außerdem wird die Verteilung umso breiter (bzw. die Höhe der Verteilung geringer), je mehr  $\Delta p_0(x_{\max})$  von 0 abweicht.

teilung

$$p(x) = B\left(x + x_{\max}; 2x_{\max}, \frac{1}{2}\right) \quad (5.260)$$

$$= \binom{2x_{\max}}{x + x_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{x+x_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{x_{\max}-x} \quad (5.261)$$

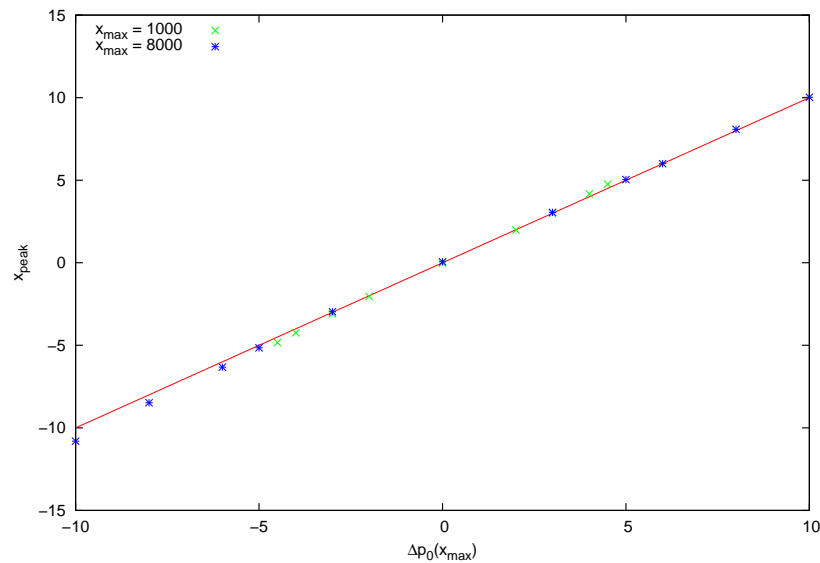
$$= \binom{2x_{\max}}{x + x_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{2x_{\max}} \quad (5.262)$$

vorliegt. Diese Verteilung wiederum strebt für große Systemgrößen  $x_{\max}$  gegen eine Normalverteilung der Breite

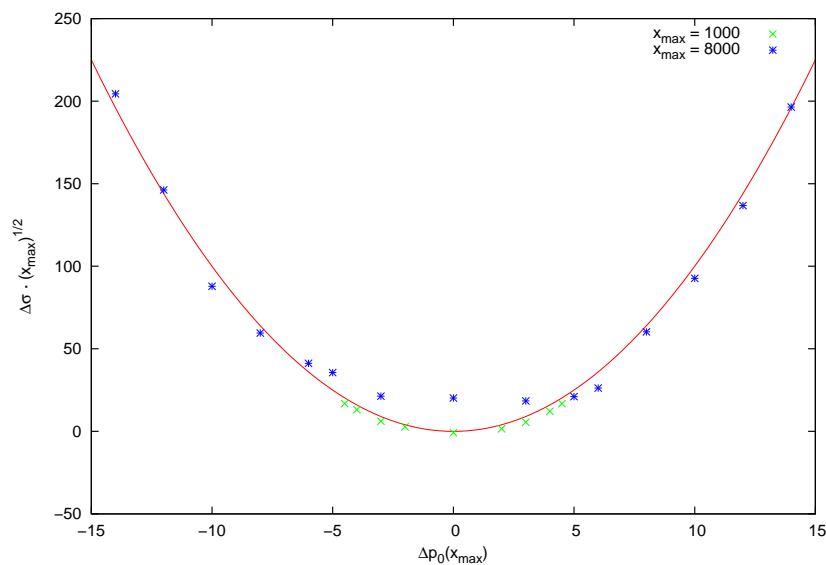
$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{2}\right) \cdot 2x_{\max}} \quad (5.263)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}x_{\max}} \quad (5.264)$$

Die numerische Auswertung (Abbildungen 5.56 und 5.57) zeigt dann auch sehr schön, dass



**Abbildung 5.62:** Harmonischer Random Walk verschiedener Systemgrößen  $x_{max}$  mit Simulationsdauer  $\tau_{max} = 10^9$  bei verschiedenen Beharrungswahrscheinlichkeiten  $p_0 = \frac{1}{2} + \Delta p_0(x_{max}) \cdot \frac{x}{x_{max}}$ . Die Verschiebung des mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Maximums der Verteilungsfunktion liegt sowohl für  $x_{max} = 1000$  als auch  $x_{max} = 8000$  etwa auf einer Ursprungsgeraden der Steigung 1.



**Abbildung 5.63:** Harmonischer Random Walk verschiedener Systemgrößen  $x_{max}$  mit Simulationsdauer  $\tau_{max} = 10^9$  bei verschiedenen Beharrungswahrscheinlichkeiten  $p_0 = \frac{1}{2} + \Delta p_0(x_{max}) \cdot \frac{x}{x_{max}}$ . Die Veränderung der mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Breite der Verteilungsfunktion multipliziert mit dem Faktor  $\sqrt{x_{max}}$  liegt sowohl für  $x_{max} = 1000$  als auch  $x_{max} = 8000$  ungefähr auf einer Parabel. An diesem Schaubild erkennt man auch gut, dass die Statistik durch hohe  $x_{max}$  sowie hohe  $p_0$  schlecht wird.

die Zahl der Schritte zwar die Statistik verbessert, die Breite der Verteilung aber nur von der Systemgröße  $x_{\max}$  abhängt. In Abbildung 5.58 sind die Verteilungsfunktion des Walks sowie die Normalverteilung der in Gleichung 5.263 berechneten Breite dargestellt; die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Ermittelt man die Parameter der Verteilungskurven aus simulierten Systemen verschiedener Größen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, so zeigt sich sowohl für die Breite (Abbildung 5.60) als auch für die Höhe (Abbildung 5.59) der vorhergesagte Zusammenhang.

### Bedeutung der Beharrungswahrscheinlichkeit

Erlaubt man – motiviert durch das statistische Modell für dekadagonales AlCuCo, in dem Flips auftreten, die lediglich Clustergrenzen verschieben (siehe Gleichung 5.140) – nun zusätzlich die örtliche Veränderung der Beharrungswahrscheinlichkeit durch die Definition

$$p_0(x) = \frac{1}{2} + \Delta p_0(x_{\max}) \cdot \frac{x}{x_{\max}}, \quad (5.265)$$

so ergibt sich die Schwierigkeit, dass bei zu geringen Steigungen (und somit  $|\Delta p_0(x_{\max})|$ ), abgesehen von der Zeitskalierung und somit schlechteren Statistik durch den konstanten Term kaum Änderungen erkennbar sind.

Um dennoch die Änderungen qualitativ graphisch darstellen zu können, werden daher im Folgenden sehr große  $|\Delta p_0(x_{\max})|$  gewählt. Dabei ist nun wiederum zu beachten, dass nun die Beharrungswahrscheinlichkeit innerhalb des Systems auf 1 steigen kann, wodurch sich das System ab einer gewissen Zahl von Zeitschritten nicht mehr verändern würde. Um dies zu vermeiden, wird zusätzlich die Beharrungswahrscheinlichkeit auf ein festes Intervall beschränkt (hier:  $p_0 \in [0,05; 0,95]$ ). Diese Überlegungen flossen in die in Abbildung 5.61 dargestellten numerischen Experimente ein: Es zeigt sich, dass sich mit wachsender Steigung sowohl die Position als auch die Höhe (und damit, allerdings weniger deutlich sichtbar, die Breite) der Verteilung verschiebt.

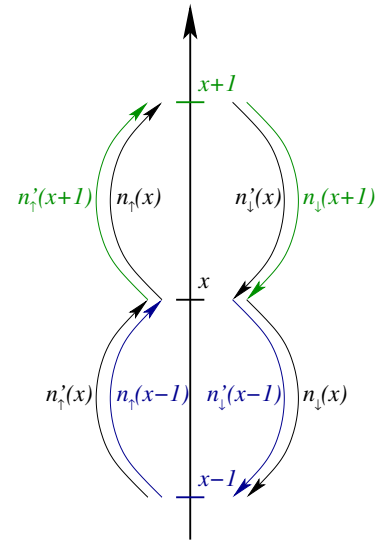
Passt man an die so gewonnenen Verteilungskurven mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Gauß-Kurven an, so kann sowohl die Verschiebung der Maximalstelle als auch die Veränderung der Breite der Verteilung über die Steigung der Beharrungswahrscheinlichkeit aufgetragen werden (Abbildungen 5.62 und 5.63).

Es zeigt sich, dass die Verschiebung der Maximalstelle unabhängig von der Systemgröße und proportional zu  $\Delta p_0(x_{\max})$  ist. Zwischen der Breite der Verteilung und der Steigung der Beharrungswahrscheinlichkeit scheint dagegen ein quadratischer Zusammenhang zu bestehen. Berücksichtigt man jedoch, dass „vernünftige Werte“ von  $|\Delta p_0(x_{\max})|$  unter  $\frac{1}{2}$  liegen (wodurch  $p_0$  im gesamten erreichbaren Bereich weder 0 noch 1 werden kann), so sind diese Effekte im Gegensatz zur Zeitskalierung sehr klein.



**Dynamik des Walks**

Die Dynamik des Systems mit Beharrungswahrscheinlichkeit  $p_0 = 0$  sei mit Hilfe der Abbildung 5.64 erläutert: Betrachtet man zuerst nur den Ort  $x$  (schwarze Pfeile), so treten vier Prozesse auf: Es gibt Sprünge vom Ort  $x$  weg nach „unten“ oder nach „oben“ und Sprünge zum Ort  $x$  hin, ebenso nach „unten“ und nach „oben“. Betrachtet man nun einen Walk der Simulationsdauer  $\tau_{\max}$  und zählt, wie oft diese Prozesse bezüglich des Ortes  $x$  stattfinden, so erhält man die Größen  $n_{\downarrow}(x)$ ,  $n_{\uparrow}(x)$ ,  $n'_{\downarrow}(x)$  und  $n'_{\uparrow}(x)$ .



**Abbildung 5.64:** Dynamik des Systems

Davon sind allerdings die beiden letztgenannten Größen (Sprünge zum Ort  $x$  hin) redundant, wenn man analoge Auswertungen auch für die Orte  $x + 1$  sowie  $x - 1$  vornimmt, da die Identitäten

$$n'_{\downarrow}(x) = n_{\downarrow}(x + 1) \tag{5.266a}$$

$$n'_{\uparrow}(x) = n_{\uparrow}(x - 1) \tag{5.266b}$$

gelten.

Zusätzlich muss

$$n_{\uparrow}(x) = n'_{\downarrow}(x) \tag{5.267a}$$

und damit

$$n_{\uparrow}(x) = n_{\downarrow}(x + 1) \tag{5.267b}$$

erfüllt sein, sofern Start- und End-Position des Walks auf derselben Seite des betrachteten  $x$  liegen; anderenfalls unterscheiden sich die Werte um 1.

Wie können nun die Werte  $n_{\downarrow}(x)$  und  $n_{\uparrow}(x)$  berechnet werden? Mit der in Gleichung 5.260 angegebenen Wahrscheinlichkeit, den Zustand  $x$  vorzufinden, wird im betrachteten Walk der Zustand  $x$  im Mittel  $n(x) := p(x) \cdot \tau_{\max}$  mal erreicht. Da nun  $p_{\uparrow\downarrow} = 1$  gilt, wird dieser Zustand im nächsten Schritt mit der Wahrscheinlichkeit  $\tilde{p}_{\downarrow}(x)$  nach „unten“ oder mit der Wahrscheinlichkeit  $\tilde{p}_{\uparrow}(x)$  nach „oben“ verlassen. Im Mittel gelten also die Beziehungen

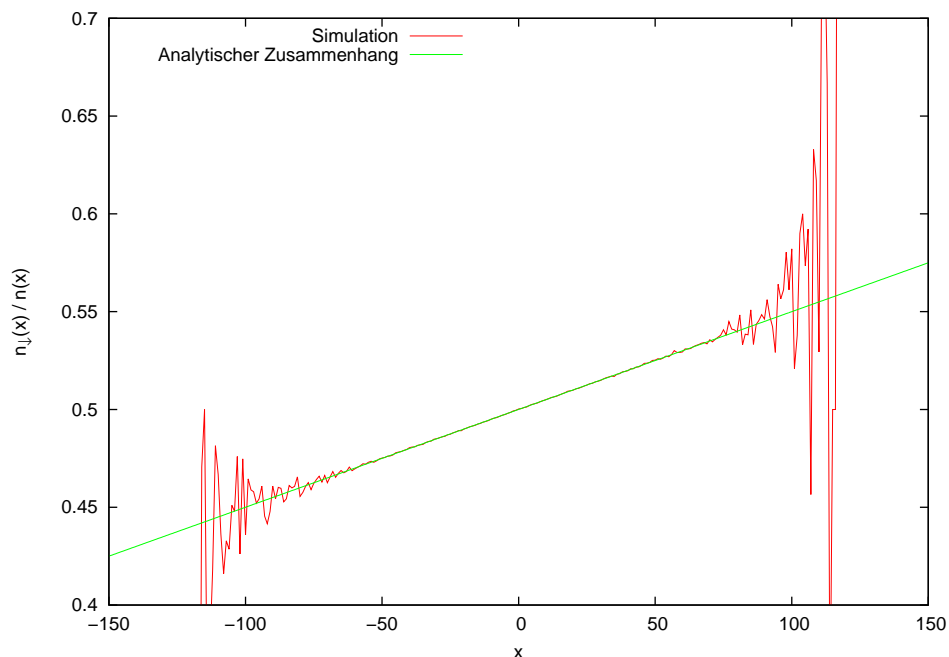
$$n_{\downarrow}(x) = \tau_{\max} p(x) \tilde{p}_{\downarrow}(x) \tag{5.268a}$$

$$n_{\uparrow}(x) = \tau_{\max} p(x) \tilde{p}_{\uparrow}(x) \tag{5.268b}$$

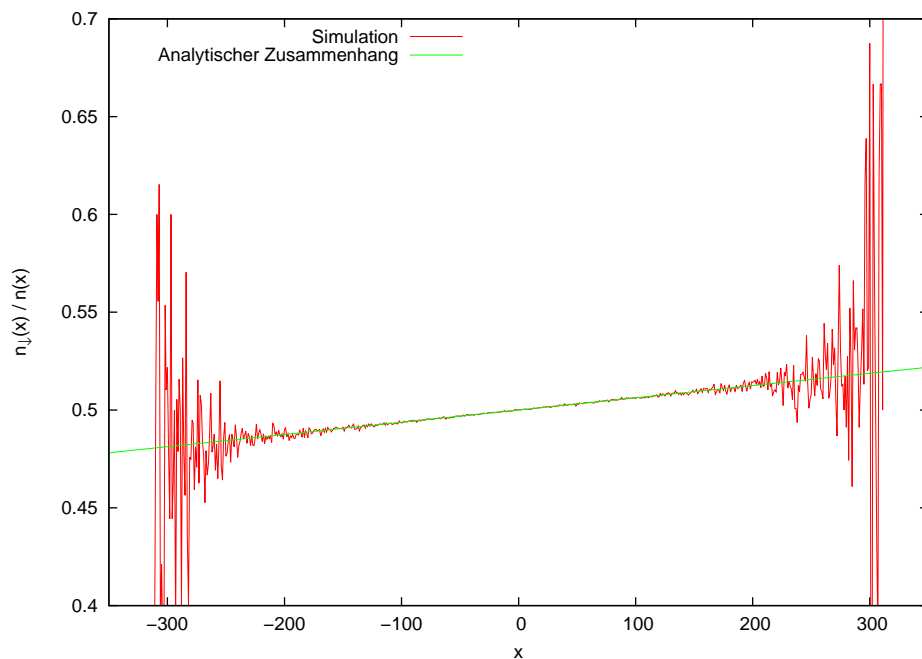
oder nach Einsetzen der Gleichungen 5.260 und 5.259

$$n_{\uparrow}(x) = \tau_{\max} \binom{2x_{\max}}{x + x_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{2x_{\max}+1} \left(1 - \frac{x}{x_{\max}}\right) \tag{5.269a}$$

$$n_{\downarrow}(x) = \tau_{\max} \binom{2x_{\max}}{x + x_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{2x_{\max}+1} \left(1 + \frac{x}{x_{\max}}\right). \tag{5.269b}$$



**Abbildung 5.65:** Harmonischer Random Walk der Systemgröße  $x_{max} = 1000$  mit Simulationsdauer  $\tau_{max} = 10^9$ : Das Verhältnis der Häufigkeit, den Zustand  $x$  in Richtung kleiner  $x$  zu verlassen, zur Häufigkeit, den Zustand  $x$  anzutreffen, liegt gut auf der erwarteten Geraden.



**Abbildung 5.66:** Harmonischer Random Walk der Systemgröße  $x_{max} = 8000$  mit Simulationsdauer  $\tau_{max} = 10^9$ : Das Verhältnis der Häufigkeit, den Zustand  $x$  in Richtung kleiner  $x$  zu verlassen, zur Häufigkeit, den Zustand  $x$  anzutreffen, liegt gut auf der erwarteten Geraden.

Die Abbildungen 5.65 und 5.66 zeigen die Gültigkeit dieser Überlegungen: Das in Simulationen gewonnene Verhältnis  $n_{\downarrow}(x)/n(x)$  liegt gut auf der Geraden, die das in Gleichung 5.259 gegebene  $\tilde{p}_{\downarrow}(x)$  darstellt.

Setzt man diese Beziehung nun in Gleichung 5.267b ein, so kann überprüft werden, ob die Annahme gerechtfertigt ist, dass hier eine Binomialverteilung vorliegt:

$$n_{\uparrow}(x) = n_{\downarrow}(x+1) \quad (5.270)$$

$$\tau_{\max} \binom{2x_{\max}}{x+x_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{2x_{\max}+1} \left(1 - \frac{x}{x_{\max}}\right) = \tau_{\max} \binom{2x_{\max}}{x+1+x_{\max}} \left(\frac{1}{2}\right)^{2x_{\max}+1} \left(1 + \frac{x+1}{x_{\max}}\right) \quad (5.271)$$

$$\binom{2x_{\max}}{x+x_{\max}} \left(1 - \frac{x}{x_{\max}}\right) = \binom{2x_{\max}}{x+1+x_{\max}} \left(1 + \frac{x+1}{x_{\max}}\right) \quad (5.272)$$

$$\frac{\binom{2x_{\max}}{x+x_{\max}}}{\binom{2x_{\max}}{x+1+x_{\max}}} = \frac{x_{\max} + x + 1}{x_{\max} - x} \quad (5.273)$$

Für die linke Seite dieser Gleichung gilt nun

$$\frac{\binom{2x_{\max}}{x+x_{\max}}}{\binom{2x_{\max}}{x+1+x_{\max}}} = \frac{\frac{(2x_{\max})!}{(x+x_{\max})!(x_{\max}-x)!}}{\frac{(2x_{\max})!}{(x+1+x_{\max})!(x_{\max}-x-1)!}} \quad (5.274)$$

$$= \frac{(x+1+x_{\max})!(x_{\max}-x-1)!}{(x+x_{\max})!(x_{\max}-x)!} \quad (5.275)$$

$$= \frac{x+1+x_{\max}}{1} \frac{1}{x_{\max}-x}, \quad (5.276)$$

was mit der rechten Seite der Gleichung übereinstimmt. Es lässt sich also zeigen, dass die in Gleichung 5.260 gegebene Binomialverteilung das durch die in Gleichung 5.259 gegebenen Sprungwahrscheinlichkeiten definierte System beschreibt.

Was ist nun die Bedeutung von Größen wie  $n_{\uparrow}(x)$ ? Definiert man in Anlehnung an Abschnitt 4.1.2 zwei „makroskopische Zustände“, beispielsweise bezeichnet als „sichtbar“ und „unsichtbar“, die im System des Walks durch das Erfüllen der Bedingung

$$x \leq x_{\lim} \quad (5.277)$$

unterschieden werden, so beschreibt  $n_{\uparrow}(x_{\lim})$ , wie oft das System durch Überschreiten von  $x_{\lim}$  nach oben in den Zustand „unsichtbar“ gewechselt ist. Ist  $T$  die in den  $\tau_{\max}$  Rechenschritten simulierte Zeit, so ist

$$f_{\text{walk}} := \frac{\tau_{\max}}{T} \quad (5.278)$$

die elementare Flipfrequenz des Walks und

$$f_{\text{makro}} := \frac{n_{\uparrow}(x_{\lim})}{T} \quad (5.279)$$

die makroskopische Flipfrequenz zwischen den Zuständen „sichtbar“ und „unsichtbar“. Insbesondere ist in Abschnitt 5.2.4 das Verhältnis

$$\frac{f_{\text{walk}}}{f_{\text{makro}}} = \frac{\tau_{\text{max}}}{n_{\uparrow}(x_{\text{lim}})} \quad (5.280)$$

beider Frequenzen von Interesse: Setzt man hier nämlich Gleichung 5.268b ein, so zeigt sich, dass man dieses Verhältnis einfach aus verschiedenen Wahrscheinlichkeiten berechnen kann:

$$\frac{f_{\text{walk}}}{f_{\text{makro}}} = \frac{1}{p(x_{\text{lim}})\tilde{p}_{\uparrow}(x_{\text{lim}})} \quad (5.281)$$

## 5.4 Zusammenfassung

Mit dem erweiterten statistischen Modell ist somit die Konstruktion eines Modells gelungen, das einerseits das im vorherigen Kapitel eingesetzte Modell einschließt und andererseits ein bezüglich der Wechselwirkung symmetrisches System umfasst, das eine tiefgehende analytische Behandlung erlaubt. Hierdurch wird nicht nur ein umfassenderes Verständnis des Systems ermöglicht, sondern auch die Möglichkeit eröffnet, langwierige Simulationsläufe durch schneller durchführbare Rechnungen zu ersetzen und so die Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten der Flecken sowie die Flip-Frequenzen detaillierter zu bestimmen.

Am Anfang standen hierbei Beobachtungen der Struktur des Systems bei kinetischen Monte-Carlo-Simulationen: Im System treten aufeinanderfolgende Schichten gleichen Zustands auf, die als Cluster bezeichnet werden. Bei steigender Kopplungsstärke  $\gamma$  kamen dabei vermehrt größere Cluster vor. Zum besseren Verständnis des Systems war daher die Berechnung der Anzahl  $c_n$  der Cluster der Länge  $n$  in Abhängigkeit vom Kopplungsparameter  $\gamma$  und der Systemgröße  $N$  nötig.

