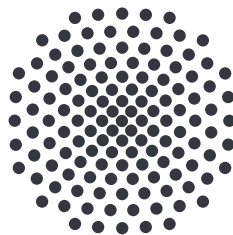


# Ratenkonstanten für den Spinflip in einem getriebenen Zweischichtenmodell

Bachelorarbeit von  
**Johannes Mögerle**

09. September 2019

Prüfer: Prof. Dr. Jörg Main



Institut für Theoretische Physik I  
Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>7</b>
2.1	Transition State Theory . . . . .	7
2.1.1	Einführung . . . . .	7
2.1.2	Ratenkonstanten . . . . .	15
2.1.2.1	Ensemblemethode . . . . .	15
2.1.2.2	Floquetmethode . . . . .	16
2.1.2.3	Lokale Analyse der Mannigfaltigkeiten (LMA-Methode) . . . . .	17
2.2	Spindynamik . . . . .	18
2.2.1	Gilbert-Gleichung . . . . .	18
2.2.2	Gilbert-Gleichung in Kugelkoordinaten . . . . .	19
2.2.3	Zweischichtenmodell . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>23</b>
3.1	Spindynamik des Zweischichtenmodells . . . . .	23
3.2	Transition State Theory des Zweischichtenmodells . . . . .	29
3.3	Linearisierung der Gilbert-Gleichung . . . . .	33
3.4	Ratenkonstanten . . . . .	35
3.4.1	Ensemblemethode . . . . .	35
3.4.2	Floquetmethode . . . . .	40
3.4.2.1	Numerisch . . . . .	40
3.4.2.2	Analytisch im statischen Fall . . . . .	40
3.4.3	Lokale Analyse der Mannigfaltigkeiten . . . . .	41
3.4.4	Vergleich der Methoden . . . . .	48
3.5	Parameterabhängigkeiten . . . . .	51
3.5.1	Dämpfungsparameter $\eta$ . . . . .	52
3.5.2	Gyromagnetisches Verhältnis $\gamma$ . . . . .	52
3.5.3	Anisotropiefaktor $H_k$ . . . . .	55
3.5.4	Sättigungsmagnetisierung $M_S$ . . . . .	55
3.5.5	Externes treibendes Feld $H_z^{\text{int}}$ . . . . .	55
3.5.6	Frequenz $\omega$ des treibenden Feldes . . . . .	59

<b>4 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>63</b>
<b>Literatur</b>	<b>65</b>
<b>Danksagung</b>	<b>67</b>

# 1 Einleitung

In vielen Bereichen der Physik und Chemie betrachtet man Reaktionen oder Übergänge von einem Zustand in einen anderen. Dabei besitzen die Zustände oft ein unterschiedliches Energieniveau und sind durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt, wodurch wir die Einteilung in die zwei Zustände überhaupt erst vornehmen können. Um von einem in den anderen Zustand reagieren zu können benötigen die Teilchen eine gewisse Aktivierungsenergie oder Startgeschwindigkeit.

Wollen wir nun betrachten ob ein Teilchen mit einer gewissen Startenergie seinen Zustand ändern wird und reagiert, so sind wir besonders interessiert an Teilchen, deren Energie nahe an der mindestens benötigten Energie liegt, um die Potentialbarriere zu überwinden. Dies sind angeregte Teilchen, deren Verhalten, ob sie reagieren oder nicht, hauptsächlich von ihrer Dynamik nahe an dem Potentialmaximum abhängt.

Dies ist Grund genug sich mit der Dynamik auf der Potentialbarriere und speziell der Dynamik des Zustands, welches auf der Potentialbarriere bleibt ohne in einer endlichen Zeit diesen wieder zu verlassen, dem Übergangszustand, zu befassen. Die Theorie, die sich mit diesem Übergangszustand beschäftigt, nennt sich Transition State Theory [1–6] und spielt in vielen verschiedenen Gebieten der Physik und Chemie eine wichtige Rolle. Damit lassen sich chemische Reaktionen [7], Flugbahnen von Asteroiden [8] und viele andere Systeme untersuchen.

In dieser Arbeit werden wir uns mit dem Übergangszustand eines Spinsystems beschäftigen. Ein Spin beschreibt dabei den intrinsischen Drehimpuls eines beliebigen Teilchens wie zum Beispiel eines Elektrons. Solche Spins lassen sich durch Magnetfelder beeinflussen und nehmen in der heutigen Technologie eine immer größer werdende Rolle ein. In Anlehnung an die Elektronik gibt es das Gebiet der Spintronik [9]. Gerade zur Datenspeicherung und -verarbeitung ist es wichtig die Dynamik und Ausrichtung der Spins sowie die Möglichkeit eines Spinflips zu verstehen und berechnen zu können. Ein verbreitetes Modell zur Ausrichtung von Spins in Festkörpern ist das Zweischichtenmodell [10]. Deshalb wird diese Arbeit versuchen die bekannten Methoden und Theorien der Transition State Theory auf ein solches Zweischichtenmodell anzuwenden, um ein besseres Verständnis für den Spinflip und den Übergangszustand eines Spins zu bekommen. So können wir schließlich auch Zerfallsraten des Übergangszustandes bestimmen.

## *1 Einleitung*

---

Um uns mit diesem Übergangszustand im Spinsystem beschäftigen zu können, benötigen wir eine Theorie, die uns ermöglicht die Dynamik von Spins und deren Wechselwirkung mit Magnetfeldern zu beschreiben. Dazu werden wir die Gilbert-Gleichung einführen, welche zudem die Dämpfung von Spintrajektorien berücksichtigt.

## 2 Theorie

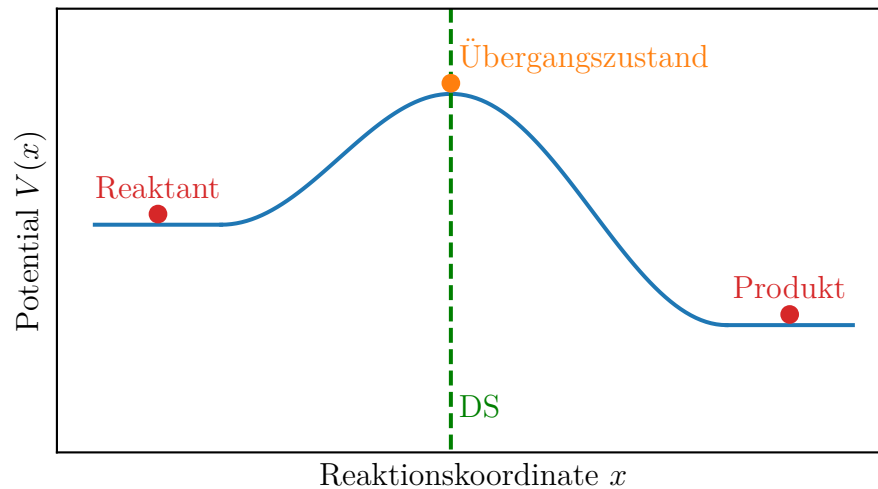
Wir beginnen im ersten Abschnitt mit einer kurzen Einführung in die Transition State Theory und der Definition einiger grundlegender Begriffe, die für das Verständnis der Arbeit wichtig sind. Auf der Grundlage dieser Theorie führen wir dann die Ratenkonstante ein und drei numerische Methoden zur Bestimmung dieser. Im folgenden Abschnitt möchten wir dann die Spindynamik und unser Zweischichtenmodell betrachten, auf das wir dann im nächsten Kapitel die Transition State Theory anwenden werden.

### 2.1 Transition State Theory

#### 2.1.1 Einführung

Die Transition State Theory (TST, Theorie des Übergangszustandes) befasst sich mit der Region nahe des Übergangszustandes zwischen Reaktanten und Produkten. Typischerweise sind in chemischen und auch physikalischen Prozessen die Reaktanten durch eine Potentialbarriere von den Produkten getrennt, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Diese Potentialbarriere lässt sich im Allgemeinen für die von uns betrachteten Fälle mathematisch als Rang-1-Sattel beschreiben. Das heißt es existiert eine Reaktionskoordinate  $x$  (mit Geschwindigkeitskoordinate  $v_x$ ), in der der Sattel an dieser Stelle ein Maximum aufweist und beliebig viele Badkoordinaten  $\mathbf{y}$ , in denen der Sattel ein Potentialminimum aufweist. Die Theorie des Übergangszustandes lässt sich allgemein für ein  $N$ -dimensionales System mit  $N - 1$  Badkoordinaten formulieren und kann von dem geeigneten Leser in [11] nachgelesen werden. Wir wollen uns hier auf den einfachen Fall eines eindimensionalen Systems ohne Badkoordinaten beschränken. In diesem Fall ist der Rang-1-Sattel ein einfacher Potentialberg.

In dem simplen Beispiel eines statischen Potentialbergs in Abbildung 2.1 befinden sich auf der linken Seite des Potentialmaximums die Reaktanten und auf der rechten Seite die Produkte. Im Falle eines statischen Potentialbergs ist leicht verständlich, dass man den Zustand eines Teilchens als Produkt bezeichnet sobald das Teilchen das Maximum der Potentialbarriere überwunden hat und ansonsten als Reaktant. Ein Teilchen, welches



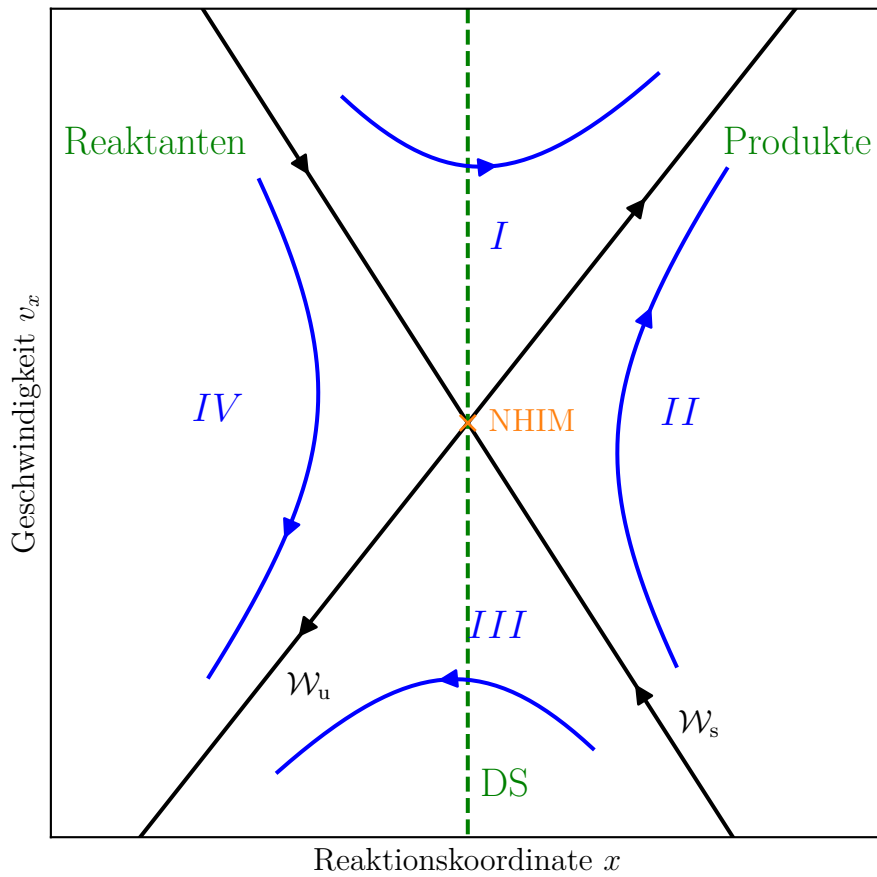
**Abbildung 2.1:** Darstellung des Übergangszustandes und der Reaktanten und Produkte in einem Potential mit Rang-1-Sattel.

sich genau auf dem Potentialmaximum befindet und keine Geschwindigkeit besitzt, wird im statischen System für alle Zeiten  $t > 0$  auf dem Maximum bleiben und muss auch schon für alle Zeiten  $t < 0$  dort gewesen sein. Ein solches Teilchen, welches für alle Zeiten auf dem Potentialberg bleibt, wollen wir von nun an Übergangszustand nennen.

Des Weiteren wollen wir in diesem Bild der Potentialbarriere den Begriff der Trennfläche (DS (Dividing Surface)) einführen. Diese besitzt die gleiche Reaktionskoordinate wie der Übergangszustand und trennt alle Reaktanten von den Produkten. Betrachtet man nur eine kleine Umgebung um den Rang-1-Sattel, innerhalb der keine weiteren Potentialmaxima auftreten, lässt sich in einem solchen Gebiet ein offenes System definieren. Ein offenes System zeichnet sich dadurch aus, dass Teilchen, die den Rand des Systems erreichen, nicht wieder umkehren können und ein Teilchen innerhalb des eingegrenzten Gebiets sich nicht dauerhaft von der einen zur anderen Seite des Sattels und wieder zurückbewegt. In einem offenen System hat die Trennfläche die Eigenschaft von jedem Teilchen maximal einmal durchquert zu werden, wir sprechen dann von einer recrossingfreien Trennfläche. Jedes Teilchen durchquert die Trennfläche also entweder genau einmal oder nie. Im ersten Fall reagieren die Teilchen von Reaktant zu Produkt oder umgekehrt, im zweiten Fall bleiben die Teilchen für alle Zeiten in ihrem Ausgangszustand. Einen Spezialfall stellt das Teilchen dar, welches immer mit der Trennfläche mitläuft. Dieses entspricht dem Übergangszustand.

Bevor wir den getriebenen Fall einer zeitabhängigen Potentialbarriere betrachten wollen wir zuerst den statischen Fall mit dem Potential aus [Abbildung 2.1](#) im Phasendiagramm [2.2](#)





**Abbildung 2.2:** Phasendiagramm eines Rang-1-Sattels mit der NHIM, der stabilen und instabilen Mannigfaltigkeit sowie einer Trennfläche (DS), die die Produkte von den Reaktanten trennt. Zudem sind vier verschiedene Bereiche der Trajektorien erkennbar, genauere Erklärungen siehe im Text.

analysieren. Wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist das Phasendiagramm in vier Bereiche aufgeteilt:

- Bereich *I*, in dem die Teilchen von der Reaktantenseite zur Produktseite reagieren,
- Bereich *II*, in dem die Teilchen für alle Zeiten auf der Produktseite bleiben,
- Bereich *III*, in dem die Teilchen von der Produktseite zur Reaktantenseite zurück reagieren
- und Bereich *IV*, in dem die Teilchen für alle Zeiten auf der Reaktantenseite bleiben.

Dies ist in guter Analogie zu dem zuvor eingeführten Konzept der recrossingfreien Trennfläche, welche von jedem Teilchen entweder einmal oder nie durchquert wird. Zwischen diesen Gebieten sind zwei Linien mit besonderen Eigenschaften: Ein Teilchen, welches auf einer der beiden Linien startet, wird immer auf dieser Linie bleiben. Zusätzlich nähert sich dieses Teilchen entweder für wachsende positive Zeiten  $t > 0$  immer mehr der Trennfläche an oder für die Rückwärtsintegration mit negativer Zeit  $t < 0$ . Deshalb werden diese Linien stabile ( $\mathcal{W}_s$ ) respektive instabile ( $\mathcal{W}_u$ ) Mannigfaltigkeit genannt. In der Mitte der Mannigfaltigkeiten liegt dann die NHIM (Normally Hyperbolic Invariant Manifold), da sich Teilchen, die auf der NHIM starten, sowohl vorwärts als auch rückwärts in der Zeit nie von der Trennfläche wegbewegen können und für alle Zeiten in der Nähe des Sattels bleiben. Im eindimensionalen Fall entspricht die NHIM lediglich einem Punkt im Phasendiagramm und ist in diesem eindimensionalen Fall dann die Entsprechung des Übergangszustandes im Phasendiagramm.

Mit diesen Definitionen im Phasendiagramm lässt sich das Konzept auch auf ein periodisch getriebenes System übertragen. Zuerst möchten wir uns aber verdeutlichen, dass im getriebenen System ein Teilchen, welches mit verschwindender Geschwindigkeit zur Zeit  $t = 0$  auf dem Sattelpunkt startet, im Allgemeinen nicht auf diesem bleiben wird, da das Teilchen eine gewisse Reaktionszeit benötigt um dem getriebenen Potential folgen zu können. Ebenso können Teilchen den Sattelpunkt mehrmals überqueren. Um trotzdem eine recrossingfreie Trennfläche zwischen den Reaktanten und Produkten zu erhalten wollen wir diese nicht am Sattelpunkt festmachen. Vielmehr schauen wir auch im zeitabhängigen Fall für jeden Zeitpunkt  $t$  das Phasendiagramm des Systems an. Es hat sich herausgestellt, dass auch im periodisch getriebenen Fall zu jedem Zeitpunkt  $t$  ein Phasendiagramm mit den vier Bereichen wie in Abbildung 2.2 entsteht. Jedoch kann sich sowohl die Position der NHIM als auch die Steigung der beiden Mannigfaltigkeiten zeitabhängig ändern. Machen wir nun die Trennfläche jedoch wieder an der Reaktionskoordinate der NHIM fest und erlauben somit, dass auch die Trennfläche zeitabhängig wird, so erhalten wir in offenen Systemen wieder eine recrossingfreie Trennfläche und können zu jedem Zeitpunkt entscheiden, ob ein Teilchen ein Reaktant oder Produkt ist. Explizit möchten wir nochmals darauf hinweisen, dass im zeitabhängigen Fall im Allgemeinen die Position

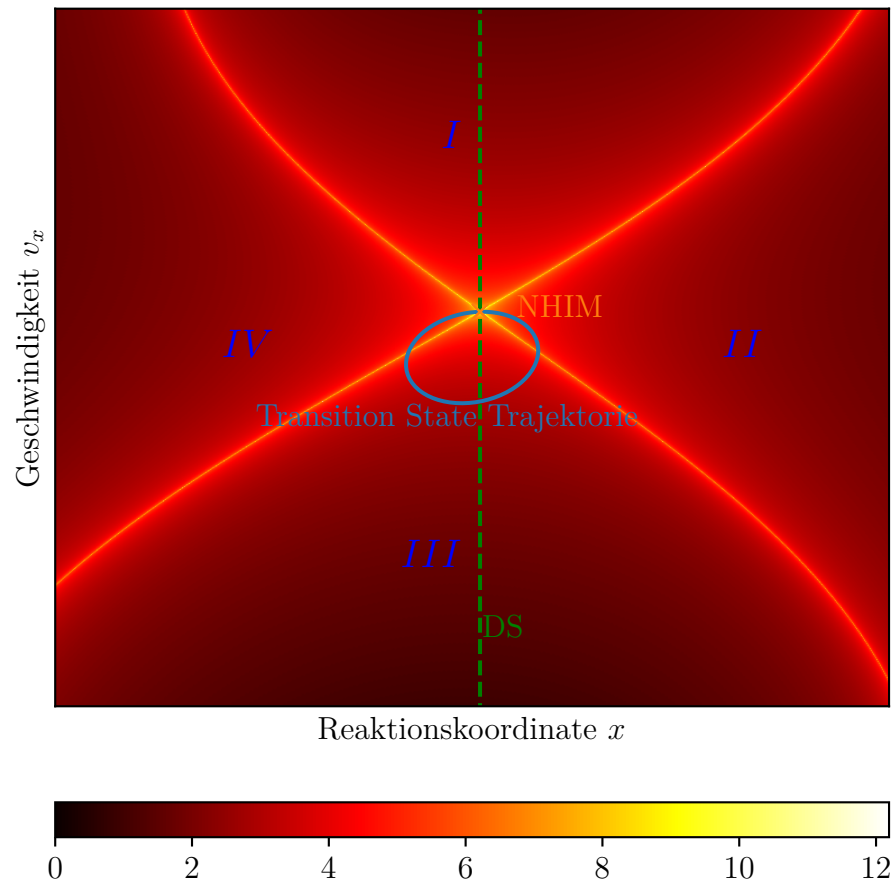
der NHIM und des Rang-1-Sattels nicht mehr übereinstimmen. Wir identifizieren nun den Übergangszustand nicht mehr als Teilchen auf dem Potentialmaximum, sondern als Teilchen auf der NHIM, wobei im eindimensionalen Fall der Übergangszustand einfach dem Punkt der NHIM im Phasendiagramm entspricht.

Wir sind besonders interessiert an periodisch getriebenen Systemen. Für solche Systeme bewegt sich auch die NHIM auf periodischen Bahnen. Diese Bahn der NHIM bzw. des Übergangszustandes (Transition State) wollen wir im Weiteren Trajektorie des Übergangszustandes (Transition State Trajectory) nennen. Wir können uns im zeitlich periodisch getriebenen Fall vorstellen, dass sich das Kreuz der beiden Mannigfaltigkeiten auf einer periodischen Transition State Trajectory bewegt. Diese periodische Transition State Trajectory ist in Abbildung 2.3 und 2.4 eingezeichnet.

Durch die Konstruktion einer recrossingfreien Trennfläche haben wir nun den Vorteil durch einfache zeitliche Propagation eines Teilchens und Vergleich mit der zeitabhängigen Trennfläche zu jedem Zeitpunkt entscheiden zu können, ob ein Teilchen reagiert ist oder nicht. Dies wird später die entscheidende Grundlage sein, um zeitabhängige Raten zu berechnen.

Zuerst wollen wir jedoch noch weiter auf die Bestimmung und Darstellung der Mannigfaltigkeiten und NHIM eingehen. In Abbildung 2.3 ist die Auflösung des Phasendiagramms mit Hilfe des Time Descriptors dargestellt. Dieser nutzt aus, dass Teilchen sehr nahe an den Mannigfaltigkeiten sich in positiver oder negativer Zeitintegration auf die NHIM zubewegen und erst für große Zeiten zerfallen und die Sattelregion verlassen. Zuerst müssen wir dafür einen genügend kleines Gebiet um die Sattelregion definieren, sodass das System innerhalb dieses Gebiets ein offenes System ist und keine weiteren Potentialmaxima auftreten. Wir können dieses Gebiet sowohl in der Reaktionskoordinate als auch in der Geschwindigkeitskoordinate eingrenzen, solange wir sicherstellen, dass jedes Teilchen dieses Gebiet in endlicher Zeit verlässt. Außerdem muss beim Verlassen des Gebiets das Teilchen eindeutig als Reaktant oder Produkt zugeordnet werden können. Dabei sei erwähnt, dass sich auf Grund numerischer Ungenauigkeiten Teilchen nie exakt auf einer Mannigfaltigkeit oder der NHIM befinden können und somit numerisch alle Teilchen die Sattelregion in endlicher Zeit verlassen. Ein Teilchen, welches an einem bestimmten Punkt im Phasendiagramm startet, benötigt nun eine bestimmte Zeit das eingegrenzte Gebiet in positiver und negativer Zeitrichtung zu verlassen. Der Time Descriptor betrachtet nun die addierte Gesamtzeit der Vorwärts- und Rückwärtsintegration. Diese Gesamtzeit ist in Abbildung 2.3 als Farbskala dargestellt. Wie vermutet erkennt man zwei Linien mit besonders großer Gesamtzeit, die die zwei Mannigfaltigkeiten widerspiegeln.

Achtet man nun darauf in welchem Zustand (Reaktant oder Produkt) das Teilchen in negativer und positiver Zeit das Gebiet verlässt, kann ein Diagramm wie in Abbildung 2.4 erstellt werden, in dem wieder unsere vier Bereiche aus Abbildung 2.2 erkennbar sind.

