Ising-Modelle mit konkurrierenden Wechselwirkungen: Analytische und numerische Untersuchungen

Diplomarbeit
von
Boris Neubert

Universität des Saarlandes
Institut für Theoretische Physik
Lehrstuhl Prof. Dr. R. Siems
Saarbrücken 1994

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 0

Einleitung

0.1 Übersicht

Mit der Entdeckung von mehr und mehr Materialen, die modulierte Strukturen aufweisen, ging in den 80er Jahren ein zunehmendes Interesse an theoretischen Modellen einher, die eine Erklärung der experimentell gefundenen Sachverhalte liefern sollten. Die vorliegende Untersuchung erwuchs aus der Zielsetzung, diese modulierten Strukturen im Rahmen des ANNNI-Modells, also eines Pseudospinmodells mit frustrierten Wechselwirkungen zu verstehen. Sie knüpft an bestehende Arbeiten zu dieser Thematik an, verallgemeinert bestehende Untersuchungen zu den Grundlagen und Einzelheiten des Modells und zeigt, daß es zwanglos experimentelle Ergebnisse erklärt.

Kapitel 1 stellt die Welt der Pseudospinmodelle vor und erläutert einige ihrer Grundlagen.

Im darauffolgenden Kapitel werden die grundlegenen Eigenschaften des allgemeinen ANNNI-Modells untersucht und Parallelen zu den Ergebnissen des ursprünglichen ANNNI-Modells aufgezeigt. Es werden die Grundlagen für den in den folgenden Kapiteln durchgeführten Vergleich mit experimentellen Phasendiagrammen gelegt und eine effiziente Methode zu ihrer Berechnung vorgestellt.

Kapitel 3 behandelt auf algebraischem Niveau in geraffter Form die Theorie der symplektischen Matrizen, die neuerdings besonderes Interesse im Zusammenhang mit Pseudospinmodellen (ANNNI, Doppel-Spin-Modell) gefunden haben und auch in vielen anderen Teilgebieten der Physik wichtig sind.

Die Fixpunktentwicklung beim ANNNI-Modell führt auf symplektische Matrizen. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 4 dargestellt, wo auch das Eigenwertproblem symplektischer 6×6-Matrizen allgemein gelöst wird.

Im fünften und den darauffolgenden Kapiteln werden die vorhergehenden Überlegungen auf Betaincalciumchloriddihydrat angewandt, das ein besonders reichhaltiges Phasendiagramm aufweist. Theoretische Ergebnisse werden mit experimentellen Resultaten verglichen.

Am Ende der Arbeit steht in Kapitel 8 eine Zusammenfassung der gefundenen Resultate und ihre Bewertung.

0.2 Verzeichnis der Symbole

Symbol	Bedeutung
a_1, a_2, a_3	Gitterkonstanten
$\overline{a}$	gemittelte Gitterkonstante
A	Freie Energie gewisser Spinkonfigurationen
ANNNI	Axial Next Nearest Neighbour Ising
A3NNI	Axial Third Next Nearest Neighbour Ising
B	FROBENIUSsche Begleitmatrix
BCCD	Betaincalciumchloriddihydrat
$\mathbb{C}$	Komplexe Zahlen
$c_{\mu\nu}$	Elastische Konstanten (VOIGTsche Notation)
Dh	JACOBIsche Matrix von h
$\mathcal{F}$	Freie Energie
E	Einheitsmatrix
F	Freie Energie pro Spin
F_0	Freie Energie pro Spin im Grundzustand
f	reduzierte Freie Energie pro Spin F/J_1
G	Produkt der Dh über eine Periode der S_z^2
h	den Gleichgewichtsbedingungen entsprechende nichtlineare Abbildung
$\mathcal{H}$	HAMILTONoperator
$\imath$	imaginäre Einheit
J_k	Wechselwirkungskonstante zweier Pseudospins im Abstand k
k_B	BOLTZMANNkonstante
m	Periodizitätslänge der S_z
M	Periodizitätslänge der S_z^2
M_1,M_2	Multiphasenpunkte
MFA	mean field approximation
$\mathbb{N}$	natürliche Zahlen
N	Reichweite der Wechselwirkungen J_k
p	hydrostatischer Druck
P	$2N$-dimensionaler Vektor der Pseudospins
$P_{\mu\nu}$	Piezoelastische Konstanten (VOIGTsche Notation)
$\mathbb{Q}$	rationale Zahlen
$\mathbb{R}$	reelle Zahlen
R	Restglied einer Reihenentwicklung
$\underline{P}_s$	spontane makroskopische Polarisation
P_x, P_y	Komponenten der Polarisation
$\mathcal{S}$	Entropie
S	Mittelwert des Pseudospins σ, kurz „Pseudospin“ oder „Spin“
T	Temperatur
T_{krit}	Grenztemperatur zur Para-Phase
$\mathcal{U}$	Innere Energie
u_k	reduzierter Parameter J_k/J_N
$\mathbb{Z}$	ganze Zahlen

Z	Zustandssumme
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	$1/k_B T$
δ_{ij}	KRONECKERsymbol
$\epsilon_{\mu\nu}$	Verzerrungstensor (VOIGTsche Notation)
ϵ_{ijk}	LEVI-CIVITAsymbol
Θ	reduzierte Temperatur $k_B T/J_1$
κ	reduzierter Parameter $-J_2/J_1$
λ	reduzierter Parameter $-J_3/J_1$
λ	Eigenwert
$\underline{\sigma} = (\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3)$	Vektor der PAULIschen Spinmatrizen
σ	elektrische Flächenladungsdichte
$\chi()$	charakteristisches Polynom
Φ	Proportionalitätsfaktor in Gleichung 7.8
$\\| \cdot \\|$	Betrag eines Vektors
$\langle \cdot, \cdot \rangle$	Bilinearform

Kapitel 1

Pseudospinmodelle

1.1 Kristallmodell

Viele kristalline Festkörper zeichnen sich dadurch aus, daß für die Einheitszelle zwei äquivalente Minima des lokalen Potentials existieren (Abbildung 1.1). Geht die Zelle von dem einen in das andere Minimum über, so sind damit Translationen und/oder Rotationen von Atomen bzw. Atomgruppen verbunden.

An dieser Stelle sollen dafür zwei Beispiele angeführt werden. Bei Kaliumdiphosphat (KDP, KH_2PO_4) sind die Phosphat-Tetraeder durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, wobei sich jeweils zwei Protonen in der Nähe jeder PO_4-Gruppe aufhalten. Diese Protonen spüren ein Doppelminimumpotential. Zwischen den beiden mehrdimensionalen Mulden des Potentials sind Translationsübergänge möglich.

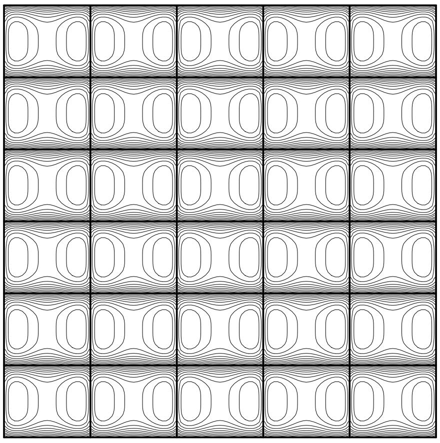


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau eines Kristalls (Äquipotentiallinien)

Ein Beispiel für Rotationsübergänge bildet Natriumnitrit ($NaNO_2$). Die Nitrit-Gruppen sind gewinkelt und können sich im Prinzip um die drei Raumrichtungen drehen. Es gibt zwei äquivalente Gleichgewichtslagen. Eine eingehendere Untersuchung der möglichen Rotationsübergänge zeigt, daß sich die NO_2-Gruppe bevorzugt auf einem bestimmten Reaktionsweg dreht.

Im folgenden soll die Dynamik von Ordnungs-Unordnungs-Ferroelektrika und -Antiferroelektrika auf einem mikroskopischen Niveau untersucht werden.

1.2 Der Pseudospinformalismus

1.2.1 Das transversale Isingmodell

Die quantenmechanische Beschreibung des Kristalls führt auf ein hochdimensionales Schrödingerproblem: Der Hamiltonoperator unseres Systems ist abhängig von allen Koordinaten und Impulsen aller Atome oder Ionen, aus welchen der Kristall besteht. Die Tatsache, daß wir es in der Einheitszelle im wesentlichen mit nur zwei Zuständen zu tun haben, kann dazu herangezogen werden, diese große Anzahl an Variablen zu reduzieren [9]. Dies soll im folgenden durchgeführt werden.

Wir denken uns die Einheitszellen mit einem ganzzahligen Zellindex $n \in \mathbb{Z}$ geeignet durchnumeriert. Der HAMILTONoperator des Systems kann als Summe aus den HAMILTONoperatoren $\mathcal{H}^1$ für eine Zelle und einem Wechselwirkungsterm $\mathcal{H}^{WW}$ geschrieben werden:

$$\mathcal{H} = \sum_n \mathcal{H}_n^1 + \sum_{n,n'} \mathcal{H}_{n,n'}^{WW}$$

Die Summation erstreckt sich über alle Zellen des Kristalls.

Das lokale Potential besitze zwei äquivalente Minima (vgl. vorhergehenden Abschnitt), die wir der Einfachheit halber mit rechts und links voneinander unterscheiden wollen. Wenn diese mehrdimensionalen Mulden hinreichend tief sind, kann man die Bewegung in ihnen vernachlässigen und man gelangt zu einem typischen „Order-Disorder-Modell". In diesem Fall ist der Grundzustand zweifach entartet. Die Möglichkeit quantenmechanischen Tunnelns bei endlicher Potentialbarriere zwischen den Minima hebt diese Entartung auf. Der Grundzustand spaltet in zwei energetisch dicht benachbarte Zustände auf: einen symmetrischen $|+\rangle$ und einen antisymmetrischen $|-\rangle$. Neben dem Grundzustand gibt es auch angeregte Zustände, der Abstand zum nächsthöheren Energieniveau ist jedoch verglichen mit der der Aufspaltung des Grundzustanddubletts so groß, daß man sich in sehr guter Näherung auf ein Zwei-Niveau-System beschränken kann. Für jedes Zwei-Niveau-System können die Teilchen-Operatoren durch den Einheitsoperator und die drei Spin-$\frac{1}{2}$-Operatoren ausgedrückt werden. Die PAULIschen Spinmatrizen

$$\sigma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & -\imath/2 \\ \imath/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^3 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$$

bilden zusammen mit der 2×2-Einheitsmatrix eine Basis des Vektorraums der HERMITEschen 2×2-Matrizen, mit deren Hilfe wir nun den HAMILTONoperator des Modellkristalls anschreiben wollen.

Wir wechseln zuerst in die Besetzungszahldarstellung. Betrachten wir dazu die zwei möglichen quantenmechanischen Zustände $|\quad\rangle$, den symmetrischen $|+\rangle$ und den antisymmetrischen $|-\rangle$. Beliebige Einteilchenoperatoren T^1 können dann vermittels Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Teilchen in einem dieser Zustände beschrieben werden durch

$$T^1 = \sum_{\alpha,\beta \in \{+,-\}} \langle \alpha | T^1 | \beta \rangle a_\alpha^\dagger a_\beta.$$

Analog schreiben wir Zweiteilchenoperatoren T^2 in der Form

$$T^2 = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta \in \{+,-\}} \langle \alpha\beta | T^2 | \gamma\delta \rangle a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_\gamma a_\delta.$$

In der Besetzungszahldarstellung mit Erzeugungsoperatoren $a_\alpha^{n\dagger}$ und Vernichtungsoperatoren a_α^n für das Teilchen n im symmetrischen ($\alpha = +$) bzw. antisymmetrischen ($\alpha = -$) Zustand ist der Einteilchen-HAMILTONoperator diagonal. Der gesamte HAMILTONoperator schreibt sich dann

$$\mathcal{H} = \sum_n \sum_{\alpha\in\{+,-\}} E^n_\alpha a^{n\dagger}_\alpha a^n_\alpha + \sum_{n,n'} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta\in\{+,-\}} V^{n,n'}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} a^{n\dagger}_\alpha a^n_\beta a^{n'\dagger}_\gamma a^{n'}_\delta . \tag{1.1}$$

$E^n_- - E^n_+$ gibt die Energieaufspaltung des Grundzustandsdubletts durch den Tunneleffekt wieder, $V^{n,n'}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$ beschreibt eine allgemeine Wechselwirkung zwischen den Einheitszellen n und n', welche nicht nur vom Abstand der Einheitszellen sondern auch von deren Quantenzuständen abhängt.

Die Bedingung, daß wir es in der Einheitszelle mit genau einem Teilchen zu tun haben, kann als

$$a^{n\dagger}_+ a^n_+ + a^{n\dagger}_- a^n_- = 1$$

geschrieben werden. Mit neuen Operatoren als Linearkombinationen der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$\sigma^1_n = \frac{1}{2}(a^{n\dagger}_+ a^n_- + a^{n\dagger}_- a^n_+) \tag{1.2}$$

$$\sigma^2_n = \frac{1}{2}(a^{n\dagger}_+ a^n_- - a^{n\dagger}_- a^n_+) \tag{1.3}$$

$$\sigma^3_n = \frac{1}{2}(a^{n\dagger}_+ a^n_+ - a^{n\dagger}_- a^n_-), \tag{1.4}$$

die die bekannten Vertauschungsrelationen für PAULIsche Spinoperatoren

$$[\sigma^i_n, \sigma^j_{n'}] = \imath \epsilon_{ijk} \delta_{n,n'} \sigma^k_n$$

erfüllen, ergibt sich aus Gleichung 1.1 mit den folgenden Bezeichungen

$$\begin{aligned} \Omega_n &= E^n_- - E^n_+ + \sum_{n',n''} (V^{n',n''}_{----} + V^{n',n''}_{++++}) \\ J_{n,n'} &= -4V^{n,n'}_{+-+-} \\ B_{n,n'} &= 2V^{n,n'}_{++--} - V^{n,n'}_{++++} - V^{n,n'}_{----} \end{aligned}$$

für den HAMILTONoperator

$$\mathcal{H} = -\sum_n \Omega_n \sigma^1_n - \frac{1}{2}\sum_{n,n'} J_{n,n'} \sigma^3_n \sigma^3_{n'} - \frac{1}{2}\sum_{n,n'} B_{n,n'} \sigma^1_n \sigma^1_{n'}.$$

Man kann zeigen, daß die Terme mit B klein sind im Vergleich zu den Termen mit Ω und so werden sie gewöhnlich vernachlässigt. Der Parameter Ω gibt unter Vernachlässigung der Summe die Aufspaltung des Grundzustandsdubletts wieder und wird als Tunnelfrequenz bezeichnet. Diese Herleitung führt uns schließlich zum HAMILTONoperator des Transversalen ISINGmodells:

$$\mathcal{H} = -\sum_n \Omega_n \sigma^1_n - \frac{1}{2}\sum_{n,n'} J_{n,n'} \sigma^3_n \sigma^3_{n'} \tag{1.5}$$

Wir merken an, daß die Tunnelfrequenz stark von der Teilchenmasse im Doppelminimumpotential und von der Barrierenhöhe abhängt. Wir werden daher auch den Tunnelterm vernachlässigen können, wenn wir sicherstellen, daß die Masse genügend groß ist.

1.2.2 Bedeutung der Spinoperatoren

Den abstrakt in 1.2 eingeführten Spinoperatoren kommen die folgenden Bedeutungen zu:

- σ_n^1 repräsentiert den Brutto-Teilchenstrom bzw. Tunnelstrom in der n-ten Zelle, d.h. die Gesamtzahl der Teilchen, die sich vom linken in das rechte Minimum bewegen plus diejenigen, die sich von rechts nach links bewegen.
- σ_n^2 ist ein Maß für den Netto-Teilchenstrom, das ist der Strom der Teilchen vom rechten ins linke Minimum.
- σ_n^3 gibt den Besetzungsüberschuß in der linken Mulde des Doppelmimumpotentials von Zelle n an.

Der HAMILTONoperator unseres Systems lautet somit

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{n,n'} J_{n,n'}\sigma_n^3\sigma_{n'}^3. \tag{1.6}$$

1.2.3 Das ANNNI-Modell

Das ANNNI-Modell wurde zum ersten Mal von ELLIOT [27] im Jahre 1961 untersucht, um die sinusförmig modulierten Phasen in Erbium zu erklären. Mit dem wachsenden Interesse an modulierten Strukturen seit Ende der 70er Jahre wurde das ursprüngliche Modell Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die unter anderem von BAK et al. [5, 41, 4, 42], FISHER et al. [30, 31, 73, 79, 32, 29], SELKE et al. [68, 70, 71, 72, 73, 23, 32, 69, 29], SIEMS und TENTRUP [81, 76, 15, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87] sowie YEOMANS et al. [6, 72, 94] durchgeführt wurden.

Das ANNNI-Modell ist ein einfaches Modell, das Phasenübergänge zwischen verschiedenen modulierten Strukturen aufweist. In dieser Arbeit und vor allem in allgemeinen Abschnitten wird besonderes Augenmerk auf ein verallgemeinertes ANNNI-Modell gelegt.

Bei diesem Modell, das man üblicherweise für tetragonale Gitter diskutiert, läßt man nur die ferroelektrische Nächste-Nachbar-Wechselwirkung $J_0 > 0$ in einer Ebene und Wechselwirkungen $J_k,\ k > 0$, zwischen k-ten Nachbarn entlang der tetragonalen Achse zu.

Es sei N die maximale Reichweite der Wechselwirkungen, ab welcher diese so stark abgefallen sein sollen, daß wir sie zu Null annehmen können. Damit ergibt sich für den HAMILTONoperator des ANNNI-Modells:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{z}\left(4J_0(\sigma_z^3)^2 + \sum_{k=1}^{N} J_k\sigma_z^3(\sigma_{z-k}^3 + \sigma_{z+k}^3)\right) \tag{1.7}$$

Der Faktor 4 wurde aus Konventionsgründen zugefügt, da im tetragonalen Gitter jeder Pseudospin vier gleichberechtigte Nachbarn in einer Ebene hat. Wir könnten ihn durch Umdefinition von J_0 zum Verschwinden bringen, ziehen ihn aber im folgenden immer mit, um einfacher Vergleiche zu früheren Resultaten ziehen zu können.

Aus Gründen, die im Kapitel 7 erläutert werden sollen, bricht man üblicherweise bereits bei Werten von $N = 2$ oder 3 ab. Wenn wir $N = 2$ wählen, so ergibt sich das ursprüngliche ANNNI-Modell von Elliot (1961) bzw. Fischer und Selke (1980). ANNNI steht für „Axial Next Nearest Neigbour Ising“, d.h. für ein axiales Isingmodell mit höchstens übernächsten-Nachbar-Wechselwirkungen. Eine Erweiterung stellt das A3NNI-Modell dar („Axial 3rd Nearest Neigbour Ising“), also ein Modell mit über-übernächsten-Nachbar-Wechselwirkungen. Die bei diesen Modellen gefundenen Eigenschaften sind aber verallgemeinerungsfähig und daher steht im folgenden ANNNI gelegentlich auch für „Axial N-th Nearest Neigbour Ising“.

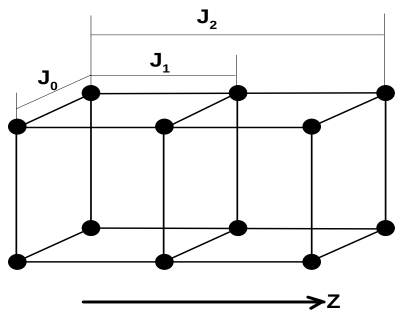


Abbildung 1.2: Schematischer Ausschnitt eines Kristalls mit Pseudospins und Übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen

In Abbildung 1.2 sieht man schematisch einen Ausschnitt aus einem Kristall mit Pseudospins und angedeuteten Wechselwirkungen.

1.3 Die Molekularfeldnäherung

Mit Hilfe des Hamiltonoperators (1.6) bzw. (1.7) kann das zugrundeliegende Modell jedoch nicht exakt behandelt werden. Man bedient sich daher einer Näherung [9, 49].

Die Molekularfeldnäherung (auch „mean field approximation“ oder kurz MFA genannt) geht von der Annahme aus, daß ein Pseudospin nur den thermischen Mittelwert aller mit ihm wechselwirkenden Spins spürt. Der Hamiltonoperator (1.6) in Molekularfeldnäherung ergibt sich zu

$$\mathcal{H}^{MFA} = -\sum_{n,n'} J_{n,n'} \left(\langle \sigma_n^3 \rangle \sigma_{n'}^3 + \frac{1}{2} \langle \sigma_n^3 \rangle \langle \sigma_{n'}^3 \rangle \right)$$

worin die spitzen Klammern $\langle \cdot \rangle$ die thermische Mittelung bedeuten.

Bei vielen realen Kristallen treten Modulationen nur entlang einer Achse des Kristalls auf. Dies legt es nahe, sich den Kristall aus einer unendlichen Zahl planparalleler Schichten senkrecht zur z-Achse aufgebaut zu denken, in denen die Erwartungswerte von σ^3 gleich sind. Das ist nur dann gewährleistet, wenn die Kopplungen $J_{n,n'}$ innerhalb einer solchen Ebene positiv, d.h. ferroelektrisch sind. Wir bezeichnen das Doppelte des Erwartungswertes der Pseudospins in der Schicht $z \in \mathbb{Z}$ mit S_z. Der Einfachheit halber meinen wir in Zukunft mit dem Ausdruck „Pseudospin“ oder kurz „Spin“ immer diesen Mittelwert[1]

$$S_z = 2\langle \sigma_n^3 \rangle, \qquad n \in \text{Ebene } z$$

Der Wertebereich der so definierten Pseudospins ist das Intervall $[-1, 1]$.

[1] Oft liest man auch die Bezeichnung „Polarisation“ oder „Magnetisierung“ für S_z, die aber nichtnotwendig identisch ist mit der elektrischen Polarisation oder Magnetisierung. Diese Bezeichnungsweise wird daher in der vorliegenden Arbeit tunlichst vermieden. Der Zusammenhang zwischen Pseudospins und elektrischer Polarisation wird in Kapitel 7 im Detail dargestellt.

Mit den so eingeführten Pseudospins und Wechselwirkungen ergibt sich für die Freie Energie $\mathcal{F} = \mathcal{U} - T\mathcal{S}$ des ANNNI-Modells:

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{2}\sum_z \Big(4J_0 S_z^2 + \sum_{k=1}^{N} S_z J_k (S_{z+k} + S_{z-k})\Big) + k_B T \sum_z \int_0^{S_z} \operatorname{artanh} x \, dx \qquad (1.8)$$

Kapitel 2

ANNNI-Modelle

2.1 Grundlagen

2.1.1 Reduzierte Größen

Es ist bisweilen nützlich, die folgenden dimensionslosen reduzierten Parameter zu betrachten:

$$\Theta = \frac{k_B T}{J_1} \tag{2.1}$$

$$f = \frac{F}{J_1} \tag{2.2}$$

Wenn wir das Modell mit höchstens Übernächste- oder Drittnächste-Nachbar-Wechselwirkungen untersuchen, wollen wir die Bezeichnungen

$$\kappa = -\frac{J_2}{J_1} \tag{2.3}$$

$$\lambda = -\frac{J_3}{J_1} \tag{2.4}$$

benutzen. Dabei ist es Usus, die ANNNI-Modelle für $J_0 = J_1$ zu betrachten.

2.1.2 Freie Energie

Die Freie Energie (1.8)

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{2}\sum_z \Big(4J_0 S_z^2 + \sum_{k=1}^{N} S_z J_k (S_{z+k} + S_{z-k})\Big) + \sum_z k_B T \int_0^{S_z} \operatorname{artanh} x \, dx$$

ist diejenige thermodynamische Zustandsfunktion, die unter isotherm-isobaren Bedingungen ihr Minimum annimmt.

Der Entropieterm in der Freien Energie wird oft als Integral über den Areatangens Hyperbolicus geschrieben. Mit

$$\operatorname{artanh} x = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x}$$

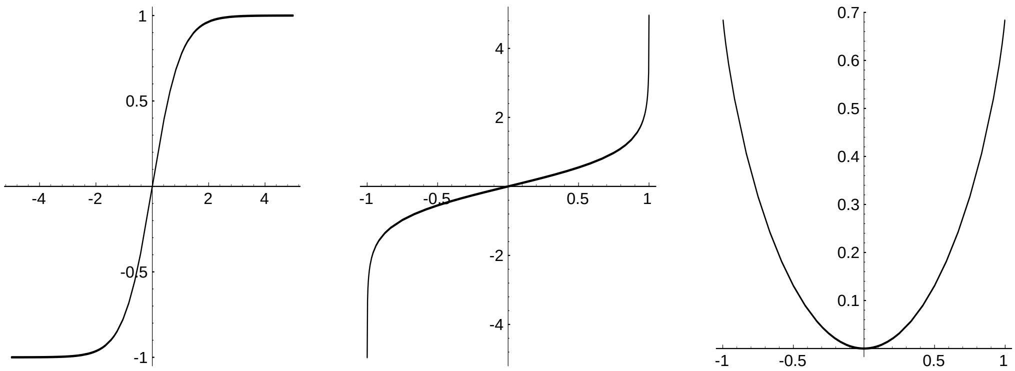


Abbildung 2.1: Die Graphen von Tangens Hyperbolicus, Areatangens Hyperbolicus und integralem Areatangens Hyperbolicus

können wir auch

$$\int_0^S \operatorname{artanh} x \, dx = \frac{1}{2}\left[(1+S)\ln(1+S) + (1-S)\ln(1-S)\right]$$

schreiben. Der Integrand $\operatorname{artanh} S$ divergiert für $S \to 1$, nicht aber das Integral:

$$\begin{aligned} \int_0^1 \operatorname{artanh} x \, dx &= \lim_{S\to 1} \int_0^S \operatorname{artanh} x \, dx \\ &= \ln 2 + \frac{1}{2} \underbrace{\lim_{S\to 1}[(1-S)\ln(1-S)]}_{\lim_{u\to 0}[u \ln u]=0} \\ &= \ln 2 \end{aligned}$$

Da artanh eine antisymmetrische Funktion ist, ist der integrale Aretangens Hyperbolicus symmetrisch. Er ist außerdem strikt monoton wachsend auf $(0,1)$. Damit finden wir

$$\int_0^{\pm S} \operatorname{artanh} x \, dx \in [0, \ln 2]$$

Hieraus resultiert insbesondere, daß sich bei einer Umkehr aller Pseudospins $S_z \mapsto -S_z, \quad z \in \mathbb{Z}$, der Wert der Freien Energie $\mathcal{F}$ nicht ändert. Die physikalische Ursache ist die Symmetrie des zugrundeliegenden Potentials.

2.1.3 Die Gleichgewichtsbedingungen

Eine stabile Konfiguration der Pseudospins liegt genau dann vor, wenn die Freie Energie $\mathcal{F}$ ein globales Minimum bezüglich aller Konfigurationen der Pseudospins annimmt. Im Falle eines lokalen Minimums der Freien Energie, das nicht gleich dem globalen Minimum ist, ist der Zustand metastabil.

Wir betrachten die Freie Energie $\mathcal{F}$ als Funktion, die auf dem unendlichdimensionalen Kubus $K := \ldots \times [-1,1] \times [-1,1] \times [-1,1] \times \ldots$ erklärt ist. Lokale Extrema, die per definitionem nur im Inneren $\operatorname{Int} K = \ldots \times (-1,1) \times (-1,1) \times \ldots$ existieren, liegen vor, wenn $\nabla_{\{S_z\}}\mathcal{F} = 0$. Diese Forderung führt zu einem Satz von abzählbar unendlich vielen nichtlinearen gekoppelten Gleichungen

$$0 = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial S_z} = -4J_0 S_z - \sum_{k\geq 1} J_k(S_{z-k} + S_{z+k}) + k_B T \operatorname{artanh} S_z \qquad z \in \mathbb{Z}, \tag{2.5}$$

die simultan erfüllt sein müssen. Das sind die sogenannten Gleichgewichtsbedingungen.

Wenn das lokale Extremum ein Maximum ist, dann ist die HESSEsche Matrix

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial S_i \partial S_j} \right)$$

negativ definit, im Falle eines Minimums positiv definit und bei einem Sattelpunkt indefinit.

2.2 Modulierte Strukturen

Das ANNNI-Modell wurde dazu konzipiert, Materialien mit modulierten Strukturen zu beschreiben [70, 81]. Diese zeigen in Abhängigkeit von den äußeren Parametern, wie etwa Temperatur, Druck, elektrischem Feld, räumliche Modulationen gewisser physikalischer Größen, die man vermittels kristallographischer Meßmethoden sichtbar machen kann. So weisen Cer-Verbindungen (CeSb, CeBi) oder Thulium (Tm) eine Modulation des magnetischen Moments auf. In ferroelektrischen Systemen wie etwa $NaNO_2$ beobachtet man ein räumlich variierendes Profil der Polarisation. Binäre Legierungen (Al_3Ti, Cu_3Pd, Au_3Zn, Ag_3Mg, Cu_3Al, AuCu) weisen wechselnde Besetzungen der Gitterplätze auf. Eine außergewöhnlich große Vielfalt von modulierten Strukturen weisen einige Betain-Verbindungen auf, unter denen das zur Zeit intensiv erforschte BCCD (siehe dazu Kapitel 5) besonders hervorsteht.

Im ANNNI-Modell wird die Modulation im zu modellierenden Material beschrieben durch eine Modulation der Pseudospins. Der Pseudospin beschreibt den Zustand einer Einheitszelle. Man beachte, daß man zwar von nur einem Spin pro Ebene redet, daß es sich aber durch die Wechselwirkungen in einer Ebene um ein dreidimensionales Modell handelt.

Eine Lösung der Gleichgewichtsbedingungen 2.5 zu vorgegebenen Werten der Parameter $\{T, J_0, J_1, \ldots\}$ wird im allgemeinen zu einer Kette von Ebenen mit unterschiedlichem Betrag und Vorzeichen führen. Wir bezeichnen eine Abfolge von genau n Pseudospins mit gleichem Vorzeichen, der an beiden Enden Spins des umgekehrten Vorzeichens folgen, als „n-Band“.

Die in modulierten Materialien auftretenden Strukturen sind oft periodisch mit einer sich ständig wiederholenden Abfolge immer derselben Bänder. Die Periodenlänge ist hierbei ein ganzzahliges Vielfaches der Gitterkonstanten und man spricht von kommensurablen (C) Strukturen. Zur Beschreibung notiert man die Anzahl der Pseudospins in den einzelnen Bändern und setzt sie in spitze Klammern. So beschreibt etwa $\langle 45 \rangle$ eine sich periodische wiederholende Folge von vier Auf- und fünf Ab-Spins. Gewöhnlich benutzt man bei Wiederholungen derselben Zahlen im Phasensymbol die Potenzschreibweise ($\langle 4^3 5 \rangle$ ist identisch mit $\langle 4445\rangle$). Bei einer ungeraden Anzahl Bänder im Phasensymbol enthält dieses die Spins der halben Periode, bei einer geraden Anzahl alle Spins. Die Struktur selbst bezeichnet man als „Phase“.

Jeder Phase $\langle b_1^{k_1} b_2^{k_2} \dots b_n^{k_n}\rangle$ ordnet man üblicherweise eine Wellenzahl

$$q = \frac{\sum_{i=1}^{n} k_i}{2\sum_{i_1}^{n} k_i b_i} \in \mathbb{Q}$$

zu, gemessen in Vielfachen von $2\pi/$Abstand der Ebenen. Sie ergibt sich als Quotient aus der Anzahl der Bänder im Phasensymbol und der doppelten Anzahl der darin vertretenen Spins. Da die experimentellen Wellenzahlen in Bezug auf die reziproke *Gitterkonstante* gemessen werden, bedarf es unter Umständen einer Modifikation dieser Formel, wenn Ebenenabstand und Gitterkonstante nicht identisch sind (vgl. Kapitel 6).

In vielen Materialien treten neben kommensurablen auch inkommensurable (IC) Strukturen auf, bei denen die Wellenzahl der Modulation ein irrationales Vielfaches der Gitterkonstante ist. Solche Strukturen werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

2.3 Untersuchung des Grundzustandes

Im Hinblick auf die in den Kapiteln 6 und 7 zu untersuchende Problematik ist es von besonderem Interesse, die Phasen im Grundzustand, d.h. bei $T = 0$ zu untersuchen. Dies gestattet es uns nämlich, den Einfluß von Zusatztermen im HAMILTONoperator schon anhand ihrer Wirkung im Grundzustand zu erkennen.

2.3.1 Die Freie Energie im Grundzustand

Für $T = 0$ vereinfacht sich der Ausdruck 1.8 für die Freie Energie zu

$$\mathcal{F}_0 = -\sum_z [2J_0 S_z^2 + \frac{1}{2}\sum_{k\geq 1} J_k(S_{z-k} + S_{z+k})S_z] \tag{2.6}$$

Im folgenden soll die oft verwendete Tatsache, daß im Grundzustand (Index 0) die Beträge aller Pseudospins Eins sind, tatsächlich bewiesen werden.

Zu diesem Zwecke betrachten wir $\mathcal{F}$ jeweils als Funktion $\mathcal{F}_0^{z_0}$ eines bestimmten Pseudospins z_0 mit den anderen Spins und den Wechselwirkungen als Parameter. Dann ist $\mathcal{F}_0^{z_0}$ ein Polynom zweiten Grades in S_{z_0} mit höchstem Koeffizienten $-2J_0$, das auf dem Intervall $[-1, 1]$ erklärt ist. Die Parabel ist wegen $J_0 > 0$ nach unten geöffnet und nimmt daher ihr Minimum auf dem Rand des Intervalls an, also entweder bei $S_{z_0} = +1$ oder $S_{z_0} = -1$. Diese Argumentation gilt für jeden einzelnen Pseudospin z_0. Damit nimmt aber unsere ursprüngliche, auf dem Kubus $K = \ldots \times [-1, 1] \times [-1, 1] \times \ldots$ erklärte Funktion $\mathcal{F}_0$ ihr absolutes Minimum auf dem Rand ∂K an. Das ist die Behauptung.