Hierzu wurden die möglichen Flipprozesse im System betrachtet und die Wahrscheinlichkeiten ihres Auftretens bestimmt. Aus den Wahrscheinlichkeiten der Erzeugung und der Vernichtung von Clustern durch Flipprozesse konnte wiederum der Erwartungswert der Änderung der Anzahl  $c_{n_0}$  der Cluster der Größe  $n_0 \geq 3$  berechnet werden. Postuliert man ein dynamisches Gleichgewicht, so kann durch Nullsetzen dieses Ausdrucks eine Gleichgewichtsverteilung der Clustergrößen  $c_n^{(0)}$  bestimmt werden.

So stellte sich heraus, dass eine exponentielle Verteilung der Clustergrößen vorliegt: Es gilt

$$c_n^{(0)} = N \frac{1}{\gamma} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \right)^{-n-1}. \quad (5.282)$$

Addiert man alle  $c_n^{(0)}$  und nähert die Summe als geometrische Reihe, erhält man die Gesamtzahl der Cluster

$$S_c^{(0)} = \frac{N}{1 + \sqrt{\gamma}}. \quad (5.283)$$

Geht man nun davon aus, dass die Sichtbarkeit der Flecken von der Anzahl aufeinanderfolgender Schichten gleichen Zustands abhängt, so besteht ein Zusammenhang dieser Sichtbarkeit mit der Anzahl der Cluster. Dies motivierte die Untersuchung der Frage, mit welchen Wahrscheinlichkeiten ein Flip die Anzahl der Cluster erhöht oder verringert.

Es zeigte sich, dass im Gleichgewichtszustand nur jeder zweite Flip die Clusterzahl ändert; die andere Hälfte der Flips verschiebt lediglich die Cluster Grenzen. Ändert sich aber die Zahl der Cluster, so besteht offensichtlich eine Wahrscheinlichkeit von jeweils  $\frac{1}{2}$  für eine Erhöhung oder Verringerung von  $S_c$ . Es ist bemerkenswert, dass hier Ähnlichkeiten zu einem Random Walk vorliegen.

Stellt man dieselben Überlegungen abseits des Gleichgewichts an, so erhält man von  $S_c$  abhängige Wahrscheinlichkeiten  $p_0$  für den Erhalt der Clusterzahl und  $\tilde{p}_\uparrow$  sowie  $\tilde{p}_\downarrow$  für die Erzeugung oder Vernichtung von Clustern. Für diese Wahrscheinlichkeiten besteht – insbesondere bei geringer Kopplungsstärke  $\gamma$  – näherungsweise ein linearer Zusammenhang mit der Anzahl der Cluster  $S_c$ . Es liegt also angenähert ein Zufallsprozess mit der Zustandsvariable  $S_c$  vor, bei dem die Wahrscheinlichkeit der Änderung der Zustandsvariable proportional zur Abweichung der Zustandsvariable vom Gleichgewichtszustand ist. In der detaillierten Behandlung dieses den Gleichgewichtszustand stabilisierenden Zufallsprozesses, des „harmonischen Random Walks“, ergab sich für die Zustandsvariable eine Binomialverteilung, die durch eine Normalverteilung approximiert werden konnte.

Daraufhin wurden zwei Modelle der Sichtbarkeit von Flecken diskutiert:

- Einerseits kann das System wie im einfachen statistischen Modell des vorigen Kapitels in Doppelschichten unterteilt und dann ausgewertet werden. Dabei wird jeweils die Zahl  $n_{00}$ ,  $n_{10}$ ,  $n_{01}$  sowie  $n_{11}$  der Doppelschichten mit den Zuständen  $(-1, -1)$ ,  $(+1, -1)$ ,  $(-1, +1)$  und  $(+1, +1)$  bestimmt. Damit wird der erste Fleck als sichtbar definiert, wenn  $n_{00}$  einen Schwellenwert  $M = \lceil \alpha \lfloor \frac{N}{2} \rfloor \rceil$  erreicht, während zur Sichtbarkeit des zweiten Flecks  $n_{11} \geq M$  erfüllt sein muss.
- Andererseits kann auch bezüglich der Sichtbarkeit die willkürliche Unterteilung des Systems in Doppelschichten vermieden werden, indem das Auftreten der Zustände  $(-1, -1)$ ,  $(+1, -1)$ ,  $(-1, +1)$  und  $(+1, +1)$  für jedes Paar aufeinanderfolgender Schichten gezählt wird. So erhält man die Werte  $\tilde{n}_{00}$ ,  $\tilde{n}_{10}$ ,  $\tilde{n}_{01}$  und  $\tilde{n}_{11}$ , für die wiederum ein Schwellenwert  $M' = \lceil \alpha N \rceil$  besteht, der erreicht werden muss, damit ein Fleck als sichtbar gilt.

Nun lässt sich zwischen der Anzahl der Cluster und den Summen  $n_s = n_{00} + n_{11}$  sowie  $\tilde{n}_s = \tilde{n}_{00} + \tilde{n}_{11}$  ein Zusammenhang herstellen, der darauf beruht, dass die Zustände  $(+1, -1)$  und  $(-1, +1)$  nur an Cluster Grenzen vorkommen. Während für die paarweise Auswertung der exakte Zusammenhang  $\tilde{n}_s = N - S_c$  gilt, kann für die Doppelschicht-Auswertung nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angegeben werden, weil nur jedes zweite Schichtpaar ausgewertet wird und es dem Zufall überlassen ist, ob eine Cluster Grenze zu  $n_{10} + n_{01}$  beiträgt.

Damit folgte eine Analyse der möglichen Änderungen von  $n_{00}$ ,  $n_{11}$  und  $n_s$  sowie  $\tilde{n}_{00}$ ,  $\tilde{n}_{11}$  und  $\tilde{n}_s$  bei einem Flip. Mit analytischen Rechnungen und kinetischen Monte-Carlo-Simulationen konnten die Wahrscheinlichkeiten möglicher Übergänge bestimmt werden.

Mit Hilfe der Zustands- und Übergangswahrscheinlichkeiten konnten die Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten wesentlich effektiver und somit detaillierter als mit den zuvor ausgeführten Monte-Carlo-Simulationen berechnet werden. In der resultierenden Abbildung 5.49 ist gut zu sehen, dass sich das Verhalten des symmetrischen erweiterten Systems durch Veränderung der Kopplungsstärke  $\gamma$  erheblich variieren lässt: Bei geringen Kopplungen liegt die kritische Sichtbarkeit  $\alpha_{\text{crit}}$  bei  $\frac{1}{4}$ , wie es auch beim einfachen Doppelschichtsystem ohne Kopplung innerhalb der Doppelschicht der Fall ist. Mit wachsender Kopplung nähert sich  $\alpha_{\text{crit}}$  aber dem Wert  $\frac{1}{2}$ , der im System mit starker Kopplung innerhalb der Doppelschicht zu beobachten war.

Desweiteren konnte aus den Zustands- und Übergangswahrscheinlichkeiten die Frequenz der Sichtbarkeitsänderung berechnet werden. Es war sogar möglich, eine einfache analytische Näherung zu bestimmen. Die aus der etwas genaueren numerischen Auswertung resultierenden Schaubilder 5.54 und 5.55 zeigen, dass auch in diesem System sehr langsame Flipprozesse auftreten können. Bei geringen Kopplungsstärken  $\gamma$  ist dies insbesondere für große Sichtbarkeitsparameter  $\alpha$  der Fall. Bei niedrigem Sichtbarkeitsparameter zeigt sich eine Region langsamer Flips, die mit wachsendem  $\alpha$  in Richtung wachsender Kopplung wandert.

## Kapitel 6

# Analyse von HRTEM-Aufnahmen dekagonaler Quasikristalle

Aus den vorgestellten Simulationen ergeben sich für die verschiedenen Parameterbereiche konkrete Werte wie Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten und Flipfrequenzen, die sich experimentell überprüfen lassen. Dagegen sind die den Modellen zugrunde liegenden Annahmen wie die Art der Kopplung der Schichten oder Doppelschichten sowie die Modellparameter wie  $\gamma$  und  $\alpha$  nicht einfach aus experimentellen Daten herleitbar. Somit liegt es nahe, experimentell bestimmte Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten und Flipfrequenzen mit den Simulationsergebnissen zu vergleichen und so die Gültigkeit der verschiedenen Modellvarianten zu überprüfen und deren Parameterbereiche einzuschränken.

Leider existieren keine Veröffentlichungen, die die HRTEM-Bilder bezüglich dieser Größen quantitativ auswerten. Großzügigerweise stellte Edagawa aber einen Film eines seiner Experimente zur Verfügung, wodurch sich die Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten erstmals quantitativ abschätzen lassen.

### 6.1 Eigenschaften der Daten

Der Film zeigt HRTEM-Aufnahmen von einem dekagonalen Quasikristall bei 930 °C, auf dem sich helle Flecken bewegen, helle Flecken bilden oder helle Flecken verschwinden.

Die Daten liegen ursprünglich als MPEG-Datei vor, die 29,97 Einzelbilder (Frames) je Sekunde aufweist. In den Einzelbildern wiederum liegen die Intensitäten als Pixel in 256 Graustufen vor.

Bei der quantitativen Auswertung dieser Daten sind folgende Schwierigkeiten zu beachten:

- Sämtliche sichtbaren Strukturen bewegen sich in geringer Amplitude ständig relativ zueinander. Man kann sich die Bewegung der weißen Flecken anschaulich wie Rosinen

in einem Pudding vorstellen. Hierbei handelt es sich um thermische Fluktuationen.

- Das Bild als Ganzes schwankt, verkippt, rotiert mit großer Amplitude unregelmäßig in der Zeit. Als wahrscheinlichste Ursache dieser Bewegung sieht Edagawa Vibrationen, die sich durch den Wasserfluss ergeben, der für die Heiz-Vorrichtung nötig ist. Auch Klimaanlage, Pumpen oder Stimmen können Vibrationen verursachen, allerdings nicht in den hier relevanten Amplituden und Zeitskalen.
- Aufgrund der MPEG-Kompression ergeben sich außerdem sehr schnelle Fluktuationen der Helligkeitswerte, die beim direkten Ansehen der Filme nicht stark auffallen, beim Auswerten von Einzelbildern aber störend sind.
- Natürlich muss der Algorithmus damit zurecht kommen, dass die auszuwertenden Flecken verschwinden und an etwas anderer Stelle wieder auftauchen können.
- Die Intensität des Hintergrunds variiert räumlich und zeitlich.

## 6.2 Verfahren zur numerischen Auswertung

Somit sind bei der numerischen Auswertung eines solchen Films folgende Aufgaben zu lösen:

- Aus den Pixeldaten  $z(x, y)$  der einzelnen Frames sind die Positionen und Intensitäten von Flecken zu extrahieren.
- Mit den so bestimmten Positionen  $\mathbf{p}_i(n)$  von Referenz-Flecken muss für jeden betrachteten Frame  $n$  eine Koordinatentransformation ermittelt werden, die es erlaubt, die Bewegung des Versuchsaufbaus zu kompensieren.
- Im transformierten System kann nun für jeden betrachteten Frame an bestimmten Orten  $\mathbf{q}_j(n)$  die Intensität bestimmt werden. Aus diesen Intensitäten kann der zeitliche Verlauf der Sichtbarkeit bestimmt werden, wobei das Rauschen zu berücksichtigen ist. Als Endergebnis erhält man daraus die Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten und Flipfrequenzen bestimmter Flecken.

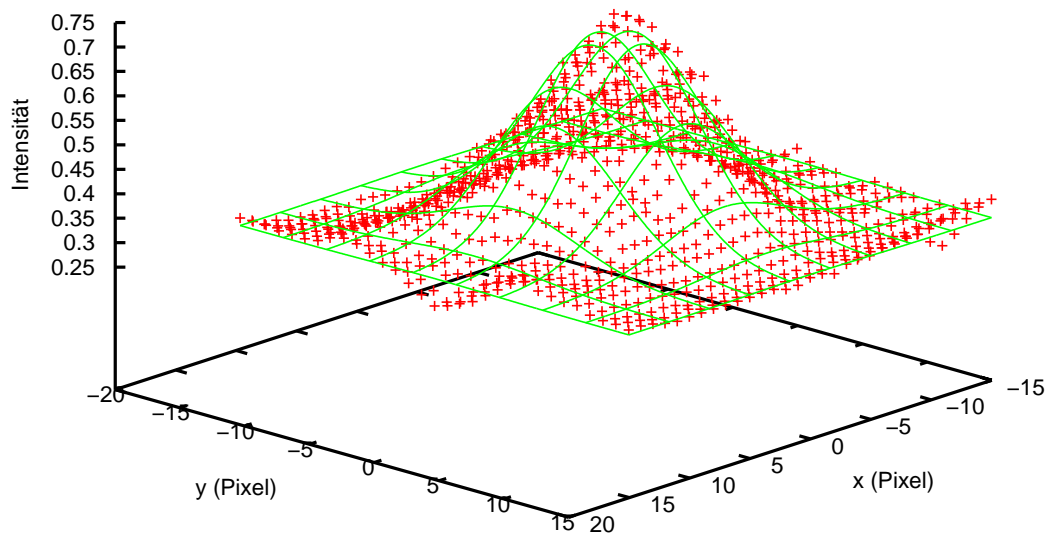
### 6.2.1 Fitten eines Flecks

Für den im Folgenden skizzierten Algorithmus benötigt man also für bestimmte Flecken in der Nähe gegebener Startpositionen  $\mathbf{r}_{0,i} = (x_{0,i}, y_{0,i})$  die tatsächlichen Positionen  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$  sowie die Intensität  $A_i$  der jeweiligen Flecken.

Hierzu bietet es sich an, eine Gauß-Funktion

$$f(\mathbf{r}; A_i, B_i, z_{0,i}, \mathbf{r}_i) = z_{0,i} + A_i \cdot e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2}{2B_i^2}} \quad (6.1)$$





**Abbildung 6.1:** Fit einer Gaußfunktion an einen Peak; die Intensität ist der auf das Intervall  $[0; 1]$  normierte Helligkeits-Wert des jeweiligen Pixels.

an die Intensität  $z(\mathbf{r})$  zu fitten, wobei  $\mathbf{r} = (x, y)$  die Pixel im Frame beschreiben und  $z(\mathbf{r})$  die auf das Intervall  $[0; 1]$  normierte Helligkeit an der entsprechenden Stelle ist. Der Parameter  $B_i$  beschreibt die Peak-Breite und  $z_{0,i}$  die „Hintergrund-Intensität“, also die Helligkeit der Umgebungspixel. Letzterer Parameter ist aufgrund der stark schwankenden Hintergrund-Helligkeit unbedingt nötig.

Zur Bestimmung der Parameter lässt sich für alle Umgebungspixel der Fehler

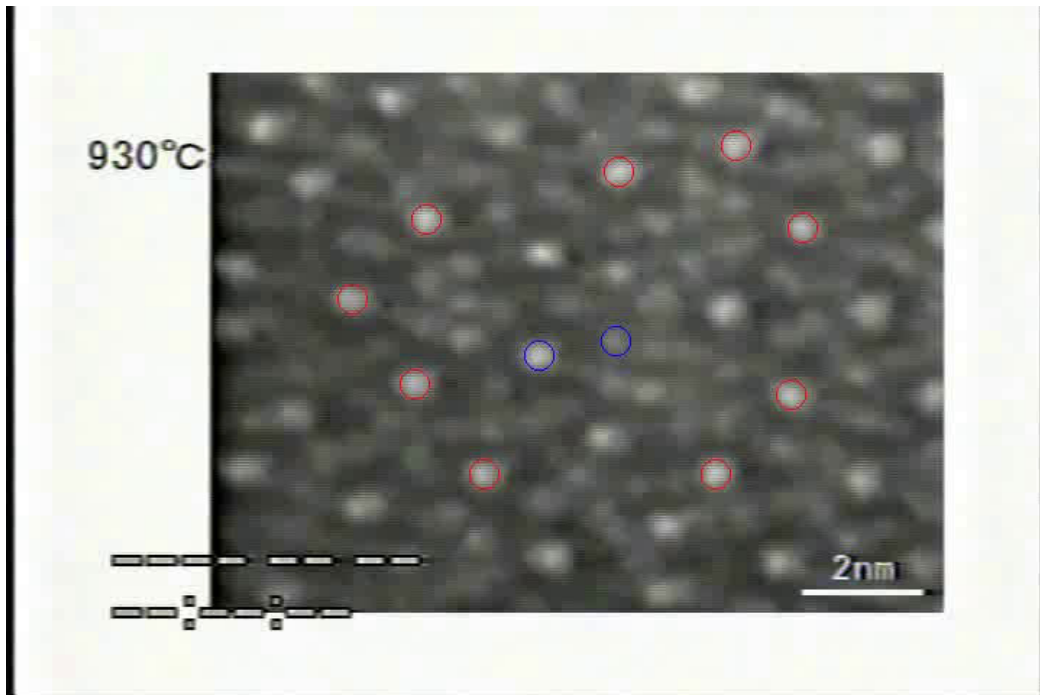
$$\Delta z_i(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}; A_i, B_i, z_{0,i}, \mathbf{r}_i) - z(\mathbf{r}) \quad (6.2)$$

ansetzen, woraus sich nach Quadrieren und Summation über alle betrachteten Pixel ein numerisch behandelbares Optimierungsproblem ergibt.

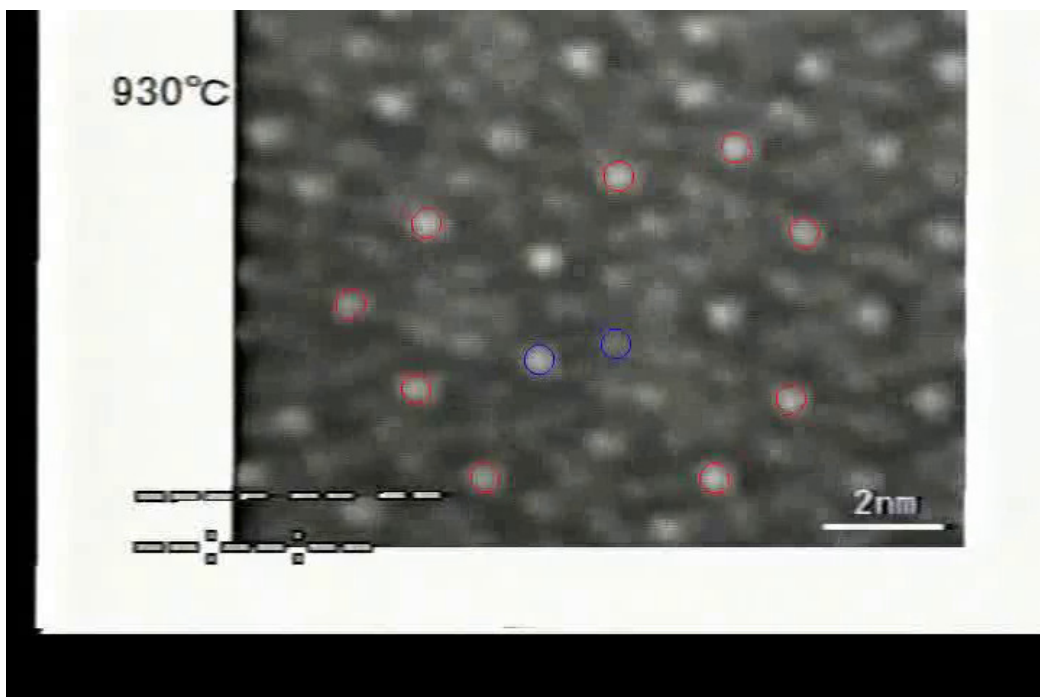
Hierzu wird der bewährte Levenberg-Marquardt-Algorithmus [56, 57] eingesetzt. Damit die Gauß-Funktionen bei den gegebenen schwierig zu behandelnden Daten auch wirklich an helle Flecken angepasst werden, werden dabei für sämtliche Parameter relativ strikte Unter- und Obergrenzen angegeben; es ist also unabdingbar, schon grob die Positionen und die Peak-Breite zu kennen.

## 6.2.2 Koordinatentransformation

Um die Bewegung des Bildes zu berücksichtigen, ist es notwendig, die Positionen ausgewählter Flecken  $\mathbf{p}_i(n)$  zu verfolgen. Dazu wird für jeden Frame ausgehend von den Positionen im vorhergehenden Frame  $\mathbf{p}_i(n-1)$  wie oben erläutert eine Gauß-Funktion angepasst, wobei sich hier die Peak-Position relativ weit verschieben darf. Damit  $\mathbf{p}_i(n)$  im Falle des Verschwindens eines Flecks nicht zu einem anderen Peak wandert, ist aber auch hier eine Beschränkung notwendig.



(a) Ausgangskonfiguration



(b) Späterer Frame

**Abbildung 6.2:** Diese Einzelbilder zeigen HRTEM-Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten. Dabei wurde das untere Bild so transformiert, dass die Peakpositionen möglichst den Ausgangspositionen entsprechen. Die roten Kreise markieren hierbei Referenz-Peaks an den transformierten Positionen  $\mathbf{M}(n)\mathbf{p}_i(n) + \mathbf{v}(n)$  während die blauen Kreise die auszuwertenden Peaks bei  $\mathbf{M}(n)\mathbf{q}_j(n) + \mathbf{v}(n)$  kennzeichnen. Die Notwendigkeit der Transformation erkennt man insbesondere am stark verschobenen Rahmen sowie am leicht verkippten linken Bildrand. Die Bilder basieren auf von K. Edagawa bereitgestellten Filmen [55].

Ausgehend von der Start-Konfiguration  $\mathbf{p}_i(0)$  lässt sich nun eine Koordinatentransformation  $(\mathbf{M}(n), \mathbf{v}(n))$  bestimmen, so dass

$$\mathbf{p}_i(0) \approx \mathbf{M}(n)\mathbf{p}_i(n) + \mathbf{v}(n) \quad (6.3)$$

beziehungsweise

$$\mathbf{p}_i(n) \approx \mathbf{M}^{-1}(n) (\mathbf{p}_i(0) - \mathbf{v}(n)). \quad (6.4)$$

Als erster Ansatz zur Bestimmung der Koordinatentransformation wurden für Frame  $n$  nach Bestimmen von  $\mathbf{p}_i(n)$  die „besten“ drei Fits  $i_1, i_2, i_3$  ausgewählt, woraus sich bei linearer Unabhängigkeit die Transformation analytisch bestimmen lässt: Aus den vier Gleichungen

$$\mathbf{M}(n) (\mathbf{p}_{i_2}(n) - \mathbf{p}_{i_1}(n)) = \mathbf{p}_{i_2}(0) - \mathbf{p}_{i_1}(0) \quad (6.5)$$

$$\mathbf{M}(n) (\mathbf{p}_{i_3}(n) - \mathbf{p}_{i_1}(n)) = \mathbf{p}_{i_3}(0) - \mathbf{p}_{i_1}(0) \quad (6.6)$$

kann  $\mathbf{M}(n)$  bestimmt werden und daraus  $\mathbf{v}(n) = \mathbf{p}_{i_1}(0) - \mathbf{M}(n)\mathbf{p}_{i_1}(n)$ .