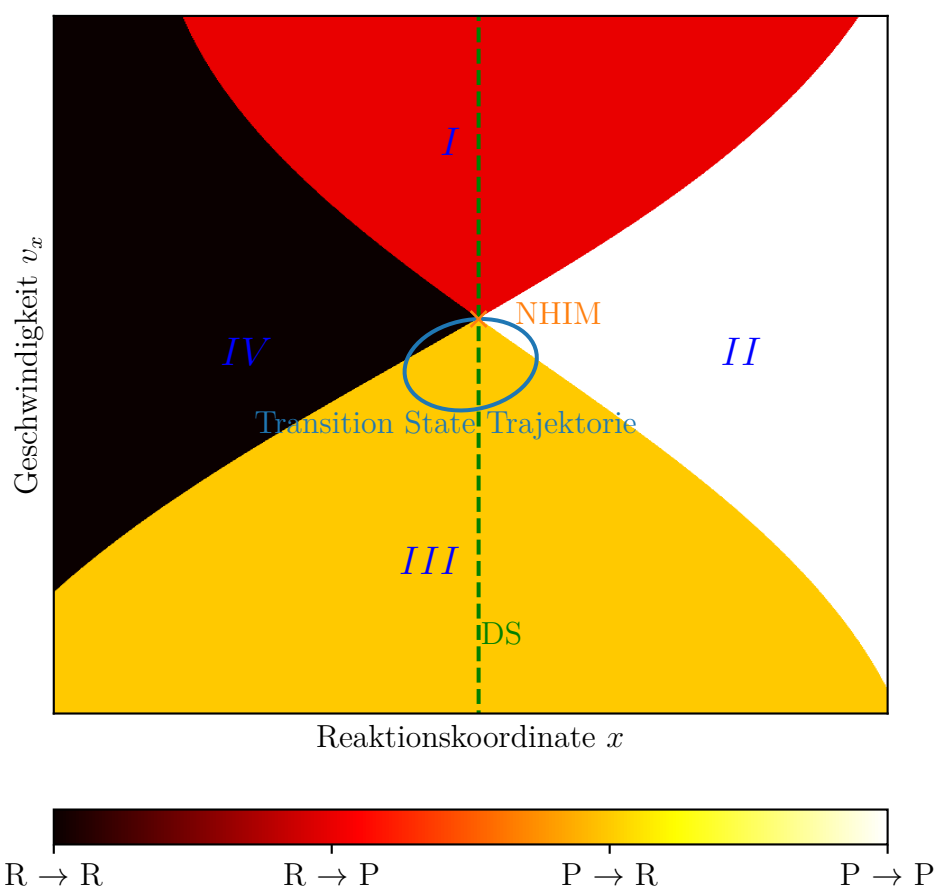


**Abbildung 2.3:** Time Descriptor angewandt auf einen Rang-1-Sattel. Dargestellt als Farbskala ist die Gesamtzeit, die ein Teilchen benötigt um das eingegrenzte Gebiet in positiver und negativer Zeit zu verlassen.

In beiden Diagrammen ist zudem die Transition State Trajektorie eingezeichnet, auf der die NHIM sich zeitlich periodisch bewegt.

Um die NHIM effizienter und präziser zu bestimmen, kann die Methode der Binary Contraction verwendet werden. Auf die theoretisch Beschreibung der Methode soll hier jedoch verzichtet werden, der interessierte Leser kann dies in [12] nachlesen. Diese Methode wird in dieser Arbeit immer zur Bestimmung der Position der NHIM verwendet, auch wenn nicht explizit darauf hingewiesen wird.

Für viele unserer Untersuchungen werden wir später nur eine kleine Umgebung um die NHIM betrachten. Nah genug an der NHIM lassen sich die Bewegungsgleichungen des Systems linearisieren. Dazu wollen wir im Folgenden ein einfaches eindimensionales



**Abbildung 2.4:** Phasendiagramm eines Rang-1-Sattel. Dargestellt als Farbskala ist der Zustand eines Teilchens, in dem dieses Teilchen das eingegrenzte Gebiet in positiver und negativer Zeitrichtung verlässt, dabei steht R für Reaktant und P für Produkt.

Hamiltonsches System mit dem Hamiltonian  $H$  betrachten

$$H = V(q, t) + T(p) = V(q, t) + \frac{p^2}{2m} \quad (2.1)$$

mit der Ortskoordinate  $q$ , dem Potential  $V(q, t)$ , der Masse  $m$ , dem kanonischen Impuls  $p$  und der kinetischen Energie  $T(p) = \frac{p^2}{2m}$ .

Dafür lauten die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} = -\frac{\partial V}{\partial q}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Durch Einführung des Phasenraumpunktes

$$\boldsymbol{\gamma} = \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

lassen sich die Bewegungsgleichungen schreiben als Differentialgleichung erster Ordnung

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p/m \\ -\frac{\partial V}{\partial q} \end{pmatrix} = \mathbf{f}(\boldsymbol{\gamma}). \quad (2.4)$$

Gleichung (2.4) lässt sich nun mit Hilfe der Jacobimatrix  $\mathbf{J}$  um den Punkt der NHIM  $\boldsymbol{\gamma}_{\text{NHIM}} = (q_{\text{NHIM}}, p_{\text{NHIM}})^T$  linearisieren

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \mathbf{f}(\boldsymbol{\gamma}) \approx \mathbf{f}(\boldsymbol{\gamma}_{\text{NHIM}}) + \mathbf{J}(\boldsymbol{\gamma}_{\text{NHIM}}) \cdot (\boldsymbol{\gamma} - \boldsymbol{\gamma}_{\text{NHIM}}). \quad (2.5)$$

Dabei ist die Jacobimatrix definiert über

$$J_{ij}(\boldsymbol{\gamma}) = \left. \frac{\partial f_i}{\partial \gamma_j} \right|_{\boldsymbol{\gamma}} \quad (2.6)$$

und lautet in unserem einfachen Hamiltonschen Fall

$$\mathbf{J}(\boldsymbol{\gamma}) = \begin{pmatrix} 0 & 1/m \\ -\frac{\partial^2 V}{\partial q^2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

## 2.1.2 Ratenkonstanten

Hauptaufgabe dieser Bachelorarbeit wird es sein für das Zweischichtenmodell Übergangsratenkonstanten zu bestimmen. Dabei verwenden wir den Begriff Ratenkonstanten äquivalent zur instantanen Rate, die die Zerfallsrate und damit auch die Stabilität des Übergangszustandes beschreibt. Eine genaue Definition der instantanen Rate kann in [13] nachgelesen werden.

Um diese Rate für ein getriebenes System zu bestimmen wurden in den letzten Jahren verschiedene numerische Methoden eingeführt. Drei davon sollen hier genauer beschrieben werden, wobei wir uns im Wesentlichen auf die Beschreibungen der Methoden in [13] beziehen werden. Später wollen wir diese dann auf Anwendbarkeit auf unser Zweischichtenmodell überprüfen.

### 2.1.2.1 Ensemblemethode

Um mit Hilfe der Ensemblemethode eine Rate zu berechnen, müssen wir uns zuerst Gedanken über die Wahl des Ensembles machen. Für eine ausführliche Beschreibung zur Wahl des Ensembles sei auf [13] verwiesen, wir wollen hier diese Wahl lediglich motivieren und beschreiben. Da wir die instantane Rate, also die Zerfallsrate des Übergangszustandes berechnen wollen, ist es nützlich das Ensemble nahe am Übergangszustand zu wählen und somit ein angeregtes Ensemble zu betrachten. Des Weiteren interessiert uns der Zerfall und damit die instabile Richtung der Bewegung der Teilchen, welche der instabilen Mannigfaltigkeit entspricht. Deshalb wählen wir unser Ensemble parallel zur instabilen Mannigfaltigkeit. Begrenzen wollen wir das Ensemble schließlich durch zwei Randpunkte, einer auf der stabilen Mannigfaltigkeit und der andere auf der Trennfläche, sodass sich zu Beginn das komplette Ensemble im Zustand der Reaktanten befindet.

Hat man nun ein solches Ensemble initialisiert, so lässt sich durch Vergleich der Reaktionskoordinaten eines jedes Teilchens mit der Reaktionskoordinate der Trennfläche zu jedem Zeitpunkt bestimmen wie viele Teilchen schon reagiert sind und wie viele Teilchen noch Reaktanten sind. Durch einfache Propagation des Ensembles lässt sich damit die zeitliche Entwicklungen der Reaktanzahl  $N_{\text{react}}(t)$  bestimmen.

Für einen einfachen exponentiellen Zerfall erwarten wir ein Verhalten gemäß  $N_{\text{react}}(t) \propto e^{-kt}$ , woraus wir durch einen einfachen Fit an die Funktion  $N_{\text{react}}(t)$  unsere zeitunabhängige Ratenkonstante  $k$  bestimmen können.

Etwas allgemeiner gilt in zeitabhängigen Zerfallsprozessen für die Zerfallsrate  $k(t)$  die Definition  $\dot{N} = -k(t)N$ . Analog wollen wir als instantane Rate die Reaktantenrate

definieren, welche angibt wie schnell das angeregte Ensemble von der Reaktantenseite zur Produktseite reagiert

$$k(t) = -\frac{\dot{N}_{\text{react}}}{N_{\text{react}}}. \quad (2.8)$$

Damit lässt sich nun die Rate des Systems numerisch über die Propagation eines Ensembles und anschließender zeitlicher Ableitung der Reaktantenzahl bestimmen.

### 2.1.2.2 Floquetmethode

Um mit der Floquettheorie eine Ratenkonstante zu bestimmen müssen wir zuerst die Bewegungsgleichung des Systems linearisieren, indem wir die Jacobimatrix  $\mathbf{J}$  nach Gleichung (2.6) im Punkt der zeitabhängigen NHIM bestimmen. Betrachten wir die linearisierte Bewegungsgleichung

$$\Delta\dot{\gamma} = \mathbf{J}(t, \gamma_{\text{NHIM}}(t)) \cdot \Delta\gamma. \quad (2.9)$$

Diese hat eine periodische Koeffizientenmatrix  $\mathbf{J}$  der Periode  $T = 2\pi/\omega$ . Die Lösung dieser Differentialgleichung lässt sich schreiben als Fundamentalmatrix  $\mathbf{Y}(t)$ , die die Differentialgleichung

$$\dot{\mathbf{Y}} = \mathbf{J}(t, \gamma_{\text{NHIM}}(t)) \cdot \mathbf{Y} \quad (2.10)$$

erfüllen muss.

Aus der Floquettheorie [14] wissen wir, dass die Lösung für die Fundamentalmatrix sich für periodische Systeme schreiben lässt als

$$\mathbf{Y}(t) = \mathbf{Q}_T(t) \cdot e^{t\mathbf{K}}. \quad (2.11)$$

Dabei ist  $\mathbf{Q}_T$  eine  $T$ -periodische Funktion und  $\mathbf{K}$  eine konstante komplexwertige Matrix. Wir wollen hier außerdem noch den Begriff der Monodromiematrix  $\mathbf{M}$  einführen, welche auch als Übergangsmatrix bezeichnet wird. Sie beschreibt die Veränderung der Fundamentalmatrix nach einer Periode  $T$ . Mit der Randbedingung  $\mathbf{Y}(t=0) = \mathbf{1}$  ergibt sich für die Monodromiematrix:  $\mathbf{M} = \mathbf{Y}(T) = e^{T\mathbf{K}}$ . Für Teilchen nahe an der NHIM, die sich gut mit der Linearisierung (2.9) beschreiben lassen, lässt sich deren Bewegung nun aufteilen in Richtung der Eigenvektoren von  $\mathbf{K}$ . Deren zugehörigen Eigenwerte beschreiben dann die Rate der Bewegung entlang dieser Richtung. Wie sich für einen Rang-1-Sattel herausstellt existiert für diesen immer mindestens ein negativer und ein positiver Eigenwert von  $\mathbf{K}$ . Entlang dem Eigenvektor mit negativem Eigenwert bewegen sich Teilchen für lange Zeiten  $t$  immer zur NHIM hin. Deshalb kann dieser Eigenvektor mit der stabilen Mannigfaltigkeit identifiziert werden. Im Gegensatz dazu bewegen sich



Teilchen entlang des Eigenvektors mit positivem Eigenwert für größer werdende Zeiten weg von der NHIM. Diese Richtung kann deshalb mit der instabilen Mannigfaltigkeit identifiziert werden.

Aus der Relation  $\mathbf{M} = e^{T\mathbf{K}}$  ist direkt erkennbar, dass  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{K}$  dieselben Eigenvektoren besitzen und die zugehörigen Eigenwerte ebenfalls im exponentiellen Zusammenhang stehen. Wie in [15] diskutiert, kann man nun als gemittelte Floquetrade die Differenz des größten und kleinsten Eigenwerts  $\mu_{u,s}$  der konstanten Matrix  $\mathbf{K}$  schreiben, was sich auch anhand der Eigenwerte  $\lambda_{u,s}$  der Monodromiematrix schreiben lässt als

$$\bar{k}_F = \mu_u - \mu_s = \frac{1}{T} \ln \frac{\lambda_u}{\lambda_s}. \quad (2.12)$$

Die Monodromiematrix und deren Eigenwerte werden wir später numerisch berechnen und können somit eine Rate bestimmen. Es sei noch kurz erwähnt, dass über diese Methode lediglich eine gemittelte Rate einer ganzen Perioden bestimmt werden kann und keine zeitabhängigen Raten wie bei der Ensemblemethode und der LMA-Methode.

### 2.1.2.3 Lokale Analyse der Mannigfaltigkeiten (LMA-Methode)

Wie zuvor schon erwähnt beschreiben die Eigenwerte und Eigenvektoren der Monodromiematrix die Bewegung der Teilchen in der Nähe der NHIM und aus deren Eigenwerte lassen sich die Raten des Übergangszustandes bestimmen. Wie sich nun zeigt lässt sich die Relation der Eigenwerte zueinander auch als Relation der zugehörigen Eigenvektoren darstellen, indem im Wesentlichen die Steigung der stabilen und instabilen Mannigfaltigkeit miteinander verglichen wird (siehe [13]). Eine ausführliche Behandlung liefert zudem noch einen Vorfaktor, der einem Eintrag der Jacobimatrix entspricht. Damit lautet die Formel zur Bestimmung der Rate schließlich

$$k(t) = \frac{\partial \dot{x}}{\partial v_x} \Big|_{t, \gamma_{\text{NHIM}}(t)} \left( \frac{\Delta v_x^u}{\Delta x^u} \Big|_t - \frac{\Delta v_x^s}{\Delta x^s} \Big|_t \right). \quad (2.13)$$

Für das zuvor erwähnte einfache Hamiltonsche System ergibt sich der Vorfaktor trivial zu:  $\frac{\partial \dot{x}}{\partial v_x} = 1/m$ . In Abschnitt 3.4.3 werden wir die Gleichung (2.13) für unser Zweischichtensystem ausführlich motivieren. Dabei werden wir sehen, dass für nicht Hamiltonsche Systeme dieser Vorfaktor eine wichtige Rolle spielt.

## 2.2 Spindynamik

### 2.2.1 Gilbert-Gleichung

Im Folgenden möchten wir die Bewegungsgleichung eines gedämpften magnetischen Moments in einem äußeren Magnetfeld motivieren auf Grundlage von Thomas L. Gilbert. Für den interessierten Leser sei auf eine detaillierte Herleitung in [16] verwiesen. Es ist sinnvoll zuerst den ungedämpften Fall zu betrachten. Dafür lässt sich für eine klassische Beschreibung mit Erwartungswerten die zeitliche Änderung des Spins  $\mathbf{S}$  als Drehmoment  $\mathbf{T}$  schreiben:  $d\mathbf{S}/dt = \mathbf{T}$ . Das Drehmoment lässt sich zudem berechnen als Kreuzprodukt des magnetischen Moments  $\mathbf{m} = -\gamma\mathbf{S}$  und des magnetischen Feldes  $\mathbf{H}$ :  $\mathbf{T} = \mathbf{m} \times \mathbf{H}$ . Dabei ist  $\gamma > 0$  das gyromagnetische Verhältnis. Nach etwas umformen und einsetzen erhält man so die Gleichung für die Bewegung des magnetischen Moments im ungedämpften Fall

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \dot{\mathbf{m}} = -\gamma\mathbf{m} \times \mathbf{H}. \quad (2.14)$$

Dabei kann das magnetische Feld  $\mathbf{H}$  auch als effektives Feld gesehen werden, mit welchem jedes beliebige Potential  $U$  realisiert werden kann über die Relation

$$\mathbf{H} = -\nabla_{\mathbf{m}}U. \quad (2.15)$$

Um nun dieser Gleichung einen dissipativen Term hinzuzufügen, lässt sich über den Lagrange Formalismus und den sogenannten Ansatz des Rayleigh Dämpfungsterms ein zusätzlicher Term  $-\eta\dot{\mathbf{m}}$  motivieren, welcher als Dämpfungsterm zum effektiven magnetischen Feld  $\mathbf{H}$  addiert wird. Dabei ist  $\eta > 0$  die Dämpfungskonstante. Dies liefert dann die Gilbert-Gleichung

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma\mathbf{m} \times \left( \mathbf{H} - \eta \frac{d\mathbf{m}}{dt} \right). \quad (2.16)$$

Für  $\eta = 0$  geht die Gleichung (2.16) wieder in den ungedämpften Fall (2.14) über.

Um diese implizite Differentialgleichung numerisch besser lösen zu können und später den Transition State zu untersuchen, ersetzen wir  $\dot{\mathbf{m}}$  für kleine Dämpfungen  $\eta$  auf der rechten Seite von (2.16), indem wir  $\dot{\mathbf{m}} \approx -\gamma\mathbf{m} \times \mathbf{H}$  wie im ungedämpften Fall einsetzen und erhalten damit

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma\mathbf{m} \times \mathbf{H} - \gamma^2\eta\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}) = \mathbf{f}(\mathbf{m}). \quad (2.17)$$

Dies ist offensichtlich eine Vereinfachung des Systems und nur im Fall kleiner Dämpfungen  $\eta$  gültig. Eine genauere Untersuchung dieser Vereinfachung und deren Gültigkeit kann in [17] nachgelesen werden.

Gleichung (2.17) ist nun äquivalent zur Landau–Lifshitz-Gleichung [18]

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma\mathbf{m} \times \mathbf{H} - \frac{\lambda}{|\mathbf{m}^2|}\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}), \quad (2.18)$$

mit der phänomenologischen Konstante  $\lambda = \eta\gamma^2|\mathbf{m}|^2$ , die die Dämpfung des Systems beschreibt.

### 2.2.2 Gilbert-Gleichung in Kugelkoordinaten

Für spätere Anwendungen sei hier schonmal vermerkt, dass sich Gleichung (2.17) mit der Ersetzung

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} r \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ r \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ r \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

den Einheitsvektoren

$$\mathbf{e}_r = \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_\theta = \begin{pmatrix} \cos(\theta) \cos(\varphi) \\ \cos(\theta) \sin(\varphi) \\ -\sin(\theta) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_\varphi = \begin{pmatrix} -\sin(\varphi) \\ \cos(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

und den Projektionen

$$H_\theta = \mathbf{H} \cdot \mathbf{e}_\theta, \quad H_\varphi = \mathbf{H} \cdot \mathbf{e}_\varphi \quad (2.21)$$

auch in Kugelkoordinaten schreiben lässt als

$$\begin{pmatrix} \dot{r} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \gamma H_\varphi + \gamma^2 \eta r H_\theta \\ \frac{1}{\sin(\theta)} (-\gamma H_\theta + \gamma^2 \eta r H_\varphi) \end{pmatrix} \quad \text{für } \theta \neq \{0, \pi\}. \quad (2.22)$$

Dabei sei die Koordinatensingularität bei  $\theta = \{0, \pi\}$  hier kurz erwähnt. Sie kann im Folgenden jedoch ignoriert werden, da wir sehen werden, dass die für uns relevanten Trajektorien sich im Bereich bei  $\theta \approx \pi/2$  befinden. Explizit sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Projektionen  $H_\theta$  und  $H_\varphi$  nicht trivial sowohl über die Abhängigkeit vom magnetischen Feld  $\mathbf{H}$  als auch über die Basisvektoren  $\mathbf{e}_\theta$  und  $\mathbf{e}_\varphi$  vom magnetischen Moment  $\mathbf{m}$  abhängen. Desweiteren gilt  $|\mathbf{m}| = r$ . Aus Gleichung (2.22) ist direkt erkennbar, dass  $r$  zeitlich konstant bleibt. Im Folgenden wollen wir die Spins deshalb auf  $r = 1$  normieren.

### 2.2.3 Zweischichtenmodell

Das in dieser Arbeit untersuchte getriebene Zweischichtenmodell soll mit folgendem Potential beschrieben werden:

$$U = \frac{M_S^2}{2} m_x^2 - H_x^{\text{int}} m_x - H_y^{\text{int}} m_y - \frac{M_S H_k}{2} m_z^2 - H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) m_z \quad (2.23)$$

Dabei beschreibt  $M_S$  die Sättigungsmagnetisierung und  $H_k$  den Anisotropiefaktor [10].

Aus dem Potential lässt sich nach Gleichung (2.15) das Magnetfeld berechnen

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} -M_S^2 m_x \\ 0 \\ M_S H_k m_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H_x^{\text{int}} \\ H_y^{\text{int}} \\ H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) \end{pmatrix} = \mathbf{H}^{\text{stat}} + \mathbf{H}^{\text{int}}. \quad (2.24)$$

Da ein Spin, welcher mit der Gilbert-Gleichung beschrieben wird, immer einen konstanten Betrag hat ist es sinnvoll das Potential (2.23) auch in Kugelkoordinaten darzustellen. Dazu nutzen wir die Ersetzung (2.19) und erhalten für das Potential

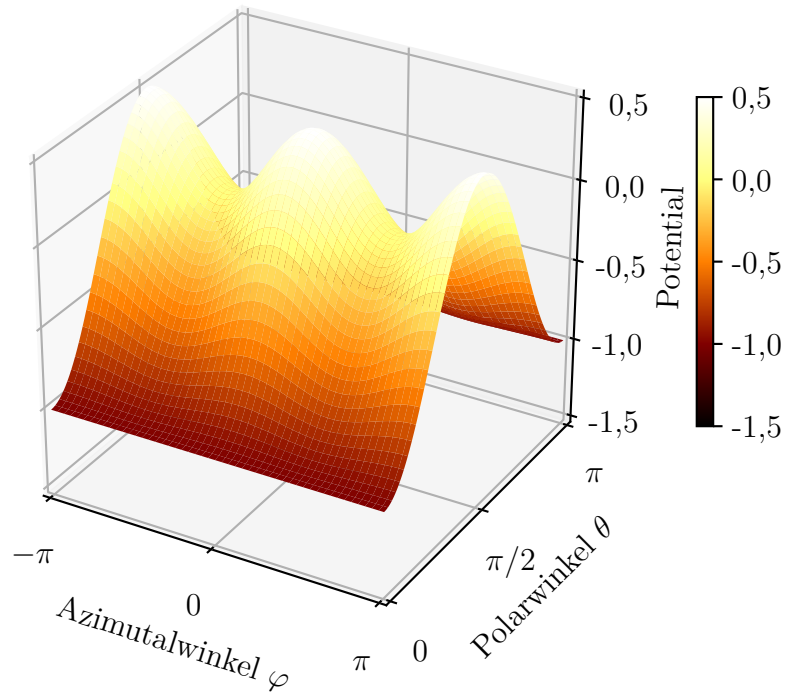
$$U = \frac{M_S^2}{2} r^2 \sin^2(\theta) \cos^2(\varphi) - H_x^{\text{int}} r \sin(\theta) \cos(\varphi) - H_y^{\text{int}} r \sin(\theta) \sin(\varphi) - \frac{M_S H_k}{2} r^2 \cos^2(\theta) - H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) r \cos(\theta). \quad (2.25)$$

Im statischen Fall für ein verschwindendes externes Feld  $\mathbf{H}^{\text{int}} = \mathbf{0}$  vereinfacht sich diese Gleichung zu

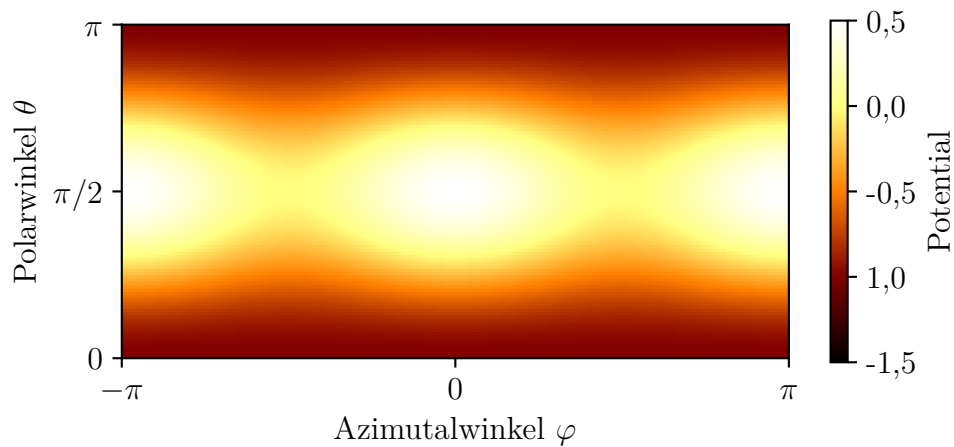
$$U = \frac{M_S^2}{2} r^2 \sin^2(\theta) \cos^2(\varphi) - \frac{M_S H_k}{2} r^2 \cos^2(\theta). \quad (2.26)$$

Dieses Potential ist in Abbildung 2.5 und 2.6 in Kugelkoordinaten als Farbskala veranschaulicht und hat wie zu erkennen und aus Gleichung (2.26) berechenbar unter der Randbedingung eines konstanten Radius ( $|\mathbf{m}| = r$ ) sechs ausgezeichneten Stellen:

- Zwei Potentialmaxima bei  $\theta = \pi/2$ ,  $\varphi = 0$  und  $\varphi = \pi$ , oder in kartesischen Koordinaten ausgedrückt bei  $\mathbf{m} = (\pm r, 0, 0)^T$ .
- Zwei Potentialminima bei  $\theta = 0$  und  $\theta = \pi$ , mit  $\varphi$  beliebig. In kartesischen Koordinaten entspricht dies dem Nord- und Südpol:  $\mathbf{m} = (0, 0, \pm r)^T$ .
- Zwei Sattelpunkte bei  $\theta = \pi/2$ ,  $\varphi = \pi/2$  und bei  $\varphi = 3\pi/2$  oder wieder in kartesischen Koordinaten ausgedrückt bei  $\mathbf{m} = (0, \pm r, 0)^T$ .