2.3.2 Die Phasen im Grundzustand

Die Tatsache, daß im Grundzustand alle Pseudospins ± 1 sind, kann nun entscheidend bei der Berechnung der Freien Energie bestimmter Phasen im Grundzustand herangezogen werden.

Der Ausdruck 2.6 beschreibt die Freie Energie des gesamten Kristalls. Um eine handliche Größe zum Vergleich der Phasen zu erhalten, bedienen wir uns der Freien Energie pro Spin F. Im Falle einer Phase γ mit Periodenlänge m errechnet sich diese im Grundzustand zu

$$\begin{aligned} F_0^\gamma &= -2J_0 - \frac{1}{2m}\sum_{z=1}^{m}\sum_{k\geq 1} J_k(S_{z-k}+S_{z+k})S_z \\ &= -2J_0 - \frac{1}{m}\sum_{z=1}^{m}\sum_{k\geq 1} J_k S_z S_{z+k} \end{aligned} \tag{2.7}$$

Um konkrete Ergebnisse zu erzielen, wollen wir im folgenden davon ausgehen, daß alle Wechselwirkungen, die weiter als bis zu dritten Nachbarn reichen, verschwinden. Damit ergibt sich im allgemeinen die Behandlung des A3NNI-Modells.
Es ist notwendig, die Freien Energien einiger spezieller Spinkonfigurationen zu berechnen, mit deren Hilfe wir die Freien Energien beliebiger Konfigurationen ermitteln können.
Wir betrachten eine Grundzustandskonfiguration, bei der einem n-Band weitere Bänder der Längen n_1, n_2 usw. folgen ($n, n_1, n_2, \ldots \in \mathbb{N}$). Wir bezeichnen mit $A_{n;n_1,n_2,\ldots}$ die Freie Energie der n Spins im ersten Band. Die möglichen Konfigurationen mit unterschiedlicher Energie bestimmen sich durch die Anzahl n der Spins im ersten Band und durch die Stellung der drei folgenden Spins. Tabelle 2.1 listet sie alle auf. $A_=$ bezeichnet die Freie Energie eines einzelnen Spins, dem drei oder mehr ebenso ausgerichtete folgen.

Konfiguration	Freie Energie
$+-+-$	$A_{1;1,1,1} = -2J_0 + J_1 - J_2 + J_3$
$+-++$	$A_{1;1,2} = -2J_0 + J_1 - J_2 - J_3$
$+--+$	$A_{1;2,1} = -2J_0 + J_1 + J_2 - J_3$
$+---$	$A_{1;3} = -2J_0 + J_1 + J_2 + J_3$
$++-+-$	$A_{2;1,1,1} = -4J_0$
$++-++$	$A_{2;1,2} = -4J_0 - 2J_3$
$++--+$	$A_{2;2,1} = -4J_0 + 2J_2$
$++---$	$A_{2;3} = -4J_0 + 2J_2 + 2J_3$
$+++-+-$	$A_{3;1,1,1} = -6J_0 - J_1 - J_2 + J_3$
$+++-++$	$A_{3;1,2} = -6J_0 - J_1 - J_2 - J_3$
$+++--+$	$A_{3;2,1} = -6J_0 - J_1 + J_2 + J_3$
$+++---$	$A_{3;3} = -6J_0 - J_1 + J_2 + 3J_3$
$+\underbrace{++\ldots+}_{\geq 3}$	$A_= = -2J_0 - J_1 - J_2 - J_3$

Tabelle 2.1: Energie gewisser Spinkonfigurationen im Grundzustand

Wir erhalten damit beispielsweise für die $\langle 23^n\rangle$-Phasen

$$F_0^{<23^n>} = \frac{1}{2+3n}(A_{2;3} + (n-1)A_{3;3} + A_{3;2,1})$$

und für die $\langle 3^n4\rangle$-Phasen

$$F_0^{<3^n4>} = \frac{1}{3n+4}(nA_{3;3} + A_= + A_{3;3}).$$

Für Phasen, die nur Bänder der Länge ≥ 3 enthalten, geben wir die Freie Energie bei $T=0$ als Funktion der Wellenzahl an. Die Energie eines Z-Bandes ist

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_0^Z &= (Z-3)\cdot A_= + A_{3,3} \\ &= -2ZJ_0 - (Z-2)J_1 - (Z-4)J_2 - (Z-6)J_3. \end{aligned}$$

Da die Wellenzahl $q \in \mathbb{Q}$ als der Quotient aus Anzahl der Bänder und doppelter Anzahl der darin vertretenen Spins definiert ist, beschreibt der halbe Kehrwert von q die mittlere Anzahl Spins pro Band. Wenn wir also in vorstehender Formel die Bandlänge Z durch $1/2q$ ersetzen, ergibt sich als Freie Energie pro Spin im Grundzustand

$$F_0(q) = -2J_0 - (1-4q)J_1 - (1-8q)J_2 - (1-12q)J_3 \tag{2.8}$$

2.3.3 Multiphasenpunkte

Im Hinblick auf die in den folgenden Kapiteln untersuchte Problematik betrachten wir nur Phasen, die keine 1-Bänder enthalten. 1-Bänder treten nicht auf, solange $J_1 > 0$ ist.

Bei Phasen, die weder 1- noch 2-Bänder enthalten, sind in der Grundzustandsenergie nur die Terme $A_{3;3}$ und $A_=$ relevant. Die Anzahlen der Vorkommen in einer Periode seien m respektive n und hängen vom genauen Aussehen der Phase ab. Damit gilt für die Grundzustandsenergie pro Spin

$$F_0 = \frac{1}{3m+n}[mA_{3;3} + nA_=],$$

die auf der Geraden $(J_0, J_1, -3j - 2J_1, 2j + J_1)$, $j \in \mathbb{R}$ den Wert $F_0 = -2J_0 + j$ annimmt, unabhängig von m und n, d.h. unabhängig von der speziellen Struktur der Phase.

Ähnlich verhält es sich bei den Phasen, die nur aus 2- und 3-Bändern bestehen. Hier sind die möglichen Energieterme $A_{2;2,1}$, $A_{3;3}$, $A_{2;3}$ und $A_{3;2,1}$. Da genausoviele 2-Bänder auf 3-Bänder folgen wie umgekehrt, sind die Vorkommen p der beiden letztgenannten Terme gleich. Mit Anzahlen n und m für die anderen Terme ergibt sich

$$F_0 = \frac{1}{2n+3m+5p}[nA_{2,2,1} + mA_{3,3} + p(A_{2,3} + A_{3,2,1})].$$

Auf der Geraden $(J_0, J_1, j, \frac{2}{3}j + \frac{1}{3}J_1)$, $j \in \mathbb{R}$ nimmt F_0 unabhängig von m, n und p den Wert $-2J_0 + j$ an.

In den reduzierten Größen $\kappa = -J_2/J_1$ und $\lambda = -J_3/J_1$ mit $J_0 = J_1$ ergeben sich im Bereich $\kappa, \lambda > 0$ zwei sogenannte Multiphasenpunkte: M_1 mit $\kappa = 0.5 - \frac{3}{2}\lambda$ für die Entartung der Phasen ohne 1- und 2-Bänder, und M_2 mit $\kappa = 0.5 + \frac{3}{2}\lambda$ für die Entartung der Phasen, die nur aus 2- und 3-Bändern bestehen. Die zugehörigen reduzierten Energien $f = F/J_1$ belaufen sich auf $f_0^{M_1} = -2.5 - 0.5\lambda$ und $f_0^{M_2} = -2.5 - 1.5\lambda$. Im Sonderfall des ANNNI-Modells mit $\lambda = 0$ fallen die Multiphasenpunkte bei $\kappa = 0.5$ zusammen. An diesem Multiphasenpunkt koexistieren alle oben genannten Phasen.

Die Abbildungen 2.3 und 2.2 zeigen den Verlauf der Freien Energien im Grundzustand für einige ausgewählte Phasen. Im Falle $\lambda \neq 0$ erkennt man die Aufspaltung in zwei Multiphasenpunkte.

2.3.4 Die Stabilität von Phasen im Grundzustand

Eine systematischer Vergleich aller Strukturen bei $T = 0$ kann mit Hilfe der Methode der geometrischen Ungleichungen [44] für beliebige Werte der J_k durchgeführt werden.

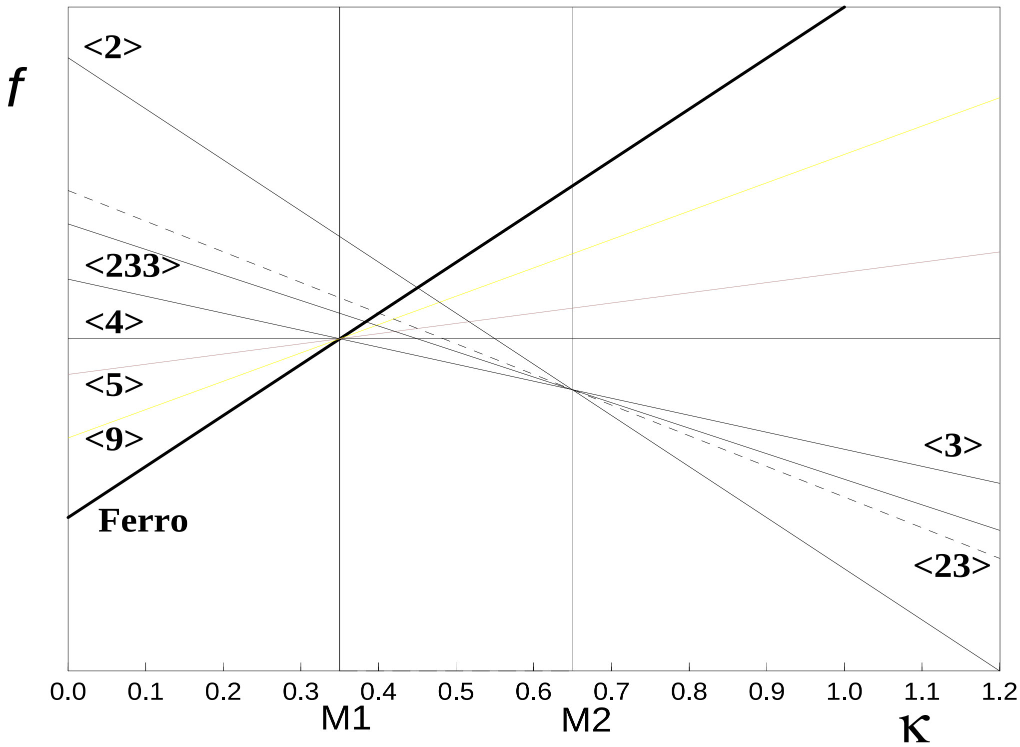


Abbildung 2.2: Die Freien Energien einiger ausgewählter Phasen des A3NNI-Modells ($\lambda = 0.10$) bei $T = 0$.

Eine Tieftemperaturentwicklung gibt Aufschluß über die Phasen, die bei kleiner nichtverschwindender Temperatur stabil bleiben. Im folgenden werden die Ergebnisse wiedergegeben [72, 6]. Die Grundzustandsphasendiagramme zeigt Abbildung 2.4. Fette Linien sind Multiphasenlinien. Tabelle 2.2 liefert eine kurze Beschreibung.

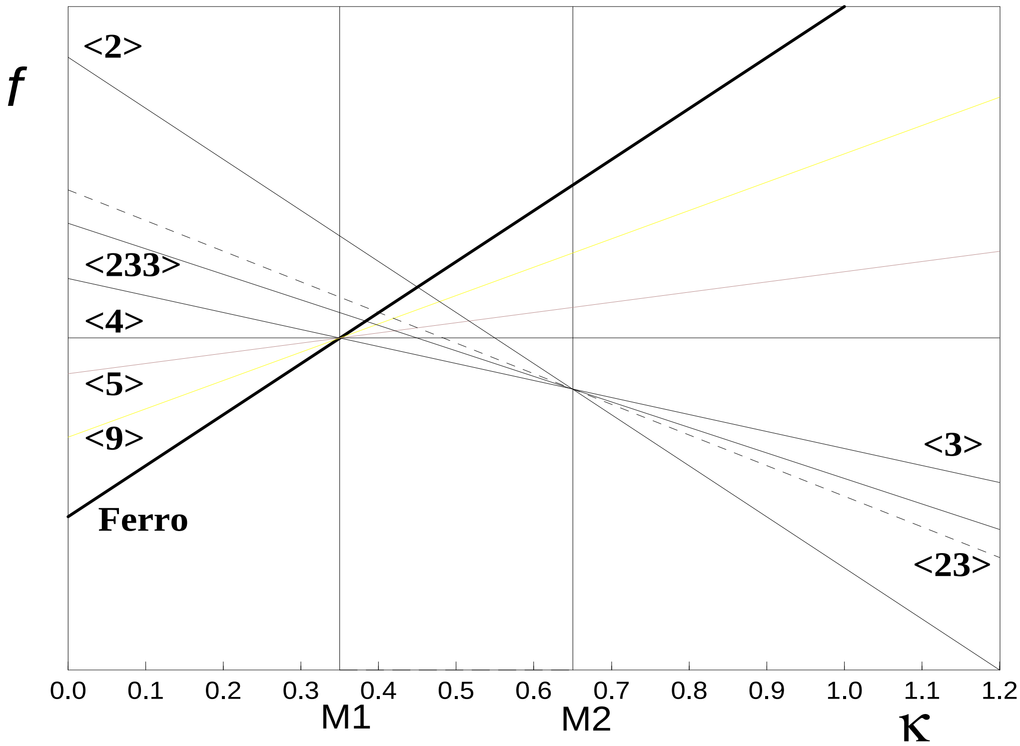


Abbildung 2.3: Die Freien Energien einiger ausgewählter Phasen des ANNNI-Modells bei $T = 0$.

J_1	Grenze	Beschreibung
$J_1 > 0$	$\langle\infty\rangle$ zu $\langle 3\rangle$	Für $J_2 < 0$ sind $\langle 3^{k-1}4\rangle$, $k \in \mathbb{N}$ die stabilen Phasen. Für $J_2 > 0$ entspringen auch die $\langle 3^{k-1}43^k4\rangle$-Phasen mit $k \in \mathbb{N}$ der Multiphasenlinie.
	$\langle 3\rangle$ zu $\langle 2\rangle$	Die stabilen Phasen sind $\langle 23^k\rangle$ und $\langle 23^{k-1}23^k\rangle$, $k \in \mathbb{N}$
	$\langle 2\rangle$ zu $\langle 12\rangle$	Phasen, die ausschließlich 1- und 2-Bänder enthalten, sind stabil, benachbarte 1-Bänder jedoch verboten.
$J_1 < 0$	$\langle 1\rangle$ zu $\langle 12\rangle$	Für $J_2 < 0$ sind $\langle (12)^{k-1}112\rangle$, $k \in \mathbb{N}$ die stabilen Phasen. Für $J_2 > 0$ sind auch $\langle (12)^k112(12)^{k-1}112\rangle$, $k \in \mathbb{N}$ stabil
	$\langle 12\rangle$ zu $\langle 2\rangle$	$\langle 2(12)^k\rangle$ und $\langle (12)^k2(12)^{k-1}2\rangle$, $k \in \mathbb{N}$ entspringen an der Multiphasenlinie.
	$\langle 2\rangle$ zu $\langle 3\rangle$	Phasen, die 2- und 3-Bänder enthalten, sind stabil.

Tabelle 2.2: Erläuterung zum Grundzustandsphasendiagramm

Abbildung 2.4: Die Grundzustände des A3NNI-Modells für (a) $J_1 > 0$ und (b) $J_1 < 0$. Multiphasenlinien sind fett.

2.4 Allgemeine Aussagen zu den Phasendiagrammen des ANNNI- und A3NNI-Modells

Die hier gemachten Überlegungen knüpfen an die Grundaussagen von Abschnitt 2.1.3 an.

Bei der Diskussion der Phasendiagramme stellt sich die folgende Frage: Welche Phasen können bei einem vorgegebenen Satz von Parametern $\{T, J_0, J_1, \ldots\}$ existieren und welche von diesen ist die stabile Phase?

Zur Beantwortung dieser Frage ist eine eingehende Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen

$$0 = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial S_z} = -4J_0 S_z - \sum_{k\geq 1} J_k(S_{z-k} + S_{z+k}) + k_B T \operatorname{artanh} S_z, \qquad z \in \mathbb{Z}$$

erforderlich.

Wir beschränken unsere Betrachtungen im Hinblick auf die Untersuchungen im Kapitel 6 auf die Parameterwerte $J_0, J_1 > 0$ und $J_2 < 0$.

2.4.1 Die Phasen bei Vorzeichenumkehr der Wechselwirkungen

Der Wert der Freien Energie $\mathcal{F}^-$ bleibt erhalten, wenn wir beim Übergang $J_k \mapsto -J_k$ für ungerade k gleichzeitig jeden zweiten Pseudospin umklappen lassen, denn

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}^- &= -\frac{1}{2}\sum_z (4J_0((-)^z S_z)^2 + \sum_{k=1}^{N} (-)^z S_z (-)^k J_k (-)^{z+k} S_{z+k}) \\
&\qquad + \sum_z k_B T \int_0^{(-)^z S_z} \operatorname{artanh} x \, dx \\
&= -\frac{1}{2}\sum_z (4J_0 S_z^2 + \sum_{k=1}^{N} S_z (-)^{2k} J_k S_{z+k}) + \sum_z k_B T \int_0^{S_z} \operatorname{artanh} x \, dx \\
&= \mathcal{F}
\end{aligned}$$

2.4.2 Die Grenze zur Para-Phase

Wegen $\operatorname{artanh} 0 = 0$ ist offensichtlich $S_z = 0,\ z \in \mathbb{Z}$, immer eine Lösung der Gleichgewichtsbedingungen. Oberhalb einer gewissen Temperatur T_{krit} ist die Null-Lösung auch die einzig mögliche Lösung. Wir bezeichnen diese Lösung als Para-Phase. Die Phasengrenze T_{krit} zur Para-Phase ist die maximale Temperatur, bei der eine Lösung mit nichtverschwindenden S_z möglich ist. Da nahe der Grenze die Beträge der Pseudospins schnell gegen 0 gehen, entwickeln wir den artanh für kleines Argument und bilden die FOURIERtransformierte der Wechselwirkungen

$$J(q) = 4J_0 + 2\sum_{k\geq 1} J_k \cos(2\pi q k) \tag{2.9}$$

Die Suche nach der maximalen Temperatur $k_B T_{krit}(q_{krit}) = J(q_{krit})$ führt unter Zuhilfenahme der trigonometrischen Beziehungen für den Sinus vom vielfachen Argument im

Falle des ANNNI-Modells zu

$$J_1 + 4J_2 \cos(2\pi q_{krit}) = 0 \tag{2.10}$$

und im A3NNI-Fall auf

$$J_1 + 4J_2 \cos(2\pi q_{krit}) - 3J_3 + 12J_3 \cos^2(2\pi q_{krit}) = 0 \tag{2.11}$$

mit der kritischen Wellenzahl q_{krit} an der Phasengrenze. Wir bestimmen die Wellenzahl q_{krit}, bei der T_{krit} maximal wird, in Übereinstimmung mit [60] zu

$$2\pi q_{krit} = \begin{cases} 0, & -J_1/4J_2 \geq 1 \\ \arccos(-J_1/4J_2), & -J_1/4J_2 < 1 \end{cases} \tag{2.12}$$

für das ANNNI-Modell. Im Falle $J_3 \neq 0$ ergibt sich

$$2\pi q_{krit} = \begin{cases} 0, & -4J_2 \leq 9J_3 + J_1 \\ \arccos\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{J_2}{3J_3} + \sqrt{\left(\frac{J_2}{3J_3}\right)^2 + 1 - \frac{J_1}{3J_3}}\right)\right), & -4J_2 > 9J_3 + J_1 \end{cases} \tag{2.13}$$

Durch Einsetzen von q_{krit} in die Beziehung für $J(q_{krit}) = k_B T_{krit}(q_{krit})$ erhält man schließlich die Grenztemperatur zur Para-Phase.

2.4.3 Der Lifshitzpunkt

Als unmodulierte Phasen ($q = 0$) kommen nur die Para-Phase und die Ferro-Phase ($\langle\infty\rangle$) in Betracht. Oberhalb T_{krit} ist die Para-Phase stabil. Entlang der Grenze zur Para-Phase gilt im A3NNI-Fall Gleichung 2.13. Der Punkt $-4J_2 = 9J_3 + J_1$, an dem sich auf der Grenze zur Para-Phase die Ferro-Phase und die modulierten Phasen ($q \neq 0$) treffen, wird als Lifschitzpunkt bezeichnet. In reduzierten Größen lauten seine Koordinaten $\kappa = -9\lambda/4 + 1/4$ und $\Theta = 4J_0/J_1 + 3/2 + 5\lambda/2$.

Im Falle des ANNNI-Modells ($\lambda = 0$) liegt der Lifschitzpunkt bei $\kappa = 0.25$. Für festes und kleines λ verschiebt er sich proportional λ zu kleineren κ. Dabei begünstigt positives λ — d.h. eine Verstärkung der konkurrierenden Wechselwirkungen — die Ausdehnung der modulierten Phasen, während bei negativem λ durch die ferroelektrische Wechselwirkung die Ferro-Phase gegenüber den modulierten Phasen gewinnt.

2.5 Numerische Methoden zur Berechnung von Phasendiagrammen

2.5.1 Die „brute-force“-Methode

Die Bestimmung der bei einem gewissen Satz von Parametern J_0, J_1, J_2, J_3, T stabilen Konfiguration der Pseudospins $\{S_z\}_{z\in\mathbb{Z}}$ erfordert die Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems

$$0 = -4J_0 S_z - \sum_{k=1}^{N} J_k(S_{z-k} + S_{z+k}) + k_B T \operatorname{artanh} S_z, \qquad z \in \mathbb{Z} \tag{2.14}$$

mit abzählbar unendlich vielen Unbekannten. Dies ist im allgemeinen nicht möglich.

Daher ging man in der Vergangenheit [5, 71, 60] bei der Berechnung der stabilen Phase von folgendem Algorithmus aus:

1. Es wird nur nach Phasen mit periodischer Spinkonfiguration gesucht. Es wird angenommen, daß sich die Spinkonfiguration nach m Ebenen wiederholt.

2. Bei festgehaltenen Parametern wird für jedes m zwischen 1 und typischerweise 17 bis 20 das Gleichungssystem 2.14 numerisch durch fortgesetzte Iteration gelöst, bis Selbstkonsistenz erreicht ist.

3. Die Freien Energien der so erhaltenen Spinkonfigurationen für verschiedene Periodizitätslängen m werden miteinander verglichen. Die Konfiguration mit niedrigster freier Energie ist die am untersuchten Punkt stabile Phase.

4. Der zu untersuchende Ausschnitt des Parameterraumes wird Punkt für Punkt in der beschriebenen Weise abgetastet. Die Phasengrenzen bestimmen sich durch Vergleich der Lösungen bei benachbarten Punkten im Parameterraum.

Die geschilderte Methode ist diejenige, die man anwenden wird, wenn man noch überhaupt keine Vorstellung vom Aussehen des Phasendiagramms hat. Sie besitzt jedoch einige wesentliche Nachteile: Die Anzahl der Iterationen, die notwendig ist, um das periodische Spinprofil bis auf die vorgegebene Genauigkeit zu bestimmen, kann insbesondere in der Nähe von Phasenübergängen die Tausendergrenze überschreiten und an vielen Punkten wird niemals Selbstkonsistenz erreicht. Bei größeren Periodizitätslängen muß man sicherstellen, daß man nicht anstatt einer periodischen Anordnung mit m Spins eine Lösung mit einer Periode von $m/2, m/3, m/4, \ldots$ findet. Schließlich müssen beim Durchfahren des Parameterraums große Gebiete durchlaufen werden, in denen es keinen Phasenübergang gibt. Auch werden Symmetrien in den Spinprofilen nicht zur Reduktion der Dimension des Problems verwendet.

Diese Nachteile führen dazu, daß selbst auf Großrechenanlagen nur mit sehr hohem numerischen Aufwand und enormen Rechenzeiten befriedigende Ergebnisse erzielt werden können.

2.5.2 Ein verbesserter Algorithmus

Der in diesem Unterabschnitt präsentierte neuentwickelte Algorithmus weist keinen der vorgenannten Nachteile auf. Da er über das hier beschriebene Problem hinaus Anwendung finden kann, soll er im Detail beschrieben werden. Wir erwarten von diesem neuen Algorithmus keine neuen Erkenntnisse, er erlaubt aber eine schnelle weil effiziente Methode zur Berechnung von Phasendiagrammen.

Das Verfahren geht von folgenden Annahmen aus:

1. Die Grobstruktur des Phasendiagramms ist durch die Berechnungen mit den im vorangegangen Abschnitt beschriebenen Methoden bekannt: Unter den unendlich vielen Phasen im ANNNI-Phasendiagramm füllen schon etwa zwanzig bis dreißig Phasen das Diagramm fast vollständig aus. Unter diesen dominieren wiederum fünf.

2. Die Gebiete gleicher Phase im Phasendiagramm sind im betrachteten Parameterbereich einfach zusammenhängend.

3. Alle wesentlichen Spinkonfigurationen weisen Symmetrie- und Antisymmetriezentren auf, so daß man die Anzahl μ der freien Komponenten des Lösungsvektors gegenüber der Periodizitätslänge m verringern kann.

Im folgenden soll der Algorithmus zur Erzeugung des Phasendiagramms angegeben werden. Er gliedert sich in zwei Schritte: die Ermittlung der stabilen Spinprofils bei gegebenen Parametern und die Konstruktion des Phasendiagramms als Auschnitt des Parameterraums.

2.5.2.1 Die Ermittlung des stabilen Spinprofils

Wir legen von vorneherein fest, welche Phasen an einem vorgegebenen Punkt des Parameterraumes konkurrieren sollen[1]. Die Phasen sollen alle kommensurabel sein, so daß ihre Perioden $m \in \mathbb{Z}$ ganzzahlig sind. Dadurch wird die Dimension des Lösungsvektors $(S_0, \ldots, S_{m-1})$ auf m festgelegt. Die durch ihre Phasensymbole bestimmten Spinprofile besitzen Symmetriezentren und Antisymmetriezentren auf und zwischen den Ebenen z. Es gibt daher in einer Periode Spins S_z, die entweder gleich sind oder sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden. Die Anzahl der vom Betrag verschiedenen Spins sei μ. Wir bezeichnen diese verschiedenen Beträge mit $(X_0, \ldots, X_{\mu-1})$. Der Zusammenhang der unabhängigen Komponenten $X_i \geq 0$ des Lösungsvektors mit dem Lösungsvektor selbst wird allein durch die Zuordnungsfunktion $g : \{0, \ldots, m-1\} \to \{0, \ldots, \mu-1\}$ und die Vorzeichenfunktion $s : \{0, \ldots, m-1\} \to \{-1, 1\}$ über $S_z = s(z)X_{g(z)}$ bestimmt. Wir lösen die Gleichgewichtsbedingungen 2.14 nach den Pseudospins im Areatangens Hyperbolicus auf und erhalten m nichtlineare Gleichungen:

$$S_z - \tanh(\frac{1}{k_B T}(4J_0 S_z + \sum_{k=1}^{N} J_k(S_{z-k} + S_{z+k})) = 0 \qquad z \in \{0, \ldots, m-1\}$$

In diesen Gleichungen werden die S_z durch die X_i wie oben beschrieben ersetzt. Es verbleibt für die μ Unbekannten $X_0, \ldots, X_{\mu-1}$ ein Satz von m nichtlinearen Gleichungen,

$$\begin{aligned} 0 &= s(z)X_{g(z)} - \tanh(\frac{1}{k_B T}(4J_0 s(z)X_{g(z)} + \sum_{k\geq 1} J_k(s(z-k)X_{g(z-k)} + \\ &\quad + s(z+k)X_{g(z+k)})) \qquad z \in \{0, \ldots, m-1\}, \end{aligned} \tag{2.15}$$

von denen nur μ unabhängig sind. Somit haben wir die Lösung der Gleichgewichtsbedingungen auf ein Nullstellenproblem im $\mathbb{R}^\mu$ reduziert, das mit dem Standardrepertoire der Numerischen Mathematik[2] bewältigt werden kann.

Auf diese Weise wird zu jedem Phasensymbol eine Lösung der Gleichungen 2.15 gefunden. Durch Vergleich der entsprechenden Freien Energien wird die stabile Phase bestimmt.

[1] In den durchgeführten Programmläufen wurden i.a. zwischen zehn und vierzig Phasen zur Konkurrenz zugelassen. Vgl. auch die Parameterdatei aus Anhang B

[2] Im Programm (Anhang A) wurde das Newtonverfahren mit Monotoniekriterium verwendet [59, 21]. Zur weiteren Verbesserung kann eine Kombination aus Newtonverfahren und Method Of Steepest Descent eingesetzt werden.

2.5.2.2 Die Konstruktion des ANNNI-Phasendiagramms

Da man üblicherweise einen Ausschnitt des Phasendiagramms wählt, bei dem außer der reduzierten Temperatur Θ und einem Wechselwirkungsverhältnis κ alle anderen Parameter festgehalten werden, gilt es, in einem Rechteck $[\Theta_{unten}, \Theta_{oben}] \times [\kappa_{links}, \kappa_{rechts}]$ die Phasengrenzen zu bestimmen. Zwischen den Phasengrenzen liegt einunddieselbe Phase vor, die Phasengebiete sind einfach zusammenhängend. Dies legt das folgende rekursive verallgemeinerte selbstadaptive Bisektionsverfahren nahe.

Man starte mit einem rechteckigen Ausschnitt des Parameterraumes: $[\Theta^0_{unten}, \Theta^0_{oben}] \times [\kappa^0_{links}, \kappa^0_{rechts}]$. Nun wird das schrittweise Vorgehen beschrieben (Schritt $\nu \rightsquigarrow \nu + 1$).

1. Berechne im ν-ten Schritt die an den vier Eckpunkten $(\Theta^\nu_{unten}, \kappa^\nu_{links})$ bis $(\Theta^\nu_{oben}, \kappa^\nu_{rechts})$ des ν-ten Ausschnitts vorliegenden Phasen.

2. Sind die vier Phasen gleich, so sollte auch im Innern des ν-ten Ausschnitts im wesentlichen die an den Eckpunkten gefundene Phase stabil sein. Dies ist bei hinreichender Kleinheit des Ausschnittes bzw. hinreichend kleiner Krümmung der Phasengrenzen gewährleistet. Dann breche ab.

3. Falls die im ν-ten Schritt an den Ecken gefundenen Phasen verschieden sind, so zerteile das Rechteck in vier gleiche Teile $[\Theta^{\nu+1}_{unten}, \Theta^{\nu+1}_{oben}] \times [\kappa^{\nu+1}_{links}, \kappa^{\nu+1}_{rechts}]$ und fahre fort.

Falls die maximale Rekursionstiefe erreicht ist und an den Ecken des Ausschnitts verschiedene Phasen vorliegen, dann muß durch das Rechteck eine Phasengrenze verlaufen. Der Mittelpunkt wird als Schätzwert für die Grenze gemerkt.

Bei einer Rekursionstiefe von ν_{max} kann so das Phasendiagramm bis auf eine relative Feinheit von $2^{-\nu_{max}}$ sowohl in Θ als auch in κ bestimmt werden.

2.5.2.3 Praktische Realisation

Das zur Berechnung des Phasendiagramms verwendete Programm ist im Anhang A aufgelistet. Es handelt sich um ein Programm in der Programmiersprache C in einer Implementierung für dem Intel Parallel Supercomputer IPSC860. Einige Routinen wurden aus [59] entnommen und im Hinblick auf Konvergenz verbessert.

Die Struktur der zu berechnenden Phasen, der zu berechnende Ausschnitt des Parameterraumes und die Fehlergrenzen werden aus einer Parameterdatei eingelesen. Die mangelnde Konvergenz des NEWTONverfahrens in dem Fall, daß eine Phase an einem Punkt des Parameterraumes keine Lösung des Gleichungssystems darstellt, wird durch Überprüfung des Konvergenzverhaltens mit Hilfe des Monotoniekriteriums und die Beschränkung der Iterationsschritte gut bewältigt. Als maximale Rekursionstiefe kann 11 gewählt werden aufgrund des Speicherausbaus von 8 MByte pro Rechenknoten, so daß man eine effektive Feinheit von etwa $4.9 \cdot 10^{-4}$ bezogen auf die Gesamtausdehnung des Phasendiagramms in κ- und Θ-Richtung erzielt.
Die einzelnen Rechenknoten des Parallelrechners erlauben eine double-precision-Rechenleistung von 60 MFLOPS bei einer Kernspeicherkapazität von 8 MByte. Bei der Erstellung der Phasendiagramme wurden üblicherweise 8 Rechenknoten verwendet, unter denen die

Phase	gesamt	min	max	Ø
FERRO	220432	2	27	6.69
$\langle 3 \rangle$	224087	2	27	6.80
$\langle 334 \rangle$	236845	2	19	7.18
$\langle 34344 \rangle$	226902	2	20	6.88
$\langle 4 \rangle$	227910	2	13	6.91
$\langle 34 \rangle$	239469	2	26	7.26
$\langle 344 \rangle$	226582	2	18	6.87
$\langle 34^3 \rangle$	221392	2	27	6.72
$\langle 34^5 \rangle$	216552	2	25	6.57
$\langle 445 \rangle$	193933	2	18	5.88
$\langle 45 \rangle$	201903	2	26	6.12
$\langle 455 \rangle$	200912	2	20	6.09
$\langle 45^3 \rangle$	198285	2	25	6.01
$\langle 5 \rangle$	228755	2	20	6.94
$\langle 556 \rangle$	178653	2	19	5.42
$\langle 5^3 6 \rangle$	174765	2	26	5.30
$\langle 6 \rangle$	193372	2	19	5.87
$\langle 56 \rangle$	183317	2	26	5.56
$\langle 566 \rangle$	188500	2	19	5.72
$\langle 7 \rangle$	184957	1	19	5.61
$\langle 8 \rangle$	180139	2	24	5.46
$\langle 67 \rangle$	169288	1	25	5.14
$\langle 2 \rangle$	210480	2	17	6.38
$\langle 23 \rangle$	229284	2	26	6.96
$\langle 223 \rangle$	223812	2	18	6.79
$\langle 2^3 3 \rangle$	211856	2	26	6.43
$\langle 2^5 3 \rangle$	200500	2	26	6.08
$\langle 2^7 3 \rangle$	196183	2	19	5.95
$\langle 233 \rangle$	234167	2	23	7.10
$\langle 23^3 \rangle$	235410	2	27	7.14
$\langle 23^5 \rangle$	240328	2	21	7.29
$\langle 23^7 \rangle$	242087	2	21	7.34

Tabelle 2.3: Iterationsstatistik

Rechenarbeit dynamisch verteilt wird.