Problematisch an diesem Ansatz ist die Auswahl der drei Referenz-Peaks: Einerseits sollten hier die Peaks ausgewählt werden, die mit geringem Fehler gefittet werden konnten. Andererseits ist für die Genauigkeit der Transformation wichtig, dass die Punkte weit auseinander liegen und keine lineare Abhängigkeit auftritt; ideal ist ein großes gleichseitiges Dreieck. Damit die Transformation repräsentativ ist für den Bereich der Probe, in dem sich die auszuwertenden Positionen  $\mathbf{q}_j(n)$  befinden, sollten sich diese außerdem innerhalb dieses Dreiecks befinden.

Ein weiteres Problem ist die schlechte Statistik: Fluktuiert die Position eines der drei Punkte stark, ändert sich entsprechend die daraus bestimmte Transformation, was wiederum zu stark fluktuierenden Auswertungspositionen  $\mathbf{q}_j(n)$  führt.

Dieses Problem lässt sich beheben, indem wesentlich mehr als drei Referenz-Flecken gewählt werden, die gleichmäßig um die Auswertungspositionen verteilt sein sollten. Selbst nach Ausschluss der schlecht zu fittenden Peaks (beispielsweise Flecken, die gerade verschwunden sind) erhält man so ein überbestimmtes System zur Bestimmung der Transformation.

Bei gegebener Transformation  $(\mathbf{M}(n), \mathbf{v}(n))$  lässt sich der Fehler

$$\Delta\mathbf{p}_i(n) = \mathbf{M}^{-1} (\mathbf{p}_i(0) - \mathbf{v}(n)) - \mathbf{p}_i(n) \quad (6.7)$$

angeben, womit sich die Bestimmung der Transformation wiederum zu einem Optimierungsproblem der Fehlerquadratsumme reduzieren lässt: Bei  $k$  gefitteten Positionen  $\mathbf{p}_i(n)$  ergeben sich hiermit  $2k$  Gleichungen zur Bestimmung der sechs Parameter  $N_{xx}(n)$ ,  $N_{xy}(n)$ ,  $N_{yx}(n)$ ,  $N_{yy}(n)$ ,  $w_x(n)$ ,  $w_y(n)$  mit  $\mathbf{N} := \mathbf{M}^{-1}$ ,  $\mathbf{w} := -\mathbf{M}^{-1}\mathbf{v}$ .

Auch hier werden die Parameter sinnvollerweise beschränkt, damit ein Frame schlechter Qualität die Transformation nicht soweit verschlechtern kann, dass in den folgenden Frames Fits scheitern. Bei Frames schlechter Qualität, bei denen nur wenige Peaks gefittet werden können, bietet es sich auch an, die Koordinatentransformation doch analytisch zu ermitteln.

### 6.2.3 Auswerten der Daten

Mit dieser Transformation ( $\mathbf{M}(n), \mathbf{v}(n)$ ) kann für die auszuwertenden Positionen (zu Anfang  $\mathbf{q}_j(0)$ ) als Startpositionen für die Fits  $\mathbf{q}_j(n) = \mathbf{M}^{-1}(n) (\mathbf{q}_j(0) - \mathbf{v}(n))$  gewählt werden.

Da nach der Transformation die Schwankungen großer Amplitude eliminiert sind, müssen nur noch die kleineren thermischen Fluktuationen berücksichtigt werden, so dass beim Fit der auszuwertenden Peaks eine wesentlich geringere Abweichung der Position zugelassen werden sollte, was insbesondere bei verschwindendem Fleck wichtig ist, da so verhindert werden kann, dass letztlich ein benachbarter Fleck ausgewertet wird.

### 6.2.4 Zusammenfassung des Algorithmus

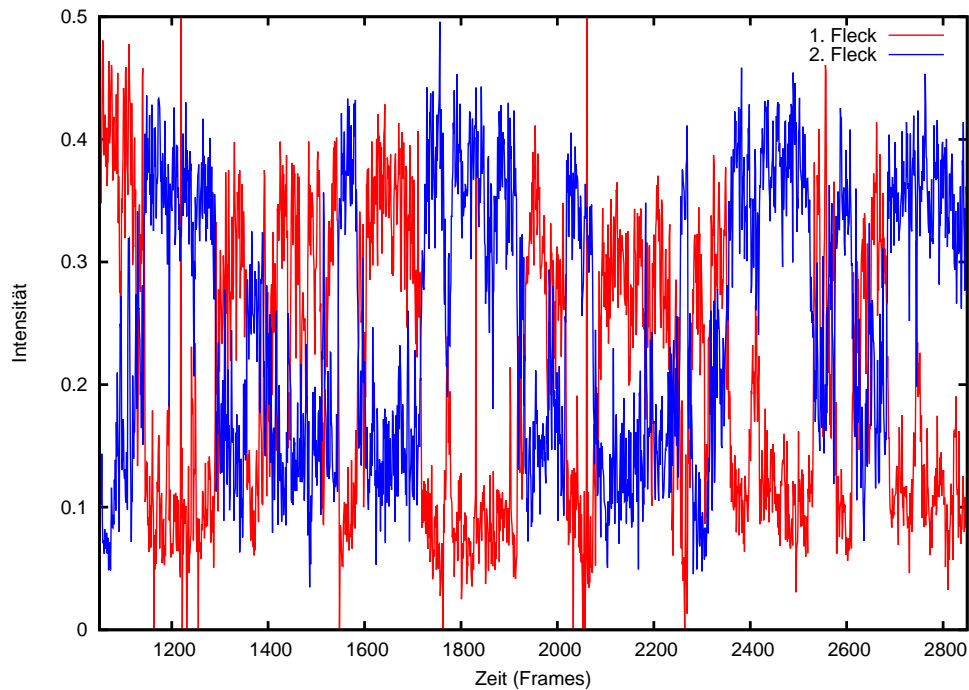
Es sind also bei gegebenen Peak-Positionen  $\mathbf{p}_i(n-1)$  im vorhergehenden Frame folgende Schritte bei der Auswertung des nächsten Frames nötig:

- Ausgehend von  $\mathbf{p}_i(n-1)$  wird eine Gauß-Funktion an die Intensitäts-Verteilung angepasst. Für die Referenz-Flecken  $i_r$ , für die das gelingt, erhält man so die neuen Positionen  $\mathbf{p}_{i_r}(n)$ .
- Aus diesen neuen Positionen bestimmt man nun durch Minimierung der Fehlerquadratsumme die neue Transformation ( $\mathbf{M}(n), \mathbf{v}(n)$ ).
- Als Position der Referenz-Peaks, für die keine neuen Positionen bestimmt werden konnten, kann nun  $\mathbf{p}_{i \neq i_r}(n) = \mathbf{M}^{-1}(n) (\mathbf{p}_i(0) - \mathbf{v}(n))$  gesetzt werden.
- Zur Auswertung von Peaks werden nun ausgehend von  $\mathbf{q}_j(n) = \mathbf{M}^{-1}(n) (\mathbf{q}_j(0) - \mathbf{v}(n))$  Gauß-Funktionen an die Intensitäts-Verteilung gefittet, wobei diesmal die Parameterbereiche stärker eingeschränkt sind. Aus dieser Optimierung ergeben sich nun die zu bestimmenden Werte wie Intensität und Breite des Peaks.

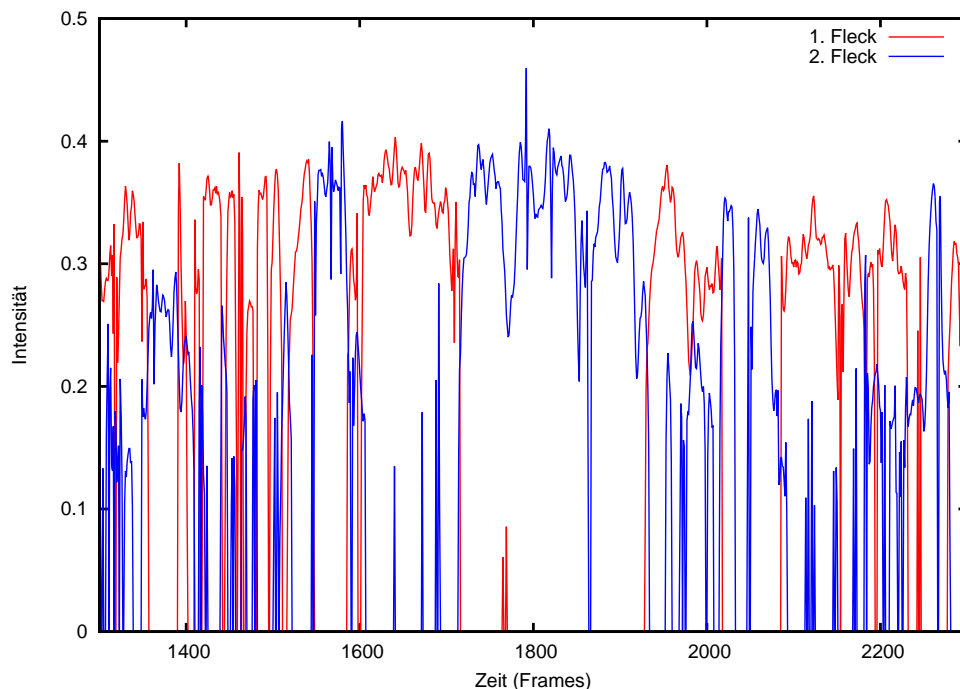
### 6.2.5 Rauschen

Bei der Auswertung (Abbildung 6.3 zeigt den Intensitätsverlauf zweier benachbarter Flecken) stellte sich heraus, dass bedingt durch die MPEG-Kompression das ohnehin schon starke Rauschen des Hintergrunds nochmals verstärkt wird. Das Rauschen äußert sich einerseits in hochfrequenten Schwankungen der Intensität und andererseits darin, dass kurzfristig auftretende Artefakte beim Fit-Prozess als schwache Peaks identifiziert werden, die nur über wenige Frames vorliegen.

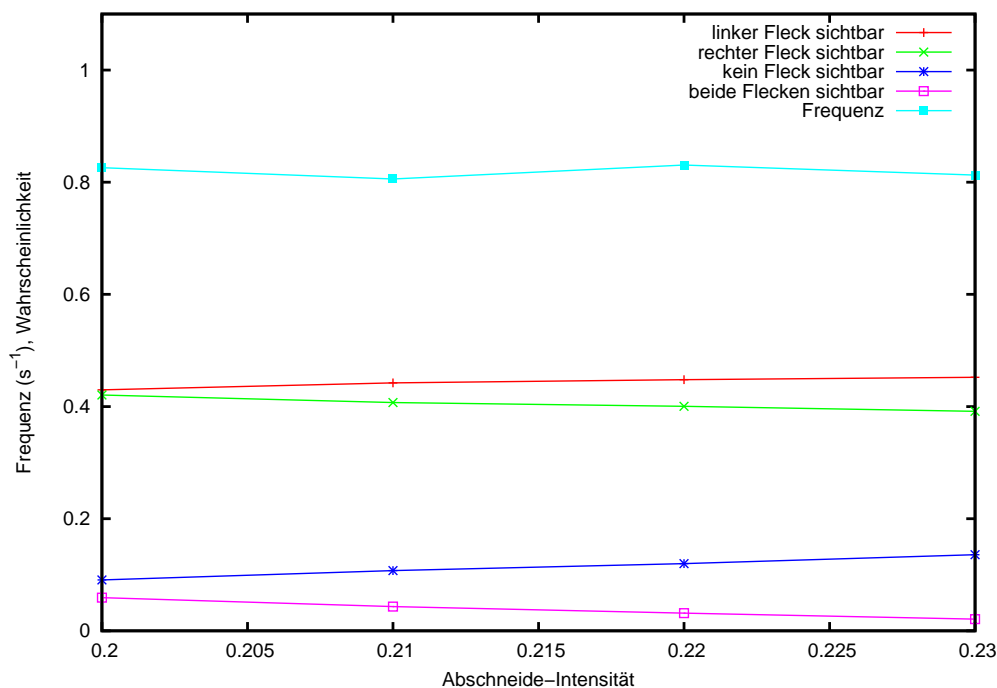
Um dieses Problem abzuschwächen, bietet es sich an, beim Fit-Prozess eine über dem Grundrauschen liegende Mindestintensität anzugeben und zusätzlich die Peak-Breite entsprechend einzuschränken. Desweiteren werden in der Nachbearbeitung der Daten Peaks



*Abbildung 6.3:* Die Intensitäten zweier Peaks über der Frame-Nummer aufgetragen vor der Reduktion des Rauschens. Schon hier ist klar erkennbar, dass die Intensitätsschwankungen der Flecken korreliert sind.



*Abbildung 6.4:* Die Intensitäten zweier Peaks über der Frame-Nummer aufgetragen nach der Reduktion des Rauschens. Um Frame 1700 herum erkennt man einen korrelierten Sprung.



**Abbildung 6.5:** Dieses Schaubild zeigt die Wahrscheinlichkeiten der Zustände sowie die mittlere Flipfrequenz in Abhängigkeit von der Abschneide-Intensität.

verworfen, wenn sie nur über wenige Frames zu beobachten sind. Das hochfrequente Rauschen kann durch Verwenden eines gewichteten gleitenden Mittelwerts abgebildert werden. Wie man Abbildung 6.4 entnehmen kann, ist so eine wesentliche Verbesserung des Rauschverhaltens möglich.

### 6.3 Resultierende Werte

Abbildung 6.5 zeigt die Auswertung für den Bereich zwischen Frames 1100 und 2300, in dem die Datenqualität ausreichend war, um die Referenzpositionen auf den Flecken zu halten. Abhängig von der Abschneide-Intensität, unter der ein Fleck als nicht vom Rauschen zu trennen und damit als unsichtbar angesehen wird, sind hier die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Zustände sowie die mittlere Flip-Frequenz angegeben. Die Frequenzen liegen hier knapp über 0,8 Hz, die Wahrscheinlichkeit, einen der beiden Flecken zu sehen zwischen 40 % und 45 %. Diese Werte variieren bei verschiedenen Abschneide-Intensitäten kaum; es ist also auf diese Weise gelungen, sowohl die Flipfrequenz als auch die Wahrscheinlichkeiten  $p_0$  und  $p_1$  für die betrachteten Flecken dieser Probe zu bestimmen.

Die Wahrscheinlichkeit, keinen hellen Fleck zu sehen, liegt mit etwa 10 % über der Wahrscheinlichkeit, dass beide Flecken zugleich sichtbar sind. Insbesondere letzter Wert ist aber stark von der Abschneide-Intensität abhängig, so dass es nicht sinnvoll erscheint, hier einen

genauen Wert anzugeben.

Insgesamt muss leider festgestellt werden, dass es aufgrund der Auswahl und Eigenschaften der Daten fraglich ist, inwieweit diese Ergebnisse repräsentativ für die untersuchte Probe oder gar das Material an sich sind. Einerseits konnte der Fit-Prozess nur für eine sehr kurze Zeitspanne angewandt werden, die nicht repräsentativ für die gesamte Beobachtungsdauer sein muss, und andererseits können die Ergebnisse bei der Reduktion des Rauschens verfälscht worden sein – dies ist insbesondere aufgrund der wegen des starken Hintergrundrauschens notwendigerweise sehr hoch gewählten Abschneideintensität der Fall. Desweiteren scheint der im untersuchten Film ablaufende Prozess nicht genau dem in [3] beschriebenen Flip zwischen zwei Positionen zu entsprechen. Vielmehr scheint es mindestens einen weiteren Fleck zu geben, dessen Helligkeitsschwankungen mit denen der beiden beobachteten Flecken korreliert ist. Insofern ist insbesondere die Wahrscheinlichkeit dafür, dass „beide“ Flecken gleichzeitig sichtbar sind, nicht aussagekräftig. Aus demselben Grund besteht die Möglichkeit, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ausschließlich ein bestimmter Fleck beobachtet wird, tatsächlich kleiner ist als die hier ermittelten Werte.

## 6.4 Vergleich des Experiments mit der Simulation

Aufgrund der oben diskutierten Probleme bei der Auswahl und Auswertung der Daten ist es fraglich, inwieweit der quantitative Vergleich der so gewonnenen Werte mit den Simulationsergebnissen sinnvoll ist. Auch fehlen genaue Angaben zu den experimentellen Details: So konnte Edagawa beispielsweise zur Probendicke keine definitive Aussage treffen; als groben Schätzwert nannte er einen Bereich zwischen 20 nm und 30 nm, was 100 bis 150 Schichten entsprechen würde.

Daher sollen hier eher qualitative Überlegungen angestellt werden. Sollten die so ermittelten Daten einigermaßen repräsentativ für das Material sein, so fällt auf, dass die Wahrscheinlichkeiten dafür, dass beide Flecken zugleich sichtbar sind, sehr gering ist. Zudem ist es sehr unwahrscheinlich, dass keine Flecken beobachtet werden können. Unter der Annahme, dass erstere Beobachtung nicht darauf zurückzuführen ist, dass weitere Flecken an der kollektiven Bewegung beteiligt sind, können die experimentellen Beobachtungen am ehesten mit den Modellsystemen in der Nähe der kritischen Sichtbarkeit  $\alpha_{\text{crit}}$  in Einklang gebracht werden. Allerdings sind im erweiterten Modell selbst in diesem Bereich die Wahrscheinlichkeiten dafür, dass beide Flecken sichtbar sind, höher. Hier erfüllt das Doppelschicht-Modell mit starker Kopplung innerhalb der Doppelschicht die Erwartungen bei großem  $\alpha$  wesentlich besser (Abbildung 4.8). Hier sind, wie Abbildung 4.14 entnommen werden kann, bei einer geringen Kopplung  $\gamma$  zwischen den Doppelschichten durchaus hohe Flip-Zeiten zu erwarten.

Als weitere physikalische Befunde, die die Parameterwahl einschränken, könnten die typischen Höhen der Energiebarrieren in Quasikristallen herangezogen werden. Simulationen [38, 39] dazu ergeben allerdings aufgrund des eingesetzten Verfahrens nur eine Obergrenze

von 0,9 eV für Aluminiumatome, der tatsächliche Wert wird deutlich darunter liegen. Experimente [58] ergeben für Mangan 0,20 eV und für Palladium 0,64 eV als Aktivierungsenergie bei Diffusionsvorgängen in Quasikristallen; die Energiebarrieren für Aluminium bzw. das in Edagawas System vorkommende Kupfer und Kobalt wurden leider nicht bestimmt. Geht man davon aus, dass von Vorgängen in den Nachbarschichten verursachte Veränderungen  $\Delta$  der Höhe der Energiebarrieren wesentlich kleiner sind als die ursprüngliche Barrierenhöhen, so kann man diese Aktivierungsenergien als sehr großzügige Schätzung einer oberen Grenze für diese Veränderungen ansehen. Damit ergibt sich als großzügige Abschätzung des Wertebereichs von  $\gamma$  die Obergrenze  $\gamma_{\text{lim}} = e^{\frac{\Delta}{kT}}$ .

Für den Palladium-Wert erhält man so  $\gamma_{\text{lim}} = 745$ , für das Mangan dagegen  $\gamma_{\text{lim}} = 7,9$ . Einerseits zeigt dies, dass der im letzten Kapitel behandelte Wertebereich von  $\gamma$  ausreichend war, andererseits weist die Tatsache, dass sich trotz des exponentiellen Zusammenhangs und des Einsetzens einer sehr großzügigen Schätzung moderate Werte ergeben, darauf hin, dass kleine Werte von  $\gamma$  realistisch sind.

Für genauere Aussagen werden mehr experimentelle Daten benötigt: Neben den Höhen der Energiebarrieren sind dies insbesondere die genaue Beschreibung der Positionen und Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten aller Flecken, die korrelierte Helligkeitsschwankungen aufweisen, über längere Zeiträume und in größeren Gebieten auf der Probe. Zusätzlich wäre die genaue Kenntnis der Probendicke von Vorteil; die Abhängigkeit der Flipfrequenz und Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten von der Zahl der Schichten und der Temperatur könnte Hinweise auf die Wahl des geeigneten Modells geben.



# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersuchte die Dynamik von Flips in Quasikristallen. Dies erfolgte einerseits in eindimensionalen Modellsystemen und andererseits in statistischen Modellsystemen für dekadonales AlCuCo, basierend auf einem Strukturmodell von G. Zeger.

Eines der Ziele war dabei, verschiedene experimentelle Beobachtungen von K. Edagawa theoretisch nachzuvollziehen: Einerseits stellte Edagawa in Quasikristallen eine ungewöhnlich hohe Wärmekapazität fest, die den nach Dulong-Petit zu erwartenden Wert übertraf. Andererseits stellte er HRTEM-Beobachtungen von dekadonalen Quasikristallen an, bei denen er eine bemerkenswerte zeitliche Entwicklung feststellen konnte: Helle Flecken, die an den Vertices eines gedachten Tilings lagen, verschwanden und erschienen an anderen Vertices des Tilings. Diese Flips von weißen Flecken erfolgten auf Zeitskalen von Sekunden oder gar Minuten, was einen eklatanten Gegensatz zu den atomaren Flips darstellt, die gemäß Neutronenbeugungsexperimenten in Zeitskalen von Pikosekunden erfolgen.

Zum grundlegenden Verständnis phasonischer Flips und für die Betrachtungen zur Wärmekapazität wurden zuerst niedrigdimensionale Modellsysteme untersucht: Als Grundlage für die folgenden Modelle wurden Rechnungen und Simulationen zum anharmonischen Oszillator der Form  $V(x) = ax^4 + bx^2$  angestellt. Darauf aufbauend wurden zwei eindimensionale Ketten von Teilchen mit dem Interaktionspotential  $V(x) = ax^4 + bx^2$  untersucht:

- Es wurden Simulationsergebnisse zur periodischen  $LS$ -Kette im Ortsraum beschrieben: Als Anregungen treten nicht nur Phononen auf, es werden auch lokalisierte Moden beobachtet: Breathers und Kink-Solitonen. Allerdings treten diese nur bei sehr hohen Energien auf, so dass sie bei den weiteren Simulationen keinen Einfluss auf die beobachteten Größen haben konnten.
- Die quasiperiodische dynamische Fibonaccikette wurde bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften im Ortsraum untersucht. Die Simulationen ergaben, dass zur Auslösung eines Flips eine Energieschwelle überschritten werden muss und dementsprechend bei der Fliphäufigkeit ein Arrheniusgesetz vorliegt.