**Abbildung 2.5:** Statisches Potential mit  $M_S = 1$  und  $H_k = 2$ , dreidimensional dargestellt in Kugelkoordinaten mit Radius  $r = 1$ .



**Abbildung 2.6:** Statisches Potential mit  $M_S = 1$  und  $H_k = 2$ , zweidimensional als Farbskala dargestellt in Kugelkoordinaten mit Radius  $r = 1$ .

Im Weiteren wollen wir Übergangszustände an einem Rang-1-Sattel betrachten, weshalb wir uns nur für die beiden Sattelpunkte interessieren. Aus Symmetriegründen reicht es aus nur einen Sattelpunkt zu betrachten. Deshalb beschränken wir uns im Folgenden auf den Sattelpunkt bei  $\varphi = \pi/2$ ,  $\theta = \pi/2$ .

Im zeitabhängigen getriebenen Fall für  $H_z^{\text{int}} \neq 0$  oszillieren die Potentialminima an den beiden Polen gegenphasig periodisch auf und ab. Dadurch oszilliert auch die  $\theta$  Koordinate des Sattelpunktes periodisch um  $\pi/2$ . Wir werden jedoch auch für den zeitabhängigen Fall im Weiteren lediglich die Region um den Sattelpunkt bei  $\varphi = \pi/2$  betrachten.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wollen wir nun die Transition State Theory auf das Zweischichtenmodell anwenden. Dazu untersuchen wir zuerst die Spindynamik des Zweischichtenmodells und gehen dann auf den Übergangszustand des Zweischichtenmodells ein. Schließlich wollen wir die zuvor erwähnten Ratenkonstanten für das Spinsystem im Zweischichtenpotential bestimmen. Dazu werden wir im Wesentlichen drei verschiedene Ansätze nutzen, die in Abschnitt 2.1.2 im Allgemeinen schon beschrieben wurden und hier auf das Spinsystem angewandt werden sollen. Für Vergleichszwecke wollen wir anfangs immer die gleichen Parameter für das Potential wählen und dieses sowohl im statischen als auch im getriebenen System untersuchen und damit die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Raten vergleichen. Deshalb wollen wir hier zwei Sets an Parametern definieren, die wir im Weiteren immer wieder benutzen werden: Zuerst ein Set statischer Testparameter ohne externes Feld:

$$\eta = 0,1; \gamma = 1; \mathbf{H}^{\text{int}} = \mathbf{0}; M_S = 1; H_k = 2, \quad (3.1)$$

und für den getriebenen Fall Testparameter mit zeitabhängigem Term:

$$\eta = 0,1; \gamma = 1; \mathbf{H}^{\text{int}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,4 \cdot \sin(\omega t) \end{pmatrix}; M_S = 1; H_k = 2; \omega = \frac{\pi}{2}. \quad (3.2)$$

Zum Schluss werden wir die Parameterabhängigkeit der Raten untersuchen.

### 3.1 Spindynamik des Zweischichtenmodells

Um einen ersten Eindruck der Spintrajektorien in einem Zweischichtenpotential zu bekommen, wollen wir das Potential und einige Trajektorien im Folgenden darstellen und beschreiben. Für den Anfang und zur besseren Anschaulichkeit werden wir einige Trajektorien sowohl in kartesischen Koordinaten, in denen sich das magnetische Moment

auf einer Einheitskugel bewegt, als auch in Kugelkoordinaten in einem  $(\theta, \varphi)$ -Diagramm darstellen, wobei die Radiuskoordinate stets konstant als  $r = 1$  gewählt wurde. Wenn nicht explizit anders angegeben, dann sind die verwendeten Parameter des Zweischichtenmodells die Parameter, die wir bereits für ein statisches Potential (3.1) und für ein getriebenes Potential (3.2) eingeführt haben.

Wir beginnen dabei mit dem statischen Fall ohne externes Magnetfeld ( $\mathbf{H}^{\text{int}} = \mathbf{0}$ ). In Abbildung 3.1 sind zwei Trajektorien mit Dämpfung ( $\eta = 0,1$ ) und ohne Dämpfung ( $\eta = 0$ ) dargestellt. Man erkennt, dass sich ohne Dämpfung die Spintrajektorie auf einer geschlossenen Bahn bewegt, wohingegen sich der Spin mit Dämpfung für große Zeiten in Richtung der Pole ausrichtet, da hier die Potentialminima vorliegen.

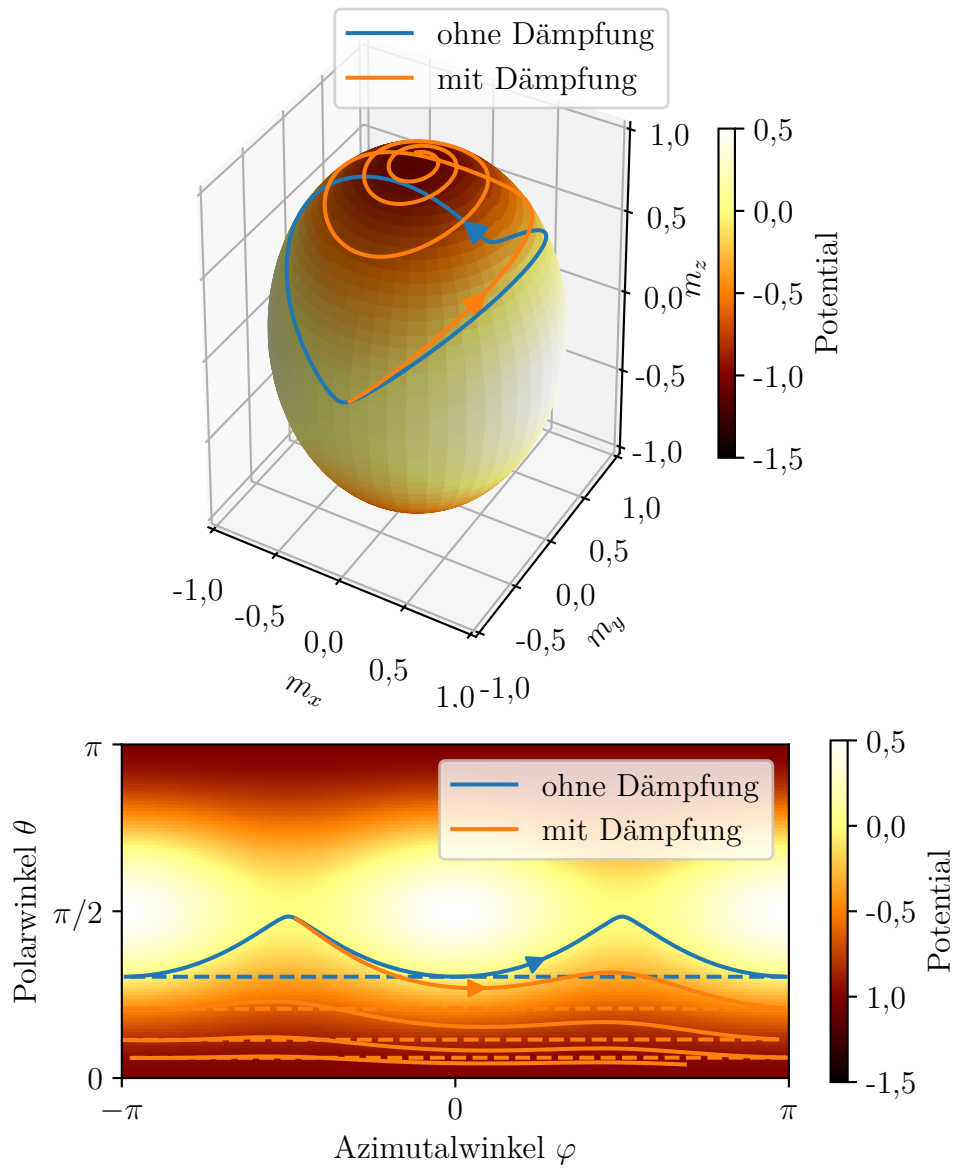
In Abbildung 3.2 sind weitere Spintrajektorien für eine nicht verschwindende Dämpfung in der Nähes des Sattelpunktes bei  $\theta = \pi/2$  und  $\varphi = \pi/2$  dargestellt, wobei jede Trajektorie aus einer anderen Richtung zum Sattelpunkt kommt oder diesen in einer anderen Richtung wieder verlässt.

Nun wollen wir auch die Spintrajektorien für den Fall eines getriebenen Potentials untersuchen. Dabei wollen wir ab jetzt lediglich die Darstellung im  $(\theta, \varphi)$ -Diagramm betrachten. In Abbildung 3.3 ist eine solche Trajektorie für die gleichen Startbedingungen wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Da durch das externe treibende Potential Energie in das System gepumpt werden kann, bewegt sich das magnetische Moment im Fall ohne Dämpfung nicht mehr auf periodischen Äquipotentiallinien, sondern nähert sich sogar dem Potentialmaximum. Für den Fall mit Dämpfung unterscheidet sich die genaue Trajektorie zwar auch vom statischen Fall, jedoch bewegt sich auch im getriebenen Fall der Spin zum Potentialminimum an den Polen.

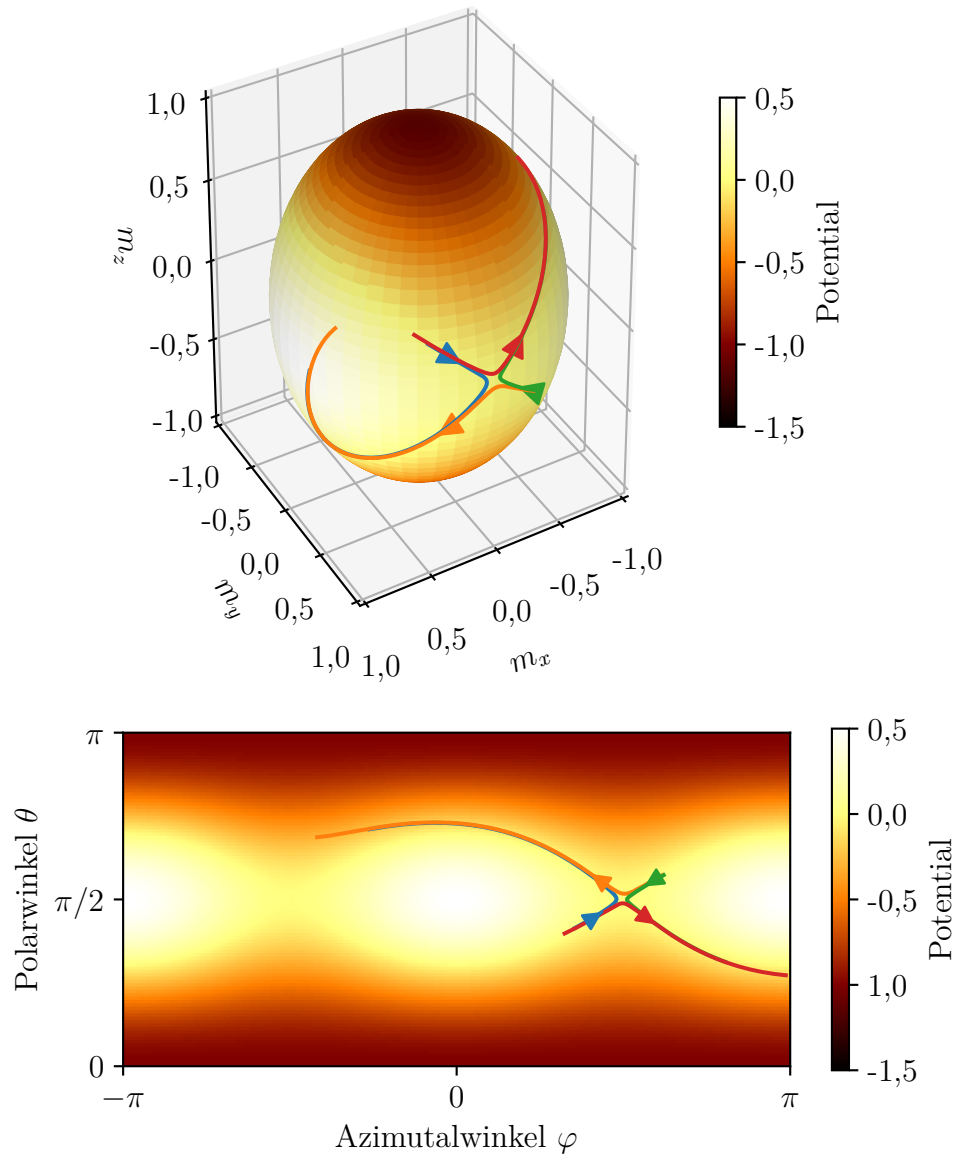
Diese Art der Darstellung in Kugelkoordinaten im  $(\theta, \varphi)$ -Diagramm werden wir für den Rest der Arbeit beibehalten, da sie sich später noch als sehr nützlich herausstellen wird, wenn wir das Phasendiagramm und den Übergangszustand des Systems betrachten wollen. Wir sehen in Abbildung 3.1 und 3.3, dass unser statisches und getriebenes Potential wie in Abschnitt 2.2.3 schon diskutiert mehrere Potentialmaxima, -minima und Sattelpunkte aufweist und sich ein Spin zwischen diesen hin und her bewegen kann. Um die Transition State Theory anwenden zu können, wollen wir uns von nun an auf die Region bei dem Sattelpunkt bei  $\varphi = \pi/2$  und  $\theta \approx \pi/2$  beschränken. In Abbildung 3.4 ist genau dieser Ausschnitt des Potentials in der Umgebung des Sattelpunktes zusammen mit verschiedenen Spintrajektorien in der Nähe der NHIM dargestellt. Im Wesentlichen sind vier verschiedenen Bereiche erkennbar. Hierbei greifen wir der Definition von Reaktanten und Produkten etwas vor und nennen Spins mit kleinem Winkel  $\theta$  Reaktanten und Spins mit großem Winkel  $\theta$  Produkte:

- Bereich  $I$  in dem die Trajektorien von Reaktant zu Produkt verlaufen,

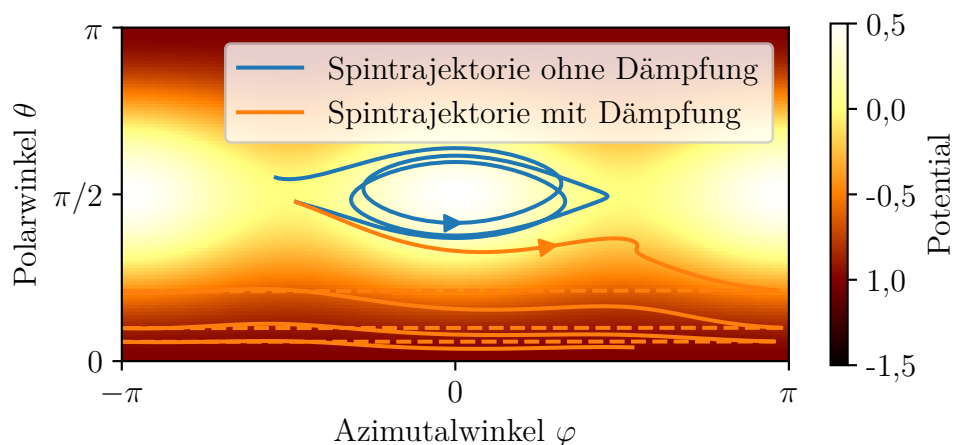




**Abbildung 3.1:** Spintrajektorien mit und ohne Dämpfung im statischen Zweischichtenpotential mit den Parametern (3.1) in kartesischen und Kugelkoordinaten ( $r = 1$ ), wobei das Potential als Farbskala dargestellt ist.



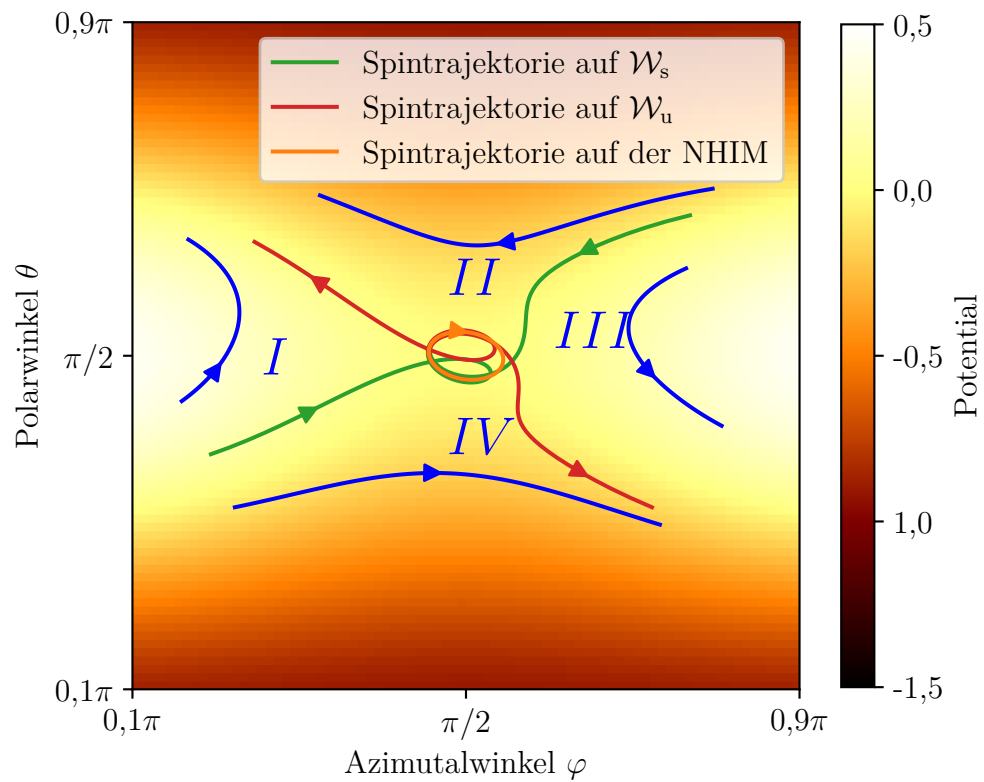
**Abbildung 3.2:** Verschiedene Spintrajektorien in der Nähe des Sattelpunktes im statischen Zweischichtenpotential mit den Parametern (3.1) in kartesischen und Kugelkoordinaten ( $r = 1$ ), wobei das Potential als Farbskala dargestellt ist.



**Abbildung 3.3:** Spintrajektorien mit und ohne Dämpfung im getriebenen Zweischichtenpotential mit den Parametern (3.2) in Kugelkoordinaten ( $r = 1$ ), wobei das Potential zum Zeitpunkt  $t = 0$  als Farbskala dargestellt ist.

- Bereich *II*, in dem die Trajektorien von Produkt zu Produkt verlaufen,
- Bereich *III*, in dem die Trajektorien von Produkt zu Reaktant verlaufen
- und Bereich *IV*, in dem die Trajektorien von Reaktant zu Reaktant verlaufen.

Zudem sind die Spintrajektorien von Teilchen auf der stabilen Mannigfaltigkeit  $\mathcal{W}_s$ , auf der instabilen Mannigfaltigkeit  $\mathcal{W}_u$  und auf der NHIM dargestellt.



**Abbildung 3.4:** Verschiedene Spintrajektorien im getriebenen Zweischichtenpotential in der Nähe des Sattelpunktes, wobei das Potential zum Zeitpunkt  $t = 0$  als Farbskala angedeutet ist.

## 3.2 Transition State Theory des Zweischichtenmodells

Wir wollen nun den Übergangszustand des getriebenen Zweischichtenpotentials genauer untersuchen. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass wir nur die Sattelregion mit dem Rang-1-Sattel in der Nähe von  $\theta \approx \pi/2$  und  $\varphi \approx \pi/2$  betrachten wollen.

Da ein Spinflip später einen Übergang vom Nord- zum Südpol und umgekehrt darstellen soll, bietet es sich an als Reaktionskoordinate den Polarwinkel  $\theta$  zu verwenden. In dieser Koordinate hat das Potential in der Sattelregion ein lokales Potentialmaximum. Der Azimutalwinkel  $\varphi$  ist damit eine Badkoordinate und weist am Sattelpunkt ein lokales Potentialminimum auf.

Es sei erwähnt, dass in unserem Spinsystem, dem quantenmechanische Operatoren zu Grunde liegen, keine Impulse  $p_\theta$  und  $p_\varphi$  definiert sind und die Bewegungsgleichung des Spins (2.17) eine Differentialgleichung erster Ordnung ist. Da der Betrag des magnetischen Moments erhalten ist hat unser Spinsystem im gesamten lediglich zwei freie Koordinaten  $\theta$  und  $\varphi$ . Damit ist unser Phasenraum zweidimensional ähnlich wie für ein Hamiltonsches System mit einem Freiheitsgrad, das eine Orts- und eine Impulskoordinate besitzt.

Auch in Hamiltonschen Systemen sind wir gewohnt für den Phasenraumpunkt (2.3) eine Differentialgleichung erster Ordnung zu erhalten, siehe Gleichung (2.4). Dabei entspricht der zweite Eintrag der Gleichung (2.4) der Bewegungsgleichung des kanonischen Impulses.