Die Statistik aus Tabelle 2.3 zu dem Parametersatz aus Anhang B macht die sehr gute Konvergenz des Verfahrens deutlich. Die Spalte „gesamt“ gibt an, wieviele Iterationsschritte zur Lösung des Gleichungssystems für die betreffende Phase während des gesamten Programmlaufs getätigt wurden. „min“ und „max“ bezeichnen Minimum und Maximum der Schritte, die nötig waren, die Lösung an einem Punkt des Parameterraumes zu finden. „Ø“ ist der Durchschnittswert der letztgenannten Größe.

Der Zeitvorteil der Verwendung des Newtonverfahrens gegenüber der Fixpunktiteration bei der „brute-force“-Methode ist nicht genau zu ermitteln, kann aber aufgrund der bei den im Vorfeld durchgeführten Versuchen gewonnenen Erfahrungen mit einem Faktor zwischen 10 und 100 beziffert werden. Das verallgemeinerte Bisektionsverfahren verbessert die Gesamtrechenzeit noch einmal um den Faktor 20.

Abbildung 2.5: Eine Komplettansicht des Phasendiagramms des ANNNI-Modells ($\lambda = 0$). L LIFSCHITZpunkt, M Multiphasenpunkt. Box vergrößert in Abbildung 2.10.

Abbildung 2.6: Eine Komplettansicht des Phasendiagramms des ANNNI-Modells ($\lambda = 0.04$). L LIFSCHITZpunkt, M_1,M_2 Multiphasenpunkte. Box vergrößert in Abbildung 2.11.

2.6 Ergebnisse

2.6.1 Struktur

Die Abbildungen 2.5, 2.6, 2.7 und 2.8 zeigen eine Gesamtansicht des Phasendiagramms im Bereich $0.0 < \kappa < 1.2$ bei Werten von $\lambda = 0.0$, $\lambda = 0.04$, $\lambda = 0.10$ und $\lambda = -0.04$.

Die Diagramme wurden mit einer Auflösung von $4.9 \cdot 10^{-4}$ in Θ und κ berechnet. Die Rechenzeit betrug etwa anderthalb Stunden.

Für positives λ macht die Verschiebung des LIFSCHITZpunktes hin zu kleineren κ die Ausdehung der modulierten Phasen zu Lasten der Ferro-Phase aufgrund der verstärkten

Abbildung 2.7: Eine Komplettansicht des Phasendiagramms des ANNNI-Modells ($\lambda = 0.1$). L LIFSCHITZpunkt, M_1,M_2 Multiphasenpunkte. Box vergrößert in Abbildung 2.12

Abbildung 2.8: Eine Komplettansicht des Phasendiagramms des ANNNI-Modells ($\lambda = -0.04$). L LIFSCHITZpunkt, M Multiphasenpunkt

Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Grenze zur Ferro-Phase ($\lambda = 0$) [70]

Konkurrenz der Wechselwirkungen deutlich. Die Struktur der „devil's flower" mit ihren strukturkombinierenden Verzweigungsprozessen bleibt auch bei Hinzunahme der Dritte-Nachbar-Wechselwirkung erhalten — durch die Aufspaltung des Multiphasenpunktes entstehen gewissermaßen zwei „Stengel". Dies war auch nicht anders zu erwarten, da diese Eigenschaften dem Modell mit beliebig weitreichenden Wechselwirkungen eigen sind, wie in Kapitel 4 gezeigt wird.

2.6.2 Multiphasenpunkte

Klar ist die sich mit zunehmender Stärke der Dritte-Nachbar-Wechselwirkung vergrößernde Aufspaltung des Multiphasenpunktes in zwei Multiphasenpunkte im Abstand 3λ zu erkennen.

Im ANNNI-Modell ($\lambda = 0$) laufen die $\langle 2^{n-1}3\rangle$-Phasen alle in den Multiphasenpunkt M [23]. Auf der Seite $0 < \kappa < 0.5$ enden alle Phasen bereits auf der Grenzlinie der Ferro-Phase und zeigen dort eine endliche Ausdehnung. Dieses Verhalten hat schon Selke erkannt [23]. Abbildung 2.9 gibt die Grenze zur Ferro-Phase schematisch wieder. (T_e, κ_e) bezeichnet den Endpunkt des Auftretens von $\langle 3^n4\rangle$-Phasen. Selke bezeichnet diesen Punkt als Akkumulationspunkt der $\langle 3^n4\rangle$-Phasen.

Beim A3NNI-Modell ($\lambda > 0$) ergibt sich ein veränderter Sachverhalt [72]: Es laufen die $\langle 23^{n-1}\rangle$- *(sic)* und $\langle 23^{n-1}23^n\rangle$-Phasen in ihren Multiphasenpunkt M_2. Für $0 < \kappa < 0.5$ zeigen nun auch die $\langle 3^{k-1}4\rangle$-Phasen solch ein Verhalten: Sie laufen in den Multiphasenpunkt M_1 (vgl. Tabelle 2.2). Alle anderen Phasen (z.B. $\langle 45\rangle$, $\langle 45^3\rangle$, $\langle 67\rangle$ u.ä.) zeigen entlang der Grenze zur Ferro-Phase weiterhin eine endliche Ausdehnung.

Da ein besonderes Interesse an der Struktur in der Nähe der $\langle 4\rangle$-Phase besteht (vgl.

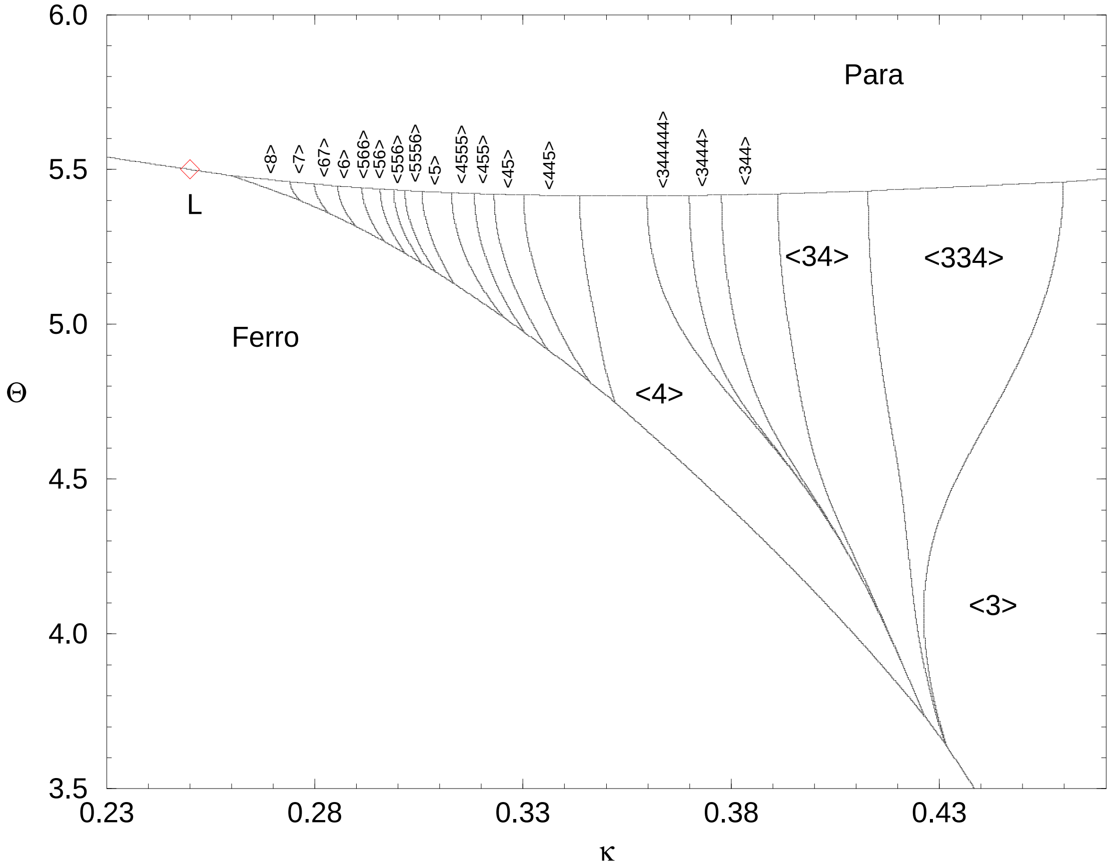


Abbildung 2.10: Teilansicht des Phasendiagramms des ANNNI-Modells ($\lambda = 0$). *L* LIFSCHITZpunkt

Kapitel 6), wurden bei gleichen Parametersätzen die markierten Ausschnitte der Phasendiagramme noch einmal mit entsprechend vergrößerter Auflösung berechnet (Abbildungen 2.10, 2.11, 2.12).

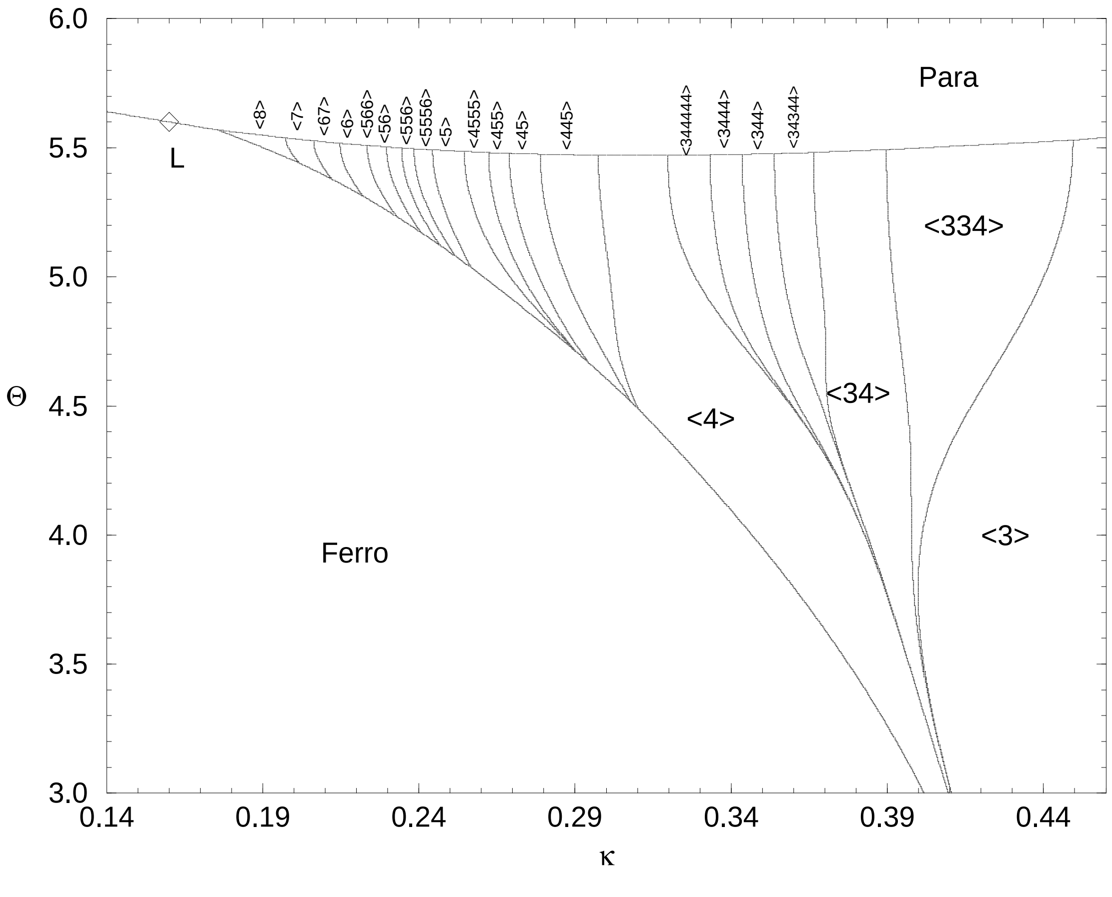


Abbildung 2.11: Teilansicht des Phasendiagramms des ANNNI-Modells ($\lambda = 0.04$). L LIFSCHITZpunkt

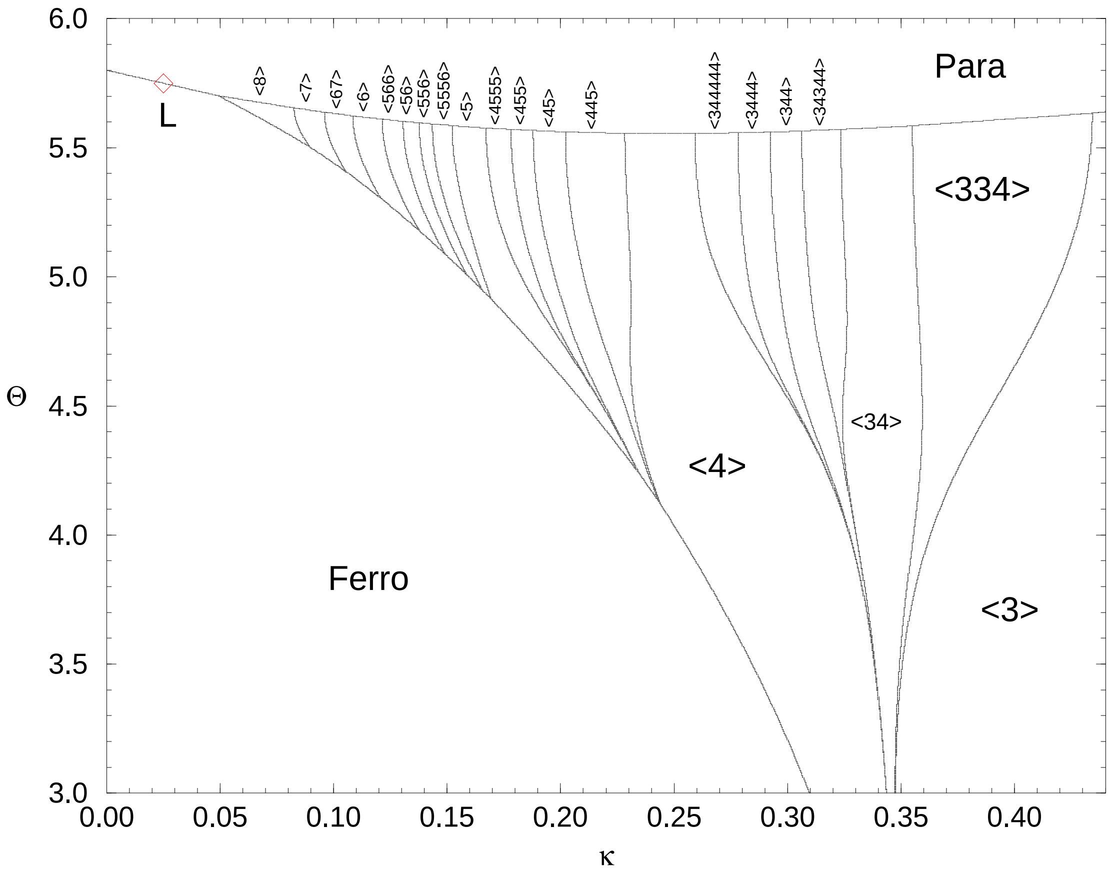


Abbildung 2.12: Teilansicht des Phasendiagramms des ANNNI-Modells ($\lambda = 0.1$). *L* LIF-SCHITZpunkt

Kapitel 3

Die Theorie symplektischer Matrizen

3.1 Motivation

Symplektische Matrizen begegnen uns in der Physik in vielen Disziplinen. Mit der Untersuchung des ANNNI-Modells im Rahmen einer Fixpunktentwicklung [43, 81] haben die symplektischen Matrizen auch Einzug in die Welt der Pseudospinmodelle gehalten. Da das Interesse an dieser Klasse von Matrizen jedoch nicht nur auf ANNNI-Modelle beschränkt ist, sondern sich neuerdings auch bei der Ising-Version des Modells von Chen und Walker [16, 17, 18, 19, 20, 56, 58] Anwendungen auftun, sollen einige für uns wichtige Grundlagen der symplektischen Matrizen mit in diese Arbeit einfließen. Zentralpunkt dieses rein algebraischen Kapitels ist ein Satz, der eine Charakterisierung symplektischer Matrizen präsentiert. Die Anwendung auf das ANNNI-Modell wird im folgenden Kapitel dargestellt.

3.2 Symplektizität

3.2.1 Allgemeine Definition

Dieser Abschnitt widmet sich der allgemeinen Definition der Symplektizität [63]. Im folgenden Abschnitt wird auf den Zusammenhang mit den symplektischen Matrizen eingegangen werden.

Im folgenden soll gelten: V und W sind endlichdimensionale Vektorräume über einem kommutativen Körper K, der nicht die Charakteristik 2 hat, und $\langle\cdot,\cdot\rangle$ ist eine Bilinearform auf V, d.h. für alle $\alpha,\beta \in K,\ x,y,z \in V$ gilt:

$$\langle \alpha x + \beta y, z\rangle = \alpha\langle x, z\rangle + \beta\langle y, z\rangle$$
$$\langle z, \alpha x + \beta y\rangle = \alpha\langle z, x\rangle + \beta\langle z, y\rangle$$

Definition 1 *$\langle\cdot,\cdot\rangle$ heißt* alternierend *genau dann, wenn für alle $x \in V$ gilt: $\langle x, x\rangle = 0$.*

Definition 2 *V zusammen mit einer alternierenden Bilinearform $\langle\cdot,\cdot\rangle$ heißt* symplektische Geometrie*.*

Definition 3 *$(V, \langle\cdot,\cdot\rangle)$ heißt* nichtsingulär *genau dann, wenn gilt: $\langle x, v\rangle = 0$ für alle $v \in V \Rightarrow x = 0$.*

Definition 4 *Sei $\phi : V \to W$ ein Isomorphismus (d.h. eine bijektive lineare Abbildung). ϕ heißt* Isometrie *genau dann, wenn für alle $x, y \in V$ gilt: $\langle\phi(x), \phi(y)\rangle_W = \langle x, y\rangle_V$. Hierbei bezeichnen die Indizes an den Klammern die Zugehörigkeit der Bilinearform zum jeweiligen Vektorraum.*

Definition 5 *Sei $(V, \langle\cdot,\cdot\rangle)$ eine nichtsinguläre symplektische Geometrie und $\phi : V \to V$ eine Isometrie von V auf sich selbst. Dann nennt man ϕ eine* symplektische Transformation *auf V.*

Man sieht unschwer ein, daß gilt:

Satz 1 *Die symplektischen Transformationen auf einem Vektorraum bilden eine Gruppe.*

3.2.2 Symplektische Matrizen

Definition 6 (symplektische Matrix) *Sei $J \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$ eine reguläre schiefsymmetrische $2N$-reihige Matrix*[1]*.*
(1) Eine reguläre Matrix $H \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$ heißt symplektisch *genau dann, wenn gilt:*

$$H^T J H = J$$

(2) Die Menge aller Matrizen mit der Eigenschaft wie unter (1) heißt symplektische Gruppe *$L_{2N}(J)$*

Durch Nachprüfen der Gruppenaxiome zeigt man schnell, daß $L_{2N}(J)$ in der Tat eine Gruppe ist. Es folgt

Satz 2 (symplektische Gruppe) *Die symplektische Gruppe $L_{2N}(J)$ ist eine Untergruppe der multiplikativen Gruppe $\mathbb{R}^{2N\times 2N}$.*

Der Zusammenhang der symplektischen Transformationen mit dem symplektischen Matrizen kann wie folgt geklärt werden: Man ersetzt im vorangegangenen Abschnitt den allgemeinen Vektorraum V durch $\mathbb{R}^{2N}$ als $\mathbb{R}$-Vektorraum (kommutativ, Charakteristik 0) und definiert eine alternierende Bilinearform $\langle x, y\rangle := x^T J y \in \mathbb{R}$ mit einer schiefsymmetrischen regulären Matrix $J \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$. Damit wird

$$\langle x, y\rangle = x^T J y = (x^T J y)^T = y^T J^T x = -y^T J x = -\langle y, x\rangle$$

und somit gilt $\langle x, x\rangle = 0$ für alle Vektoren $x \in \mathbb{R}^{2N}$. Die Bilinearform ist nichtsingulär, da J eine reguläre Matrix ist. Eine reguläre Matrix $H \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$ definiert einen Isomorphismus ϕ vermöge $\phi : \mathbb{R}^{2N} \to \mathbb{R}^{2N}, x \mapsto Hx$. Damit folgt

$$\langle\phi(x), \phi(y)\rangle = (Hx)^T J (Hy) = x^T (H^T J H) y^T = x^T J y^T = \langle x, y\rangle$$

für alle $x, y \in \mathbb{R}^{2N}$ genau dann, wenn $H^T J H = J$. Wenn H nach Definition 6 symplektisch ist, dann wird ϕ zur symplektischen Transformation.

[1] Wegen $(-1)^n \det(-J) = \det J = \det J^T = det(-J) \iff (\det J = 0$ oder n gerade) gibt es nur reguläre schiefsymmetrische Matrizen mit gerader Zeilenzahl.

3.3 Ähnlichkeitstransformationen

Definition 7 (Ähnlichkeitstransformation) *Zwei Matrizen M und $\tilde{M} \in \mathbb{R}^{n\times n}$ heißen* ähnlich, *genau dann, wenn es eine Matrix $S \in \mathbb{R}^{n\times n}$ gibt, so daß $S^{-1}MS = \tilde{M}$. S heißt* Transformationsmatrix, *die durch S vermittelte Abbildung heißt* Ähnlichkeitstransformation.

Es gilt

Lemma 1 *Charakteristisches Polynom und damit Determinante, Spur, Eigenwerte und Rang einer Matrix sind invariant unter Ähnlichkeitstransformationen.*

3.4 Erste Normalform

3.4.1 Determinanten- und Invarianteteiler

Definition 8 *Sei $A(\lambda)$ eine Polynommatrix vom Rang r, d.h. eine Matrix, deren Einträge Polynome sind und die einen nicht identisch verschwindenden Minor r-ter Ordnung besitzt, während alle Minoren, deren Ordnung größer als r ist, verschwinden.*
(1) Der größte gemeinsame Teiler aller Minoren j-ter Ordnung der Matrix $A(\lambda)$ heißt Determinantenteiler $D_j(\lambda)$.
(2) Entwickelt man einen beliebigen Minor j-ter Ordnung nach den Elementen einer beliebigen Zeile, so ist jeder Summand dieser Zerlegung durch $D_{j-1}(\lambda)$ teilbar: folglich teilt $D_{j-1}(\lambda)$ jeden beliebigen Minor j-ter Ordnung und damit auch $D_j(\lambda)$. Die Quotienten

$$i_1(\lambda) = \frac{D_r(\lambda)}{D_{r-1}(\lambda)},\ i_2(\lambda) = \frac{D_{r-1}(\lambda)}{D_{r-2}(\lambda)}, \ldots, i_r(\lambda) = \frac{D_1(\lambda)}{D_0(\lambda)}$$

heißen Invariantenteiler *der Matrix $A(\lambda)$.*

3.4.2 FROBENIUSsche Begleitmatrix

Wir suchen zu einem vorgelegten Polynom $p(\lambda)$ eine n-reihige Matrix, die $p(\lambda)$ als charakteristisches Polynom hat. Den Aufbau einer solchen Matrix zeigt ([36, 98])

Definition 9 *Sei $p(\lambda) = \lambda^n + a_{n-1}\lambda^{n-1} + \ldots + a_1\lambda + a_0 \in \mathbb{R}[\lambda]$ ein Polynom vom Grade n mit reellen Koeffizienten. Dann heißt die Matrix*

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & & & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \ldots\ldots\ldots & & 0 \\ 0 & \ldots & 0 & 1 & 0 & \ldots\ldots & 0 \\ \vdots & \ldots\ldots & \ddots & \ddots & \ddots & \ldots & \vdots \\ 0 & \ldots\ldots\ldots & & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & & & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & 0 & 1 \\ -a_0 & -a_1 & -a_2 & \ldots\ldots & & -a_{n-2} & -a_{n-1} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{n\times n}$$

FROBENIUSsche Begleitmatrix *zum Polynom $p(\lambda)$.*

Satz 3 *Sei $p(\lambda) \in \mathbb{R}[\lambda]$ ein Polynom vom Grade n mit reellen Koeffizienten und $B \in \mathbb{R}^{n\times n}$ die zugehörige* FROBENIUS*sche Begleitmatrix. Dann ist das $p(\lambda)$ gleich dem charakteristischen Polynom $\chi_B(\lambda) = \det(\lambda E - B)$ der Begleitmatrix B.*

Beweis: Wir bezeichnen der Übersichtlichkeit halber $\lambda E - B$ mit $B'(\lambda)$.

$$B' = \begin{pmatrix} \lambda & -1 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & & & 0 \\ 0 & \lambda & -1 & 0 & \ldots\ldots\ldots & & 0 \\ 0 & \ldots & \lambda & -1 & 0 & \ldots\ldots & 0 \\ \vdots & \ldots\ldots & \ddots & \ddots & \ddots & \ldots & \vdots \\ 0 & \ldots\ldots\ldots & & \lambda & -1 & 0 & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & & & \lambda & -1 & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & \lambda & -1 \\ a_0 & a_1 & a_2 & \ldots\ldots\ldots & & a_{n-2} & \lambda + a_{n-1} \end{pmatrix}$$

Zum Beweise dieses Hilfssatzes berechnen wir das charakteristische Polynom $\chi_B(\lambda) = \det(\lambda E - B) = \det B'$ der FROBENIUSmatrix, das durch Entwicklung nach der letzten Zeile gewonnen werden kann. Die dabei auftretenden Minoren, d.h. die $(n-1)$-reihigen Determinanten $\det B'(n,k)$ der Streichungsmatrizen zum Element (n,k), haben im allgemeinen die Form

$$\begin{vmatrix} \lambda & -1 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & & & 0 \\ 0 & \lambda & -1 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & & 0 \\ 0 & 0 & \lambda & -1 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & 0 \\ 0 & \ldots & 0 & \lambda & -1 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & 0 \\ \vdots & \ldots\ldots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ldots\ldots\ldots\ldots & & & \vdots \\ 0 & \ldots\ldots\ldots & 0 & \lambda & -1 & 0 & \ldots\ldots\ldots & & & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & & 0 & \lambda & 0 & 0 & \ldots\ldots\ldots & & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & & 0 & 0 & -1 & 0 & \ldots\ldots\ldots & & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & 0 & \lambda & -1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & 0 & \lambda & -1 & 0 \; . & 0 \\ \vdots & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \; \vdots \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & & 0 & \lambda & -1 & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & & & 0 & \lambda & -1 \end{vmatrix}$$

bei der auf der Hauptdiagonalen $k-1$ mal λ und $n-k$ mal -1 steht. Entwickelt man nun diese Unterdeterminanten sukzessive wieder nach den Hauptdiagonalelementen, so erhält man $\det B'(n,k) = (-1)^{n-k}\lambda^{k-1}$. Schließlich ergibt sich für das charakteristische Polynom der Matrix B

$$\begin{aligned} \chi_B(\lambda) &= \det B' \\ &= \sum_{k=1}^{n} (-1)^{n+k} {B'}_{n,k} \det B'(n,k) \\ &= \sum_{k=1}^{n} (a_{k-1} + \lambda\delta_{n,k})\lambda^{k-1} \\ &= \lambda^n + a_{n-1}\lambda^{n-1} + \ldots + a_1\lambda + a_0 \end{aligned}$$

Das ist das in Definition 9 angegebene Polynom.

3.4.3 Erste Normalform

Der Minor des Elements a_{n-1} in der Matrix $B'(\lambda)$ ist gleich $(-1)^n$, daher gilt $D_{n-1}(\lambda) = 1$ und $i_1(\lambda) = \frac{D_n(\lambda)}{D_{n-1}(\lambda)} = D_n(\lambda) = \chi_B(\lambda)$ und $i_2(\lambda) = \ldots = i_n(\lambda) = 1$. Die Matrix B besitzt folglich nur einen einzigen von Eins verschiedenen Invariantenteiler, der gleich ihrem charakteristischen Polynom ist.

Definition 10 *Sei $A \in \mathbb{R}^{n\times n}$ eine Matrix mit den Invariantenteilern $i_1(\lambda), i_2(\lambda), \ldots, i_t(\lambda)$ und $i_{t+1}(\lambda) = 1, \ldots, i_n(\lambda) = 1$, wobei i_1 bis i_t einen von Null verschieden Grad besitzen, und seien B_1 bis B_t die Begleitmatrizen zu i_1 bis i_t. Dann heißt die verallgemeinerte Diagonalmatrix $L = \mathrm{diag}(B_1, B_2, \ldots, B_t) \in R^{n\times n}$* Erste Normalform *der Matrix A.*

Die Matrizen A und L sind ähnlich, da sie dieselben Invariantenteiler besitzen, d.h. es existiert eine reguläre n-reihige Matrix S mit $A = S^{-1}LS$. Die Erste Normalform hat die Eigenschaft, daß in der Folge der charakteristischen Polynome der Matrizen B_1 bis B_t jedes Polynom ein Teiler des vorhergehenden ist.

3.4.4 Das Verfahren von Danilewski und Bauer

Im folgenden wird ein Verfahren angegeben, das eine beliebige Matrix A durch eine stufenweise geführte Ähnlichkeitstransformation T in ihre Erste Normalform überführt. Das Verfahren stammt ursprünglich von Danilewski und wurde 1955 von F.L. Bauer in der hier vorgestellten, numerisch günstigen Form angegeben [98]. Wir bezeichnen den i-ten Zeilenvektor von A mit A_i, so daß $A = (A_1, \ldots, A_n)^T$. Die Einheitsmatrix E bestehe aus den Einheitszeilenvektoren E_i, also $E = (E_1, \ldots, E_n)^T$. Die Transformation $TAT^{-1} = B$ erfolgt stufenweise nach

$$A^{(i+1)} = T_i A^{(i)} T_i^{-1}, \qquad i = 1, 2, \ldots, n-1$$

beginnend mit $A^{(1)} = A$ und endend mit $A^{(n)} = B$. Hierbei ist $T = T_n \cdot \ldots \cdot T_1$. Jede der $n-1$ Transformationsmatrizen T_i nebst Inverser T_i^{-1} ist von gleicher einfacher Bauart, nämlich

$$T_i = \left(\begin{array}{c|c} 0 & E \\ \hline t_1^{(i)} & \hat{t}^{(i)} \end{array}\right), \qquad T_i^{-1} = \left(\begin{array}{c|c} -\hat{s}^{(i)} & \tau^{(i)} \\ \hline E & 0 \end{array}\right).$$

mit der $(n-1)\times(n-1)$ Einheitsmatrix E. Die letzte Zeile $t^{(i)}$ von T_i mit der ersten Komponente $t_1^{(i)}$, dem sogenannten Eliminationselement, und den restlichen $n-1$ Komponenten $\hat{t}^{(i)}$ ist gleich der letzten Zeile der jeweiligen Zwischenmatrix $A^{(i)}$:

$$t^{(i)} = \left(t_1^{(i)}, \hat{t}^{(i)}\right) = A_n^{(i)}.$$

Es bedeuten ferner:

$$\begin{aligned} \tau^{(i)} &= 1/t_1^{(i)} \\ \hat{t}^{(i)} &= (t_j^{(i)}), \quad j = 2, 3, \ldots, n \\ \hat{s}^{(i)} &= (s_j^{(i)}) \quad \text{mit} \quad s_j^{(i)} = t_j^{(i)}/t_1^{(i)}, \quad j = 2, 3, \ldots, n \end{aligned}$$

In der Matrix $A^{(i)}$ bestehen die $i-1$ vorletzten Zeilen aus den $i-1$ letzten Zeilen der Einheitsmatrix:

$$A^{(i)} = (A_1^{(i)}, A_2^{(i)}, \ldots, A_{n-i}^{(i)}, E_{n-i+2}, \ldots, E_n, A_n^{(i)})^T,$$

die letzte Matrix $A^{(n)}$ hat also die Form B. Jede Einzeltransformation T_i bewirkt das folgende: $T_i A^{(i)}$ sorgt dafür, daß alle Zeilen $A_k^{(i)}$ unter Verlust von $A_1^{(i)}$ um einen Platz nach oben verschoben werden. Neue letzte Zeile wird $A'^{(i)}_n = t^{(i)} A^{(i)}$. $T_i A^{(i)} T_i^{-1}$ macht aus den Einheitszeilen E_k die Einheitszeilen E_{k-1} (die Eins rückt einen Platz nach links). Aus der auf Platz $n-1$ stehenden Zeile $t^{(i)}$ wird E_n, womit sich die Anzahl der Einheitszeilen um 1 auf i erhöht hat. Aus der letzten Zeile $A'^{(i)}_n$ wird die neue Eliminationszeile $t^{(i+1)}$. Das gesamte Verfahren kann unter Umständen modifiziert werden, um bei der praktischen numerischen Berechnung Genauigkeitsverluste einzuschränken.

Sind alle $n-i$ ersten Komponenten in $t^{(i)} = A_n^{(i)}$ zu Null geworden, so ist die Matrix $A^{(i)}$ reduzibel und von der Form

$$A^{(i)} = \begin{pmatrix} A' & A'' \\ 0 & B_i \end{pmatrix},$$

wobei B_i FROBENIUSform hat. Das durch B_i bestimmte Polynom ist dann Teiler des charakteristischen Polynoms von A. Dies Abbrechen des Verfahrens tritt notwendig ein, wenn das Minimalpolynom vom Grade $m < n$ ist, und zwar bei $i = m$. Es tritt schon eher ein, wenn der Ausgangsvektor $t^{(1)}$ nicht sämtliche Eigenvektoren enthält. In solchen Fällen kann das Verfahren an der Teilmatrix A' fortgesetzt werden.