Außerdem gibt es niederenergetische lokalisierte Moden, die bei der Propagation Flips auslösen können, da sie die Energie der betroffenen Teilchen über obige Energieschwelle hinaus anheben können.

Desweiteren zeigte sich, dass die thermodynamischen Eigenschaften des Systems nicht

wesentlich von der Konfiguration bestimmt werden, sondern hauptsächlich durch das Wechselwirkungspotential: Die Temperaturabhängigkeit der Mittelwerte der untersuchten Größen ist in der dynamischen Fibonaccikette dieselbe wie die für nicht wechselwirkende Teilchen in einem externen Doppelmuldenpotential.

Damit ließ sich nun die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der dynamischen Fibonaccikette auf die analytisch leicht durchführbare Berechnung für Teilchen in der Doppelmulde reduzieren. Es zeigte sich damit, dass das Auftreten von Werten, die über das nach Dulong-Petit zu erwartende hinausgehen, durch das Vorliegen eines anharmonischen Potentials erklärt werden kann.

Daraufhin wurden statistische Modelle für dekadonales AlCuCo aufgestellt: Basierend auf einem Strukturmodell von Zeger et al. wurde ein Ausschnitt eines Quasikristalls durch übereinanderliegende Rauten modelliert, die verschiedene Zustände annehmen können und miteinander wechselwirken:

Die Dynamik in diesen Modellen wurde angelehnt an das Verfahren kinetischer Monte-Carlo-Simulation definiert: Im System verändert sich in einem schrittweise vollzogenen Zufallsprozess der Zustand der Rauten gemäß einer durch die Nachbarrauten bestimmten Sprungrate.

Zusätzlich wurden verschiedene äußere Sichtbarkeitskriterien definiert, die das Auftreten der weißen Flecken in Edagawas Experimenten modellieren.

Zu diesen Modellen wurden dann analytische Rechnungen angestellt und Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, um die experimentellen Befunde Edagawas zu reproduzieren und die hinter den Beobachtungen stehenden Mechanismen zu studieren.

Als erstes Modell wurde das System in starker Anlehnung an das Strukturmodell in Doppelschichten aufgeteilt. Das daraus resultierende statistische Modell reproduziert in Simulationen in der Tat die langsame Evolution der weißen Flecken. Allerdings hat dieses Modell den Nachteil, analytisch nicht leicht behandelbar zu sein: Nur für einige Sonderfälle konnten die Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten der hellen Flecken genauer untersucht werden. Außerdem ist die willkürliche Unterteilung des Systems in Doppelschichten unbefriedigend.

Daher wurde ein erweitertes, symmetrisches Modell geschaffen, das diese Unterteilung vermeidet und in der analytischen Behandlung weniger komplex ist. In der analytischen Behandlung stellte sich heraus, dass sich im System schichtübergreifende Regionen gleichen Zustands, sogenannte Cluster bilden, die für die Sichtbarkeit der Flecken von herausragender Wichtigkeit sind.

Es konnte eine kopplungsabhängige Verteilung der Clustergrößen bestimmt werden, für die der Erwartungswert der Änderung ebendieser Verteilung verschwindet. Dieser Gleichgewichtszustand lässt sich durch eine mit zunehmender Clustergröße exponentiell abnehmende Clusterzahl beschreiben.

Die Cluster wandern, entstehen und zerfallen durch Flips. Dadurch ändert sich die Zahl der

Schichten gleichen Zustands und somit die Sichtbarkeit der weißen Flecken. Die Dynamik der Cluster erinnert an einen Random Walk; allerdings sind die Sprungwahrscheinlichkeiten hier nicht konstant, sondern zur Abweichung vom Gleichgewichtszustand proportional. Dieser den Gleichgewichtszustand stabilisierende Zufallsprozess, der „harmonische Random Walk“ wurde in analytischer und numerischer Rechnung untersucht und die Ergebnisse wurden auf das statistische Modell übertragen.

Auf diese Weise konnten analytische Näherungen sowohl für die Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten der weißen Flecken als auch für deren Flipfrequenzen bestimmt werden. Es zeigte sich in Simulation und direkter Rechnung, dass auch dieses statistische Modell die im Experiment beobachteten langen Flipdauern erklären kann. Im Gegensatz zum Doppelschichtmodell sind hier aber die der Flipdynamik zugrundeliegenden Mechanismen nachvollziehbar.

Um diese Ergebnisse mit experimentellen Befunden vergleichen zu können, wurden daraufhin von Edagawa zur Verfügung gestellte Beobachtungsdaten eines HRTEM-Experiments analysiert. Ziel war es, Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten und Flipfrequenzen zu bestimmen. Allerdings zeigte sich, dass nur kurze Ausschnitte dieser Beobachtungen zur kontinuierlichen numerischen Auswertung geeignet waren, so dass nicht klar ist, ob die Ergebnisse repräsentativ für das Material sind.

Vergleicht man dennoch die Simulationsergebnisse mit dem Experiment, so zeigt sich, dass den ermittelten Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten und den hohen Flipzeiten am ehesten ein Modell aus Doppelschichten entspricht, das eine geringe Kopplung der Doppelschichten untereinander aufweist, aber eine starke Kopplung innerhalb der Doppelschicht. Für weitergehende Aussagen zur Wahl eines geeigneten Modells sind mehr Daten aus Experiment und Simulation notwendig:

- Die Sichtbarkeitswahrscheinlichkeiten und Flipfrequenzen sollten für längere Beobachtungszeiträume bestimmt werden.
- Dabei muss bestimmt werden, ob mehr als zwei Flecken korrelierte Helligkeitsschwankungen aufweisen.
- Die Kenntnis der Probendicke ist notwendig.
- Die Untersuchung des Einflusses der Nachbarschichten auf die Höhen der Energiebarrieren ermöglicht die Abschätzung der Kopplungsstärke zwischen den Schichten.



# Anhang A

## Jacobische elliptische Funktionen

### A.1 Einführung

In den Rechnungen zur Doppelmulde und zu den kurzen Ketten treten jacobische elliptische Funktionen auf. Daher sollen diese hier gemäß meiner Diplomarbeit [24] eingeführt werden. Es handelt sich nur um einen kurzen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften und Rechenregeln, Details können [49] sowie besonders [59] entnommen werden. Zu numerischen Verfahren sei auf [24] sowie [60] verwiesen.

Als physikalischer Einstieg bietet sich die Lösung der Bewegungsgleichung eines Teilchens im Doppelmuldenpotential im Fall hoher Energien an. Nach Abschnitt 2.2.1 gilt der Energiesatz

$$\varepsilon = \left( \frac{\partial u}{\partial \tau} \right)^2 + u^4 - 2u^2. \quad (\text{A.1})$$

Daraus folgt die Beziehung

$$\tau = \pm \int \frac{du}{\sqrt{\varepsilon - u^4 + 2u^2}} \quad (\text{A.2})$$

Durch Substitution von  $u = \sqrt{1 + \varkappa} \cos \varphi$  mit  $\varkappa := \sqrt{\varepsilon + 1}$  lässt sich dies unter Ausnutzung von  $\cos^2 \varphi = 1 - \sin^2 \varphi$  zu folgendem Ausdruck vereinfachen:

$$\tau = \pm \frac{1}{\sqrt{2\varkappa}} \cdot \int \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \frac{1+\varkappa}{2\varkappa} \cdot \sin^2 \varphi}} \quad (\text{A.3})$$

Das Integral ist – bis auf die im Folgenden mit  $B$  bezeichnete Integrationskonstante – das elliptische Integral erster Art

$$F(\varphi|m) := \int_0^\varphi \frac{d\vartheta}{\sqrt{1 - m \cdot \sin^2 \vartheta}}. \quad (\text{A.4})$$

Damit ergibt sich für  $\tau$

$$\tau = \pm \frac{1}{\sqrt{2\kappa}} \cdot (F(\varphi|m) - B) \quad (\text{A.5})$$

mit dem Parameter  $m = \frac{1+\kappa}{2\kappa}$ , der bei hohen Energien ( $\kappa > 1$ ) im üblicherweise vorge-schriebenen Intervall  $[0; 1]$  liegt. Um nun  $u$  in Abhängigkeit von  $\tau$  berechnen zu können, muss die Umkehrfunktion von  $F$  bestimmt werden. Da der Integrand positiv ist, wächst  $F$  monoton, weshalb die Umkehrfunktion existiert. Sie heißt „Jacobi-Amplitude“ und wird mit  $\text{am}(x|m)$  oder  $\text{am } x$  bezeichnet.

Löst man damit nach  $\varphi$  auf, so erhält man schließlich

$$u = \sqrt{1 + \kappa} \cos \text{am} \left( \pm \sqrt{2\kappa} \tau + B|m \right). \quad (\text{A.6})$$

Diese Funktion  $\cos \text{am}$ , auch als „cosinus amplitudinis“ bezeichnet, ist eine der jacobischen elliptischen Funktionen und wird „cn“ genannt.

## A.2 Definition über elliptische Integrale

Ebenso wie der  $\text{cn}$  lassen sich weitere Funktionen definieren, die beim Lösen elliptischer Integrale auftreten. Die drei grundlegenden jacobischen elliptischen Funktionen sind dabei gegeben durch

$$\text{sn}(x|m) = \sin \text{am}(x|m) \quad (\text{A.7a})$$

$$\text{cn}(x|m) = \cos \text{am}(x|m) \quad (\text{A.7b})$$

$$\text{dn}(x|m) = \sqrt{1 - m \cdot \sin^2 \text{am}(x|m)}. \quad (\text{A.7c})$$

Daraus lassen sich nun sämtliche 16 (12) jacobischen elliptischen Funktionen folgendermaßen symbolisch durch Quotientenbildung definieren:

$$\text{pq}(x|m) = \frac{\text{pn}(x|m)}{\text{qn}(x|m)} \quad (\text{A.8a})$$

$$\text{nq}(x|m) = \frac{1}{\text{qn}(x|m)} \quad (\text{A.8b})$$

$$\text{pp}(x|m) = 1, \quad (\text{A.8c})$$

wobei  $p$  und  $q$  aus  $s, c, d$  oder  $n$  gewählt werden müssen

## A.3 Notation

Der Umgang mit elliptischen Integralen und Funktionen wird dadurch nicht leichter, dass es eine reiche Fülle von Notationen und Konventionen gibt. So gab es im Rahmen dieser

Arbeit beim Rechnen mit einer älteren Version des Computeralgebraprogramms „maple“ das Problem, dass bei der numerischen Auswertung des elliptischen Integrals erster Art eine andere Form verwendet wurde als beim Lösen des Integrals, das es auszuwerten galt.

Um keine Unklarheiten zu provozieren, wird in dieser Arbeit für elliptische Integrale ausschließlich die in Gleichung A.4 angegebene Legendre-Form verwendet, die von der „kanonischen Form“

$$F_{kan}(x|m) := \int_0^x \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-mt^2)}}$$

zu unterscheiden ist.

Für den zuvor mit  $m$  bezeichneten Parameter der elliptischen Integrale und Funktionen gibt es folgende Schreibweisen:

- $f(x|m)$
- $f(x, k)$  mit  $k^2 = m$ .  $k$  wird auch als „elliptischer Modul“ bezeichnet.
- $f(x)$  oder  $f x$ , wenn der Parameter aus dem Kontext hervorgeht.
- $f(x \setminus \alpha)$  mit  $\sin^2 \alpha = m$

Im einzigen in dieser Arbeit vorkommenden Fall, in dem der Typ des Parameters nicht aus der Schreibweise der Funktion hervorgeht, dem vollständigen elliptischen Integral erster Art

$$K(k) := F(\pi/2, k) = F(\pi/2 | k^2), \quad (\text{A.9})$$

wird der in der Literatur üblichere Parameter  $k$  bzw.  $m^{\frac{1}{2}}$  verwendet.

## A.4 Differentiation

Da die Jacobiampplitude  $\varphi = \text{am}(x|m)$  die Umkehrfunktion des elliptischen Integrals erster Art  $x = F(\varphi|m)$  ist, ist ihre Ableitung gleich dem Kehrwert der Ableitung dieses Integrals und somit der Kehrwert des Integranden:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \text{am}(x|m) &= \frac{d\varphi(x)}{dx} \\ &= \left( \frac{dx(\varphi)}{d\varphi} \right)^{-1} \\ &= \sqrt{1 - m \sin^2 \varphi} \\ &= \sqrt{1 - m \sin^2 \text{am}(x|m)} \\ &= \text{dn}(x|m) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Daraus kann man mit der Kettenregel unter anderem folgende Beziehungen gewinnen:

$$\frac{d}{dx} \operatorname{sn}(x|m) = \operatorname{cn}(x|m) \operatorname{dn}(x|m) \quad (\text{A.11a})$$

$$\frac{d}{dx} \operatorname{cn}(x|m) = -\operatorname{sn}(x|m) \operatorname{dn}(x|m) \quad (\text{A.11b})$$

$$\frac{d}{dx} \operatorname{dn}(x|m) = -m \operatorname{sn}(x|m) \operatorname{cn}(x|m) \quad (\text{A.11c})$$

Damit lässt sich zeigen, dass  $\operatorname{sn}$ ,  $\operatorname{cn}$  und  $\operatorname{dn}$  die Lösungen folgender Differentialgleichungen sind, wobei letztere den Bewegungsgleichungen des anharmonischen Oszillators entsprechen:

$$y'' = -(1+m)y + 2my^3 \quad (\text{A.12a})$$

$$y'' = -(1-2m)y - 2my^3 \quad (\text{A.12b})$$

$$y'' = (2-m)y - 2y^3 \quad (\text{A.12c})$$

## A.5 Definition über Thetafunktionen

Zur numerischen Auswertung und dem Verständnis ihres Verhaltens im Komplexen ist die Definition der jacobischen elliptischen Funktionen mit Hilfe der jacobischen Thetafunktionen hilfreich. Dazu sollen zunächst die Thetafunktionen als Potenzreihen definiert werden:

$$\vartheta_1(z, q) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^{n-\frac{1}{2}} q^{(n+\frac{1}{2})^2} e^{(2n+1)iz} \quad (\text{A.13a})$$

$$\vartheta_2(z, q) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} q^{(n+\frac{1}{2})^2} e^{(2n+1)iz} \quad (\text{A.13b})$$

$$\vartheta_3(z, q) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} q^{n^2} e^{2niz} \quad (\text{A.13c})$$

$$\vartheta_4(z, q) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n q^{n^2} e^{2niz} \quad (\text{A.13d})$$

Die in der englischsprachigen Literatur „nome“ genannte Größe  $q$  ist dabei durch

$$q := e^{-\pi \frac{K'}{K}} \quad (\text{A.14})$$

definiert, mit den vollständigen elliptischen Integralen  $K := K(k)$  und  $K' := K(k')$  sowie dem zu  $k$  komplementären elliptischen Modul  $k' = \sqrt{1-k^2}$  (im Folgenden auch mit  $m_1 = 1-m$  bezeichnet). Für  $|q| < 1$  (und damit  $m \neq 1$ ) konvergieren diese Folgen rasch.



Damit gilt die Definition

$$\operatorname{sn} u = \frac{\vartheta_3(0) \vartheta_1(u\vartheta_3(0)^{-2})}{\vartheta_2(0) \vartheta_4(u\vartheta_3(0)^{-2})} \quad (\text{A.15a})$$

$$\operatorname{cn} u = \frac{\vartheta_4(0) \vartheta_2(u\vartheta_3(0)^{-2})}{\vartheta_2(0) \vartheta_4(u\vartheta_3(0)^{-2})} \quad (\text{A.15b})$$

$$\operatorname{dn} u = \frac{\vartheta_4(0) \vartheta_3(u\vartheta_3(0)^{-2})}{\vartheta_3(0) \vartheta_4(u\vartheta_3(0)^{-2})}, \quad (\text{A.15c})$$

wobei  $q$  der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurde.

## A.6 Rechenregeln

Ähnlich wie bei den trigonometrischen Funktionen gibt es auch für die jacobischen elliptischen Funktionen algebraische Beziehungen der Quadrate. So folgen aus  $\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1$  sowie mit den Definitionen in Gleichung A.7 die Beziehungen

$$\operatorname{sn}^2(x|m) + \operatorname{cn}^2(x|m) = 1 \quad (\text{A.16})$$

$$\operatorname{dn}^2(x|m) + m \operatorname{sn}^2(x|m) = 1 \quad (\text{A.17})$$

Desweiteren lassen sich mit den Thetafunktionen folgende Additionstheoreme beweisen:

$$\operatorname{sn}(u+v) = \frac{\operatorname{sn} u \operatorname{cn} v \operatorname{dn} v + \operatorname{sn} v \operatorname{cn} u \operatorname{dn} u}{1 - m \operatorname{sn}^2 u \operatorname{sn}^2 v} \quad (\text{A.18a})$$

$$\operatorname{cn}(u+v) = \frac{\operatorname{cn} u \operatorname{cn} v - \operatorname{sn} u \operatorname{sn} v \operatorname{dn} u \operatorname{dn} v}{1 - m \operatorname{sn}^2 u \operatorname{sn}^2 v} \quad (\text{A.18b})$$

$$\operatorname{dn}(u+v) = \frac{\operatorname{dn} u \operatorname{dn} v - m \operatorname{sn} u \operatorname{sn} v \operatorname{cn} u \operatorname{cn} v}{1 - m \operatorname{sn}^2 u \operatorname{sn}^2 v} \quad (\text{A.18c})$$

Aus der Definition durch Thetafunktionen folgen auch folgende Funktionswerte für imaginäre Argumente:

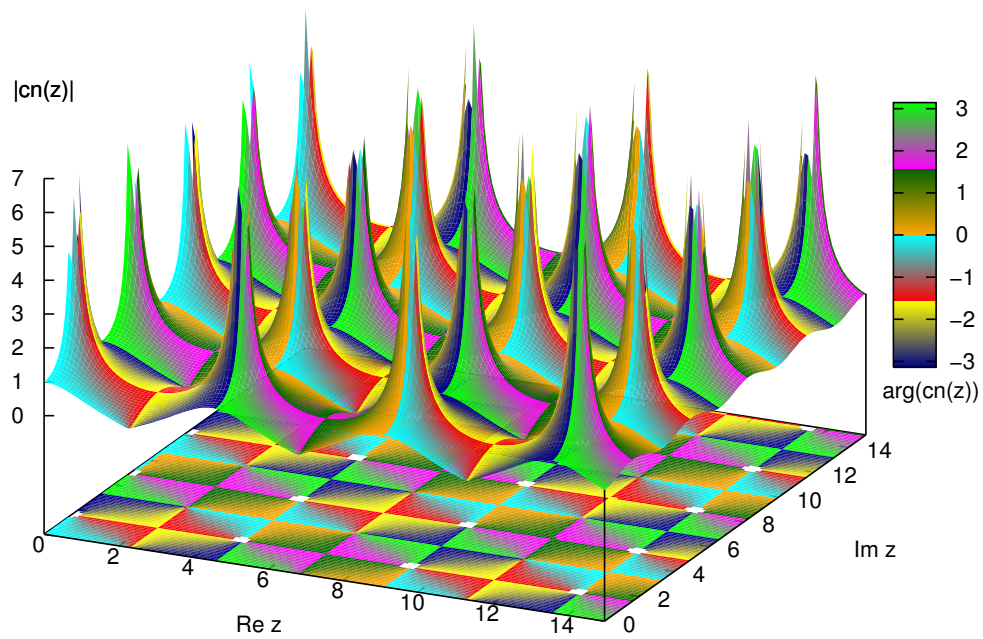
$$\operatorname{sn}(iu|m) = i \operatorname{sc}(u|m_1) \quad (\text{A.19a})$$

$$\operatorname{cn}(iu|m) = \operatorname{nc}(u|m_1) \quad (\text{A.19b})$$

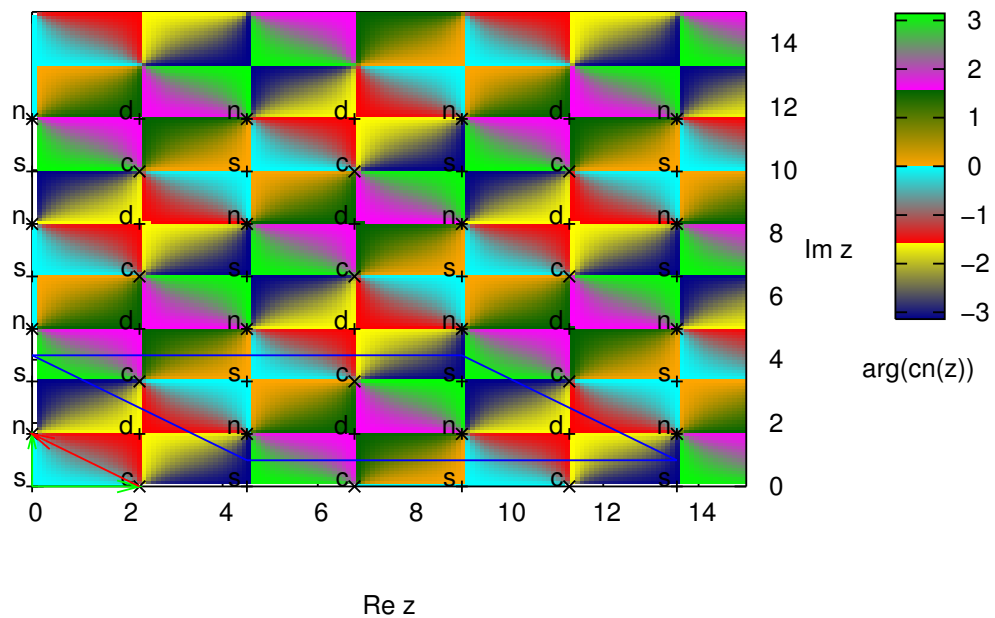
$$\operatorname{dn}(iu|m) = \operatorname{dc}(u|m_1) \quad (\text{A.19c})$$

mit dem komplementären Parameter  $m_1 := 1 - m$  bzw.  $k' = \sqrt{1 - k^2}$  („Jacobi's Imaginary Transformation“).

Damit und mit den Additionstheoremen lassen sich einfach Funktionswerte mit beliebigem komplexen Argument  $z = u + iv$  berechnen.



**Abbildung A.1:** Betrag des  $cn$  im Komplexen bei  $m = 0,8$ . Die Färbung kodiert das Argument dieses  $cn$ . [24]



**Abbildung A.2:** Periodizität des  $cn$  im Komplexen bei  $m = 0,8$  [24]

## A.7 Periodizität

Im Reellen folgt unmittelbar aus der Definition nach Gleichung A.7, dass  $\operatorname{sn}$ ,  $\operatorname{cn}$  und  $\operatorname{dn}$  die Perioden  $4K$ ,  $4K$  und  $2K$  mit dem vollständigen elliptischen Integral  $K := K(k)$  haben.