Um diese Bewegungsgleichung (2.4) mit unserer Bewegungsgleichung (2.22) für das magnetische Moment in Kugelkoordinaten zu vergleichen, wollen wir für den Moment die konstante Radiuskomponente vernachlässigen und erhalten damit den Phasenraumpunkt des Spinsystems

$$\gamma = \begin{pmatrix} \theta \\ \varphi \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Daraus lässt sich die zweikomponentige Bewegungsgleichung nach Gleichung (2.22) formulieren

$$\begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ \dot{\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma H_\varphi + \gamma^2 \eta r H_\theta \\ \frac{1}{\sin(\theta)} (-\gamma H_\theta + \gamma^2 \eta r H_\varphi) \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

Wir sehen nun, dass analog zur Hamiltonschen Bewegungsgleichung (2.4) die Reaktionskoordinate  $\theta$  im ersten Eintrag steht. Dies lässt die Vermutung zu, dass im Spinsystem die Badkoordinate  $\varphi$  eine ähnliche Rolle einnimmt wie der kanonische Impuls, bzw. die Geschwindigkeit  $v = p/m$ , für die Transition State Theory im Hamiltonschen System. Ein wesentlicher Unterschied zum Hamiltonschen System wird jedoch sein, dass die

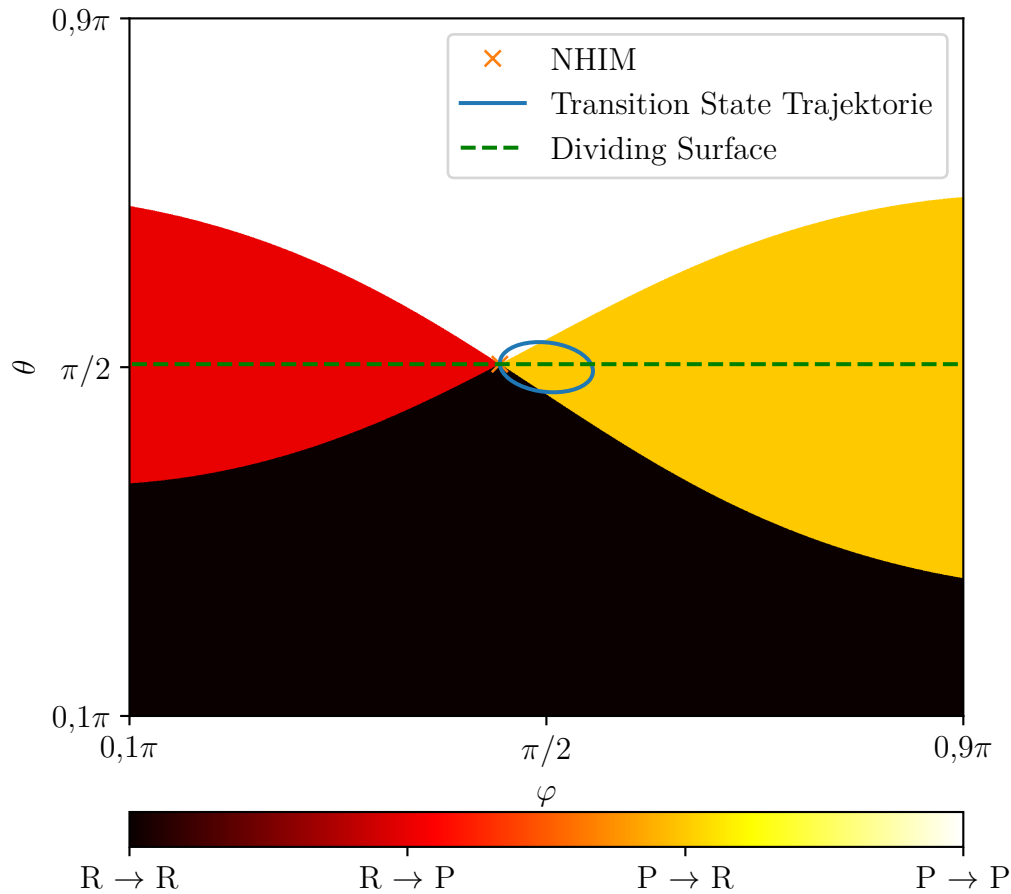
Jacobimatrix keine so einfache Form wie in Gleichung (2.7) annehmen wird. Dies werden wir in Abschnitt 3.3 genauer betrachten.

Im Phasendiagramm 3.5 sehen wir nochmals die vier Bereiche, welche aufteilen aus welchem Zustand ein Spin kommt und in welchen Zustand der Spin sich bewegt. Diese vier Bereiche sind getrennt durch die stabile  $\mathcal{W}_s$  und instabile  $\mathcal{W}_u$  Mannigfaltigkeit, welche jeweils die Dimension 1 haben. Der Schnittpunkt der beiden Mannigfaltigkeiten ist die NHIM, welche wie die Mannigfaltigkeiten zeitabhängig ist und sich auf einer periodischen Bahn, der Transition State Trajektorie bewegt.

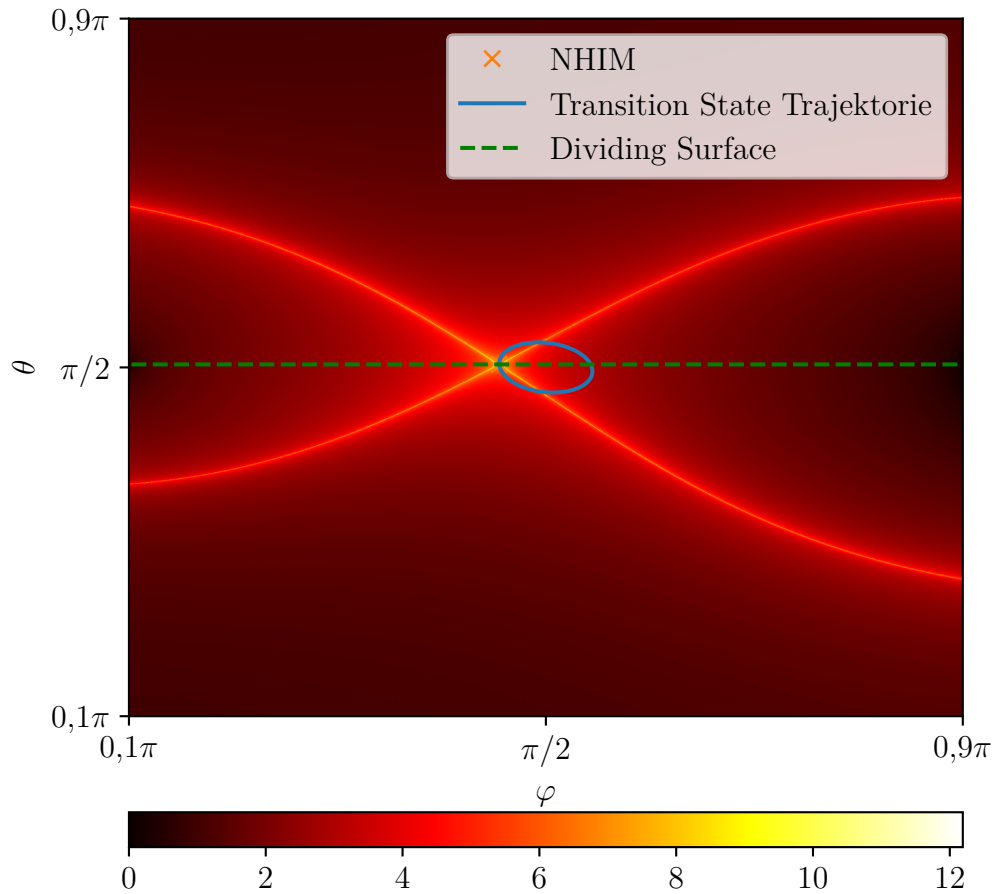
Wir definieren von hieran Reaktanten als Spins, deren Richtung nördlicher zeigt als die Richtung der NHIM ( $\theta_{\text{react}} < \theta_{\text{NHIM}}$ ) und analog dazu sind Produkte Spins mit einer Richtung südlicher als die Richtung der NHIM ( $\theta_{\text{prod}} > \theta_{\text{NHIM}}$ ). Die Trennfläche, welche einer Linie im Phasendiagramm entspricht, liegt damit wie gewohnt auf Höhe der Reaktionskoordinate der NHIM ( $\theta_{\text{DS}} = \theta_{\text{NHIM}}$ ) und ist wie die NHIM auch zeitabhängig. All dies ist im Phasendiagramm 3.5 veranschaulicht. Im Vergleich zu den Phasendiagrammen im vorherigen Abschnitt 2.1 ist hier und wird von hier an die Reaktionskoordinate  $\theta$  auf der  $y$ -Achse dargestellt und die Badkoordinate  $\varphi$  auf der  $x$ -Achse.

Nun müssen wir uns Gedanken über die Abschneidekriterien machen, welche unser Gebiet um den Rang-1-Sattel eingrenzen sollen. Diese wollen wir wie in Abschnitt 2.1 diskutiert so wählen, dass ein Teilchen, welches den beobachteten Bereich verlässt, sich eindeutig als Reaktant oder Produkt zuordnen lässt. Dies ist jedoch kein Problem, wenn man die Position der NHIM kennt. Ein wichtigeres Kriterium ist, dass wir recrossings der Trennfläche vermeiden wollen und außerdem auch nur Teilchen im Einfluss des einen Sattels betrachten wollen. Daraus ergibt sich die Forderung, dass wir in der Badkoordinate  $\varphi$  die Grenzen unseres Gebietes definieren müssen, um zu vermeiden, dass die Spins von beiden Sattelpunkten beeinflusst werden. Dies erscheint für die Transition State Theorie erst einmal ungewohnt, kann jedoch trotzdem weiterhin analog dazu behandelt werden. Um unsere beobachtetes Gebiet klein genug zu wählen, ohne in den Einfluss des zweiten Sattelpunktes zu geraten, wollen wir deshalb von hier an nur den Bereich  $0.1\pi \leq \varphi \leq 0.9\pi$  betrachten.

Analog zu Abschnitt 2.1 kann auch mit Hilfe des Time Descriptors ein Phasendiagramm des Spinsystems erstellt werden. Dieses ist in Abbildung 3.6 zu sehen und wie gewohnt sind die stabile und instabile Mannigfaltigkeit durch eine deutlich erhöhte Gesamtzeit der Trajektorien, bis die Spins das eingrenzte Gebiet verlassen, hervorgehoben.



**Abbildung 3.5:** Phasendiagramm des getriebenen Zweischichtenmodells in der Sattelregion mit der NHIM und den Mannigfaltigkeiten (Potentialparameter nach Gleichung (3.2)). Dargestellt als Farbskala ist der Zustand eines Teilchens, in dem dieses Teilchen das eingegrenzte Gebiet in positiver und negativer Zeitrichtung verlässt, dabei steht R für Reaktant und P für Produkt.



**Abbildung 3.6:** Time Descriptor im Phasendiagramm des getriebenen in der Sattelregion mit der NHIM und den Mannigfaltigkeiten (Potentialparameter nach Gleichung (3.2)). Dargestellt als Farbskala ist die Gesamtzeit, die ein Teilchen benötigt um das eingegrenzte Gebiet in positiver und negativer Zeit zu verlassen.



### 3.3 Linearisierung der Gilbert-Gleichung

Für die Ratenkonstantenbestimmung im nächsten Abschnitt werden wir oftmals nur angeregte Teilchen in der Nähe der NHIM betrachten. Für einen Bereich nah genug an der NHIM wird es sich als praktisch erweisen die Gilbert-Gleichung (2.17) und (2.22) zu linearisieren

$$\dot{\mathbf{m}} = \mathbf{f}(\mathbf{m}) \approx \mathbf{f}(\mathbf{m}_{\text{NHIM}}) + \mathbf{J}(\mathbf{m}_{\text{NHIM}}) \cdot (\mathbf{m} - \mathbf{m}_{\text{NHIM}}) . \quad (3.5)$$

Die Jacobimatrix  $\mathbf{J}$  lautet dabei allgemein

$$J_{ij}(\mathbf{m}) = \left. \frac{\partial f_i}{\partial m_j} \right|_{\mathbf{m}} . \quad (3.6)$$

Damit ergibt sie sich im getriebenen Fall für  $H_x^{\text{int}} = 0$  und  $H_y^{\text{int}} = 0$  in kartesischen Koordinaten zu

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{:x}(\mathbf{m}) &= \frac{\partial \dot{\mathbf{m}}}{\partial x} = \begin{pmatrix} -\gamma^2 \eta (M_S H_k z^2 + M_S^2 (y^2 + z^2)) - \gamma^2 \eta H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) z \\ 2\gamma^2 \eta M_S^2 x y - \gamma M_S (H_k + M_S) z - \gamma H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) \\ 2\gamma^2 \eta M_S (H_k + M_S) x z + \gamma M_S^2 y + 2\gamma^2 \eta H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) x \end{pmatrix} , \\ \mathbf{J}_{:y}(\mathbf{m}) &= \frac{\partial \dot{\mathbf{m}}}{\partial y} = \begin{pmatrix} -2\gamma^2 \eta M_S^2 x y + \gamma M_S H_k z + \gamma H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) \\ \gamma^2 \eta (M_S^2 x^2 - M_S H_k z^2) - \gamma^2 \eta H_z^{\text{int}} z \sin(\omega t) \\ 2\gamma^2 \eta M_S H_k y z + \gamma M_S^2 x + 2\gamma^2 \eta H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) y \end{pmatrix} , \\ \mathbf{J}_{:z}(\mathbf{m}) &= \frac{\partial \dot{\mathbf{m}}}{\partial z} = \begin{pmatrix} -2\gamma^2 \eta M_S (H_k + M_S) x z + \gamma H_k M_S y - \gamma^2 \eta H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) x \\ -2\gamma^2 \eta M_S H_k y z - \gamma M_S (H_k + M_S) x - \gamma^2 \eta H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) y \\ \gamma^2 \eta (M_S (H_k + M_S) x^2 + M_S H_k y^2) \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Da wir unsere Bewegung jedoch meistens in Kugelkoordinaten betrachten wollen wir auch die Jacobimatrix in Kugelkoordinaten aufstellen. Dazu definieren wir uns einen Vektor in Kugelkoordinaten ausgehend von dem lokalen Kugelkoordinatensystem im Punkt  $\mathbf{m}_P$  als

$$\tilde{\mathbf{m}} = r \mathbf{e}_r(\mathbf{m}_P) + \theta \mathbf{e}_\theta(\mathbf{m}_P) + \varphi \mathbf{e}_\varphi(\mathbf{m}_P) = \begin{pmatrix} r \\ \theta \\ \varphi \end{pmatrix}_{r\theta\varphi} . \quad (3.8)$$

Die Einträge der Jacobimatrix in Kugelkoordinaten lauten somit

$$\begin{aligned}
J_{rr} &= \frac{\partial \dot{r}}{\partial r} = 0, \quad J_{r\theta} = \frac{\partial \dot{r}}{\partial \theta} = 0, \quad J_{r\varphi} = \frac{\partial \dot{r}}{\partial \varphi} = 0, \\
J_{\theta r} &= \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial r} = -2r\gamma^2\eta M_S \sin(\theta) \cos(\theta) (H_k + M_S \cos(\varphi)^2) \\
&\quad + \gamma M_S^2 \cos(\varphi) \sin(\varphi) \sin(\theta) - \gamma^2 \eta H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) \sin(\theta), \\
J_{\theta\theta} &= \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \theta} = -r^2\gamma^2\eta M_S (H_k + M_S \cos(\varphi)^2) \cos(2\theta) \\
&\quad + r\gamma M_S^2 \cos(\theta) \cos(\varphi) \sin(\varphi) - r\gamma^2 \eta H_z^{\text{int}} \sin(\omega t) \cos(\theta), \\
J_{\theta\varphi} &= \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi} = r^2\gamma^2 M_S^2 \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(2\varphi) + r\gamma M_S^2 \sin(\theta) \cos(2\varphi), \\
J_{\varphi r} &= \frac{\partial \dot{\varphi}}{\partial r} = r\gamma^2\eta M_S^2 \sin(2\varphi) + \gamma M_S (H_k + M_S \cos(\varphi)^2) \cos(\theta), \\
J_{\varphi\theta} &= \frac{\partial \dot{\varphi}}{\partial \theta} = -r\gamma M_S H_k \sin(\theta) - r\gamma M_S^2 \cos(\varphi)^2 \sin(\theta), \\
J_{\varphi\varphi} &= \frac{\partial \dot{\varphi}}{\partial \varphi} = r^2\gamma^2\eta M_S^2 \cos(2\varphi) - 2r\gamma M_S^2 \cos(\theta) \cos(\varphi) \sin(\varphi).
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Wir sehen, dass sich diese Form stark von der einfachen Form der Jacobimatrix im Hamiltonschen System in Gleichung (2.7) unterscheidet.

Im statischen Fall ist die NHIM zeitunabhängig an der Position  $\theta = \pi/2$  und  $\varphi = \pi/2$ . An dieser Stelle sind die lokalen Basisvektoren gegeben durch

$$\mathbf{e}_r(\mathbf{m}_{\text{NHIM}}) = \mathbf{e}_y; \quad \mathbf{e}_\theta(\mathbf{m}_{\text{NHIM}}) = -\mathbf{e}_z \quad \text{und} \quad \mathbf{e}_\varphi(\mathbf{m}_{\text{NHIM}}) = -\mathbf{e}_x. \tag{3.10}$$

Außerdem lässt sich die Jacobimatrix in Kugelkoordinaten in diesem Punkt vereinfachen zu

$$\mathbf{J}_{r\theta\varphi}(\mathbf{m}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & r^2\gamma^2\eta H_k M_S & -r\gamma M_S^2 \\ 0 & -r\gamma H_k M_S & -r^2\gamma^2\eta M_S^2 \end{pmatrix}_{r\theta\varphi}. \tag{3.11}$$

Wie sofort zu erkennen ist besitzt diese Matrix einen Eigenwert 0 für den Eigenvektor parallel zum Basisvektor  $\mathbf{e}_r$ , was die Erhaltung des Radius widerspiegelt ( $\dot{r} = 0$ , siehe Gleichung (2.22)).

Die beiden weiteren Eigenwerte lassen sich bestimmen zu

$$\mu_{1,2} = -r^2\gamma^2\eta \frac{M_S(M_S - H_k)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{r^4\gamma^4\eta^2 M_S^2 (M_S + H_k)^2 + 4r^2\gamma^2 M_S^3 H_k} \tag{3.12}$$

mit den zugehörigen nicht normierten Eigenvektoren

$$\mathbf{v}_{1,2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2M_S \\ -r\gamma\eta(H_k + M_S) \pm \sqrt{r^2\gamma^2\eta^2(M_S + H_k)^2 + 4M_S H_k} \end{pmatrix}_{r\theta\varphi}. \quad (3.13)$$

Dabei sind die Vektoren in der lokalen Basis der NHIM (3.10) angegeben.

Auf diese Ergebnisse werden wir später bei der Berechnung der Ratenkonstanten im statischen Fall nochmals zurückgreifen.

## 3.4 Ratenkonstanten

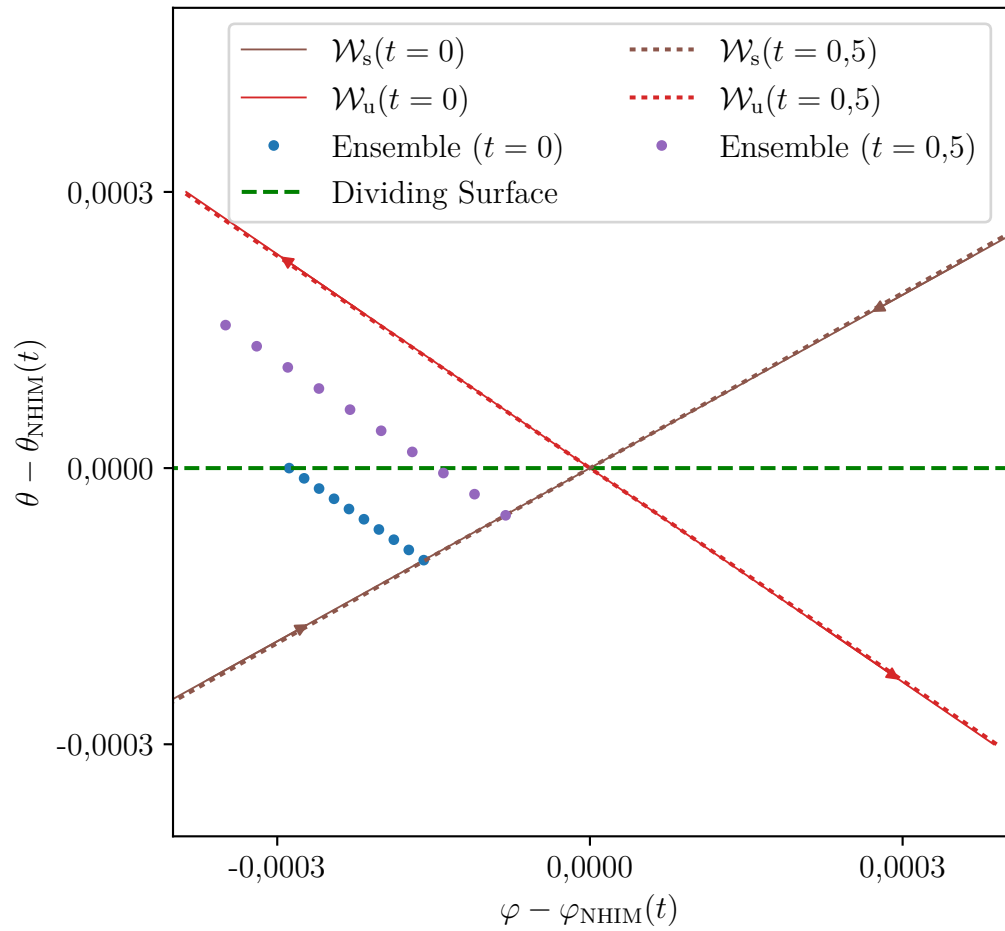
### 3.4.1 Ensemblemethode

Wie in Abschnitt 2.1.2.1 diskutiert, wollen wir zur Bestimmung der Ratenkonstanten mit Hilfe der Ensemblemethode das Ensemble parallel zur instabilen Mannigfaltigkeit auf der stabilen Mannigfaltigkeit startend wählen. Diese Wahl des Ensembles nahe an der NHIM und dessen zeitliche Entwicklung für das Zweischichtenpotential mit den Testparametern (3.2) ist in Abbildung 3.7 zusammen mit der Trennfläche relativ zur aktuellen Position der NHIM dargestellt. Auch die zeitabhängige stabile Mannigfaltigkeit  $\mathcal{W}_s$  und instabile Mannigfaltigkeit  $\mathcal{W}_u$  sind dargestellt.

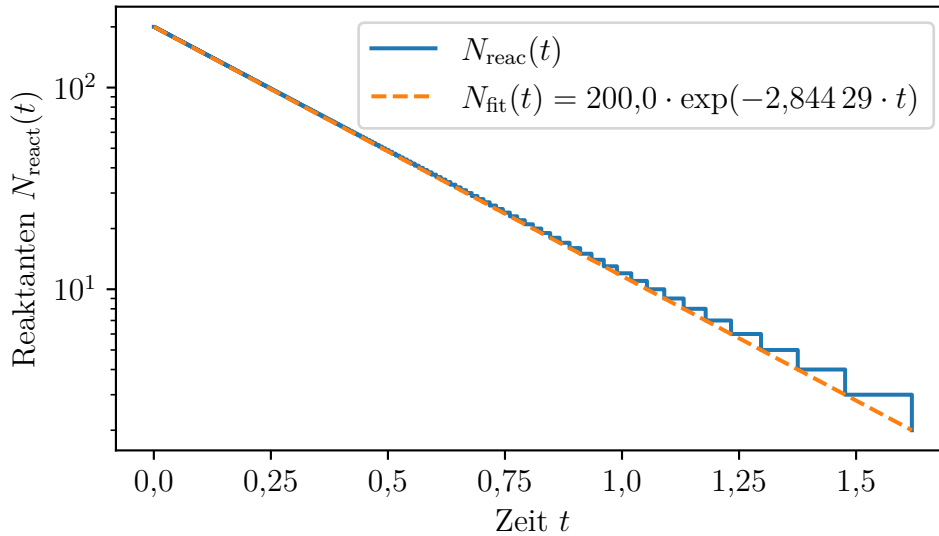
Hat man nun ein solches Startensemble bestimmt und vergleicht die Reaktionskoordinaten des Ensembles zu verschiedenen Zeiten mit der Trennfläche, so lässt sich zu jedem Zeitpunkt die Anzahl der noch nicht reagierten Reaktanten  $N_{\text{react}}(t)$  bestimmen.

Wir wollen uns nun zuerst dem statischen Fall für  $\mathbf{H}^{\text{int}} = \mathbf{0}$  widmen. Dafür bleiben sowohl die NHIM als auch die beiden Mannigfaltigkeiten zeitlich konstant. Startet man nun zum Zeitpunkt  $t = 0$  ein Ensemble der Teilchenzahl  $N_0$ , so kann man die Teilchenzahl  $N_{\text{react}}(t)$  der Reaktanten in Abhängigkeit der Zeit plotten und erhält in etwa einen exponentiellen Zerfall, der jedoch stufenförmige Sprünge aufweist, wie in Abbildung 3.8 in logarithmischer Darstellung zu sehen.