3.5 Eigenschaften symplektischer Matrizen

Satz 4 (Eigenschaften symplektischer Matrizen) *Sei $H \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$ symplektische $2N$-reihige Matrix mit reellen Koeffizienten. Dann gilt:*
(1) Es gibt eine reguläre schiefsymmetrische Matrix $J \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$, $J^T = -J$, so daß gilt: $H^T J H = J$.
(2) Es gibt eine Ähnlichkeitstransformation $S \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$, so daß $H^T = S H^{-1} S^{-1}$.
(3) $\lambda \in \mathbb{C}$ ist Eigenwert von $H \iff \lambda^{-1} \in \mathbb{C}$ ist Eigenwert von H.
(4) Das charakteristische Polynom hat die Form

$$\begin{aligned} \chi_H(\lambda) \;\; = \;\; & \lambda^{2N} + a_1\lambda^{2N-1} + \ldots + a_{N-1}\lambda^{N+1} + \\ & + a_N\lambda^N + a_{N-1}\lambda^{N-1} + \ldots + \\ & + a_1\lambda + 1 \end{aligned}$$

(5) Die Determinante symplektischer Matrizen ist gleich Eins, d.h. die durch symplektische Matrizen vermittelten Abbildungen sind volumenerhaltend. Insbesondere ist kein Eigenwert Null.

Beweis:
(1):

Das ist die Definition 6.
(2):
Durch Rechtsmultiplikation der Voraussetzung $H^TJH = J$ mit $H^{-1}J^{-1}$ folgt $H^T = JH^{-1}J^{-1}$. Daher sind H^T und H^{-1} ähnlich mit der Transformationsmatrix J.
(3):
Nach Lemma 1 lassen Ähnlichkeitstransformationen das charakteristische Polynom und damit die Eigenwerte der Matrix H^{-1} invariant. Ferner haben H und H^T und damit nach Voraussetzung H und H^{-1} das gleiche charakteristische Polynom. Damit müssen sie die gleichen Eigenwerte besitzen. Wenn nun aber $\{\lambda_1, \ldots, \lambda_{2N}\}$ der Satz der Eigenwerte der Matrix H ist, so besitzt die Inverse H^{-1} die dazu inversen Eigenwerte $\{1/\lambda_1, \ldots, 1/\lambda_{2N}\}$. Wegen der vorangegangen Bemerkung müssen aber die beiden Sätze identisch sein, was nichts anderes heißt, als daß mit λ auch $1/\lambda$ Eigenwert von H ist, was zu zeigen war.
(4):
Sei $\chi_H(\lambda) = x_{2N}\lambda^{2N} + x_{2N-1}\lambda^{2N-1} + \ldots + x_1\lambda + x_0$ das charakteristische Polynom der Matrix H. Wegen (3) folgt $x_0 = \chi_H(0) = \det H = \prod_{i=1}^{2N} \lambda_i = 1$. Ferner leuchtet nach Division von $\chi_H(\lambda)$ durch λ^{2N} sofort ein, daß dann und nur dann mit λ auch λ^{-1} Wurzel des charakteristischen Polynoms sein kann, wenn für dessen Koeffizienten gilt: $x_i = x_{2N-i}$ für alle $i \in \{0, \ldots, 2N\}$. Daher ist das charakteristische Polynom einer symplektischen $2N \times 2N$-Matrix von der Form

$$\begin{aligned}\chi_H(\lambda) \;=\; & \lambda^{2N} + a_1\lambda^{2N-1} + \ldots + a_{N-1}\lambda^{N+1} + \\ & +a_N\lambda^N + a_{N-1}\lambda^{N-1} + \ldots + \\ & +a_1\lambda + 1\end{aligned}$$

wenn wir noch $a_1, \ldots, a_N$ durch $x_{N-1}, \ldots, x_0$ ersetzen.
(5):
Klar nach (4).

Ferner kann noch eine besondere Form symplektischer Matrizen hervorgehoben werden:

Satz 5 *Sei $H \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$ eine reguläre $2N$-reihige Matrix, die die Standardform*

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & & & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \ldots\ldots\ldots & & 0 \\ 0 & \ldots & 0 & 1 & 0 & \ldots\ldots & 0 \\ \vdots & \ldots\ldots & & \ddots & \ddots & \ddots\ \ldots & \vdots \\ 0 & \ldots\ldots\ldots & & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & & & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & 0 & 1 \\ -1 & -x_{N-1} \ldots & -x_1 & -x_0 & -x_1 & \ldots & -x_{N-1} \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

hat. Dann gilt:
(1) H ist symplektisch.
(2) Es gibt eine idempotente Ähnlichkeitstransformation (Permutationsmatrix) $P \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$, so daß $H^{-1} = PHP$.

Beweis:
(1):
Wir rechnen nach, daß mit der schiefsymmetrischen $2N$-reihigen Matrix

$$J = \begin{pmatrix} O & -K \\ K^T & O \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$$

$H^T JH = J$ gilt, somit H symplektisch ist.
Dabei ist $O \in \mathbb{R}^{N\times N}$ die N-reihige Nullmatrix und $K \in \mathbb{R}^{N\times N}$ wird definiert als

$$K = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots\dots\dots & & & 0 \\ x_1 & 1 & 0 & & \dots\dots & 0 \\ x_2 & x_1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ x_{N-2} & x_{N-3} & \dots & x_1 & 1 & 0 \\ x_{N-1} & x_{N-2} & x_{N-3} & \dots & x_1 & 1 \end{pmatrix}.$$

(2):
Wenn H Standardform hat, gilt

$$H_{i,j} = \delta_{i,j-1} + \delta_{i,2N} h_j$$

wobei die

$$\begin{aligned} h_j &= H_{2N,j} \\ &= -(\delta_{j,1} + \sum_{k=1}^{N-1} x_k(\delta_{j,k+1} + \delta_{j,2N+1-k}) + \\ &\quad +x_N \delta_{j,N+1}) \end{aligned}$$

die Komponenten der letzten Zeile sind. Sei nun $P = P^{-1} \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$ mit $P_{i,j} = \delta_{i,2N+1-j}$ die Permutationsmatrix, die vermöge $PHP =: \tilde{H}$ in der Matrix H die i-te Zeile bzw. Spalte mit der $2N+1-i$-ten vertauscht[2]. Dann gilt

$$\begin{aligned} (H\tilde{H})_{i,j} &= \sum_{k=1}^{2N} \delta_{i,k-1}(\delta_{k,j+1} - \delta_{k,1} h_{2N+1-j}) \\ &\qquad -\delta_{i,2N} h_k(\delta_{k,j+1} - \delta_{k,1} h_{2N+1-j}) \\ &= \delta_{i,j} - \delta_{i,2N}[h_{j+1} - h_1 h_{2N+1-j}] \\ &= \delta_{i,j}, \end{aligned}$$

da die eckige Klammer wegen $h_1 = 1$ und $h_{j+1} = h_{2N-(j-1)}, \quad j = 1, \dots, N$ verschwindet. Damit ist $\tilde{H}$ invers zu H und es gilt $H^{-1} = PHP$.

Die in diesem Satz angegebene Standardform symplektischer Matrizen ist ein Spezialfall der Ersten Normalform. Nach Abschnitt 3.4.3 hat diese Standardform nur einen von Eins verschiedenen Invariantenteiler, nämlich ihr charakteristisches Polynom $\chi_H(\lambda) = i_1(\lambda) = D_{2N}(\lambda)$.

[2] $P^2 = E \Rightarrow P = P^{-1}$

3.6 Die Eigenvektoren symplektischer Matrizen

Die Eigenvektoren $\Lambda \in \mathbb{C}^{2N}$ zu einem Eigenwert λ lassen sich leicht bestimmen. Aus der Forderung

$$H \cdot \Lambda = \begin{pmatrix} \Lambda_2 \\ \Lambda_3 \\ \vdots \\ \Lambda_{2N} \\ (-1)\Lambda_1 - x_{N-1}\Lambda_2 - \ldots - x_{N-1}\Lambda_{2N} \end{pmatrix} = \lambda\Lambda$$

folgt $\Lambda_i = \lambda\Lambda_{i-1}$ für $i = 2, \ldots, 2N$, d.h. $\Lambda_i = \lambda^{i-1}\Lambda_1$ für $i = 1, \ldots, 2N$. Somit ist der Eigenvektorraum zum Eigenwert λ die lineare Hülle des Vektors

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \\ \vdots \\ \lambda^{2N-1} \end{pmatrix}.$$

Insbesondere ist jeder aus aufeinanderfolgenden Potenzen von λ bestehender Vektor $\lambda^n\Lambda$ Eigenvektor zu λ.

Kapitel 4

Die Gleichgewichtsbedingungen als N-dimensionale Abbildung

4.1 Die N-dimensionale Abbildung

In Abschnitt 2.1.3 wurde gezeigt, daß die Forderung, daß die Freie Energie F ein lokales Minimum besitzen möge, zu dem folgenden Satz von Gleichungen führt:

$$-4J_0 S_z - \sum_{k=1}^{N} J_k(S_{z-k} + S_{z+k}) + k_B T \text{artanh } S_z = 0 \qquad z \in \mathbb{Z} \tag{4.1}$$

wobei wir die Reichweite der Wechselwirkungen auf N Nachbarn beschränkt haben (mit $J_N \neq 0$). Diese Gleichungen können nach dem Pseudospin S_{z+N} ($z \in \mathbb{Z}$) aufgelöst werden:

$$S_{z+N} = -S_{z-N} + \left(\frac{k_B T}{J_N}\text{artanh } S_z - \frac{4J_0}{J_N} S_z\right) - \sum_{k=1}^{N-1} u_k(S_{z-k} + S_{z+k}) \tag{4.2}$$

Dabei haben wir $u_k := J_k / J_N$ für $1 \leq k \leq N-1$ gesetzt.
Wir definieren einen Vektor $P(z) \in \mathbb{R}^{2N}$, der $2N$ aufeinanderfolgende Pseudospins enthält, durch

$$\begin{array}{rrcl} & P(z) & := & (S_{z-N}, S_{z-N+1}, \ldots, S_z, \ldots, S_{z+N-2}, S_{z+N-1}) \\ \text{also} & P_i(z) & = & S_{z-N+i-1} \quad \text{für } 1 \leq i \leq 2N \\ \text{bzw.} & S_z & = & P_{N+1}(z) \quad \text{für } z \in \mathbb{Z} \end{array}$$

und eine Abbildung h vermöge:

$$h : \mathbb{R}^{2N} \to \mathbb{R}^{2N}, \qquad P(z) \mapsto h(P(z)) := P(z+1) \tag{4.3}$$

$$\text{mit } P_i(z+1) = P_{i+1}(z) \text{ für } 1 \leq i \leq 2N-1 \tag{4.4}$$

$$\text{und } P_{2N}(z+1) = S_{z+N} \text{ wie in Formel 4.2}$$

Wenn wir $2N$ aufeinanderfolgende Pseudospins kennen, ermöglicht es diese Abbildung, alle weiteren Pseudospins sukzessive zu berechnen. Insbesondere entspricht die Trajektorie, die

die $P_{N+1}(z)$ mit wachsendem z beschreiben, gerade der Kette der Pseudospins S_z. Damit existiert ein eineindeutiger Zusammenhang zwischen den neudefinierten Vektoren $P(z)$ und der Kette der Pseudospins.

Befindet sich im Polarisationsprofil $P^0(z)$ einer Phase eine lokale Störung[1], dann führt diese Störung in ihrer unmittelbaren Umgebung zu einer Abweichung $\Delta(z)$. Dieser Ansatz kann dazu verwendet werden, bestimmte kompliziertere Strukturen $P(z) = P^0(z) + \Delta(z)$ als geeignet gewählte einfachere Strukturen $P^0(z)$ (Referenzprofil) mit Störung zu behandeln (vgl. auch Abschnitt 4.3).

Dann läßt sich das Profil $P(z)$ um $P^0(z)$ herum in eine TAYLORreihe der Form

$$P(z+1) = h(P^0(z) + \Delta(z)) = h(P^0(z)) + Dh(z) \cdot \Delta(z) + R(z)$$

mit der JACOBImatrix $Dh(z) \in \mathbb{R}^{2N \times 2N}$ und dem Restglied $R(z)$ entwickeln. Die so eingeführte JACOBImatrix wird für die folgenden Überlegungen von zentraler Bedeutung sein. Ihre Komponenten ergeben sich zu

$$\begin{aligned} (Dh)_{ij} &= \frac{\partial h_i}{\partial P_j(z)} \\ &= \delta_{i,j-1} - \delta_{i,2N}(\delta_{j,1} + \\ &\qquad + \sum_{k=1}^{N-1} u_k(\delta_{j,N+1-k} + \delta_{j,N+1+k}) + v(z)\delta_{j,N+1}) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} u_k &:= \frac{J_k}{J_N} \qquad \text{wie oben} \\ v(z) &:= -\frac{\partial h_{2N}}{\partial P_{N+1}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial S_z}\left(\frac{k_B T}{J_N}\text{artanh } S_z - \frac{4J_0}{J_N} S_z\right) \\ &= -\frac{k_B T}{J_N}\frac{1}{1-S_z^2} + \frac{4J_0}{J_N} \end{aligned}$$

Mit den so eingeführten Bezeichnungen hat die Matrix $Dh(z)$ das folgende Aussehen:

$$Dh(z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \multicolumn{5}{c}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \multicolumn{4}{c}{\ldots\ldots\ldots\ldots} & 0 \\ 0 & \ldots & 0 & 1 & 0 & \multicolumn{3}{c}{\ldots\ldots} & 0 \\ \vdots & \multicolumn{2}{c}{\ldots\ldots} & \ddots & \ddots & \ddots & \ldots & & \vdots \\ 0 & \multicolumn{3}{c}{\ldots\ldots\ldots\ldots} & 0 & 1 & 0 & & 0 \\ 0 & \multicolumn{5}{c}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \multicolumn{6}{c}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots} & 0 & 1 \\ -1 & -u_{N-1} & \ldots & -u_1 & -v(z) & -u_1 & \ldots & & -u_{N-1} \end{pmatrix}$$

[1]Diese Fehler in der Stapelfolge nennt man im Fall der Ferro-Phase Domänenwand und im Fall der modulierten Phasen Diskommensuration. Solche Störungen lassen sich u.a. dadurch einbauen, daß man künstlich einen oder mehrere Spins ein wenig ändert, etwa durch ein äußeres Feld.

Die besondere Bauart dieser Matrix wird für weitere Rechnungen von essentieller Bedeutung sein. Auf diesen Umstand wird im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

Wir wollen nun annehmen, daß das vorgelegte Referenzprofil $P^0(z)$ einer Phase periodisch sei mit der Periodenlänge m. Dadurch erhalten wir unter Berücksichtigung des eben Gesagten

$$P^0(z+m) = \underbrace{h \circ h \circ \ldots \circ h}_{m}(P^0(z)) = h^m(P^0(z)) = P^0(z)$$

Die letzte Identität folgt aus der Periodizität.

Für ein gestörtes Spinprofil $P(z) = P^0(z) + \Delta(z)$ läßt sich $P(z+m)$ mit Hilfe einer Reihenentwicklung von h^m ebenfalls angeben, wobei wir benutzen, daß die JACOBIsche der Komposition von Abbildungen gleich dem Produkt der JACOBImatrizen der einzelnen Abbildungen ist:

$$\begin{aligned} P(z+m) &= h^m(P^0(z) + \Delta(z)) \\ &= h^m(P^0(z)) + \underbrace{Dh(z+m-1)\cdot \ldots \cdot Dh(z)}_{m} \cdot \Delta(z) + R(z,m). \end{aligned}$$

Für kleine Abweichungen folgt daher

$$\Delta(z+m) \doteq Dh(z+m-1)\cdot \ldots \cdot Dh(z) \cdot \Delta(z)$$

Nun hängt aber $Dh(z)$ allein über $v(z)$, d.h. über S_z^2 von z ab. Hieraus wird ersichtlich, daß $Dh(z)$ periodisch ist — die Periodenlänge ist die Periode M der quadrierten Pseudospins[2] P^0.

Diese Tatsache legt es nahe, eine weitere Matrix $G(z)$ auf die folgende Weise zu definieren:

$$G(z) := \underbrace{Dh(z+M-1)\cdot \ldots \cdot Dh(z)}_{M} \tag{4.5}$$

so daß

$$\Delta(z+M) \doteq G(z) \cdot \Delta(z)$$

und

$$G(z+M) = G(z).$$

4.2 Die Symplektizität der Matrizen Dh und G

Die in Gleichung 4.1 gezeigten JACOBImatrizen $Dh(z)$ besitzen genau die in Gleichung 3.1 beschriebene Standardform einer symplektischen Matrix. Die $2N \times 2N$-Matrizen $Dh(z)$ sind somit Mitglieder der symplektischen Gruppe $L_{2N}(J)$ mit der schiefsymmetrischen Matrix

$$J = \begin{pmatrix} O & -K \\ K^T & O \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{2N\times 2N}$$

[2]Bei einer ungeraden Anzahl Bänder im Phasensymbol wiederholen sich die Pseudospins nach einer halben Periode mit umgekehrten Vorzeichen. Es reproduzieren sich also die Quadrate der Pseudospins in $P^0(z)$ schon nach der halben Periode, so daß in diesem Falle $M = m/2$ gilt. Dagegen sind für eine gerade Anzahl Bänder in einer Periode M und m identisch.

Dabei ist $O \in \mathbb{R}^{N \times N}$ die N-reihige Nullmatrix und $K \in \mathbb{R}^{N \times N}$ wird definiert als

$$K = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots\dots\dots & & 0 \\ u_1 & 1 & 0 & \dots\dots & 0 \\ u_2 & u_1 & 1 & 0 & \dots 0 \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots \vdots \\ u_{N-2} & u_{N-3} & \dots & u_1 & 1 \; 0 \\ u_{N-1} & u_{N-2} & u_{N-3} & \dots & u_1 \; 1 \end{pmatrix}$$

mit $u_k = J_k/J_N$; $1 \leq k \leq N$ wie oben. Daher ist auch G als Produkt der genannten Matrizen selbst Mitglied der symplektischen Gruppe $L_{2N}(J)$.

4.3 Der Zusammenhang mit den Eigenwerten

Bei vorgelegter Phase γ beschreibt die Matrix G den Zusammenhang zwischen den kleinen Abweichungen im Abstand M:

$$\Delta(z + M) = G(z) \cdot \Delta(z)$$

Wir können $\Delta(z)$ nach den Eigenvektoren von G zerlegen. Die Art der Annäherung an den Fixpunkt P^γ der Phase γ wird daher durch die Eigenwerte von G festgelegt. Zur Bestimmung des Fixpunkttyps sind somit die Lagen der Eigenwerte der Matrix G in der komplexen Ebene von Interesse, die in Abschnitt 4.4.3 klassifiziert werden.

Im folgenden werden die 6 Eigenwerte einer allgemeinen symplektischen 6×6-Matrix, d.h. für den Fall des A3NNI-Modells ($N = 3$) bestimmt. Diese Überlegungen können dazu dienen, Diskommensurationen, Phasenübergänge, Akkumulationspunkte von Verzweigungsprozessen, Ordnungen von Phasenübergängen sowie Eigen- und Wechselwirkungsenergien von Diskommensurationen zu bestimmen [81].

4.4 Lösung des Eigenwertproblems für den Fall N=3

4.4.1 Die Lösung der Gleichung 6-ten Grades

Das charakteristische Polynom $\chi(\lambda)$ einer 6-reihigen symplektischen Matrix ist von der allgemeinen Form

$$\chi(\lambda) = \lambda^6 + c_1\lambda^5 + c_2\lambda^4 + c_3\lambda^3 + c_2\lambda^2 + c_1\lambda + 1 \tag{4.6}$$

mit fest vorgegebenen, reellen Konstanten $c_1, c_2, c_3 \in \mathbb{R}$.
Nach Satz 4 können aus dem Satz der sechs i.a. komplexen Wurzeln des charakteristischen Polynoms drei so ausgewählt werden, daß die Menge $\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, 1/\lambda_1, 1/\lambda_2, 1/\lambda_3\}$ alle Wurzeln enthält. Daher setzen wir die Säkulargleichung in der folgenden Form an:

$$\chi(\lambda) = (\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2)(\lambda - \lambda_3)(\lambda - 1/\lambda_1)(\lambda - 1/\lambda_2)(\lambda - 1/\lambda_3) = 0 \tag{4.7}$$

Nach Ausmultiplizieren dieses Ansatzes 4.7 führt ein Koeffizientenvergleich mit 4.6 zu dem folgenden Satz von Gleichungen:

$$\begin{aligned} c_1 &= -2(z_1 + z_2 + z_3) && (4.8)\\ c_2 &= 3 + 4(z_1 z_2 + z_2 z_3 + z_3 z_1) && (4.9)\\ c_3 &= -8 z_1 z_2 z_3 - 4(z_1 + z_2 + z_3) && (4.10) \end{aligned}$$

wobei wir die günstige Substitution

$$z_\nu := \frac{1}{2}(\lambda_\nu + \frac{1}{\lambda_\nu}), \qquad \nu = 1, 2, 3 \tag{4.11}$$

eingeführt haben.
Aus Gleichungen 4.8 und 4.9 gewinnen wir

$$\begin{aligned} 4.8 \Rightarrow \quad z_1 + z_2 &= -1/2 c_1 - z_3\\ 4.9 \Rightarrow \quad z_1 z_2 &= 1/4 c_2 - 3/4 + 1/2 c_1 z_3 + z_3^2. \end{aligned}$$

Mit deren Hilfe können wir z_1 und z_2 aus Gleichung 4.10 eliminieren und wir erhalten eine kubische Gleichung für z_3. Aus Symmetriegründen können wir dies ebenso für z_1 oder z_2 durchführen, so daß wir im folgenden die Indizes an den z entfallen lassen. Die kubische Gleichung für z lautet

$$z^3 + c_1 z^2/2 + (c_2/4 - 3/4)z + (c_3/8 - c_1/4) = 0. \tag{4.12}$$

Es ist uns also gelungen, die Lösung des Eigenwertproblems einer symplektischen 6×6-Matrix auf die Bestimmung der Wurzeln eines Polynoms vom Grade 3 zu reduzieren.
Durch Substitution [53] von

$$z =: Z - 1/6 c_1 \tag{4.13}$$

können wir diese Gleichung in eine algebraische Gleichung überführen, in der das Glied zweiten Grades fehlt:

$$Z^3 + [\underbrace{-c_1^2/12 + c_2/4 - 3/4}_{=:p}]Z + [\underbrace{c_1^3/108 - c_1(c_2+3)/24 + c_3/8}_{=:q}] = 0 \tag{4.14}$$

Hierbei handelt es sich um eine algebraische Gleichung mit reellen Koeffzienten. Ihre Lösungen sind entweder alle reell oder es tritt eine reelle Lösung und ein komplex konjugiertes Paar Lösungen auf.
Wir bestimmen die Lösungen obiger Gleichung unter Verwendung der Formeln von CARDANO und EULER.
Vermittels der Bezeichnungen

$$\begin{aligned} u &= \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{D}} && (4.15)\\ v &= \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{D}} && (4.16)\\ \epsilon &= -\frac{1}{2} + \imath\frac{\sqrt{3}}{2} && (4.17)\\ D &= \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3 \text{ Diskriminante} && (4.18) \end{aligned}$$

ergibt sich die Lösungsmenge

$$Z \in \{u + v, \epsilon u + \epsilon^* v, \epsilon^* u + \epsilon v\} \tag{4.19}$$

Eine Auskunft über das Lösungsverhalten liefert uns die Diskrimante. Im Falle $D < 0$ ergibt sich der sogenannte Casus Irreducibilis, bei dem alle drei Wurzeln reell sind. Insbesondere sind in diesem Falle u und v komplex konjugiert. Falls $D \geq 0$, so ergeben u und v schon einzeln reelle Werte, so daß $u + v$ die reelle Wurzel der kubischen Gleichung darstellt.
Aus 4.19 und 4.13 erhalten wir schließlich für die Wurzeln der Gleichung 4.12

$$z = u + v - c_1/6 \qquad \text{(reelle Lösung)} \tag{4.20}$$
$$z = \epsilon u + \epsilon^* v - c_1/6 \tag{4.21}$$
$$z = \epsilon^* u + \epsilon v - c_1/6. \tag{4.22}$$

Dies sind dann die Lösungen für z_1, z_2, z_3. Wenn u und v einzeln reelle Werte ergeben, dann sind die beiden letzten Lösungen 4.21 und 4.22 komplex konjugiert.

4.4.2 Die Bestimmung der Eigenwerte

Wir wählen für die Darstellung der Eigenwerte λ die komplexe Exponentialschreibweise:

$$\lambda = \exp(a + \imath a')$$

Aus der Definition für z unter Verwendung dieser Schreibweise erhalten wir:

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{2}[\exp(a)\exp(\imath a') + \exp(-a)\exp(-\imath a')] \\ &= \cosh a \cos a' - \imath \sinh a \sin a' \end{aligned}$$

Wir unterscheiden nun die Fälle, bei denen z reell (A) bzw. komplex und nicht reell (B) ist. Für jeden einzelne Lage von z werden die zugehörigen Typen für λ bestimmt.

Fall A: Wir sehen uns die Fälle an, in denen z reell ist.
$z \in \mathbb{R}$, d.h. $D < 0$ oder $Z = u + v$
Aa: $z \geq 1$
o.B.d.A. $a' = 0 \Rightarrow a = \operatorname{arcosh} z \Rightarrow \lambda \in \mathbb{R}$
Ab: $-1 < z < 1$
o.B.d.A. $a = 0 \Rightarrow a' = \arccos z \Rightarrow |\lambda| = 1$
Ac: $z \leq -1$
o.B.d.A. $a' = \pi \Rightarrow a = \operatorname{arcosh}(-z) \Rightarrow \lambda \in \mathbb{R}$
Für $|z| = 1$ sind die beiden zugehörigen Eigenwerte bei $+1$ oder -1 entartet, für $|z| < 1$ liegen sie auf dem Einheitskreis, für $|z| > 1$ auf der reellen Achse.

Fall B: Wir betrachten das komplex konjugierte Paar Lösungen, das wir mit z_1 und z_2 bezeichnen.

$z \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}$, d.h. $D \geq 0$ und $Z = \epsilon u + \epsilon^* v$ oder komplex konjugiert
Für $z_1 = \epsilon u + \epsilon^* v - c_1/6$ gilt:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} z_1 = &\quad 1/2(u+v) - 1/6c_1 &= \cosh a_1 \cos a_1' \qquad (4.23)\\ \operatorname{Im} z_1 = &\quad \sqrt{3}/2(u-v) &= -\sinh a_1 \sin a_1' \qquad (4.24)\end{aligned}$$

Für die dazu komplex konjugierte Lösung $z_2 = \epsilon^* u + \epsilon v - 1/6c_1$ gilt:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} z_2 = &\quad -1/2(u+v) - 1/6c_1 &= \cosh a_2 \cos a_2'\\ \operatorname{Im} z_2 = &\quad \sqrt{3}/2(v-u) &= -\sinh a_2 \sin a_2'\end{aligned}$$

Demnach ist $a_1 = a_2$, $a_1' = -a_2' \Rightarrow \lambda_1 = \lambda_2^*$. Nach Substitution von $\gamma = \cosh a_1, \gamma' = \cos a_1'$ und unter Verwendung der Identitäten $1 - \gamma'^2 = \sin^2 a_1'$; $\gamma^2 - 1 = \sinh^2 a_1$ erhalten wir nach Quadrieren der Gleichungen 4.23 und 4.24 und wechselseitigem Einsetzen die biquadratischen Gleichungen

$$\begin{aligned} \gamma^4 - [(\operatorname{Re} z_1)^2 + (\operatorname{Im} z_1)^2 + 1]\gamma^2 + (\operatorname{Re} z_1)^2 &= 0\\ \gamma'^4 - [(\operatorname{Re} z_1)^2 + (\operatorname{Im} z_1)^2 + 1]\gamma'^2 + (\operatorname{Re} z_1)^2 &= 0\end{aligned}$$

deren Lösungen sich unter Berücksichtigung der Forderung $0 \leq \gamma'^2 \leq 1 \leq \gamma^2$ zu

$$\begin{aligned} \gamma &= \sqrt{\frac{1}{2}|z_1|^2 + \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}(|z_1|^2+1)^2 - (\operatorname{Re} z_1)^2}}\\ \gamma' &= \sqrt{\frac{1}{2}|z_1|^2 + \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}(|z_1|^2+1)^2 - (\operatorname{Re} z_1)^2}}\end{aligned}$$

ergeben.
Somit gelten $a_1 = \operatorname{arcosh}\gamma$; $a_1' = \arccos\gamma'$; $a_2 = a_1$; $a_2' = -a_1'$

4.4.3 Charakterisierung der Eigenwerte

Der vorliegende Unterabschnitt faßt nocheinmal die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte schematisch zusammen.

$$\chi(\lambda) = \lambda^6 + c_1\lambda^5 + c_2\lambda^4 + c_3\lambda^3 + c_2\lambda^2 + c_1\lambda + 1 = 0$$

$$z = \frac{1}{2}(\lambda + \frac{1}{\lambda})$$

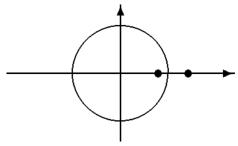
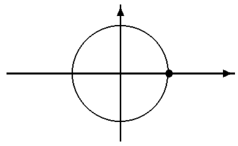
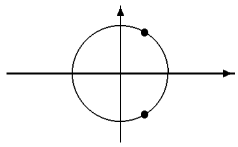
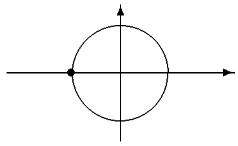
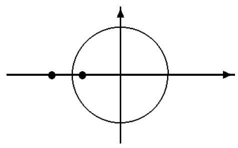
$$z \in \{u + v - \frac{1}{6}c_1, \epsilon^* u + \epsilon v - \frac{1}{6}c_1, \epsilon u + \epsilon^* v - \frac{1}{6}c_1\}$$

$$p = -\frac{1}{12}c_1^2 + \frac{1}{4}c_2 - \frac{3}{4};\ q = \frac{1}{108}c_1^3 - \frac{1}{24}c_1(c_2+3) + \frac{1}{8}c_3$$

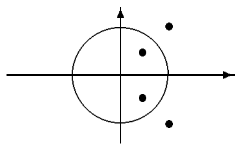
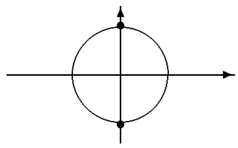
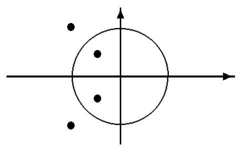
$$D = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3$$

$$u = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{D}};\ v = -\frac{p}{3u};\ \epsilon = -\frac{1}{2} + \imath\frac{\sqrt{3}}{2}$$

Fall A:
$z \in \mathbb{R}$, d.h. $D < 0$ oder $Z = u + v$

Fall	z	a, a'	λ, λ^{-1}
Aa	$z > 1$	$a = \operatorname{arcosh} z$ $a' = 0$	
Aa	$z = 1$	$a = 0$ $a' = 0$	
Ab	$-1 < z < 1$	$a = 0$ $a' = \arccos z$	
Ac	$z = -1$	$a = 0$ $a' = \pi$	
Ac	$z < -1$	$a = \operatorname{arcosh} z$ $a' = \pi$	

Fall B:
$z \in \mathbb{R} \setminus \mathbb{C}$, d.h. $D \geq 0$ und $z_1 = \epsilon u + \epsilon^* v - 1/6c_1,\ z_2 = \epsilon^* u + \epsilon v - c_1/6$

Fall	z_1	a_1, a_1', a_2, a_2'	$\lambda_1, \lambda_1^{-1}, \lambda_2, \lambda_2^{-1}$
Ba	$\operatorname{Re} z_1 > 0$	$a_2 = a_1$ $a_2' = -a_1'$	
Bb	$\operatorname{Re} z_1 = 0$	dito	
Bc	$\operatorname{Re} z_1 < 0$	dito	

Wir erhalten entweder 6 Eigenwerte wie unter Fall A (casus irreducibilis) oder 2 Eigenwerte wie unter Fall A und 4 paarweise komplex konjugierte Eigenwerte wie unter Fall B.

4.5 Diskussion

Es wurde deutlich, daß die Eigenschaft der Symplektizität, die dem ANNNI-Modell mit Übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen innewohnt, allen Modellen vom ANNNI-Typ eigen ist. Dies ist neben der Ähnlichkeit der Phasendiagramme, dem Auftreten von Akkumulationspunkten und weiteren bereits in vorhergehenden Kapiteln erwähnten topologischen Aspekten eine weitere Gemeinsamkeit zwischen dem ANNNI-Modell mit Übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen und ANNNI-Modellen mit $N \geq 3$.

Auch bei anderen Modellen, wie z.B. der Ising-Version des Chen-und-Walker-Modells [16, 17, 18, 19, 20, 56, 58], bei dem sich wie in Abschnitt 4.1 die symplektischen Matrizen einführen lassen, kann auf ähnliche Weise eine theoretische Behandlung vorgenommen werden [58].

Kapitel 5

Betaincalciumchloriddihydrat

5.1 Kristallstruktur des BCCD

Im Jahre 1984 wurde innerhalb der Betain-Verbindungen das Betaincalciumchlorid-dihydrat (BCCD) entdeckt [64], das in Abhängigkeit von Druck und Temperatur neben einer parelektrischen und einer ferroelektrischen Phase eine Vielzahl von modulierten Phasen aufweist.
BCCD ist ein Ferroelektrikum mit der chemischen Formel $(CH_3)_3NCH_2COO \cdot CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$. Es wird aus der α-Aminosäure Betain synthetisiert, bei der eine Carboxylgruppe COOH über ein Kohlenstoffatom an das Trimethylamin $N(CH_3)_3$ gebunden ist. Dabei lagert sich das Proton der Carboxylgruppe an das verbindende C-Atom in der in den Abbildungen 5.1 bzw. 5.2 gezeigten Weise an und macht das Molekül zu einem Zwitterion mit der sauren COO^- und der basischen $(CH_3)_3NCH_2^+$-Gruppe, das stark polar ist.

