Untersuchung der Dynamik auf der normal hyperbolisch invarianten Mannigfaltigkeit eines periodisch getriebenen Systems mit Rang-1-Sattel

Bachelorarbeit von
Manuel Kuchelmeister

6. September 2019

Prüfer: Prof. Dr. Jörg Main

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

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**
1.1 Motivation 5
1.2 Aufbau der Arbeit 6

2 Theorie **9**
2.1 Transition State Theory 9
2.1.1 Beispiel-Potential in 1-d mit zugehöriger Phasenraumstruktur . . 9
2.1.2 Normal hyperbolisch invariante Mannigfaltigkeit (NHIM) 13
2.2 Eigenschaften dynamischer Systeme 14
2.2.1 Poincaré-Schnitte zur Darstellung periodischer Bahnen im Phasenraum 15
2.2.2 Reguläre und chaotische Dynamik 16

3 Numerische Verfahren zur Untersuchung der Dynamik **21**
3.1 Propagation der Trajektorien 21
3.1.1 Verwendung des Velocity-Verlet-Algorithmus 21
3.1.2 Projektion auf die NHIM über die BCM-Methode 22
3.2 Berechnung von Fixpunkten periodischer Bahnen 25
3.2.1 Nelder-Mead-Minimierungsverfahren 25
3.2.2 Nullstellensuche 26
3.3 Verwendete Simulationssoftware 27

4 Modellsystem zur Untersuchung der Dynamik auf der NHIM **29**
4.1 Nichtlineares periodisch getriebenes Potential mit Rang-1-Sattel 29
4.2 Poincaré-Abbildungen für verschiedene Oszillationsfrequenzen ω_x 30
4.2.1 Fixpunkte mit einfacher Periode 30
4.2.2 Invariante Kurve bestehend aus Fixpunkten bei $\omega_x = 0{,}2\pi$ 36
4.2.3 Elliptischer Fixpunkt mit doppelter Periodendauer 40
4.3 Bifurkationsdiagramm und periodische Trajektorien für verschiedene ω_x . 42
4.3.1 Sattel-Knoten-Bifurkation bei Variation von ω_x 42
4.3.2 Trajektorien im Orts- und Phasenraum 42

4.4 Dynamik für verschiedene $\hat{x}$ und ω_y 47
4.4.1 Bifurkationsdiagramm für $\hat{x}$ 47
4.4.2 Bifurkationsdiagramm für ω_y 48

5 Zusammenfassung und Ausblick **51**

Glossar **55**

Literatur **57**

Danksagung **61**

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Theorie des Übergangszustands (engl. *Transition State Theory*, TST) [1–14] ist eine aktuelle Theorie zur Bestimmung von Ratenkonstanten in Systemen, bei denen zwischen zwei eindeutig festgelegten Zuständen unterschieden werden kann. Durch die Einführung einer Trennfläche (engl. *Dividing Surface*, DS) lässt sich der betrachtete Zustandsraum klassifizieren, wodurch sich geeignete unterteilbare Systeme untersuchen lassen, was zu vielen Anwendungsmöglichkeiten, unter anderem in Bereichen der Atomphysik, Diffusionsdynamik, Himmelsmechanik oder bei Bose-Einstein Kondensationen [15–19], geführt hat. Bei Anwendung auf die Chemie beschäftigt sich die TST mit dem Vorgang von molekularen Reaktionen und ermöglicht so über das Bestimmen des Flusses durch die im Phasenraum liegende DS das Ableiten von Ratenkonstanten. Dies gelingt durch die Definition eines Übergangszustands, also eines Zustands, der weder als Edukt noch als Produkt identifiziert werden kann. Die normal hyperbolisch invariante Mannigfaltigkeit (engl. *Normally Hyperbolic Invariant Manifold*, NHIM) entspricht dabei der Vereinigung dieser Zustände. Durch die Kenntnis der Dynamik der NHIM lässt sich der Phasenraum unterteilen und in diesem stattfindende Reaktionen besser quantifizieren. Damit kann unter anderem untersucht werden, unter welchen Bedingungen gewünschte Eigenschaften – beispielsweise das Beschleunigen des Reaktionsvorgangs durch äußeres Treiben des Potentials – bei einer chemischen Reaktion erreicht werden. Die grundlegende Motivation der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Dynamik nichtlinearer Systeme, welche durch die TST beschrieben werden können, zu untersuchen, um ein besseres Verständnis für solche Systeme zu erlangen. Dadurch soll erreicht werden, die Abhängigkeit der Dynamik von Systemparametern zu bestimmen, womit sich aus den Zustandsänderungen resultierende Ratenkonstanten gezielt beeinflussen lassen können. Dies ist im Hinblick auf die Forschung sowie die industrielle Produktion von großem Interesse, da sich somit beispielsweise die Herstellung von Konsumgütern, welche oftmals auf chemischen Reaktionen basiert, verbessern lassen kann.

Zur Untersuchung solcher Systeme werden Methoden aus der Theorie der *nichtlinearen Dynamik* verwendet. Als eines der jüngsten Forschungsgebiete der modernen Physik

hat sie in vielen weiteren Bereichen, unter anderem in den Ingenieurs-, Wirtschafts- und Sozialwissenschaften, bedeutungsvolle Beiträge geleistet, da ihre Methoden sich auf Theorien, welche Differentialgleichungen mit nichtlinearen Anteilen enthalten, anwenden lassen. In der vorliegenden Arbeit soll sie zur Untersuchung der Dynamik in einem Modellsystem, welches sich eignet, um den Ablauf einer Reaktionskinetik zu beschreiben, verwendet werden. Da solche Systeme sehr komplex sein können und sich daher nur selten analytisch behandeln lassen, werden numerische Lösungsverfahren zum Approximieren der Dynamik verwendet.

1.2 Aufbau der Arbeit

Die Arbeit unterteilt sich in drei Hauptkapitel. Zu Beginn wird zunächst der Themenschwerpunkt in Form einer theoretischen Beschreibung vorgestellt. Im Anschluss daran werden Methoden zur Lösung erläutert, die entwickelten Methoden an einem angewandten Beispiel verwendet und schließlich die erzielten Ergebnisse beschrieben.

Kapitel 2 stellt zunächst Grundlagen der in der Arbeit betrachteten TST sowie Methoden zur Untersuchung von nichtlinearen dynamischen Systemen vor. Zu Beginn wird ein Überblick über die TST gegeben, wobei zum besseren Verständnis der Arbeit grundlegende Ideen aus der TST, wie z.B. das Einführen von Mannigfaltigkeiten im Phasenraum zur Unterteilung des Systems, anhand eines eindimensionalen Beispielpotentials erklärt werden. Anschließend wird die NHIM eingeführt, welche in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielt, da die auf ihr stattfindende Dynamik untersucht werden soll. Die zeitliche Entwicklung dynamischer Systeme lässt sich im Phasenraum darstellen; für Systeme mit zwei Freiheitsgraden wird hierfür die bzw. der sogenannte Poincaré-Abbildung oder Poincaré-Schnitt (engl. *Poincaré Surface of Section*, PSOS), eine Methode zur visuellen Darstellung mehrdimensionaler Systeme, vorgestellt. Anschließend werden mögliche erkennbare Strukturen in der PSOS erklärt, welche Aufschluss über die Eigenschaften des untersuchten Systems geben können. Periodizitäten lassen sich in den Poincaré-Schnitten über Fixpunkte erkennen, welche durch das Auftreten von Bifurkationen entstehen können. Die für die Arbeit relevanten Arten von Bifurkationen werden kurz eingeführt. Zudem wird ein allgemeines Beispiel aus der nichtlinearen Dynamik verwendet, um das Auftreten von Bifurkationen zu beschreiben.

In Kapitel 3 werden die Methoden zur Untersuchung der Dynamik auf der NHIM vorgestellt. Dabei werden zwei grundlegende Algorithmen, der *Velocity-Verlet-Algorithmus* sowie die binäre Kontraktionsmethode (engl. *Binary Contraction Method*, BCM), welche zur Trajektorienpropagation und Stabilisierung der Dynamik benötigt werden, in kompakter Form erklärt. Hierfür werden jeweils die grundlegenden Iterationsschritte aufgezählt

und beschrieben, womit dem Leser ein besseres Verständnis über die Entstehung der Abbildungen ermöglicht werden soll. Anschließend werden zwei Verfahren, welche benutzt werden können, um Fixpunkte beliebiger Periode in der PSOS zu bestimmen, vorgestellt und miteinander verglichen. Zuletzt wird die verwendete Simulationssoftware `RODEO` kurz vorgestellt.

Kapitel 4 beinhaltet das im Rahmen der Arbeit untersuchte Modellsystem, welches einem periodisch getriebenen Potential mit instabilem Freiheitsgrad entspricht. Dieses wird über einen Rang-1-Sattel konstruiert, an dessen Umgebung die NHIM angeheftet ist. Es werden die in Kapitel 2 und Kapitel 3 vorgestellten Methoden und Verfahren benutzt, um für unterschiedliche Systemparameter des Modellpotentials Poincaré-Schnitte, Bifurkationsdiagramme sowie Abbildungen der Trajektorien im Orts- und Phasenraum zu erzeugen. Auftretende Besonderheiten der Systeme in Form von Bifurkationen oder sonstigem Verhalten werden dabei genauer beschrieben.

Zuletzt wird ein Überblick über die Ergebnisse der Arbeit sowie ein Ausblick für künftige Arbeiten in Kapitel 5 gegeben.

2 Theorie

2.1 Transition State Theory

Die TST ist eine im Allgemeinen auf klassischer Mechanik basierende Theorie zur Beschreibung der chemischen Reaktionskinetik. Dabei wird der Zustandsraum eines Systems durch die Einführung eines Rang-1-Sattels (welcher die Existenz eines instabilen Freiheitsgrades sicherstellt), in zwei Bereiche unterteilt, den Bereichen der Edukte (Teilchen, welche noch nicht reagiert haben) und Produkte (Teilchen die reagiert haben). Diese Bereiche liegen im Zustandsraum auf einer Energiehyperfläche, womit sich jeder Konfiguration des Systems eine eindeutige Energie zuordnen lässt. Zustandsentwicklungen lassen sich dann als „Quasiteilchen“ auf einer Energiehyperfläche beschreiben, wobei die Dynamik durch die Existenz eines instabilen Freiheitsgrades im Folgenden genauer beschriebene Eigenschaften aufweist. Die Hauptaufgabe der TST besteht darin, den Fluss der Quasiteilchen im Phasenraum über den Sattel zu bestimmen, um beispielsweise das Ableiten von Ratenkonstanten zu ermöglichen.

2.1.1 Beispiel-Potential in 1-d mit zugehöriger Phasenraumstruktur

Chemische Reaktionen können dann stattfinden, wenn die Energie der reagierenden Teilchen größer ist als die durch das jeweilige System festgelegte Aktivierungsenergie (siehe Abbildung 2.1). Die vorhandene Potentialbarriere bei x^{MAX} wird durch die Existenz eines Rang-1-Sattels gesichert und ermöglicht das Unterteilen der Zustände in die Bereiche der Edukte, der Produkte sowie den Übergangszuständen. Teilchen mit $x < x^{\mathrm{MAX}}$ werden den Edukten, Teilchen mit $x > x^{\mathrm{MAX}}$ den Produkten und schließlich Teilchen mit $x = x^{\mathrm{MAX}}$ den Übergangszuständen zugeordnet. Damit ein Teilchen reagieren kann, muss es gewisse Anfangsbedingungen (x, v) besitzen, wobei x dem Ort und v der Geschwindigkeit des Teilchens entsprechen. Betrachtet man zunächst den einfachsten Fall eines eindimensionalen statischen Systems, so existiert ein Fixpunkt bei $x = x^{\mathrm{MAX}}$, dem Maximum der Barriere. Ein sich dort befindendes Teilchen mit $v = 0$ würde auf

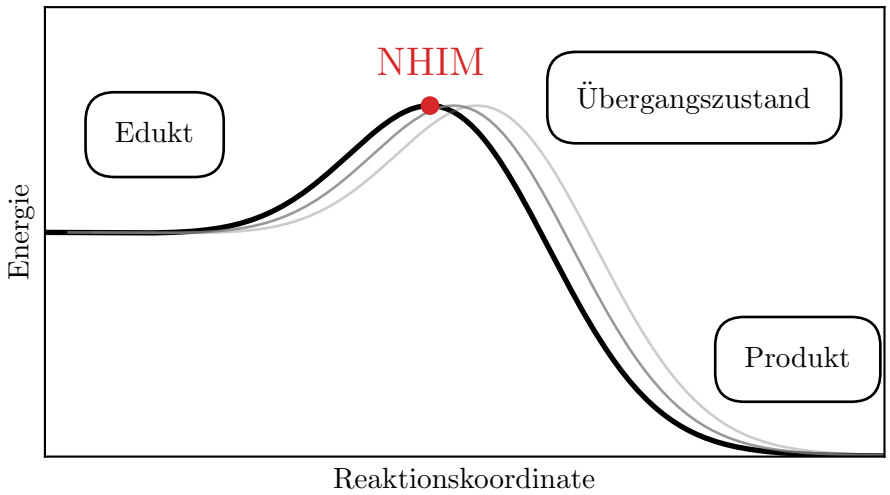

Abbildung 2.1: Eindimensionales Beispielpotential zur Beschreibung einer chemischen Reaktion. Dabei ist der Zustand, ob sich ein Teilchen zu den Edukten, den Produkten oder zum sogenannten Übergangszustand einteilen lässt, eindeutig über seine Reaktionskoordinate und seine Geschwindigkeit festgelegt. Im Falle eines zeitabhängigen Potentials (grau gekennzeichnet) wird auch die NHIM zeitabhängig, wobei die Positionen des Sattels x^{MAX} und der NHIM x^{NHIM} nicht mehr an der selben Stelle liegen.

der Barriere stehen bleiben und könnte somit weder den Edukten, noch den Produkten zugeteilt werden.

Da es sich um einen instabilen Fixpunkt handelt, genügt bereits eine infinitesimale Störung, um das Teilchen aus seiner Gleichgewichtslage auf der Potentialbarriere zu lösen, wodurch das Teilchen den Sattel verlässt und eindeutig den Produkten oder Edukten zugeordnet werden kann. Instabile Fixpunkte, wie in diesem Fall vorliegend, haben zur Folge, dass die in ihrer Umgebung stattfindende Dynamik ebenfalls instabil ist. Ein an einer chemischen Reaktion teilnehmendes Teilchen wird sich dadurch nach dem Überqueren oder dem Abprallen an der Potentialbarriere mit zunehmender Zeit exponentiell schnell vom Sattel entfernen.

Das im statischen Fall zunächst trivial erscheinende eindimensionale Beispiel nimmt mit zunehmenden Freiheitsgraden sowie einer Zeitabhängigkeit sehr schnell an Komplexität zu, wodurch bei den meisten Systemen eine analytische Betrachtung nicht mehr möglich ist. Bereits ein periodisches Treiben des eindimensionalen Potentials in Abbildung 2.1 würde dafür sorgen, dass der ursprünglich auf der Potentialbarriere vorhandende Übergangszustand nicht mehr mit dem Maximum des Sattels zusammenfällt und ebenfalls zeitabhängig wird. Im Allgemeinen entspricht die Vereinigung aller Übergangszustände bei n Freiheitsgraden, also einem $2n$-dimensionalen Phasenraum, einer $(2n-2)$-dimensionalen

Mannigfaltigkeit, welche durch eine Zeitabhängigkeit eine zusätzliche Dimension bekommt. Die Bestimmung dieser instabilen Mannigfaltigkeit stellt eine herausfordernde Aufgabe dar, ist jedoch zur Quantifizierung der Reaktionskinetik von großem Vorteil.

Die TST behandelt Systemzustände als „Quasiteilchen“ auf einer Potentialfläche, weswegen es sich als sinnvoll erweist, die Zustände im Phasenraum zunächst in verschiedene Gebiete zu unterteilen. Im Falle eines eindimensionalen Systems wie in Abbildung 2.1 dargestellt, nimmt der Phasenraum eine Struktur wie in Abbildung 2.2 zu erkennen an. Die im Phasenraum liegenden sich nicht schneidenden invarianten Kurven bestimmen die Dynamik von möglichen Systemzuständen. Durch den instabilen Freiheitsgrad lässt sich jeder Zustand einem der folgenden Bereiche zuordnen:

- Zustände, welche für $t \to \pm\infty$ im Phasenraum divergieren, können einem der vier Gebiete (I) – (IV) in Abbildung 2.2 zugeteilt werden.
- Zustände, die für $t \to -\infty$ divergieren, für $t \to \infty$ jedoch konvergieren, liegen auf der sogenannten stabilen Mannigfaltigkeit $\mathcal{W}_\mathrm{s}$. Hierbei handelt es sich um Trajektorien, die von einer Seite des Sattels kommen und „unendlich“ lange benötigen, um das Maximum zu erreichen. Desto näher eine Trajektorie im Phasenraum an $\mathcal{W}_\mathrm{s}$ liegt, desto länger befindet sich diese in der Umgebung des Sattels. Zustände, die hingegen für $t \to -\infty$ konvergieren, für $t \to \infty$ aber divergieren, liegen auf der instabilen Mannigfaltigkeit $\mathcal{W}_\mathrm{u}$, welche bei Invertierung der Zeit die gleichen Eigenschaften wie $\mathcal{W}_\mathrm{s}$ aufweist:

$$\mathcal{W}_\mathrm{s} = \left\{(x,v) \in \mathbb{R}^2 \mid \lim_{t\to+\infty} |x| < \infty, \lim_{t\to+\infty} |v| < \infty\right\}$$
$$\mathcal{W}_\mathrm{u} = \left\{(x,v) \in \mathbb{R}^2 \mid \lim_{t\to-\infty} |x| < \infty, \lim_{t\to-\infty} |v| < \infty\right\}$$

- Zuletzt existiert im eindimensionalen statischen System genau ein Zustand, der für $t \to \pm\infty$ konvergiert; dieser Zustand entspricht der Schnittmenge aus $\mathcal{W}_\mathrm{s} \cap \mathcal{W}_\mathrm{u}$. Dieser Zustand ist instabil und entspricht dem auf dem Sattel ruhenden Teilchen. Der trivial erscheinende Fall eines ruhenden Teilchens gilt nur für zeitunabhängige Systeme, im Falle eines periodischen Treibens wie in dieser Arbeit untersucht, würde dieser Zustand nicht auf dem Sattel liegen.

Die Schnittmenge bestehend aus $\mathcal{W}_\mathrm{s} \cap \mathcal{W}_\mathrm{u}$ entspricht der NHIM, deren Dynamik in der folgenden Arbeit genauer untersucht werden soll. Streng genommen handelt es sich hierbei aus mathematischer Sicht nicht um eine Schnittmenge, da die beiden Mannigfaltigkeiten für alle Zeiten t disjunkt bleiben, weswegen die Definition der NHIM als „Schnittmenge“

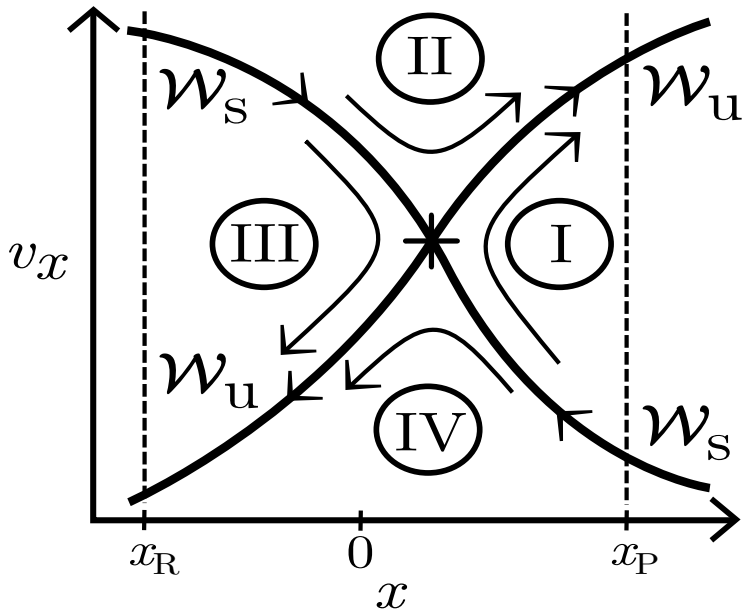

Abbildung 2.2: Skizze eines zweidimensionalen Phasenraums zum eindimensionalen Potential aus Abbildung 2.1, übernommen aus [20]. Der Phasenraum lässt sich über die stabile und instabile Mannigfaltigkeit $\mathcal{W}_\mathrm{s}$ und $\mathcal{W}_\mathrm{u}$ in vier Gebiete unterteilen. Der Schnittpunkt, an welchem die beiden Mannigfaltigkeiten zusammenlaufen, bildet die NHIM (hierbei durch ein schwarzes Kreuz im Zentrum gekennzeichnet); diese fällt im statischen Fall mit der Position des Rang-1-Sattels zusammen. Der Sattel weist die Eigenschaft auf, dass in der Umgebung liegende Teilchenbewegungen instabil sind und sich exponentiell schnell vom ihm entfernen. Eine Einführung der Koordinaten x_R und x_P ermöglicht eine Unterteilung in Gebiete welche den Reaktanten oder Produkten zugeteilt werden können.

der stabilen und instabilen Mannigfaltigkeit $\mathcal{W}_\mathrm{s}$ und $\mathcal{W}_\mathrm{u}$ mit Vorsicht zu genießen ist.