Außerdem erkennt man, dass mit zunehmender Zeit die Datenpunkte und damit auch die Genauigkeit abnimmt. Um dem entgegenzuwirken kann man nach gewissen Zeitschritten, oder wenn die Reaktantenteilchenzahl eine gewisse Grenze erreicht hat, ein neues Ensemble starten um die Genauigkeit für große Zeiten nicht zu verlieren. Gleichzeitig kann man damit die Teilchenanzahl pro gestartetem Ensemble ohne Verlust der Genauigkeit verringern. Dies werden wir im Weiteren ohne es explizit zu erwähnen stets tun. Ein



**Abbildung 3.7:** Wahl des Ensembles und dessen zeitliche Propagation projiziert relativ zur zeitabhängigen NHIM.

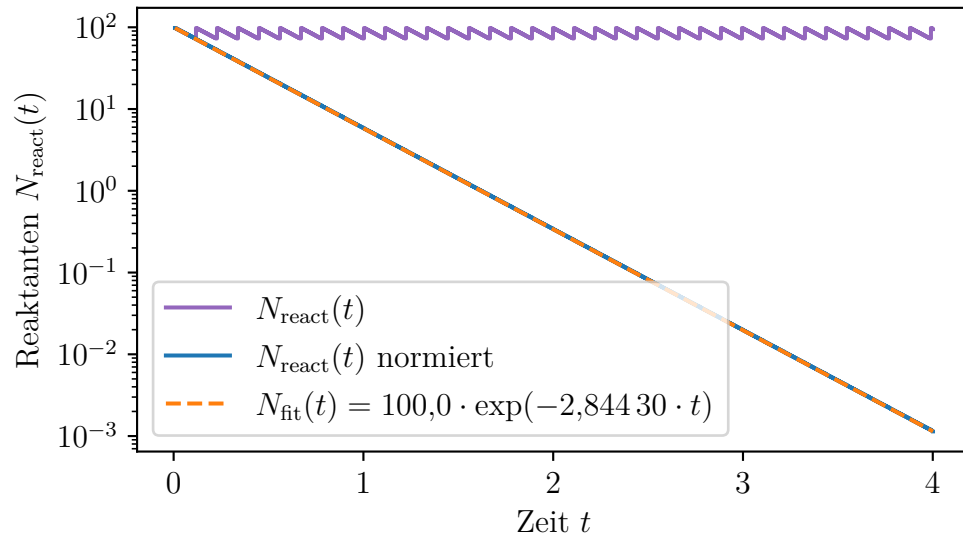


**Abbildung 3.8:** Reaktanzahl  $N_{\text{react}}(t)$  in Abhängigkeit der Zeit für ein Startensemble mit  $N_0 = 200$  Spins im statischen Potential mit Testparametern (3.1).

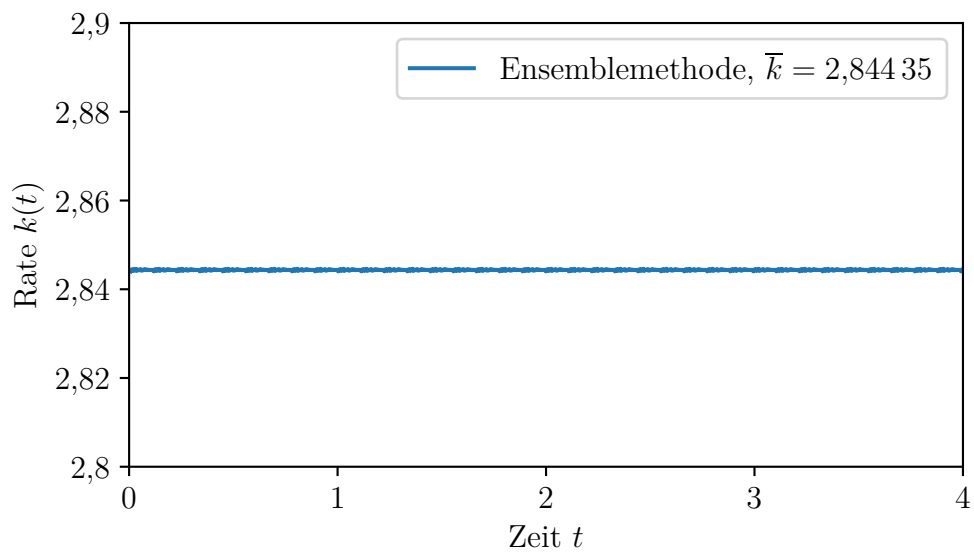
zeitlicher Verlauf der Reaktanten für immer neu startende Ensemble ist in [Abbildung 3.9](#) dargestellt. Dabei wurde die Teilchenzahl eines neu startenden Ensembles jeweils auch zusätzlich auf die Reaktanzahl des vorherigen Ensembles normiert, um weiterhin den fortlaufenden exponentiellen Zerfall zu sehen. Außerdem ist in [Abbildung 3.9](#) und auch schon in [Abbildung 3.8](#) ein exponentieller Fit  $\propto e^{-kt}$  durch die Punkte gelegt, woraus sich die Ratenkonstante für den statischen Fall bestimmen lässt.

Um nicht auf die Annahme einer konstanten Rate beschränkt zu sein, sondern später zeitabhängige Raten ermitteln zu können, lässt sich die Rate aus der Reaktanzahl  $N_{\text{react}}(t)$  auch bestimmen über die Gleichung (2.8):  $k(t) = -\dot{N}_{\text{react}}(t)/N_{\text{react}}(t)$ . Auch im statischen Fall hat diese Methode den Vorteil, dass sie einfacher und schneller anzuwenden ist, ohne auf eine gute Fitmethode angewiesen zu sein. Zudem ist es nicht nötig für immer neu startende Ensembles deren Größe zu normieren, sondern es lässt sich einfach mit der tatsächlichen Ensemblegröße die Rate bestimmen. Dabei werden die Ableitungen natürlich nur in Bezug auf ein Ensemble berechnet und nicht an den Grenzen, an denen ein neues Ensemble startet.  $\dot{N}_{\text{react}}(t)$  kann dabei als numerische Ableitung berechnet werden. Damit ergibt sich für die Rate  $k(t)$  eine nahezu konstanter Verlauf für die statischen Testparameter (3.1), wie für ein statisches System auch erwartet wurde. Dies ist in [Abbildung 3.10](#) dargestellt. Der Mittelwert der Rate ergibt dann die Rate des statischen Systems.

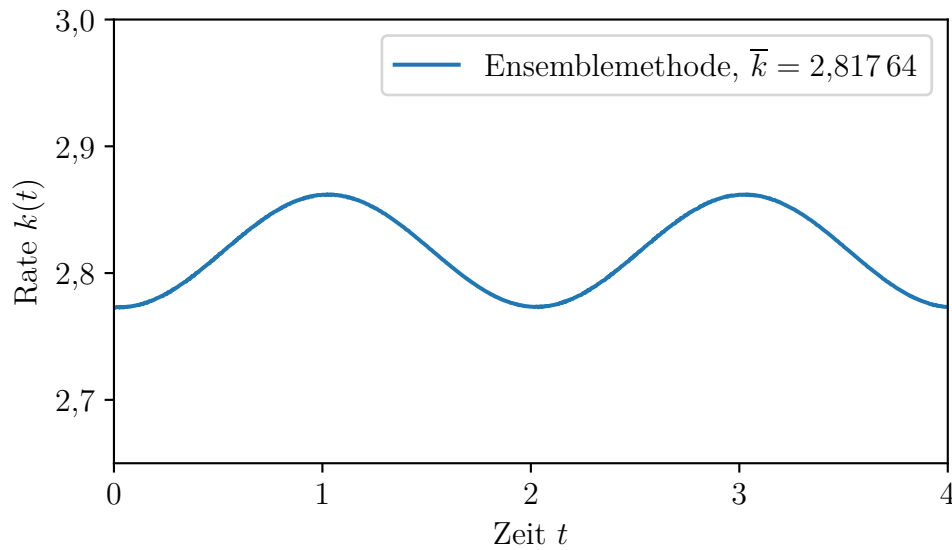
Diese Methode lässt sich nun ohne Probleme verallgemeinern auf das zeitabhängige



**Abbildung 3.9:** Reaktantenzahl  $N_{\text{react}}(t)$  in Abhängigkeit der Zeit für immer neu startende Ensemble im statischen Potential mit Testparametern (3.1).



**Abbildung 3.10:** Rate  $k(t)$  in Abhängigkeit der Zeit, für immer neu startende Ensemble im statischen Potential mit Testparametern (3.1).



**Abbildung 3.11:** Rate  $k(t)$  in Abhängigkeit der Zeit, für immer neu startende Ensemble im getriebenen Potential mit den Testparametern (3.2).

getriebene System. Dabei erwarten wir nun jedoch keine konstante Rate und damit keinen rein exponentiellen Abfall der Reaktanzahl mehr, weshalb ein exponentieller Fit mit konstanter Rate nun nicht mehr so gut funktionieren wird. Deshalb werden wir direkt Gleichung (2.8) zur Bestimmung der zeitabhängigen Ratenkonstante benutzen. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.11 zu sehen.

Wie erwartet ist die Rate nicht mehr zeitlich konstant, sondern unterliegt einer periodischen Schwingung. Die Frequenz dieser Schwingung ist gerade die doppelte Frequenz des externen treibenden Feldes  $\omega$ . Zudem lässt sich eine gemittelte Rate über eine Periode des äußeren Feldes berechnen. Diese wird vor allem auch noch dazu wichtig die Ergebnisse mit der Floquetmethode zu vergleichen, welche wie wir sehen werden nur die gemittelte Rate liefert. Die gemittelte Rate bei einem externem, treibendem Feld ist etwas kleiner als die statische Ratenkonstante für die ansonsten gleichen Parameter. Auf die Abhängigkeiten der Rate von den jeweiligen Potentialparametern werden wir jedoch noch später in Abschnitt 3.5 eingehen.

## 3.4.2 Floquetmethode

### 3.4.2.1 Numerisch

Um die Floquettheorie anwenden zu können, müssen wir unsere Bewegungsgleichung (2.17) linearisieren und greifen dabei auf die Ergebnisse von Abschnitt 3.3 zurück. Wie in Abschnitt 2.1.2.2 diskutiert lässt sich damit die Bewegungsgleichung für die Fundamentalmatrix  $\mathbf{Y}$  aufstellen

$$\dot{\mathbf{Y}} \approx \mathbf{J}(t, \mathbf{m}_{\text{NHIM}}(t)) \cdot \mathbf{Y} \quad (3.14)$$

mit der  $T = 2\pi/\omega$  periodischen Jacobimatrix  $\mathbf{J}$  als Koeffizientenmatrix.

Wie aus Abschnitt 2.1.2.2 bekannt ergibt sich die Floquetrate  $\bar{k}_{\text{F}}$ , welche eine über eine Periode gemittelte Rate ist, zu

$$\bar{k}_{\text{F}} = \frac{1}{T} \ln \frac{\lambda_{\text{u}}}{\lambda_{\text{s}}} \quad (3.15)$$

mit dem größten und kleinsten Eigenwert  $\lambda_{\text{s,u}}$  der Monodromiematrix  $\mathbf{M} = \mathbf{Y}(T)$ .

Wir können nun die Monodromiematrix numerisch bestimmen, indem wir die Fundamentalmatrix mit der Startbedingung  $\mathbf{Y}(t=0) = \mathbf{1}$  numerisch entlang der zeitabhängigen NHIM über eine Periode  $T$  aufintegrieren. Hierbei sei erwähnt, dass im Fall eines statischen Potentials und damit einer statischen Jacobimatrix die Integrationszeit  $T$  ohne Beeinflussung des Ergebnisses frei gewählt werden kann. Von der ermittelten Monodromiematrix können wir dann die Eigenwerte bestimmen und nach Gleichung (3.15) die über eine Periode gemittelte Floquetrate berechnen. Damit ergibt sich im statischen Fall der Parameterwahl (3.1) durch numerische Berechnung eine Floquetrate von:  $\bar{k}_{\text{F, statisch}} = 2,844\,29$ . Für das getriebene Potential mit den Testparametern (3.2) erhalten wir eine gemittelte Floquetrate von  $\bar{k}_{\text{F}} = 2,817\,53$ .

### 3.4.2.2 Analytisch im statischen Fall

Für den einfachen Fall des statischen Potentials wollen wir die Floquettheorie analytisch noch etwas genauer betrachten. Die Bewegungsgleichung der Fundamentalmatrix (2.10) vereinfacht sich dadurch, dass die Jacobimatrix sowie die NHIM zeitunabhängig werden. Die Lösung der Gleichung (2.10) kann in diesem Fall einer konstanten Koeffizientenmatrix  $\mathbf{J}(\mathbf{m}_{\text{NHIM}})$  und unter der Startbedingung  $\mathbf{Y}(t=0) = \mathbf{1}$  formal einfach bestimmt werden zu  $\mathbf{Y}(t) = e^{t\mathbf{J}}$ . Damit lässt sich die Monodromiematrix schreiben als  $\mathbf{M} = e^{T\mathbf{J}}$ . Nutzen wir unsere Wissen über die Eigenwerte einer Matrix so können wir die Eigenwerte der



Monodromiematrix umschreiben zu den Eigenwerten der Jacobimatrix. Somit vereinfacht sich die Floquetrage nach Gleichung (3.15) schließlich zu

$$\bar{k}_F = \mu_u - \mu_s. \quad (3.16)$$

Dabei sind  $\mu_{s,u}$  nun der größte und kleinste Eigenwert der Jacobimatrix  $\mathbf{J}(\mathbf{m}_{\text{NHIM}})$  an der Stelle der NHIM. Diese Eigenwerte haben wir in Gleichung (3.12) für das statische Zweischichtenpotential schon im Punkt der NHIM berechnet. Eingesetzt in Gleichung (3.16) ergibt sich die statische Floquetrage damit zu

$$\bar{k}_F = \sqrt{r^4 \gamma^4 \eta^2 M_S^2 (M_S + H_k)^2 + 4r^2 \gamma^2 M_S^3 H_k}. \quad (3.17)$$

Für die statischen Testparameter (3.1) ergibt sich eine Floquetrage von:  $\bar{k}_F = 2,844\,29$ . Dies stimmt genau mit dem numerisch bestimmten Wert überein.

### 3.4.3 Lokale Analyse der Mannigfaltigkeiten

In diesem Abschnitt wollen wir nicht direkt die Methode der Lokalen Analyse der Mannigfaltigkeiten (LMA), wie sie in Abschnitt 2.1.2.3 beschrieben ist, einführen, sondern veranschaulichen wie wir schrittweise von der Ensemblemethode zu der LMA-Methode gelangen. Zusätzlich können wir so überprüfen, ob die Näherungen der LMA-Methode für unser gedämpftes nicht Hamiltonsches System ebenso anwendbar sind. Dazu werden wir im Folgenden zuerst ausgehend von der Ensemblemethode ein kontinuierliches Ensemble einführen, welches mit Hilfe zweier Punkte beschrieben werden kann. Weiterhin werden wir dann die Reaktanzzahl und deren zeitliche Ableitung in Gleichung (2.8) ersetzen und mit Hilfe der Bewegungsgleichungen (2.22) berechnen. Im vorletzten Schritt werden wir zu Gunsten der Genauigkeit keine zeitlichen Propagationen der Ensemble mehr betrachten, sondern für jeden Zeitpunkt ein neues kontinuierliches Ensemble wählen, um Fehler durch die numerische Integration zu vermeiden. Im letzten Schritt linearisieren wir dann die Bewegungsgleichungen (2.22) nahe der NHIM mit Hilfe der Jacobimatrix wie in Abschnitt 3.3 diskutiert, was die Rechnung weiter vereinfacht und uns schlussendlich auf die LMA-Methode bringt.

#### Schritt 1: Einführung eines kontinuierlichen Ensembles

Betrachten wir nochmals die zeitliche Entwicklung eines Ensembles, welches parallel zur instabilen Mannigfaltigkeit gewählt wird, wie in Abbildung 3.7. Wir bemerken, dass die Teilchen, wenn sie beim Initialisieren des Ensembles äquidistant gewählt wurden, auch noch nach der Zeit  $t$  äquidistant sind. Dies hat damit zu tun, dass die Bewegung

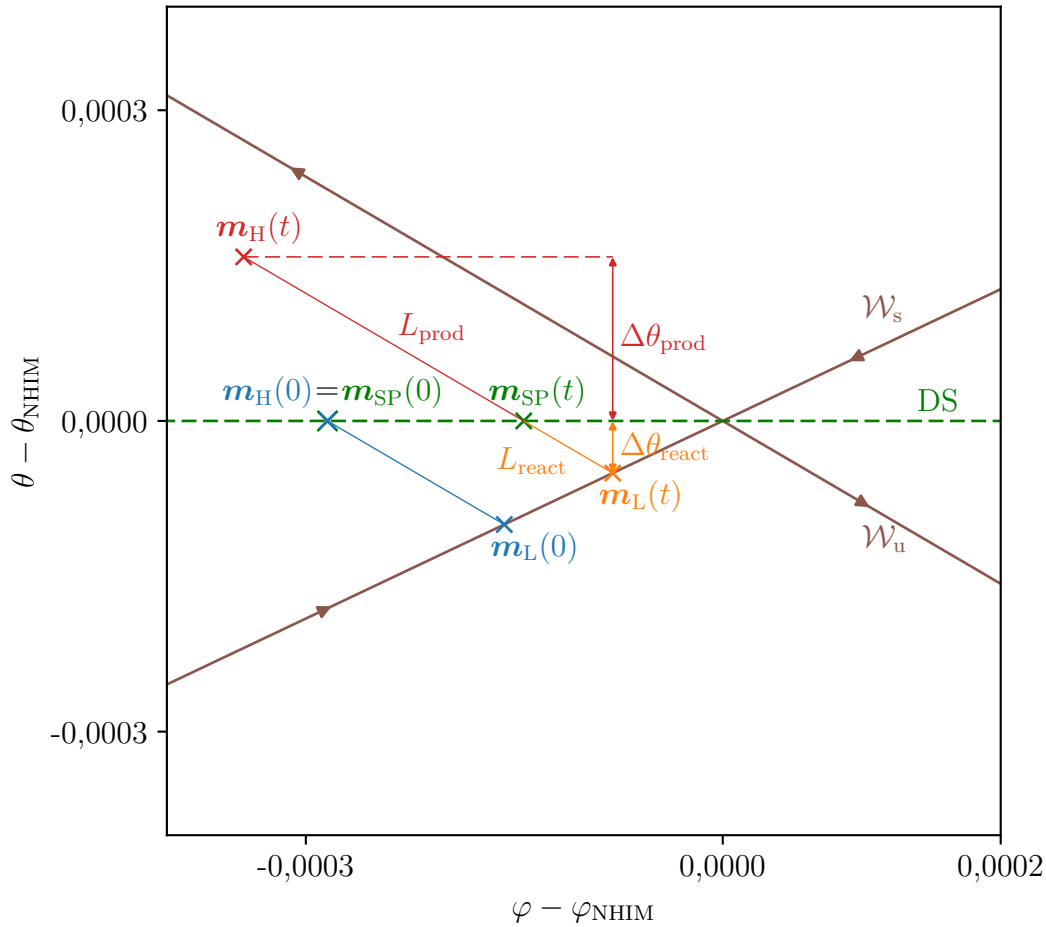
eines jeden Teilchens, das nah genug an der NHIM ist, sich mit Hilfe der Jacobimatrix linearisieren lässt. Damit teilt sich die Bewegung auf in Bewegungen parallel zu den Eigenvektoren der Jacobimatrix an der Stelle der NHIM. Diese Eigenvektoren entsprechen der stabilen und instabilen Mannigfaltigkeit. In der Basis der Mannigfaltigkeiten hat jedes Teilchen des Ensembles den gleichen Abstand entlang der stabilen Mannigfaltigkeit zur NHIM, weshalb sich auch jedes Teilchen des Ensembles gleich schnell parallel zur stabilen Mannigfaltigkeit auf die NHIM zubewegt. Parallel zur instabilen NHIM haben die Teilchen einen linear wachsenden Abstand zur NHIM, der durch die lineare Bewegung zwar wächst, jedoch immer noch linear bleibt. Der Abstand der Teilchen untereinander wächst damit, ist aber für einen festen Zeitpunkt  $t$  betrachtet für alle Teilchen gleich groß.

Aus diesem Grund liegt die Idee nahe statt eines diskreten Ensembles an Teilchen ein kontinuierliches Ensemble zu betrachten, welches allein durch die Trajektorie der zwei Randpunkte völlig bestimmt werden kann. Das Ensemble wird weiterhin wie in Abschnitt 2.1.2.1 beschrieben parallel zur instabilen Mannigfaltigkeit und startend auf der stabilen Mannigfaltigkeit initialisiert. Damit startet der eine Randpunkt auf der stabilen Mannigfaltigkeit und wird auch für alle Zeiten auf dieser bleiben, dieses Teilchen nennen wir  $\mathbf{m}_L(t)$ . Der andere Randpunkt startet auf der Trennfläche und wird instantan für eine Zeit  $t > 0$  zum Produkt reagieren, dieses Teilchen nennen wir  $\mathbf{m}_H(t)$ .

Effektiv müssen wir nun nur noch die Trajektorien dieser zwei Teilchen bestimmen, um die Dynamik des Ensembles zu erhalten. Um ein Verhältnis an Reaktanten und Produkten zu erhalten, müssen wir zudem die Trennfläche und konkret den Schnittpunkt des kontinuierlichen Ensembles mit der Trennfläche bestimmen. Diesen Schnittpunkt wollen wir  $\mathbf{m}_{SP}(t)$  nennen, jedoch sei explizit darauf hingewiesen, dass sich der zeitliche Verlauf dieses Punktes nicht einfach als Propagation dieses Punktes bestimmen lässt, sondern zu jedem Zeitpunkt neu bestimmt werden muss. Das heißt zu jedem Zeitpunkt muss zuerst die NHIM und die Trennfläche und anschließend das kontinuierliche Ensemble bestimmt werden. Erst dann kann der Schnittpunkt  $\mathbf{m}_{SP}(t)$  berechnet werden. Über das Längenverhältnis des kontinuierlichen Ensembles unterhalb und oberhalb der Trennfläche lässt sich dann die prozentuale Teilchenzahl an Reaktanten bestimmen

$$N_{\text{react}}(t) = \frac{|\mathbf{m}_{SP}(t) - \mathbf{m}_L(t)|}{|\mathbf{m}_H(t) - \mathbf{m}_L(t)|} = \frac{L_{\text{react}}}{L_{\text{react}} + L_{\text{prod}}} = \frac{\Delta\theta_{\text{react}}}{\Delta\theta_{\text{react}} + \Delta\theta_{\text{prod}}} = \frac{\theta_{\text{NHIM}} - \theta_L}{\theta_H - \theta_L}. \quad (3.18)$$

Alle relevanten Größen sowie die Initialisierung und Propagation des kontinuierlichen Ensembles sind in Abbildung 3.12 für den statischen Fall (3.1) dargestellt. Dabei beschreibt  $L_{\text{react}}$  die Länge des Ensembles unterhalb der Trennfläche und  $L_{\text{prod}}$  die Länge des Ensembles oberhalb der Trennfläche.  $\Delta\theta_{\text{react}}$  beschreibt dann die Ausdehnung des Ensembles auf der Reaktantenseite in der Reaktionskoordinate  $\theta$  und  $\Delta\theta_{\text{prod}}$  beschreibt analog die



**Abbildung 3.12:** Kontinuierliches Ensemble und dessen Propagation nahe an der NHIM dargestellt mit allen wichtigen Abständen und Größen, genauere Erklärung zu diesen siehe Text.

Ausdehnung des Ensembles auf der Produktseite in der Reaktionskoordinate  $\theta$ . In Gleichung (3.18) wurde ausgenutzt, dass das Streckenverhältnis  $L_{\text{react}} / (L_{\text{react}} + L_{\text{prod}})$  mit einfachen geometrischen Sätzen umgeschrieben werden kann zu  $\Delta\theta_{\text{react}} / (\Delta\theta_{\text{react}} + \Delta\theta_{\text{prod}})$ . Außerdem wurde zusätzlich ausgenutzt, dass der Schnittpunkt des kontinuierlichen Ensembles mit der Trennfläche stets die gleiche Reaktionskoordinate wie die NHIM  $\theta_{\text{NHIM}}$  besitzt.