Wie sich am einfachsten mit den Thetafunktionen zeigen lässt, ist das Verhalten im Komplexen aber weitaus interessanter. Abbildung A.1 zeigt  $|\operatorname{cn}(x + iy|0,8)|$  wobei die Farbe zusätzlich – sozusagen als vierte Dimension –  $\arg \operatorname{cn}(x + iy|0,8)$  kodiert. Hier sieht man schon, dass der  $\operatorname{cn}$  nicht nur auf der reellen Achse periodisch ist.

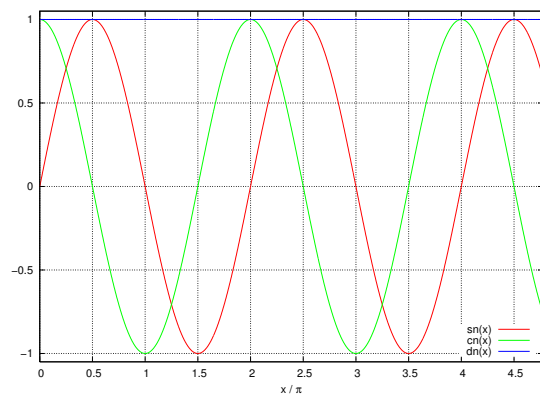
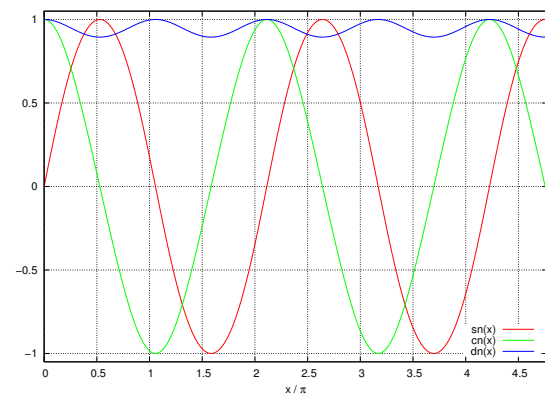
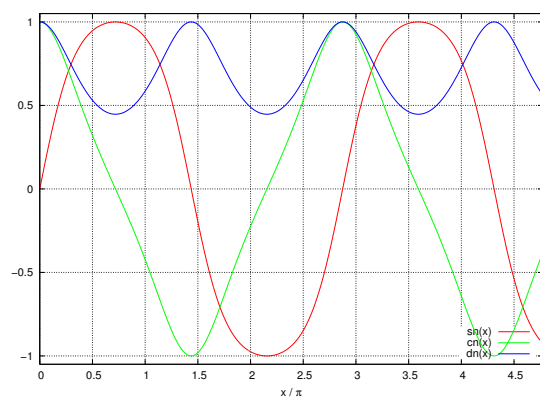
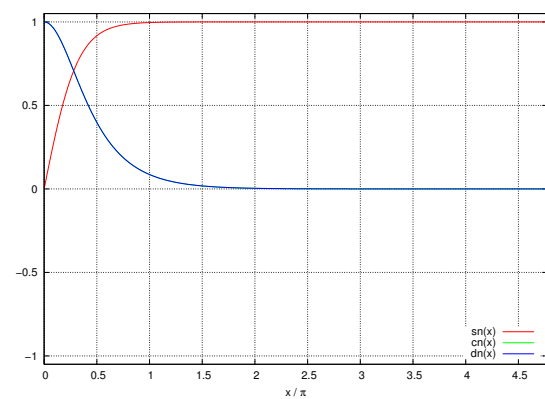
Diese Periodizität soll nun am Beispiel von Abbildung A.2, die dieselbe Funktion in Aufsicht zeigt, näher beschrieben werden. Zusätzlich sind dort die Punkte  $aK + i \cdot bK'$  mit  $a, b \in \mathbb{Z}$  mit  $+$ ,  $*$  und  $\times$  markiert. Dabei sind Nullstellen mit  $\times$  und Pole mit  $*$  gekennzeichnet, da hier der Betrag nicht dargestellt ist. Bezeichnet man diese Gitterpunkte noch so mit  $s$ ,  $c$ ,  $d$  und  $n$ , wie es in der Abbildung zu sehen ist, ergeben sich folgende für alle jacobischen elliptischen Funktionen  $pq$  gültigen Zusammenhänge:

- $pqu$  hat an jeder Stelle  $p$  (und nur dort) eine einfache Nullstelle.
- $pqu$  hat an jeder Stelle  $q$  (und nur dort) eine Pol (erster Ordnung).
- Die Strecke  $pq$  ist eine Halbperiode (roter Pfeil), die davon verschiedenen Strecken  $K$ ,  $iK'$  und  $K + iK'$  sind Viertelperioden (grüne Pfeile). Man kann die Funktion also durch periodisches vervielfachen einer Zelle, wie sie durch blaue Linien angedeutet ist, konstruieren.
- Jede Zelle enthält zwei Pole und zwei Nullstellen.

Genau diese Eigenschaft der Doppelperiodizität macht diese Funktionen zu elliptischen Funktionen, die durch folgende Eigenschaften definiert sind:

- Doppelperiodizität:  $f(z + 2\omega_1) = f(z)$  und  $f(z + 2\omega_2) = f(z)$  mit  $\frac{\omega_2}{\omega_1} \notin \mathbb{R}$ .
- Elliptische Funktionen sind meromorph, also abgesehen von isolierte Polstellen analytisch.

Die jacobischen elliptischen Funktionen  $pq$  lassen sich sogar eindeutig durch Forderung der oben angegebenen Eigenschaften bezüglich der Pole, Nullstellen und Periodizität definieren, wenn man zusätzlich noch den führenden Term der Reihenentwicklung um  $u = 0$  zu eins festlegt.

(a)  $m = 0$ (b)  $m = 0,2$ (c)  $m = 0,8$ (d)  $m = 1$ 

**Abbildung A.3:** Verlauf des  $sn$ ,  $cn$  und  $dn$  im Reellen für verschiedene Parameter  $m \in [0; 1]$ . In (d) liegen dabei  $cn$  und  $dn$  übereinander. [24]

## A.8 Bedeutung des Parameters

Normalerweise erlaubt man für den Parameter  $m$  jeden Wert aus dem Intervall  $[0; 1]$ . Für  $m = 0$  ergibt sich mit  $F(x|0) = x$  unmittelbar aus den Definitionen in Gleichung A.7

$$\operatorname{sn}(x|0) = \sin x \quad (\text{A.20a})$$

$$\operatorname{cn}(x|0) = \cos x \quad (\text{A.20b})$$

$$\operatorname{dn}(x|0) = 1 \quad (\text{A.20c})$$

Für  $m = 1$  folgt dagegen mit  $F(x|1) = \ln \frac{1+\sin \varphi}{\sqrt{1-\sin^2 \varphi}}$  und den Beziehungen der Quadrate der Funktionen nach den Gleichungen A.16 und A.17

$$\operatorname{sn}(x|1) = \tanh x \quad (\text{A.21a})$$

$$\operatorname{cn}(x|1) = \operatorname{sech} x \quad (\text{A.21b})$$

$$\operatorname{dn}(x|1) = \operatorname{sech} x \quad (\text{A.21c})$$

Mit von 0 nach 1 wachsendem  $m$  erhöht sich  $K$  von  $\frac{\pi}{2}$  bis „unendlich“, so dass die Periode im Reellen wächst, wie man auch Abbildung A.3 entnehmen kann. Da  $K'$  dagegen genau entgegengesetzt abfällt, verformen sich im Komplexen die den Zellen zugrundeliegenden Rechtecke der Größe  $K$  mal  $K'$  für wachsende  $m$  zu langgezogenen Streifen in Richtung der reellen Achse, für abnehmende  $m$  dagegen zu ebensolchen in Richtung der imaginären Achse.

Bezogen auf die Doppelmulde bzw. den anharmonischen Oszillator als physikalisches System heißt das, dass  $m$  ein Maß für die Anharmonizität ist: Bei kleinen Energien und damit kleinen  $m$  verhält sich das System annähernd harmonisch, und schwingt um das bei 1 ( $b < 0$ , dn-Lösung) oder 0 ( $b > 0$ , cn-Lösung) liegende Minimum. Bei großen Energien nähern sich beide Systeme mit  $m \rightarrow \frac{1}{2}$  dem Verhalten des reinen  $x^4$ -Potentials. Für  $b > 0$  ist dabei stets  $m < \frac{1}{2}$ , bei der Doppelmulde ist dagegen der Zwischenwert  $m = 1$  möglich: Dies ist der aperiodische Grenzfall, in dem sich mit  $\operatorname{cn} \rightarrow \operatorname{sech}$  und  $\operatorname{dn} \rightarrow \operatorname{sech}$  die Lösung hoher Energie der niedriger Energie angleicht. Man erkennt in der Abbildung außerdem gut, dass die Kurven des cn für hohe  $m$  beim Nulldurchgang flach verlaufen, was einem Abbremsen beim Überschreiten des Maximums entspricht (im Doppelmuldenpotential gilt ja für die cn-Lösung  $m > \frac{1}{2}$ ).

Die Festlegung von  $m$  auf  $[0; 1]$  ist sehr willkürlich, insbesondere wenn man die Definition der jacobischen elliptischen Funktionen durch Thetafunktionen betrachtet. Lässt man andere  $m$  zu, so stellt sich heraus, dass man insbesondere negative  $m$  und  $m > 1$  durch Transformationen in den Bereich  $[0; 1]$  abbilden kann. Da letztere Transformation („Jacobi's real transformation“) bei der Doppelmulde zum Einsatz kommt, soll diese hier explizit aufgeführt werden:

Mit  $m > 0$ ,  $\mu = m^{-1}$  und  $v = um^{\frac{1}{2}}$  gilt:

$$\operatorname{sn}(u|m) = \mu^{\frac{1}{2}} \operatorname{sn}(v|\mu) \tag{A.22a}$$

$$\operatorname{cn}(u|m) = \operatorname{dn}(v|\mu) \tag{A.22b}$$

$$\operatorname{dn}(u|m) = \operatorname{cn}(v|\mu) \tag{A.22c}$$

# Anhang B

## Integrale

Folgende [24] entnommene Integrale sind bei den Berechnungen zur Doppelmulde wichtig:

$$A_n^0(a) := \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^4}{a}} dx \quad (\text{B.1a})$$

$$= \frac{1}{2} a^{\frac{2n+1}{4}} \Gamma\left(\frac{2n+1}{4}\right) \quad a > 0, n \geq 0 \quad ([61], 3.478 \text{ 1.}) \quad (\text{B.1b})$$

$$A_n^\pm(a) := \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^4 \pm 2x^2}{a}} dx \quad (\text{B.2a})$$

$$= 2 \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^4 \pm 2x^2}{a}} dx$$

$$= \int_0^{\infty} y^{n-\frac{1}{2}} e^{-\frac{y^2 \pm 2y}{a}} dy$$

$$\text{mit } x = \sqrt{y} \text{ und } dx = \frac{dy}{2\sqrt{y}}$$

$$= \left(\frac{a}{2}\right)^{\frac{2n+1}{4}} \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) e^{\frac{1}{2a}} D_{-\frac{2n+1}{2}}\left(\pm\sqrt{\frac{2}{a}}\right) \quad a > 0 \text{ und } n \geq 0 \quad ([61], 3.462 \text{ 1.})$$

$$= \left(\frac{a}{2}\right)^{\frac{2n+1}{4}} \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) e^{\frac{1}{2a}} U\left(n, \pm\sqrt{\frac{2}{a}}\right) \quad ([49], 19.3.7)$$

$$= \left(\frac{{}_1F_1\left(\frac{2n+1}{4}; \frac{1}{2}; \frac{1}{a}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n+3}{4}\right)} \mp \left(\frac{4}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{{}_1F_1\left(\frac{2n+3}{4}; \frac{3}{2}; \frac{1}{a}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n+1}{4}\right)}\right) \quad (\text{B.2b})$$

$$\cdot \left(\frac{a}{4}\right)^{\frac{2n+1}{4}} \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\pi} \quad ([49], 19.12.3 \text{ mit } {}_1F_1 = M)$$

## B.1 Hypergeometrische Funktionen

Die in Gleichung B.2 vorkommenden hypergeometrischen Funktionen lassen sich nach [62] durch Besselfunktionen ausdrücken:

$${}_1F_1\left(\frac{k}{4}; \frac{k}{2}; \frac{1}{a}\right) = 2^{\frac{k-2}{2}} \Gamma\left(\frac{k+2}{4}\right) e^{\frac{1}{2a}} a^{\frac{k-2}{4}} I_{\frac{k-2}{4}}\left(\frac{1}{2a}\right) \quad ([62]: 2.7.1) \quad (\text{B.3})$$

$${}_1F_1\left(\frac{k+2}{4}; \frac{k}{2}; \frac{1}{a}\right) = 2^{\frac{k-4}{2}} \Gamma\left(\frac{k}{4}\right) e^{\frac{1}{2a}} a^{\frac{k-4}{4}} \cdot \left( I_{\frac{k-4}{4}}\left(\frac{1}{2a}\right) + I_{\frac{k}{4}}\left(\frac{1}{2a}\right) \right) \quad ([62]: 2.7.3) \quad (\text{B.4})$$

$${}_1F_1\left(\frac{k+4}{4}; \frac{k}{2}; \frac{1}{a}\right) = 2^{\frac{k-6}{2}} \Gamma\left(\frac{k-2}{4}\right) e^{\frac{1}{2a}} a^{\frac{k-6}{4}} \left( I_{\frac{k-6}{4}}\left(\frac{1}{2a}\right) + \frac{2k-4}{k} I_{\frac{k-2}{4}}\left(\frac{1}{2a}\right) + \frac{k-4}{k} I_{\frac{k+2}{4}}\left(\frac{1}{2a}\right) \right) \quad ([62]: 2.7.4) \quad (\text{B.5})$$



# Anhang C

## Algorithmen

### C.1 Mittelwerte für Teilchen im Doppelmuldenpotential

Bei der numerischen Berechnung der Mittelwerte im Doppelmuldenpotential wurde nach [24] folgende Methode eingesetzt:

Der naheliegende Ansatz zur numerischen Berechnung von Mittelwerten  $\langle X \rangle$  einer Größe  $X(x, p)$  besteht in der Approximation des Integrals

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp dx X(x, p) \cdot \exp \left( -\frac{\frac{p^2}{2M} + ax^4 + bx^2}{kT} \right) \quad (\text{C.1})$$

durch die Zerlegung des Phasenraums in ein diskretes Gitter:

$$\langle X \rangle \approx \frac{1}{Z} \sum_{j=-N_p}^{N_p} \sum_{i=-N_x}^{N_x} \delta_x \delta_y X(x, p) \cdot \exp \left( -\frac{\frac{p^2}{2M} + ax^4 + bx^2}{kT} \right) \quad (\text{C.2})$$

mit  $x = i\delta_x$ ,  $p = j\delta_p$ ,  $\delta_x = \frac{\Delta_x}{N_x}$  und  $\delta_p = \frac{\Delta_p}{N_p}$ , wobei  $\Delta_x$  und  $\Delta_p$  die halbe Breite bzw. Höhe des rechteckigen zu diskretisierenden Ausschnitts des Phasenraums sind, und  $N_x$  bzw.  $N_p$  die halbe Zahl der Teilintervalle angibt.

Dieses Verfahren hat aber zwei Probleme: erstens werden Teilchen außerhalb des Rechtecks nicht berücksichtigt, was insbesondere bei hohen Temperaturen zu Ungenauigkeiten führt, und zweitens werden einerseits Werte berechnet, die aufgrund eines sehr kleinen Boltzmannfaktors kaum zum Ergebnis beitragen, während Bereiche mit hohem Boltzmannfaktor bei praktikablen Systemgrößen nicht ausreichend oft in das Ergebnis eingehen, was zu einer schlechten Statistik führt.

Letzterem Problem kann dadurch begegnet werden, dass der Boltzmannfaktor zunächst in

je einen ortsabhängigen und einen impulsabhängigen Teil aufgespalten und dem Volumenelement  $dx dp$  zugeordnet wird:

$$dp dx \exp\left(-\frac{\frac{p^2}{2M} + ax^4 + bx^2}{kT}\right) = \left(dp \exp\left(-\frac{p^2}{2MkT}\right)\right) \cdot \left(dx \exp\left(-\frac{ax^4 + bx^2}{kT}\right)\right) \quad (\text{C.3})$$

Die Modifikation von  $dp$  kann dabei als Streckung bzw. Stauchung der  $p$ -Koordinate aufgefasst werden – oder auch als Variation von  $\delta_p$  im diskreten Fall bzw. als Variation der Dichte der auszuwertenden Punkte. Für den zusätzlichen Term bei  $dx$  gilt das analog.

Die Beschränkung auf den rechteckigen Bereich kann man dadurch umgehen, dass nicht mehr Punkte in einem festen Gitter verwendet werden, sondern zufällige Punkte per Zufallsgenerator ausgewählt werden. Um auch hier die Dichte der auszuwertenden Punkte entsprechend dem Boltzmannfaktor zu wählen, wird dabei für  $p$  ein Generator verwendet, der gaußverteilte Zufallszahlen zurückgibt<sup>1</sup>, und für  $x$  ein Generator, der Zahlen der Verteilung  $p_x(x) \propto \exp(-d^{-1}(x^4 + cx^2))$  mit  $d = \frac{kT}{a}$  und  $c = \frac{b}{a}$  generiert. Die Berechnung des Mittelwerts reduziert sich dann mit den  $N$  Paaren von Zufallszahlen  $(x_i, p_i)$  wegen

$$\langle X \rangle \approx \frac{1}{\tilde{Z}} \sum_{i=1}^N X(x_i, p_i) \quad (\text{C.4})$$

mit

$$\tilde{Z} = \sum_{i=1}^N 1 \quad (\text{C.5})$$

$$= N \quad (\text{C.6})$$

auf die Berechnung des arithmetischen Mittels.

Zur Erzeugung der  $p_x$ -Verteilten Zufallszahlen musste, da es nicht gelang, einen speziell dieser Verteilung angepassten Zufallsgenerator zu entwickeln, da  $\int dx p_x(x)$  nicht geschlossen darstellbar ist, das in [63] als „rejection method“ beschriebene Verfahren eingesetzt werden:

Da die Methode nur auf Verteilungen mit beschränktem Definitionsbereich angewandt werden kann, wird  $p_x(x)$  zunächst in  $x$  Richtung auf das Intervall  $[-u; u]$  mit

$$u = \sqrt{-\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{c^2}{4} + dD}} \quad (\text{C.7})$$

begrenzt.  $D$  gibt dabei an, auf welchen Wert  $p_{\max} \cdot e^{-D}$  die Verteilung  $p_x(x)$  bei  $x = \pm u$  mindestens abgefallen sein muss, wobei

$$p_{\max} = \max_{x \in \mathbb{R}} p_x(x) \quad (\text{C.8})$$

<sup>1</sup>Hier kommt die übliche Methode der Umwandlung eines Paares gleichverteilter Zufallszahlen in ein Paar gaußverteilter Zahlen über Polarkoordinaten zum Einsatz. Siehe auch [63].

ist ( $u$  liegt dabei für  $c < 0$  sicher außerhalb der Mulde um  $x = 0$ ). Nun kann man Paare von gleichverteilten Zufallszahlen  $(x_i, y_i)$  mit  $x \in [-u; u]$  und  $y \in (0; p_{\max}]$  generieren. Verwirft man nun alle Paare mit  $y_i > p_x(x_i)$ , so sind die übriggebliebenen  $x_i$   $p_x$ -verteilt.

Berechnet man nun  $p_{\max}$  und berücksichtigt man, dass der Vorfaktor der Exponentialfunktion von  $p_x(x)$  unerheblich ist, da  $p_x(x)$  nur mit  $p_{\max} = p_x(C)$  (mit der Extremstelle  $C$ ) verglichen wird, erhält man folgenden Algorithmus:

- Generiere die in  $(0; 1]$  gleichverteilten Zufallszahlen  $(\eta_1, \eta_2)$ .
- Setze  $x := (2\eta_1 - 1)u$ .
- Wiederhole solange, bis  $x^4 + cx^2 + \tilde{C} < -d \ln \eta_2$  ist, mit

$$\tilde{C} = dC = \begin{cases} \frac{c^2}{4} & \text{falls } c < 0 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

- Gebe  $x$  als  $p_x$ -verteilte Zufallszahl zurück.



# Anhang D

## Berechnungen und Simulationen zum statistischen Modell

### D.1 Berechnung der Clusterverteilung

#### D.1.1 Prozesse

In diesen Anhang sind die Auflistung von möglichen Flip-Prozessen und Rechnungen zur Clusterverteilung aus Abschnitt 5.1 ausgelagert. Zuerst werden separat für drei Prozesstypen alle möglichen Flip-Prozessen aufgelistet. Anschließend wird daraus der Erwartungswert für die Änderung von  $c_{n_0}$  für Prozesse des betrachteten Typs berechnet.