Die in Abbildung 2.2 dargestellten Gebiete (I) – (IV) werden über die geometrischen Objekte $\mathcal{W}_\mathrm{s}$ und $\mathcal{W}_\mathrm{u}$ unterteilt:

- (I): Dieses Gebiet entspricht den nicht reagierenden Produkten: Die Teilchen laufen von rechts auf den Sattel zu, besitzen aber nicht die ausreichende Energie, um diesen zu überwinden.

- (II): In diesem Bereich liegende Teilchen stammen aus dem Bereich der Edukte und gehen für endliche Zeiten über in den Bereich der Produkte. Diese Teilchen besitzen also genügend Energie, um den Sattel zu überwinden und somit zu reagieren.

- (III): Sich hier befindende Teilchen entsprechen den Edukten, welche nicht genügend Energie besitzen, um den Sattel zu überwinden, weswegen diese Teilchen nicht reagieren.
- (IV): Da bei chemischen Reaktionen sowohl Hin- als auch Rückreaktionen stattfinden können, wird auch dieser Fall in Betracht gezogen. Die in Gebiet (IV) liegenden Teilchen entsprechen Produkten, welche genügend Energie besitzen um die Aktivierungsenergie zu überwinden und somit zu Edukten „zurück“ reagieren.

Um die Teilchen den Produkten oder Edukten zuordnen zu können, wird der Phasenraum über das Einführen von Schnittebenen bei x_{R} und x_{P} (in Abbildung 2.2 gekennzeichnet) unterteilt. Durch den instabilen Sattel wird jedes außerhalb der Mannigfaltigkeiten $\mathcal{W}_{\mathrm{s}}$ und $\mathcal{W}_{\mathrm{u}}$ liegende Teilchen in endlicher Zeit eine der beiden Schnittebenen durchqueren und kann somit den Produkten oder Edukten zugeordnet werden.

Das bisher diskutierte eindimensionale Problem lässt sich über die Einführung von zusätzlichen Koordinaten auf mehrdimensionale Probleme erweitern. Zusätzliche Freiheitsgrade werden als *Badkoordinaten* bezeichnet, der instabile Freiheitsgrad entspricht der *Reaktionskoordinate* und ist erforderlich, um die Systeme in zwei Bereiche zu unterteilen.

Zur Bestimmung von Ratenkonstanten muss der Fluss in den Gebieten (I) – (IV) in Abbildung 2.2 bekannt sein. Dafür wird eine DS konstruiert, welche einer an die NHIM angehefteten Ebene entspricht. Der Fluss von Trajektorien durch die DS kann dann zur Berechnung von Ratenkonstanten benutzt werden.

2.1.2 Normal hyperbolisch invariante Mannigfaltigkeit (NHIM)

Die NHIM ist zunächst ein geometrisches Objekt, welches benutzt werden kann, um den Phasenraum in bestimmte Bereiche zu unterteilen. Wie bereits erläutert, setzt sich diese als Schnittmenge der stabilen und instabilen Mannigfaltigkeiten $\mathcal{W}_{\mathrm{s}}$ und $\mathcal{W}_{\mathrm{u}}$ zusammen. Anschaulich gesagt entspricht die NHIM der Vereinigung aller im System möglichen Übergangszustände, also denjenigen Trajektorien, welche für alle Zeiten weder den Edukten noch den Produkten zugeordnet werden können. Die NHIM ist in n Dimensionen eine $(2n-2)$-dimensionale Mannigfaltigkeit, welche bei periodischem Treiben des Potentials eine zusätzliche Dimension bekommt. Im Falle des zuvor besprochenen statischen 1-d Potentials ist die NHIM 0-dimensional, also ein einzelner Punkt. Im Folgenden werden die geometrischen Eigenschaften der NHIM erläutert [21]:

- Die Mannigfaltigkeit ist *hyperbolisch*, da sie durch Konstruktion über den Rang-1-Sattel mindestens einen instabilen Freiheitsgrad besitzt. Die Bezeichnung *normal hyperbolisch* steht für die Eigenschaft, dass einer der instabilen Freiheitsgrade

gegenüber den anderen besonders hervortritt, dieser Freiheitsgrad entspricht der *Reaktionskoordinate*. Die restlichen Freiheitsgrade auf der NHIM werden als Badkoordinaten bezeichnet.

- *Invariant* bedeutet, dass Trajektorien welche auf der NHIM liegen, diese Mannigfaltigkeit für alle Zeiten nicht verlassen werden. Die Dynamik der Trajektorien ist also auf den durch die NHIM festgelegten Unterraum beschränkt.

- Durch die Einführung des Objektes als *Mannigfaltigkeit* gibt es keine Einschränkungen auf euklidische Räume, wodurch „beliebig gekrümmte“ Systeme untersucht werden können.

Trajektorien, die im Phasenraum in der Umgebung der NHIM propagieren, halten sich umso länger in der Sattelregion auf, desto kürzer der Abstand zur NHIM ist. Durch die Kenntnis der Position der NHIM lässt sich somit bestimmen, zu welchem Zeitpunkt t eine Trajektorie mit festgelegten Anfangsbedingungen (x, v) reagiert. Durch die Propagation von in der Umgebung liegenden Teilchen lassen sich somit durch den Fluss durch die DS, einer an die NHIM angeheftete Fläche, Reaktionsraten für das jeweilige System ableiten. Daher besteht ein großes Interesse darin, die auf der NHIM stattfindende Dynamik besser zu verstehen, was das Ziel dieser Arbeit darstellt. Durch Verwendung von Methoden aus der nichtlinearen Dynamik lassen sich gewisse Systemeigenschaften bestimmen. Diese beziehen sich unter anderem auf die Integrabilität des auf die NHIM eingeschränkten Unterraumes, sowie Periodizitäten der auf der NHIM liegenden Trajektorien. Hierfür verwendbare Methoden werden im folgenden Abschnitt 2.2 vorgestellt.

2.2 Eigenschaften dynamischer Systeme

Dynamische Systeme sind zunächst einmal sehr weitläufig definiert. Im Allgemeinen wird dabei immer eine Menge an Systemzuständen beschrieben, welche sich mit der Zeit ändern können, sofern kein zeitunabhängiges System untersucht wird. Diese zeitliche Änderung wird dargestellt durch eine Abbildungsvorschrift die vorgibt, wie sich die Systemzustände ändern. Zur Darstellung der Systemzustände bzw. Trajektorien wird der *Phasenraum* verwendet. In mehrdimensionalen nichtlinearen Systemen bietet es sich an zur Visualisierung der Trajektorien Poincaré-Schnitte zu verwenden, welche ein wichtiges Werkzeug bei der Untersuchung dynamischer Systeme darstellen und somit Aufschluss über die Integrabilität eines Differentialgleichungssystems geben können.

2.2.1 Poincaré-Schnitte zur Darstellung periodischer Bahnen im Phasenraum

Die PSOS ist eine von Poincaré und Birkhoff entwickelte Methode [22] zur Untersuchung von Trajektorien in einem System mit n Freiheitsgraden, wobei der Phasenraum $2n$-dimensional ist. Da eine Visualisierung solcher Systeme sich im Allgemeinen als sehr schwierig erweist oder gar nicht erst möglich ist, stützt sich das Verfahren darauf, einen Unterraum abzubilden. Die häufigste Anwendung findet diese Methode bei der Darstellung von Systemen mit zwei Freiheitsgraden. Dabei wird oftmals eine der Ortskoordinaten konstant gewählt, z.B. $x = 0$; die PSOS Σ wird dann für eine feste Energie $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = E$ gebildet durch eine über

$$\Sigma = \{(\mathbf{r},\mathbf{p}) \in \mathbb{R}^4 \mid \; x = 0, \; H(\mathbf{r},\mathbf{p}) = E\} \tag{2.1}$$

festgelegte Schnittebene mit den Orts- und Impulskoordinaten $\mathbf{r} = (x, y)^T$ und $\mathbf{p} = (p_x, p_y)^T$. Hierbei wird eine Fläche im Phasenraum festgelegt und die Durchstoßpunkte der Trajektorie durch diese Fläche dargestellt. Das zuvor kontinuierliche dynamische System wird somit durch die so gewählte Abbildungsvorschrift diskretisiert.

Zur Untersuchung der Periodizität einer Variablen bietet sich eine alternative Möglichkeit zur Erzeugung der PSOS durch Verwendung einer stroboskopischen Abbildung an: Im Falle eines zeitabhängigen, eindimensionalen Systems lässt sich diese über

$$\Sigma = \{(x, v, t) \in \mathbb{R}^3 \mid \; t_n = nT, \; n \in \mathbb{N}, \; H(x, v) = E\} \tag{2.2}$$

konstruieren. Eine anschauliche Darstellung zur Konstruktion befindet sich in Abbildung 2.3. Dabei werden in regelmäßigen Abständen $t_n = nT$ mit $n \in \mathbb{N}$, wobei T der Periodendauer der stroboskopischen Abbildung entspricht, die Positionen der Koordinatentupel (x, v) im Phasenraum auf einer Fläche aufgetragen. Die Vereinigung all dieser Durchstoßpunkte lässt sich dann in einer Ebene darstellen, womit sich Periodizitäten und sonstige dynamische Eigenschaften erkennbar machen lassen.

Die Methode kann für beliebige Dimensionen n verwendet werden, jedoch erweist sie sich in einem zweidimensionalen System am sinnvollsten da durch die Festlegung eines Freiheitsgrades und der Energie die PSOS die Dimension $n = 2$ hat, was sich in einer Ebene darstellen lässt.

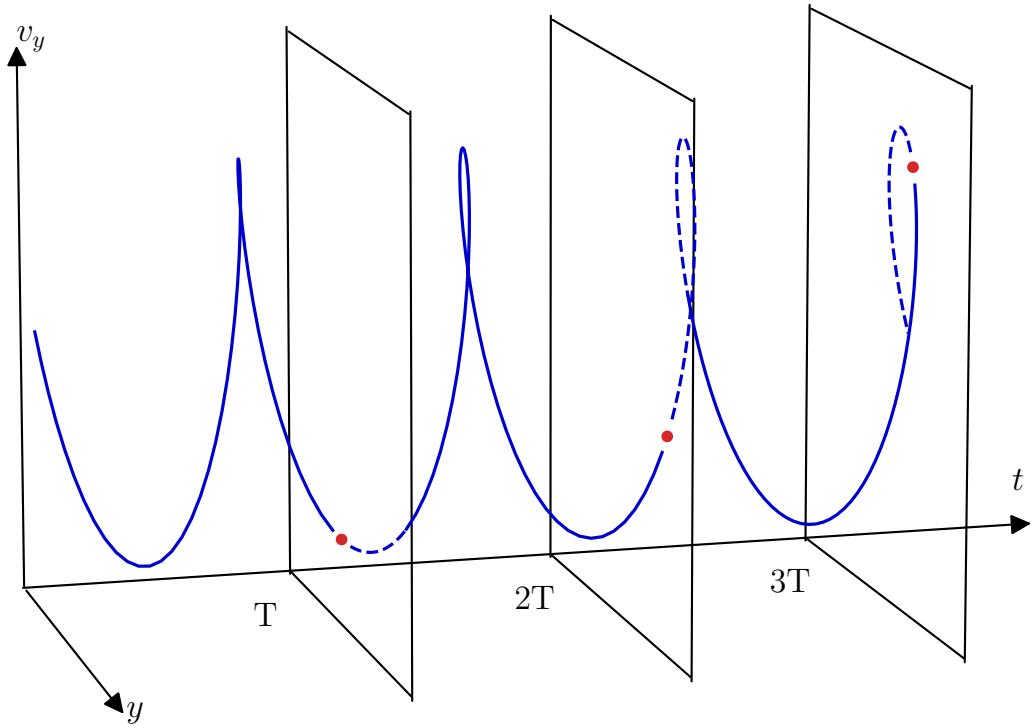

Abbildung 2.3: Skizze zur stroboskopischen Abbildung. Zur Visualisierung der Dynamik wird in periodischen Abschnitten T eine Abbildung erstellt, wobei die in der Abbildung rot gekennzeichneten Durchstoßpunkte des durch zwei Koordinaten aufgespannten Unterraums in einer Ebene aufgetragen werden, wodurch die stroboskopische Abbildung durch die Vereinigung aller Durchstoßpunkte entsteht. Besitzt die blau dargestellte periodische Trajektorie die gleiche Periodizität wie die stroboskopische Abbildung, lässt sich dies in der stroboskopischen Abbildung als einzelner Punkt, dem sogenannten Fixpunkt, erkennen.

2.2.2 Reguläre und chaotische Dynamik

Mit der zuvor eingeführten Methode der stroboskopischen Abbildung lassen sich die Eigenschaften von im Phasenraum propagierten Trajektorien untersuchen. Sehr bedeutungsvoll ist hierbei das Kriterium über die mögliche Integrabilität der untersuchten Dynamik, welche sich über *torusförmige Strukturen* im Phasenraum ersichtlich machen lässt: Die Trajektorien eines Phasenraums der Dimension $2n$ liegen, sofern das System vollständig integrabel ist, auf einem n-dimensionalen Torus [23]. Dies hat unter anderem zur Folge, dass sich für die n Freiheitsgrade auch n voneinander unabhängige Erhaltungsgrößen finden lassen. Eine weitere Definition über die Integrabilität eines Systems lässt sich über die kanonische Transformation der Hamilton-Jacobi-Gleichung formulieren [23]: Für eine

integrable Dynamik lässt sich stets eine Transformation auf Winkel-Wirkungs-Variablen finden:

$$(q_i, p_i) \quad \mapsto \quad (\theta_i, S_i)\,. \tag{2.3}$$

Hierbei entsprechen q_i und p_i den kanonischen Variablen, welche über eine Erzeugendenfunktion auf die Winkel- und Wirkungsvariablen θ_i und S_i transformiert werden können, wobei die Wirkungsvariablen per Konstruktion Konstanten der Bewegung sind und den Radien des n-dimensionalen Torus entsprechen. Die neuen Koordinaten können dazu verwendet werden, um eine Umlauffrequenz für die Bewegung der Trajektorien auf dem Torus über

$$\omega_i(S_i) = \frac{\partial H_i}{\partial S_i} = \text{const.} \tag{2.4}$$

zu definieren. Im Falle eines Systems mit zwei Freiheitsgraden existieren auf dem zweidimensionalen Torus dann zwei Umlauffrequenzen $\omega_{1/2}$, deren Verhältnis weitere Kenntnisse über die Dynamik erbringen können: Für den Fall $\omega_1/\omega_2 \in \mathbb{Q}$ liegen *rationale Tori* vor, die Bewegung im Phasenraum ist periodisch. Dies lässt sich bei einer Darstellung in der PSOS durch eine feste Anzahl an Durchstoßpunkten ab einem gewissen Zeitpunkt T für beliebig größere Zeitpunkte $t \geq T$ ersichtlich machen, wobei T der Periodendauer der Bewegung auf dem Torus entspricht. Bei einem irrationalen Frequenzverhältnis hingegen durchläuft die Trajektorie die gesamte „Oberfläche“ des Torus, es liegt keine periodische sondern eine sogenannte *quasi-periodische* Bewegung vor, für $t \to \infty$ wird der gesamte Phasenraum für eine feste Energie durchquert; die Bewegung ist *ergodisch*.

Gewisse Systeme eignen sich dazu, um den Übergang von einer regulären zur *chaotischen* Phasenraumstruktur zu beobachten: Bei Änderung eines Systemparameters lässt sich eine Deformation bis hin zur Zerstörung der im PSOS erkennbaren Tori beobachten. Zerstörte Tori sind durch stochastisch erscheinende Gebiete im PSOS zu erkennen und haben zur Folge, dass die Eigenschaft der Integrabilität und der damit verbundenen Lösbarkeit des Differentialgleichungssystems zunichte gemacht wurde. Somit lassen sich im System gezielt Übergänge vom *Determinismus* zum *Chaos* durch Änderung eines Parameters beobachten.

Trajektorien in der PSOS, welche die gleiche Periodendauer wie die stroboskopische Abbildung besitzen, sind als *Fixpunkte* erkennbar. Ein in einem dynamischen System unter einer Abbildung invariant bleibender Punkt x wird als Fixpunkt bezeichnet. Als Funktion formuliert bedeutet dies, x ist ein Fixpunkt, wenn

$$T(x) = x \tag{2.5}$$

für eine Abbildung T erfüllt ist. Eine solche Abbildung T könnte z.B. die stroboskopische Abbildung aus Abschnitt 2.2.1 sein. Fixpunkte x^* vom n-ten Zyklus werden bestimmt über mehrfache Anwendung der Abbildungsvorschrift:

$$T^n(x^*) := T(T(...(x^*))) = ... = x^* \,. \tag{2.6}$$

Untersucht man in der Physik ein dynamisches System, welches einem periodisch getriebenen Potential unterliegt, so lassen sich durch eine solche Abbildung Trajektorien finden, welche die gleiche oder ein Vielfaches der Periodendauer des Potentials aufweisen. Bei der Untersuchung der Dynamik eines solchen Systems wird zwischen *stabilen* und *instabilen* Fixpunkten unterschieden, wobei sich letztere dadurch auszeichnen, dass eine in ihrer Umgebung stattfindende Bewegung instabil ist, während stabile Fixpunkte von ellipsenförmigen Bahnen im PSOS umgeben sind.

Bei der Entstehung bzw. dem Verschwinden von Fixpunkten durch Änderungen eines Kontrollparameters des Systems spricht man von einer *Bifurkation*. Bifurkationen können in verschiedenen Varianten auftreten, wobei die entstandenen und verschwundenen Fixpunkte immer paarweise auftreten. Zwei häufig auftretende Bifurkationen sind die *Heugabel-* sowie die *Sattel-Knoten-Bifurkation* [24], beide dargestellt in Abbildung 2.4.

Ein bekanntes Beispiel für das Auftreten von Bifurkationen ist die *logistische Abbildung* [25], welche sich gut als Beispiel für den Übergang zum deterministischen Chaos durch das Ändern eines Systemparameters eignet. Diese kann z.B. verwendet werden um ein Populationswachstum zu beschreiben und ist definiert über

$$T(x) = rx(1-x), \quad \text{mit} \quad x \in [0{,}1], \tag{2.7}$$

wobei für das Auftreten von Fixpunkten $r \in [0, 4]$ gelten muss. Bei den hierbei auftretenden Bifurkationen handelt es sich um Heugabel-Bifurkationen, wobei diese, wie in Abbildung 2.5 erkennbar, bei einem Kontrollparameter von $r \approx 3{,}56$ einen Übergang zum chaotischen System erzeugen.

KAM und Poincaré-Birkhoff Theorem

Eine in der nichtlinearen Dynamik wichtige Fragestellung ist das Verhalten von integrablen Systemen gegenüber nichtintegrablen Störungen. Dabei treten oftmals analytisch schwer behandelbare Probleme auf. Zur Beschreibung der gestörten Systeme liefern zwei Theoreme, das *KAM-Theorem* [26] sowie das *Poincaré-Birkhoff-Theorem* [23], wichtige

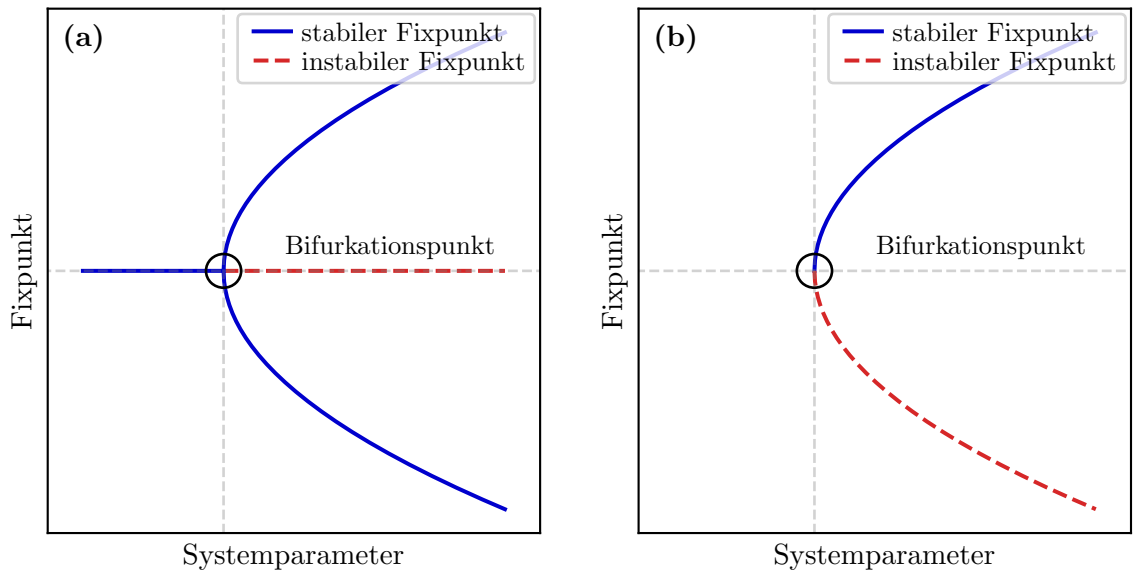

Abbildung 2.4: Darstellung zweier verschiedener Bifurkationstypen. Während bei der Heugabelbifurkation in (a) eine Periodenverdopplung eines zuvor vorhandenen stabilen Fixpunktes auftritt sowie ein instabiler Fixpunkt hervorgeht, entsteht bei der Sattel-Knoten-Bifurkation in (b) ein Fixpunktpaar, wobei zuvor kein Fixpunkt existierte. Dabei ist der erste Fixpunkt stabil, während der zweite einem instabilen Fixpunkt entspricht.