Setzt man das aus dieser Methode erhaltene  $N_{\text{react}}(t)$  wieder wie bei der Ensemblemethode in Gleichung (2.8) zur Bestimmung der Ratenkonstante ein, so erhält man im statischen Fall (3.1) wie erwartet nahezu den gleichen Wert wie zuvor mit der Ensemblemethode bestimmt:  $k_{\text{statisch}} = 2,844\,68$ . Analog und ebensogut funktioniert dies auch im getriebenen

Fall (3.2). Das Ergebnis ist in Abbildung 3.15 als Schritt 1 zusammen mit den weiteren Schritten und der daraus resultierenden LMA -Methode dargestellt. Um ähnlich wie bei der Ensemblemethode auch für lange Zeiten noch gute Ergebnisse zu erhalten, wird auch in dieser Methode nach gewissen Zeiten ein neues Ensemble gestartet, was bedeutet, dass die zwei Punkte wieder neu parallel zur instabilen Mannigfaltigkeit gewählt werden.

### Schritt 2: Ersetzung der Berechnung der Teilchenzahl

Anstatt mit Gleichung (3.18) zuerst den zeitlichen Verlauf der Teilchenzahl zu bestimmen und damit nach Gleichung (2.8) eine Rate zu ermitteln, wollen wir nun die Reaktantenteilchenzahlen in Gleichung (2.8) direkt durch Gleichung (3.18) ersetzen. Dazu betrachten wir die Ableitung der Reaktantenzahl  $\dot{N}_{\text{react}}$  genauer. Mit Gleichung (3.18) folgt für diese

$$\dot{N}_{\text{react}} = \frac{\dot{\theta}_{\text{NHIM}} - \dot{\theta}_{\text{L}}}{\theta_{\text{H}} - \theta_{\text{L}}} - \frac{\theta_{\text{NHIM}} - \theta_{\text{L}}}{(\theta_{\text{H}} - \theta_{\text{L}})^2} (\dot{\theta}_{\text{H}} - \dot{\theta}_{\text{L}}). \quad (3.19)$$

Für die Rate  $k(t)$  erhalten wir somit nach Gleichung (2.8)

$$k(t) = -\frac{\dot{N}_{\text{react}}}{N_{\text{react}}} = \frac{\dot{\theta}_{\text{H}} - \dot{\theta}_{\text{L}}}{\theta_{\text{H}} - \theta_{\text{L}}} - \frac{\dot{\theta}_{\text{NHIM}} - \dot{\theta}_{\text{L}}}{\theta_{\text{NHIM}} - \theta_{\text{L}}}. \quad (3.20)$$

Die zeitliche Ableitung der Reaktionskoordinate  $\dot{\theta}$  kann mit Hilfe der Bewegungsgleichung in Kugelkoordinaten nach Gleichung (2.22) zu jeder Zeit und an jedem Punkt berechnet werden. Die hieraus berechneten Raten für den statischen und getriebenen Fall stimmen weiterhin mit den bisher berechneten Werten überein und sind in Abbildung 3.14 und 3.15 als Schritt 2 zu sehen.

### Schritt 3: Neuinitialisierung des kontinuierlichen Ensembles zu jedem Zeitpunkt

Im nächsten Schritt wollen wir nun die Notwendigkeit der Propagation der beiden Teilchen  $\mathbf{m}_{\text{H}}(t)$  und  $\mathbf{m}_{\text{L}}(t)$  loswerden, um Fehler durch die numerische Integration der Teilchen zu vermeiden. Schon in Schritt 1 hatten wir angemerkt, dass wir ohne Probleme nach einer gewissen Zeit das Ensemble neu starten können, falls die numerischen Fehler der Propagation bis zu diesem Zeitpunkt zu groß wurden. Nun wollen wir diese Idee weiterführen und zu jedem Zeitpunkt  $t_i$ , bei dem wir die Rate berechnen wollen, ein neues Ensemble starten, welches wir natürlich wie gewohnt wie in Abbildung 3.12 parallel zur instabilen Mannigfaltigkeit wählen. Für dieses Ensemble können wir nach Gleichung (3.20) zum Zeitpunkt der Ensembleinitialisierung  $t_i$  die Rate berechnen, ohne ein einziges Teilchen des Ensembles propagieren zu müssen. Gleichung (3.20) lässt sich für den Fall, dass man zu jeder Zeit ein neues Ensemble initialisiert, dadurch vereinfachen,

dass dann immer gilt  $\theta_H = \theta_{\text{NHIM}}$ . Dies gilt jedoch nicht für die Ableitung. Die vereinfachte Formel zur Bestimmung der Raten lautet nun

$$k(t) = \frac{\dot{\theta}_H^0 - \dot{\theta}_{\text{NHIM}}^0}{\theta_{\text{NHIM}}^0 - \theta_L^0}, \quad (3.21)$$

wobei der obere Index 0 anzeigt, dass diese Gleichung für jedes Ensemble nur zum Startzeitpunkt des Ensembles gilt.

Dies hat nun den Vorteil, dass wir die Rate zu beliebigen Zeiten berechnen können, ohne jegliche Propagationen von Teilchen zu berechnen. Auch diese Methode ist in Abbildung 3.15 und 3.14 als Schritt 3 dargestellt.

#### Schritt 4: Linearisierung der Bewegungsgleichung

Im letzten Schritt wollen wir nun die Bewegungsgleichungen (2.22), mit denen wir bisher die zeitliche Ableitung der Reaktionskoordinate  $\theta$  bestimmt haben, linearisieren mit Hilfe der Jacobimatrix in Kugelkoordinaten. Dazu nutzen wir eine Taylorentwicklung für die zeitliche Ableitung der Reaktionskoordinate  $\dot{\theta}_i$  eines Teilchens  $i$

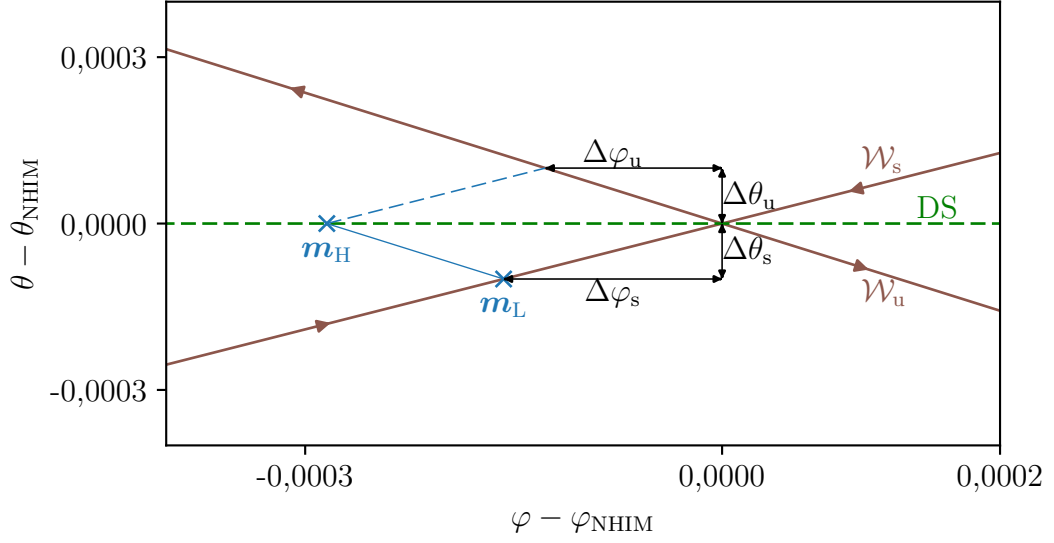
$$\dot{\theta}_i \approx \dot{\theta}_{\text{NHIM}} + \left. \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \theta} \right|_{m_{\text{NHIM}}} (\theta_i - \theta_{\text{NHIM}}) + \left. \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi} \right|_{m_{\text{NHIM}}} (\varphi_i - \varphi_{\text{NHIM}}) + \left. \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial r} \right|_{m_{\text{NHIM}}} (r_i - r_{\text{NHIM}}). \quad (3.22)$$

In unserem Spinsystem gilt nach Gleichung (2.22), dass der Betrag des magnetischen Moments  $r$  konstant ist, weshalb der letzte Term in Gleichung (3.22) verschwindet:  $r_{\text{NHIM}} - r_i = 0$ . Damit ergibt sich nach kurzer Rechnung für die Ratenkonstante ausgehend von Gleichung (3.20) und mit Hilfe der Taylorentwicklung (3.22)

$$\begin{aligned} k(t) &= \frac{\dot{\theta}_H - \dot{\theta}_L}{\theta_H - \theta_L} - \frac{\dot{\theta}_{\text{NHIM}} - \dot{\theta}_L}{\theta_{\text{NHIM}} - \theta_L} \\ &= \left. \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \theta} \right|_{m_{\text{NHIM}}} \frac{\theta_H - \theta_L}{\theta_H - \theta_L} + \left. \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi} \right|_{m_{\text{NHIM}}} \frac{\varphi_H - \varphi_L}{\theta_H - \theta_L} - \left. \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \theta} \right|_{m_{\text{NHIM}}} \frac{\theta_{\text{NHIM}} - \theta_L}{\theta_{\text{NHIM}} - \theta_L} - \left. \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi} \right|_{m_{\text{NHIM}}} \frac{\varphi_{\text{NHIM}} - \varphi_L}{\theta_{\text{NHIM}} - \theta_L} \\ &= \left. \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi} \right|_{m_{\text{NHIM}}} \left( \frac{\varphi_H - \varphi_L}{\theta_H - \theta_L} - \frac{\varphi_{\text{NHIM}} - \varphi_L}{\theta_{\text{NHIM}} - \theta_L} \right). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Betrachten wir außerdem wieder für jeden Zeitpunkt  $t$  ein neu initialisiertes Ensemble, so vereinfacht sich die Rate analog wie bei Gleichung (3.21) zu

$$k = \left. \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi} \right|_{m_{\text{NHIM}}} \left( \frac{\varphi_H^0 - \varphi_{\text{NHIM}}^0}{\theta_{\text{NHIM}}^0 - \theta_L^0} \right), \quad (3.24)$$



**Abbildung 3.13:** Zusammenhang der Wahl des kontinuierlichen Ensembles und der Steigung der stabilen und instabilen Mannigfaltigkeit.

wobei  $\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi}$  als  $\theta$   $\varphi$  Eintrag der Jacobimatrix in Kugelkoordinaten gegeben ist als

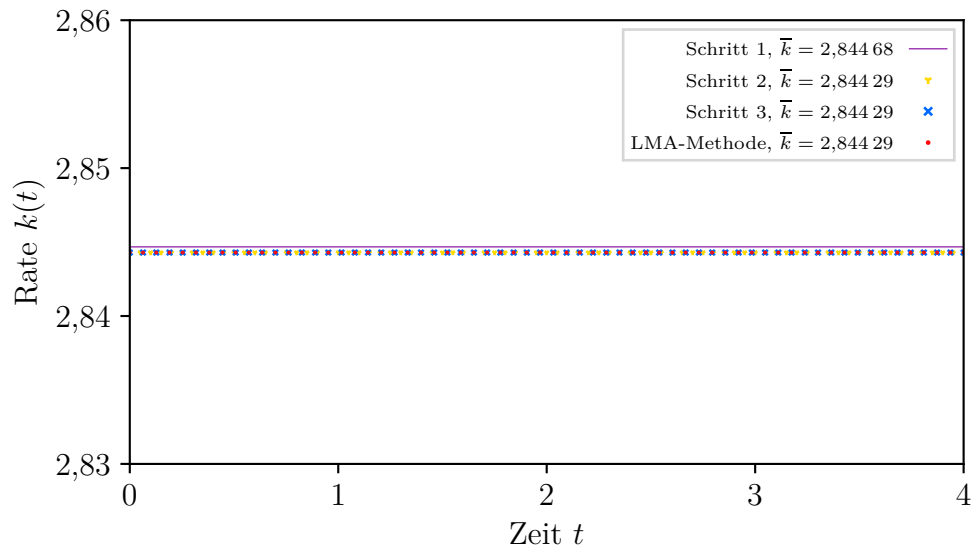
$$\begin{aligned}
 J_{\theta\varphi} = \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi} = & r\gamma M_S^2 \sin(\theta) \cos(2\varphi) - \gamma \left( H_x^{\text{int}} \cos(\varphi) + H_y^{\text{int}} \sin(\varphi) \right) \\
 & + \frac{1}{2} r^2 \gamma^2 \eta M_S^2 \sin(2\theta) \sin(2\varphi) - r\gamma^2 \eta \cos(\theta) \left( H_x^{\text{int}} \sin(\varphi) - H_y^{\text{int}} \cos(\varphi) \right) .
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Gleichung (3.23) lässt sich außerdem für den Fall eines neu initialisierten Ensembles zu jedem Zeitpunkt  $t$  auch umschreiben zu

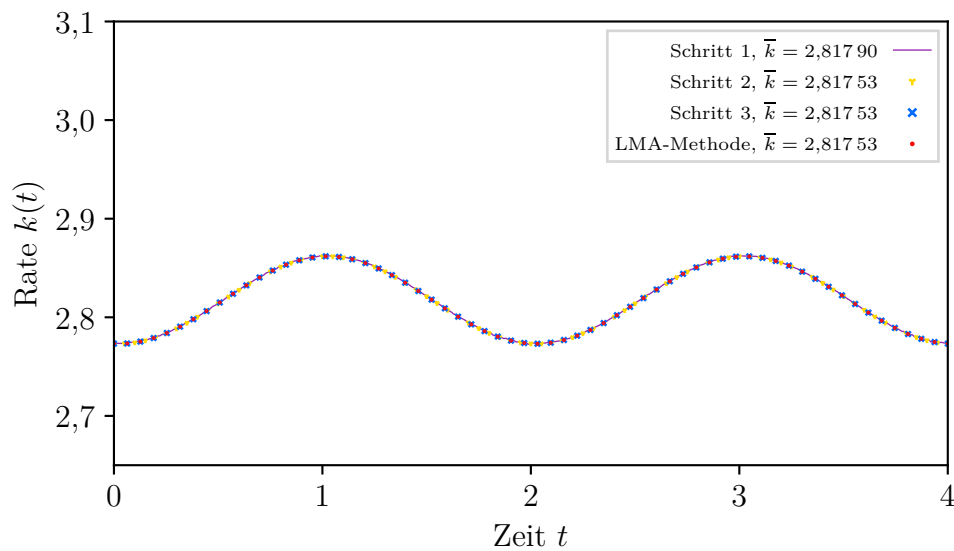
$$k(t) = \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi} \Big|_{m_{\text{NHIM}}} \left( \frac{\varphi_{\text{H}}^0 - \varphi_{\text{L}}^0}{\theta_{\text{H}}^0 - \theta_{\text{L}}^0} - \frac{\varphi_{\text{NHIM}}^0 - \varphi_{\text{L}}^0}{\theta_{\text{NHIM}}^0 - \theta_{\text{L}}^0} \right) = \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \varphi} \Big|_{m_{\text{NHIM}}} \left( \frac{\Delta\varphi^{\text{u}}}{\Delta\theta^{\text{u}}} - \frac{\Delta\varphi^{\text{s}}}{\Delta\theta^{\text{s}}} \right) . \tag{3.26}$$

Dabei beschreibt  $\Delta\varphi^{\text{s,u}}$  und  $\Delta\theta^{\text{s,u}}$  den Abstand der zwei Randpunkte des kontinuierlichen Ensembles zur stabilen respektive instabilen Mannigfaltigkeit wie in [Abbildung 3.13](#) dargestellt. Der Quotient  $\frac{\Delta\varphi^{\text{s,u}}}{\Delta\theta^{\text{s,u}}}$  beschreibt somit die Steigung der stabilen respektive instabilen Mannigfaltigkeit.

Gleichung (3.26) entspricht der in [Abschnitt 2.1.2.3](#) diskutierten LMA-Methode. Das Ergebnis für das getriebene Potential ist auch in [Abbildung 3.15](#) (LMA-Methode) dargestellt und liefert für den statischen Fall den Wert  $k_{\text{statisch}} = 2,844\,29$ , der sehr gut mit den übrigen Methoden und besonders auch mit der analytischen Floquetmethode übereinstimmt.



**Abbildung 3.14:** Rate  $k(t)$  in Abhängigkeit der Zeit im statischen Potential mit Testparametern (3.1) für die LMA-Methode und die Zwischenschritte (siehe Text).



**Abbildung 3.15:** Rate  $k(t)$  in Abhängigkeit der Zeit im getriebenen Potential mit den Testparametern (3.2) für die LMA-Methode und die Zwischenschritte (siehe Text).

### Analytische LMA-Methode im statischen Fall

Im statischen Fall ergibt sich die Besonderheit, dass wie bei der Floquetmethode die Rechnung der LMA-Methode auch analytisch lösbar ist. Dazu wollen wir die Steigung der Mannigfaltigkeiten  $\frac{\Delta\varphi^{s,u}}{\Delta\theta^{s,u}}$  in Gleichung (3.26) für den statischen Fall  $\mathbf{H}^{\text{int}} = \mathbf{0}$  genauer betrachten. Die Richtungen der Mannigfaltigkeiten entsprechen nämlich gerade den Eigenvektoren  $\mathbf{v}$  der Jacobimatrix. Im statischen Fall liegt die NHIM bei  $\theta_{\text{NHIM}} = \pi/2$  und  $\varphi_{\text{NHIM}} = \pi/2$ . Die Eigenvektoren  $\mathbf{v}_{1,2}$  der Jacobimatrix für diesen statischen Fall haben wir in Gleichung (3.13) schon bestimmt, wobei der stabile Eigenvektor zum Eigenwert  $\mu_2 < 0$  gehört und der instabile zum Eigenwert  $\mu_1 > 0$ . Damit lässt sich Gleichung (3.26) umschreiben zu

$$k(t) = \left. \frac{\partial\dot{\theta}}{\partial\varphi} \right|_{\mathbf{m}_{\text{NHIM}}} \begin{pmatrix} \Delta\varphi^u \\ \Delta\theta^u \end{pmatrix} - \left. \frac{\partial\dot{\theta}}{\partial\varphi} \right|_{\mathbf{m}_{\text{NHIM}}} \begin{pmatrix} \Delta\varphi^s \\ \Delta\theta^s \end{pmatrix} = \left. \frac{\partial\dot{\theta}}{\partial\varphi} \right|_{\mathbf{m}_{\text{NHIM}}} \begin{pmatrix} v_{\varphi,1} & -v_{\varphi,2} \\ v_{\theta,1} & -v_{\theta,2} \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Außerdem ergibt sich für den Jacobieintrag im statischen Fall am Punkt der NHIM  $\left. \frac{\partial\dot{\theta}}{\partial\varphi} \right|_{\mathbf{m}_{\text{NHIM}}} = r\gamma M_S^2$ .

Eingesetzt ergibt sich damit nach kurzer Rechnung eine statische Ratenkonstante von

$$k_{\text{statisch}} = r\gamma M_S \sqrt{r^2\gamma^2\eta^2(M_S + H_k)^2 + 4M_S H_k}. \quad (3.28)$$

Dies entspricht genau der Floquetrate im statischen Fall (3.17) und zeigt somit, dass sowohl die Floquetmethode als auch die LMA-Methode die gleichen instantanen Raten bestimmen. Die Floquetmethode nutzt dabei die Eigenwerte der Jacobimatrix, wohingegen die LMA-Methode die Mannigfaltigkeiten und damit die Eigenvektoren der Jacobimatrix betrachtet.

### 3.4.4 Vergleich der Methoden

Alle Ergebnisse der statischen und zeitabhängigen Raten für die Testparameter (3.1) und (3.2) sind in Abbildung 3.16 und 3.17 zu sehen. Es zeigt sich, dass die drei Methoden sehr genau übereinstimmen und für unsere Testparameter die gleichen Raten liefern. Wir wollen nun auf die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden und auch der in Abschnitt 3.4.3 diskutierten Zwischenschritte eingehen, um schließlich im Weiteren nur noch mit der effizientesten Methode weiterzuarbeiten.

Wir fangen wieder an mit der Ensemblemethode. Diese hat einen sehr hohen Rechenaufwand, da mehrere Ensemble ( $\approx 10 - 200$ ) mit vielen Teilchen ( $N \approx 100 - 500$ ) gestartet und zeitlich propagiert werden müssen. Um für jede Zeit zu überprüfen, ob ein Teilchen die Trennfläche überquert hat oder nicht, wurde außerdem eine Interpolationsfunktion

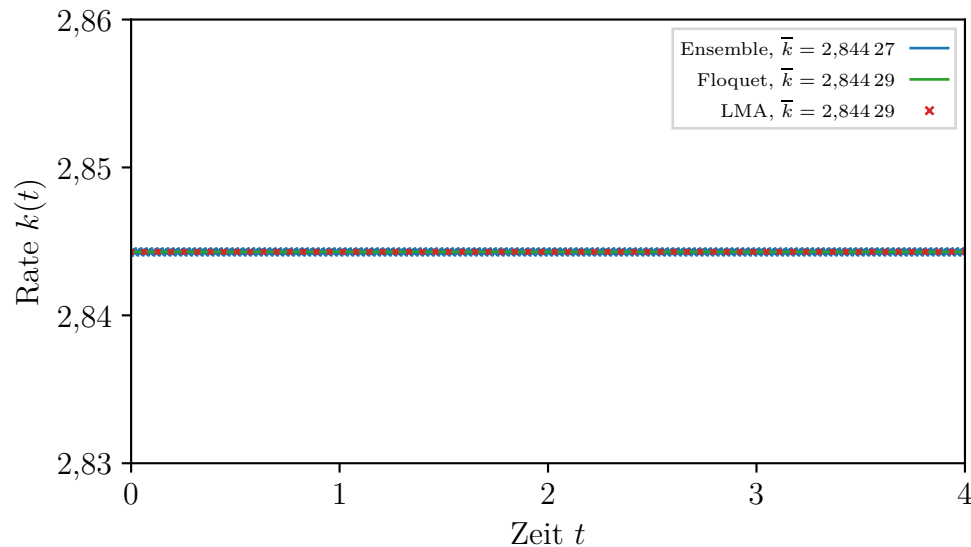


der Reaktionskoordinate der NHIM erstellt. Dazu müssen wiederum viele NHIM Punkte berechnet werden, um eine genügend genaue Interpolationsfunktion zu erhalten. Ein weiterer kritischer Faktor der Ensemblemethode ist die Startentfernung des Ensembles von der NHIM. Für einen zu großen Abstand von der NHIM ist die Teilchendichte zu gering und die Linearisierung der Mannigfaltigkeiten, welche bei der Wahl des Ensembles stattfindet, zu ungenau. Für zu kleine Abstände zur NHIM werden die numerischen Fehler bei der Propagation der Teilchen zu schnell zu groß, was zu einem Rauschen in der Rate führt. Alles in allem ist die Ensemblemethode numerisch sehr empfindlich und rechenintensiv.

Eine erste Verbesserung dazu stellt die Einführung eines kontinuierlichen Ensembles dar, da hier lediglich die zwei Randteilchen des Ensembles propagiert werden müssen und durch das kontinuierliche Ensemble keine Probleme mit zu wenig Datenpunkten auf Grund einer zu geringen Teilchendichte auftreten. Dadurch ist diese Methode um einiges schneller als die Ensemblemethode. Es muss weiterhin die NHIM zur Bestimmung der Trennfläche und damit zur Berechnung der Reaktanzzahl bestimmt werden.

Durch die Ersetzung der Teilchenzahl in Schritt 2 in Abschnitt 3.4.3 haben wir nun erreicht, dass wir die Trennfläche nicht mehr bestimmen müssen. Damit müssen wir die NHIM und die Mannigfaltigkeiten nur noch zur Bestimmung des Startensembles berechnen. Da die NHIM-Suche die aufwendigste Rechnung darstellte, ist diese Berechnungsmöglichkeit der Rate die schnellste Möglichkeit von allen. Im Wesentlichen müssen wir abgesehen von der Startwahl des Ensembles nur zwei Teilchen propagieren und simple Rechnungen zur Bestimmung der Ratenkonstante durchführen. Wie sich jedoch herausstellt unterliegt auch diese Methode noch gewissen Ungenauigkeiten auf Grund der Propagation der zwei Teilchen.