Vernichtung von Clustern der Größe  $n_0 > 2$ 

Ausgangs-Konfiguration	Schicht $k$	Bedingungen	Resultierende Konfiguration	Veränderung von $c_{n_0}$
$n_-, n_0, n_+$	1	$n_- \neq n_0,$ $n_- \neq n_0 - 1$	$n_- + 1, n_0 - 1, n_+$	-1
$n_-, n_0, n_+$	$n_0$	$n_+ \neq n_0,$ $n_+ \neq n_0 - 1$	$n_-, n_0 - 1, n_+ + 1$	-1
$n_0, n_0, n_+$	1		$n_0 + 1, n_0 - 1, n_+$	-2
$n_-, n_0, n_0$	$n_0$		$n_-, n_0 - 1, n_0 + 1$	-2
$n_-, n_0, n_+$	$2 \leq k \leq n_0 - 1$		$k - 1, 1, n_0 - k$	-1
$n_0, n, n_+$	1	$n > 2, n \neq n_0,$ $n_+ \neq n_0 + 1$	$n_0 + 1, n - 1, n_+$	-1
$n_-, n, n_0$	$n$	$n > 2, n \neq n_0,$ $n_+ \neq n_0 + 1$	$n_-, n - 1, n_0 + 1$	-1
$n_0, 2, n_+$	1		$n_0 + 1, 1, n_+$	-1
$n_-, 2, n_0$	2		$n_-, 1, n_0 + 1$	-1
$n_0, 1, n_+$	1	$n_+ \neq n_0$	$n_0 + 1 + n_+$	-1
$n_-, 1, n_0$	1	$n_- \neq n_0$	$n_- + 1 + n_0$	-1
$n_0, 1, n_0$	1		$2n_0 + 1$	-2

$$\langle \Delta c_{n_0} \rangle_- = -1 \sum_{\substack{n_- \neq n_0 \\ n_- \neq n_0 - 1}} \sum_{n_+} p_F(n_-, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.1})$$

$$-1 \sum_{n_-} \sum_{\substack{n_+ \neq n_0 \\ n_+ \neq n_0 - 1}} p_F(n_-, n_0, n_+; n_0) \quad (\text{D.2})$$

$$-2 \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.3})$$

$$-2 \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0; n_0) \quad (\text{D.4})$$

$$-1 \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{k=2}^{n_0-1} p_F(n_-, n_0, n_+; k) \quad (\text{D.5})$$

$$-1 \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0 + 1}}^{n_{\max}} p_F(n_0, n, n_+; 1) \quad (\text{D.6})$$

$$-1 \sum_{n_-} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0 + 1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_0; n) \quad (\text{D.7})$$

$$-1 \sum_{n_+} p_F(n_0, 2, n_+; 1) \quad (\text{D.8})$$

$$-1 \sum_{n_-} p_F(n_-, 2, n_0; 2) \quad (\text{D.9})$$

$$-1 \sum_{n_+ \neq n_0} p_F(n_0, 1, n_+; 1) \quad (\text{D.10})$$

$$-1 \sum_{n_- \neq n_0} p_F(n_-, 1, n_0; 1) \quad (\text{D.11})$$

$$-2p_F(n_0, 1, n_0; 1) \quad (\text{D.12})$$

### Erzeugung von Clustern der Größe $n_0 > 2$

Ausgangs-Konfiguration	Schicht $k$	Bedingungen	Resultierende Konfiguration	Veränderung von $c_{n_0}$
$n_-, 1, n_0 - n_- - 1$	1	$1 \leq n_- \leq n_0 - 2$	$n_0$	1
$n_0 - 1, 2, n_+$	1		$n_0, 1, n_+$	1
$n_-, 2, n_0 - 1$	2		$n_-, 1, n_0$	1
$n_0 - 1, n, n_+$	1	$n > 2,$ $n \neq n_0,$ $n \neq n_0 + 1$	$n_0, n - 1, n_+$	1
$n_0 - 1, n_0 + 1, n_+$	1		$n_0, n_0, n_+$	2
$n_-, n, n_0 - 1$	$n$	$n > 2,$ $n \neq n_0,$ $n \neq n_0 + 1$	$n_-, n - 1, n_0$	1
$n_-, n_0 + 1, n_0 - 1$	$n_0 + 1$		$n_-, n_0, n_0$	2
$n$	$n_0 + 1$	$n \geq n_0 + 2,$ $n \neq 2n_0 + 1$	$n_0, 1, n - n_0 - 1$	1
$n$	$n - n_0$	$n \geq n_0 + 2,$ $n \neq 2n_0 + 1$	$n - n_0 - 1, 1, n_0$	1
$2n_0 + 1$	$n_0 + 1$		$n_0, 1, n_0$	2
$n_-, n_0 + 1, n_+$	1	$n_- \neq n_0 - 1,$ $n_- \neq n_0$	$n_- + 1, n_0, n_+$	1
$n_-, n_0 + 1, n_+$	$n_0 + 1$	$n_+ \neq n_0 - 1,$ $n_+ \neq n_0$	$n_-, n_0, n_+ + 1$	1

$$\langle \Delta c_{n_0} \rangle_+ = +1 \sum_{n_-=1}^{n_0-2} p_F(n_-, 1, n_0 - n_- - 1; 1) \quad (\text{D.13})$$

$$+1 \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, 2, n_+; 1) \quad (\text{D.14})$$

$$+ 1 \sum_{n_-} p_F(n_-, 2, n_0 - 1; 2) \quad (\text{D.15})$$

$$+ 1 \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_0 - 1, n, n_+; 1) \quad (\text{D.16})$$

$$+ 2 \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.17})$$

$$+ 1 \sum_{n_-} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_0 - 1; n) \quad (\text{D.18})$$

$$+ 2 \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0 - 1; n_0 + 1) \quad (\text{D.19})$$

$$+ 1 \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=n_0+2 \\ n \neq 2n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.20})$$

$$+ 1 \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=n_0+2 \\ n \neq 2n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_+; n - n_0) \quad (\text{D.21})$$

$$+ 2 \sum_{n_-} \sum_{n_+} p_F(n_-, 2n_0 + 1, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.22})$$

$$+ 1 \sum_{\substack{n_- \neq n_0 \\ n_- \neq n_0-1}} \sum_{n_+} p_F(n_-, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.23})$$

$$+ 1 \sum_{n_-} \sum_{\substack{n_+ \neq n_0 \\ n_+ \neq n_0-1}} p_F(n_-, n_0 + 1, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.24})$$

### Erzeugung und Vernichtung je eines Clusters der Größe $n_0 > 2$

Ausgangs-Konfiguration	Schicht $k$	Bedingungen	Resultierende Konfiguration	Veränderung von $c_{n_0}$
$n_0 - 1, n_0, n_+$	1		$n_0, n_0 - 1, n_+$	0
$n_-, n_0, n_0 - 1$	$n_0$		$n_-, n_0 - 1, n_0$	0
$n_0, n_0 + 1, n_+$	1		$n_0 + 1, n_0, n_+$	0
$n_-, n_0 + 1, n_0$	$n_0 + 1$		$n_-, n_0, n_0 + 1$	0

$$\langle \Delta c_{n_0} \rangle_0 = + 0 \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.25})$$



$$+ 0 \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0 - 1; n_0) \quad (\text{D.26})$$

$$+ 0 \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.27})$$

$$+ 0 \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0; n_0 + 1) \quad (\text{D.28})$$

### D.1.2 Zusammengefasster Erwartungswert

Den Gesamt-Erwartungswert für die Änderung von  $c_{n_0}$  erhält man durch Addition der Erwartungswerte der drei betrachteten Prozesstypen. Dabei ist es in der Rechnung hilfreich, die Koeffizienten 0 und 2 durch  $(1 - 1)$  und  $(1 + 1)$  zu ersetzen, weil sich so Terme aufheben oder weil Terme durch Anpassung der Indizes in Summen eingebunden werden können.

$$\langle \Delta c_{n_0} \rangle = - \sum_{\substack{n_- \neq n_0 \\ n_- \neq n_0 - 1}} \sum_{n_+} p_F(n_-, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.29})$$

$$- \sum_{n_-} \sum_{\substack{n_+ \neq n_0 \\ n_+ \neq n_0 - 1}} p_F(n_-, n_0, n_+; n_0) \quad (\text{D.30})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.31})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.32})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0; n_0) \quad (\text{D.33})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0; n_0) \quad (\text{D.34})$$

$$- \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{k=2}^{n_0-1} p_F(n_-, n_0, n_+; k) \quad (\text{D.35})$$

$$- \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0 + 1}}^{n_{\max}} p_F(n_0, n, n_+; 1) \quad (\text{D.36})$$

$$- \sum_{n_-} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0 + 1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_0; n) \quad (\text{D.37})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0, 2, n_+; 1) \quad (\text{D.38})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, 2, n_0; 2) \quad (\text{D.39})$$

$$- \sum_{n_+ \neq n_0} p_F(n_0, 1, n_+; 1) \quad (\text{D.40})$$

$$- \sum_{n_- \neq n_0} p_F(n_-, 1, n_0; 1) \quad (\text{D.41})$$

$$- p_F(n_0, 1, n_0; 1) \quad (\text{D.42})$$

$$- p_F(n_0, 1, n_0; 1) \quad (\text{D.43})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.44})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0 - 1; n_0) \quad (\text{D.45})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.46})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0; n_0 + 1) \quad (\text{D.47})$$

$$+ \sum_{n_-=1}^{n_0-2} p_F(n_-, 1, n_0 - n_- - 1; 1) \quad (\text{D.48})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, 2, n_+; 1) \quad (\text{D.49})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, 2, n_0 - 1; 2) \quad (\text{D.50})$$

$$+ \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_0 - 1, n, n_+; 1) \quad (\text{D.51})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.52})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.53})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_0 - 1; n) \quad (\text{D.54})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0 - 1; n_0 + 1) \quad (\text{D.55})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0 - 1; n_0 + 1) \quad (\text{D.56})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=n_0+2 \\ n \neq 2n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.57})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=n_0+2 \\ n \neq 2n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_+; n - n_0) \quad (\text{D.58})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} p_F(n_-, 2n_0 + 1, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.59})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} p_F(n_-, 2n_0 + 1, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.60})$$

$$+ \sum_{\substack{n_- \neq n_0 \\ n_- \neq n_0 - 1}} \sum_{n_+} p_F(n_-, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.61})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{\substack{n_+ \neq n_0 \\ n_+ \neq n_0 - 1}} p_F(n_-, n_0 + 1, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.62})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.63})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0 - 1; n_0) \quad (\text{D.64})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.65})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0; n_0 + 1) \quad (\text{D.66})$$

$$= - \sum_{\substack{n_- \neq n_0 \\ n_- \neq n_0 - 1}} \sum_{n_+} p_F(n_-, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.67})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.68})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.69})$$

$$- \sum_{n_-} \sum_{\substack{n_+ \neq n_0 \\ n_+ \neq n_0 - 1}} p_F(n_-, n_0, n_+; n_0) \quad (\text{D.70})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0; n_0) \quad (\text{D.71})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0 - 1; n_0) \quad (\text{D.72})$$

$$- \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{k=2}^{n_0-1} p_F(n_-, n_0, n_+; k) \quad (\text{D.73})$$

$$- \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_0, n, n_+; 1) \quad (\text{D.74})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.75})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.76})$$

$$- \sum_{n_+} p_F(n_0, 2, n_+; 1) \quad (\text{D.77})$$

$$- \sum_{n_+ \neq n_0} p_F(n_0, 1, n_+; 1) \quad (\text{D.78})$$

$$- p_F(n_0, 1, n_0; 1) \quad (\text{D.79})$$

$$- \sum_{n_-} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_0; n) \quad (\text{D.80})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0; n_0 + 1) \quad (\text{D.81})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0; n_0) \quad (\text{D.82})$$

$$- \sum_{n_-} p_F(n_-, 2, n_0; 2) \quad (\text{D.83})$$

$$- \sum_{n_- \neq n_0} p_F(n_-, 1, n_0; 1) \quad (\text{D.84})$$

$$- p_F(n_0, 1, n_0; 1) \quad (\text{D.85})$$

$$+ \sum_{n_-=1}^{n_0-2} p_F(n_-, 1, n_0 - n_- - 1; 1) \quad (\text{D.86})$$

$$+ \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_0 - 1, n, n_+; 1) \quad (\text{D.87})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.88})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0, n_+; 1) \quad (\text{D.89})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, 2, n_+; 1) \quad (\text{D.90})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{\substack{n=3 \\ n \neq n_0 \\ n \neq n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_0 - 1; n) \quad (\text{D.91})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0 - 1; n_0 + 1) \quad (\text{D.92})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0, n_0 - 1; n_0) \quad (\text{D.93})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, 2, n_0 - 1; 2) \quad (\text{D.94})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=n_0+2 \\ n \neq 2n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.95})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} p_F(n_-, 2n_0 + 1, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.96})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{\substack{n=n_0+2 \\ n \neq 2n_0+1}}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_+; n - n_0) \quad (\text{D.97})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} p_F(n_-, 2n_0 + 1, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.98})$$

$$+ \sum_{\substack{n_- \neq n_0 \\ n_- \neq n_0-1}} \sum_{n_+} p_F(n_-, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.99})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0 - 1, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.100})$$

$$+ \sum_{n_+} p_F(n_0, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.101})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{\substack{n_+ \neq n_0 \\ n_+ \neq n_0-1}} p_F(n_-, n_0 + 1, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.102})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0 - 1; n_0 + 1) \quad (\text{D.103})$$

$$+ \sum_{n_-} p_F(n_-, n_0 + 1, n_0; n_0 + 1) \quad (\text{D.104})$$

$$= - \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{k=1}^{n_0} p_F(n_-, n_0, n_+; k) \quad (\text{D.105})$$

$$- \sum_{n_+} \sum_{n=1}^{n_{\max}} p_F(n_0, n, n_+; 1) \quad (\text{D.106})$$

$$- \sum_{n_-} \sum_{n=1}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_0; n) \quad (\text{D.107})$$

$$+ \sum_{n_-=1}^{n_0-2} p_F(n_-, 1, n_0 - n_- - 1; 1) \quad (\text{D.108})$$

$$+ \sum_{n_+} \sum_{n=2}^{n_{\max}} p_F(n_0 - 1, n, n_+; 1) \quad (\text{D.109})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n=2}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_0 - 1; n) \quad (\text{D.110})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{n=n_0+2}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.111})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{n=n_0+2}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_+; n - n_0) \quad (\text{D.112})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} p_F(n_-, n_0 + 1, n_+; 1) \quad (\text{D.113})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} p_F(n_-, n_0 + 1, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.114})$$

$$= - \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{k=1}^{n_0} p_F(n_-, n_0, n_+; k) \quad (\text{D.115})$$

$$- \sum_{n_+} \sum_{n=1}^{n_{\max}} p_F(n_0, n, n_+; 1) \quad (\text{D.116})$$

$$- \sum_{n_-} \sum_{n=1}^{n_{\max}} p_F(n_-, n, n_0; n) \quad (\text{D.117})$$

$$+ \sum_{n_-=1}^{n_0-2} p_F(n_-, 1, n_0 - n_- - 1; 1) \quad (\text{D.118})$$

$$+ \sum_{n_+} \sum_{n=2}^{n_{\max}} p_F(n_0 - 1, n, n_+; 1) \quad (\text{D.119})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n=2}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n_-, n, n_0 - 1; n) \quad (\text{D.120})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{n=n_0+1}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n_-, n, n_+; n_0 + 1) \quad (\text{D.121})$$

$$+ \sum_{n_-} \sum_{n_+} \sum_{n=n_0+1}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n_-, n, n_+; n - n_0) \quad (\text{D.122})$$

$$= - \sum_{k=1}^{n_0} p_{\text{F}}(n_0; k) \quad (\text{D.123})$$

$$- p(n_0) \sum_{n=1}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n; 1) \quad (\text{D.124})$$

$$- p(n_0) \sum_{n=1}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n; n) \quad (\text{D.125})$$

$$+ p_{\text{F}}(1; 1) \sum_{n_-=1}^{n_0-2} p(n_-) p(n_0 - n_- - 1) \quad (\text{D.126})$$

$$+ p(n_0 - 1) \sum_{n=2}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n; 1) \quad (\text{D.127})$$

$$+ p(n_0 - 1) \sum_{n=2}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n; n) \quad (\text{D.128})$$

$$+ \sum_{n=n_0+1}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n; n_0 + 1) \quad (\text{D.129})$$

$$+ \sum_{n=n_0+1}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n; n - n_0) \quad (\text{D.130})$$

$$= - \sum_{k=1}^{n_0} p_{\text{F}}(n_0; k) \quad (\text{D.131})$$

$$+ 2(p(n_0 - 1) - p(n_0)) \sum_{n=1}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n; 1) \quad (\text{D.132})$$

$$+ p_{\text{F}}(1; 1) \sum_{n_-=1}^{n_0-2} p(n_-) p(n_0 - n_- - 1) \quad (\text{D.133})$$

$$- 2p(n_0 - 1) p_{\text{F}}(1; 1) \quad (\text{D.134})$$

$$+ 2 \sum_{n=n_0+1}^{n_{\max}} p_{\text{F}}(n; n_0 + 1) \quad (\text{D.135})$$

$$= -\frac{1}{S_F} \cdot \sum_{k=1}^{n_0} c_{n_0} \gamma(n_0; k) \quad (\text{D.136})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} (c_{n_0-1} - c_{n_0}) \sum_{n=1}^{n_{\max}} c_n \gamma(n; 1) \quad (\text{D.137})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot \frac{1}{S_c^2} c_1 \gamma(1; 1) \sum_{n_{-}=1}^{n_0-2} c_{n_{-}} c_{n_0-n_{-}-1} \quad (\text{D.138})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} c_{n_0-1} c_1 \gamma(1; 1) \quad (\text{D.139})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2 \sum_{n=n_0+1}^{n_{\max}} c_n \gamma(n; n_0 + 1) \quad (\text{D.140})$$

$$= -\frac{1}{S_F} \cdot c_{n_0} (2\gamma_s + (n_0 - 2)\gamma_b) \quad (\text{D.141})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} (c_{n_0-1} - c_{n_0}) \sum_{n=1}^{n_{\max}} c_n \gamma_s \quad (\text{D.142})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} (c_{n_0-1} - c_{n_0}) c_1 \gamma_s \quad (\text{D.143})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} c_{n_0} c_1 \gamma_1 \quad (\text{D.144})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot \frac{1}{S_c^2} c_1 \gamma_1 \sum_{n_{-}=1}^{n_0-2} c_{n_{-}} c_{n_0-n_{-}-1} \quad (\text{D.145})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2 \sum_{n=n_0+2}^{n_{\max}} c_n \gamma_b \quad (\text{D.146})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2c_{n_0+1} \gamma_s \quad (\text{D.147})$$

$$= -\frac{1}{S_F} \cdot c_{n_0} (2\gamma_s + (n_0 - 2)\gamma_b) \quad (\text{D.148})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} (c_{n_0-1} - c_{n_0}) \gamma_s \sum_{n=1}^{n_{\max}} c_n \quad (\text{D.149})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} (c_{n_0-1} - c_{n_0}) c_1 \gamma_s \quad (\text{D.150})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} c_{n_0} c_1 \gamma_1 \quad (\text{D.151})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot \frac{1}{S_c^2} c_1 \gamma_1 \sum_{n_{-}=1}^{n_0-2} c_{n_{-}} c_{n_0-n_{-}-1} \quad (\text{D.152})$$



$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2\gamma_b \sum_{n=1}^{n_{\max}} c_n \quad (\text{D.153})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2\gamma_b \sum_{n=1}^{n_0+1} c_n \quad (\text{D.154})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2c_{n_0+1}\gamma_s \quad (\text{D.155})$$

$$= -\frac{1}{S_F} \cdot c_{n_0}(2\gamma_s + (n_0 - 2)\gamma_b) \quad (\text{D.156})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2(c_{n_0-1} - c_{n_0})\gamma_s \quad (\text{D.157})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} (c_{n_0-1} - c_{n_0})c_1\gamma_s \quad (\text{D.158})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} c_{n_0}c_1\gamma_1 \quad (\text{D.159})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot \frac{1}{S_c^2} c_1\gamma_1 \sum_{n=1}^{n_0-2} c_n c_{n_0-n-1} \quad (\text{D.160})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2S_c\gamma_b \quad (\text{D.161})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2\gamma_b \sum_{n=1}^{n_0+1} c_n \quad (\text{D.162})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2c_{n_0+1}\gamma_s \quad (\text{D.163})$$

$$(\text{D.164})$$

### D.1.3 Clusterverteilung ohne Kopplung

Setzt man hier motiviert durch die Simulationsergebnisse die Werte

$$\gamma_s = \gamma_b = \gamma_1 = 1 \quad (\text{D.165})$$

$$c_n = \frac{1}{2}N2^{-n} \quad (\text{D.166})$$

$$S_c = \frac{1}{2}N \quad (\text{D.167})$$

$$S_F = N \quad (\text{D.168})$$

ein, so erhält man mit

$$\langle \Delta c_{n_0} \rangle(N, 1) = -\frac{1}{N} \cdot \frac{N}{2} 2^{-n_0} n_0 \quad (\text{D.169})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot N 2^{-n_0} \quad (\text{D.170})$$

$$- \frac{1}{N} \cdot \frac{N}{2} 2^{-n_0} \quad (\text{D.171})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot \frac{N}{2} 2^{-n_0} n_0 \quad (\text{D.172})$$

$$- \frac{1}{N} \cdot N 2^{-n_0} \quad (\text{D.173})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot N \quad (\text{D.174})$$

$$- \frac{1}{N} \cdot 2N \quad (\text{D.175})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot \frac{N}{2} 2^{-n_0} \quad (\text{D.176})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot N \quad (\text{D.177})$$

$$= -\frac{1}{N} \cdot \frac{N}{2} 2^{-n_0} n_0 \quad (\text{D.178})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot \frac{N}{2} 2^{-n_0} n_0 \quad (\text{D.179})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot N 2^{-n_0} \quad (\text{D.180})$$

$$- \frac{1}{N} \cdot N 2^{-n_0} \quad (\text{D.181})$$

$$- \frac{1}{N} \cdot \frac{N}{2} 2^{-n_0} \quad (\text{D.182})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot \frac{N}{2} 2^{-n_0} \quad (\text{D.183})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot N \quad (\text{D.184})$$

$$+ \frac{1}{N} \cdot N \quad (\text{D.185})$$

$$- \frac{1}{N} \cdot 2N \quad (\text{D.186})$$

$$= 0 \quad (\text{D.187})$$

die Bestätigung, dass mit dieser Verteilung in der Tat ein dynamisches Gleichgewicht möglich ist.