Resultate. Diese ermöglichen es, den Übergang vom integrablen zum chaotischen System zu beschreiben. Im Folgenden sollen die Grundaussagen der beiden Theoreme kurz vorgestellt werden, bei Bedarf wende sich der Leser an die oben genannten Referenzen.

Das nach Kolmogorov (1954), Arnold (1963) und Moser (1967) benannte KAM-Theorem macht eine Aussage über die in der PSOS auftretenden invarianten Tori mit irrationalem Frequenzverhältnis. Sei H die Hamilton'sche Funktion eines ungestörten integrablen Systems und sei εH_1 mit $\varepsilon > 0$ eine beliebige kleine Störung. Dann besagt das Theorem, dass so gut wie alle Tori mit invariantem Frequenzverhältnis eine endlich große Störung überleben und lediglich deformiert werden, d.h. für jeden irrationalen Torus existiert ein $\varepsilon > 0$, sodass der Torus nicht zerstört wird. Zunehmende Störungen führen zur Zerstörung der Tori, wodurch immer mehr Tori in Resonanzlücken auftreten. Das KAM-Theorem kann hingegen keine Aussagen über das Verhalten der resonanten Tori gegenüber Störungen des Systems treffen. Hierfür lässt sich das nach Poincaré und Birkhoff benannte Poincaré-Birkhoff-Theorem anwenden. Dieses besagt, dass invariante Tori bei Störung „zerbrechen“ können und zur Entstehung einer geraden Anzahl an neuen Fixpunkten in den Poincaré-Schnitten führen. Mit zunehmenden Störungen können in der Umgebung der neuen Fixpunkte liegende rationale Tori ebenfalls wieder zerstört werden, was auf selbstähnliche, fraktale Strukturen führen kann.

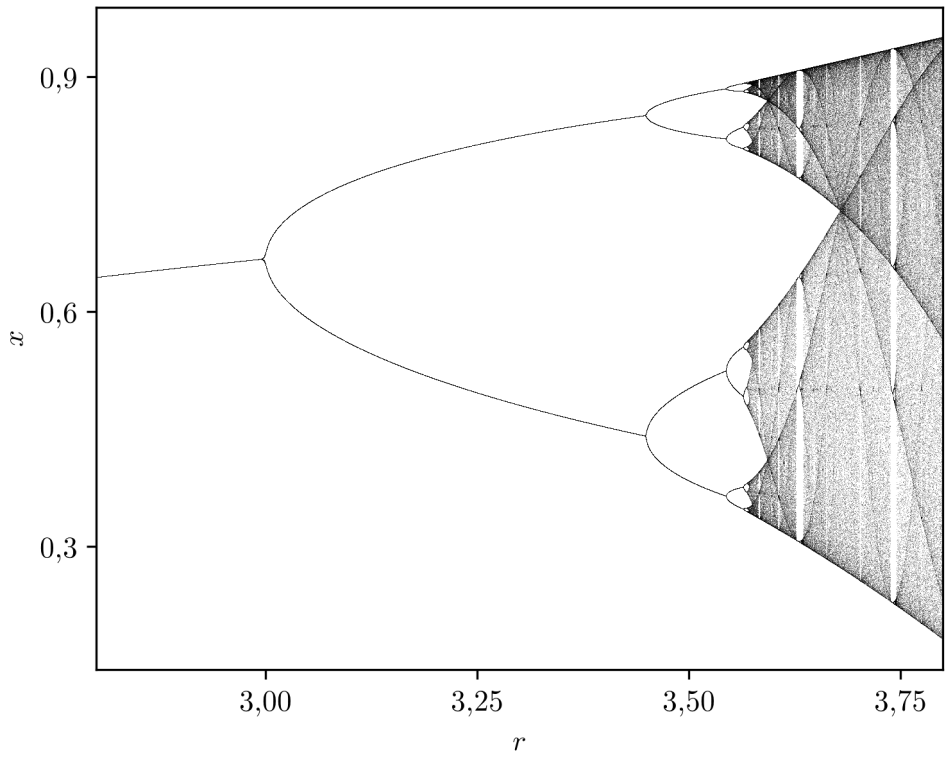

Abbildung 2.5: Bifurkationsdiagramm der logistischen Abbildung. Dabei werden die Fixpunktstellen x über den Systemparameter r aus Gleichung (2.7) aufgetragen. Durch mehrmals auftretende Periodenverdopplungen in immer kürzer werdenden Intervallen beginnt bei $r \approx 3{,}56$ der Übergang zum deterministischen Chaos.

3 Numerische Verfahren zur Untersuchung der Dynamik

3.1 Propagation der Trajektorien

3.1.1 Verwendung des Velocity-Verlet-Algorithmus

Zur Propagation der Trajektorien auf der NHIM bietet sich die Verwendung des *Velocity-Verlet*-Algorithmus [27] an. Dieser gilt als ein numerisch stabiler Integrator und ist so konstruiert, dass die symplektische Struktur des Phasenraums erhalten bleibt, wobei zusätzlich die Zeitreversibilität der Bewegungsgleichungen sichergestellt ist. Die Implementierung erfolgt über das Integrieren des Ortes $\mathbf{x}(t)$ sowie der Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t)$ für diskret gewählte Zeitschritte Δt

$$\mathbf{x}(t+\Delta t) = \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)\,, \tag{3.1}$$

$$\mathbf{v}(t+\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t+\Delta t) + \mathbf{a}(t)}{2}\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2)\,, \tag{3.2}$$

wobei sich die Beschleunigung aus der Kraft über

$$\mathbf{a}(t) = \frac{\mathbf{F}(t)}{m} = -\frac{\boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{x}(t), t)}{m} \tag{3.3}$$

bestimmen lässt. Alle physikalischen Größen sind dimensionslos gewählt, zusätzlich wurde die Masse auf $m = 1$ gesetzt. Der Algorithmus eignet sich generell zum Integrieren Newton'scher Bewegungsgleichungen; bei der Integration auf der NHIM muss jedoch die Instabilität der Bewegung auf der Mannigfaltigkeit beachtet werden. Dies wird durch die im nächsten Abschnitt 3.1.2 vorgestellte Methode berücksichtigt.

3.1.2 Projektion auf die NHIM über die BCM-Methode

Da in der vorliegenden Arbeit auf der NHIM propagierte Trajektorien numerisch integriert werden müssen, diese jedoch instabil sind, muss die Propagation auf der NHIM mit einem geeigneten Verfahren stabilisiert werden. Das im Folgenden vorgestellte Verfahren wurde in ähnlicher Form in Ref. [28] verwendet und stellt sich als eine geeignete Methode zur Stabilisierung der Dynamik heraus.

Die Distanz zwischen der NHIM und einem in der Umgebung liegenden Orbit nimmt mit der Zeit exponentiell zu. Um eine Trajektorie über lange Zeiträume auf der NHIM zu halten ohne ein Stabilisierungsverfahren verwenden zu müssen, wäre eine Wahl der Anfangsbedingungen mit einer numerisch nicht mit vertretbarem Aufwand möglichen Genauigkeit erforderlich. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen und die Dynamik auf der instabilen Mannigfaltigkeit zu stabilisieren, besteht darin, die Trajektorie auf die NHIM zurück zu projizieren. Durch die Rückprojektion wird das Weglaufen von der NHIM unterbunden.

Die im Folgenden gewählte Notation mit den hochgestellten Indizes $i = 0, 1$ entspricht den jeweiligen Zeitpunkten t^0 bzw. $t^1 = t^0 + \Delta t$. Ein Startwerttupel (x^0, v_x^0, y^0, v_y^0) einer auf der NHIM liegenden Trajektorie wird mit dem Velocity-Verlet-Algorithmus mit einer aus dem Potential resultierenden Kraft über den Zeitschritt Δt zu (x^1, v_x^1, y^1, v_y^1) propagiert. Die Bewegung in Reaktionsrichtung ist instabil, weswegen die Phasenraumkoordinaten (x^1, v_x^1) der Trajektorie nach dem Zeitschritt Δt durch die Phasenraumkoordinaten $(x^{\mathrm{NHIM}}(y^1, v_y^1, t^1), v_x^{\mathrm{NHIM}}(y^1, v_y^1, t^1))$ der NHIM ersetzt werden müssen, wodurch die Trajektorie zurück auf die NHIM projiziert wird. Zur stabilisierten Propagation auf der NHIM müssen daher für gegebene Trajektorienkoordinaten (y, v_y) zum Zeitpunkt t die Phasenraumkoordinaten $(x^{\mathrm{NHIM}}(y, v_y, t), v_x^{\mathrm{NHIM}}(y, v_y, t))$ für jeden Integrationszeitpunkt $t = n\Delta t$ mit $n \in \mathbb{N}$ bestimmt werden. Diese ersetzen dann jeweils die Koordinaten der Trajektorie in Reaktionsrichtung, wodurch die Dynamik auf der NHIM stabilisiert wird. Somit reduziert sich der $(4+1)$-dimensionale Phasenraum durch die Projektion auf die NHIM auf einen $(2+1)$-dimensionalen Phasenraum, wobei die zusätzliche Dimension jeweils durch die Zeitabhängigkeit des Systems zustande kommt:

$$H(x^{\mathrm{NHIM}}(y, v_y, t), v_x^{\mathrm{NHIM}}(y, v_y, t), y, v_y, t) = H^{\mathrm{NHIM}}(y, v_y, t) \tag{3.4}$$

Die Berechnung der neuen Position $(x^{\mathrm{NHIM}}(y, v_y, t), v_x^{\mathrm{NHIM}}(y, v_y, t))$ geschieht über die in Ref. [29] vorgestellte und auf einem Bisektionsverfahren basierende BCM, welche einen effizienten Algorithmus zum Auffinden der NHIM für ein gegebenes (y, v_y) zum Zeitpunkt t darstellt. Im Folgenden wird die Funktionsweise der BCM kurz und knapp vorgestellt, der interessierte Leser bediene sich an Ref. [29].

Durch die Integration vorwärts und rückwärts in der Zeit lässt sich eine beliebige im Phasenraum liegende Trajektorie einer der in Abbildung 2.2 dargestellten vier Regionen zuordnen. Diese Information wird benutzt, um die Position der NHIM über ein iteratives Verfahren zu bestimmen:

1. Zunächst wird für ein festes (y, v_y) ein Viereck im Phasenraum (x, v_x) in der Umgebung des Sattels konstruiert. Dabei muss je ein Eckpunkt in den in Abbildung 2.2 vorgestellten Gebieten liegen.

2. Für zwei benachbarte Eckpunkte wird der Mittelpunkt berechnet. Dieser Punkt wird in der Zeit vor- und rückwärts propagiert, wodurch eine Zuordnung des Mittelpunktes zu einer der in Abbildung 2.2 dargestellten Regionen ermöglicht wird.

3. Der Mittelpunkt ersetzt nun jenen Eckpunkt, welcher zur gleichen Region korrespondiert, wodurch das Viereck kontrahiert wird und weiterhin je ein Eckpunkt in einem der vier Gebiete (I) – (IV) vorhanden bleibt. Sollte der Mittelpunkt in keinem der beiden Gebiete der Eckpunkte liegen, wird dieser mit einem implementierten Fehlerverfahren in eines der Gebiete, in welchen die beiden Eckpunkte liegen, verschoben.

4. Die Schritte 2 und 3 werden reihum für jede Seite des Vierecks wiederholt, bis der Flächeninhalt des Vierecks eine gewisse Toleranz unterschritten hat. Der Mittelpunkt des kontrahierten Vierecks entspricht dann der interpolierten Position der NHIM, siehe Abbildung 3.1 zur Veranschaulichung des Algorithmus.

Die BCM eignet sich durch ihre hohe Recheneffizienz zur Berechnung der Positionen der NHIM für beliebige Zeitpunkte t. Für gewisse Positionen (y, v_y) treten jedoch Probleme auf, da die Rückprojektion auf die NHIM durch interne Routinen innerhalb des Algorithmus nicht funktioniert. Diese Einschränkung hat zur Folge, dass nur ein Teil der um den Rang-1-Sattel liegenden Dynamik untersucht werden kann. Zusätzliche Einschränkungen gibt es bei der Wahl der Parameter, da beim Ändern der Systemparameter bei der Verwendung der BCM–Methode zusätzliche numerische Probleme auftreten. Auch dies hat zur Folge, dass die Systeme durch die gewählten Verfahren nur für bestimmte Parametersätze in der Umgebung des Sattels untersucht werden können.

Die beiden zur Trajektorienpropagation benötigten Algorithmen sind über vorhandene Routinen in dem in Abschnitt 3.3 erwähnten Softwarepaket `RODEO` implementiert und können hierfür verwendet werden. Die Berechnung der Energien einzelner Trajektorien ist trivial, da die Phasenraumkoordinaten bekannt sind. Als Startpunkt wurde $t^0 = 0$ willkürlich festgelegt, für ein beliebiges (y, v_y) wurden die Positionen $(x^{\mathrm{NHIM}}(y, v_y, t^0), v_x^{\mathrm{NHIM}}(y, v_y, t^0))$ berechnet und der Trajektorie als Startwert zugewiesen.

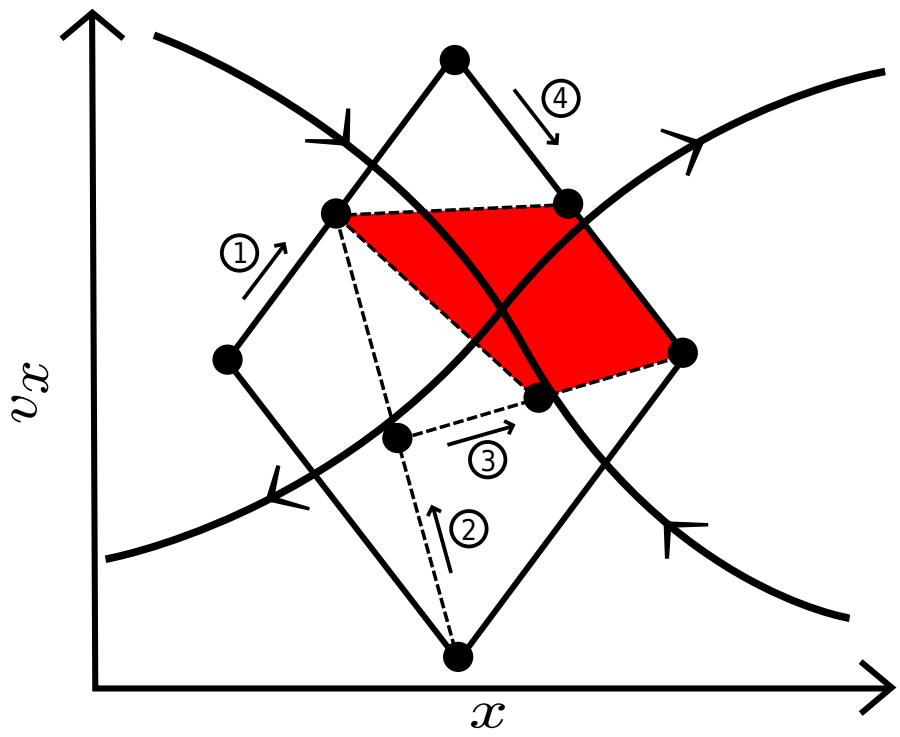

Abbildung 3.1: Skizze aus [29] zur Veranschaulichung der BCM–Methode. Dabei wird iterativ die Seitenlänge des um die NHIM liegenden aufgespannten Vierecks halbiert, wodurch das Viereck mit jedem Iterationsschritt kontrahiert wird. Damit kann nach dem Unterschreiten einer festgelegten Genauigkeit über den Mittelpunkt des Vierecks das Koordinatentupel $(x^{\mathrm{NHIM}}, v_x^{\mathrm{NHIM}})$ für vorgegebene Badkoordinaten (y, v_y) zu einem Zeitpunkt t bestimmt werden.

Anschließend wurden die Trajektorien über eine vollständige Periode mit $\Delta t = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ propagiert. Ein Herabsetzen von Δt um eine Größenordnung konnte numerische Instabilitäten für untersuchte Parametersätze teilweise beheben.

3.2 Berechnung von Fixpunkten periodischer Bahnen

Zur Erstellung der Poincaré-Schnitte werden mehrere äquidistant verteilte Trajektorien mit den beiden in Abschnitt 3.1 vorgestellten Methoden über längere Zeiträume integriert. Zur Bestimmung der dabei in der PSOS auftretende Fixpunkte eignen sich zwei verschiedene Verfahren, welche im Verlauf der Arbeit implementiert und getestet wurden. Beide Verfahren basieren darauf, eine Anzahl an Startwerttupeln (y^0, v_y^0) über eine Periode auf der NHIM zu propagieren. Dabei lässt sich ausnutzen, dass Fixpunkte der Periode T die Eigenschaft haben, unter stroboskopischer Abbildung mit gleicher oder einem Vielfachen der Periode T invariant zu bleiben. Beide Verfahren können über `SciPy` [30] implementiert werden. `SciPy` ist eine auf `Python` basierende Open-Source Software bestehend aus mehreren Bibliotheken zur Anwendung in der Mathematik sowie in Natur- und Ingenieurswissenschaften.

3.2.1 Nelder-Mead-Minimierungsverfahren

Die erste Variante besteht darin, eine Funktion zu minimieren, welche die zurückgelegte Distanz im Phasenraum nach einer Periodendauer über

$$\delta_1(\Delta y, \Delta v_y) = \sqrt{(\Delta y)^2 + (\Delta v_y)^2} = \sqrt{(y^T - y^0)^2 + (v_y^T - v_y^0)^2} \tag{3.5}$$

berechnet. Die Indizes 0 und T stehen jeweils für die Positionen vor und nach der Propagation. Da Fixpunkte unter stroboskopischer Abbildung invariant sind, muss für diese $\delta_1 = 0$ gelten und da $\delta_1 \geq 0$ gilt, lassen sich für diese beiden Bedingungen die Fixpunkte über das Auffinden der Minima bestimmen. Hierfür kann eine vorhandene Optimierungsroutine aus der `SciPy`-Bibliothek verwendet werden. Als Minimierungsmethode kann das für nichtlineare Probleme geeignete Nelder-Mead-Verfahren [31] verwendet werden. Dieses Verfahren eignet sich zum Auffinden von Extremwerten skalarer Funktionen, ohne die Ableitung zu benötigen. Bei diesem Verfahren wird ein Simplex im n-dimensionalen Raum über $n+1$ Punkte erzeugt (ein Simplex entspricht dem einfachsten Volumen, z.B. wäre dies bei $N = 2$ ein Dreieck), wobei dem Satz an Punkten ein Funktionswert zugewiesen wird, welcher optimiert werden soll. Durch ein iteratives Ersetzen des „schlechtesten“ Punktes und Vergleich der Funktionswerte lässt sich dabei eine Optimierung des Funktionswertes erreichen. Die Nelder-Mead-Methode benötigt als zusätzliche Angaben eine festgelegte

Fehlertoleranz und einen Startwert, welcher in der Umgebung des Extremwerts liegen sollte. Vorteilhaft an diesem Verfahren ist die besondere Stabilität und dass es ohne die Ableitung der zu minimierenden Funktion auskommt, in manchen Fällen hingegen aber nur langsam konvergiert.

3.2.2 Nullstellensuche

Bei der zweiten Variante wird eine mehrdimensionale Nullstellensuche durchgeführt. Die zu minimierende Funktion ist der Differenzvektor nach einer Propagation und ist gegeben durch

$$\boldsymbol{\delta}_2(\Delta y, \Delta v_y) = \begin{pmatrix} \Delta y \\ \Delta v_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y^T \\ v_y^T \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} y^0 \\ v_y^0 \end{pmatrix} , \tag{3.6}$$

wobei die Indizes 0 und T wieder für die Phasenraumkoordinaten vor und nach der Propagation stehen. Zum Auffinden der Nullstellen lässt sich wieder eine vorhandene Nullstellen-Such-Routine aus `SciPy` verwenden. Auch bei diesem Verfahren muss keine Ableitung bekannt sein oder gebildet werden und wie beim Nelder-Mead-Verfahren muss erneut ein Startwert sowie eine Toleranz zusätzlich zu der zu minimierenden Funktion angegeben werden.