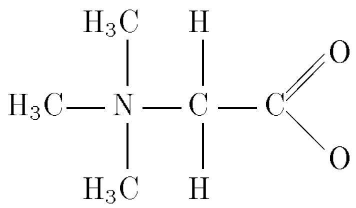


Abbildung 5.1: Strukturformel des Betains in BCCD

Die farblosen BCCD-Kristalle selbst werden aus einer wässrigen Lösung von Betain und Calciumchlorid $CaCl_2$ gezüchtet und kristallisieren bei Raumtemperatur in einer orthorhombischen Struktur der Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 10.972$Å, $b = 10.153$Å, $c = 10.824$Å.

Die Abbildung 5.3 zeigt die Einheitszelle des Kristalls. BCCD besitzt eine Blattstruktur, die dadurch charakterisiert ist, daß die Carboxyl-Gruppe des Betains als Bindeglied zwischen den Calcium-Atomen fungiert. Die genannten Blätter liegen in Ebenen bei $y = b/4$ und $y = 3b/4$ und sind untereinander durch Wasserstoffbrücken vernetzt (Abbildung 5.4).

5.2 Das experimentelle $p - T$-Phasendiagramm

Im Vergleich mit weiteren ferroelektrischen Verbindungen mit Aminosäuren, wie etwa dem Triglycin-Sulfat, Triglycin-Selenat, Triglycin-Fluoroberrylat, Trisarcosin-Calciumchlorid und Verbindungen aus der Betain-Familie, wie dem Betain-Phosphat und dem Betain-Arsenat zeigt Betaincalciumchlorid-Dihydrat das komplexeste Phasendiagramm.

Abbildung 5.2: Eine Formeleinheit des BCCD

Abbildung 5.3: Einheitszelle des BCCD in der Hochtemperatur-Phase

Von ROTHER et al. [64] und UNRUH et al. [89, 90] unternommene Messungen belegen die Existenz einer Reihe von kommensurablen Phasen sowie zweier inkommensurabler Bereiche bei Normaldruck. Durch die Messung dielektrischer Anomalien bis hinab zu $T = 40K$ wurden bereits einige der in Abschnitt 5.5 aufgelisteten Phasen gefunden. BCCD geht dabei mit fallender Temperatur bei $164K$ von einer parelektrischen in eine kontinuierlich langwelliger werdende inkommensurable Phase über, bis bei $127K$ eine kommensurable Phase mit Wellenzahl $q = 2/7$ erreicht wird. Bei weiterem Abkühlen durchläuft BCCD eine sogenannte Phasentreppe mit verschiedenen rationalen Wellenzahlen bis hin zum Übergang zu einer unmodulierten ferroelektrischen Phase ($q = 0$) unterhalb von $46K$. Die Modulation liegt dabei immer entlang der z-Achse des Kristalls.

SCHAACK et al. [1, 66] haben das Phasendiagramm des BCCD sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich zwischen 110 K und 250 K als auch vom Druck zwischen

Abbildung 5.4: Die Wasserstoffbrücken im BCCD

0 MPa und 600 MPa untersucht (Abbildung 5.5). Dabei wurden bei höheren Drucken eine Vielzahl weiterer kommensurabler und inkommensurabler Phasen festgestellt, deren Wellenzahlen einen Baum von FAREYzahlen bilden: Zwischen zwei kommensurable Phasen mit Wellenzahlen $q_1 = m_1/n_1$ und $q_2 = m_2/n_2 > q_1$ schieben sich mit zunehmendem Druck und Temperatur jeweils weitere Phasen mit Wellenzahlen $q_1 < q = (m_1 + m_2)/(n_1 + n_2) < q_2$ und erzeugen eine sogenannte „devil's staircase“ bzw. „devil's flower“. Das Verzweigungsmuster, d.h. die Folge von Phasen mit verschiedener Stabilität und Ausdehung in der p-T-Ebene, findet sich in ähnlicher Form an verschiedenen Stellen der Diagramms.

Die Grenze zur parelektrischen Phase verschiebt sich mit höherem Druck hin zu höheren Temperaturen gemäß $T_{krit}(p_{krit}) = 164K + 0.16978K/MPa \cdot p_{krit}$. Entlang dieser Grenze T_{krit} variiert die Wellenzahl q_{krit} kontinuierlich und kann im betrachteten Intervall durch eine empirische Formel (Gleichung 6.4) beschrieben werden. Extrapolation über den Druck hinaus, an dem das Probenmaterial zerbirst, legt die Existenz eines LIFSCHITZpunktes bei $T_L = 346K,\ p_L = 1160MPa$ nahe, an dem ferroelektrische, parelektrische und modulierte Phasen koexistieren.

Neuere Ergebnisse [45] zeigen das Phasendiagramm des BCCD unter uniaxialem Druck.

Abbildung 5.5: Experimentelles $p-T$-Phasendiagramm des BCCD. Doppelt unterstrichen: $P_s = 0$, einfach unterstrichen: P_s in x-Richtung, nicht unterstrichen: P_s in y-Richtung. L LIFSCHITZ-Punkt. Die Werte an der Linie p_{krit} bezeichnen die Wellenzahl q an der Grenze zur Para-Phase.

Im nachfolgenden Kapitel werden die hierbei gemachten Beobachtungen eingehend dargestellt und mit Hilfe des ANNNI-Modells verstanden.

5.3 Elektrische Polarisation

Gewisse Phasen des BCCD weisen eine makroskopische elektrische Polarisation auf. Eine eingehende Untersuchung der Symmetrien im BCCD [57] liefert anhand einer Raumgruppenanalyse unter Zuhilfenahme experimenteller Ergebnisse theoretische Voraussagen über das Auftreten spontaner makroskopischer Polarisationen P_s, die wir in folgender Tabelle aufgelistet finden.

Wellenzahl	Phase	Richtung von P_s
$q =$ ungerade/ungerade $\in \mathbb{Q}$	kommensurabel	unpolar
$q =$ ungerade/gerade $\in \mathbb{Q}$	kommensurabel	x
$q =$ gerade/ungerade $\in \mathbb{Q}$	kommensurabel	y
$q \in \mathbb{R} \backslash \mathbb{Q}$	inkommensurabel	unpolar

Es ist zu bemerken, daß die Polarisation in x-Richtung immer wesentlich kleiner ist als diejenige in y-Richtung und typischerweise 5% derselben beträgt. Es liegt nahe, daß die Phasen mit spontaner Polarisation Domänenwände ausbilden, die den Energiebeitrag des depolarisierenden Feldes abmildern.

Abbildung 5.7 gibt den Verlauf der spontanen Polarisation einiger Phasen unter Normaldruck wieder. Die Kurvenstücke sind mit der Wellenzahl der zugehörigen Phase gekennzeichnet.

5.4 Die Struktur der $\frac{1}{4}$-Phase und der Ferro-Phase

Abgesehen von der Para-Phase wurden auch die Strukturen der $\frac{1}{4}$-Phase [28] und der ferroelektrischen Phase [22] gelöst.

Bei der $\frac{1}{4}$-Phase tritt eine Vervierfachung der Einheitszelle auf (Raumgruppe $P2_1ca$). Abbildung 5.8 zeigt die Projektion dieser vervierfachten Einheitszelle entlang der x-Achse. In der Abbildung ist der Ursprung gegenüber der Abbildung 5.3 um ein Viertel der einfachen Zelle nach rechts verschoben. Die Auslenkungen der Stickstoffatome oder auch der Calciumatome gegenüber ihren Lagen in der Hochtemperaturphase zeigen ein charakteristisches Muster, das in Abbildung 6.1 wiedergegeben wird.

Die Einheitszelle der Ferro-Phase (Raumgruppe $Pn2_1a$) ist gegenüber der Para-Phase nicht vervielfacht. Der wesentliche Unterschied ist, daß alle Stickstoff- bzw. Calciumatome in gleicher Richtung parallel zur y-Achse ausgelenkt sind.

5.5 Die Phasen des BCCD

Die Tabelle listet die im BCCD gefundenen Phasen und ihre elektrischen Polarisationen in einer Weise auf, daß die Struktur des FAREYbaumes sichtbar wird. Phasen, die bereits bei $p = 0$ gefunden wurden [89], sind mit einem † gekennzeichnet. Die Zuordnung der Wellenzahlen zu den Phasensymbolen erfolgt gemäß der im Kapitel 6 zu treffenden Abmachungen.

q	Phasensymbol		$\underline{P}_s$
1/3	$\langle 3 \rangle$		0
3/10	$\langle 334 \rangle$	†	x
2/7	$\langle 34 \rangle$	†	y
5/18	$\langle 34344 \rangle$	†	x
3/11	$\langle 344 \rangle$	†	0
7/26	$\langle 34434^3 \rangle$	†	x
4/15	$\langle 34^3 \rangle$	†	y
6/23	$\langle 34^5 \rangle$	†	y
1/4	$\langle 4 \rangle$	†	x
4/17	$\langle 4^3 5 \rangle$		y
3/13	$\langle 445 \rangle$		0
2/9	$\langle 45 \rangle$	†	y
3/14	$\langle 455 \rangle$		x
4/19	$\langle 45^3 \rangle$		y
1/5	$\langle 5 \rangle$	†	0
4/21	$\langle 5^3 6 \rangle$		y
2/11	$\langle 56 \rangle$	†	y
3/17	$\langle 566 \rangle$		0
4/23	$\langle 56^3 \rangle$		y
1/6	$\langle 6 \rangle$	†	x
2/13	$\langle 67 \rangle$	†	y
1/7	$\langle 7 \rangle$	†	0
1/8	$\langle 8 \rangle$	†	x
0	$\langle \infty \rangle$	†	y

Tabelle 5.1: Die Phasen des BCCD

Abbildung 5.6: Das $p-T$-Phasendiagramm des BCCD unter uniaxialem Druck. Von oben nach unten: Uniaxialer Druck in x-, y- und z-Richtung. Die gebrochenen Linien zeigen zum Vergleich die Phasengrenzen bei Anwendung hydrostatischen Druckes.

Abbildung 5.7: Verlauf der spontanen Polarisation im BCCD

Abbildung 5.8: Projektion der (vervierfachten) Elementarzelle der $\frac{1}{4}$-Phase entlang der x-Achse

Kapitel 6

ANNNI-Modell und BCCD

6.1 Die Verbindung von Theorie und Experiment

Mit dem Zustand der Einheitszelle, der durch den Pseudospin beschrieben wird, ist eine Deformation der gesamten Zelle verbunden. Diese resultiert einerseits in einer kurzreichweitigen Wechselwirkung, die durch die Deformation der Orbitale vermittelt wird. Andererseits entsteht oder verändert sich durch die Bewegung der Atome oder Ionen und der damit einhergehenden Veränderung der Elektronendichte ein Dipolmoment. Dieses Dipolmoment ist in einer vorerst nicht näher bestimmten Weise mit der Lage der Atome verbunden. Über dieses resultierende Dipolmoment ist eine weitreichende Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Einheitszellen vorhanden, die zu der oben geschilderten Wechselwirkung hinzutritt. Auf diesen Umstand wird noch einmal in Kapitel 7 eingegangen werden. Die effektiven Wechselwirkungen $J_{i,j}$ modellieren in Hinblick auf die erzielten Ergebnisse (Phasendiagramme) in guter Näherung beide Arten.

6.2 Der Pseudospinformalismus für BCCD

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Struktur des BCCD mit seinen zwei um $b/2$ gegeneinander versetzten und durch Wasserstoffbrücken verbundenen Betain-Paaren pro Zelle legt es nahe, jeder Zelle des BCCD im Gegensatz zu früher getroffenen Vereinbarungen zwei Pseudospins zuzuordnen [88]. Im Vergleich zu den in [81, 86] getroffenen Abmachungen verdoppelt sich die Zuordnung zwischen Phasensymbol und Wellenzahl und ergibt

$$q = \frac{\sum_{i=1}^{n} k_i}{\sum_{i_1}^{n} k_i b_i} \in \mathbb{Q} \tag{6.1}$$

für eine $\langle b_1^{k_1} b_2^{k_2} \dots b_n^{k_n} \rangle$-Phase. Die Wellenzahl ist somit der Quotient aus Anzahl der Bänder und Anzahl der Spins pro Periode und gibt die mittlere Anzahl Spins in einem Band an.

Welcher Zusammenhang besteht zwischen den abstrakten Pseudospins und der Lage gewisser Teilchengruppen im Betaincalciumchloriddihydrat?

Anstatt den Bewegungen aller Teilchen in der Einheitszelle zu folgen, genügt es, die Bewegungen der Stickstoffatome zu untersuchen. Die Bewegungen der anderen Atome sind durch die Auslenkungen der Stickstoffatome eindeutig bestimmt [16]. Die Abbildung 6.1

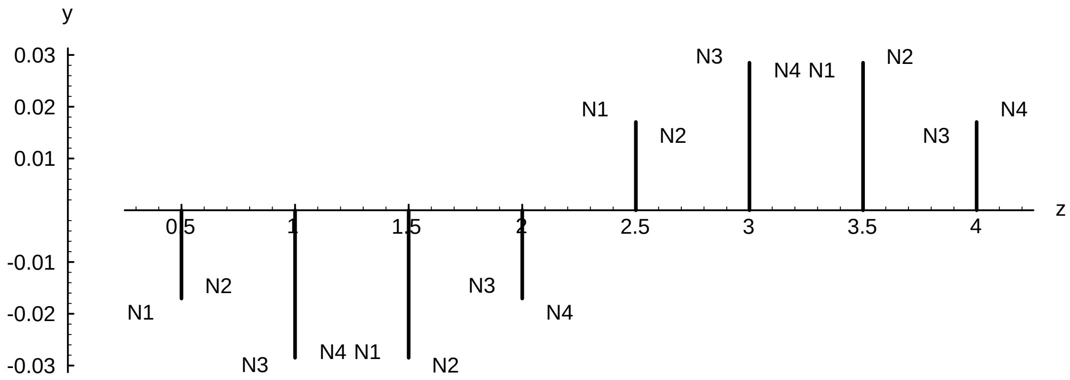


Abbildung 6.1: Relative y-Auslenkungen der N-Atome in der 1/4-Phase im Vergleich zur Para-Phase

gibt die y-Auslenkungen der Stickstoffatome in der $\frac{1}{4}$-Phase wieder. Man beachte, daß der Ursprung gegenüber Abbildung 5.8 um ein Viertel nach links verschoben ist, um konsistent mit Abbildung 5.3 zu bleiben. Wir assoziieren die Lage der vier Stickstoffatome in der Zelle

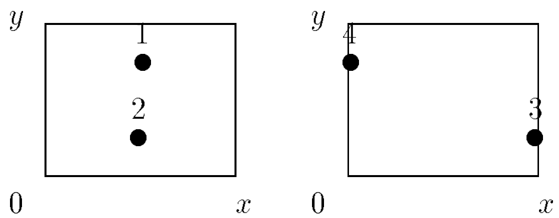


Abbildung 6.2: Die Lage der Stickstoffatome in der Projektion entlang der z-Achse. Links: zu Ebenen $z = 1/2c$ gehörig, rechts zu $z = c$. Atome 1 und 3 liegen unterhalb der zugehörigen Ebene, 2 und 4 oberhalb.

mit Ebenen bei $z = \frac{1}{2}c$ und $z = c$ im Unterschied zum Modell von Chen und Walker (Ebenen bei $z = \frac{1}{4}c$ und $z = \frac{3}{4}c$). Abbildung 6.2 zeigt die resultierenden Ebenen und die ihnen zugeordneten N-Atome. Wir treffen nun die folgende Zuordnung:

- Pseudospins S_{2l}, $l \in \mathbb{Z}$, beschreiben den Mittelwert der Auslenkungen der der Ebene $2l$ zugeordneten Atome 1 und 2. Einem „+"-Spin entspricht eine Auslenkung in positive y-Richtung (oben) und umgekehrt.

- Pseudospins S_{2l-1}, $l \in \mathbb{Z}$, beschreiben den Mittelwert der Auslenkungen der der Ebene $2l-1$ zugeordneten Atome 3 und 4.

Die Vorzeichen und Größen der so entstehenden mittleren Auslenkungen sind in Abbildung 6.1 als fette Linien wiedergegeben. Ihre Struktur genügt den Symmetrieüberlegungen für die Spinketten des ANNNI-Modells. Im Kapitel 7 wird darüberhinaus gezeigt, daß diese Zuordnung zwischen Pseudospins und atomaren Auslenkungen verträglich ist mit der Raumgruppe des BCCD. Die unterschiedliche Definition der Pseudospins S_k für gerade und ungerade k ergibt sich also zwangsläufig aus einer genaueren Einsicht in die Struktur des Kristalls.

6.3 Transformation des $(\{J_k\}, \Theta)$-Phasendiagramms auf ein (p, T)-Phasendiagramm für BCCD

6.3.1 Methoden

Mit Hilfe dieser neuen Zuordnung transformieren wir nun das numerische ANNNI-Phasendiagramm (Abschnitt 2.6) auf ein $p - T$-Phasendiagramm [1, 66].

Wir gehen im folgenden von der Grundtatsache aus, daß die Wechselwirkungen $J_{i,j}$ zwischen den einzelnen Teilchengruppen im BCCD temperatur- und druckabhängig sind. Eine Deformation des Kristallgitters, so wie sie durch thermische Dehnung oder hydrostatische Kompression erzeugt wird, bewirkt eine Verlängerung bzw. Verkürzung der Gitterkonstanten a_1, a_2, a_3. Damit ändert sich auch der relative Abstand der Teilchengruppen. Zur Vereinfachung wird zunächst angenommen, daß die Wechselwirkungen $J_k = J_k(\overline{a}(T, p))$ nur über die mittlere Gitterkonstante $\overline{a} = (a_1 + a_2 + a_3)/3$ von den äußeren Parametern Druck und Temperatur abhängen.

Beim ANNNI-Modell haben wir es neben der Temperatur mit drei (J_0, J_1, J_2), im A3NNI-Modell mit vier Parametern (J_0, J_1, J_2, J_3) zu tun, während wir das Phasendiagramm des BCCD nur in Abhängigkeit der zwei Parameter (T, p) kennen. Da keine theoretischen Informationen über die Wechselwirkungen vorliegen, können wir nicht alle drei J_k des ANNNI-Modells als Funktionen von Druck und Temperatur aus den experimentellen Daten bestimmen. Wir suchen daher nach einer geeigneten Abbildung von den Modellparametern (κ, Θ) auf die gemessenen Größen (T, p).

Die Grenze $k_B T_{krit}(\kappa)$ zur parelektrischen Phase ist im ANNNI-Modell unter der neuen Zuordnung durch

$$\Theta_{krit}(\kappa) = k_B T_{krit}(\kappa)/J_1(\kappa) = 4 + 2\cos(\pi q_{krit}) - 2\kappa \cos(2\pi q_{krit}),$$

gegeben. Die Wellenzahl variiert entlang dieser Linie kontinuierlich mit

$$q_{krit}(\kappa) = \frac{1}{\pi} \arccos \frac{1}{4\kappa} \tag{6.2}$$

Die experimentellen Beziehungen für diese Phasengrenze lauten

$$T_{krit}(p_{krit}) = 164K + 0.16978K/MPa \cdot p_{krit} \tag{6.3}$$

und[1]

[1] Dieser Fit für q ist nicht der Fit, der in [1] angegeben wird. Dort werden die Werte (p_{krit}, q_{krit})= (0 MPa, 0.319), (150 MPa, 0.316), (300 MPa, 0.304), (450 MPa, 0.283) durch eine allgemeine Parabelfunktion angefittet. Dieser Fit leistet jedoch nicht das Gewünschte, da hierbei die Wellenzahl bei $p = 80MPa$ ein Maximum aufweist, anstatt monoton abzufallen. Günstiger ist es, eine Fitfunktion der Form $a \cdot p^2 + q_0$ zu wählen, die auf Gleichung 6.4 führt.

$$q_{krit}(p_{krit}) = 0.3196 - 1.7959 \cdot 10^{-7} p^2. \tag{6.4}$$

Hieraus bestimmen wir den Verlauf von J_1 als Funktion von κ zu

$$J_1(\kappa)/k_B = \frac{T_{krit}(q_{krit}(\kappa))}{\Theta_{krit}(\kappa)}$$

und schließlich die Temperatur $T(\kappa)$

$$T(\kappa) = \Theta(\kappa) \cdot J_1(\kappa)/k_B. \tag{6.5}$$

Zusammen mit Gleichung 6.3 ist daher der Zusammenhang zwischen (Θ, κ) und (p, T) an der Grenze zur Para-Phase bekannt.

Entlang der Linien gleicher Gitterkonstante im experimentellen p-T-Phasendiagramm sind nach Voraussetzung alle Wechselwirkungen und insbesondere auch κ konstant. Wir betrachten nun eine Linie gleicher Gitterkonstanten und ihren Schnittpunkt mit der Grenze zur Para-Phase. Am Schnittpunkt existiert eine eindeutige Zuordnung zwischen Druck p, Temperatur T und Wechselwirkungsverhältnis κ. Damit kennen wir aber bereits κ entlang der ganzen Kurve. Zu vorgegebenem κ bestimmen wir nun diejenige Linie $p_{\overline{a}}(T)$ gleicher Gitterkonstante, die durch den zugehörigen Punkt auf der Grenzlinie zur parelektrischen Phase verläuft.

Linien gleicher Gitterkonstante sind insbesondere Linien gleichen Volumens. Wir entwickeln das Volumen um den Punkt (T_0, p_0) in eine TAYLORreihe bis zu zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} V(T,p) &= V(T_0,p_0) + \frac{\partial V}{\partial T}(T_0,p_0)\cdot(T-T_0) + \frac{\partial V}{\partial p}(T_0,p_0)\cdot(p-p_0) + \\ &+ \frac{1}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}(T_0,p_0)\cdot(T-T_0)^2 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}(T_0,p_0)\cdot(p-p_0)^2 + \\ &+ \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}(T_0,p_0)\cdot(T-T_0)(p-p_0) \end{aligned}$$

Die Entwicklungskoeffizienten können wir als Funktionen der elastischen Konstanten $c_{\alpha\beta}$ (Tabelle 6.1 [38]), der piezoelastischen Konstanten $P_{\alpha\beta}$ (Tabelle 6.2 [39]), der mittleren thermoelastischen Konstanten $T_{\alpha\beta}$ (Tabelle 6.3) und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i [35, 22] ausdrücken. Mit der Kompressibilität k, den elastischen Moduln $S_{\alpha\beta}$ und dem mittleren Ausdehungskoeffizienten $\overline{\alpha} = (\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)/3 \approx 0.33\cdot 10^{-4} K^{-1}$ erhalten wir

$$\begin{array}{lcccccl} \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p} &=& -k &=& -\sum\limits_{\alpha,\beta=1}^{3} S_{\alpha\beta} &=& -6.949\cdot 10^{-5} MPa^{-1} \\ \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial p^2} &=& -\frac{\partial k}{\partial p} &=& -\sum\limits_{\alpha,\beta,\gamma,\delta=1}^{3} \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial c_{\gamma\delta}} P_{\gamma\delta} &=& 4.287\cdot 10^{-8} MPa^{-2} \\ \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T} &=& 3\overline{\alpha} && &\approx& 10^{-4} K^{-1} \\ \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} &&&&&\approx& 0 \\ \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} &=& -\frac{\partial k}{\partial T} &=& -\sum\limits_{\alpha,\beta,\gamma,\delta=1}^{3} \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial c_{\gamma\delta}} T_{\gamma\delta} &=& -6.492\cdot 10^{-8} MPa^{-1} K^{-1} \end{array}$$

T/K	c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	c_{12}	c_{13}	c_{23}
293	2.979	1.826	1.919	0.570	0.862	0.312	0.969	1.045	1.401
233	3.027	1.836	1.951	0.589	0.890	0.321	0.976	1.036	1.430
193	3.046	1.824	1.943	0.601	0.909	0.327	0.967	1.008	1.438
177	3.003	1.786	1.886	0.609	0.919	0.331	0.934	0.950	1.418
169	2.850	1.746	1.825	0.612	0.931	0.334	0.888	0.809	1.387
158	2.936	1.788	1.853	0.620	0.938	0.338	0.943	0.839	1.459
143	2.969	1.824	1.877	0.627	0.948	0.341	0.959	0.848	1.474
129	2.997	1.857	1.894	0.638	0.961	0.345	0.972	0.858	1.481
125	3.007	1.870	1.904	0.642	0.965	0.347	0.982	0.859	1.488
117	3.024	1.895	1.927	0.646	0.970	0.349	0.994	0.867	1.502

Tabelle 6.1: Elastische Konstanten in $10^4 MPa$, VOIGTsche Notation

T/K	P_{11}	P_{22}	P_{33}	P_{44}	P_{55}	P_{66}	P_{12}	P_{13}	P_{23}
293	6.77	5.55	5.14	1.36	2.19	0.59	3.94	15.11	11.91

Tabelle 6.2: Piezoelastische Konstanten (dimensionslos), VOIGTsche Notation

T_{11}	T_{22}	T_{33}	T_{44}	T_{55}	T_{66}	T_{12}	T_{13}	T_{23}
-21.35	-25.64	-16.95	-6.623	-8.075	-2.740	-12.11	-6.663	-9.614

Tabelle 6.3: Mittlere thermoelastische Konstanten in $10^{-4}K^{-1}$ im Bereich von 117 bis $158K$, VOIGTsche Notation

bei $T_0 = 158K$ und $p_0 = 0MPa$.

Nicht für alle Konstanten liegen zuverlässige experimentelle Ergebnisse vor. Es müssen die piezoelastischen Konstanten bei $T = 293K$ herangezogen werden. Als thermoelastische Konstanten werden die Steigungen der linearen Fits für die elastischen Konstanten im Temperaturbereich $117K < T < 158K$ verwendet. Als thermische Ausdehungskoeffizienten werden unter Vernachlässigung der spontanen Dehnung an den Phasenübergängen die mittleren Steigungen der thermischen Dehnungen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich gewählt.

Nach Subtraktion von $V_0 := V(T_0, p_0) \approx V(T, p)$ und Division durch V_0 ergibt sich aus der TAYLORentwicklung von V

$$\begin{aligned}
\frac{V(T,p) - V_0}{V_0} &= 3\overline{\alpha} \cdot (T - T_0) - k \cdot p - \frac{\partial k}{\partial T} \cdot (T - T_0)p - \frac{1}{2}\frac{\partial k}{\partial p}p^2 \\
&= 10^{-4}K^{-1} \cdot (T - 158K) - 6.949 \cdot 10^{-5}MPa^{-1} \cdot p \\
&\quad - 6.492 \cdot 10^{-8}MPa^{-1}K^{-1} \cdot (T - 158K) \cdot p \\
&\quad + 2.144 \cdot 10^{-8}MPa^{-2} \cdot p^2
\end{aligned}$$

Entlang Linien gleichen Volumens ist der Wert des vorangegangenen Ausdrucks gleich einer Konstanten v. Auflösen dieser quadratischen Gleichung nach $p =: p_{\overline{a}}$ liefert die Schar der Linien gleicher Gitterkonstante als Funktion der Temperatur T. Hierbei ist v ein Parameter, der durch die Vorgabe des Schnittpunktes (T_{krit}, p_{krit}) der Linie mit der

Grenze zur parelektrischen Phase fixiert wird:

$$p_{\overline{a}} = 1382MPa + 1.514\frac{MPa}{K} \cdot \Big(T - \sqrt{1.151 \cdot 10^6 K^2 - 189.2K \cdot T + T^2 + 2.034 \cdot 10^7 \cdot v}\Big) \tag{6.6}$$

Um also einen Punkt (κ, Θ) des ANNNI-Modells in den (p, T)-Raum abzubilden, gehen wir wie folgt vor:

- Aus κ bestimmen wir $q_{krit}(\kappa)$ und $T_{krit}(p_{krit}(q_{krit}(\kappa)))$ (Gleichungen 6.2 bis 6.4).
- Wir errechnen mit Hilfe von Gleichung 6.5 die Temperaturkoordinate T.
- Aus dem zu $q_{krit}(\kappa)$ gehörenden Paar (T_{krit}, p_{krit}) bestimmen wir den Parameter v in Gleichung 6.6.
- Durch Einsetzen der Temperaturkoordinate T in 6.6 ergibt sich die Druckkoordinate p.

6.3.2 Ergebnisse

Die Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigen für unterschiedliche Wahl der Modellparameter J_k die Phasendiagramme des ANNNI-Modells, nachdem sie wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, auf ein $p-T$-Diagramm für BCCD transformiert wurden. Dem $p-T$-Diagramm entspricht eine zweidimensionale Hyperfläche im Raum (J_0, J_1, J_2, J_3, T). Diese wird durch Vorgabe von $J_0 = J_1$ und $J_3 = 0$ bei Abbildung 6.3 bzw. $J_0 = 0.34J_1$ und $J_3 = 0$ bei Abbildung 6.4 bestimmt.

Die Grenze zur Para-Phase in den transformierten Diagrammen ist nach Konstruktion identisch mit der experimentellen Grenze aus Abbildung 5.5. Die Grenze zur Ferro-Phase weist qualitativ denselben Verlauf auf wie die experimentell ermittelte. Der Schnittpunkt der Ferro-Grenze mit der Linie $p = 0MPa$ stimmt nicht besonders gut mit dem Experiment überein, kann jedoch durch Justage des Parameters J_3 verändert werden. Da die Verschiebung dieses Schnittpunktes jedoch auch durch eine veränderte Wahl der experimentellen Werte für Kompressibilität und thermischen Ausdehungskoeffizienten im Rahmen der Meßungenauigkeiten bewerkstelligt werden kann, wollen wir auf die Hinzunahme der Dritte-Nachbar-Wechselwirkung zur Interpretation des Phasendiagrammes gänzlich verzichten.

Die Abfolge der Phasen ist identisch mit der im Experiment beobachteten Abfolge.

Abweichend vom Experiment stellt man fest, daß der Existenzbereich von Phasen mit kleineren Wellenzahlen bereits bei höheren Temperaturen/Drucken endet, während sich beim BCCD diese Phasen entlang der Ferro-Grenze zu niedrigen Temperaturen/Drucken erstrecken. Während für $J_0 = 0.34J_1$ die $3/10-$, $2/7-$ und $1/4-$Phase bei $p = 0MPa$ noch deutlich präsent sind, verschwindet dieser Effekt für $J_0 = J_1$. Dies steht in Einklang mit den in Abschnitt 2.6 gemachten Aussagen: Die $\langle 4 \rangle$-Phase und alle höheren Phasen laufen nicht in den Multiphasenpunkt sondern enden mit endlicher Breite auf der Grenzlinie zur Ferro-Phase. Neben den zwangsläufig auftretenden quantitativen Unstimmigkeiten

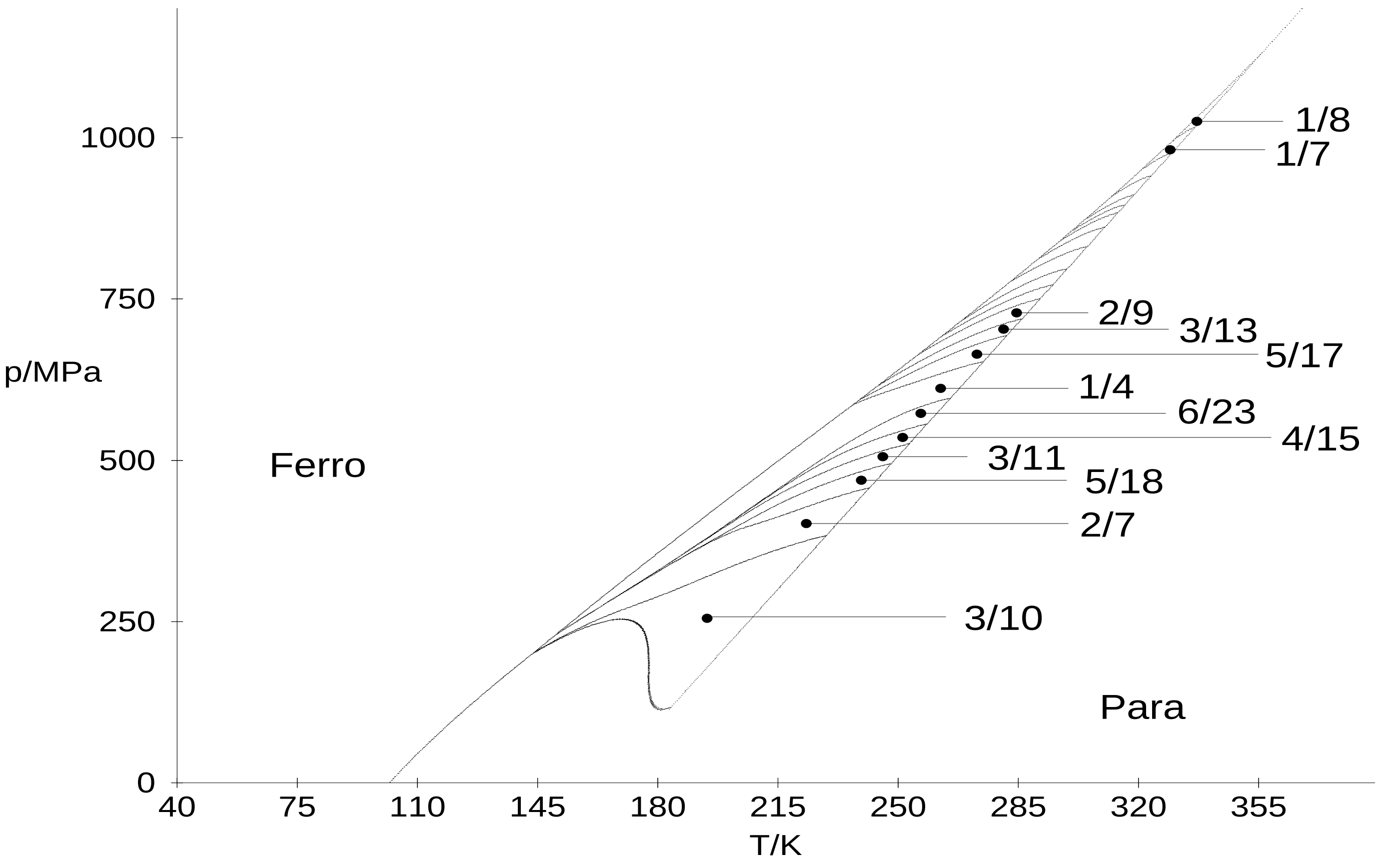


Abbildung 6.3: Das auf ein $p-T$-Diagramm transformierte Phasendiagramm des ANNNI-Modells ($J_0 = J_1,\ J_3 = 0$). Der Temperaturnullpunkt ist unterdrückt.