Um die numerischen Fehler des Integrationsverfahrens loszuwerden wurde schließlich das kontinuierliche Ensemble zu jedem Zeitpunkt neu initialisiert. Damit haben wir nun die Hauptfehlerquellen beseitigt. Als verbleibenden Parameter, welchen wir bei der numerischen Berechnung noch beachten müssen ist somit lediglich der Abstand des betrachteten Ensembles von der NHIM übrig geblieben. Dieser Abstand ist jedoch unkritisch und muss nur so gewählt werden, dass die Linearisierung der Mannigfaltigkeiten eine gute Abschätzung darstellt. Wir haben nun den Vorteil erlangt zu jedem Zeitpunkt die Rate unabhängig von der Propagation eines Teilchens zu berechnen und müssen dabei das Potential und die Bewegungsgleichungen nur zu diesem einen Zeitpunkt betrachten. Da wir jedoch für jeden Datenpunkt ein neues Ensemble starten lassen, müssen wir auch für jede Rate die wir berechnen die NHIM und Mannigfaltigkeiten bestimmen. Dies dauert wieder etwas länger als im vorherigen Schritt, ist jedoch immer noch deutlich schneller als die Ensemblemethode und zudem genauer und numerisch stabiler. Möchte

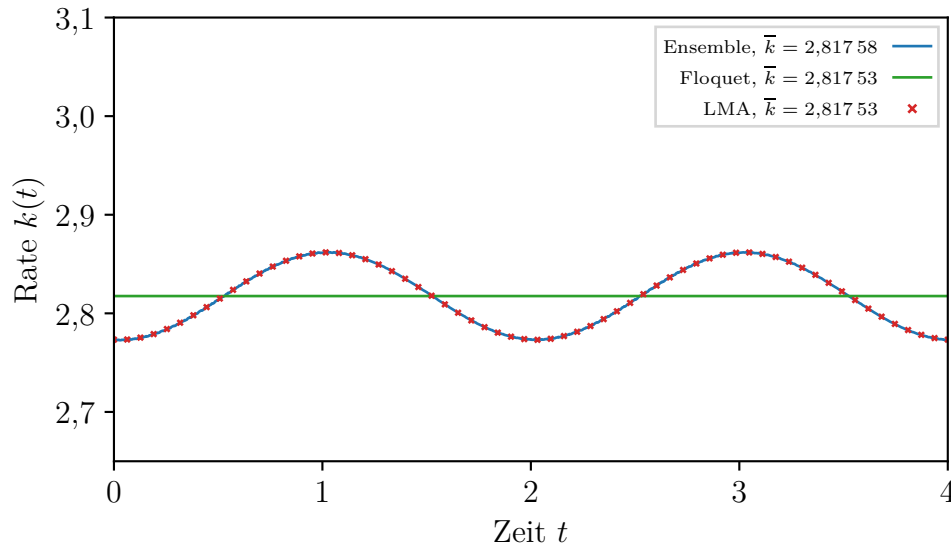


**Abbildung 3.16:** Rate  $k(t)$  in Abhängigkeit der Zeit im statischen Potential mit Testparametern (3.1) für die verschiedenen Methoden.

man die mittlere Rate  $\bar{k}$  über eine Periode berechnen, hängt deren Genauigkeit nun auch von der Anzahl der berechneten Raten ab, die zur Mittelung verwendet werden.

Betrachten wir nur sehr kleine Abstände zur NHIM, wie bisher auch um die Linearisierung der Mannigfaltigkeiten zu gewährleisten, können wir nun zusätzlich die Bewegungsgleichung um die NHIM linearisieren, um damit zusätzlich etwas Rechenaufwand zu sparen, ohne an Genauigkeit zu verlieren. Diese Methode (LMA-Methode) ist die effizienteste Methode, weshalb wir im Folgenden nur noch die LMA-Methode verwenden werden, um zeitabhängige Raten zu bestimmen.

Die Floquetmethode hat den entscheidenden Nachteil, dass mit ihr nur gemittelte Raten über eine Periode bestimmt werden können. Jedoch sind dies gerade die Raten, die uns später auch interessieren werden. Diese Methode hängt zum Einen von einer genauen Bestimmung der zeitabhängigen NHIM ab, welche wiederum durch eine Interpolation gut beschrieben werden kann. Zum Anderen muss für diese Methode eine gutes Integrationsverfahren verwendet werden. Die Rechenzeit der Floquetmethode ist für die gemittelte Rate mit die schnellste und numerisch für kleine bis mittlere Raten sehr stabil. Nur für sehr große Raten, für die die Eigenwerte der Monodromiematrix sich sehr stark voneinander unterscheiden, können numerische Fehler beobachtet werden. Deshalb werden wir zur LMA-Methode auch die Floquetmethode noch im Weiteren benutzen, um gemittelte Raten zu berechnen.



**Abbildung 3.17:** Rate  $k(t)$  in Abhängigkeit der Zeit im getriebenen Potential mit Testparametern (3.2) für die verschiedenen Methoden.

## 3.5 Parameterabhängigkeiten

Wir wollen nun betrachten, wie sich die Ratenkonstante für Variation verschiedener Parameter ändert. Dabei gehen wir stets von den Testparametern (3.1) für den statischen Fall und (3.2) für den zeitabhängigen Fall aus und wollen jeweils einzeln die Änderung bestimmter Parameter studieren.

Zuerst untersuchen wir die Abhängigkeit sowohl der Ratenkonstante im statischen Potential als auch der zeitabhängigen Rate im getriebenen Potential von den Parametern der Dämpfung  $\eta$ , des gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$ , des Anisotropiefaktors  $H_k$  und der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ , welche alle sowohl im statischen als auch im getriebenen Potential vorkommen. Die statischen Ratenkonstanten werden wir nach der analytischen Gleichung der Floquetrate (3.17) berechnen, wohingegen die zeitabhängigen Raten und deren Mittelwert sowohl über die LMA-Methode als auch über die numerische Floquetmethode bestimmt werden.

Abschließend wollen wir dann noch die Abhängigkeit der zeitabhängigen Rate und deren Mittelwert für die Variation der Parameter des externen Feldes, nämlich der externen, treibenden Feldstärke  $H_z^{\text{int}}$  und der treibenden Frequenz  $\omega$  betrachten.

### 3.5.1 Dämpfungsparameter $\eta$

Wird die Dissipation, also die Dämpfungskonstante  $\eta$ , des System größer, so erwarten wir, dass der Übergangszustand weniger stabil sein wird und sich damit die instantane Ratenkonstante, welche wir bestimmen, vergrößert.

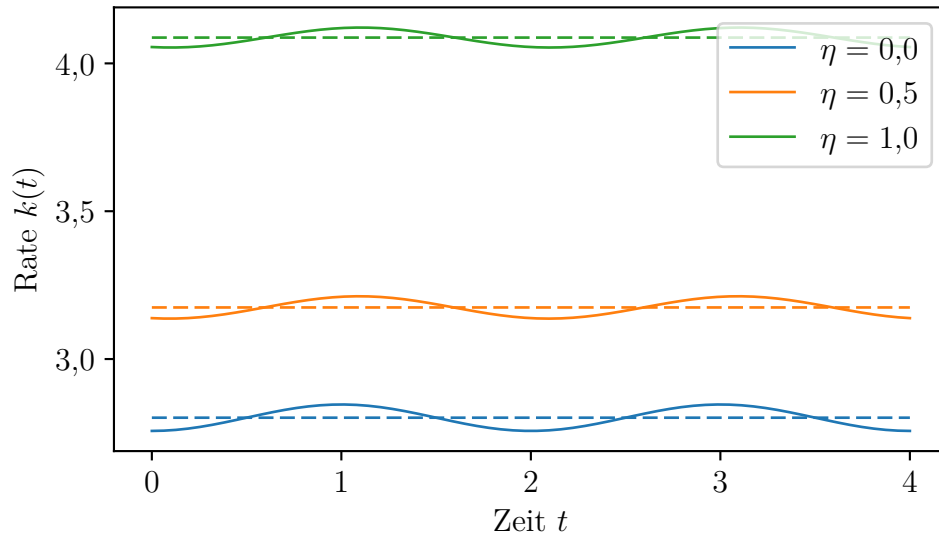
In Abbildung 3.18 sieht man genau dieses Verhalten. Für größer werdende Dämpfungsparameter wird auch die zeitabhängige Rate größer. Außerdem nimmt die Amplitude der zeitabhängigen Raten etwas ab. Wie zu erwarten bleibt die Periode der Rate unbeeinflusst, jedoch findet eine Phasenverschiebung mit zunehmender Dämpfung statt.

In Abbildung 3.19 ist zudem die mittlere getriebene Rate und die statische Rate über dem Dämpfungsparameter  $\eta$  aufgetragen, wobei hier die Floquetmethode zur schnellen und genauen Berechnung der mittleren Raten genutzt wurde. Es ist zu erkennen, dass für sehr kleine Dämpfungen beide Raten quadratisch wachsen und später für größere Dämpfungen linear mit dem Dämpfungsparameter  $\eta$  ansteigen, dieses Verhalten ist auch aus Gleichung (3.17) zur analytischen Berechnung der statischen Floquetrate ablesbar. Im statischen Fall ist die Steigung für große Dämpfungen jedoch etwas größer als im getriebenen Fall.

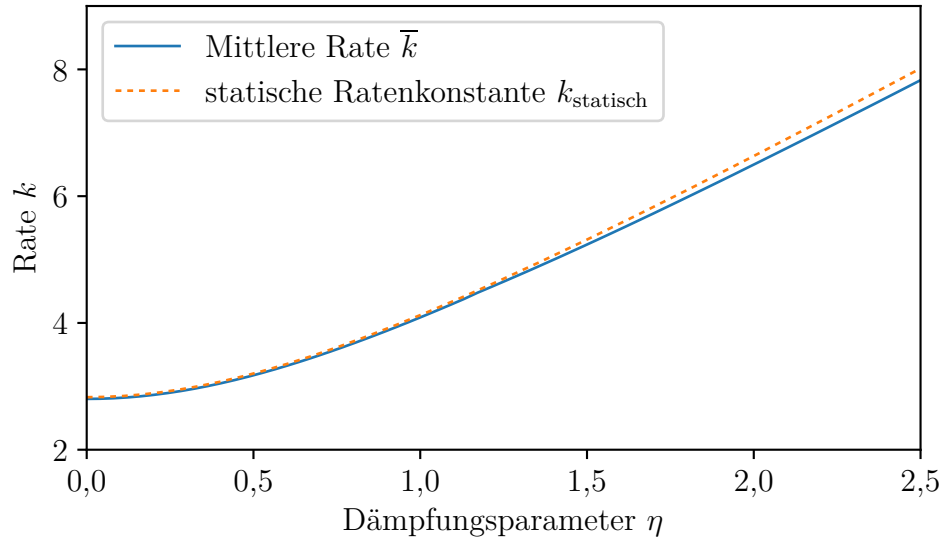
### 3.5.2 Gyromagnetisches Verhältnis $\gamma$

Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  beschreibt die Proportionalität zwischen dem Drehimpuls und dem zugehörigen magnetischen Moment eines Teilchens. Sie tritt in der vereinfachten Gilbert-Gleichung (2.22) linear und quadratisch auf. Aus der statischen Floquetrate (3.17) erwarten wir für kleine gyromagnetische Verhältnisse einen linearen Zusammenhang der Ratenkonstante und für große einen quadratischen Zusammenhang. Dies kann in Abbildung 3.21 nicht nur für den statischen sondern auch den zeitabhängigen Fall bestätigt werden, wobei hier die Berechnung der gemittelten Raten des zeitabhängigen Potentials mit der LMA-Methode berechnet wurden, da die Floquetmethode für zu große Raten nicht mehr geeignet ist.

In Abbildung 3.20 ist zudem erkennbar, dass die Periode der zeitabhängigen Rate nicht von dem gyromagnetischen Verhältnis abhängt. Für größer werdende gyromagnetische Verhältnisse tritt jedoch wieder eine Phasenverschiebung der Rate auf.



**Abbildung 3.18:** Zeitabhängige Rate  $k(t)$  im getriebenen Potential mit den Testparametern (3.2) für verschiedene Dämpfungsparameter  $\eta$  (Floquetrate gestrichelt, LMA Rate durchgezogen).



**Abbildung 3.19:** Mittlere und statische Rate in Abhängigkeit des Dämpfungsparameters  $\eta$  im getriebenen Potential mit den Testparametern (3.2) respektive statischen Potential mit den Testparametern (3.1).

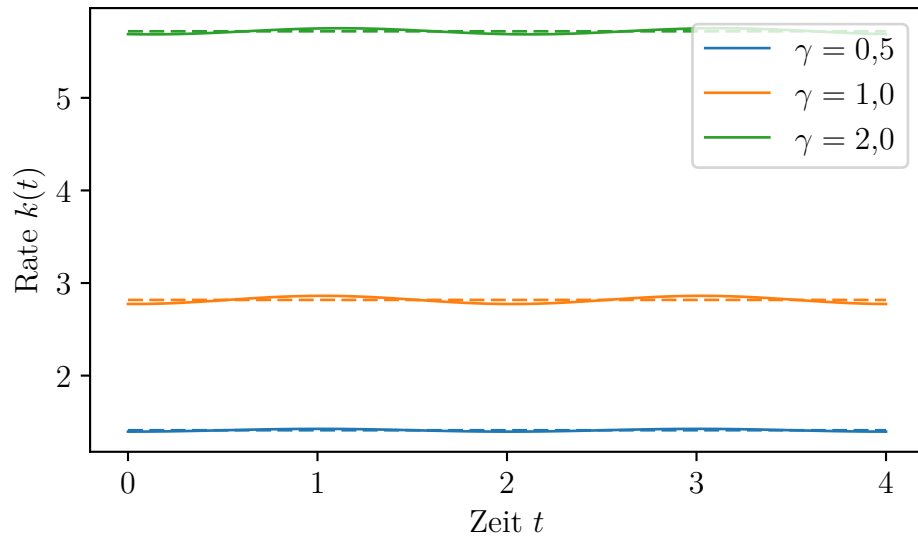


Abbildung 3.20: Wie Abbildung 3.18 für verschiedene gyromagnetische Verhältnisse  $\gamma$ .

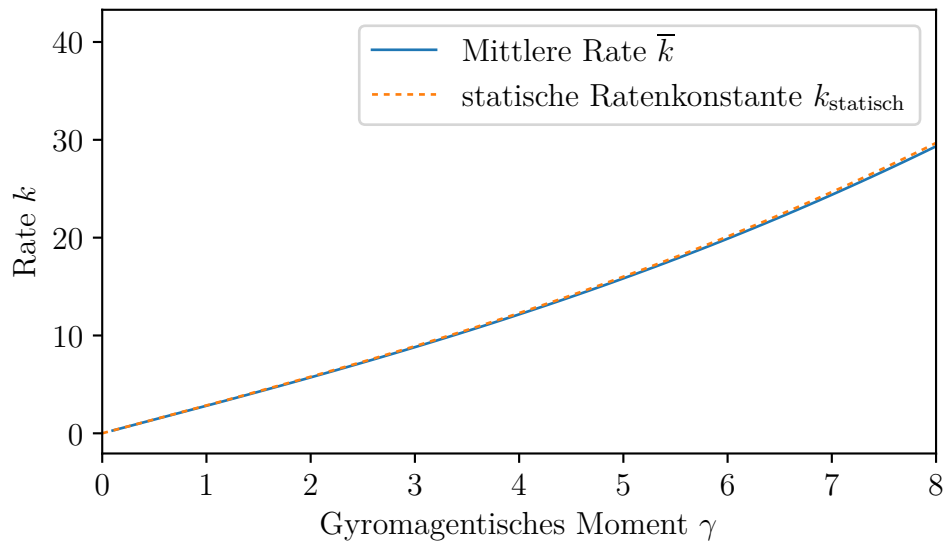


Abbildung 3.21: Wie Abbildung 3.19 in Abhängigkeit des gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$ .

### 3.5.3 Anisotropiefaktor $H_k$

Der Anisotropiefaktor  $H_k$  ist ein wichtiger Teil des Zweischichtenpotentials, um einen Spinflip zu realisieren, da er verantwortlich für die Tiefe der Potentialminima an den Polen ist und auch die Steigung des Potentials vom Äquator und den Sattelpunkten zu diesen Potentialminima beeinflusst. Um sich diesen Einfluss besser zu veranschaulichen ist das Zweischichtenpotential für einen verschwindenden Anisotropiefaktor  $H_k = 0$  in Abbildung 3.22 dargestellt. Daraus erkennt man, dass für einen verschwindenden Anisotropiefaktor der ehemalige Sattelpunkt in der  $\theta$  Koordinate flach ist, weshalb wir keinen Übergangszustand mehr haben. Erst für nicht verschwindende Anisotropiefaktoren können wir deshalb überhaupt erst eine Rate definieren und bestimmen.

Abbildung 3.23 und 3.24 bestätigt unsere Vermutung, dass der Anisotropiefaktor  $H_k$  einen wichtigen Einfluss auf die Ratenkonstante hat und die Rate mit zunehmendem Anisotropiefaktor auch zunimmt. Für kleine  $H_k$  steigt die Ratenkonstante mit der Wurzel des Anisotropiefaktors und für größer werdende  $H_k$  linear, was wiederum für den statischen und getriebenen Fall gleichermaßen gilt, dabei wurde die gemittelte Rate im getriebenen Fall wieder mit der numerischen Floquetmethode berechnet. Dieses Verhalten kann auch aus der Gleichung (3.17) für die statische Floquetrate abgelesen werden.

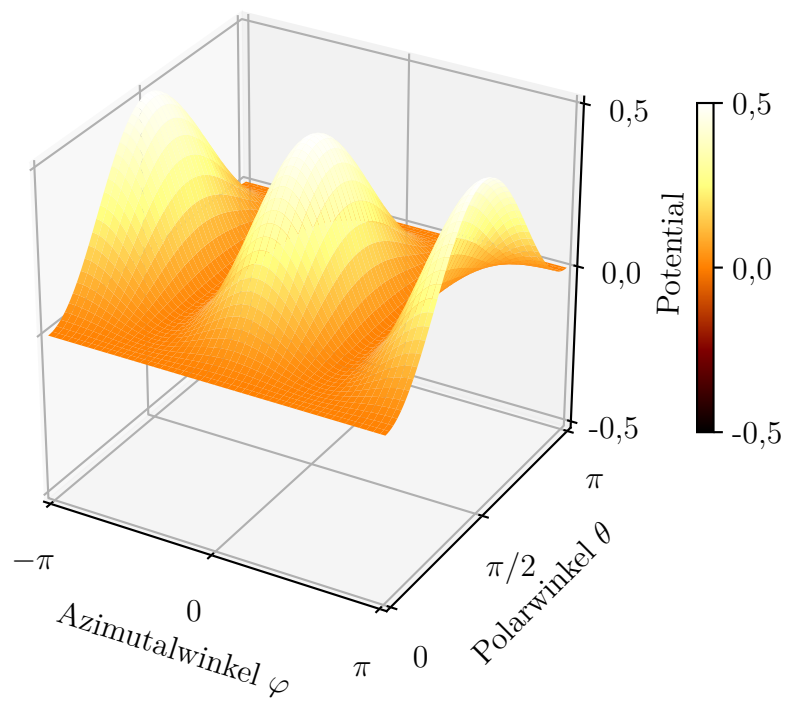
### 3.5.4 Sättigungsmagnetisierung $M_S$

Die Sättigungsmagnetisierung ist der wichtigste Parameter des statischen Potentials. Für eine verschwindende Sättigungsmagnetisierung verschwindet auch die Potentiallandschaft. Daher ist es leicht verständlich, dass in diesem Grenzfall auch die Rate verschwindet und die Rate stark von der Sättigungsmagnetisierung abhängt wie in Abbildung 3.25 zu erkennen.

In Abbildung 3.26 ist zu sehen, dass sich die gemittelte Rate für den statischen und getriebenen Fall wieder fast gleich verhalten. Die Raten wurden für den statischen Fall mit der analytischen und für den getriebenen Fall mit der numerischen Floquetmethode berechnet. Aus der statischen Floquetrate (3.17) lässt sich ablesen, dass die Rate sich in Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung proportional zur Potenz 1,5 für kleine  $M_S$  und proportional zur Potenz 2 für große  $M_S$  verhält.

### 3.5.5 Externes treibendes Feld $H_z^{\text{int}}$

Nun wollen wir die Parameter des externen treibenden Feldes untersuchen und dafür nur noch die zeitabhängigen Raten und deren Mittelwert über eine Periode betrachten.



**Abbildung 3.22:** Potential des Zweisichtenpotentials für einen verschwindenden Anisotropiefaktor  $H_k = 0$ .



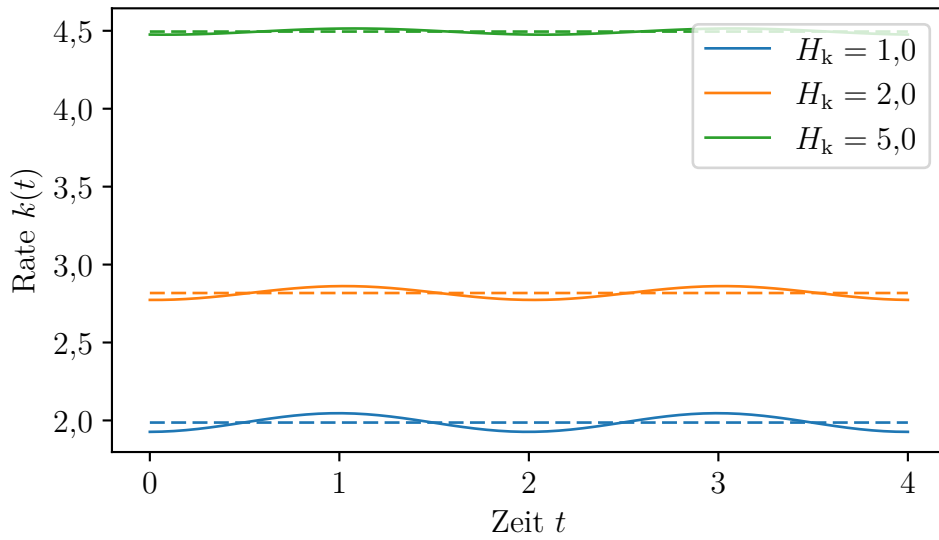


Abbildung 3.23: Wie Abbildung 3.18 für verschiedene Anisotropiefaktoren  $H_k$ .

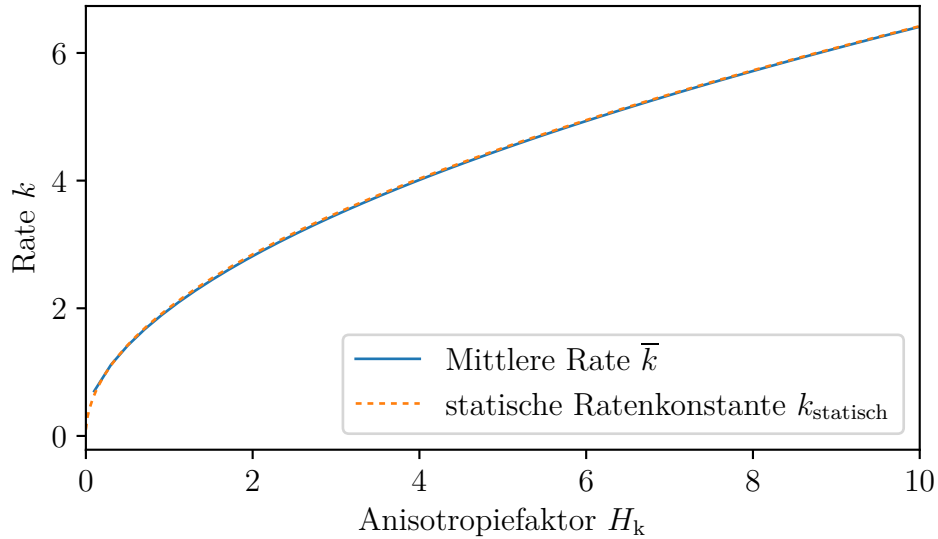


Abbildung 3.24: Wie Abbildung 3.19 in Abhängigkeit des Anisotropiefaktors  $H_k$ .