Zur Veranschaulichung der Fixpunktsuche wurde eine Reihe an Startwerten für ein System, in welchem drei Fixpunkte auftreten, über eine Periode in Abbildung 3.2 propagiert. Hierbei lässt sich eindeutig die Invarianz der Fixpunkte unter der Propagation erkennen. Wie zuvor beschrieben, ist es möglich die in der Abbildung schwarz gekennzeichneten Fixpunkte sowohl über ein Minimierungsverfahren als auch über eine Nullstellensuche zu bestimmen.

Bei der Benutzung der beiden Verfahren zum Auffinden von Fixpunkten hat sich herausgestellt, dass die Nullstellensuche für die untersuchten Systeme die bessere Methode war. Der Hauptvorteil besteht in der schnelleren Konvergenz, was den Algorithmus für Anwendungen recheneffizienter macht. Ein Nachteil könnte sich jedoch ergeben, sofern ein hohes Auflösen der Bifurkationsstelle erforderlich ist: Algorithmen zum Auffinden von Nullstellen, welche Tangentenbildungen benutzen, können bei doppelten Nullstellen numerisch instabil werden. Bei den untersuchten Systemen traten solche Schwierigkeiten jedoch nicht auf. Da beide Algorithmen ohne das Berechnen einer Ableitung auskommen und sich auch sonst bei den benötigten Eingabewerten nicht unterscheiden, wurden für die in der Arbeit angefertigten Berechnungen die schneller konvergierende Nullstellensuche verwendet.

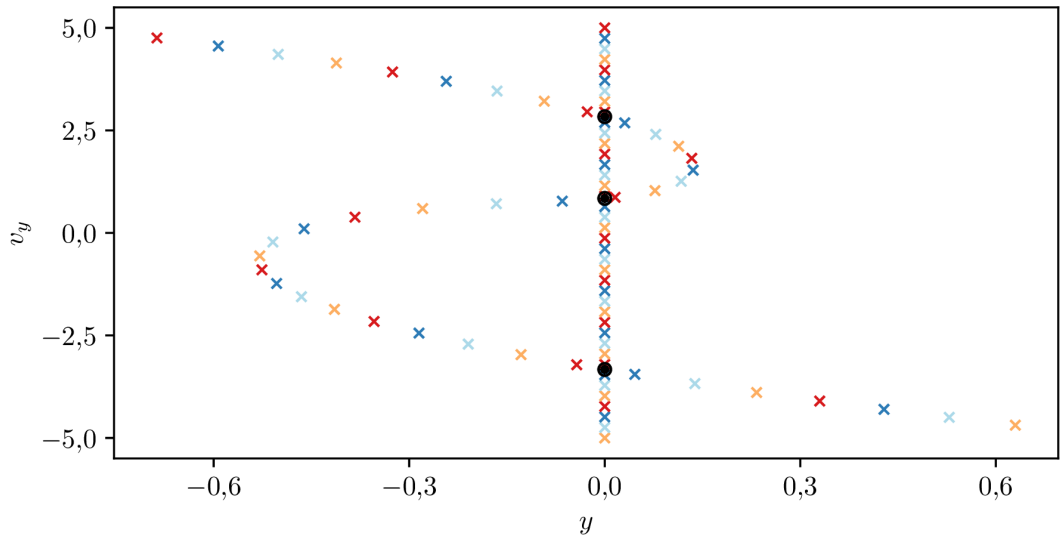

Abbildung 3.2: Stroboskopische Abbildung für festgelegte Startwerte (y^0, v_y^0) über eine Periode propagiert. Dabei wurde ein System gewählt, in welchem drei Fixpunkte (zwei elliptische sowie ein hyperbolischer) auftreten. Die in der Abbildung schwarz gekennzeichneten Fixpunkte lassen sich durch das Analysieren einer Propagationsfunktion auffinden, welche sich als skalare oder vektorielle Funktion einführen lässt (siehe Abschnitt 3.2).

Die in Kapitel 4 erzeugten Poincaré-Schnitte wurden mit dem gleichen Parameter Δt wie bei der Trajektorien-Propagation erzeugt. Verwendete Startwerte (y^0, v_y^0) wurden äquidistant bei $y = 0$ mit verschiedenen v_y aufgesetzt. Der Grund hierfür war, dass die aufgefundenen Fixpunkte stets auf der v_y-Achse aufgetreten sind. In Systemen, in denen auch außerhalb der v_y-Achse „interessante“ Bereiche aufgetaucht sind, wurden die äquidistant aufgesetzten Startwerte dementsprechend verschoben.

3.3 Verwendete Simulationssoftware

Die durchgeführten Berechnungen wurden durch Verwendung des Softwarepakets `RODEO` (Abkürzung für *Reaction Dynamics and Exceptional Orbits*), deren Entwickler in der Masterarbeit von J. Reiff [32] vorgestellt werden, erstellt. Diese Software setzt sich aus einem Backend in `C++` sowie einem darauf aufbauenden `Python`-Frontend, was durch die Verwendung von `Cython` ermöglicht wird, zusammen. Es ermöglicht so ein effizientes und leicht anpassungsfähiges Lösen von numerischen Aufgaben. `RODEO` kann verwendet werden für Simulationen von Systemen in mehreren Dimensionen sowie mit mehreren Sätteln und bildet die Grundlage diverser bereits erstellter ([20, 28, 29, 32–37], um ein paar zu erwähnen) sowie ausstehender Arbeiten.

4 Modellsystem zur Untersuchung der Dynamik auf der NHIM

4.1 Nichtlineares periodisch getriebenes Potential mit Rang-1-Sattel

Das in vergangenen Arbeiten [20, 28] bereits untersuchte und in dieser Arbeit betrachtete nichttriviale Modellsystem ist gegeben durch

$$V(x,y,t) = E_b \exp\big(-a[x - \hat{x}\sin(\omega_x t)]^2\big) + \frac{\omega_y^2}{2}\left[y - \frac{2}{\pi}\arctan(2x)\right]^2. \tag{4.1}$$

Dieses Potential beschreibt eine zweidimensionale, periodisch oszillierende Energielandschaft, welche sowohl einen stabilen als auch einen instabilen Freiheitsgrad enthält.

Da dieses System einen vierdimensionalen Phasenraum besitzt und nichtlineare Terme enthält, werden Methoden aus der nichtlinearen Dynamik zur Untersuchung in Betracht gezogen. Ein Rang-1-Sattel wird durch eine Gauß'sche Glockenkurve, welche periodisch in x-Richtung oszilliert, erzeugt und stellt sicher, dass das untersuchte System mindestens eine instabile Richtung besitzt. Diese Richtung wird als *Reaktionsrichtung* bezeichnet und dem zugehörigen Freiheitsgrad die Bezeichnung der *Reaktionskoordinate* zugeteilt. Die Oszillation des Sattels kann durch die Oszillationsamplitude $\hat{x}$ sowie die Frequenz ω_x angepasst werden. Die Sattelbreite wird über a und die Sattelhöhe schließlich über E_b festgelegt.

Um das System auf zwei Freiheitsgrade zu erweitern, wird die y-Koordinate als zusätzlicher Freiheitsgrad in Betracht gezogen. Dieser Freiheitsgrad wird über einen harmonischen Term in Gleichung (4.1) eingeführt und sorgt dabei für eine gebundene Bewegung entlang der y-Richtung. Zusätzliche Freiheitsgrade neben der Reaktionskoordinate werden als *Badkoordinaten* bezeichnet. Im Allgemeinen hat ein System mit n Freiheitsgraden daher $n-1$ Badkoordinaten.

Tabelle 4.1: Standardparametersatz, bei welchem das Potential für die Phase $t = 0$ in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Die verwendeten Parameter sind dabei alle dimensionslos gewählt.

E_b	a	$\hat{x}$	ω_x	ω_y
2,0	1,0	0,4	π	2,0

Die Kopplung der beiden Koordinaten entsteht über einen $y \arctan(2x)$ Mischterm, wobei die Stärke der Kopplung der beiden Koordinaten sowie die Streckung des harmonischen Terms y^2 über den Parameter ω_y angepasst werden kann.

Die Struktur des so gewählten Potentials, welche benutzt werden kann, um eine chemische Reaktion qualitativ zu beschreiben, ist für den Standardparametersatz aus Tabelle 4.1 zum Zeitpunkt $t = 0$ in Abbildung 4.1 dargestellt. Die im Rahmen der angefertigten Arbeit untersuchten Parameter sind die Oszillationsfrequenz ω_x sowie die Schwingungsamplitude $\hat{x}$, welche zu Änderungen im Verhalten des Rang-1-Sattels führen. Dabei zeigt sich zum Beispiel, dass periodische Trajektorien für unterschiedliche Satteloszillationen verschiedene Bewegungen auf der Potentialoberfläche durchführen, was in Abschnitt 4.3 genauer diskutiert werden soll.

4.2 Poincaré-Abbildungen für verschiedene Oszillationsfrequenzen ω_x

4.2.1 Fixpunkte mit einfacher Periode

Zur Darstellung der Trajektorien auf der NHIM werden Poincaré-Schnitte, welche in Abschnitt 2.2.1 eingeführt wurden, durch die Verwendung von stroboskopischen Abbildung realisiert. Da die NHIM aus dem gewählten Modellpotential resultiert, hat diese ebenfalls die Periodendauer T. Es erweist sich als sinnvoll, für die stroboskopische Abbildung ebenfalls eine Periodendauer von T zu wählen, so dass nach einer vollständigen Oszillation der NHIM die Phasenraumkoordinaten (y, v_y) abgebildet werden können. Da die y-Koordinate nach Gleichung (4.1) einen harmonischen Term enthält, können im PSOS ellipsenförmige Strukturen erwartet werden.

Zur Erzeugung der Poincaré-Abbildungen für die Phasenraumkoordinaten (y, v_y) werden mehrere Startwerttupel $(x^0, v_x^0, y^0, v_y^0, t^0)$ benutzt um das Verhalten der Dynamik im PSOS zu untersuchen, wobei $t^0 = 0$ willkürlich gesetzt wird. In den untersuchten

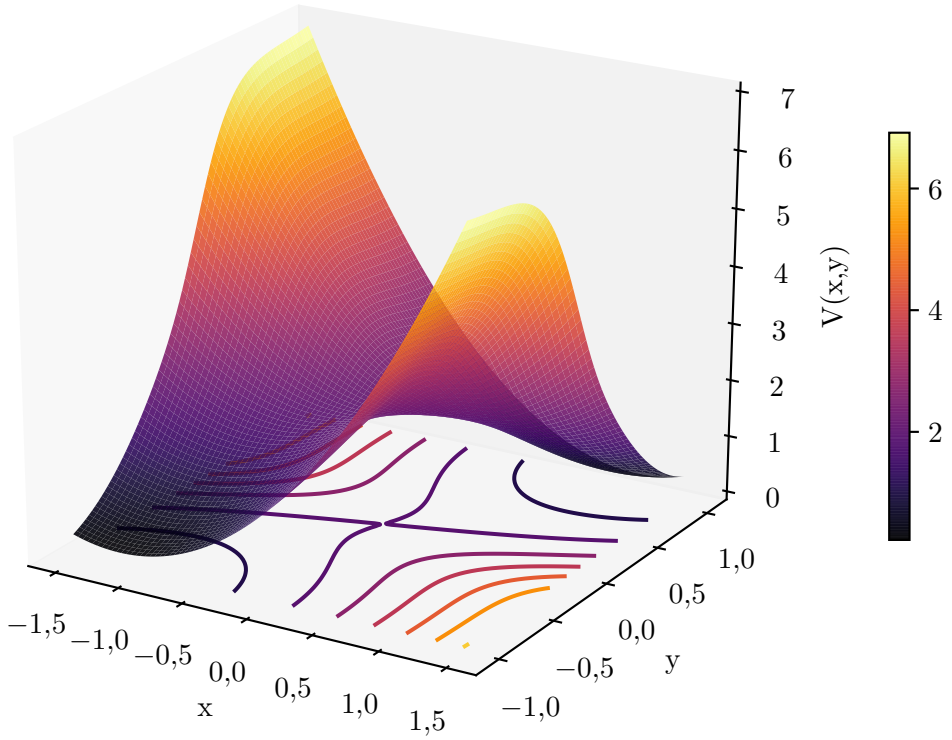

Abbildung 4.1: Potential aus Gleichung (4.1) dargestellt zum Zeitpunkt $t = 0$ für den Standardparametersatz aus Tabelle 4.1. Der im Zentrum liegende Sattel teilt den Ortsraum in zwei Gebiete ein, welche entlang der Reaktionskoordinate in x-Richtung verbunden sind. In Richtung der Badkoordinate y ist der harmonische Anteil, welcher eine gebundene Bewegung ermöglicht, zu erkennen.

Systemen treten die aufgefundenen Bifurkationen stets bei $y = 0$ auf, weswegen es sich als sinnvoll erweist, die Startwerte bei $y^0 = 0$ für sich äquidistant änderende v_y^0 zu setzen. Die Koordinaten x^0 und v_x^0 werden schließlich über die BCM-Methode [29] für ein gegebenes (y^0, v_y^0) berechnet, sodass sich die Wahl der Startwerte lediglich auf die Wahl unterschiedlicher v_y^0-Werte beschränkt. Die so auf der NHIM liegenden Trajektorien werden anschließend über einen Zeitraum von rund 100 Schwingungsdauern propagiert und im PSOS abgebildet. Für den Standardparametersatz ist dieser in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die ellipsenförmigen Strukturen in der stroboskopischen Abbildung lassen auf eine näherungsweise *reguläre Struktur* und somit auf eine *fast-integrable Dynamik* des untersuchten diskretisierten Systems schließen. Somit liegen die Trajektorien im Phasenraum auf zweidimensionalen Tori. Für ein integrables System mit n Freiheitsgraden lassen sich prinzipiell n Erhaltungsgrößen finden, wodurch das Lösen der Bewegungsgleichungen möglich wird. Dies bedeutet auch, dass sich eine kanonische Transformation zu Winkel-Wirkungs-Variablen (θ, S) über eine erzeugende Funktion auffinden lässt, wobei die Wirkungsvariablen die Radien des Torus beschreiben, während die Winkel zur Beschreibung der jeweiligen Position auf dem Torus benutzt werden [23].

Beim Standardparametersatz in Abbildung 4.2 lässt sich bei der Position $(y, v_y) = (0{,}0; 0{,}72)$ ein *elliptischer Fixpunkt* erkennen. Dies wird dadurch ersichtlich, dass in der Umgebung des Fixpunktes ellipsenförmige Orbits vorhanden sind. Die dem Fixpunkt zugeordnete Trajektorie nimmt hierbei eine besondere Bedeutung an: Da diese, aus der stroboskopischen Abbildung ersichtlich, die gleiche Periodendauer wie die NHIM aufweist, wird sie in Systemen, in welchen nur ein einzelner Fixpunkt auftritt, als Transition State Trajektorie (engl. *Transition State Trajectory*, TS Trajektorie) bezeichnet. Diese befindet sich in der Umgebung des Rang-1-Sattels [20].

In der Umgebung der TS Trajektorie in Abbildung 4.2 sind teilweise Resonanzlücken erkennbar, diese lassen sich folgendermaßen erklären: Da es sich hierbei um ein integrables System handelt, befinden sich die Orbits wie zuvor erwähnt auf einem zweidimensionalen Torus, wobei die Bewegung über zwei Winkel- $\theta_{1/2}$ und zwei Wirkungsvariablen $S_{1/2}$ beschrieben werden kann. Diese Koordinaten lassen sich immer für integrable Systeme einführen. Geht man zunächst von einem integrablen System mit einem Freiheitsgrad aus, so liegt die Bewegung im zweidimensionalen Phasenraum auf einer Ellipse und ist für jede beliebige Anfangsbedingung periodisch. Bei Erweiterung auf zwei Dimensionen ist dies jedoch nicht mehr der Fall: Die Bewegungen der Trajektorien liegen nun auf einem geschlossenen zweidimensionalen Torus, wobei sich den beiden „Umlaufrichtungen“ auf dem Torus die Umlauffrequenzen ω_1 und ω_2 zuordnen lassen können. Das Verhältnis dieser beiden Umlauffrequenzen wird als Windungszahl bezeichnet und bestimmt dann die stattfindende Dynamik der Trajektorien auf dem Torus:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} \in \mathbb{Q} \quad \longrightarrow \quad \text{periodische Bewegung}$$
$$\frac{\omega_1}{\omega_2} \notin \mathbb{Q} \quad \longrightarrow \quad \text{quasi-periodische Bewegung}$$

Quasi-periodisch bedeutet hierbei, dass die Trajektorien für $t \to \infty$ die gesamte Torusoberfläche ablaufen, während sich eine periodische Trajektorie nur auf einem bestimmten auf der Oberfläche liegenden Orbit bewegt, also nur einen Teil des Phasenraums abläuft. Dies macht sich in Form von sogenannten Resonanzlücken im PSOS erkennbar: Sollte eine rationale Windungszahl auftreten, so liegt eine feste Anzahl an „Durchstoßpunkten“ im PSOS vor, da die Bewegung im Phasenraum periodisch wäre; hierbei handelt es sich um sogenannte *rationale Tori*. In der diskutierten Abbildung 4.2 lassen sich in der Umgebung der TS Trajektorie nahezu rationale Tori erkennen, da die Durchstoßpunkte der Orbits sich jeweils nur um einen kleinen Bereich verändern, was darauf schließen lässt, dass die Windungszahl dieser Orbits nahe bei einer Zahl p/q, wobei p und q betragsmäßig kleine, ganze Zahlen sind, liegen muss.

Bei Änderung der Oszillationsfrequenz des Potentialsattels zu $\omega_x = 0{,}75\pi$ in Gleichung (4.1) lässt sich ein interessantes Verhalten entdecken: Während der bereits bekannte elliptische Fixpunkt aus Abbildung 4.2 auf der v_y-Achse nach unten wandert, ist auf der v_y-Achse ein Fixpunktpaar entstanden (siehe Abbildung 4.3); hierbei handelt es sich um eine *Bifurkation*. Als Bifurkation wird das paarweise Auftreten oder Verschwinden zweier Fixpunkte bezeichnet. Da die Bifurkation nicht bei einem zuvor bereits vorhandenen Fixpunkt entstanden ist und sich aus einem stabilen und einem instabilen Fixpunkt zusammensetzt, handelt es sich um eine *Sattel-Knoten-Bifurkation* [24]. Der bei $v_y = 0{,}76$ auftretende Fixpunkt ist wieder ein elliptischer Fixpunkt, während der bei $v_y = 3{,}77$ liegende Fixpunkt von *hyperbolischer* Art ist. Hyperbolische Fixpunkte sind instabil. In der Umgebung liegende Trajektorien tendieren dazu, sich mit zunehmender Zeit vom Fixpunkt zu entfernen.
In der Abbildung sind weiterhin Tori erkennbar, welche aufgrund der auftretenden Bifurkation in stark deformierter Form vorhanden sind, womit jedoch ein reguläres Verhalten der Dynamik weiterhin bestehen bleibt.

Die bisherige „Definition“ einer TS Trajektorie hingegen weist sich als nicht eindeutig aus, da durch das Auftreten weiterer Fixpunkte keine klare TS Trajektorie festgelegt werden kann. Eine Möglichkeit bestände darin, zur Klassifizierung einer TS Trajektorie die Energien der Orbits zu bestimmen, was bei der Betrachtung der Dynamik im Ortsraum im nachfolgenden Abschnitt 4.3 genauer untersucht wird.