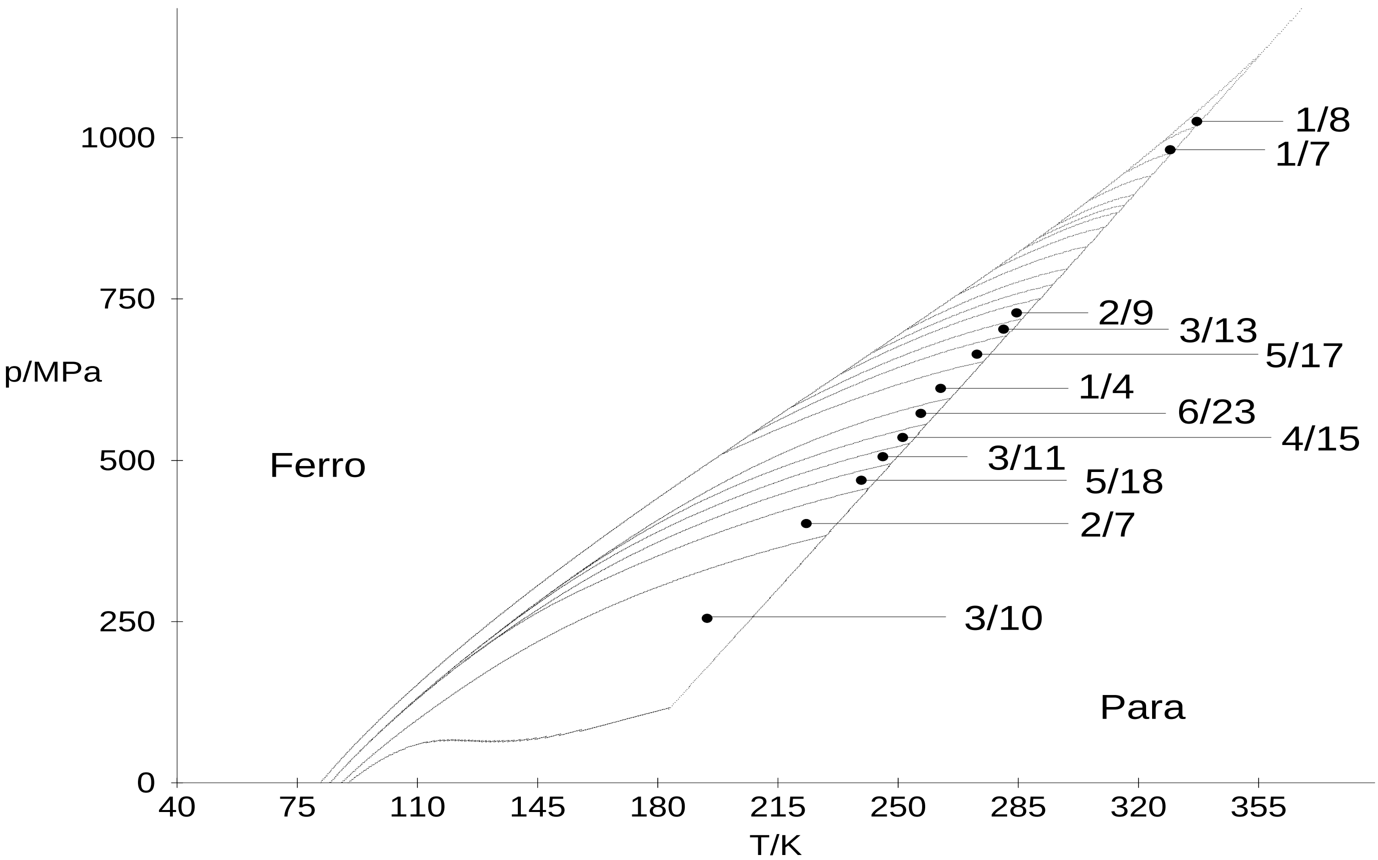


Abbildung 6.4: Das auf ein $p-T$-Diagramm transformierte Phasendiagramm des ANNNI-Modells ($J_0 = 0.34J_1,\ J_3 = 0$). Der Temperaturnullpunkt ist unterdrückt.

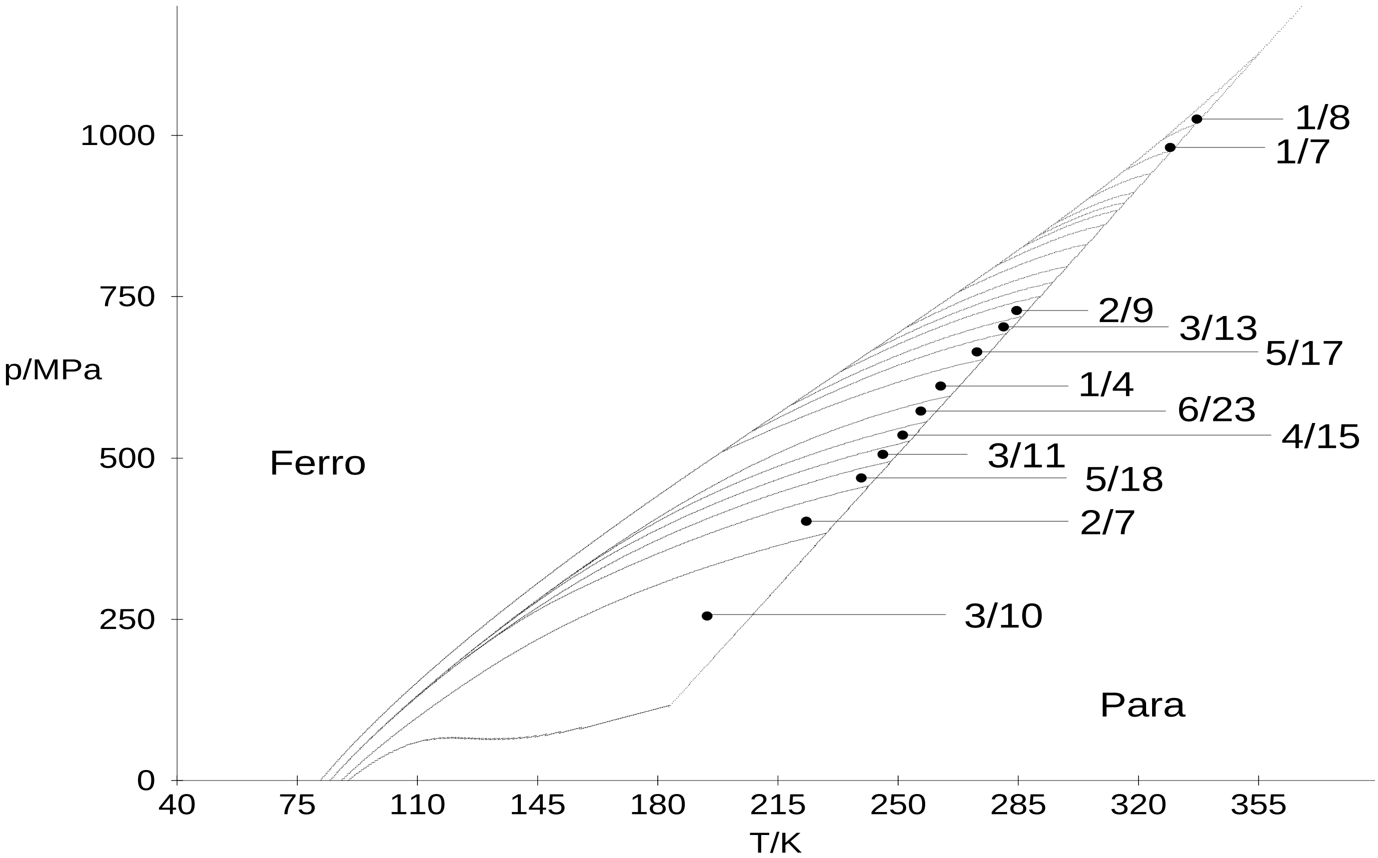


Abbildung 6.5: Das Phasendiagramm aus Abbildung 6.4 unter Berücksichtigung der Lage und Ausdehung inkommensurabler Bereiche.

ist dies die einzige wirkliche Abweichung der Modellrechnung vom Experiment. Zur Optimierung der Anpassung von Theorie und Experiment ist es erforderlich, auch J_0 und J_1 unabhängig voneinander zu variieren. Dies konnte wegen des hohen numerischen Aufwands nicht durchgeführt werden.

Unter Berücksichtigung der in [5] gemachten Aussagen in Bezug auf Lage und Ausdehnung inkommensurabler Phasen, wurde in Abbildung 6.5 das Phasendiagramm des ANNNI-Modells mit IC-Phasen wiedergegeben. Diese wurden qualitativ unter Berücksichtigung der in [4] gefundenen Ergebnisse hinzugezeichnet. Die IC-Phasen füllen weite Bereiche, die vorher von modulierten Phasen eingenommen wurden. Damit stimmen Lage und Ausdehung der kommensurablen Phasen gut mit dem Experiment ein.

6.4 Gitterkonstanten und Wechselwirkungspotential

6.4.1 Abhängigkeit von der mittleren Gitterkonstante

Wir wollen die Verläufe der Wechselwirkungen J_k, $k \in 0, 1, 2$ für BCCD in Abhängigkeit von der mittleren Gitterkonstanten bestimmen. Die Abhängigkeit ist aus der Transformation des Phasendiagramms (vorangegangene Abschnitte) her bekannt. Die Abbildung 6.6 zeigt beispielhaft die Verläufe von J_1 und J_2 als Funktionen der mittleren Gitterkonstanten $\overline{a}$. Hierbei wurde der Parametersatz $J_0 = J_1$ und $J_3 = 0$ verwendet, der auf Abbildung 6.3 geführt hat.

Man beachte, daß explizite Zahlenwerte für die Größen der Wechselwirkungen in meV angegeben werden können.

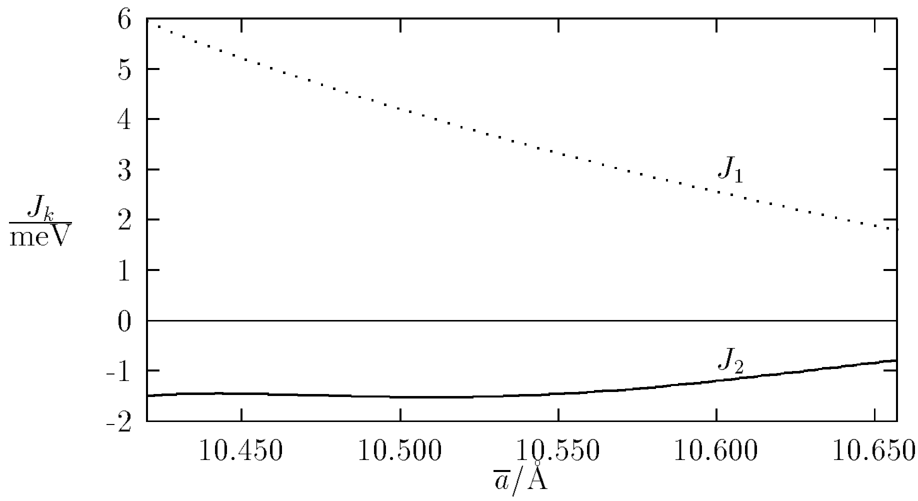


Abbildung 6.6: $J_0 = J_1$ und J_2 als Funktionen der mittleren Gitterkonstanten $\overline{a}$

6.4.2 Abhängigkeit von den einzelnen Gitterkonstanten

Es liegt nahe zu fragen, wie die einzelnen Wechselwirkungen J_k von den einzelnen Gitterkonstanten a_1, a_2, a_3 abhängen. Die Abhängigkeit von der mittleren Gitterkonstanten wurde nur der Einfachheit halber gewählt.

Die Experimente von Schaack et al. [45] sollten diese Problematik erhellen. Dabei wurden die Phasendiagramme des BCCD unter uniaxialem Druck in allen drei kristallographischen Richtungen aufgenommen (Abbildung 5.2).

Da die Abhängigkeiten von den Hauptachsenverzerrungen $\epsilon_{ii} = \epsilon_\nu$ (Voigtsche Notation: $\nu = 1, 2, 3$) und nicht von den Spannungen σ_μ von Interesse sind, müssen die experimentellen Ergebnisse noch unter Verwendung von

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon_\nu} = \sum_{\mu=1}^{3} \frac{\partial \sigma_\mu}{\partial \epsilon_\nu} \frac{\partial}{\partial \sigma_\mu} = \sum_{\mu=1}^{3} c_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial \sigma_\mu}$$

umgerechnet werden. Es ergeben sich die in Tabelle 6.4 notierten Werte.

Übergang, T^γ/K	$\frac{\partial T^\gamma}{\partial(-\epsilon_1)}/K$	$\frac{\partial T^\gamma}{\partial(-\epsilon_2)}/K$	$\frac{\partial T^\gamma}{\partial(-\epsilon_3)}/K$
PARA $\leftrightarrow$ IC, 164K	1342	1123	885
IC $\leftrightarrow\langle 34\rangle$, 128K	2343	2522	3143
$\langle 34\rangle$ $\leftrightarrow$ IC, 125K	2221	2289	2954
IC $\leftrightarrow\langle 3444\rangle$, 116K	1704	2525	3524
$\langle 4\rangle$ $\leftrightarrow\langle 5\rangle$, 75K	2422	4198	5413
$\langle 5\rangle$ $\leftrightarrow\langle 6\rangle$, 53K	909	5067	6387
$\langle 6\rangle$ $\leftrightarrow$ FERRO, 46K	1157	3212	4455

Tabelle 6.4: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit der Hauptachsenverzerrungen

Können wir quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der J_k von den Gitterkonstanten a_ν machen?

Wenn wir annehmen, daß der Kristall keinen Scherungen unterliegt, können wir die Gitterkonstanten nach der Temperatur und den durch Spannungen erzeugten Verzerrungen um $T = T^0$ (T^0 im untersuchten Gebiet) und $\epsilon_\nu = 0$ herum entwickeln:

$$a_\nu = a_\nu(T, \epsilon_\nu) \doteq a_\nu^0(1 + \epsilon_\nu) + \left.\frac{\partial a_\nu}{\partial T}\right|_{T=T^0} (T - T^0) = a_\nu^0 + \Delta a_\nu, \tag{6.7}$$

wobei wir $a_\nu^0 := a_\nu(T^0, 0)$ gesetzt haben. Die Grenze T^γ einer Phase verschiebt sich durch die Verzerrungen gemäß $T^\gamma = T_0^\gamma + \Delta T^\gamma$. Die Entwicklung von T^γ nach den J_k führt auf

$$\begin{aligned} \Delta T^\gamma &\doteq \sum_{\nu=1}^{3} \frac{\partial T^\gamma}{\partial a_\nu} \Delta a_\nu \qquad (6.8) \\ &= \sum_{\nu=1}^{3} \sum_k \frac{\partial T^\gamma}{\partial J_k} \frac{\partial J_k}{\partial a_\nu} \underbrace{a_\nu^0 \cdot (\alpha_\nu \Delta T^\gamma + \epsilon_\nu)}_{\Delta a_\nu} \end{aligned}$$

mit α_ν als thermischen Ausdehungskoeffizienten. Daraus ergibt sich:

$$\frac{\partial \Delta T^\gamma}{\partial \epsilon_\mu} \doteq \sum_{\nu=1}^{3} \underbrace{\sum_k \frac{\partial T^\gamma}{\partial J_k} \frac{\partial J_k}{\partial a_\nu} a_\nu^0}_{=:A_\nu^\gamma} \cdot \left(\alpha_\nu \frac{\partial \Delta T^\gamma}{\partial \epsilon_\mu} + \delta_{\mu,\nu} \right), \quad \mu = 1, 2, 3 \tag{6.9}$$

$\partial \Delta T^\gamma / \partial \epsilon_\mu$ ist aus den SCHAACKschen Experimenten bekannt (Tabelle 6.4). Damit ergeben die Gleichungen 6.9 ein lineares Gleichungssystem für die A_ν^γ.

Da ferner die Gitterkonstanten a_ν^0 bekannt sind, sollten hieraus die Steigungen $\partial J_k / \partial a_\nu$ der J_k berechnet werden können, wenn wir die Werte für $\partial T^\gamma / \partial J_k$ dem Modell entnehmen.

Will man die Abhängigkeit der $N + 1$ Wechselwirkungen J_0 bis J_N von allen 6 Verzerrungen ϵ_ν bestimmen, so braucht man $6(N + 1)$ unabhängige Messungen. Mit Tabelle 6.4 sind jedoch nur die Abhängigkeiten von den Hauptachsenverzerrungen gegeben, so daß man nur die Abhängigkeiten $J_k(\epsilon_{ii})$, d.h. $J_k(a_i)$ errechnen kann. Dies genügt, wenn es bei den J_k nur auf die Abstände der Teilchengruppen ankommt, wie wir es auch vorausgesetzt haben. Im Falle des ANNNI-Modells mit $J_3 = 0$ genügt es, die Abhängigkeiten dreier Phasengrenzen von den Hauptachsenverzerrungen zu kennen. Mehr Informationen könnten in einer Ausgleichsrechung zur Verbesserung der Ergebnisse beitragen.

Vor einer expliziten Berechung der $\partial J_k/\partial a_i$ ist einerseits eine Fehleranalyse der experimentellen Daten, andererseits eine Bestimmung von $\partial T^\gamma/\partial J_k$ aus numerischen Berechnungen erforderlich. Letzteres scheitert an dem gewaltigen numerischen Aufwand zur Bestimmung der Phasengrenzen im $(N+2)$-dimensionalen Raum der Wechselwirkungen und der Temperatur[2].

6.5 Quantitative Beschreibung des bromierten BCCD

Während im vorangegangenen Abschnitt die Änderung der Gitterkonstante durch thermische Dehnung bzw. hydrostatische Kompression untersucht worden ist, sollen in diesem Abschnitt die Auswirkungen eines „chemischen“ Druckes auf die mittlere Geometrie behandelt werden. Schaack et al. [2, 52] haben die $p-T$-Phasendiagramme von teilweise bromiertem BCCD gemessen. Durch den bis zu 20%-igen Ersatz der Chlor-Ionen durch die größeren Brom-Ionen erzielt man eine meßbare Aufweitung des Gitters, wie sie auch durch einem negativen Druck erzielt werden könnte. Die Phasendiagramme des bromierten BCCD ergeben sich aus dem Phasendiagramm des BCCD durch Verschiebung zu höheren Drücken.

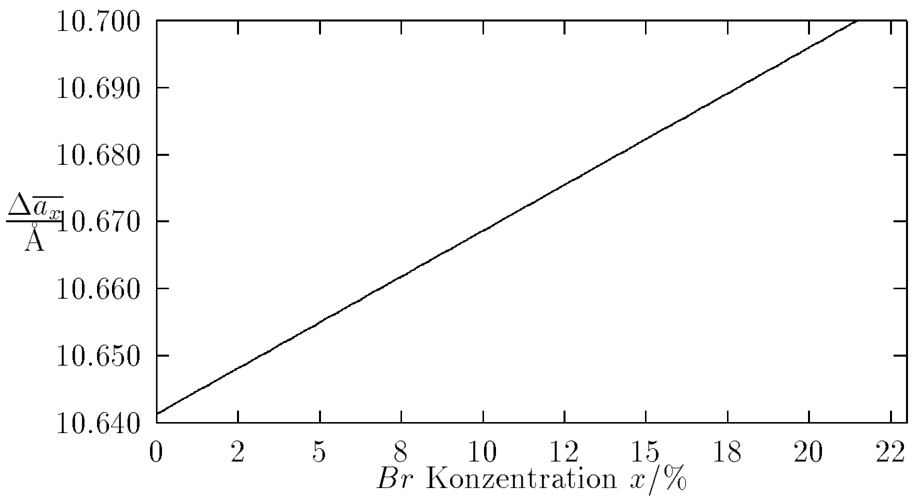


Abbildung 6.7: Mittlere Gitterkonstante als Funktion der Bromierung

Eine Defektkonzentration x (Anteil des Broms) bewirkt eine zu x proportionale mittlere Aufweitung $\Delta\overline{a} = \overline{a_x} - \overline{a_0}$ des Gitters. Der Proportionalitätsfaktor bestimmt sich aus einem linearen Fit der mittleren Gitteraufweitung als Funktion der Bromierung (Abbildung 6.7).

Die Änderung $\Delta\overline{a_x}$ der mittleren Gitterkonstante bei einem Brom-Anteil x entspricht

[2]Bisher wurden nur spezielle zweidimensionale Unterräume des genannten Raumes untersucht.

einer Änderung Δp des hydrostatischen Druck von

$$\Delta p = -\frac{3}{k}\frac{\Delta\overline{a_x}}{\overline{a_0}} \propto x$$

mit der Kompressibilität $k = 6.95 \cdot 10^{-5} MPa^{-1}$ bei 158K. Tabelle 6.5 vergleicht die experimentellen Verschiebungen mit den aus obiger Formel rechnerisch bestimmten. Die

x	0	0.018	0.073	0.20
a/Å	10.962	10.966	10.970	11.006
b/Å	10.157	10.155	10.157	10.248
c/Å	10.805	10.814	10.822	10.847
$\overline{a_x}$/Å	10.641	10.645	10.650	10.700
Experiment: Δp/MPa	0	-18	-61	-238
Theorie: Δp/MPa	0	-20	-81	-222

Tabelle 6.5: Gitterkonstanten von bromierten BCCD und chemischer Druck

theoretisch vorhergesagten Werte (Zeile „Theorie") stimmen gut mit dem Experiment (Zeile „Experiment") überein (s.a. Abbildung 6.8).

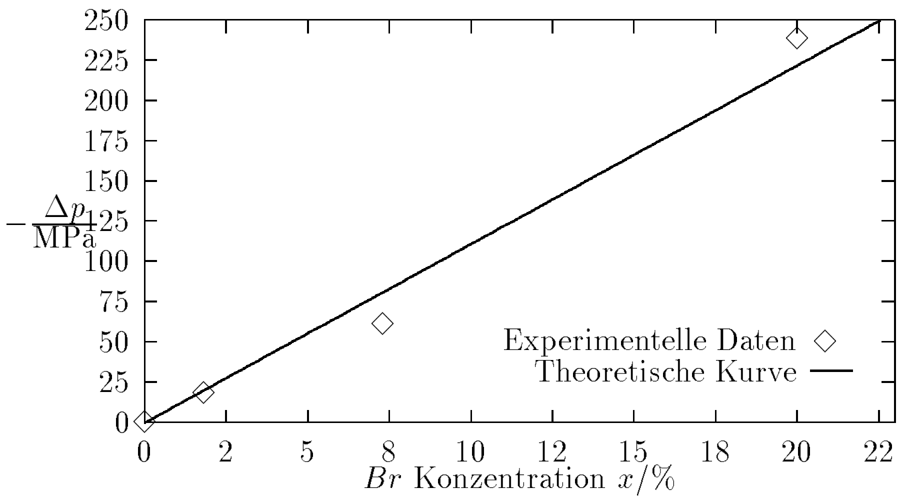


Abbildung 6.8: Verschiebung der Phasengrenzen als Funktion der Bromierung

Kapitel 7

Die Berücksichtigung der dielektrischen Polarisation im ANNNI-Modell

7.1 Dielektrische Polarisation und Domänenstruktur

Mit Umordnungen der Teilchen in der Einheitszelle von ferroelektrischen Kristallen ist eine Verschiebung des Schwerpunktes der negativen und positiven elektrischen Ionenladungen verbunden, die in einem elektrischen Dipolmoment M resultiert. Summieren sich die Dipolmomente nicht zu Null, ergibt sich eine von außen meßbare Dipoldichte $P_s = \int M dV / \int dV$, die man als spontane Polarisation bezeichnet [9, 78].

Der im ersten Kapitel eingeführte Pseudospin beschreibt bei vielen Ferroelektrika die Größe des Dipolmoments in der Form $\underline{M} \propto S\underline{M_0}$. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist eine langreichweitige Wechselwirkung, die mit der dritten Potenz des Abstandes abfällt, und zu den Nahbereichswechselwirkungen des ANNNI-Modells hinzutritt. Betrachten wir das Feld einer unendlich ausgedehnten Ebene von Dipolen, so fällt dieses sogar exponentiell mit der Entfernung ab [49]. Dies ist mit ein Grund dafür, daß man sich beim ANNNI-Modell üblicherweise auf höchstens über-übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen beschränkt.

Die Normalkomponente P_s^n der Polarisation beim Durchgang durch die Oberflächen eines endlichen Kristalls ist gleich der auf diesen Flächen induzierten Oberflächenladungsdichte σ. Elektrische Feldlinien verbinden die negativen und positiven Oberflächenladungen und erzeugen das sogenannte „depolarisierende Feld“. Die Energie dieses Streufeldes ist gegeben durch die Wechselwirkungsenergie der Ladungen an Ober- und Unterseite sowie der Energie der Ladungsanordnung auf einer Fläche.

Bei zunehmender Ausdehnung der Proben wächst der Energiebeitrag des depolarisierenden Feldes an. Dieser Tatsache wirkt das Ferroelektrikum durch die Ausbildung von alternierend polarisierten Domänen entgegen, so daß die Feldenergie stark abgemindert wird. Die Wandenergie der Domänengrenzen führt allerdings dazu, daß die Anzahl der Domänen nicht beliebig groß wird sondern sich bei der Konstellation minimaler Summe aus Feld- und Wandenergie einstellt. Die so erzeugte Domänenstruktur darf nicht mit der Modulation der modulierten Phasen verwechselt werden; die Breite der Domänen der Ferro-Phase liegt weit über der Länge der Bänder bei den modulierten Phasen.

7.2 Einführung eines Polarisationsterms im ANNNI-Modell

7.2.1 Die Polarisation als Funktion der Pseudospins

Im folgenden gelingt es, die Richtungen und Verläufe der im Rahmen einer Raumgruppenanalyse [57] theoretisch vorhergesagten bzw. experimentell gefundenen spontanen Polarisationen als Funktion der Pseudospins anzugeben.

Wenn man wie in Abschnitt 6.2 jeder Ebene im Abstand $c/2$ einen Pseudospin zuordnet, gelingt es, die Polarisation einer Phase γ mit Periode m in Termen der Pseudospins anzuschreiben [88]:

$$P_x^\gamma = P_x^0 \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^{2m} (-1)^k S_k^\gamma S_{k+1}^\gamma \qquad (7.1)$$

$$P_y^\gamma = P_y^0 \frac{1}{m} \sum_{k=1}^{m} S_k^\gamma \qquad (7.2)$$

$$P_z^\gamma = 0 \qquad (7.3)$$

Hierin sind P_x^0 und P_y^0 unbekannte aber feste Konstanten. Damit ergeben sich für vorgegebene Phasen γ die in den Abschnitten 5.3 und 5.5 aufgelisteten Richtungen der spontanen Polarisation.

Zum Beweise dieser Aussage schreiben wir die nach Gleichung 6.1 bestimmte Wellenzahl $q = q_1/q_2 \in \mathbb{Q}$ als vollständig gekürzten Bruch und untersuchen die folgenden beiden Fälle:

- Zähler q_1 ungerade: Es liegt eine ungerade Anzahl Bänder im Phasensymbol vor. Die Periode m ist somit doppelt so lang wie die Anzahl Spins im Phasensymbol, wobei die Spins sich nach der halben Periode mit umgekehrten Vorzeichen wiederholen. Die Summe 7.2 über die Spins einer Periode ist daher Null.

- Nenner q_2 ungerade: Es liegt ein ungerade Anzahl Spins im Phasensymbol vor. Diese ist m bei geradem Zähler und $m/2$ bei ungeradem Zähler. In $\sum_{k=1}^{2m}(-1)^k S_k S_{k+1}$ gilt: Bei geradem Zähler wiederholen sich die Produkte $(-1)^k S_k S_{k+1}$ nach m Spins mit umgekehrten Vorzeichen (wegen $S_k S_{k+1} = S_{k+m} S_{k+m+1}$), bei ungeradem Zähler bereits nach $m/2$ Spins (wegen $S_k S_{k+1} = (-S_{k+m/2})(-S_{k+m/2+1})$). Damit ist die Summe 7.1 über die doppelte Periode Null.

Die Ergebnisse sind schematisch in folgender Tabelle zusammengestellt:

$q = q_1/q_2$	m	P_x	P_y
ungerade/ungerade	$2q_2$	0	0
ungerade/gerade	$2q_2$		0
gerade/ungerade	q_2	0	

In denjenigen Fällen, wo die Spalten P_x und P_y offen geblieben sind, werden die in Gleichungen 7.1, 7.2 definierten Ausdrücke für die spontanen Polarisationen im allgemeinen von Null verschiedene Resultate liefern.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Temperaturabhängigkeiten der nach 7.1 und 7.2 definierten Polarisationen mit den aus den Gleichgewichtsbedingungen des ANNNI-Modells berechneten Spinwerten dem Verlauf der experimentell ermittelten Polarisationen (Abbildung 5.7) qualitativ nachfolgen.

7.2.2 Gruppentheoretische Betrachtung

Wir zeigen, daß die in Gleichungen 7.1 und 7.2 definierten Ausdrücke für die makroskopische Polarisation unter Berücksichtigung der Verbindung von Pseudospins und atomaren Auslenkungen verträglich sind mit der Raumgruppe $Pnma$ der Hochtemperaturphase des BCCD und damit mit allen anderen Phasen, welche durch Symmetrieerniedrigung aus der genannten hervorgehen.

Wir bezeichnen die y-Auslenkungen der Stickstoffatome N_i in der Ebene z mit η_z^i. Dabei gehören die Atome N_1 und N_2 zum Spin bei $z = 2l - 1$, $l \in \mathbb{Z}$ und die Atome N_3 und N_4 zum Spin bei $z = 2l$, $l \in \mathbb{Z}$ (vgl. Abschnitt 6.2 und Abbildungen 6.1 und 6.2). Damit ergibt sich als Zuordnung der Auslenkungen zu den Spins S_z

$$S_z = S_{2l} \quad : \quad \eta_z^1 + \eta_z^2, \quad z \text{ gerade} \tag{7.4}$$

$$S_z = S_{2l-1} \quad : \quad \eta_z^3 + \eta_z^4, \quad z \text{ ungerade} \tag{7.5}$$

und damit für die Polarisationsterme

$$P_x : \quad \sum_z (-1)^z S_z S_{z+1} : \quad \sum_{z=2l} (\eta_z^1 + \eta_z^2)(\eta_{z+1}^3 + \eta_{z+1}^4) - \sum_{z=2l-1} (\eta_z^3 + \eta_z^4)(\eta_{z+1}^1 + \eta_{z+1}^2) := T_x \tag{7.6}$$

$$P_y : \quad \sum_z S_z : \quad \sum_{z=2l} (\eta_z^1 + \eta_z^2) + \sum_{z=2l-1} (\eta_z^3 + \eta_z^4) := T_y \tag{7.7}$$

Man rechnet nun nach, wie sich die Polarisation und die soeben definierten Terme T_x und T_y unter den erzeugenden Symmetrieelementen der Raumgruppe $Pnma$ transformieren. Wählt man als Erzeugende $\{\sigma_x|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$ (Spiegelung an der Ebene $x = 0$ und diagonale Gleitung um $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$), $\{\sigma_y|0\frac{1}{2}0\}$ (Spiegelung an der Ebene $y = 0$ und vertikale Gleitung um $(0\frac{1}{2}0)$) und $\{\sigma_z|\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\}$ (Spiegelung an der Ebene $z = 0$ und diagonale Gleitung um $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$), so ergibt sich nach kurzer Rechnung folgendes Transformationsverhalten:

Symmetrieelement	η_z^1	η_z^2	η_z^3	η_z^4	T_x	T_y	P_x	P_y
$\{\sigma_x\|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$	η_{z+1}^3	η_{z+1}^4	η_{z+1}^1	η_{z+1}^2	$-T_x$	T_y	$-P_x$	P_y
$\{\sigma_y\|0\frac{1}{2}0\}$	$-\eta_z^1$	$-\eta_z^2$	$-\eta_z^3$	$-\eta_z^4$	T_x	$-T_y$	P_x	$-P_y$
$\{\sigma_z\|\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\}$	η_{-z+1}^4	η_{-z+1}^3	η_{-z+1}^2	η_{-z+1}^1	T_x	T_y	P_x	P_y

Das so bestimmte Transformationsverhalten von T_x und T_y kann nun verglichen werden mit dem Transformationsverhalten der dielektrischen Polarisation P_x bzw. P_y. Es zeigt sich, daß sich die Pseudospin-Polarisationsterme 7.1 und 7.2 gemäß den Symmetrien des BCCD transformieren.

7.2.3 Interpretation des Polarisationsterms

Die hier gemachten Aussagen knüpfen an die eingangs des Kapitels 6 gemachten Überlegungen an.

Wir gehen davon aus, daß jeder Pseudospin die Bewegung einer Teilchengruppe in der Einheitszelle des BCCD beschreibt, wobei wir jeder Einheitszelle zwei Spins zugeordnet haben. Mit der Bewegung der Teilchengruppe geht eine Verschiebung des Ladungsschwerpunktes einher, der zu einem resultierenden elektrischen Dipolmoment führt.