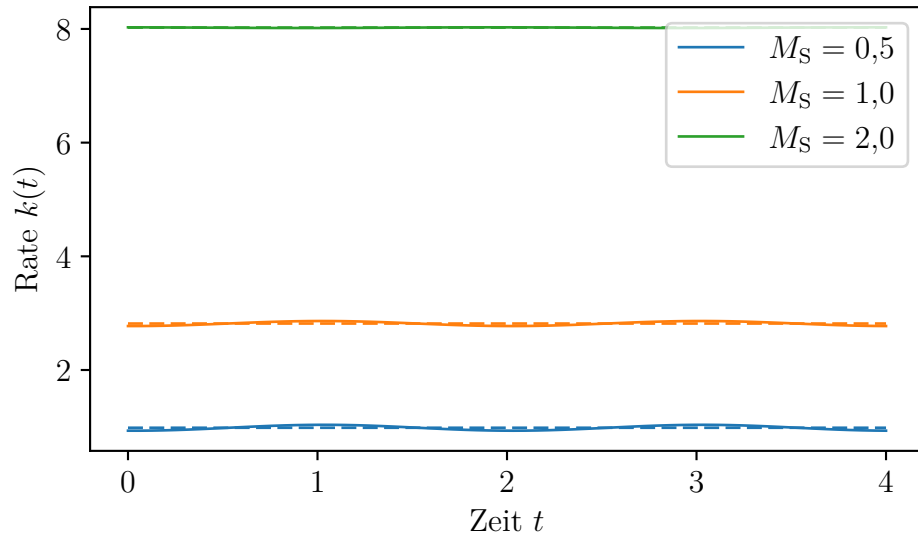


Abbildung 3.25: Wie Abbildung 3.18 für verschiedene Sättigungsmagnetisierungen  $M_S$ .

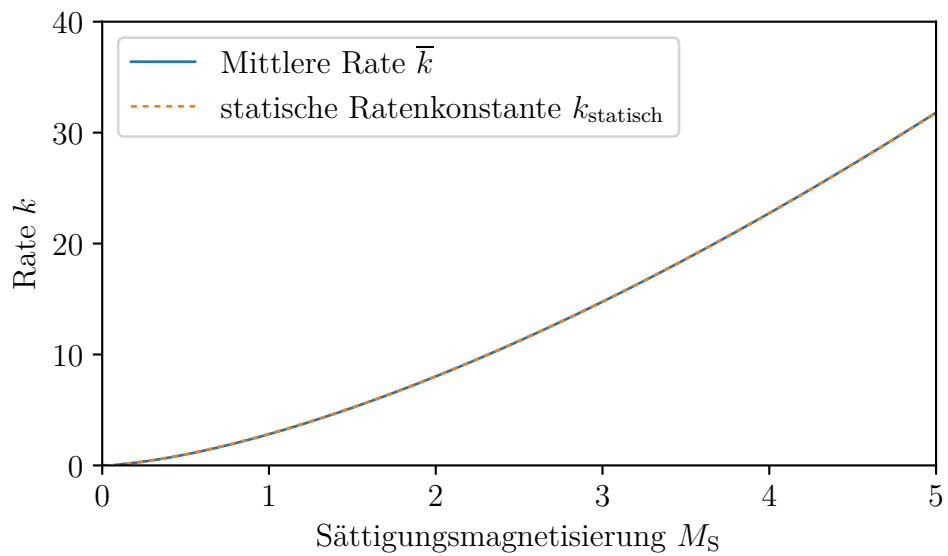


Abbildung 3.26: Wie Abbildung 3.19 in Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ .

Das externe treibende Feld ist verantwortlich für die Zeitabhängigkeit des Potentials und damit auch für die Zeitabhängigkeit der Ratenkonstante. Damit verwundert es nicht, dass mit größer werdender Amplitude  $H_z^{\text{int}}$  die Amplitude der zeitabhängigen Ratenkonstante zunimmt. Dies ist in Abbildung 3.27 zu sehen. Die mittlere Rate nimmt dagegen mit zunehmendem treibenden Feld etwas ab, wie in Abbildung 3.28 dargestellt ist.

### 3.5.6 Frequenz $\omega$ des treibenden Feldes

Betrachtet man die beiden Abbildungen 3.29 und 3.30, so sieht man, dass es für die mittlere Rate ein lokales Minimum bei  $\omega \approx 0,85$  hat und es für die Amplitude der zeitabhängigen Rate ein lokales Maxima bei ungefähr  $\omega \approx 1,6$  gibt. Die Periodendauer der Rate ändert sich zudem analog zur Periodendauer der Treibung. Die Form der zeitabhängigen Rate bleibt jedoch bei Normierung der Zeit auf eine Periodendauer erhalten. Insgesamt ist die Abhängigkeit der Rate von der treibenden Frequenz eher gering.

Abschließend ist in Abbildung 3.31 die Ratenkonstante als Farbskala in Abhängigkeit der beiden treibenden Parameter  $H_z^{\text{int}}$  und  $\omega$  dargestellt. Dabei erkennt man ein Minimum für kleine treibende Frequenzen  $\omega$  und große treibende Felder  $H_z^{\text{int}}$ .

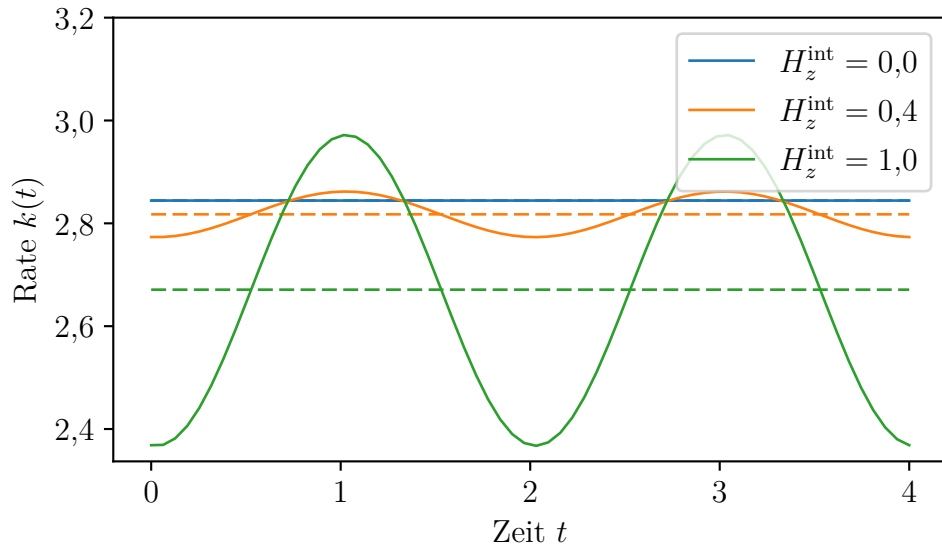


Abbildung 3.27: Wie Abbildung 3.18 für verschiedene externe treibende Felder  $H_z^{\text{int}}$ .

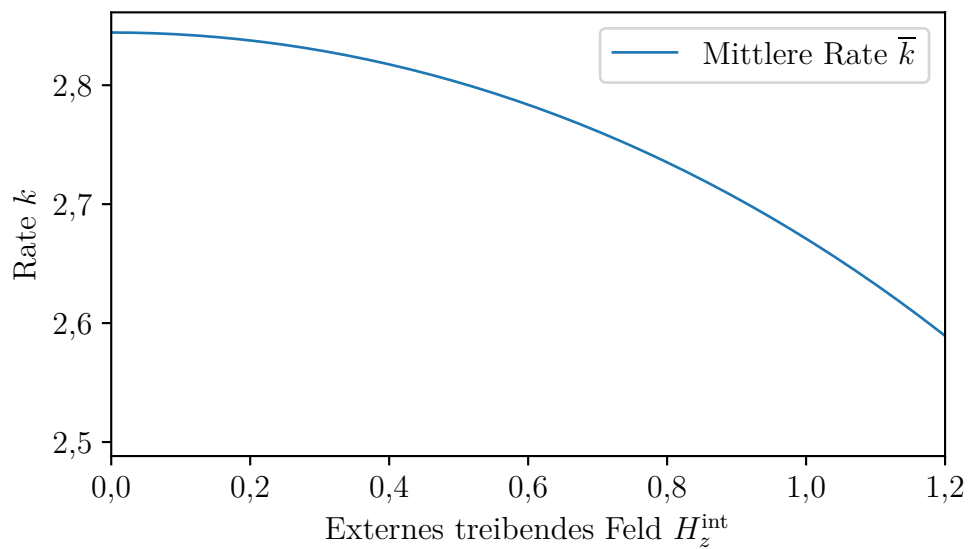


Abbildung 3.28: Mittlere Rate in Abhängigkeit des treibenden Feldes  $H_z^{\text{int}}$  im getriebenen Potential mit den Parametern (3.2).

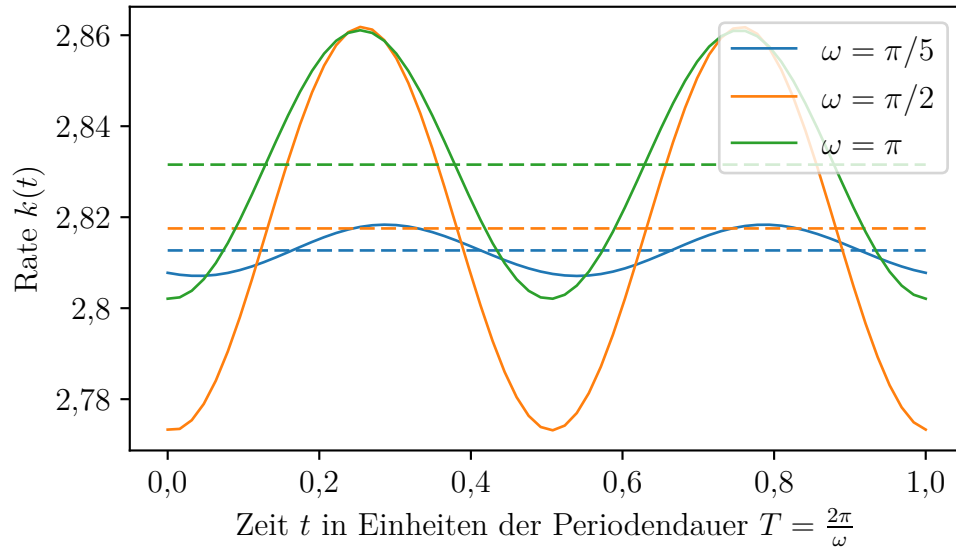


Abbildung 3.29: Wie Abbildung 3.18 für verschiedene treibende Frequenzen  $\omega$ .

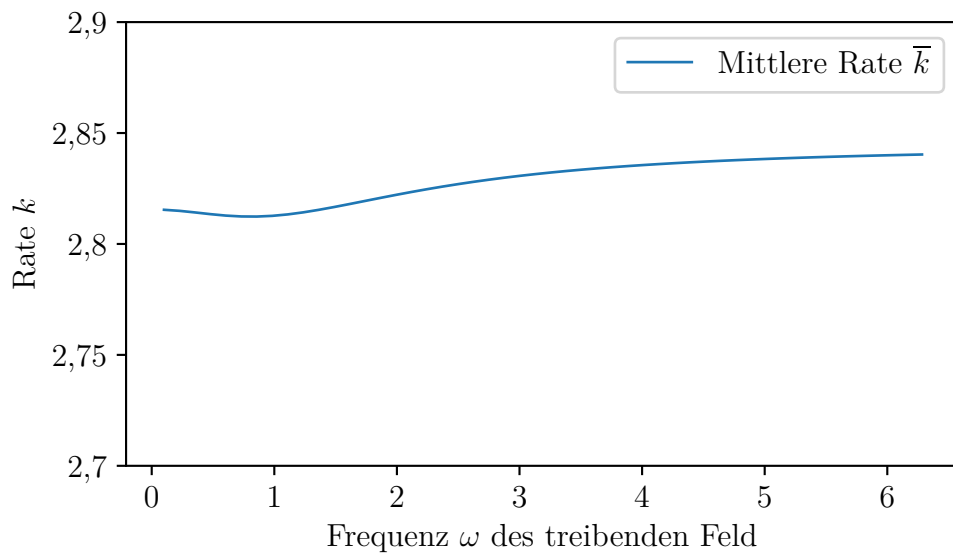
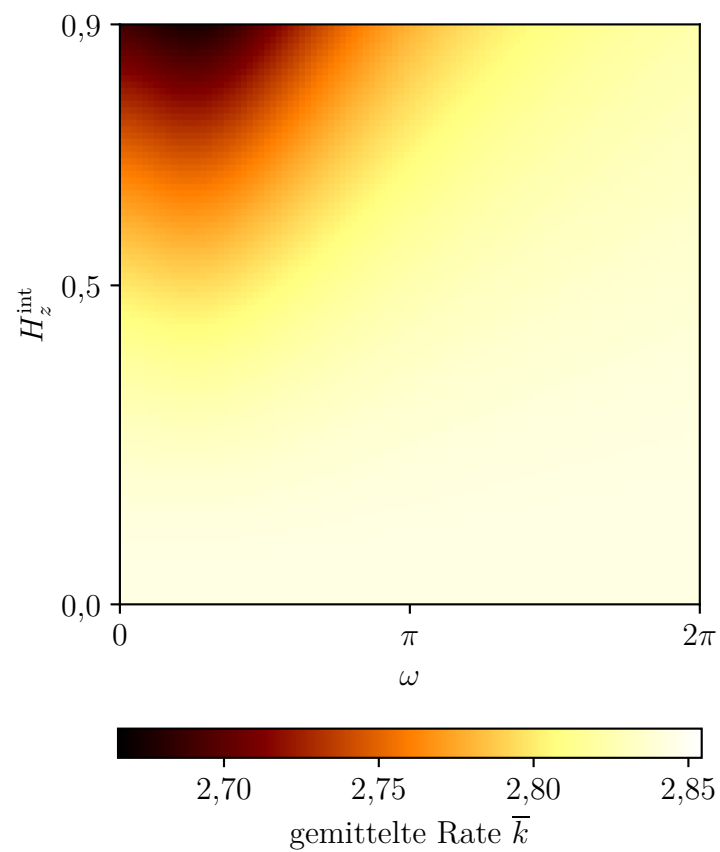


Abbildung 3.30: Mittlere Rate in Abhängigkeit der treibenden Frequenz  $\omega$  im getriebenen Potential mit den Parametern (3.2).



**Abbildung 3.31:** Mittlere Rate in Abhängigkeit der treibenden Frequenz  $\omega$  und des treibenden Feldes  $H_z^{\text{int}}$  im getriebenen Potential mit den Parametern (3.2).

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte erfolgreich die Transition State Theory auf ein Spinsystem im Zweischichtenmodell angewandt werden. Dabei wurde zur Bestimmung der grundlegenden Dynamik die Gilbert-Gleichung mit Dämpfung eingeführt. Dies ist eine nicht Hamiltonsche Bewegungsgleichung. Es konnte gezeigt werden, dass sich trotzdem die Transition State Theory auf dieses System anwenden lässt und wir einen Übergangszustand des Systems betrachten können. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Badkoordinate des Zweischichtensystems, der Azimutalwinkel  $\varphi$  des Spins, in der Transition State Theory eine Rolle analog zur Geschwindigkeit eines Hamiltonschen Systems annimmt.

Die Hauptaufgabe lag darin die Raten eines Zweischichtenmodells zu bestimmen und den Einfluss eines externen treibenden Feldes zu untersuchen. Dabei wurden drei Methoden aus der Transition State Theory vorgestellt und erfolgreich auf das Zweischichtenmodell des Spinsystem übertragen. Nach erfolgreicher Implementierung der Methoden konnten diese auf ihre Effizienz untersucht werden. Für zeitabhängige Raten stellte sich die LMA-Methode als am schnellsten und numerisch stabilsten heraus. Möchte man nur die gemittelte Rate über eine Periode berechnen, so ist die Floquetmethode noch schneller. Die Ensemblemethode dagegen benötigt viel Rechenzeit und unterliegt für verschiedene Parameterwahlen numerischen Schwankungen.

Schließlich konnten die Raten des Zweischichtenmodells für verschiedene Parameter des Potentials berechnet und der Einfluss des externen treibenden Feldes untersucht werden.

In weiteren Untersuchungen können noch weitere Änderungen und externe Einflüsse auf das Potential betrachtet und deren Auswirkungen auf die Raten und den Übergangszustand untersucht werden.





# Literatur

- [1] Matthias Feldmaier, Philippe Schraft, Robin Bardakcioglu, Johannes Reiff, Melissa Lober, Martin Tschöpe, Andrej Junginger, Jörg Main, Thomas Bartsch und Rigoberto Hernandez. „Invariant Manifolds and Rate Constants in Driven Chemical Reactions“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 123.9 (Feb. 2019), S. 2070–2086. DOI: [10.1021/acs.jpccb.8b10541](https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.8b10541).
- [2] P Pechukas. „Transition State Theory“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 32.1 (Okt. 1981), S. 159–177. DOI: [10.1146/annurev.pc.32.100181.001111](https://doi.org/10.1146/annurev.pc.32.100181.001111).
- [3] J T Hynes. „Chemical Reaction Dynamics in Solution“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 36.1 (Okt. 1985), S. 573–597. DOI: [10.1146/annurev.pc.36.100185.003041](https://doi.org/10.1146/annurev.pc.36.100185.003041).
- [4] Bruce J. Berne, Michal Borkovec und John E. Straub. „Classical and modern methods in reaction rate theory“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 92.13 (Juni 1988), S. 3711–3725. DOI: [10.1021/j100324a007](https://doi.org/10.1021/j100324a007).
- [5] Gregory A. Natanson, Bruce C. Garrett, Thanh N. Truong, Tomi Joseph und Donald G. Truhlar. „The definition of reaction coordinates for reaction-path dynamics“. In: *The Journal of Chemical Physics* 94.12 (Juni 1991), S. 7875–7892. DOI: [10.1063/1.460123](https://doi.org/10.1063/1.460123).
- [6] Peter Hänggi, Peter Talkner und Michal Borkovec. „Reaction-rate theory: fifty years after Kramers“. In: *Reviews of Modern Physics* 62.2 (Apr. 1990), S. 251–341. DOI: [10.1103/revmodphys.62.251](https://doi.org/10.1103/revmodphys.62.251).
- [7] Henry Eyring. „The Activated Complex in Chemical Reactions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 3.2 (Feb. 1935), S. 107–115. DOI: [10.1063/1.1749604](https://doi.org/10.1063/1.1749604).
- [8] Jonas Zatsch. „Berücksichtigung der Mondrotation beim Asteroideneinfang an Lagrangepunkten“. in Vorbereitung. Bachelorarbeit. 1. Institut für Theoretische Physik, Universität Stuttgart, 2019.
- [9] S. A. Wolf. „Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future“. In: *Science* 294.5546 (Nov. 2001), S. 1488–1495. DOI: [10.1126/science.1065389](https://doi.org/10.1126/science.1065389). URL: <https://doi.org/10.1126/science.1065389>.

- [10] Z. Li und S. Zhang. „Magnetization dynamics with a spin-transfer torque“. In: *Phys. Rev. B* 68 (2 Juli 2003), S. 024404. DOI: [10.1103/PhysRevB.68.024404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.024404). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.024404>.
- [11] Matthias Feldmaier, Andrej Junginger, Jörg Main, Günter Wunner und Rigoberto Hernandez. „Obtaining time-dependent multi-dimensional dividing surfaces using Lagrangian descriptors“. In: *Chemical Physics Letters* 687 (Nov. 2017), S. 194–199. DOI: [10.1016/j.cplett.2017.09.008](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.09.008).
- [12] Robin Bardakcioglu, Andrej Junginger, Matthias Feldmaier, Jörg Main und Rigoberto Hernandez. „Binary contraction method for the construction of time-dependent dividing surfaces in driven chemical reactions“. In: *Phys. Rev. E* 98 (3 Sep. 2018), S. 032204. DOI: [10.1103/PhysRevE.98.032204](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.032204). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.98.032204>.
- [13] Matthias Feldmaier, Robin Bardakcioglu, Johannes Reiff, Jörg Main und Rigoberto Hernandez. „Phase-space resolved rate constants in driven multidimensional chemical reactions,“ in Vorbereitung.
- [14] Carmen Chicone. *Ordinary Differential Equations with Applications*. Springer New York, 2006. DOI: [10.1007/0-387-35794-7](https://doi.org/10.1007/0-387-35794-7).
- [15] Galen T. Craven, Thomas Bartsch und Rigoberto Hernandez. „Communication: Transition state trajectory stability determines barrier crossing rates in chemical reactions induced by time-dependent oscillating fields“. In: *The Journal of Chemical Physics* 141.4 (Juli 2014), S. 041106. DOI: [10.1063/1.4891471](https://doi.org/10.1063/1.4891471).
- [16] T.L. Gilbert. „Classics in Magnetism A Phenomenological Theory of Damping in Ferromagnetic Materials“. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 40.6 (Nov. 2004), S. 3443–3449. DOI: [10.1109/tmag.2004.836740](https://doi.org/10.1109/tmag.2004.836740).
- [17] Robin Schuldt. „Zeitabhängige Theorie des Übergangszustands und Methode der Lagrangedeskriptoren für ein getriebenes Spin-System“. Masterarbeit. 1. Institut für Theoretische Physik, Universität Stuttgart, 2017.
- [18] „ON THE THEORY OF THE DISPERSION OF MAGNETIC PERMEABILITY IN FERROMAGNETIC BODIES“. In: *Collected Papers of L.D. Landau*. Elsevier, 1965, S. 101–114. DOI: [10.1016/b978-0-08-010586-4.50023-7](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-010586-4.50023-7).

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Möglichkeit nutzen mich bei allen Personen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Allen voraus danke ich meinem Prüfer Prof. Dr. Jörg Main, den ich jederzeit um Rat fragen konnte und der sich gerne Zeit genommen hat um Probleme und Fragen zu klären.
- Genauso möchte ich meinem Betreuer Robin Bardakcioglu danken. Er stand mir als Zimmerpartner immer Rede und Antwort, wobei viele interessante und hilfreiche Diskussionen entstanden. Außerdem war er nie um einen guten Programmiertipp verlegen.
- Ich möchte mich zudem bei der ganzen TST Gruppe am ITP1 bedanken, namentlich erwähnt seien hier zusätzlich Johannes Reiff, Matthias Feldmaier, Jonas Zatsch und Manuel Kuchelmeister. Mit jedem einzelnen konnte ich mich stets über die TST austauschen und zahlreiche interessante Gespräche führen.
- Natürlich gilt mein Dank auch dem ganzen ITP1, dem ich viele unbezahlbare Kaffeerunden und leckere Kuchen zu verdanken habe. Von politischen und sportlichen, lebensnahen und lebensfernen, unterhaltenden als auch ernsten Themen war immer etwas spannendes in der Gesprächsrunde dabei. Besonders wird mir natürlich auch die Höhlentour sowie das Stickstoffeis in Erinnerung bleiben.
- Weiter möchte ich mich bei meinem jahrelangen Freund Christian Friz bedanken. Ohne ihn würde diese Bachelorarbeit kein richtiges Komma enthalten.
- Auch Martin Tschöpe möchte ich danken für die hilfreichen Anmerkungen und Korrekturen zu dieser Bachelorarbeit. Ihm sei auch deshalb Dank ausgesprochen, da er durch viele tiefgründige und auch nicht so tiefgründige Gespräche meine Studienzeit sehr bereicherte.
- Des Weiteren möchte ich mich bei Jonas Zatsch bedanken. Danke für die zahlreichen erfrischenden und motivierenden Pausen zwischendurch und auch für die jahrelange gegenseitige Unterstützung nicht nur während der Bachelorarbeit sondern im ganzen Studium.

- Mein letzter Dank gilt meiner Familie, die mich stets unterstützt und zu mir hält. Ganz besonders danke ich meiner Mutter, ohne die ich nicht zu dem Menschen geworden wäre, der ich heute bin. Sie musste mit mir schon einiges aushalten und hat mich trotzdem durchgehend immer unterstützt. Dazu sage ich viel zu selten Danke, deshalb möchte ich das zumindest einmal hier nachholen. Danke für alles!

## Erklärung

Ich versichere,

- dass ich diese Bachelorarbeit selbstständig verfasst habe,
- dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe,
- dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in Wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist,
- und dass das elektronische Exemplar mit den anderen Exemplaren übereinstimmt.

Stuttgart, den 09. September 2019

*Johannes Mögerle*