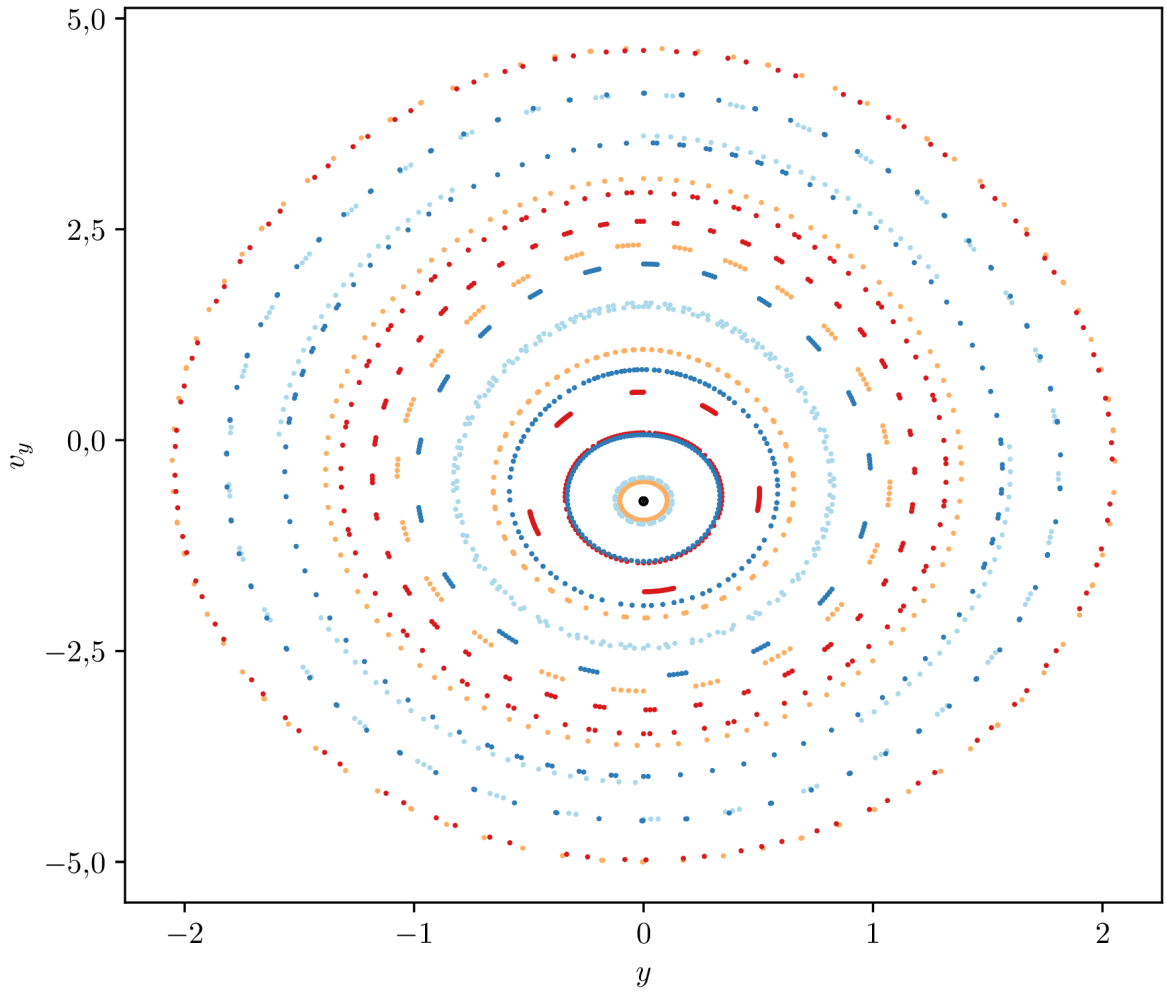

Abbildung 4.2: Stroboskopische Abbildung für die Frequenz $\omega_x = \pi$. Die torusartige Struktur der PSOS lässt dabei auf eine fast-integrable Dynamik für das diskretisierte System schließen. Der hierbei vorhandene elliptische Fixpunkt bei $y = 0, v_y = -0{,}72$ ist mit einem schwarzen Punkt markiert und wird als TS Trajektorie bezeichnet, da diese die gleiche Periodizität wie die NHIM aufweist. In der Umgebung liegende Resonanzlücken lassen auf bestimmte Eigenschaften der Windungszahl schließen, siehe hierfür in Abschnitt 4.2.

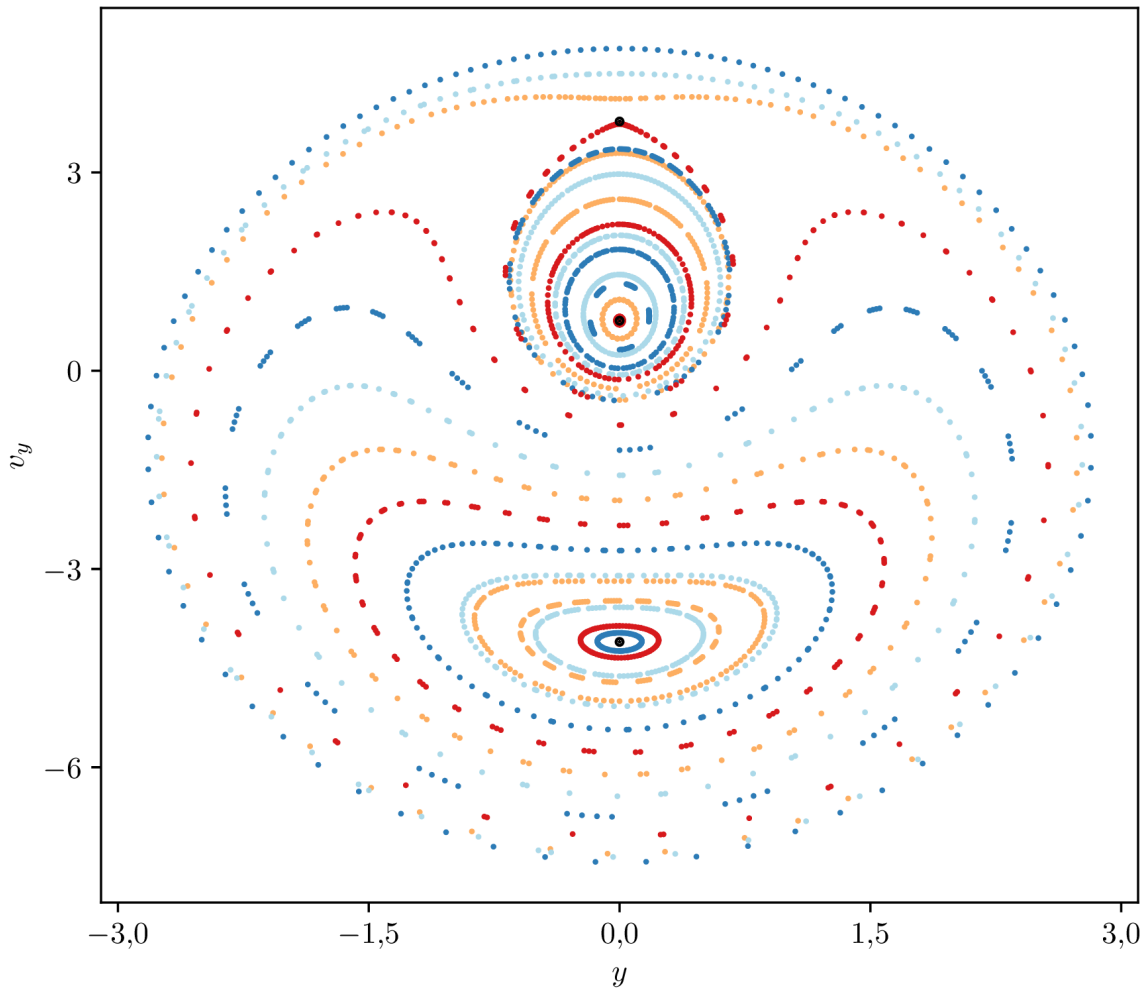

Abbildung 4.3: Für eine Frequenz von $\omega_x = 0{,}75\pi$ sind drei Fixpunkte bei $y = 0$ zu erkennen. Dabei handelt es sich um zwei elliptische Fixpunkte bei $v_y = -4{,}10$ und $v_y = 0{,}76$ sowie einem hyperbolischen Fixpunkt bei $v_y = 3{,}77$. Die oberen beiden Fixpunkte verschwinden in einer Sattel-Knoten-Bifurkation bei der kritischen Frequenz $\omega_x = 0{,}802\pi$, siehe Abbildung 4.8. Die in Abbildung 4.2 zuvor aufgetretenen torusartigen Strukturen sind hierbei in stark deformierter Form vorhanden, was auf eine weiterhin reguläre Dynamik schließt.

4.2.2 Invariante Kurve bestehend aus Fixpunkten bei $\omega_x = 0{,}2\pi$

Für noch kleiner werdende Frequenzen ω_x tritt ein weiteres interessantes Phänomen auf: Bei einer Frequenz von $\omega_x = 0{,}20\pi$ ist ein kontinuierlicher Fixpunktring, erkennbar in Abbildung 4.4 sowie Abbildung 4.5, vorhanden.

In Abbildung 4.4 wurde der Übersichtlichkeit halber eine alternative Möglichkeit zur Darstellung auftretender Fixpunkte gewählt: Da die hierbei auf einem Ring liegenden Fixpunkte im Vergleich zu den bisher untersuchten Systemen auch außerhalb der v_y-Achse liegen, wurden Trajektorien mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen (y^0, v_y^0) im Phasenraum auf ein diskretes Gitter gesetzt (wobei die Trajektorien äquidistant aufgesetzt wurden) und anschließend auf der NHIM über eine vollständige Periode propagiert. Die Distanz δ, welche die Trajektorien während dieser Zeit im Phasenraum zurückgelegt haben, ist definiert über

$$\delta = \sqrt{(y^T - y^0)^2 + (v_y^T - v_y^0)^2}\,, \tag{4.2}$$

wobei (y^T, v_y^T) dem Koordinatentupel im Phasenraum nach der Propagation entspricht. Diese Distanz wird anschließend über eine *Colormap* aufgetragen. Da Fixpunkte die Eigenschaft haben, unter stroboskopischer Abbildung der gleichen Periode invariant zu bleiben, lassen sich diese in Abbildung 4.4 unter der Bedingung $\delta = 0$ erkennen. Wie bereits erwähnt, lassen sich durch diese Methode sowohl der ursprüngliche elliptische Fixpunkt im Zentrum, als auch eine ellipsenförmige Kurve bestehend aus Fixpunkten im Phasenraum auffinden.

Das Auftreten der invarianten Kurve bei $\omega_x = 0{,}2\pi$ führt zu einem Vorzeichenwechsel der Windungszahl ω_1/ω_2 (wobei $\omega_{1/2}$ die Umlauffrequenzen auf dem Torus sind) für die auf der Kurve liegenden Tori bei $\omega_x = 0{,}2\pi \pm \delta$ für kleine δ (siehe Abbildung 4.6): Während die in Abbildung 4.4 auf der Kurve liegenden Tori für $\omega_x - \delta$ gegen den Uhrzeigersinn im Phasenraum propagieren, laufen die Tori für $\omega_x + \delta$ mit dem Uhrzeigersinn. In Abbildung 4.6 wurde jeweils ein auf der Kurve liegender Fixpunkt (erkennbar am schwarzen Kreuz) für leicht variierte Frequenzen $\omega_x \pm \delta$ über eine Periode propagiert. Dabei lässt sich für die beiden Frequenzen eine unterschiedliche Umlaufrichtung erkennen, was zum Vorzeichenwechsel bei der Windungszahl führt. Im Falle des resonanten Torus bei $\omega_x = 0{,}2\pi$ gilt $\omega_1/\omega_2 = 0$.

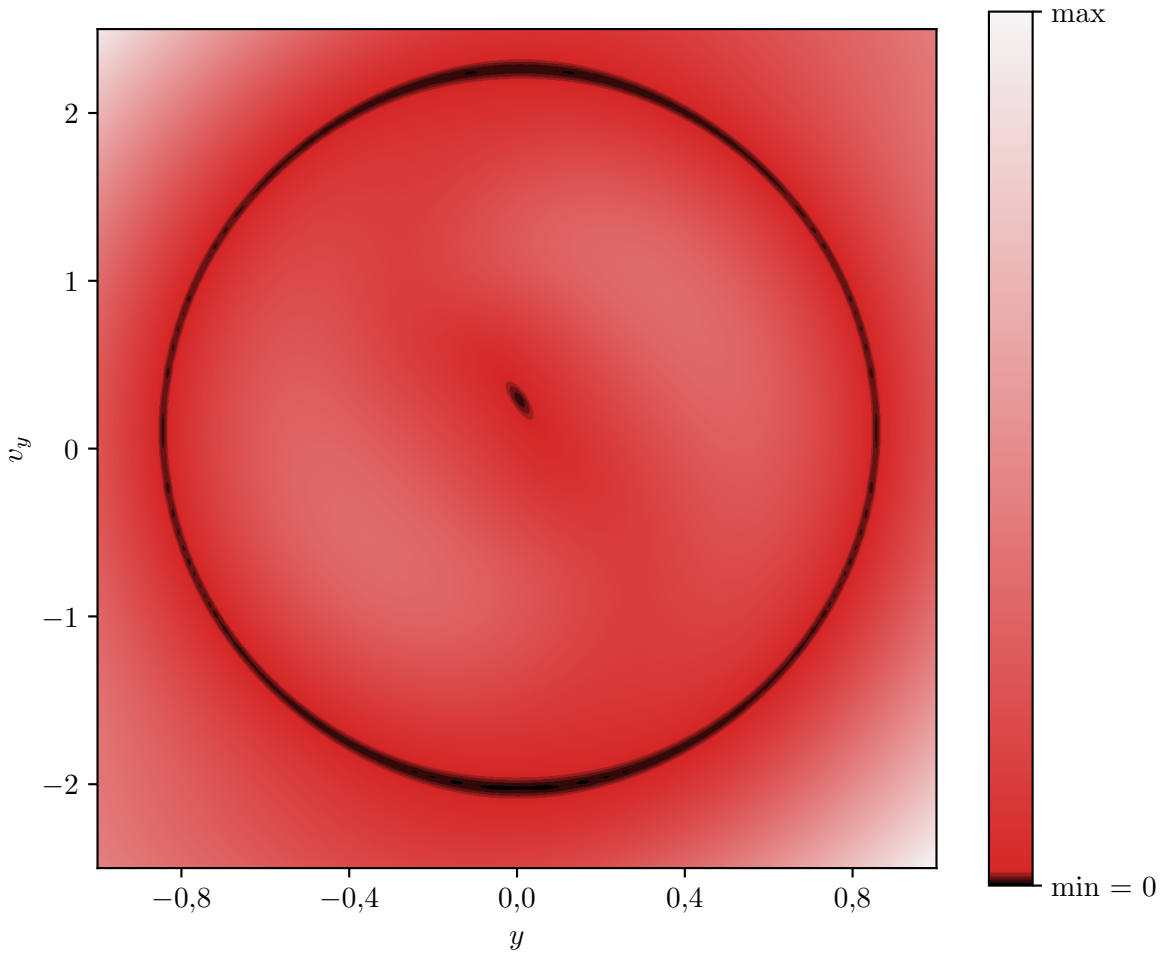

Abbildung 4.4: Alternative Darstellung zum Auffinden von Fixpunkten. Hierbei wird die Eigenschaft der Invarianz von Fixpunkten ausgenutzt: Farblich aufgetragen ist die Distanz δ, welche Trajektorien nach einer Periode T im Phasenraum zurückgelegt haben, wobei für Fixpunkte $\delta = 0$ gelten muss. Für niedrige Frequenzen (hierbei dargestellt ist $\omega_x = 0{,}20\pi$) ist ein deformierter Ring, bestehend aus Fixpunkten, vorhanden. Der aus der Bifurkation entstandene elliptische Fixpunkt im Zentrum lässt sich auch für niedrige Frequenzen weiterhin vorfinden.

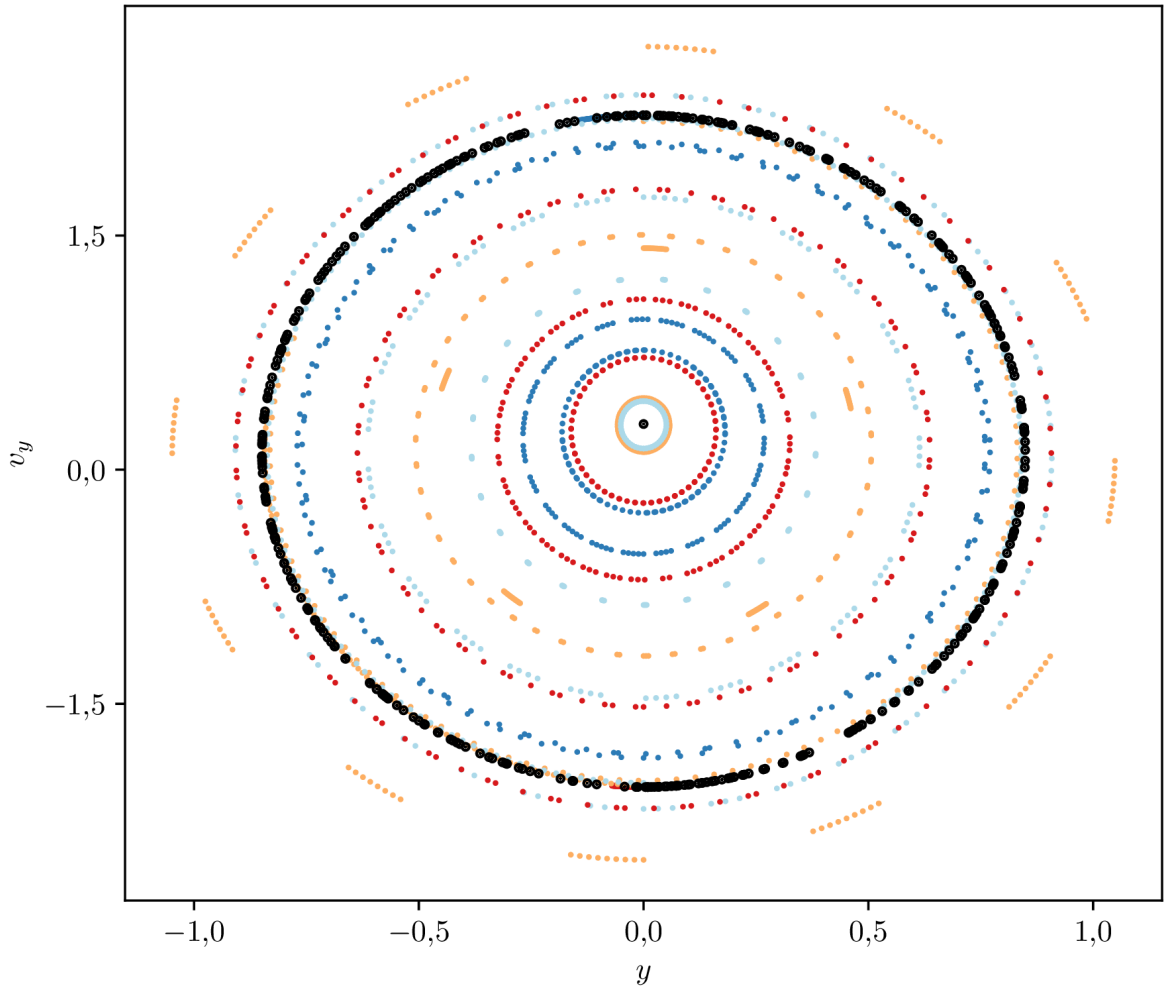

Abbildung 4.5: Stroboskopische Abbildung für eine Frequenz von $\omega_x = 0{,}20\pi$. Deutlich erkennbar ist die aus Fixpunkten bestehende ellipsenförmige Kurve und der im Zentrum liegende elliptische Fixpunkt in Übereinstimmung mit der Darstellung in Abbildung 4.4.

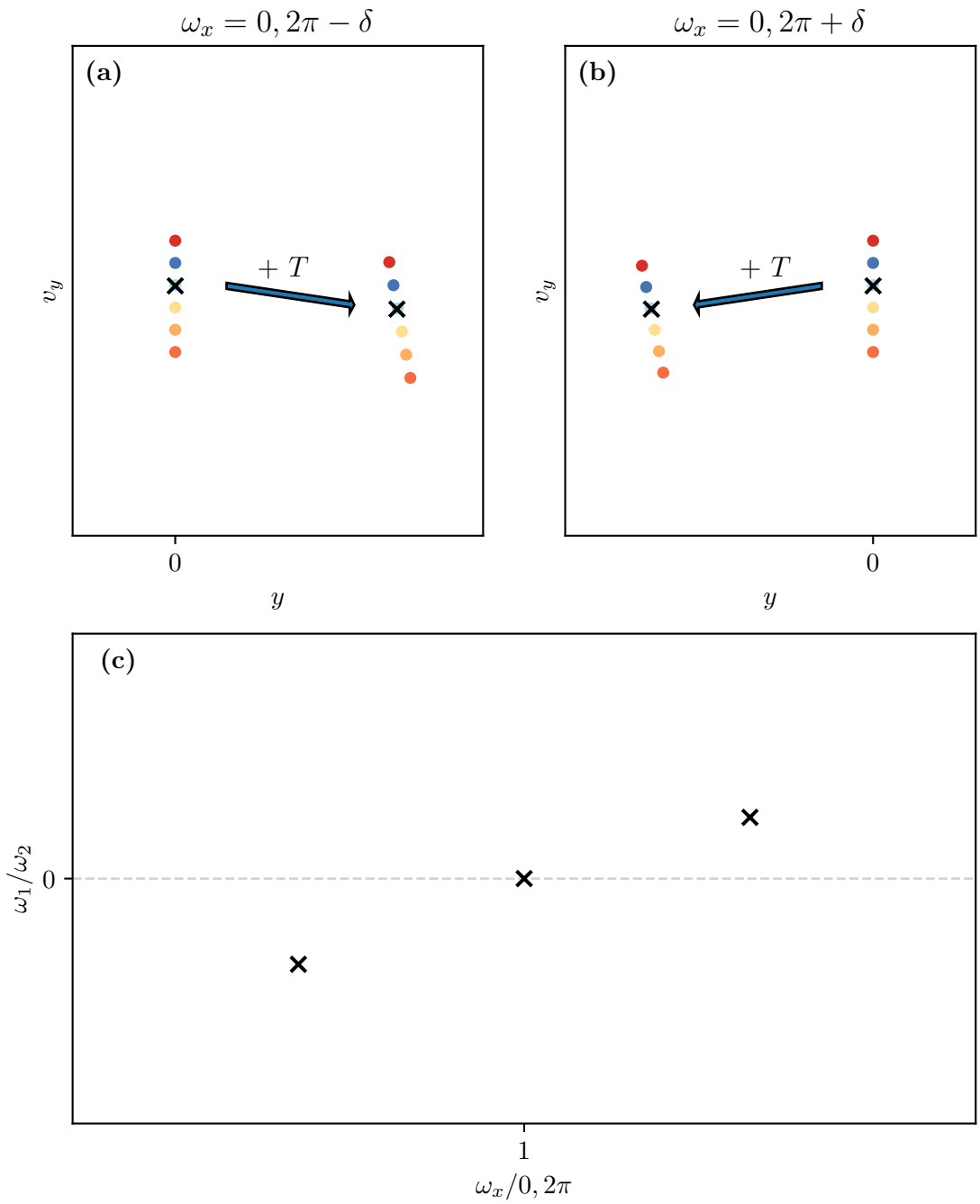

Abbildung 4.6: Anschauliche Erklärung zum Vorzeichenwechsel der Windungszahl ω_1/ω_2 bei der in Abbildung 4.5 dargestellten invarianten Kurve bestehend aus Fixpunkten: In den Abbildungen a) und b) wurde ein zuvor vorhandener Fixpunkt bei $y = 0$ (schwarzes Kreuz) sowie in seiner Umgebung liegende Trajektorien für leicht variierte Frequenzen $\omega_x \pm \delta$ mit $\delta = 0{,}001$ über eine Periode propagiert. Dabei lässt sich erkennen, dass sich die Umlaufrichtungen der quasiperiodischen Tori um den bei $\omega_x = 0{,}2\pi$ liegenden Fixpunkt ändern, wodurch die Windungszahl einen Vorzeichenwechsel durchführt, siehe Abbildung c).