Dieses Dipolmoment muß eine x- und eine — aus den Messungen ersichtlich — deutlich größere y-Komponente haben, da in beiden Richtungen spontane Polarisationen gemessen werden. Für modulierte Strukturen mit einer rationalen Wellenzahl q mit ungeradem Zähler heben sich in der Summation die y-Komponenten der Dipolmomente aus Symmetriegründen allerdings auf, so daß effektiv keine Polarisation in y-Richtung verbleibt (vorhergehender Abschnitt).

Die Größe und Richtung der wesentlich kleineren spontanen Polarisation in x-Richtung wird durch die relative Lage der beiden eine Einheitszelle charakterisierenden Spins bestimmt. Die zu den Spins gehörigen Ebenen gehen nicht durch eine Gittertranslation auseinander hervor (ihr Abstand ist nur $c/2$). Da sie aber durch Spiegelung (und Gleitung) ineinander überführt werden können, kann dieser Unterschied durch $(-1)^k$ in Gleichung 7.1 modelliert werden.

7.3 Ergänzungen des ANNNI-Modells

7.3.1 Motivation

Wie im Abschnitt 7.1 erläutert, trägt die dielektrische Polarisation über die Wechselwirkung der elektrischen Dipolmomente bzw. die Energie des elektrischen Feldes zur Energie des Systems bei. Da die Polarisation für die verschiedenen modulierten Phasen unterschiedlich ist, erwartet man a priori durch die Berücksichtigung dieser Energien Änderungen im Phasendiagramm.

Bei der Transformation des Phasendiagramms des ANNNI-Modells auf die $p-T$-Darstellung im vorangegangenen Kapitel ergaben sich quantitative und qualitative Abweichungen. Die experimentellen Resultate zu BCCD zeigen, daß Phasen, die im ANNNI-Modell bei endlichen Drucken an der Grenze zur Ferro-Phase enden, im BCCD bis hinab zu Druck $p = 0MPa$ reichen. Der Verlauf der Grenze der Ferro-Phase läßt diese also als nicht so stabil erscheinen, wie man dies aufgrund des Modells erwartet. Falls man bis zur Linie $T = 0K$ extrapolieren darf, ergibt sich, daß dort neben der Ferro-Phase für verschiedene Drucke $p < 0MPa$ auch andere Phasen präsent sind. Experimentell sind keine wesentlichen negativen Drucke zu erzeugen; Versuche mit bromiertem BCCD bei sehr tiefen Temperaturen können jedoch unter Umständen zu verbesserten Einsichten führen.

Die Überlegung ist, ob wir diese Abweichungen mit der Wirkung des depolarisierenden Feldes erklären können. Darauf soll im folgenden eingegangen werden.

7.3.2 Modellierung des depolarisierenden Feldes

Wir betrachten die Domänen eines ferroelektrischen Kristalls als homogen polarisierte Gebiete mit der Polarisation $\underline{P}_s$. Diese Dipoldichte induziert auf den Seitenflächen des Kristalls elektrische Flächenladungsdichten $\sigma = P_s^n$, die gleich der Normalkomponente der Polarisation ist. Die Oberflächenladungen erzeugen das depolarisierende Feld, das einen zusätzlichen Beitrag $\mathcal{F}_{el}$ zur Freien Energie des Kristall liefert. Dieser ist proportional zum Quadrat der als räumlich nicht variierend angenommenen Oberflächenladungsdichte der Domäne mit einem nur von der Geometrie abhängigen Proportionalitätsfaktor Φ

$$\mathcal{F}_{el} = \int\int \frac{\sigma^2}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}' = \Phi \cdot \sigma^2 \tag{7.8}$$

und somit proportional zum Quadrat der Normalkomponente der spontanen Polarisation:

$$\mathcal{F}_{el} = \Phi(P_s^n)^2 \tag{7.9}$$

Zur Modellierung des bisher vernachlässigten Energiebeitrags des depolarisierenden Feldes fügen wir den Term $\mathcal{F}_{el} = \Phi \cdot (P_s^n)^2$ aus Gleichung 7.9 der Freien Energie des ANNNI-Modells hinzu. Wir betrachten den Grundzustand ($T = 0K$) des ANNNI-Modells (ohne $\mathcal{F}_{el}$). Die Freie Energie (identisch mit der Inneren Energie) pro Spin vorgegebener Phasen verläuft linear in κ (Abbildung 2.3). Für Phasen mit Wellenzahlen von $q = 1/3$ ($\langle 3 \rangle$-Phase) und kleiner schneiden sich diese Geraden alle im Multiphasenpunkt. Ihre Steigungen werden mit sinkender Wellenzahl q immer größer, um sich für $q \to 0$ der Steigung der Ferro-Phase asymptotisch zu nähern. Wenn man q in Vielfachen nicht der reziproken Gitterkonstanten sondern des reziproken Ebenenabstandes angibt, lautet die Grundzustandsenergie (Formel 2.8) des ANNNI-Modells in Abhängigkeit von der Wellenzahl

$$f_0(q) = 3 + \kappa + 2q - 4q\kappa. \tag{7.10}$$

mit

$$\lim_{q \to 0} f_0(q) = -3 + \kappa = f_0^{\langle\infty\rangle}$$

Die Energie f_{el}^{γ} des depolarisierenden Feldes einer Phase γ führt zu einer Verschiebung der zu Phasen mit depolarisierendem Feld gehörigen Geraden zu höheren Werten der reduzierten Freien Energie pro Spin. Nun finden sich aber zu beliebig kleiner Wellenzahl q immer wieder Phasen der Form $\mathbb{Q} \ni q =$ ungerade/ungerade, deren makroskopische Polarisation und damit Feldenergie Null ist, während die Ferro-Phase ($q = 0$) energetisch angehoben wird. Daher gibt es mathematisch keine Phase minimaler Freier Energie.

Bei den numerischen Probeläufen stellte sich daher in Übereinstimmung mit dieser analytischen Untersuchung heraus, daß die Ferro-Phase nirgends mehr stabil ist. An ihre Stelle im Phasendiagramm tritt diejenige unpolarisierte Phase mit kleinster Wellenzahl, die zur Konkurrenz zugelassen wurde. Dieses mit der Realität nicht in Einklang stehende Ergebnis war zu erwarten, da die Domänenstruktur bisher unberücksichtigt geblieben ist. Der wahre physikalische Sachverhalt liegt in einer quantitativ kaum zu erfassenden Synthese aus den Beiträgen, die von der Freien Energie des ANNNI-Modells einerseits und von der Energie der langreichweitigen elektrischen Wechselwirkung andererseits herrühren.

Aus experimenteller Sicht bestehen Zweifel an der Möglichkeit des Einflusses des depolarisierenden Feldes auf die Stabilität von Phasen. Üblicherweise werden die Phasenübergänge in Ferroelektrika mit Hilfe der sogenannten SAYWER-TOWER-Schaltung ermittelt, bei dem der Kristall zwischen zwei Kondensatorplatten einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt ist [78]. Die Anordung sollte jedoch das Entstehen eines depolarisierenden Feldes verhindern. Desweiteren liefern spektroskopische und kristallographische Meßmethoden die gleiche Lage der Phasenübergänge. Diese Unabhängigkeit der Resultate von der Methode ist ein Indiz dafür, daß der Effekt eines depolarisierenden Feldes für die Abweichung der Ergebnisse der Modellrechnung vom Verhalten des Realkristalles nicht verantwortlich ist, obwohl a priori vorhanden.

Unsere Modellvorstellung fußt auf dem Vorhandensein lokaler über die Dimension der Bänder variierenden Polarisationen, die sich unter gewissen Umständen summieren, unter anderen Umständen aber wegheben. Inwieweit können die daher vorhandenen lokalen „mikroskopischen“ elektrischen Felder energetische Beiträge liefern? Bei den durch die lokale Polarisation auftretenden Oberflächenladungen handelt es sich um einen Flächeneffekt. Der Energiebeitrag der durch die Bandstruktur entstehenden Felder kann nur nennenswerte volumenabhängige Effekte liefern, wenn Störungen im Kristall zum Auftreten von lokalen Polarisationsladungen im Innern führen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit werden kristalline Festkörper untersucht, die in Abhängigkeit von äußeren Parametern wie Druck, Temperatur oder elektrischem Feld eine räumliche Modulation bestimmter physikalischer Größen zeigen. Hierbei kann es sich um Modulationen des magnetischen Moments, der Ladungsverteilung, der Gitterstruktur, der Stapelfolge in mehrkomponentigen Verbindungen u.ä. handeln. Eine außergewöhnlich große Vielfalt an modulierten Strukturen weisen einige Betain-Verbindungen auf, unter denen das Betaincalciumchloriddihydrat (BCCD) besonders hervorsteht.

Die im Zusammenhang mit den modulierten Strukturen interessierenden Fragen sind: Was sind die prinzipiellen atomistischen Ursachen, und wie kann man ein theoretisches Verständnis der Charakteristika von Phasendiagrammen, der Ordnung von Phasenübergängen, oder des Auftretens der dielektrischen Polarisation gewinnen?

Diese Fragen werden in der vorliegenden Arbeit auf der Grundlage des Axial Next Nearest Neighbour Ising (ANNNI)-Modells beleuchtet. Der Vorzug dieses Modells ist, daß man von einem effektiven HAMILTONoperator ausgeht, der explizit den diskreten atomistischen Kristallaufbau modelliert. Exemplarisch wird die Anwendung auf BCCD untersucht, das ein besonders reichhaltiges Phasendiagramm mit uniaxial modulierten Strukturen aufweist.

In vielen Festkörpern existieren in der Einheitszelle des Kristalls zwei (oder mehrere) Minima des lokalen mehrdimensionalen Potentials, zwischen denen Übergänge möglich sind. Entscheidend ist, in welchem der beiden Minima sich die Zelle aufhält. Im Pseudospinformalismus gibt der ISING-Spin an, in welcher der beiden Mulden sich die Zelle befindet. Verschiedene Phasen entstehen durch verschiedene mittlere Besetzungszahlen der Potentialmulden.

Läßt man ferroelektrische Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen senkrecht und konkurrierende ferroelektrische Nächste- und antiferroelektrische Übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen parallel zur z-Richtung des Kristalls zu, erhält man das dreidimensionale ANNNI-Modell, das in Molekularfeldnäherung behandelt wird. Dieses Modell trägt dem atomistischen Aufbau des Kristalls Rechnung und besitzt die Grundvoraussetzungen eines physikalisch akzeptablen Modells, nämlich mit wenigen einstellbaren Modellparametern die komplexen experimentellen Sachverhalte wiedergeben zu können.

Aus dem HAMILTONoperator wird die Freie Energie mit Näherungen aber ohne weitere Annahmen explizit hergeleitet. Die Freie Energie des ANNNI-Modells enthält explizit die Temperatur und die effektiven Wechselwirkungen J_k zwischen benachbarten Zellen. Der Festkörper nimmt jenen Zustand ein, der durch ein Minimum der thermodynamisch relevanten Zustandsfunktion Freie Energie bestimmt wird. Eine Änderung der äußeren Parameter bewirkt eine Änderung der Freien Energie und damit unter Umständen eine Änderung in der Struktur des Festkörpers. Die Suche nach dem Minimum der Freien Energie führt auf ein System von unendlich vielen gekoppelten nichtlinearen Gleichungen, das im allgemeinen nicht exakt gelöst werden kann. Im Kapitel 2 wird zu seiner Lösung ein neuentwickelter effizienter Algorithmus vorgestellt, mit dessen Hilfe man schnell die Phasendiagramme des ANNNI-Modells berechnen kann, und der über das gestellte Problem hinaus bereits Anwendung findet.

Darüberhinaus wurde das A3NNI-Modell untersucht, das eine Dritte-Nachbar-Wechselwirkung entlang der z-Richtung einbezieht. Bei diesem Modell werden bei tiefen Temperaturen mehr und andere Phasen stabil, die „devil's flower“ spaltet in zwei „Stengel“ auf und der Existenzbereich gewisser höher modulierter Phasen weitet sich zu tieferen Temperaturen hin aus. Diese qualitativen und quantitativen Unterschiede werden eingehend untersucht. Andere Untersuchungen wurden um die Fixpunktentwicklung und auch im Hinblick auf die Anwendung auf BCCD erweitert.

Eine Beschreibung der Feinstruktur des Phasendiagramms kann mit der Methode der Fixpunktentwicklung (Kapitel 4) erfolgen, die auf symplektische Abbildungen führt. Diese Klasse von Abbildungen hat neuerdings besonderes Interesse im Zusammenhang nicht nur mit dem ANNNI-Modell sondern auch mit anderen Pseudospinmodellen (erweitertes ANNNI-Modell, Doppel-Spin-Modell) gefunden. Kapitel 3 behandelt auf algebraischem Niveau in geraffter Form die Theorie symplektischer Matrizen; in Kapitel 4 wird das Eigenwertproblem symplektischer 6×6-Matrizen allgemein gelöst.

Die Anwendung des ANNNI-Modells auf reale Kristalle wird in Kapitel 5ff. eingehend dargestellt. Als spezielles Beispiel wird BCCD im Detail untersucht. Es wird den zu Ebenen bei $z = c/2$ und $z = c$ gehörenden Stickstoffatomen jeweils ein Pseudospin zugeordnet und so ein Zusammenhang zwischen den Pseudospins und den atomaren Auslenkungen hergestellt, der mit der Kristallsymmetrie verträglich ist. Man geht von der Grundtatsache aus, daß die Wechselwirkungen J_k ihrer Definition nach von Druck p und Temperatur T abhängen. Es wird die plausible Annahme gemacht, daß die Abhängigkeit über die Kristallgeometrie erfolgt. Dieser Ansatz erlaubt es, unter Zuhilfenahme der experimentell ermittelten elastischen, thermoelastischen und piezoelastischen Konstanten und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten das Phasendiagramm des ANNNI-Modells auf ein $p-T$-Diagramm für BCCD zu transformieren. Das ANNNI-Phasendiagramm ist in einem vierdimensionalen Raum definiert, in welchem das $p-T$-Diagramm eine zweidimensionale Hyperfläche darstellt.

Im Zusammenhang mit der Inspektion der Kristallstruktur gewonnene Erkenntnisse können dabei helfen, das komplexe Verhalten der Elementarzelle des BCCD besser zu begreifen.

Um das Prinzip der Umrechnung klarzumachen und da nicht alle nötigen experimentellen Ergebnisse zur Verfügung stehen, wird der Einfachheit halber davon ausgegangen, daß es bei den durch thermische Dehnung und hydrostatische Kompression bewirkten Verzerrungen des Gitters im wesentlichen auf die Änderung der mittleren Gitterkonstanten ankommt. Die experimentell gefundene Struktur des BCCD-Phasendiagramms wird in

Hinblick auf Lage und Ausdehnung der Phasen hervorragend reproduziert. Ebenso ergeben sich Details wie der strukturkombinierende Verzweigungsprozeß problemlos. Die Vorstellung, daß die Gitteraufweitung den entscheidenden Einfluß auf das Phasendiagramm hat, wird dadurch gestützt, daß die experimentellen Ergebnisse bei Einfügung von Gitterdefekten (Brom als Fremdatome) hervorragend ins Bild passen: Die Defektkonzentration bewirkt diejenige Verschiebung des Phasendiagramms in $MPa/\%$ Brom, die das Modell voraussagt.

Die Wechselwirkungen können aus der Transformation explizit als Funktionen der mittleren Gitterkonstanten angegeben werden.

Konkurrierende Wechselwirkungen, die über die Kristallgeometrie von äußeren Parametern abhängen, sind die Ursache für das mannigfaltige Auftreten von Phasen in weiten Bereichen von Druck und Temperatur. Das ANNNI-Modell ist ein einfaches Modell, dem diese Aussage zugrunde liegt, und das mit vertretbarem Aufwand die wesentlichen experimentellen Resultate zwanglos erklären kann. Dabei fließen experimentelle Ergebnisse erst spät in die Überlegungen ein, was einen großen Vorteil gegenüber eher phänomenologischen Theorien wie der LANDAUtheorie bedeutet.

Im letzten Kapitel wird der Einfluß der langreichweitigen elektrischen Wechselwirkung diskutiert, die bei ferroelektrischen Kristallen auftritt. Der Einfluß von Streufeldenergien auf modulierte Strukturen wurde m.W. bisher im HAMILTONoperator des ANNNI-Modells nicht berücksichtigt und im Hinblick auf quantitative Diskrepanzen diskutiert.

Auch kann die experimentell beobachtete bzw. aufgrund einer Raumgruppenanalyse theoretisch vorhergesagte dielektrische Polarisation als Funktion der Pseudospins angegeben werden.

Anhang A

Das Programm zur Erzeugung des Phasendiagramms

Das Programm zur Berechnung des Phasendiagramms wurde in der Programmiersprache „C“ für den Intel Parallel Supercomputer IPSC860 erstellt. Aus drucktechnischen Gründen mußten im Listing einige Zeilen umgebrochen werden.

A.1 Hauptprogramm PD.c

```
/**********************************************************/
/*                                                        */
/* Phasendiagramm des A3NNI-Modells                       */
/* fuer Parallelrechner IPSC860                           */
/*                                                        */
/* Kernighan & Ritchie C                                  */
/* Autor: Boris Neubert                                   */
/*                                                        */
/**********************************************************/


#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <math.h>
#include <malloc.h>
#include <cube.h>

#define REAL double
#define INFINITY (double) 1E200

/*--------------------------------------------------------*/
/* globale Variablen                                      */
```

```
/*-----------------------------------------------------------*/

/* mph: Maximale Anzahl Phasen, mn: Maximale Periodenlaenge */
#define mph 35
#define mn 40

FILE *FPP, *FPO;    /* Files fuer Protokoll und Ausgabe  */

long iam;              /* Nummer des Knotens                       */
long nnodes;           /* Anzahl der Knoten                        */
REAL J[4];             /* J0, J1, J2, J3                           */
REAL kT, kT_u, kT_o;   /* kT, Startwert, Endwert                   */
REAL J2_l, J2_r;       /* J2 Startwert, Endwert                    */
REAL tolx, tolf, tolFE; /* Toleranzen fuer Berechnungen der FE  */
int iterlimit;         /* Maximal erlaubte Iterationen             */
int nph;               /* Nr. der aktuellen Phase                  */
int aph;               /* Anzahl der zu berechnenden Phasen        */
REAL q[mph];           /* Wellenzahl                               */
REAL Dummy;            /* Dummies                                  */
int qm[mph], qn[mph];  /* Zaehler, Nenner der Wellenzahl           */
char Symbol[mph][15];  /* Phasensymbol                             */
int N[mph], n[mph];    /* Periodenlaenge, unabh. Parameter         */
REAL S[mph][mn];       /* Vorzeichen der Pseudospins               */
int F[mph][mn];        /* Verweis auf Parameter                    */
REAL *x[mph];          /* Loesungsvektor                           */
char Filename[64];     /* Dateiname fuer Ein-/Ausgaben             */
double Cdone;          /* vollendete Rechnungen                    */
REAL *nmin0;           /* letztens berechnete Phasen               */

/* Rekursion */
#define MaxRekTiefe 11
#define Gitterpunkte 2049
int RekTiefe;
int MaxTiefe;

/* Feld fuer bereits berechnete Punkte */
char MinPh[Gitterpunkte][Gitterpunkte];

/* Feld fuer Bezeichnung der Phasengebiete */
int Wo[mph];

double t0, t;   /* Start-, verflossene Zeit */
double th, tm;  /* Stunden, Minuten */

/* Statistik */
```

```
double Iter[mph];                /* Iterationen pro Phase       */
int minIter[mph], maxIter[mph];  /* Iterationen minimal, maximal */
double averIter[mph];    /* Iterationen durchschnittlich    */

double node_calc[32];    /* Anzahl Berechnungen pro Knoten  */

/* Strukturen zur Kommunikation der Rechenknoten  */
/* Typen: 1 = berechne Freie Energie, 0 = Ende    */
struct REQUEST {int Typ; REAL kT, J0, J1, J2, J3; int NPhase };
struct ANSWER  {long NNode; int NPhase; REAL FEA; int Iter };

/*-------------------------------------------------------------*/
/* Hilfs- und mathematische Routinen                           */
/*-------------------------------------------------------------*/

#include "utils.h"
#include "mathroutines.h"


/*-------------------------------------------------------------*/
/* Parameterfile                                               */
/*-------------------------------------------------------------*/

/*
Struktur:
 1 Toleranzen f. Newtonverfahren:  tolx, tolf, tolFE, iterlimit
 2 Rekursionstiefe                 MaxTiefe
 3 Bereich fuer Temperatur:        kT_u, kT_o
 4 Groesse von J0:                 J0
 5 Groesse von J1, Dummy           J1, Dummy
 6 Bereich fuer J2:                J2_l, J2_r
 7 Groesse von J3:                 J3
 8 Dummy, Dummy, Dummy             Dummy, Dummy, Dummy
 9 Anzahl Phasen:                  aph
 Phasen:
  q=m/n, Symbol, Periode, Parameterzahl, S[1]*F[1] ....
*/

void Parameter_einlesen()
{
  FILE *fp, *fopen();
  int i, abs();
  char Parameterfilename[64];
  int Pot2[12]= {1,2,4,8,16,32,64,128,256,512,1024,2048};

```

```
  strcpy(Parameterfilename, Filename);
          strcat(Parameterfilename, ".par");
  if((fp = fopen(Parameterfilename,"r"))==NULL)
    errmsg("Parameterfile konnte nicht geoeffnet werden.");

  fscanf(fp,"%lf %lf %lf %d",&tolx,&tolf,&tolFE,&iterlimit);
  fscanf(fp,"%d", &MaxTiefe);
  fscanf(fp,"%lf %lf",&kT_u,&kT_o);
  fscanf(fp,"%lf %lf %lf %lf %lf %lf",
           &J[0],&J[1],&Dummy,&J2_l,&J2_r,&J[3]);
  fscanf(fp,"%lf %lf %lf", &Dummy, &Dummy, &Dummy);
  fscanf(fp,"%d", &aph);
  if(!iam)
  {
    fprintf(FPP,"Parameter fuer Newtonverfahren:
            (%e, %e, %d)\n",tolx,tolf,iterlimit);
    fprintf(FPP,"Rekursionstiefe: %d (%d x %d Gitterpunkte)\n",
            MaxTiefe,Pot2[MaxTiefe]+1,Pot2[MaxTiefe]+1);
    fprintf(FPP,"kT in (%lf, %lf)\n",kT_u,kT_o);
    fprintf(FPP,"J0= %lf\nJ1= %lf\nJ2 in (%lf, %lf)\n
            J3= %lf\n",J[0],J[1],J2_l,J2_r,J[3]);
    fprintf(FPP,"Folgende %d Phasen werden berechnet:\n",aph);
  }

  strcpy(Symbol[0], "PARA"); qm[0]= 0; qn[0]= 1;
  for(nph= 1;nph<= aph;nph++)
  {
    fscanf(fp,"%d %d %s %d %d",&qm[nph],&qn[nph],
            Symbol[nph],&N[nph],&n[nph]);
    q[nph] = (REAL) qm[nph]/qn[nph];
    if(!iam) fprintf(FPP,"#%d\t%d/%d=%lf\t%s\n",
            nph,qm[nph],qn[nph],q[nph],Symbol[nph]);
    for(i=0;i<N[nph];i++)
    {
      fscanf(fp,"%d",&(F[nph][i]));
      S[nph][i] = (REAL) (F[nph][i] / abs(F[nph][i]));
      F[nph][i] = abs(F[nph][i]);
    }
  }
  fclose(fp);
}

/*------------------------------------------------------------*/
/* f ordnet jedem z aus Z ein i aus {0,..,N-1} zu             */
/*------------------------------------------------------------*/
```

```

int f(z)
int z;
{
  /* z auf 0..N-1 limitieren */
  while(z<0) z += N[nph];
  return(F[nph][z % N[nph]]);
}

/*-----------------------------------------------------------*/
/* s ordnet jedem z aus Z ein Vorzeichen zu                  */
/*-----------------------------------------------------------*/

REAL s(z)
int z;
{
  /* z auf 0..N-1 limitieren */
  while(z<0) z += N[nph];
  return( S[nph][z % N[nph]] );
}

/*-----------------------------------------------------------*/
/* g findet zu jedem i aus {1,..,n} das erste
                                passende z aus {0,..,N-1}    */
/*-----------------------------------------------------------*/

int g(i)
int i;
{
  int z;
  for(z=0; z<N[nph]; z++) if( i == F[nph][z] ) return(z);
}

/*-----------------------------------------------------------*/
/* 1/cosh^2(x)                                               */
/*-----------------------------------------------------------*/

REAL cosh2(x)
REAL x;
{
  REAL cosh(),c;
  c=cosh(x);
  return(1.0/(c*c));
}

```

```
/*-------------------------------------------------------------*/
/* Die Gleichgewichtsbedingungen sind Funktionen
                                       der unabhaengigen      */
/* Parameter x[]. Gesucht wird also
                          eine Nullstelle hinsichtlich x[]     */
/*-------------------------------------------------------------*/

/* Berechnet die Jacobische Matrix an der Stelle x */
void Jacobian(x,alpha)
REAL *x;
REAL **alpha;
{
  REAL cosh2(), tanh();
  int i, j, k, f(), g(), z;
  REAL X, s();
  REAL *p;  /* Spinprofil */


  /* Die unabhaengigen Parameter sind x[1]..x[n[nph]] */
  /* Die zu untersuchende Funktion ist
                 abhaengig von p[-3]..p[N[nph]+2] mit */
  /* p[z]=s(z)*x[f(z)]                                */
  /* i,j indizieren die unabhaengigen Parameter       */

  p= vector(-3, N[nph]+2);
  for(z= -3; z< N[nph]+3; z++) p[z]= s(z)*x[f(z)];

  for(i=1; i<=n[nph]; i++)
  {
    z=  g(i);    /* passende Position */
    X = 4.0*J[0]*p[z];
    for(k=1; k<=3; k++)  X += J[k]*( p[z+k]+p[z-k]  );

    /* i-te Zeile der Jacobi-Matrix */
    for(j=1; j<=n[nph]; j++)
    {
      alpha[i][j] = 0.0;
      if(j==f(z)) alpha[i][j] += 4.0*J[0]*s(z);
      for(k=1; k<=3; k++)
      {
        if( f(z-k)==j ) alpha[i][j] += J[k]*s(z-k);
        if( f(z+k)==j ) alpha[i][j] += J[k]*s(z+k);
      }
      alpha[i][j] = 1.0/kT * alpha[i][j] * cosh2(X/kT);
      if( f(z)==j) alpha[i][j] -= s(z);
```

```
    }
  }

  free_vector(p, -3, N[nph]+2);
}

/* berechnet das Negative der Funktion an der Stelle x */
void nFunc(x,bet)
REAL *x;
REAL *bet;
{
  REAL tanh();
  int i, k, f(), g(), z;
  REAL X, s();
  REAL *p;  /* Spinprofil */

  p= vector(-3, N[nph]+2);
  for(z= -3; z< N[nph]+3; z++) p[z]= s(z)*x[f(z)];

  for(i=1; i<=n[nph]; i++)
  {
    z=  g(i);    /* passende Position */
    /* Negatives der zu untersuchenden Funktion berechnen */
    X = 4.0*J[0]*p[z];
    for(k=1; k<=3; k++)  X += J[k]*( p[z+k]+p[z-k]  );
    bet[i]=-( tanh(X/kT) - p[z]);
  }
  free_vector(p, -3, N[nph]+2);
}

/*-------------------------------------------------------------*/
/* Freie Energie der Phase Nr. nph berechnen                   */
/*-------------------------------------------------------------*/

void GetFE(FEA, Iterationen)
REAL *FEA;
int *Iterationen;
{
  int f();
  REAL s(), s0, i_atanh();
  int mnewt();
  int i, k, z;
  REAL E, Ei;
  REAL *p;

```

```
  REAL P, fabs(), q;

  int Kein_Ergebnis;

  for(i= 1; i<= n[nph]; i++)
        x[nph][i]= 0.995; /* Startvektor fuer Iteration */
  *Iterationen=  mnewt(iterlimit, x[nph], n[nph], tolx, tolf);

  Kein_Ergebnis= 0;
  s0= sign(x[nph][1]);
  for(i= 1; i<= n[nph]; i++)
   if( sign(x[nph][i]) != s0 ) Kein_Ergebnis= 1;
  if((*Iterationen < 0) || (*Iterationen >= iterlimit))
           Kein_Ergebnis= 1;
  *Iterationen= abs(*Iterationen);

  if(Kein_Ergebnis)
  {
    *FEA= INFINITY;
  }
  else
  {
    p= vector(-3, N[nph]+2);
    for(z= -3; z< N[nph]+3; z++) p[z]= s(z)*x[nph][f(z)];

    /* A3NNI-Freie Energie */
    E= 0.0;
    for(z= 0; z< N[nph]; z++)
    {
      Ei = 4.0*J[0]*p[z];
      for(k= 1; k<= 3; k++) Ei += J[k]*(p[z-k]+p[z+k]);
      Ei *= -0.5*p[z];
      Ei += kT*i_atanh(p[z]);
      E += Ei;
    }
    E /= N[nph];
    *FEA= E; if( fabs(*FEA) < tolFE) *FEA= 0.0;

    free_vector(p, -3, N[nph]+2);
  }
}

/*--------------------------------------------------------------*/
/* Hauptschleife fuer Knoten 1..nnodes                          */
/*--------------------------------------------------------------*/
```

```

void MainLoop1()
{
  REAL *vector();
  struct REQUEST Request;
  struct ANSWER Answer;
  int i;
  int Iterationen;

  /* Loesungsvektoren allokieren */
  for(i= 1; i<=aph; i++)
  {
    x[i]=vector(1,n[i]);
  }

  printf("Knoten %ld bereit\n",iam);
  do
  {
    crecv(-1, &Request, sizeof(Request));
    /* soll Freie Energie berechnet werden? */
    if(Request.Typ==1)
    {
      /* globale Variablen setzen */
      kT= Request.kT;
      J[0]= Request.J0;
      J[1]= Request.J1;
      J[2]= Request.J2;
      J[3]= Request.J3;
      nph= Request.NPhase;

      /* Antwort erstellen... */
      Answer.NNode= iam;
      GetFE(&Answer.FEA, &Iterationen);
      Answer.NPhase= nph;
      Answer.Iter= Iterationen;
      /* ...und abschicken */
      csend(1, &Answer, sizeof(Answer), 0, 0);
    }
  } while(Request.Typ); /* bis Message Typ 0 (Ende) */

  /* Loesungsvektoren freigeben */
  for(i= 1; i<=aph; i++) free_vector(x[i],1,n[i]);

}