### D.1.4 Clusterverteilung mit Kopplung

Setzt man dagegen für eine allgemeine Kopplung die Werte

$$c_n = \beta N \mu^{-n} \quad (\text{D.188})$$

$$S_c = \beta N \frac{1}{\mu - 1} \quad (\text{D.189})$$

$$S_c^{-1} = (\mu - 1) \frac{1}{\beta N} \quad (\text{D.190})$$

ein, so erhält man

$$\langle \Delta c_{n_0} \rangle = -\frac{1}{S_F} \cdot c_{n_0} (2\gamma_s + (n_0 - 2)\gamma_b) \quad (\text{D.191})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2(c_{n_0-1} - c_{n_0})\gamma_s \quad (\text{D.192})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} (c_{n_0-1} - c_{n_0})c_1\gamma_s \quad (\text{D.193})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} c_{n_0}c_1\gamma_1 \quad (\text{D.194})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot \frac{1}{S_c^2} c_1\gamma_1 \sum_{n_-=1}^{n_0-2} c_{n_-} c_{n_0-n_--1} \quad (\text{D.195})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2S_c\gamma_b \quad (\text{D.196})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2\gamma_b \sum_{n=1}^{n_0+1} c_n \quad (\text{D.197})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2c_{n_0+1}\gamma_s \quad (\text{D.198})$$

$$= -\frac{1}{S_F} \cdot \beta N \mu^{-n_0} (2\gamma_s + (n_0 - 2)\gamma_b) \quad (\text{D.199})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2\beta N (\mu^{-(n_0-1)} - \mu^{-n_0})\gamma_s \quad (\text{D.200})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} \beta^2 N^2 \mu^{-1} (\mu^{-(n_0-1)} - \mu^{-(n_0)})\gamma_s \quad (\text{D.201})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot \frac{2}{S_c} \beta^2 N^2 \mu^{-(n_0+1)}\gamma_1 \quad (\text{D.202})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot \frac{1}{S_c^2} \beta^3 N^3 \gamma_1 \sum_{n_-=1}^{n_0-2} \mu^{-(n_-+n_0-n_--1+1)} \quad (\text{D.203})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2S_c\gamma_b \quad (\text{D.204})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2\gamma_b \sum_{n=1}^{n_0+1} \beta N \mu^{-n} \quad (\text{D.205})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2\beta N \mu^{-(n_0+1)} \gamma_s \quad (\text{D.206})$$

$$= - \frac{1}{S_F} \cdot \beta N \mu^{-n_0} (2\gamma_s + (n_0 - 2)\gamma_b) \quad (\text{D.207})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2\beta N (\mu^{-(n_0-1)} - \mu^{-n_0}) \gamma_s \quad (\text{D.208})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2(\mu - 1) \frac{1}{\beta N} \beta^2 N^2 \mu^{-1} (\mu^{-(n_0-1)} - \mu^{-(n_0)}) \gamma_s \quad (\text{D.209})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2(\mu - 1) \frac{1}{\beta N} \beta^2 N^2 \mu^{-(n_0+1)} \gamma_1 \quad (\text{D.210})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot (\mu - 1)^2 \frac{1}{\beta^2 N^2} \beta^3 N^3 \gamma_1 \sum_{n=1}^{n_0-2} \mu^{-n_0} \quad (\text{D.211})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2\beta N \frac{1}{\mu - 1} \gamma_b \quad (\text{D.212})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2\gamma_b \beta N \left( \sum_{n=0}^{\infty} \mu^{-n} - \mu^{-0} - \sum_{n=n_0+2}^{\infty} \mu^{-n} \right) \quad (\text{D.213})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2\beta N \mu^{-(n_0+1)} \gamma_s \quad (\text{D.214})$$

$$= - \frac{1}{S_F} \cdot \beta N \mu^{-n_0} (2\gamma_s + (n_0 - 2)\gamma_b) \quad (\text{D.215})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2\beta N (\mu^{-(n_0-1)} - \mu^{-n_0}) \gamma_s \quad (\text{D.216})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2(\mu - 1) \beta N \mu^{-1} (\mu^{-(n_0-1)} - \mu^{-(n_0)}) \gamma_s \quad (\text{D.217})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2(\mu - 1) \beta N \mu^{-(n_0+1)} \gamma_1 \quad (\text{D.218})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot (\mu - 1)^2 \beta N \gamma_1 \mu^{-n_0} (n_0 - 2) \quad (\text{D.219})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2\beta N \frac{1}{\mu - 1} \gamma_b \quad (\text{D.220})$$

$$- \frac{1}{S_F} \cdot 2\gamma_b \beta N \left( -1 + (1 - \mu^{-(n_0+2)}) \frac{\mu}{\mu - 1} \right) \quad (\text{D.221})$$

$$+ \frac{1}{S_F} \cdot 2\beta N \mu^{-(n_0+1)} \gamma_s \quad (\text{D.222})$$

$$\langle \Delta c_{n_0} \rangle \frac{S_F}{\beta N} = -\mu^{-n_0} (2\gamma_s + (n_0 - 2)\gamma_b) \quad (\text{D.223})$$

$$+ 2(\mu^{-(n_0-1)} - \mu^{-n_0}) \gamma_s \quad (\text{D.224})$$

$$- 2(\mu - 1)\mu^{-1}(\mu^{-(n_0-1)} - \mu^{-(n_0)})\gamma_s \quad (\text{D.225})$$

$$- 2(\mu - 1)\mu^{-(n_0+1)}\gamma_1 \quad (\text{D.226})$$

$$+ (\mu - 1)^2\gamma_1\mu^{-n_0}(n_0 - 2) \quad (\text{D.227})$$

$$+ 2\frac{1}{\mu - 1}\gamma_b \quad (\text{D.228})$$

$$- 2\gamma_b \left( -1 + (1 - \mu^{-(n_0+2)})\frac{\mu}{\mu - 1} \right) \quad (\text{D.229})$$

$$+ 2\mu^{-(n_0+1)}\gamma_s \quad (\text{D.230})$$

$$= +(n_0 - 2)\mu^{-n_0}(-\gamma_b + (\mu - 1)^2\gamma_1) \quad (\text{D.231})$$

$$+ \gamma_s(0) \quad (\text{D.232})$$

$$+ 2\frac{1}{\mu - 1}\mu^{-(n_0+1)}(\gamma_b - (\mu - 1)^2\gamma_1) \quad (\text{D.233})$$

$$(\text{D.234})$$

Nullsetzen dieses Ausdrucks ergibt dann

$$\gamma_b = \gamma_1(\mu - 1)^2 \quad (\text{D.235})$$

$$\gamma := \frac{\gamma_1}{\gamma_b} = (\mu - 1)^{-2} \quad (\text{D.236})$$

$$\mu = 1 + \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \quad (\text{D.237})$$

$$(\text{D.238})$$

Dies kann nun in eine Summe über die Clustergrößen  $c_n^{(0)} = \beta N \mu^{-n}$  eingesetzt werden, so dass man  $\beta$  erhält. Wie in Abschnitt 5.1.1 näher ausgeführt ist, ist damit die Verteilung der Clustergrößen im Gleichgewichtsfall bestimmt.

## D.2 Kinetisches Monte-Carlo

Dieser Anhang enthält die aus kinetischen Monte-Carlos-Simulationen erhaltenen Rohdaten zur Ermittlung der zulässigen Übergänge in Abschnitt 5.2.2.

Es wurden Systeme mit den Kopplungsparametern  $\gamma = 1, 2, 4, \dots, 512$  und den Systemgrößen  $N = 250, 1000, 4000$  simuliert. Es wurde eine Startkonfiguration aus drei Clustern gewählt, wobei bei periodischen Randbedingungen die beiden äußeren Cluster zu einem Cluster zusammengefasst werden.

Wie in Abschnitt 5.2.2 erläutert wird, sind Übergänge, die nie auftraten mit der Ziffer 0 markiert. Sehr selten beobachtete Ereignisse sind dagegen mit einem Punkt gekennzeichnet.

## D.2.1 System ohne periodische Randbedingungen

### Gleitende Auswertung

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$	0			0	0	0
	+1	·	0	·	0	0	0
	-1	·	·	0	0	0	0
	+2		0	0	0		0
	-2		0	0		0	0
	...	0	0	0	0	0	0

$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\Delta \tilde{n}_{11}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$	0					0
	+1		0		0	0	0
	-1			0	0	0	0
	+2		0	0	0	0	0
	-2		0	0	0	0	0
	...	0	0	0	0	0	0

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_s$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$		0	0	0	0	0
	+1	0	0	·	0	0	0
	-1	0	·	0	0	0	0
	+2	0	0	0	0		0
	-2	0	0	0		0	0
	...	0	0	0	0	0	0

$\Delta \tilde{n}_s$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$	0			0	0	0
	+1	·	·	0	0	0	0
	-1	·	0	·	0	0	0
	+2		0	0		0	0
	-2		0	0	0		0
	...	0	0	0	0	0	0

## Doppelschichten

$\Delta S_c$	$\Delta n_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$					0	0	0
+1		·	0	·	0	0	0
-1		·	·	0	0	0	0
+2			0		0	0	0
-2				0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta n_{00}$	$\Delta n_{11}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0			0	0	0
+1			0	0	0	0	0
-1			0	0	0	0	0
+2		0	0	0	0	0	0
-2		0	0	0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta S_c$	$\Delta n_s$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0			0	0	0
+1		0	0	·	0	0	0
-1		0	·	0	0	0	0
+2		0	0		0	0	0
-2		0		0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta n_s$	$\Delta n_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0	0	0	0	0	0
+1				0	0	0	0
-1			0		0	0	0
+2		0	0	0	0	0	0
-2		0	0	0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

## D.2.2 Periodische Randbedingungen

### Gleitende Auswertung

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$	0			0	0	0
	+1	·	0	0	0	·	0
	-1	·	0	0	·	0	0
	+2		0	0	0		0
	-2		0	0		0	0
	...	0	0	0	0	0	0

$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\Delta \tilde{n}_{11}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$	0	0	0			0
	+1	0	0		0	0	0
	-1	0		0	0	0	0
	+2		0	0	0	0	0
	-2		0	0	0	0	0
	...	0	0	0	0	0	0

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_s$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$		0	0	0	0	0
	+1	0	0	0	0	·	0
	-1	0	0	0	·	0	0
	+2	0	0	0	0		0
	-2	0	0	0		0	0
	...	0	0	0	0	0	0

$\Delta \tilde{n}_s$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
	$\pm 0$	0			0	0	0
	+1	0	0	0	0	0	0
	-1	0	0	0	0	0	0
	+2		0	0		0	0
	-2		0	0	0		0
	...	0	0	0	0	0	0



## Doppelschichten

$\Delta S_c$	$\Delta n_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$					0	0	0
+1		·	0	·	0	0	0
-1		·	·	0	0	0	0
+2			0		0	0	0
-2				0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta n_{00}$	$\Delta n_{11}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0			0	0	0
+1			0	0	0	0	0
-1			0	0	0	0	0
+2		0	0	0	0	0	0
-2		0	0	0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta S_c$	$\Delta n_s$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0			0	0	0
+1		0	0	·	0	0	0
-1		0	·	0	0	0	0
+2		0	0		0	0	0
-2		0		0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta n_s$	$\Delta n_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0	0	0	0	0	0
+1				0	0	0	0
-1			0		0	0	0
+2		0	0	0	0	0	0
-2		0	0	0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

## D.2.3 Große Systeme mit periodischen Randbedingungen

Hier wurde das System mit  $N = 250$  nicht berücksichtigt, da hier bei starker Kopplung die Clustergröße teilweise an die Systemgröße heranreichte.

## Gleitende Auswertung

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0			0	0	0
+1		0	0	0	0	0	0
-1		0	0	0	0	0	0
+2			0	0	0		0
-2			0	0		0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\Delta \tilde{n}_{11}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0	0	0			0
+1		0	0		0	0	0
-1		0		0	0	0	0
+2			0	0	0	0	0
-2			0	0	0	0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta S_c$	$\Delta \tilde{n}_s$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$			0	0	0	0	0
+1		0	0	0	0	0	0
-1		0	0	0	0	0	0
+2		0	0	0	0		0
-2		0	0	0		0	0
...		0	0	0	0	0	0

$\Delta \tilde{n}_s$	$\Delta \tilde{n}_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$		0			0	0	0
+1		0	0	0	0	0	0
-1		0	0	0	0	0	0
+2			0	0		0	0
-2			0	0	0		0
...		0	0	0	0	0	0

## Doppelschichten

$\Delta S_c$	$\Delta n_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$					0	0	0
+1	0	0	0	0	0	0	0
-1	0	0	0	0	0	0	0
+2			0		0	0	0
-2				0	0	0	0
...	0	0	0	0	0	0	0

$\Delta n_{00}$	$\Delta n_{11}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$	0				0	0	0
+1		0	0	0	0	0	0
-1		0	0	0	0	0	0
+2	0	0	0	0	0	0	0
-2	0	0	0	0	0	0	0
...	0	0	0	0	0	0	0

$\Delta S_c$	$\Delta n_s$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$	0				0	0	0
+1	0	0	0	0	0	0	0
-1	0	0	0	0	0	0	0
+2	0	0			0	0	0
-2	0			0	0	0	0
...	0	0	0	0	0	0	0

$\Delta n_s$	$\Delta n_{00}$	$\pm 0$	+1	-1	+2	-2	...
$\pm 0$	0	0	0	0	0	0	0
+1				0	0	0	0
-1			0		0	0	0
+2	0	0	0	0	0	0	0
-2	0	0	0	0	0	0	0
...	0	0	0	0	0	0	0



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Streutheorie: Weg- und Phasendifferenz . . . . .	16
1.2	Neutronenstreuung: Streuquerschnitt . . . . .	18
1.3	Beugungsmuster von $\text{AlMn}_6$ . . . . .	21
1.4	Penrose-Muster . . . . .	22
1.5	Addition linear abhängiger Vektoren . . . . .	22
1.6	Reziprokes Gitter bei zehnzähliger Symmetrie . . . . .	23
1.7	Periodisches Muster bestehend aus den beiden Rauten des Penrose-Patterns. . . . .	24
1.8	Matching rules im Penrose-Pattern . . . . .	25
1.9	Penrose Pattern: Substitutionsregeln nach Zerlegung der Rauten in Dreiecke . . . . .	26
1.10	Verfeinerung eines Penrose-Patterns durch Substitution . . . . .	27
1.11	Atomare Hyperflächen für dekagonales $\text{AlCuCo}$ . . . . .	27
1.12	Fibonacci-Kette im Streifenprojektionsformalismus . . . . .	28
1.13	Flip in der Fibonacci-Kette im Formalismus der atomaren Hyperflächen . . . . .	30
1.14	Periodische Kette: Kohärenter Anteil des Strukturfaktors . . . . .	31
1.15	Fibonacci-Kette: Kohärenter Anteil des Strukturfaktors . . . . .	32
1.16	Flip in einem dreidimensionalen Tiling . . . . .	33
1.17	Hierarchischer Aufbau eines Clusters in einer Mg-Al-Zn-Legierung . . . . .	34
1.18	Beobachtung eines Flips im HRTEM-Experiment . . . . .	36
1.19	Schematische Darstellung des im HRTEM-Experiment beobachteten Flips . . . . .	36
2.1	Anharmonischer Oszillator: Potential . . . . .	39
2.2	Anharmonischer Oszillator: Energieabhängigkeit von $m$ . . . . .	42
2.3	Energieabhängigkeit der Schwingungsfrequenz in der Doppelmulde . . . . .	43

2.4	Phasenraumtrajektorien für das Doppelmuldenpotential . . . . .	47
2.5	Energieaufteilung für $V(x) = x^4 - 2x^2$ . . . . .	50
3.1	Überlagerung zweier Doppelmuldenpotentiale . . . . .	54
3.2	DFK: Verteilung der Flipenergien . . . . .	59
3.3	Flipfrequenz in der dynamischen Fibonaccikette in Arrhenius-Auftragung .	59
3.4	Kollision zweier Kink-Solitonen . . . . .	61
3.5	Energietransport und Flips in der dynamischen Fibonaccikette . . . . .	62
3.6	Dynamische Fibonaccikette: Temperaturabhängigkeit von $\langle E_{\text{pot}} \rangle / \langle E \rangle$ . . .	63
3.7	Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität im Doppelmuldenpotential . . . . .	63
4.1	Strukturmodell für dekadagonales AlCuCo . . . . .	65
4.2	HRTEM-Aufnahmen überlagert mit dem Strukturmodell . . . . .	66
4.3	Mögliche Zustände in einer Doppelschicht . . . . .	67
4.4	Mögliche Zustände einer kleinen Raute . . . . .	67
4.5	Zustände bei $N$ Doppelschichten . . . . .	68
4.6	Schematische Darstellung der Kopplung der Doppelschichten . . . . .	70
4.7	Doppelschichtsystem: Wahrscheinlichkeiten der Zustände für den Fall ohne Kopplung . . . . .	71
4.8	Wahrscheinlichkeiten der Zustände für den Fall starker Kopplung innerhalb der Doppelschichten . . . . .	73
4.9	Einfaches Modell ohne Kopplung in der Doppelschicht: Relative Flip-Frequenzen für $\alpha = 0,2$ . . . . .	77
4.10	Einfaches Modell ohne Kopplung in der Doppelschicht: Relative Flip-Frequenzen für $\alpha = 0,23$ . . . . .	78
4.11	Einfaches Modell ohne Kopplung in der Doppelschicht: Relative Flip-Frequenzen für $\alpha = 0,3$ . . . . .	78
4.12	Einfaches Modell ohne Kopplung in der Doppelschicht: Relative Flip-Frequenzen für $\alpha = 0,4$ . . . . .	79
4.13	Einfaches Modell mit starker Kopplung in der Doppelschicht: Relative Flip-Frequenzen für $\alpha = 0,3$ . . . . .	79
4.14	Einfaches Modell mit starker Kopplung in der Doppelschicht: Relative Flip-Frequenzen für $\alpha = 0,4$ . . . . .	80

5.1	Schematischer Vergleich der Wechselwirkungsmodelle . . . . .	81
5.2	Beiträge zur Höhe der Energiebarriere durch die nächsten und übernächsten Nachbarschichten im symmetrischen erweiterten Modell . . . . .	82
5.3	Anzahl der Cluster verschiedener Längen $n$ in Abhängigkeit von Kopplung $\gamma$ und Anzahl der Schichten $N$ im Einzelschicht-System. . . . .	83
5.4	Wahrscheinlichkeiten der Zustände im Einzelschicht-System als Ergebnis der Simulationen . . . . .	84
5.5	Mittlere Cluster-Größe im symmetrischen erweiterten Modell . . . . .	87
5.6	Mittlere Cluster-Größe: Einfluss der Mittelwertbildung . . . . .	87
5.7	Mittlere Cluster-Größe: Einfluss der Anfangskonfiguration . . . . .	88
5.8	Mittlere Cluster-Größe: Einfluss der Anfangskonfiguration unter Verwendung des Zeitmittels . . . . .	88
5.9	Verteilung der Clustergrößen im System ohne Kopplung ( $\gamma = 1$ ): Simulation und analytischer Zusammenhang. . . . .	90
5.10	Verteilung der Clustergrößen im symmetrischen Einzelschichtsystem mit steigender Kopplung $\gamma$ . . . . .	91
5.11	Gemittelte Verteilung der Clustergrößen . . . . .	92
5.12	Überprüfung der Zulässigkeit der Bedingung $\frac{c_1}{S_c} = \frac{S_c - c_1 - c_2}{N - 2S_c + c_1}$ . . . . .	105
5.13	Überprüfung der genäherten Summation bei der Berechnung von $c_1$ . . . . .	106
5.14	Annähernd linearer Verlauf von $\frac{p_{\uparrow} - p_{\downarrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}}$ . . . . .	108
5.15	Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit $p_{\uparrow} + p_{\downarrow}$ von $F$ . . . . .	108
5.16	Wahrscheinlichkeitsverteilung von $S_c$ bei verschiedenen Kopplungsparametern $\gamma$ . . . . .	112
5.17	Breite $\sigma_{S_c}$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung von $S_c$ . . . . .	113
5.18	Maximalstelle $S_c^{(0)}$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung von $S_c$ . . . . .	113
5.19	Überprüfung der Zulässigkeit der Bedingung $\frac{c_1}{S_c} = \frac{S_c - c_1 - c_2}{N - 2S_c + c_1}$ bei eingeschränktem $F$ . . . . .	115
5.20	Überprüfung der genäherten Summation bei der Berechnung von $c_1$ bei eingeschränktem $F$ . . . . .	116
5.21	Überprüfung der genäherten Summation zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit $p_{\uparrow\downarrow}$ bei eingeschränktem $F$ . . . . .	117
5.22	Überprüfung der genäherten Summation zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit $\tilde{p}_{\downarrow}$ bei eingeschränktem $F$ . . . . .	118

5.23	Verteilung der Zustände im Gleichgewichtsfall . . . . .	123
5.24	Vergleich der verschiedenen Arten der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten der Sichtbarkeitszustände . . . . .	124
5.25	Wahrscheinlichkeit $p_{ \Delta S_c =1}$ . . . . .	126
5.26	Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_{S_c}$ bei periodischen Randbedingungen . . .	131
5.27	Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_{S_c, \tilde{n}_{00}}$ . . . . .	132
5.28	Wahrscheinlichkeit $p_{\Delta S_c=0}$ im Einzelschicht-System . . . . .	132
5.29	Wahrscheinlichkeitsverteilung für $\tilde{p}_\downarrow(S_c, n_s)$ . . . . .	133
5.30	Wahrscheinlichkeitsverteilung für $\tilde{n}_{00}$ bei $N = 4000$ . . . . .	135
5.31	Wahrscheinlichkeitsverteilung für $\tilde{n}_{00}$ bei $N = 1000$ . . . . .	135
5.32	Wahrscheinlichkeitsverteilung für $\tilde{n}_{00}$ bei $N = 250$ . . . . .	136
5.33	Wahrscheinlichkeitsverteilung für $\tilde{n}_{00}$ für verschiedene $\gamma$ . . . . .	137
5.34	Wahrscheinlichkeit eines Flips mit $\Delta \tilde{n}_{00} = -1$ bei $\Delta S_c = 0$ für $\gamma = 1$ . . . .	138
5.35	Wahrscheinlichkeit eines Flips mit $\Delta \tilde{n}_{00} = -1$ bei $\Delta S_c = 0$ bei verschiedenen Kopplungen . . . . .	139
5.36	Wahrscheinlichkeit eines Flips mit $\Delta \tilde{n}_{00} = +2$ bei $\Delta S_c = -2$ für $\gamma = 1$ . . .	140
5.37	Wahrscheinlichkeit eines Flips mit $\Delta \tilde{n}_{00} = +2$ bei $\Delta S_c = -2$ bei verschie- denen Kopplungen . . . . .	141
5.38	Wahrscheinlichkeit eines Flips mit $\Delta \tilde{n}_{00} = -2$ bei $\Delta S_c = +2$ bei verschie- denen Kopplungen . . . . .	142
5.39	Wahrscheinlichkeitsverteilung für $n_s$ : Simulation und Permutationsrechnung	144
5.40	Wahrscheinlichkeitsverteilung für $n_s$ : Simulation und Näherung . . . . .	144
5.41	Wahrscheinlichkeit eines Flips mit $\Delta n_{00} = +1$ bei $\Delta S_c = -2$ für $\gamma = 1$ . . .	145
5.42	Wahrscheinlichkeit eines Flips mit $\Delta n_{00} = +1$ bei $\Delta S_c = -2$ bei verschie- denen Kopplungen . . . . .	146
5.43	Wahrscheinlichkeit eines Flips mit $\Delta n_{00} = 0$ bei $\Delta S_c = 0$ und $\Delta n_s = +1$ für $\gamma = 1$ . . . . .	147
5.44	Wahrscheinlichkeit eines Flips mit $\Delta n_{00} = 0$ bei $\Delta S_c = 0$ und $\Delta n_s = +1$ bei verschiedenen Kopplungen . . . . .	148
5.45	Wahrscheinlichkeitsverteilung für $n_{00}$ für verschiedene $\gamma$ . . . . .	149
5.46	Wahrscheinlichkeiten für die Zustände bei Doppelschicht-Auswertung . . .	150
5.47	Wahrscheinlichkeiten für die Zustände bei paarweiser Auswertung . . . . .	151