4.2.3 Elliptischer Fixpunkt mit doppelter Periodendauer

Bei einer Änderung der Oszillationsfrequenz zu $\omega_x = 0{,}55\pi$ lässt sich ein weiteres interessantes Verhalten beobachten: Durch höheres Auflösen der PSOS, dargestellt in Abbildung 4.7, lässt sich ein Paar elliptischer Fixpunkte entdecken. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um einen einzelnen elliptischen Fixpunkt handelt, welcher bei $v_y = 0{,}35$ zwischen $y = -0{,}68$ und $y = 0{,}68$ zu „springen“ scheint, da der Fixpunkt die Periode $2T$ hat, die stroboskopische Abbildung jedoch für alle Zeitpunkte T erzeugt wird. Das bereits zuvor angesprochene Fixpunktpaar, entstanden aus der Sattel-Knoten-Bifurkation in Abbildung 4.3, ist bei dieser Frequenz weiterhin vorhanden: Während der untere elliptische Punkt (welcher vor der Bifurkation bereits existierte) sowie der obere hyperbolische Punkt aus dem dargestellten Bereich für kleiner werdende Frequenzen auseinander laufen, bleibt der bei der Bifurkation entstandene elliptische Fixpunkt im Zentrum bestehen und geht bei kleiner werdenden Frequenzen gegen den Koordinatenursprung. Es ist daher zu beachten, dass der hier dargestellte elliptische Fixpunkt nicht der aus Abbildung 4.2 ursprünglich bekannte elliptische Fixpunkt ist, sondern dass dieser aus der Bifurkation entstanden ist und der vorherige elliptische Fixpunkt durch die Bifurkation aus dem betrachteten Bereich des Phasenraums „verdrängt“ wurde.

Die Entstehung des in Abbildung 4.7 zu erkennenden Fixpunktes der Periode $2T$ lässt sich über das Poincaré-Birkhoff-Theorem [38] erklären: Mithilfe des Theorems lassen sich unter Verwendung von Poincaré-Schnitten Aussagen über das Verhalten resonanter Tori gegenüber einer Störung des Systems treffen. Die für $\omega_x = 0{,}20\pi$ auftretende Kurve, bestehend aus Fixpunkten, ist unter stroboskopischer Abbildung invariant. Mit Zunahme der Sattelfrequenz ω_x scheint diese Kurve zu verschwinden. Behandelt man das Ändern der Frequenz ω_x als eine Störung des Systems, so lässt sich mit dem Theorem die Entstehung des in Abbildung 4.7 aufgefundenen „Fixpunktpaares“ begründen: Für ein System mit $\omega_x < 0{,}55\pi$ existiert in der PSOS eine Kurve, bestehend aus rationalen Tori der Periode $2T$, welche mit zunehmender Frequenz zerstört wird. Nach dem Poincaré-Birkhoff-Theorem resultieren aus dem Aufbrechen rationaler Tori eine gerade Anzahl an neuen Fixpunkten, welche sich alternierend aus elliptischen und hyperbolischen Fixpunkten zusammensetzen. Bei weiteren Störungen kann sich dieser Vorgang in der Umgebung der elliptischen Fixpunkte wiederholen, wodurch sich selbst-ähnelnde Strukturen bilden können. Die aus dem Theorem folgenden hyperbolischen Fixpunkte sind durch die zu geringe Auflösung der PSOS nicht darstellbar und können daher in Abbildung 4.7 nicht erkannt werden.

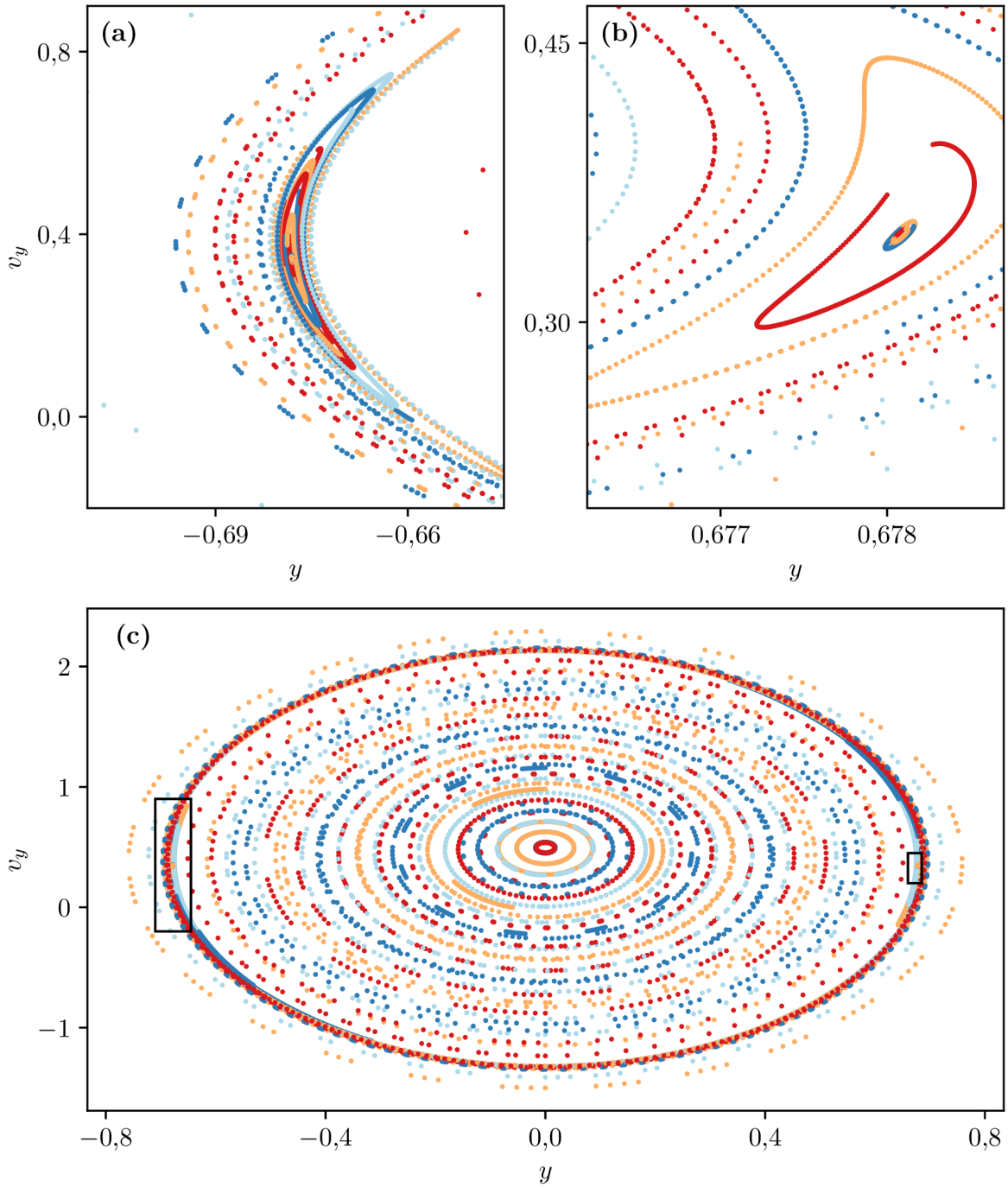

Abbildung 4.7: Stroboskopische Abbildung für $\omega_x = 0{,}55\pi$. In den Abbildungen (a) und (b) sind Teilausschnitte der PSOS, dargestellt in (c), aufgetragen. Bei dieser Frequenz treten erkennbare elliptische Fixpunkte mit doppelter Periode bei $y = 0{,}68$ und $v_y = 0{,}35$ sowie $y = -0{,}68$ und $v_y = 0{,}35$ auf. Da diese spiegelsymmetrisch um $y = 0$ liegen, wurde einer der beiden Fixpunkte größer dargestellt, wodurch mehr Details erkennbar sind. In (c) ist die vergrößerte PSOS dargestellt, wobei der bekannte elliptische Fixpunkt im Zentrum mit einfacher Periode bei $y = 0{,}0$ und $v_y = 0{,}50$ liegt.

4.3 Bifurkationsdiagramm und periodische Trajektorien für verschiedene ω_x

4.3.1 Sattel-Knoten-Bifurkation bei Variation von ω_x

Für ein besseres Verständnis des Systems wird ein Bifurkationsdiagramm erstellt. Dieses lässt sich durch die Verwendung der in Abschnitt 3.2 diskutierten Nullstellensuche erzeugen. Da die bisher gefundenen Fixpunkte ausschließlich bei $y = 0$ lagen und für verschiedene Sattelfrequenzen ω_x entstanden sind, erweist es sich als sinnvoll, eine Abbildung (siehe Abbildung 4.8) zu erstellen, in der die Phasenraumkoordinaten v_y der Fixpunkte gegen die Frequenzen ω_x aufgetragen sind. Der untersuchte Bereich von $0{,}71\pi \leq \omega_x \leq 0{,}85\pi$ beinhaltet dabei das Entstehen der Bifurkation. Hierbei handelt es sich um eine Sattel-Knoten-Bifurkation, welche sich über das Entstehen eines stabilen und instabilen Fixpunktpaares, siehe hierfür Abbildung 2.4, kennzeichnet.

Bei größeren Frequenzen konnte keine zusätzliche Bifurkation gefunden werden, während kleinere Frequenzen aufgrund von aufgetretenen numerischen Instabilitäten nicht im Schaubild dargestellt sind. Die Beschreibung des Schaubilds erfolgt in Richtung kleiner werdender Frequenzen ω_x: Der für den Standardparametersatz mit $\omega_x = \pi$ bereits bekannte elliptische Fixpunkt nahe des Ursprungs in der PSOS wird beschrieben durch eine immer stärker monoton fallende Funktion. Beim Eintreten der Bifurkation bei $\omega_x = 0{,}802\pi$ läuft der neu entstandene elliptische Fixpunkt für kleiner werdende Frequenzen zum Zentrum der PSOS, weswegen beachtet werden muss, dass bei der Analyse der PSOS die in der Umgebung des Koordinatenursprungs liegenden elliptischen Fixpunkte für unterschiedliche Frequenzen zu unterscheiden sind (durch die Bifurkation wird sozusagen der ursprüngliche elliptische Fixpunkt im Zentrum durch einen „neuen“ elliptischen Fixpunkt für geringere Frequenzen „verdrängt“). Ein nächster Schritt zur Klassifizierung der Fixpunkte besteht darin, die Trajektorien, welche diesen Punkten entsprechen, im Orts- und Phasenraum zu untersuchen.

4.3.2 Trajektorien im Orts- und Phasenraum

Trajektorien integrabler Systeme lassen sich in zwei Bereiche einteilen, den quasiperiodischen und den periodischen Bahnen. Quasiperiodisch sind solche Trajektorien, die ein irrationales Verhältnis der Umlauffrequenzen des im Phasenraum liegenden Torus aufweisen, während ein rationales Verhältnis zu periodischen Bahnen führt. Während im eindimensionalen Fall die NHIM mit der einzig existierenden periodischen Bahn zusammenfällt, existieren in mehrdimensionalen Systemen „unendlich viele“ Trajektorien

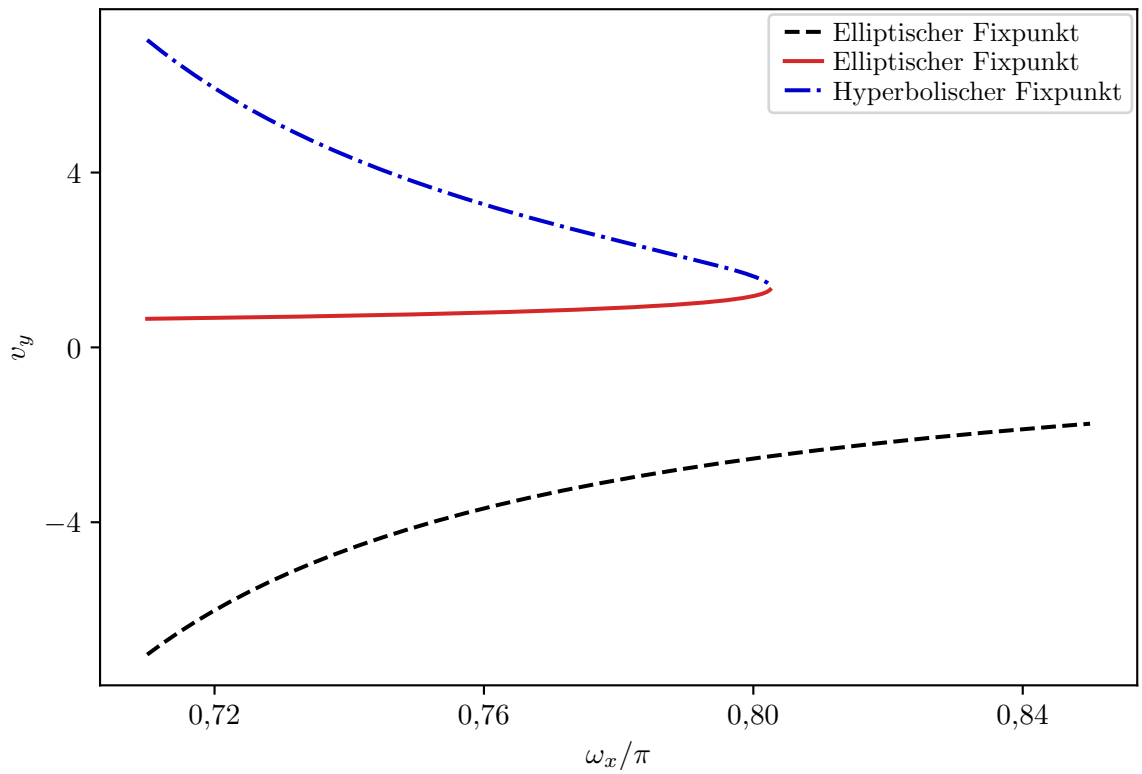

Abbildung 4.8: Bifurkationsdiagramm, wobei die Positionen der Fixpunkte v_y über die Systemparameter ω_x aufgetragen sind. Dabei ist der Frequenzbereich von $\omega_x = 0{,}71\pi$ bis $\omega_x = 0{,}85\pi$ dargestellt, wobei sich die Fixpunkte jeweils bei $y = 0$ befinden. Die hierbei auftretende Sattel-Knoten-Bifurkation mit einem stabilen und einem instabilen Fixpunkt verschwindet bei der Frequenz $\omega_x = 0{,}802\pi$.

auf der NHIM. Wie in Abschnitt 4.2 bereits erwähnt, stellt sich durch das Auftreten neuer Fixpunkte die bisherige Bezeichnung der TS Trajektorie [20, 39, 40], also jener Trajektorie, welche die gleiche Periodendauer wie der Rang-1-Sattel aufweist, als nicht mehr eindeutig heraus. Für bestimmte Systemparameter würden unendlich viele solcher Trajektorien existieren, wie z.B. bei dem aufgetretenen Fixpunktring für $\omega_x = 0{,}2\pi$ der Fall ist. Zur Bestimmung einer TS Trajektorie muss daher eine zusätzliche Eigenschaft untersucht werden. Hierbei bietet es sich an, die Trajektorie, welche bei Mittelung über eine Schwingungsdauer des Potentials die niedrigste mittlere Energie $\bar{E}$ aufweist, als TS Trajektorie zu bezeichnen. Im Falle von periodisch geschlossenen Bahnen genügt es dem Virialtheorem [41] zufolge, die gemittelte kinetische Energie zu betrachten, da die gemittelte potentielle Energie lediglich einem Vielfachen der gemittelten kinetischen Energie entspricht. Somit könnte eine neue „Definition“ zur Bestimmung einer TS Trajektorie folgendermaßen lauten: Die TS Trajektorie entspricht demjenigen Orbit, welcher die gleiche Periode wie der Rang-1-Sattel besitzt und unter diesen Orbits die niedrigste gemittelte kinetische Energie $\bar{E}_{\text{kin}}$ aufweist.

Es folgen nun mehrere Abbildungen, in denen Trajektorien mit dem Standardparametersatz für unterschiedliche ω_x auf der NHIM propagiert wurden. Dabei haben die Trajektorien, welche mit den diskutierten Fixpunkten aus Abbildung 4.8 übereinstimmen, die gleiche farbliche Kennzeichnung. Trajektorien mit anderen Farben treten im Bifurkationsdiagramm nicht auf.

Zur Veranschaulichung wurden zunächst zwei Trajektorien für den Standardparametersatz mit $\omega_x = \pi$ über zwei Perioden propagiert. Bei den Trajektorien in Abbildung 4.9 handelt es sich um die TS Trajektorie sowie eine weitere auf der NHIM liegende Trajektorie, welche nicht periodisch ist. Wie zu erwarten, oszilliert die TS Trajektorie auf einer periodischen Bahn innerhalb des harmonischen Bereichs, während Trajektorie 2 keine periodische Bahn durchläuft. Die Schwingung von Trajektorie 1 scheint bei Betrachtung im Ortsraum rein harmonisch zu sein, jedoch handelt es sich um eine „verzerrte“ Bewegung, welche durch die Zeitabhängigkeit des Potentials zustande kommt und in den nachfolgenden Abbildungen für größer werdende Periodendauern und damit trägere Systeme ersichtlicher wird.

Zur Klassifizierung der TS Trajektorie wurden für $\omega_x = 0{,}77\pi$, also einer Frequenz, die in Abbildung 4.8 dargestellt wird, die Trajektorien der Fixpunkte sowie deren gemittelte kinetische Energien untersucht, wobei die berechneten Energien in der Abbildungsunterschrift in Abbildung 4.10 aufgelistet sind. Die Trajektorien unterscheiden sich durch eine relativ zueinander unterschiedliche Kippneigung. Wie im Orts- und Phasenraum ersichtlich, hat die Trajektorie 1, welche die kleinste Auslenkung aufweist auch die geringste

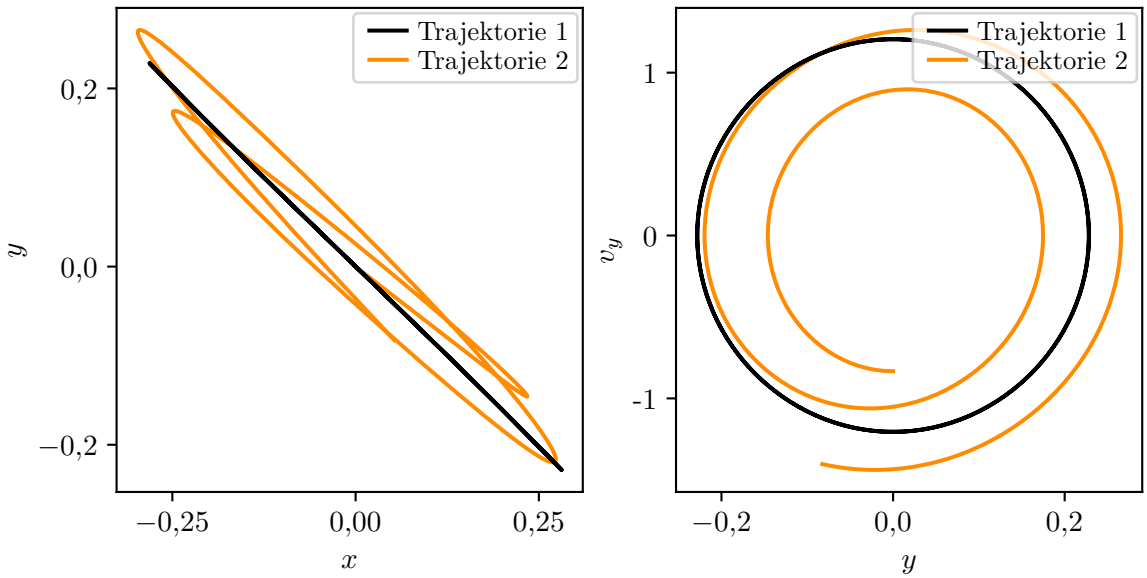

Abbildung 4.9: Verhalten zweier Trajektorien im Orts- und Phasenraum für $\omega_x = \pi$. In dieser Abbildung sind zwei Trajektorien, welche über zwei Perioden propagiert wurden, dargestellt. Dabei handelt es sich bei Trajektorie 1 um die TS Trajektorie mit einer kinetischen Energie von $\bar{E}_{\text{kin}} = 0{,}0331$, während die zweite Trajektorie einer beliebigen nicht periodischen Trajektorie auf der NHIM entspricht.