```

```
/*------------------------------------------------------------*/
/* nur Knoten 0                                               */
/*------------------------------------------------------------*/

void Berechne_freie_Energien(kT, J0, J1, J2, J3, FEA, FEP)
REAL kT, J0, J1, J2, J3;
REAL *FEA, *FEP;
{
  int node_busy[32];    /* Flag fuer Knoten beschaeftigt */
  int i, n;
  int NRequests;      /* Anzahl ausstehender Antworten */
  struct REQUEST Request;
  struct ANSWER Answer;
  long NNode;

  for(i= 1; i< nnodes; node_busy[i++]= 0);
  Request.Typ= 1;
  Request.kT= kT;
  Request.J0= J0;
  Request.J1= J1;
  Request.J2= J2;
  Request.J3= J3;

  /* Freie Energie der Para-Phase */
  FEA[0]= 0.0;
  /* Aufgaben auf die Knoten verteilen */
  NRequests= 0;
  for(n= 1; n<= aph; n++)
  {
    do
    {
      /* freien Knoten suchen */
      i= 1; NNode= -1;
      while((NNode<0) && (i<nnodes))
      {
        if(!node_busy[i]) NNode= i;
        i++;
      }

      /* Knoten frei? */
      if(NNode>0)
      {
        /* ja, Knoten soll freie Energie berechnen */
        Request.NPhase= n;
        csend(1, &Request, sizeof(Request), NNode, 0);
```

```
    /* Knoten als belegt markieren */
    node_busy[NNode]= 1;
    node_calc[NNode]++;
    NRequests++;
   }
   else
   {
    /* nein, abwarten bis Antwort eintrifft */
    crecv(1, &Answer, sizeof(Answer));
    FEA[Answer.NPhase]= Answer.FEA;
    Iter[Answer.NPhase] += Answer.Iter;
    if(Answer.Iter<minIter[Answer.NPhase])
             minIter[Answer.NPhase]= Answer.Iter;
    if(Answer.Iter>maxIter[Answer.NPhase])
             maxIter[Answer.NPhase]= Answer.Iter;
    NRequests--;
    /* Knoten als frei markieren */
    node_busy[Answer.NNode]= 0;
   }
  } while(NNode<0);
 }
 /* Auf ausstehende Antworten warten */
 while(NRequests)
 {
  crecv(1, &Answer, sizeof(Answer));
  FEA[Answer.NPhase]= Answer.FEA;
  Iter[Answer.NPhase] += Answer.Iter;
  if(Answer.Iter<minIter[Answer.NPhase])
           minIter[Answer.NPhase]= Answer.Iter;
  if(Answer.Iter>maxIter[Answer.NPhase])
           maxIter[Answer.NPhase]= Answer.Iter;
  NRequests--;
  /* Knoten als frei markieren */
  node_busy[Answer.NNode]= 0;
 }
 /* fertig */
}

/*------------------------------------------------------------*/
/* Phase minimaler Freier Energie berechnen, nur Knoten 0    */
/*------------------------------------------------------------*/

int MinPhase(kT, J0, J1, J2, J3)
REAL kT, J0, J1, J2, J3;
{
```

```
  REAL FE[mph];  /* Speicher fuer Freie Energien */
  REAL FEA[mph];
  REAL FEmin;
  int n, nmin;
  int w_J2, w_kT;

  w_J2= (int) ((J2-J2_l)/(J2_r-J2_l)*(Gitterpunkte-1));
  w_kT= (int) ((kT-kT_u)/(kT_o-kT_u)*(Gitterpunkte-1));
  nmin= (int) (MinPh[w_J2][w_kT]);
  if( nmin < 0)
  {
    Berechne_freie_Energien(kT, J0, J1, J2, J3, FEA);
    Cdone++;
          /* Freie Energien vergleichen */
          FEmin= INFINITY;
    for(n= 0; n<= aph; n++)
    {
      FE[n]= FEA[n];
      if(FE[n] < FEmin) { nmin= n; FEmin= FE[n]; }
    }
    MinPh[w_J2][w_kT]= (char) nmin;
  }
  return(nmin);
}

/*-------------------------------------------------------------*/
/* Statistik ausgeben                                          */
/*-------------------------------------------------------------*/

void Statistik_ausgeben()
{
  int i;

  fprintf(FPP,"STATISTIK\n");
  fprintf(FPP,"%.0lf Gitterpunkte berechnet\n\n",Cdone);

  fprintf(FPP,"Knoten#\tBerechnungen\n");
  for(i= 1; i< nnodes; i++)
          fprintf(FPP,"%d\t%.0lf\n", i, node_calc[i]);
  fprintf(FPP,"\n");

  fprintf(FPP,"\tIterationen\n");
  fprintf(FPP,"Phase\tgesamt\tmin\tmax\tDurchschnitt\n");
  for(i= 1; i<= aph; i++)
  {
```

```
    averIter[i]= ((double) Iter[i])/ Cdone;
    fprintf(FPP,"%s\t%.0lf\t%d\t%d\t%3.2lf\n",
         Symbol[i], Iter[i], minIter[i],
         maxIter[i], averIter[i]);
  }
  fprintf(FPP,"\n");
}

/*-------------------------------------------------------------*/
/* Rekursive Verfeinerung                                      */
/*-------------------------------------------------------------*/

void Untersuche(kT1, kT2, J21, J22)
REAL kT1, kT2, J21, J22;
{
  int n1,n2,n3,n4;
  REAL kT0, J20;
  int MinPhase();

  RekTiefe++;
  if(RekTiefe <= 4)
  {
    switch(RekTiefe)
    {
      case 0: fprintf(FPP, "0\n"); break;
      case 1: fprintf(FPP, "\t1\n"); break;
      case 2: fprintf(FPP, "\t\t2\n"); break;
      case 3: fprintf(FPP, "\t\t\t (%lf,%lf) (%lf,%lf)\n",
                kT1,kT2,J21,J22); break;
      case 4:
      {  t= dclock()-t0;
        th=floor(t/3600.0); tm=floor((t-3600.0*th)/60.0);
        fprintf(FPP, "\t\t\t\t%0.lf sec =
             %2.0lfh%2.0lf\n", t, th, tm);
      }

    }
    fflush(FPP);
  }
  kT0= (kT2-kT1)/2.0+kT1; J20= (J22-J21)/2.0+J21;
  n1= MinPhase(kT1, J[0], J[1], J21, J[3]);
  n2= MinPhase(kT1, J[0], J[1], J22, J[3]);
  n3= MinPhase(kT2, J[0], J[1], J21, J[3]);
  n4= MinPhase(kT2, J[0], J[1], J22, J[3]);
```

```
  if(!( (n1==n2) && (n2==n3) && (n3==n4) && (n4==n1)))
  {
    if(RekTiefe==MaxTiefe)
      fprintf(FP0,"%lf %lf %lf %lf %lf    %lf\n",
              kT0,J[0],J[1],J20,J[3],-1.0);
    else
    {
      Untersuche(kT1, kT0, J21, J20);
      Untersuche(kT0, kT2, J21, J20);
      Untersuche(kT1, kT0, J20, J22);
      Untersuche(kT0, kT2, J20, J22);
    }

  }
  {
    if(!Wo[n1])
    {
      Wo[n1]= 1;
      fprintf(FPP,"SYMBOL %s\tkT= %lf\tJ2= %lf\n",
          Symbol[n1], kT0, J20);
      fflush(FPP);
    }
  }
  RekTiefe--;

}


/*------------------------------------------------------------*/
/* Hauptschleife fuer Knoten 0                                */
/*------------------------------------------------------------*/

void MainLoop0()
{
  int i,j;


  struct REQUEST Request;

  printf("Knoten 0 bereitet vor.\n");

  /* Statistik vorbereiten */
  for(i= 1; i<=nnodes; node_calc[i++]= 0.0);
  for(i= 1; i<=aph; i++)
  {
```

```
    Iter[i]= 0;
    minIter[i]= iterlimit;
    maxIter[i]= 0;
  }

  /* Gitterpunkte als ungueltig vorbesetzen */
  for(i=0; i<Gitterpunkte; i++)
    for(j=0; j<Gitterpunkte; MinPh[i][j++]= -1);

  /* Merker fuer Gebietsbezeichnung vorbesetzen */
  for(i= 0; i<= aph; Wo[i++]= 0);

  printf("Knoten 0 beginnt Berechnung.\n");

  Cdone=0.0;
  t0= dclock();

  RekTiefe= 0;

  Untersuche(kT_u, kT_o, J2_l, J2_r);

  /* Knoten benachrichtigen, dass Programm beendet */
  Request.Typ= 0;
  for(i= 1; i<= nnodes; i++)
             csend(1, &Request, sizeof(Request), i, 0);

  fprintf(FPP,"RECHNUNG BEENDET.\n\n\n");
}

/*---------------------------------------------------------------*/
/* Phasendiagramm Main                                           */
/*---------------------------------------------------------------*/

void main(argc,argv)
int argc;
char *argv[];
{
  FILE  *fopen();
  char Outputfilename[64];
  char Protokollfilename[64];

  iam = mynode();
  nnodes = numnodes();

  if(nnodes<2) if(!iam)
```

```
errmsg("Programm benoetigt mindestens 2 Knoten.\n");

if(argc!=2) if(!iam)
errmsg("Name des Parameterfiles nicht angegeben.");

strcpy(Filename,argv[1]);

if(!iam)
{
  printf("\n\n\nPHASENDIAGRAMM\n\n\n");
  printf("ipsc860, %ld Knoten\n\n\n",nnodes);

  strcpy(Outputfilename, Filename);
          strcat(Outputfilename,".out");
  strcpy(Protokollfilename, Filename);
          strcat(Protokollfilename,".pd");

  printf("Protokolldatei:\t%s\n",Protokollfilename);
  printf("Ausgabedatei  :\t%s\n",Outputfilename);

  FPP = fopen(Protokollfilename,"w");
}
Parameter_einlesen();

if(!iam)
{
  FPO = fopen(Outputfilename,"w");

  gsync();    /* warten, bis alle bereit */
  MainLoop0();

  Statistik_ausgeben();

  printf("Berechnung beendet.\n");

  fclose(FPO);
  fclose(FPP);
}
else
{
  gsync();
  MainLoop1();
}
}
```

A.2 Include-Datei mathroutines.h

```
/*-------------------------------------------*/
/* M A T H R O U T I N E S . H               */
/*-------------------------------------------*/

int mnewt();

/*-------------------------------------------*/
/* LR-Zerlegung einer Matrix berechnen       */

#define TINY 1.0e-20;

void ludcmp(a,n,indx,d)
int n,*indx;
REAL **a,*d;
{
  int i,imax,j,k;
  REAL big,dum,sum,temp;
  REAL *vv,*vector();
  void errmsg(),free_vector();

  vv=vector(1,n);
  *d=1.0;
  for (i=1;i<=n;i++) {
    big=0.0;
    for (j=1;j<=n;j++)
      if ((temp=fabs(a[i][j])) > big) big=temp;
    if (big == 0.0) errmsg("Singulaere Matrix.");
    vv[i]=1.0/big;
  }
  for (j=1;j<=n;j++) {
    for (i=1;i<j;i++) {
      sum=a[i][j];
      for (k=1;k<i;k++) sum -= a[i][k]*a[k][j];
      a[i][j]=sum;
    }
    big=0.0;
    for (i=j;i<=n;i++) {
      sum=a[i][j];
      for (k=1;k<j;k++)
        sum -= a[i][k]*a[k][j];
      a[i][j]=sum;
      if ( (dum=vv[i]*fabs(sum)) >= big) {
        big=dum;
```

```
          imax=i;
        }
      }
      if (j != imax) {
        for (k=1;k<=n;k++) {
          dum=a[imax][k];
          a[imax][k]=a[j][k];
          a[j][k]=dum;
        }
        *d = -(*d);
        vv[imax]=vv[j];
      }
      indx[j]=imax;
      if (a[j][j] == 0.0) a[j][j]=TINY;
      if (j != n) {
        dum=1.0/(a[j][j]);
        for (i=j+1;i<=n;i++) a[i][j] *= dum;
      }
    }
    free_vector(vv,1,n);
  }

  #undef TINY


  /*----------------------------------------*/
  /* Gleichungssystem loesen               */
  void lubksb(a,n,indx,b)
  REAL **a,b[];
  int n,*indx;
  {
    int i,ii=0,ip,j;
    REAL sum;

    for (i=1;i<=n;i++) {
      ip=indx[i];
      sum=b[ip];
      b[ip]=b[i];
      if (ii)
        for (j=ii;j<=i-1;j++) sum -= a[i][j]*b[j];
      else if (sum) ii=i;
      b[i]=sum;
    }
    for (i=n;i>=1;i--) {
      sum=b[i];
```

```
    for (j=i+1;j<=n;j++) sum -= a[i][j]*b[j];
    b[i]=sum/a[i][i];
  }
}

/*-----------------------------------------*/
/* Newtonverfahren im R^n                  */

#define FREERETURN {free_matrix(alpha,1,n,1,n);free_vector(bet,1,n);\
  free_vector(bet1,1,n); free_ivector(indx,1,n);return(iter);}

int mnewt(ntrial,x,n,tolx,tolf)
int ntrial,n;
REAL x[],tolx,tolf;
{
  int k,i,*indx,*ivector(),iter;
  REAL errx,errx1,errf,d,*bet,*bet1,**alpha,*vector(),**matrix();
  void Jacobian(),nFunc(),ludcmp(),lubksb(),free_ivector(),free_vector(),
    free_matrix();

  indx=ivector(1,n);
  bet=vector(1,n);
  bet1= vector(1,n);
  alpha=matrix(1,n,1,n);

  nFunc(x, bet);
  for (k=1;k<=ntrial;k++)
  {
    iter= k;

    Jacobian(x, alpha);

    errf=0.0;
    for (i=1;i<=n;i++) errf += fabs(bet[i]);
    if (errf <= tolf) FREERETURN

    ludcmp(alpha,n,indx,&d);
    lubksb(alpha,n,indx,bet);

    errx=0.0;
    for (i=1;i<=n;i++)
    {
      errx += fabs(bet[i]);
      x[i] += bet[i];
    }
```

```
    if (errx <= tolx) FREERETURN

    /* Monotonietest */
    nFunc(x, bet);
    for(i=1; i<=n; i++) bet1[i]= bet[i];
    lubksb(alpha,n,indx,bet1);
    errx1= 0.0;
    for(i=1;i<=n;i++) errx1 += fabs(bet1[i]);
    if(errx1 > 0.5*errx)
    {
      iter= -iter;
      FREERETURN
    }

  }
  FREERETURN
}

#undef FREERETURN

/* -----------------------------------*/
/* integraler Areatangenshyperbolicus */

REAL i_atanh(x)
REAL x;
{
 REAL log();

 if ((x=fabs(x)) == 1.0) return(log(2.0));
 else
 return (    0.5*(  x*log((1.0+x)/(1.0-x))+log(1.0-x*x)  )     );
}

/* -----------------------------------------------*/
/*  Liefert -1 fuer negatives Argument, sonst +1  */

REAL sign(a)
REAL a;
{
  if(a<0.0) return(-1.0); else return(1.0);
}

/* -------------------------------------------- */
```

A.3 Include-Datei utils.h

```
/*--------------------------------*/
/*  U T I L S . H                 */
/*--------------------------------*/

void errmsg();
REAL *vector();
int *ivector();
REAL **matrix();
void free_vector();
void free_ivector();
void free_matrix();

/*--------------------------------*/
/* Fehlermeldung und Abbruch      */

void errmsg(error_text)
char error_text[];
{
  void exit();
  fprintf(stderr,"Laufzeitfehler im Phasendiagramm auf Knoten %d.\n",iam);
  fprintf(stderr,"%s\n",error_text);
  fprintf(stderr,"Knoten %d bricht ab.\n",iam);
  exit(1);
}
/*--------------------------------------------------------*/
/* Allokierung/ Deallokierung von Vektoren und Matrizen   */

REAL *vector(nl,nh)
int nl,nh;
{
  REAL *v;

  v=(REAL *)malloc((unsigned) (nh-nl+1)*sizeof(REAL));
  if (!v) errmsg("Allokation gescheitert (1).");
  return v-nl;
}

int *ivector(nl,nh)
int nl,nh;
{
  int *v;

  v=(int *)malloc((unsigned) (nh-nl+1)*sizeof(int));
```

```
  if (!v) errmsg("Allokation gescheitert (2).");
  return v-nl;
}


REAL **matrix(nrl,nrh,ncl,nch)
int nrl,nrh,ncl,nch;
{
  int i;
  REAL **m;

  m=(REAL **) malloc((unsigned) (nrh-nrl+1)*sizeof(REAL*));
  if (!m) errmsg("Allokation gescheitert (3).");
  m -= nrl;

  for(i=nrl;i<=nrh;i++) {
    m[i]=(REAL *) malloc((unsigned) (nch-ncl+1)*sizeof(REAL));
    if (!m[i]) errmsg("Allokation gescheitert (4).");
    m[i] -= ncl;
  }
  return m;
}

void free_vector(v,nl,nh)
REAL *v;
int nl,nh;
{
  free((char*) (v+nl));
}

void free_ivector(v,nl,nh)
int *v,nl,nh;
{
  free((char*) (v+nl));
}


void free_matrix(m,nrl,nrh,ncl,nch)
REAL **m;
int nrl,nrh,ncl,nch;
{
  int i;

  for(i=nrh;i>=nrl;i--) free((char*) (m[i]+ncl));
  free((char*) (m+nrl));
```

```
}

```

Anhang B

Parameterdatei

Parameterdatei zur Berechnung der Komplettansicht des Phasendiagramms mit 32 Phasen im Bereich $0.0 < \kappa < 1.2$ und $0.05 < \Theta < 7.0$ für $\lambda = 0$.

```
1.0e-14 1.0e-14 1.0e-12 50
11
0.05  7.0
1.0
1.0 1.0
-1.20 -0.00
-0.00
0.05 1.00 0.000
32
0  1 FERRO   1  1  1
1  3 <3>  6  2  1  2  1 -1 -2 -1
3 10 <334> 20  5    1  2  3 -3 -2 -1 5 4 4 5 -1 -2 -3 3 2 1 -5 -4 -4 -5
5 18 <34344> 36  9  1 2 3 -4 -5 -5 -4 3 2 1 -9 -8 -7 -6
    6 7 8 9 -1 -2 -3 4 5 5 4 -3 -2 -1 9 8 7 6 -6 -7 -8 -9
1  4 <4>  8  2    1  2  2  1 -1 -2 -2 -1
2  7 <34>  7  4   -1 -2 -2 -1  3  4  3
3 11 <344> 22  6  1  2  3  4 -4 -3 -2 -1  5  6  5
    -1 -2 -3 -4  4  3  2  1 -5 -6 -5
4 15 <34^3> 15  8  6  5  4  3 -2 -1 -1 -2  3  4  5  6 -7 -8 -7
6 23 <34^5> 23 12 10 9 8 7 -6 -5 -4 -3 2 1 1 2
    -3 -4 -5 -6 7 8 9 10 -11 -12 -11
3 13 <445> 26  7  1 2 3 4 -4 -3 -2 -1 7 6 5 6 7
   -1 -2 -3 -4 4 3 2 1 -7 -6 -5 -6 -7
2  9 <45>  9  5  1  2  3  2  1 -4 -5 -5 -4
3 14 <455> 28  7  1 2 3 4 5 -5 -4 -3 -2 -1 7 6 6 7
   -1 -2 -3 -4 -5 5 4 3 2 1 -7 -6 -6 -7
4 19 <45^3> 19 10  1 2 3 4 5 -6 -7 -8 -7 -6 5 4 3 2 1 -9 -10 -10 -9
1  5 <5> 10  3  1  2  3  2  1 -1 -2 -3 -2 -1
3 16 <556> 32  8  1 2 3 4 5 -5 -4 -3 -2 -1 8 7 6 6 7 8
   -1 -2 -3 -4 -5 5 4 3 2 1 -8 -7 -6 -6 -7 -8
```

```
4 21 <5^36> 21 11  1 2 3 4 5 -6 -7 -8 -7 -6 5 4 3 2 1
   -11 -10 -9 -9 -10 -11
1  6 <6> 12  3  1  2  3  3  2  1 -1 -2 -3 -3 -2 -1
2 11 <56> 11  6  1  2  3  2  1 -6 -5 -4 -4 -5 -6
3 17 <566> 34  9  1 2 3 4 5 6 -6 -5 -4 -3 -2 -1
    9 8 7 8 9 -1 -2 -3 -4 -5 -6 6 5 4 3 2 1 -9 -8 -7 -8 -9
1  7 <7> 14  7  1  2  3  4  3  2  1 -1 -2 -3 -4 -3 -2 -1
1  8 <8> 16  4  1  2  3  4  4  3  2  1 -1 -2 -3 -4 -4 -3 -2 -1
2 13 <67> 13  7  3  2  1  1  2  3 -4 -5 -6 -7 -6 -5 -4
1  4 <2>  4  1  1  1 -1 -1
1  5 <23>     5  3 -2 -3 -2  1  1
3 14 <223> 14  4  1  2 -2 -1  3  4  3 -1 -2  2  1 -3 -4 -3
2  9 <2^33>  9  5  3  2 -1 -1  2  3 -4 -5 -4
3 13 <2^53> 13  7  5  4 -3 -2  1  1 -2 -3  4  5 -6 -7 -6
4 17 <2^73> 17  9  7  6 -5 -4  3  2 -1 -1  2  3 -4 -5  6  7 -8 -9 -8
3 16 <233> 16  4  1 -2 -3 -4  4  3  2 -1 -1  2  3  4 -4 -3 -2  1
2 11 <23^3> 11  6  1 -2 -3 -4  5  6  5 -4 -3 -2  1
3 17 <23^5> 17  9  1  2  3 -4 -5 -6  7  8  7 -6 -5 -4  3  2  1 -9 -9
4 23 <23^7> 23 12  1  2  3 -4 -5 -6  7  8  9 -10 -11 -10
     9 8 7 -6 -5 -4 3 2 1 -12 -12
```

Anhang C

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbst angefertigt habe und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Boris Neubert

Abbildungsverzeichnis

Literaturverzeichnis

[1] R. Ao, G. Schaack, M. Schmitt, M. Zöller, *Multicritical Point and Structure Branching Patterns in the Modulated Phases of Betaine Calcium Chloride Dihydrate (BCCD)*, Phys. Rev. Letters 62, 183a (1989)

[2] R. Ao, G. Lingg, G. Schaack, M. Zöller, *Pressure-Temperature Phase Diagram Of Partially Brominated Betaine Calciumchloride Dihydrate*, Ferroelectrics, Vol. 105, 391-396 (1990)

[3] L.A. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography*, New York 1968

[4] P. Bak, *Chaotic Behavior and Incommensurate Phases in the Anisotropic Ising Model with Competing Interactions*, Phys. Rev. Lett. 46, 791 (1981)

[5] P. Bak, J. von Boehm, *Ising model with solitons, phasons, and the devil's staircase*, Physical Reviev B 21, 5297 (1980)

[6] M. Barreto, J. Yeomans, *The Axial Ising Model with third neighbour interactions: low temperature expansion*, Physica 134A, 84 (1985)

[7] R. Becker, F. Sauter, *Theorie der Elektrizität 1*, Stuttgart 1973

[8] R. Becker, F. Sauter, *Theorie der Elektrizität 3*, Stuttgart 1968

[9] R. Blinc, B. Žekš, *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, Amsterdam (1974)

[10] E. Bodewig, *Matrix Calculus*, Amsterdam 1959

[11] W. Brill, K.H. Ehses, *The Incommensurate Phase Diagram of Betaine Calciumchloride-Dihydrate*, Jap. J. Appl. Phys. 24 Supp 24-2, 826 (1985)

[12] W. Brill, W. Schildkamp, J. Spilker, *Die Kristallstruktur der Hochtemperaturphase von Betaincalciumchlorid-Dihydrat,* $(CH_3)_3NCH_2COO \cdot 2\ H_2O$, Zeitschrift für Kristallographie 172, 281 (1985)

[13] W. Brill, *Kristallstruktur und inkommensurable Phase von Betaincalciumchlorid-Dihydrat*, Dissertation, Saarbrücken 1985

[14] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Thun 1987

[15] R. Büchse, Th. Tentrup, R. Siems, *Wände und Diskommensurationen in Pseudo-Spin-Systemen*, Ferroelektrizität 88, 14 (1989)

[16] Z.Y. Chen, M.B. Walker, *Theory of the phase transition sequence in betaine calcium chloride dihydrate (BCCD)*, Phys. Rev. B 43, 760 (1991)

[17] Z.Y. Chen, M.B. Walker, *Universal model for modulated phases in the dielectric* A_2BX_4 *family*, Phys. Rev. Lett. 65, 1223 (1990)

[18] Z.Y. Chen, I. Folkins, M.B. Walker, *Phase diagram of betaine calcium chloride dihydrate in an applied electric field*, Phys. Rev. B 44, 374 (1991)

[19] Z.Y. Chen, M.B. Walker, *Symmetry modes, competing interactions and universal description for modulated phases in the dielectric* A_2BX_4 *family*, Phys. Rev. B43, 5634 (1991)

[20] Z.Y. Chen, M.B. Walker, *Theoretical model for the modulated phases of the dielectric* A_2BX_4 *family and BCCD*, Ferroelectrics 124, 35 (1991)

[21] P. Deuflhard, A. Hohmann, *Numerische Mathematik*, Berlin 1991

[22] D. Dernbach, *Tieftemperaturuntersuchungen an* $YBa_2Cu_3O_7$ *und BCCD*, Dissertation, Saarbrücken (1993)

[23] Ph. M. Duxbury, W. Selke, *Branching processes in the ANNNI model*, J. Phys. A: Math. Gen. 16, L741 (1983)

[24] V. Dvořák, J. Holakovskỳ, J. Petzelt, *Thermodynamic Theories of phase transitions in betaine compounds*, Ferroelectrics 79, 15 (1988)

[25] V. Dvořák, *Structural phase transitions in betaine calcium chloride dihydrate*, Phase Transitions 31, 23 (1991)

[26] K.H. Ehses, J. Spilker, *Strukturelle Phasenumwandlungen in ferroelektrischen Betainverbindungen*, Ferroelektrizität '89 (1990)

[27] R. J. Elliot, *Ordering in heavy Rare Earth metals*, Phys. Rev. 124, 346 (1961)

[28] J. M. Ezpeleta, F. J. Zúñiga, J.M. Pèrez-, W.A. Paciorek, T. Breczewski, *Structural Analysis of the Fourfold Phase of Betaine Calcium Chloride Dihydrate at 90 K*, Acta Cryst. B48, 261 (1992)

[29] M. E. Fisher, W. Selke, *Low temperature analysis of the axial next-nearest neighbour Ising model near its multiphase point*, Philos. Trans. Royal Soc. 302, 1 (1981)

[30] M. E. Fisher, A. M. Szpilka, *Domain-wall interactions. I. General features and phase diagrams for spatially modulated phases*, Phys. Rev. B 36, 644 (1987)

[31] M. E. Fisher, A. M. Szpilka, *Domain-wall interactions. II. High-order phases in the axial next-nearest-neigbor Ising model*, Phys. Rev. B 36, 5343 (1987)

[32] M. E. Fisher, W. Selke, *Infinitely Many Commensurate Phases in a Simple Ising Model*, Phys. Rev. Lett. 44, 1502 (1988)

[33] D. de Fontaine, *On the equivalence of ANNNI model polytypes formed by square wave modulation and branching mechanisms*, J. Phys. A 17, L314 (1984)

[34] O. Freitag, *Untersuchungen zum Einfluß von Solitonen auf dieelektrische und thermische Eigenschaften des Betaincalciumchlorid-Dihydrat*, Dissertation, Saarbrücken 1992

[35] O. Freitag, *private Mitteilung* 1993

[36] F.R. Gantmacher, *Matrizenrechnung I*, Berlin 1958

[37] W. Greiner, *Klassische Elektrodynamik*, Thun 1986

[38] S. Haussühl, J. Liedtke, J. Albers, A. Klöpperpieper, *Anomalous Elastic Properties of Betaine Calcium Chloride Dihydrate,* $(CH_3)_3NCH_2COO \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$, Z. Phys. B 70, 219 (1988)

[39] S. Haussühl, *private Mitteilung* 1989

[40] F. Hero, *Ein kapazitatives Dilatometer zur Bestimmung der thermischen Dehnung bei Phasenübergängen*, Staatsexamensarbeit, Saarbrücken 1989

[41] M. Høgh Jensen, P. Bak, *Mean-field theory of the three-dimensional anisotropic Ising model as a four-dimensional mapping*, Phys. Rev. B 27, 6853 (1983)

[42] M. Høgh Jensen, P. Bak, *Pinning and annealing of solitons in modulated systems*, Phys. Rev. B 29, 6280 (1984)

[43] T. Janssen, J.A. Tjon, *Bifurcations of lattice structures*, J. Phys. A 16, 673 (1983)

[44] M. Kaburagi, J. Kanamori, *A Method of Determing the Ground State of the Extended-Range Classical Lattice Gas Model*, Prog. Theor. Phys. 54, 30 (1975)

[45] B. Kirchner, M. le Maire, G. Schaack, M. Schmitt-Lewen, *Phase Diagrams of Betaine-Calciumchloride-Dihydrate (BCCD) under Uniaxial Pressure and The ANNNI-Model*, Europhys. Lett. 22, 113 (1993)

[46] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Berlin 1956

[47] St. Kruip, G. Schaack, M. Schmitt-Lewen, *Accumulation of Structural Branching Processes in BCCD*, Ferroelectrics 125, 495 (1992)

[48] St. Kruip, G. Schaack, M. Schmitt-Lewen, *Accumulation of Structure Combination Branching Processes in Betaine Calcium Chloride Dihydrate*, Phys. Rev. Lett. 68, 496 (1992)

[49] H.-G. Kulicke, *Ferroelektrische Domänenwände in einem Pseudospinsystem*, Diplomarbeit, Saarbrücken (1980)

[50] L.D. Landau, E.L. Lifschitz, *Elektrodynamik der Kontinua*, Berlin 1974

[51] W. Ludwig, *Festkörperphysik I*, Frankfurt/Main 1970

[52] M. Le Maire, G. Lingg, G. Schaack, M. Schmitt-Lewen, G. Strauß, A. Klöpperpieper, *The (p-T)-Phase Diagram of Partially Brominated Betaine Calciumchloride Dihydrate (BCCD), (II)*, Ferroelectrics, Vol. 125, 87-92 (1992)

[53] M. Miller, *Gelöste und ungelöste mathematische Probleme*, Thun 1989

[54] Ph.M. Morse, *Methods Of Theoretical Physics, Part II*, New York 1953

[55] A. Münster, *Statistical Thermodynamics*, Frankfurt 1969

[56] B. Neubert, M. Pleimling, T. Tentrup, R. Siems, *Polarizations and p-T-phase diagram of BCCD: Interpretations in terms of frustrated Ising models*, Ferroelectrics (in Vorbereitung)

[57] J.M. Pèrez-Mato, *Symmetry analysis of the phase transition sequence in betain calcium chloride dihydrate*, Solid State Comm. 67, 12 (1988) 1145-1150

[58] M. Pleimling, R. Siems, *Properties of a Double Ising Model: Phase DIagrams, Discommensurations, And Accumulation Points of Structure Branchings*, Ferroelectrics (in Vorbereitung)

[59] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge 1988

[60] J. Randa, *Axial next-nearest-neighbor Ising (ANNNI) and extended-ANNNI models in external fields*, Phys. Rev. B 32, 413 (1985)

[61] M. Renata Chaves, A. Almeida, P. Simeão Carvalho, J.L. Ribeiro, H.E. Müser, J. Albers, A. Klöpperpieper, sl Incommensurate phases in betain calcium chloride dihydrate, Phys. Rev. B 43, 162 (1991)

[62] J.L. Ribeiro, M.R. Chaves, A. Almeida, J. Albers, A. Klöpperpieper, H.E. Müser, *Dielectric constant and phase transition sequence in betaine calcium chloride dihydrate (BCCD)*, J. Phys.: Condens. Matter 1, 8011 (1989)

[63] S. Roman, *Advanced Linear Algebra*, New York (1992)

[64] H.J. Rother, J. Albers, A. Klöpperpieper,*Phase Transitions, Critical Dielectric Phenomena and Hysteris Effects In Betaine Calcium Chloride Dihydrate*, Ferroelectrics 54, 107 (1984)

[65] F. Rotthaus, *Phasendiagramm von Ising-Modellen mit konkurrierenden Wechselwirkungen*, Diplomarbeit, Jülich 1992

[66] G. Schaack, *Experimental Results On Phase Transitions in Betaine Compounds*, Ferroelectrics 104, 147 (1990)

[67] H. Schwerdtfeger, *Introduction To Linear Algebra And The Theory Of Matrices*, Groningen 1950

[68] W. Selke, *Monte Carlo Calculations Near a Uniaxial Lifshitz Point*, Z. Phys. B 29, 133 (1978)

[69] W. Selke, *Modulated Structures In A Simple Ising Model*, Modulated Structure Materials (1984)

[70] W. Selke, *The ANNNI model - theoretical analysis and experimental application*, Physics Reports 170, 213 (1988)

[71] W. Selke, P.M. Duxbury, *The Mean Field Theory of the Three-Dimensional ANNNI Model*, Z. Phys. B 57, 49 (1984)

[72] W. Selke, M. Barreto, J. Yeomans, *Axial Ising Model with third-neigbour interactions*, J. Phys. C: Solid State Phys. 18, L393 (1985)

[73] W. Selke, M. E. Fischer, *Monte Carlo study of the spatially modulated phases in an Ising model*, Phys. Rev. B 20, 257 (1979)

[74] M. E. Senkom, *Order-Disorder Model Theory for the Ferroelectric Effect in the Dihydrogen Phsophates*, Phys. Rev. 121, 1599 (1961)

[75] H. B. Silsbee, E. A. Uehling, V. H. Schmidt, *Deuteron Intrabond Motion and Ferroelectricity in KD_2PO_4*, Phys. Rev. 133, A165 (1964)

[76] R. Siems, Th. Tentrup, *Domain Walls in Modulated Systems*, Phase Transitions 16/17, 287 (1989)

[77] R. Siems, Th. Tentrup, *Domain Walls in Pseudo Spin Systems*, Ferroelectrics 98, 303 (1989)

[78] A.S. Sonin, B.A. Strukow, *Einführung in die Ferroelektrizität*, Berlin 1974

[79] A. M. Szpilka, M. E. Fisher, *Domain-Wall Interactions and Spatially Modulated Phases*, Phys. Rev. Lett. 57, 1044 (1986)

[80] Th. Tentrup, *Domänenwände und Domänenwandstufen in Pseudospinsystemen mit alternierenden Wechselwirkungen*, Diplomarbeit, Saarbrücken 1985

[81] Th. Tentrup, *Eigenschaften von ebenen Defekten in modulierten Strukturen und Charakteristika von Phasendiagrammen*, Dissertation, Saarbrücken (1990)

[82] Th. Tentrup, R. Siems, *Discommensuration Interaction Free Energy and Accumulation Points in ANNNI-Systems*, Ferroelectrics 105, 385 (1990)

[83] Th. Tentrup, R. Siems, *Walls in ANNNI Systems with an External Field and their Interactions*, Ferroelectrics 79, 61 (1988)

[84] Th. Tentrup, R. Siems, *Mean-Field theory of discommensurations in ANNNI-systems*, Z. Phys. B. - Condensed Matter 72, 503 (1988)

[85] Th. Tentrup, R. Siems, *Structure and free energy of domain walls in ANNNI systems*, J. Phys. C: Solid State Phys. 19, 3443 (1986)

[86] Th. Tentrup, R. Siems, *Interpretation of the BCCD-Phase Diagram within the frame of an ANNNI-Model with Pseudo-Spin-Phonon-Coupling*, Ferroelectrics 105, 813 (1990)

[87] Th. Tentrup, R. Siems, *Branching and Accumulation Points Of the* $\langle 2^{k-1}3 \rangle$ *Phases in ANNNI-Systems*, Ferroelectrics 125, 75 (1992)

[88] Th. Tentrup, *private Mitteilung*, 1993

[89] H.-G. Unruh, SFB 130, Bericht 1986-88 A5, 127 (1988)

[90] H.-G. Unruh, F. Hero, V. Dvořák, *On the Incomplete Devil's Staircase of Betaine Calciumchloride Dihydrate*, Solid State Commun. 1989

[91] J. Villain, M. B. Gordon, *The Devil's staircase and harmless staircase: I. Oscillating interactions through elastic strains and other harmonic fields*,

[92] H. Wilhelm, H.-G. Unruh, *Are two complex order parameters active in phase transitions of betaine calcium chloride dihydrate?*, Zeitschrift für Kristallographie 195, 75 (1991)

[93] Y. Yamada, N. Hamaya, *Statics and Dynamics of Incommensurate-Commensurate Phase Transitions in* A_2BX_4 *Type Crystals*, Ferroelectrics 52, 243 (1983)

[94] J. Yeomans, *The Theory and Application of Axial Ising Models*, Solid State Physics 41, 151

[95] C. S. O. Yokoi, *Asymmetric phases in the mean-field theory of the axial next-nearest-neighbor Ising model*, Phys. Rev. B 43, 8487 (1991)

[96] C. S. O. Yokoi, M. P. Coutinho-Filho, S. R. Salinas, *Ising model with competing axial interactions in the presence of a field. A mean-field treatment*, Phys. Rev. B 24, 4047 (1981)

[97] F. J. Zúñiga, J. M. Ezpeleta, J.M. Pèrez-Mato, W.A. Paciorek, G. Madariaga, *Structure of the incommensurate phase of BCCD at 130 K*, Phase Transitions (1990)

[98] R. Zurmühl, *Matrizen*, Darmstadt 1961