5.48	Wahrscheinlichkeiten für die Zustände im erweiterten Modell: Vergleich verschiedener Rechnungen . . . . .	152
5.49	Wahrscheinlichkeit der Zustände im Einzelschicht-System: Rechnung für verschiedene $\gamma$ . . . . .	153
5.50	Relative Flipfrequenzen: Vergleich von Simulation und verschiedenen Rechnungen . . . . .	156
5.51	Relative Flipfrequenzen: Vergleich von Simulation und analytischer Näherungslösung . . . . .	157
5.52	Relative Flipfrequenzen: Vergleich von Simulation und verschiedenen Rechnungen . . . . .	158
5.53	Relative Flipfrequenzen: Vergleich von Simulation und Rechnung . . . . .	159
5.54	Relative Flipzeiten: Rechnung für verschiedene $\alpha$ . . . . .	160
5.55	Relative Flipzeiten: Rechnung für verschiedene $\gamma$ . . . . .	161
5.56	Harmonischer Random Walk: Einfluss der Simulationsdauer . . . . .	166
5.57	Harmonischer Random Walk: Einfluss der Systemgröße . . . . .	167
5.58	Harmonischer Random Walk: Wahrscheinlichkeitsverteilung . . . . .	168
5.59	Harmonischer Random Walk: Normierungsfaktor $C_0$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung . . . . .	169
5.60	Harmonischer Random Walk: Breite $\sigma$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung . . . . .	169
5.61	Harmonischer Random Walk: Einfluss der Beharrungswahrscheinlichkeit auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung . . . . .	170
5.62	Harmonischer Random Walk: Einfluss der Beharrungswahrscheinlichkeit auf die Maximalstelle der Wahrscheinlichkeitsverteilung . . . . .	171
5.63	Harmonischer Random Walk: Einfluss der Beharrungswahrscheinlichkeit auf die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung . . . . .	171
5.64	Harmonischer Random Walk: Dynamik des Systems . . . . .	173
5.65	Harmonischer Random Walk der Größe 1000: Wahrscheinlichkeit für die Abnahme von $x$ . . . . .	174
5.66	Harmonischer Random Walk der Größe 8000: Wahrscheinlichkeit für die Abnahme von $x$ . . . . .	174
6.1	Fit einer Gaußfunktion an einen Peak . . . . .	181
6.2	HRTEM-Aufnahmen: Transformierte Einzelbilder zu verschiedenen Zeitpunkten . . . . .	182
6.3	Zeitentwicklung der Peak-Intensitäten (Rohdaten) . . . . .	185

6.4	Zeitentwicklung der Peak-Intensitäten . . . . .	185
6.5	Bestimmung von Zustandswahrscheinlichkeiten . . . . .	186
A.1	$c_n$ im Komplexen . . . . .	198
A.2	Periodizität des $c_n$ im Komplexen . . . . .	198
A.3	Verlauf des $s_n$ , $c_n$ und $d_n$ im Reellen für verschiedene Parameter . . . . .	200

# Symbolverzeichnis

## Allgemeine Symbole

$A$  Gleichgewichtsabstand

$a$  Koeffizient von  $x^4$  im Potential des anharmonischen Oszillators

$$A_n^0(a) = \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^4}{a}} dx$$

$$A_n^{\pm}(a) = \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^4 \pm 2x^2}{a}} dx$$

$b$  Koeffizient von  $x^2$  im Potential des anharmonischen Oszillators

$[x]$  Ceiling-Funktion: Kleinste ganze Zahl  $\geq x$

$\lfloor x \rfloor$  Floor-Funktion: Größte ganze Zahl  $\leq x$

$k$  Boltzmannkonstante

$M$  Teilchenmasse

$\Omega$  Eigenfrequenz eines Oszillators: Kreisfrequenz im harmonischen Fall, sonst bezogen auf die Periodendauer der zugrunde liegenden elliptischen Funktion.

$\omega$  Kreisfrequenz

$q$  Wellenzahl

$T$  Temperatur

$\tau$  Goldener Schnitt:  $\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$

$Z$  kanonische Zustandssumme

## Clusterdynamik im statistischen Modell

$c_n$  Anzahl der Cluster der Größe  $n$  im gesamten System

- $c_n^{(0)}$  Der Wert von  $c_n$  im Gleichgewichtsfall
- $c'_n, \dots, c_n^{(F)}$  Der Wert von  $c_n$ ,  $1, \dots, F$  Flips entfernt vom Gleichgewichtsfall
- $F$  Distanz des Systems vom Gleichgewichtsfall, gegeben als Anzahl von Flips
- $n$  Anzahl der Schichten in einem Cluster
- $p_{\uparrow}$  Wahrscheinlichkeit eines Flips, der die Clusterzahl erhöht
- $p_{\downarrow}$  Wahrscheinlichkeit eines Flips, der die Clusterzahl verringert
- $p_{\uparrow\downarrow}$  Wahrscheinlichkeit eines Flips, der die Clusterzahl verändert:  $p_{\uparrow\downarrow} = p_{\uparrow} + p_{\downarrow}$
- $p_0$  Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Flip die Clusterzahl nicht verändert:  $p_0 = 1 - p_{\uparrow\downarrow}$
- $\tilde{p}_{\uparrow}$  Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein die Clusterzahl verändernder Flip die Clusterzahl erhöht:  $\tilde{p}_{\uparrow} = \frac{p_{\uparrow}}{p_{\uparrow\downarrow}}$
- $\tilde{p}_{\downarrow}$  Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein die Clusterzahl verändernder Flip die Clusterzahl verringert:  $\tilde{p}_{\downarrow} = \frac{p_{\downarrow}}{p_{\uparrow\downarrow}}$
- $p_F(n; k)$  Wahrscheinlichkeit eines Flips in der  $k$ -ten Schicht eines Clusters der Größe  $n$
- $\Psi$  Distanz des Systems vom Gleichgewichtsfall, gegeben als Anzahl von Flips im Verhältnis zur Systemgröße  $\Psi = \frac{F}{N}$
- $S_c$  Anzahl  $\sum_n c_n$  der Cluster im gesamten System
- $S_c^{(0)}$  Der Wert von  $S_c$  im Gleichgewichtsfall
- $S'_c, \dots, S_c^{(F)}$  Der Wert von  $S_c$ ,  $1, \dots, F$  Flips entfernt vom Gleichgewichtsfall
- $S_F$  Normierungsfaktor der Sprungwahrscheinlichkeiten

### Fibonacci-Kette

- $A$  Mittlerer Abstand  $2\tau + 1$
- $L$  Langer Abstand  $2\tau + 2 = 2\tau^2$
- $L_N$  Länge eines  $N$  Partikel enthaltenden Teils der Fibonacci-Kette
- $S$  Kurzer Abstand  $2\tau$

### Anharmonischer Oszillator

- $A$  Amplitude

$E_0$	Charakteristische Energie des anharmonischen Oszillators; bei der Doppelmulde Höhe des Maximums
$\varepsilon$	verallgemeinerte Energie
$\Phi$	Phase bei der Bewegung im anharmonischen Oszillator
$\Phi_0$	Phasenverschiebung
$\tau$	verallgemeinerte Zeit
$\vartheta$	verallgemeinerte Temperatur
$u$	verallgemeinerter Ort
$\tilde{u}$	verallgemeinerte Amplitude
$\tilde{\omega}$	verallgemeinerte Oszillatorfrequenz
$x_{\pm}$	Minimalstellen der Doppelmulde
$\tilde{Z}$	verallgemeinerte kanonische Zustandssumme

### Statistische Modelle für dekagonales AlCuCo

$A$	Kombinierter Zustand der kleinen Rauten in einer Doppelschicht
$a_k$	Zustand der kleinen Raute $k$ in einer Doppelschicht
$A_n$	Kombinierter Zustand der kleinen Rauten in Doppelschicht $n$
$a_{n;k}$	Zustand der kleinen Raute $k$ in Doppelschicht $n$
$x_n$	Verallgemeinertes Modell: Zustand der kleinen Raute $k$ in Schicht $n$
$\alpha$	Sichtbarkeitsparameter
$M$	Zur Sichtbarkeit benötigte Zahl von Doppelschichten
$\Delta$	Kopplungskonstante als Differenz der Barrierenhöhe
$n_j$	Anzahl der Doppelschichten in Zustand $j$
$\gamma$	Kopplungskonstante als Verhältnis der Sprungraten

### Sichtbarkeit im statistischen Modell

$\kappa$	Anteil der Schichten im System, die den Zustand $x_k = -1$ aufweisen
$n_{ij}$	Anzahl der Schicht-Paare, die die Zustände $(x_k, x_{k+1}) = (2i - 1, 2j - 1)$ aufweisen

- $\tilde{n}_{ij}$  Anzahl der Doppelschichten, die die Zustände  $(x_{2i-1}, x_{2j}) = (2i-1, 2j-1)$  aufweisen
- $n_s$  Anzahl der Schicht-Paare, deren Schichten denselben Zustand aufweisen:  $n_s = n_{00} + n_{11}$
- $\tilde{n}_s$  Anzahl der Doppelschichten, deren Schichten denselben Zustand aufweisen:  $\tilde{n}_s = \tilde{n}_{00} + \tilde{n}_{11}$
- $p_{x=x_1, y=y_1}(a, b)$  Wahrscheinlichkeit des Ereignisses  $x = x_1 \wedge y = y_1$  in Abhängigkeit von den Parametern  $a$  und  $b$
- $p_{x,y}(a, b)$  Wahrscheinlichkeitsverteilung der Größen  $x$  und  $y$  in Abhängigkeit von den Parametern  $a$  und  $b$

# Literaturverzeichnis

- [1] D. S. SHECHTMAN, I. BLECH, D. GRATIAS, und J. W. CAHN. Metallic phase with long-ranged orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, **53**: 1951, 1984.
- [2] G. CODDENS, S. LYONNARD, und Y. CALVAYRAC. Time scales and atomic species in the phason dynamics of AlCuFe quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, **78** (22): 4209–4212, Juni 1997.
- [3] K. EDAGAWA, K. SUZUKI, und S. TAKEUCHI. High resolution transmission electron microscopy observation of thermally fluctuating phasons in decagonal Al-Cu-Co. *Phys. Rev. Lett.*, **85** (8): 1674–1677, August 2000.
- [4] K. EDAGAWA und K. KAJIYAMA. High temperature specific heat of Al-Pd-Mn and Al-Cu-Co quasicrystals. *Mater. Sci. Eng. A*, **294–296**: 646–649, Dezember 2000.
- [5] A. F. PREKUL, V. A. KAZANTSEV, N. I. SHCHEGOLIKHINA, R. I. GULYAEVA, und K. EDAGAWA. High-temperature heat capacity of the Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> quasicrystal. *Phys. Solid State*, **50** (11): 2013–2015, November 2008.
- [6] GABRIELE ZEGER und HANS-RAINER TREBIN. Simple tiling model and phason kinetics for decagonal Al-Cu-Co. *Phys. Rev. B*, **54** (2): R720–R723, Jul 1996.
- [7] A. B. BORTZ, M. H. KALOS, und J. L. LEBOWITZ. A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems. *J. Comput. Phys.*, **17** (1): 10–18, Januar 1975.
- [8] S. HUNKLINGER. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissensch.Vlg, 2009. ISBN 9783486590456.
- [9] G. L. SQUIRES. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Dover Publications, New York, 1996.
- [10] GERRIT CODDENS, SANDRINE LYONNARD, BERNARD HENNION, und YVONNE CALVAYRAC. Triple-axis neutron-scattering study of phason dynamics in al-mn-pd quasicrystals. *Physical Review B*, **62** (10): 6268–6295, September 2000.

- [11] S. LYONNARD, G. CODDENS, Y. CALVAYRAC, und D. GRATIAS. Atomic (phason) hopping in perfect icosahedral quasicrystals  $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$  by time-of-flight quasi-elastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, **53** (6): 3150–3160, Februar 1996.
- [12] G. CODDENS, S. LYONNARD, B. HENNION, und Y. CALVAYRAC. Correlated simultaneous phason jumps in an icosahedral Al-Mn-Pd quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.*, **83** (16): 3226–3229, Oktober 1999.
- [13] W. MARSHALL und S. W. LOVESEY. *Theory of Thermal Neutron Scattering*. Oxford University Press, Oxford, 1971.
- [14] M. BÉE. *Quasielastic neutron scattering*. IOP Publishing, Bristol, 1988.
- [15] P. M. CHAIKIN und T. C. LUBENSKY. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [16] C. JANOT. *Quasicrystals: A Primer*. Oxford Science Publications, Oxford, 1992.
- [17] Report of the Executive Committee for 1991. *Acta Crystallographica Section A*, **48** (6): 922–946, Nov 1992.
- [18] IANIV SCHWEBER. Penrose tiling generator. <http://www.math.ubc.ca/~cass/courses/m308-02b/projects/schweber/penrose.html>, 2002.
- [19] N.G. DE BRUIJN. Updown generation of penrose patterns. *Indagationes Mathematicae*, **1** (2): 201–219, 1990.
- [20] DIETMAR BUNZ. *Die atomare Dynamik dekadogaler Quasikristalle*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart: Institut für theoretische und angewandte Physik, April 1999.
- [21] GABRIELE ZEGER. *Strukturmodelle und ihre Anwendung: Die dekadogale quasikristalline T-Phase d-AlCuCo*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart: Institut für theoretische und angewandte Physik, April 1995.
- [22] CHRISTIAN DILGER. *Versetzungsbewegung in dreidimensionalen Quasikristallen*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart: Institut für theoretische und angewandte Physik, 1995.
- [23] H.-R. TREBIN. Phasons, dislocations, and cracks. In J.-B. Suck, M. Schreiber, und P. Häussler, Herausgeber, *Quasicrystals: an introduction to structure, physical properties, and applications*, Kapitel 12. Springer, Heidelberg, 2002.
- [24] HANSJÖRG LIPP. *Modellstudien zur phasonischen Flipdynamik in Quasikristallen*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart: Institut für theoretische und angewandte Physik, September 2006.



- [25] STEFFEN SONNTAG. *Zum Strukturfaktor der dynamischen Fibonacci-Kette*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart: Institut für theoretische und angewandte Physik, März 2006.
- [26] C. L. HENLEY. Random tiling models. In P. J. Steinhardt und D. P. DiVicenco, Herausgeber, *Quasicrystals – The State of the Art*. World Scientific, Singapore, 1991.
- [27] LUCA BINDI, PAUL J. STEINHARDT, NAN YAO, und PETER J. LU. Natural quasicrystals. *Science*, **324** (5932): 1306–1309, Juni 2009.
- [28] PER BAK. Icosahedral crystals: Where are the atoms? *Phys. Rev. Lett.*, **56**: 861–864, Feb 1986.
- [29] M. MIHALKOVIČ, I. AL-LEHYANI, E. COCKAYNE, C. L. HENLEY, N. MOGHADAM, J. A. MORIARTY, Y. WANG, und M. WIDOM. Total-energy-based prediction of a quasicrystal structure. *Phys. Rev. B*, **65**: 104205, Mar 2002.
- [30] A. SMONTARA, I. SMILJANIĆ, A. BILUŠIĆ, Z. JAGLIČIĆ, M. KLANJŠEK, S. ROITSCH, J. DOLINŠEK, und M. FEUERBACHER. Electrical, magnetic, thermal and thermoelectric properties of the "bergman phase"  $\text{mg}_{32}(\text{al},\text{zn})_{49}$  complex metallic alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **430** (1–2): 29–38, 2007.
- [31] BENJAMIN FRIGAN, ALEJANDRO SANTANA, MICHAEL ENGEL, DANIEL SCHOPF, HANS-RAINER TREBIN, und MAREK MIHALKOVIČ. Low-temperature structure of  $\xi'$ -Al-Pd-Mn optimized by *ab initio* methods. *Phys. Rev. B*, **84**: 184203, Nov 2011.
- [32] FROHMUT RÖSCH, CHRISTOPH RUDHART, JOHANNES ROTH, HANS-RAINER TREBIN, und PETER GUMBSCH. Dynamic fracture of icosahedral model quasicrystals: A molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*, **72**: 014128, Jul 2005.
- [33] H. KLEIN, M. FEUERBACHER, P. SCHALL, und K. URBAN. Novel type of dislocation in an Al-Pd-Mn quasicrystal approximant. *Phys. Rev. Lett.*, **82**: 3468–3471, Apr 1999.
- [34] MICHAEL ENGEL. *Zur Geometrie von Phasonen und Versetzungen in Quasikristallen und ihren Approximanten*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart: Institut für theoretische und angewandte Physik, April 2004.
- [35] JEAN-MARIE DUBOIS. *Useful Quasicrystals*. World Scientific, 2005.
- [36] MICHAEL ENGEL und HANS-RAINER TREBIN. Self-assembly of monatomic complex crystals and quasicrystals with a double-well interaction potential. *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 225505, Jun 2007.
- [37] MICHAEL ENGEL. *Dynamics and defects of complex crystals and quasicrystals : perspectives from simple model systems*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2008.

- [38] STEPHEN HOCKER. *Molekulardynamiksimulation der Diffusion in dekadonalen Quasikristallen mit optimierten Wechselwirkungspotentialen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart: Institut für theoretische und angewandte Physik, Dezember 2007.
- [39] S. HOCKER, F. GÄHLER, und P. BROMMER. Molecular dynamics simulation of aluminium diffusion in decagonal quasicrystals. *Philosophical Magazine*, **86** (6-8): 1051–1057, 2006.
- [40] KEIICHI EDAGAWA. Thermally-induced tile rearrangements in decagonal quasicrystals – superlattice ordering and phason fluctuation. In Peter Kramer und Zorka Papadopolos, Herausgeber, *Coverings of Discrete Quasiperiodic Sets*, Band 180 von *Springer Tracts in Modern Physics*, Seiten 227–256. Springer Berlin Heidelberg, 2003. ISBN 978-3-540-43241-8.
- [41] H. H. ROSE. Optics of high-performance electron microscopes. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9** (1): 014107, April 2008.
- [42] Y. ONODERA. Dynamic susceptibility of classical anharmonic oscillator. *Progress of Theoretical Physics*, **44** (6): 1477–1499, Dezember 1970.
- [43] M. IWAMATSU und Y. ONODERA. Dynamic structure factor of a classical anharmonic oscillator. *Progress of Theoretical Physics*, **57** (3): 699–712, März 1977.
- [44] M. P. ALLEN und D. J. TILDESLEY. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [45] DAAN FRENKEL und BEREND SMIT. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 2003.
- [46] SHŪICHI NOSÉ. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, **52** (2): 255–268, 1984.
- [47] WILLIAM G. HOOVER. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, **31**: 1695–1697, Mar 1985.
- [48] M. ENGEL, S. SONNTAG, H. LIPP, und H.-R. TREBIN. Structure factors of harmonic and anharmonic fibonacci chains by molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, **75**: 144203, 2007.
- [49] MILTON ABRAMOWITZ und IRENE A. STEGUN, Herausgeber. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Functions*. Dover Publications, New York, 1964.
- [50] B. G. A. NORMAND, A. P. GIDDY, M. T. DOVE, und V. HEINE. Bifurcation behaviour in structural phase transitions with multi-well potentials. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2** (16): 3737–3745, April 1990.

- [51] B. GRABOWSKI, T. HICKEL, und J. NEUGEBAUER. Ab initio study of the thermodynamic properties of nonmagnetic elementary fcc metals: Exchange-correlation-related error bars and chemical trends. *Phys. Rev. B*, **76** (2): 024309, Juli 2007.
- [52] CH. WÄLTI, E. FELDER, M. A. CHERNIKOV, H. R. OTT, M. DE BOISSIEU, und C. JANOT. Lattice excitations in icosahedral al-mn-pd and al-re-pd. *Phys. Rev. B*, **57** (17): 10504–10511, May 1998.
- [53] K. EDAGAWA, K. SUZUKI, und S. TAKEUCHI. HRTEM observation of phason flips in Al-Cu-Co decagonal quasicrystal. *J. Alloys Compd.*, **342** (1-2): 271–277, 2002.
- [54] JOSEPH RUDNICK und GEORGE GASPARI. *Elements of the Random Walk: An introduction for Advanced Students and Researchers*. Cambridge University Press, Mai 2004. ISBN 0521828910.
- [55] K. EDAGAWA. Persönliche Mitteilung, September 2010.
- [56] D. MARQUARDT. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **11** (2): 431–441, 1963.
- [57] M. I. A. LOURAKIS. levmar: Levenberg-marquardt nonlinear least squares algorithms in C/C++. <http://www.ics.forth.gr/~lourakis/levmar/>, Juli 2004.
- [58] F. SAMAVAT, M.J. GLADYS, C.J. JENKS, T.A. LOGRASSO, B.V. KING, und D.J. O'CONNOR. Surface layer self diffusion in icosahedral al-pd-mn quasicrystals. *Surface Science*, **601** (24): 5678–5682, 2007. Wagga Symposium on Surfaces and Interfaces - 2006 Wagga Symposium on Surfaces and Interfaces - 2006.
- [59] E. T. WHITTAKER und G. N. WATSON. *A Course of Modern Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge, 1973.
- [60] WILLIAM J. THOMPSON. *Atlas for computing mathematical Functions*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [61] I. S. GRADSHTEYN und I. M RYZHIK. *Table of Integrals, Series, and Products*. Academic Press, New York, 1965.
- [62] L. J. SLATER. *Confluent Hypergeometric Functions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1960.
- [63] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, und B. P. FLANNERY. *Numerical Recipes in C, second edition*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut für Theoretische und Angewandte Physik und die interessante Aufgabenstellung.

Herrn Prof. Dr. Christian Holm danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Herrn Prof. Dr. Clemens Bechinger danke ich für die Übernahme des Vorsitzes.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des ITAP, insbesondere auch des Sekretariats, die eine entspannte, menschliche Arbeitsatmosphäre schufen und ein reibungsloses Arbeiten ermöglichen.

Dr. Johannes Roth bin ich dankbar für vielfältige Ratschläge und die angenehme und interessante Mitarbeit bei der Rechneradministration und in den Übungen.

Dr. Stephen Hocker gebührt mein Dank für seine Unterstützung, viele Anregungen und natürlich auch für das Korrekturlesen.

Auch bei meiner Familie bedanke ich mich für Unterstützung und Rückhalt.