Energie und wird somit für dieses System als TS Trajektorie gekennzeichnet.

Weitere interessante Sachverhalte zeigen sich für kleiner werdende Frequenzen: Für den bei $\omega_x = 0{,}20\pi$ vorhandenen Fixpunktring wird zunächst ein beliebiger auf dem Ring liegender Punkt zur Propagation gewählt. Nach einer vollständigen Periode ist erkennbar, dass die Trajektorie eine mehrfache Oszillation in Richtung der Badkoordinate durchgeführt hat, wie in Abbildung 4.11 zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu oszilliert die Trajektorie des im Zentrum liegenden elliptischen Fixpunktes in Reaktionsrichtung, „schaukelt“ also während einer Oszillation innerhalb des Sattels. Für kleiner werdende Frequenzen geht die Schwingung des aus der Bifurkation entstandenen elliptischen Fixpunktes in Abbildung 4.8 von einer Bewegung in Richtung der Badkoordinate (siehe Abbildung 4.10), also des harmonischen Anteils, über in eine Schwingung in Richtung entlang der Reaktionskoordinate, also über den Sattel des Potentials. Währenddessen entstehen durch die größer werdende Periodendauer des Potentials neue Trajektorien mit gleicher Periode, welche während einer Periode mehrmals in Richtung der Badkoordinate oszillieren. Die Trajektorien auf dem Fixpunktring besitzen alle die gleichen Energien, während die in Reaktionsrichtung oszillierende Trajektorie eine im Vergleich dazu niedrigere Energie aufweist und somit für dieses System als TST identifiziert werden kann.

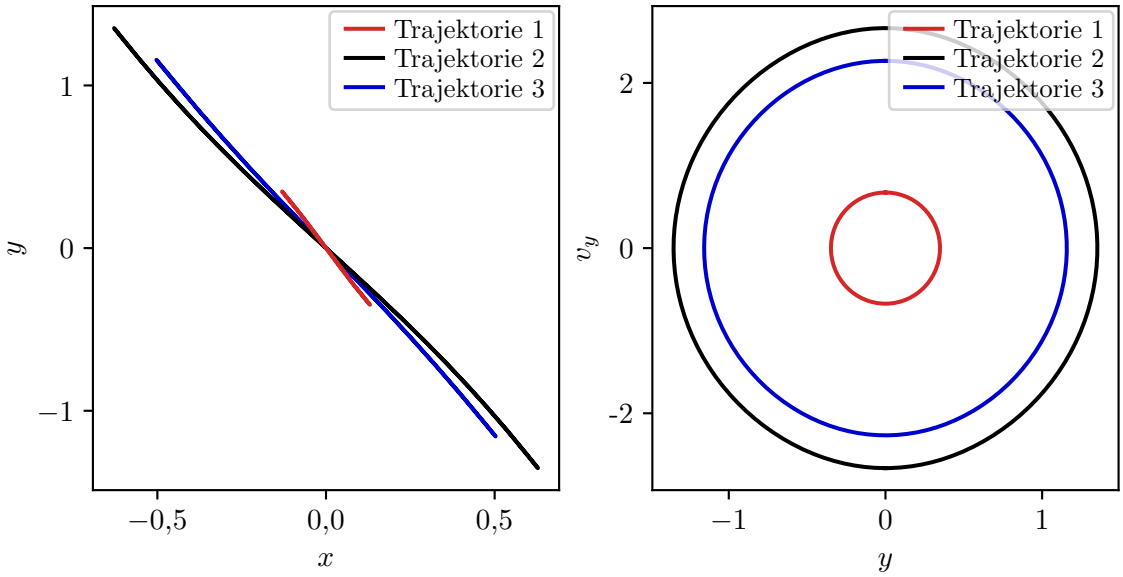

Abbildung 4.10: Trajektorien der bei $\omega_x = 0{,}77\pi$ auftretenden Fixpunkte propagiert über eine Periode. Dabei handelt es sich bei den Trajektorien 1 und 2 um die elliptischen Fixpunkte sowie bei Trajektorie 3 um den hyperbolischen Fixpunkt. Die kinetischen Energien der Trajektorien 1 bis 3 betragen $\bar{E}_{\text{kin}} = 0{,}0344$, $\bar{E}_{\text{kin}} = 0{,}5657$ sowie $\bar{E}_{\text{kin}} = 0{,}4021$. Trajektorie 1 mit der niedrigsten kinetischen Energie wird damit als TS Trajektorie bezeichnet.

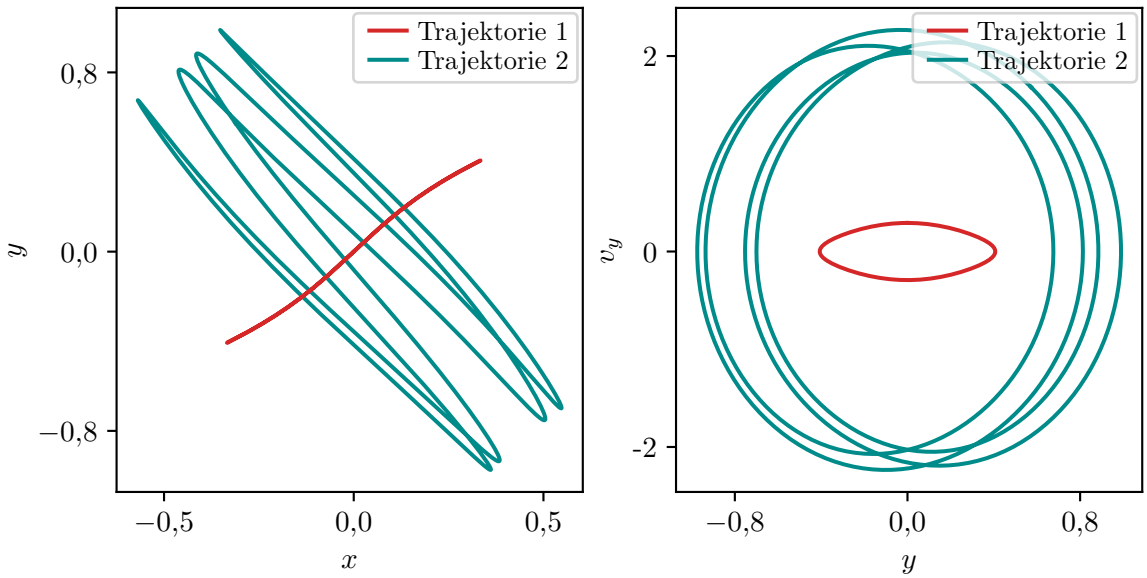

Abbildung 4.11: Über eine Periode propagierte Trajektorien für $\omega_x = 0{,}20\pi$. Trajektorie 1 entspricht dabei dem elliptischen Fixpunkt im Zentrum mit $\bar{E}_{\text{kin}} = 0{,}0706$ während Trajektorie 2 einem beliebigen Punkt auf dem Fixpunktring mit $\bar{E}_{\text{kin}} = 0{,}2405$ entspricht (siehe Abbildung 4.4).

Zur Darstellung des in Abbildung 4.7 gefundenen elliptischen Fixpunkts mit doppelter Periodendauer wird, um eine geschlossene Bahn zu erhalten, in Abbildung 4.12 über zwei Perioden propagiert. Dabei stellt die Bewegung eine mehrfache Oszillation in Richtung der Badkoordinate dar. Der elliptische Fixpunkt mit einfacher Periodendauer im Zentrum hingegen oszilliert in Richtung der Reaktionskoordinate, wobei sich das Ändern der Bewegungsrichtung beim Vergleich mit Abbildung 4.10 aus einer Schwingung in Richtung der Badkoordinate zu einer Schwingung in Richtung der Reaktionskoordinate nun deutlich erkennen lässt.

4.4 Verhalten der Dynamik für verschiedene Oszillationsamplituden $\hat{x}$ und Badfrequenzen ω_y

4.4.1 Bifurkationsdiagramm für $\hat{x}$

Zur weiteren Untersuchung der Dynamik bei unterschiedlich stark oszillierenden Rang-1-Sätteln wird der Parameter $\hat{x}$, welcher die Amplitude der Schwingung festlegt, anhand eines Bifurkationsdiagramms für verschiedene Werte untersucht. Hierfür wird die Frequenz

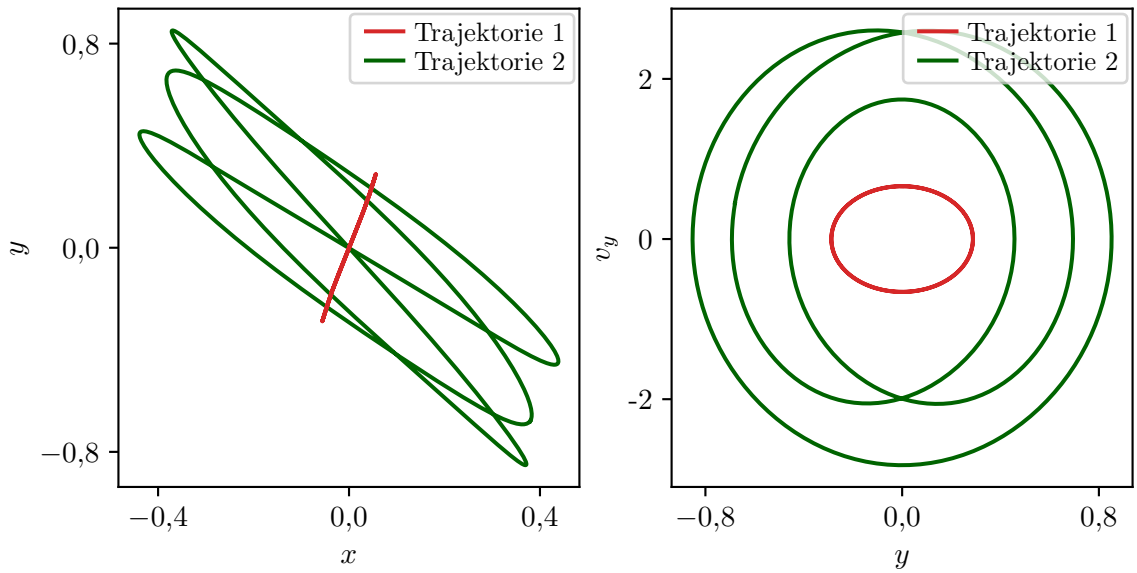

Abbildung 4.12: Im Vergleich zu den anderen Trajektorienabbildungen wird hier über einen Zeitraum von zwei Periodendauern bei $\omega_x = 0{,}55\pi$ propagiert. Trajektorie 1 entspricht dabei wieder dem elliptischen Fixpunkt im Zentrum, während Trajektorie 2 dem Fixpunkt mit doppelter Periode, erkennbar in Abbildung 4.7, entspricht.

auf $\omega_x = 0{,}8\pi$, also nahe an der aus Abbildung 4.8 bekannten Bifurkation, gesetzt. Dabei treten zwei Sattel-Knoten-Bifurkationen mit jeweils einem elliptischen und einem hyperbolischen Fixpunkt auf, welche bei $\hat{x}_1 = 0{,}47$ und bei $\hat{x}_2 = 0{,}65$ entstehen. In Abbildung 4.13 ist zusätzlich ein weiterer elliptischer Fixpunkt zu erkennen.

4.4.2 Bifurkationsdiagramm für ω_y

In Abbildung 4.14 ist ein weiteres Bifurkationsdiagramm für den Parameter ω_y, welcher die Badfrequenz beschreibt, im Bereich zwischen $\omega_y = 1{,}84$ bis $\omega_y = 1{,}97$ für den Standardparametersatz aus Tabelle 4.1 bei einer Oszillationsfrequenz von $\omega_x = 0{,}75\pi$ dargestellt. Erneut lässt sich eine Sattel-Knoten-Bifurkation erkennen. Der im Zentrum liegende elliptische Fixpunkt konvergiert für kleiner werdende ω_y gegen $v_y = 0$.

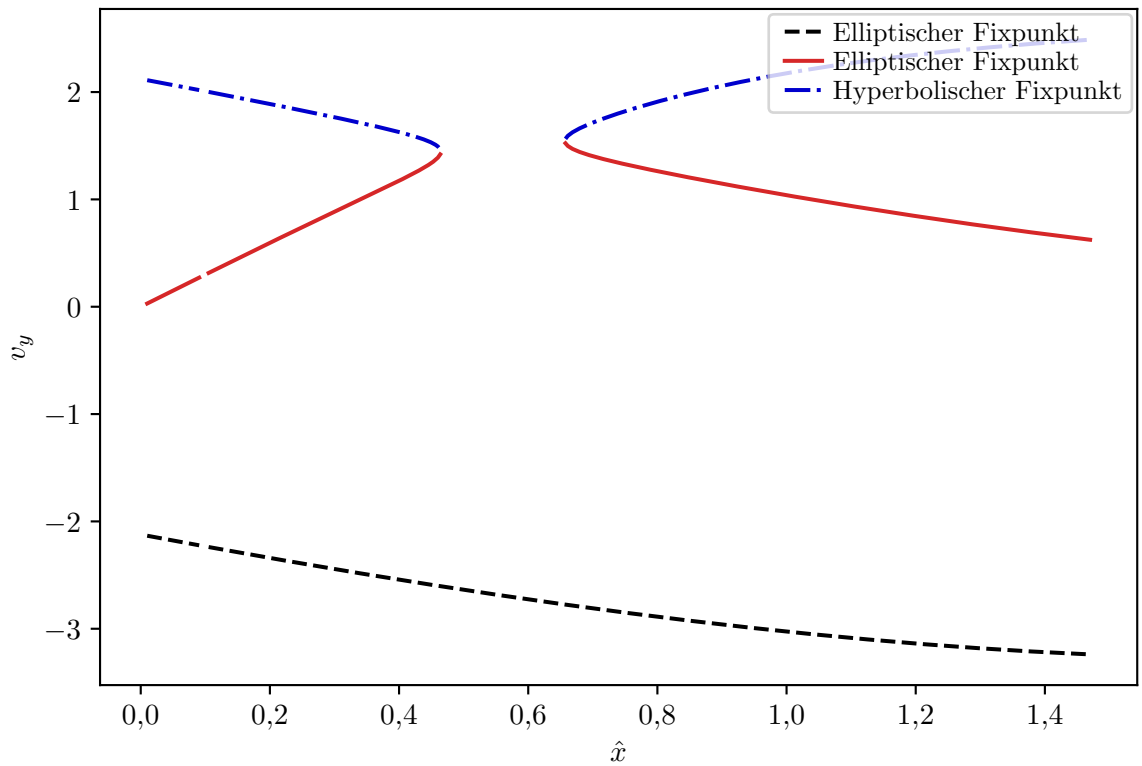

Abbildung 4.13: Bifurkationsdiagramm für die Positionen der Fixpunkte v_y über den Systemparameter $\hat{x}$. Bei Änderungen der Oszillationsamplitude $\hat{x}$ treten im Bereich zwischen $\hat{x} = 0{,}01$ und $\hat{x} = 1{,}47$ zwei Sattel-Knoten-Bifurkationen auf, wobei die Entstehungspunkte der Bifurkationen bei $\hat{x}_1 = 0{,}47$ und bei $\hat{x}_2 = 0{,}65$ liegen. Das Bifurkationsdiagramm wird für die in Tabelle 4.1 verwendeten Parameter mit $\omega_x = 0{,}8\pi$ erzeugt.

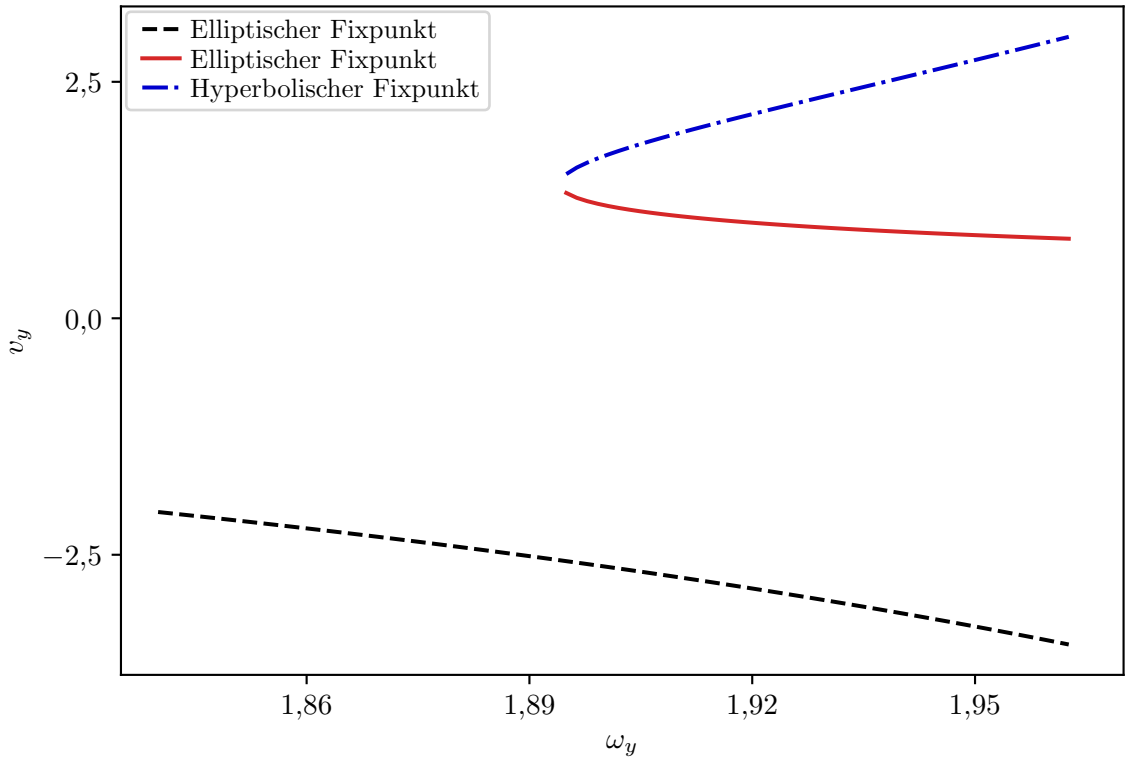

Abbildung 4.14: Bifurkationsdiagramm für die Positionen der Fixpunkte v_y über den Systemparameter ω_y für $\omega_y \in [1{,}84; 1{,}97]$. Der im Zentrum liegende schwarze elliptische Fixpunkt konvergiert für $\omega_y \to 0$ gegen $v_y = 0$. Die Bifurkationsstelle tritt bei $\omega_y = 1{,}89$ auf.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zu Beginn der Arbeit wurde in Abschnitt 2.1 die TST vorgestellt. Durch die Einführung eines eindimensionalen Beispielpotentials mit Rang-1-Sattel konnten grundlegende Ideen wie die Unterteilung des Zustandsraums in vier Gebiete, die Entstehung der stabilen und instabilen Mannigfaltigkeiten $\mathcal{W}_\mathrm{s}$ und $\mathcal{W}_\mathrm{u}$, die aus $\mathcal{W}_\mathrm{s} \cap \mathcal{W}_\mathrm{u}$ resultierende NHIM sowie deren mathematische Eigenschaften diskutiert werden. Im Anschluss wurden in Abschnitt 2.2 Methoden zur Untersuchung von Eigenschaften nichtlinearer Systeme eingeführt und visuell dargestellt. Dabei wurde unter anderem die stroboskopische Abbildung beschrieben, die eine wichtige Methode zur Untersuchung periodischer Bahnen in Poincaré-Schnitten darstellt. Schließlich wurden zwei Bifurkationsarten sowie die logistische Abbildung vorgestellt – ein System, welches sich eignet, um den Übergang zum deterministischen Chaos zu beobachten.

Im Anschluss wurden in der Arbeit verwendete numerische Algorithmen und Verfahren zur Erzeugung der Trajektorien und Poincaré-Schnitte in Abschnitt 3.1 und Abschnitt 3.2 vorgestellt. Der für die Integration benutzte Velocity-Verlet-Algorithmus als auch die für die Stabilisierung der Trajektorien verwendete BCM-Methode zur Rückprojektion auf die Mannigfaltigkeit wurden in kompakter Form beschrieben. Darauf wurden zwei Methoden, welche im Verlauf der Arbeit implementiert und benutzt werden konnten, um die Positionen (y, v_y) der Fixpunkte für ein gegebenes (x, v_x, t) zu bestimmen, vorgestellt und miteinander verglichen. Zur Berechnung der Fixpunktpositionen empfahl sich schließlich das Verfahren über die *Nullstellensuche*, da dieses schneller konvergierte und eine ausreichende Genauigkeit für die Auflösung der Bifurkationen zur Verfügung stellte.

Um die vorgestellten Methoden anwenden zu können, wurde in Abschnitt 4.1 ein Modellsystem eingeführt, welches so konstruiert ist, dass es mit Methoden aus der TST und der nichtlinearen Dynamik beschrieben werden kann. Das periodische Treiben des Rang-1-Sattels sowie das Erweitern auf zwei Freiheitsgrade sorgte für eine zusätzliche Komplexität, wodurch das System ausschließlich mit numerischen Verfahren untersucht werden konnte. Im Verlauf der Arbeit wurden die Parameter ω_x und $\hat{x}$, welche benutzt werden konnten, um Eigenschaften des Rang-1-Sattel zu verändern, sowie die Badfrequenz ω_y so angepasst, dass verschiedene Dynamikverhalten auftraten, welche in den Poincaré-Schnitten in Abschnitt 4.2 dargestellt wurden. Dabei ergaben sich Aufschlüsse

über die Integrabilität der Systeme: Die aufgefundenen Torusstrukturen wurden für keine der untersuchten Parameter zerstört, sondern lediglich deformiert. Das Vorhandensein von regulären Phasenräumen stellte somit die Existenz einer Erhaltungsgröße für die unter stroboskopischer Abbildung diskretisierte Dynamik sicher, wodurch sich alle betrachteten dynamischen Systeme als integrierbar herausstellten. Die aufgetretenen Tori waren in den meisten Fällen quasiperiodisch, besaßen also ein irrationales Verhältnis der Umlauffrequenzen und zeigten somit ein ergodisches Verhalten beim Durchlaufen des Phasenraums für eine festgesetzte Energie. Es konnten jedoch auch periodische Trajektorien aufgefunden werden, für $\omega_x = 0{,}55\pi$ wurde ein rationaler Torus der Periode $2T$ aufgefunden. Die im System auftretenden Bifurkationen wurden stets als *Sattel-Knoten-Bifurkationen* identifiziert, welche in Abschnitt 2.2.2 eingeführt wurden. Das Auftreten der Bifurkationen in den Poincaré-Schnitten führte dazu, dass die TS Trajektorie, eine Trajektorie, welche die gleiche Periodizität wie die NHIM aufweist, allein durch die Festlegung über die Periodendauer nicht mehr eindeutig war, weswegen eine zusätzliche Eigenschaft der Trajektorien untersucht werden musste. Um eine neue TS Trajektorie zu bestimmen, hat es sich angeboten, die über eine Periode gemittelten Energien der Trajektorien zu berechnen und miteinander zu vergleichen. Diejenige Trajektorie, welche dann schließlich die geringste mittlere Energie aufgewiesen hat, konnte als TS Trajektorie gekennzeichnet werden. Eine weitere interessante Dynamik ergab sich durch Herabsetzen der Oszillationsfrequenz ω_x. Für $\omega_x = 0{,}20\pi$ konnte eine invariante Kurve, bestehend aus Fixpunkten der Periode T, gefunden werden. Diese wurde mit zunehmender Frequenz zerstört, was dem Poincaré-Birkhoff-Theorem zufolge in der Entstehung einer geraden Anzahl an Fixpunkten resultieren müsste. Diese Fixpunkte wurden aufgrund von zu geringen Auflösungen der Poincaré-Schnitte bislang noch nicht aufgefunden. Bei $\omega_x = 0{,}55\pi$ wurde ein solcher, möglicherweise aus dem Zerstören einer invarianten Kurve entstandener elliptischer Fixpunkt der Periode $2T$ aufgefunden. Der zugehörige hyperbolische Fixpunkt war durch die geringe Auflösung im PSOS nicht auffindbar. Für die Änderung der Oszillationsfrequenz ω_x, der Schwingungsamplitude des Sattels $\hat{x}$ sowie der Badfrequenz ω_y wurde jeweils ein Bifurkationsdiagramm für die Intervalle $\omega_x \in [0{,}71\pi;\ 0{,}85\pi]$, $\hat{x} \in [0{,}01;\ 1{,}47]$ und $\omega_y \in [1{,}84;\ 1{,}97]$ erzeugt. Dabei sind in allen drei Fällen *Sattel-Knoten-Bifurkationen* aufgetreten, wobei bei Änderung von $\hat{x}$ eine Bifurkation sowohl in Richtung zunehmender als auch abnehmender Parameter beobachtet wurde. Zuletzt wurde schließlich die Dynamik der Trajektorien im Orts- und Phasenraum untersucht. Die Parametersätze der Systeme, für welche zuvor eine PSOS erstellt wurde, wurden verwendet, um die Dynamik der vorgefundenen Fixpunkte zu untersuchen. Für größere Frequenzen fanden die Oszillationen mit Periodendauer T entlang der Badkoordinate, für kleiner werdende Frequenzen entlang der Reaktionskoordinate über den Rang-1-Sattel hinweg statt. Zusätzliche periodische Bahnen oszillierten in Richtung der Badkoordinate. Um die TS Trajektorie für das jeweilige System zu bestimmen, wurden für alle Trajektorien schließlich noch die gemittelten kinetischen

Energien bestimmt.

Die aufgefundenen Ergebnisse führen zu einem besseren Verständnis der Reaktionskinetik des in Gleichung (4.1) vorgestellten Modellsystems. So lässt sich nun besser verstehen, wie sich die stattfindende Dynamik durch Änderungen der Systemparameter gezielt beeinflussen lässt, was in einem eingeschränkten Bereich die Kontrolle der Raten, unter anderem durch das Erzeugen von Bifurkationen über periodisches Treiben des Potentials, ermöglicht. Diese Erkenntnis soll in Zukunft genutzt werden um Reaktionsraten gezielter zu kontrollieren [42].

Die bisherigen Untersuchungen der Dynamik auf der NHIM durch Änderungen der Parameter ω_x, $\hat{x}$ und ω_y sind noch nicht abgeschlossen. Für die untersuchten Parameterbereiche trat stets eine reguläre Dynamik auf. Da es sich jedoch um ein nichtlineares System handelt, sollte sich für bestimmte Parametersätze auch eine irreguläre Dynamik über stochastische Strukturen in den Poincaré-Schnitten erkennbar machen lassen. Deterministisches Chaos tritt unter anderem dann auf, wenn viele aufeinanderfolgende Bifurkationen stattfinden, siehe Abbildung 2.5. Daher wäre es durchaus möglich, dass für Änderungen von ω_x, $\hat{x}$ und ω_y weitere immer dichter zusammenrückende Bifurkationen auftreten, welche schließlich zu deterministischem Chaos führen können. Solche Untersuchungen wurden durch numerische Einschränkungen der verwendeten Algorithmen noch nicht getätigt. Zuletzt wäre es sinnvoll, die Ratenkonstanten von Systemen mit unterschiedlicher Anzahl an Fixpunkten mittels verschiedener Verfahren zu bestimmen, um die Verfahren besser zu verstehen und miteinander vergleichen zu können.

Glossar

PSOS

Poincaré-Abbildung oder Poincaré-Schnitt (engl. *Poincaré Surface of Section*): Die Poincaré-Abbildung ist eine Methode, welche sich zur Visualisierung von Phasenräumen in dynamischen Systemen eignet. Dabei werden die Durchstoßpunkte durch eine im Phasenraum festgelegte Schnittebene dargestellt, wodurch das System auf Integrabilität oder auftretende Periodizitäten untersucht werden kann.

BCM

Binäre Kontraktionsmethode (engl. *Binary Contraction Method*): Iterativer Algorithmus zur Bestimmung der NHIM im Phasenraum für ein gegebenes (y, v_y, t).

Poincaré-Birkhoff-Theorem

Theorem, welches Aussagen über Tori mit rationalen Windungszahlen macht. Demnach werden diese bei Störungen des Systems zerstört und erzeugen eine gerade Anzahl an paarweise auftretenden hyperbolischen und elliptischen Fixpunkten.

KAM-Theorem

Theorem, welches Aussagen über die im Phasenraum liegenden Tori mit irrationaler Windungszahl macht. Die Hauptaussage besteht darin, dass für eine kleine Störung fast alle Tori (diejenigen mit genügend irrationalem Frequenzverhältnis) die Störung „überstehen“.

DS

Trennfläche (engl. *Dividing Surface*): Die Einführung einer Trennfläche ermöglicht das Untersuchen des Flusses der Teilchen im Phasenraum, wodurch Reaktionsraten bestimmbar sind. Diese Trennfläche wird an die NHIM angeheftet und unterteilt den Phasenraum in Edukte und Produkte.

NHIM

Normal hyperbolisch invariante Mannigfaltigkeit (engl. *Normally Hyperbolic Invariant Manifold*): Mannigfaltigkeit im Phasenraum, welche der Vereinigung aller Übergangszustände entspricht. Teilchen, welche auf der NHIM liegen, werden diese zu keinem Zeitpunkt verlassen und können weder Edukten noch Produkten zugeordnet werden. Die Kenntnis über die Dynamik der NHIM wird benötigt zur Konstruktion der DS.

TS

Übergangszustand (engl. *Transition State*): Zustände, welche sich auf der NHIM befinden, werden als Übergangszustände bezeichnet.

TS Trajektorie

Transition State Trajektorie (engl. *Transition State Trajectory*): Bezeichnung für die auf der NHIM liegende Trajektorie, welche die gleiche Periodizität wie die NHIM aufweist. Beim Auftreten mehrerer solcher Trajektorien wird die Trajektorie mit geringster gemittelter Energie über eine Schwingung als TS Trajektorie bezeichnet.

TST

Theorie des Übergangszustands (engl. *Transition State Theory*): Theorie zur Beschreibung von Reaktionskinetik. Durch die Einführung eines Übergangszustands lassen sich Systeme in Subsysteme unterteilen. Dynamische Änderungen der Zustände lassen sich dann über Ratengleichungen beschreiben.

Literatur

[1] K.S. Pitzer, F.T. Smith und H. Eyring. „The Transition State“. In: *Special Publ. London: Chemical Society* (1962), S. 53.

[2] P. Pechukas. „Transition State Theory“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 32.1 (1981), S. 159–177. DOI: 10.1146/annurev.pc.32.100181.001111.

[3] B.C. Garrett and D.G. Truhlar. „Generalized transition state theory. Classical mechanical theory and applications to collinear reactions of hydrogen molecules“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 83.8 (1979). doi: 10.1021/j100471a031, S. 1052–1079. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j100471a031.

[4] J.T. Hynes. „Chemical Reaction Dynamics in Solution“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 36.1 (1985), S. 573–597. DOI: 10.1146/annurev.pc.36.100185.003041.

[5] B.J. Berne and M. Borkovec and J.E. Straub. „Classical and modern methods in reaction rate theory“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 92.13 (1988), S. 3711–3725. ISSN: 0022-3654. DOI: https://doi.org/10.1021/j100324a007.

[6] P. Hänggi, P. Talkner und M. Borkovec. „Reaction-rate theory: fifty years after Kramers“. In: *Rev. Mod. Phys.* 62 (2 Apr. 1990), S. 251–341. DOI: 10.1103/RevModPhys.62.251.

[7] G.A. Natanson, B.C. Garrett, T.N. Truong, T. Joseph und D.G. Truhlar. „The definition of reaction coordinates for reaction-path dynamics“. In: *The Journal of Chemical Physics* 94.12 (1991), S. 7875–7892. DOI: 10.1063/1.460123.

[8] E. Pollak und P. Talkner. „Reaction rate theory: What it was, where is it today, and where is it going?“ In: *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* 15.2 (2005), S. 026116. DOI: 10.1063/1.1858782.

[9] H. Waalkens, R. Schubert und S. Wiggins. „Wigners dynamical transition state theory in phase space: classical and quantum“. In: *Nonlinearity* 21.1 (2007), R1–R118. DOI: 10.1088/0951-7715/21/1/r01.

[10] T. Bartsch, J.M. Moix, R. Hernandez, S. Kawai und T. Uzer. *Time-Dependent Transition State Theory*. John Wiley Sons, Ltd, 2008, S. 191–238. DOI: 10.1002/9780470371572.ch4.

[11] R. Hernandez, T. Uzer und T. Bartsch. „Transition state theory in liquids beyond planar dividing surfaces“. In: *Chemical Physics* 370.1 (2010). Dynamics of molecular systems: From quantum to classical, S. 270–276. ISSN: 0301-0104. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.01.016.

[12] D.G. Truhlar und B.C. Garrett. „Multidimensional Transition State Theory and Validity of Grote-Hynes Theory“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104.5 (2000), S. 1069–1072. ISSN: 1520-6106. DOI: https://doi.org/10.1021/jp992430l.

[13] D.G. Truhlar, B.C. Garrett und S.J. Klippenstein. „Current Status of Transition-State Theory“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100.31 (1996), S. 12771–12800. ISSN: 0022-3654. DOI: https://doi.org/10.1021/jp953748q.

[14] T. Komatsuzaki und R.S. Berry. „Dynamical hierarchy in transition states: Why and how does a system climb over the mountain?“ In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 98.14 (2001), S. 7666–7671. ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.131627698.

[15] C. Jaffé, D. Farrelly und T. Uzer. „Transition State Theory without Time-Reversal Symmetry: Chaotic Ionization of the Hydrogen Atom“. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (4 Jan. 2000), S. 610–613. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.610.

[16] M. Toller, G. Jacucci, G. DeLorenzi und C.P. Flynn. „Theory of classical diffusion jumps in solids“. In: *Phys. Rev. B* 32 (4 Aug. 1985), S. 2082–2095. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.2082.

[17] C. Jaffé, S.D. Ross, M.W. Lo, J. Marsden, D. Farrelly und T. Uzer. „Statistical Theory of Asteroid Escape Rates“. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (1 Juni 2002). DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.011101.

[18] A. Junginger, M. Dorwarth, J. Main und G. Wunner. „Transition state theory for wave packet dynamics: II. Thermal decay of Bose–Einstein condensates with long-range interaction“. In: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 45.15 (März 2012), S. 155202. DOI: 10.1088/1751-8113/45/15/155202.

[19] A. Junginger, M. Kreibich, J. Main und G. Wunner. „Transition states and thermal collapse of dipolar Bose-Einstein condensates“. In: *Phys. Rev. A* 88 (4 Okt. 2013), S. 043617. DOI: 10.1103/PhysRevA.88.043617.

[20] M. Feldmaier, P. Schraft, R. Bardakcioglu, J. Reiff, M. Lober, M. Tschöpe, A. Junginger, J. Main, T. Bartsch und R. Hernandez. „Invariant Manifolds and Rate Constants in Driven Chemical Reactions“. In: *J. Phys. Chem.* B.123 (2019), S. 2070–2086. DOI: 10.1021/acs.jpcb.8b10541.

[21] S. Wiggins. *Normally Hyperbolic Invariant Manifolds in Dynamical Systems*. Springer New York, 1994. DOI: 10.1007/978-1-4612-4312-0.

[22] M. Tabor. *Chaos and integrability in nonlinear dynamics: an introduction*. Wiley-Interscience publication. Wiley, 1989. ISBN: 9780471827283. URL: https://books.google.de/books?id=5FfvAAAAMAAJ.

[23] S. Wimberger. *Nonlinear Dynamics and Quantum Chaos*. Graduate Texts in Physics. Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-3-319-06343-0.

[24] Y. A. Kuznetsov. *Elements of Applied Bifurcation Theory*. Bd. 112. Applied Mathematica Sciences. Springer, 1995. ISBN: 0-387-98382-1.

[25] G. Boeing. „Visual Analysis of Nonlinear Dynamical Systems: Chaos, Fractals, Self-Similarity and the Limits of Prediction“. In: *Systems* 4.4 (2016). ISSN: 2079-8954. DOI: 10.3390/systems4040037.

[26] J. Main. *Nichtlineare Dynamik*. Vorlesungsskript. Universität Stuttgart, 2014. URL: http://www.theo1.physik.uni-stuttgart.de/lehre/vorlesungen/nonlin2/ss2015/NichtlineareDynamik.pdf.

[27] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens und K. R. Wilson. „A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters“. In: *The Journal of Chemical Physics* 76.1 (1982), S. 637–649. DOI: 10.1063/1.442716.

[28] M. Tschöpe, M. Feldmaier, J. Main und R. Hernandez. „Neural network approach for the dynamics on the normally hyperbolic invariant manifold of periodically driven systems“. In: *Phys. Rev. E* (eingereicht (2019)).

[29] R. Bardakcioglu, A. Junginger, M. Feldmaier, J. Main und R. 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.

[30] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson et al. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. [Online; aufgerufen am 15.08.2019]. 2001. URL: http://www.scipy.org/.

[31] J.A. Nelder und R. Mead. „A Simplex Method for Function Minimization“. In: *The Computer Journal* 7.4 (1965), S. 308–313. DOI: 10.1093/comjnl/7.4.308.

[32] J. Reiff. *Dynamik und Trennflächen für getriebene Systeme mit zwei zeitabhängigen Sattelpunkten*. Masterarbeit. Universität Stuttgart, 12. Okt. 2018. DOI: /10.18419/opus-10060.

[33] R. Bardakcioglu. *Time-Dependent Transition State Theory to Determine Dividing Surfaces and Reaction Rates in Multidimensional Systems*. Masterarbeit. Universität Stuttgart, 25. Apr. 2018. DOI: 10.18419/opus-10052.

[34] M. Tschöpe. *Application of neural networks to determine the transition state trajectory in periodically driven systems with two or more degrees of freedom*. Masterarbeit. Universität Stuttgart, 21. Sep. 2018. DOI: 10.18419/opus-10061.

[35] J.P. Schraft. *Neural networks for the approximation of time-dependent dividing surfaces in Transition State Theory*. Masterarbeit. Universität Stuttgart, 9. Nov. 2017.

[36] M.J. Lober. *Parameter Dependent Rates in Transition State Theory for Periodically Driven Systems*. Bachelorarbeit. Universität Stuttgart, 26. Aug. 2018. DOI: 10.18419/opus-10215.

[37] P. Schraft, A. Junginger, M. Feldmaier, R. Bardakcioglu, J. Main, G. Wunner und R. Hernandez. „Neural network approach to time-dependent dividing surfaces in classical reaction dynamics“. In: *Phys. Rev. E* 97 (4 Apr. 2018), S. 042309. DOI: 10.1103/PhysRevE.97.042309.

[38] H. G. Schuster. *Deterministic Chaos: An Introduction*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 1994. DOI: 10.1017/S0263034600002639.

[39] T. Bartsch, T. Uzer und R. Hernandez. „Stochastic transition states: Reaction geometry amidst noise“. In: *The Journal of Chemical Physics* 123.20 (2005), S. 204102. DOI: 10.1063/1.2109827.

[40] T. Bartsch, R. Hernandez und T. Uzer. „Transition State in a Noisy Environment“. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (5 Juli 2005), S. 058301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.058301.

[41] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 1*. Springer Spektrum, 2018. DOI: 10.1007/978-3-662-57584-0.

[42] J. Reiff, R. Bardakcioglu, M. Feldmaier, J. Main und R. Hernandez. „Enhancing and controlling rates in model chemical reactions through external driving“. In Vorbereitung (2019).

Danksagung

Diese Bachelorarbeit wäre nicht ohne die Hilfe zahlreicher Menschen entstanden, denen ich dafür sehr dankbar bin. Mein besonderer Dank gilt hierbei

- Herrn Prof. Dr. Jörg Main für die Möglichkeit, meine Bachelorarbeit am 1. Institut für Theoretische Physik schreiben zu dürfen. Für zahlreiche Hilfestellungen und die gute Betreuung bin ich sehr dankbar.
- Der Arbeitsgruppe des ITP1 welche sich mit der Transition State Theory beschäftigt. Für eine gut gelungene Einführung in das Themengebiet, zahlreiche Hilfestellungen und Anregungen sowie Beihilfe bei Programmieraufgaben möchte ich mich bei meinem Betreuer Johannes Reiff sowie Tobias Mielich, Robin Bardakcioglu, Matthias Feldmaier und Martin Tschöppe herzlich bedanken.
- Allen Mitgliedern des Institus für eine unterhaltsame und angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Meiner Familie, ohne deren Unterstützung ich dieses Studium nicht hätte bewältigen können.
- Herrn Erich Matt, ohne dessen Enthusiasmus ich wohl nie ein Physik-Studium auf mich genommen hätte.

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 6. September 2019 *Manuel Kuchelmeister*