
Approximative Beschreibung magnetischer Moleküle mittels Dichtematrix- Renormierungsgruppen-Technik

Diplomarbeit

**Matthias Exler
Fachbereich Physik**



November 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Die DMRG-Technik	7
2.1	Grundlagen der DMRG	7
2.2	Formale Beschreibung eines DMRG-Schrittes	9
2.2.1	Trunkierungsfehler	10
2.2.2	DMRG und das Variationsprinzip	10
2.2.3	Gemischte Zustände	11
2.3	Algorithmus für unbeschränkte Systemlänge	11
2.4	Algorithmus für feste Systemlänge	12
2.5	Das Lánczos-Verfahren für symmetrische Eigenwertprobleme . .	14
2.5.1	Ein einfacher Lánczos-Algorithmus	14
3	DMRG für Heisenberg-Ringsysteme	19
3.1	Allgemeine Eigenschaften von Ringsystemen	19
3.2	Grundzustandseigenschaften	21
3.3	Wahl der Programmiersprache	21
3.4	Implementierung	22
3.5	Quantenzahlen	24
3.6	Bestimmung des Zielzustandes	25
3.6.1	Dünnbesetzte Matrix in M -Unterräumen	25
3.6.2	Rechnung ohne Hamilton-Matrix	26
3.7	Nachträgliche Verbesserung des Grundzustandes	26
3.7.1	Rayleigh-Ritz-Verfahren bei nicht-orthogonaler Basis . . .	27
3.7.2	Anwendbarkeit der Methode	29
3.8	Untersuchung der DMRG-Implementierung an Testsystemen . .	29
3.8.1	Überprüfung der Implementierung und „Shift-Methode“ .	30
3.8.2	Einflüsse auf die Genauigkeit der approximierten Eigen- werte	31
3.8.3	Lánczos-Verfahren und mehrere Eigenwerte	32
3.9	Zehn Spins mit $s = \frac{5}{2}$, „ferric wheel“	34
3.9.1	Grundzustandsenergie	34
3.9.2	Rotationsband-Struktur	36
3.9.3	Thermodynamische Eigenschaften	39
4	DMRG für komplexe Moleküle	47
4.1	Zweidimensionale Erweiterung der DMRG	47
4.2	DMRG-Rechnungen zu V_{20}	50

Inhaltsverzeichnis

4.3	DMRG-Rechnungen zu Fe_{30}	52
4.3.1	Rotationsband-Struktur	52
4.3.2	Vorübung mit $s = \frac{1}{2}$	55
4.3.3	Ergebnisse für $s = \frac{5}{2}$	57
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	59
5	Diskussion	61
	Literaturverzeichnis	63

1 Einleitung

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von interessanten Molekülen synthetisiert ([1], [2], [3]), die als „magnetische Moleküle“ bezeichnet werden. Jedes dieser Moleküle enthält einige paramagnetische Ionen. Diese Spins koppeln meist antiferromagnetisch, die Wechselwirkung läßt sich gut mit dem Heisenberg-Modell beschreiben. Die Dimension des zugrunde liegenden Hilbertraums ist $(2s + 1)^N$, wobei N die Zahl der Spins ist.

Durch intensive theoretische Untersuchungen konnten einige allgemeine Eigenschaften des Hamilton-Operators gefunden werden (eine gute Übersicht gibt [4]). Dazu gehören Erkenntnisse über die Symmetrie der Systeme und daraus resultierende Möglichkeiten zur Aufteilung des Hilbertraums in orthogonale Unterräume, sowie exakte Ergebnisse zu Grundzustands-Eigenschaften für Ringsysteme. Für einige kleine Moleküle konnte das ganze Spektrum mit Hilfe exakter Diagonalisierung gefunden werden. Bei diesen Molekülen sind deshalb Übergänge und thermodynamische Eigenschaften vollständig berechenbar.

Bei Systemen mit größeren Hilberträumen, die eine vollständige Diagonalisierung des Hamilton-Operators nicht mehr erlauben, konnten mit Hilfe von iterativen Methoden (Projektionsmethode) tiefliegende Zustände in orthogonalen Unterräumen gefunden werden [5]. Desweiteren wurden approximative Hamilton-Operatoren entwickelt, die das Spektrum des vollen Heisenberg-Hamiltonians annähern, sich aber leicht diagonalisieren lassen [6], [7].

In dieser Arbeit wird versucht, die magnetischen Moleküle mit Hilfe der Dichtematrix-Renormierungsgruppen-Technik (DMRG) [8] zu untersuchen. Es handelt sich dabei um eine Technik, mit der sich der gegebene Hamilton-Operator näherungsweise diagonalisieren läßt. Dabei wird mit reduzierten Hilberträumen gerechnet, wobei die Auswahl der Basiszustände so erfolgt, daß ein Zielzustand des Systems (meist der Grundzustand) in dieser Basis möglichst gut zu approximieren ist. Die DMRG-Technik gehört in dieselbe Klasse numerischer Methoden wie die Projektionsmethode, weil auch hier mit dem ursprünglichen Hamilton-Operator (Heisenberg-Modell) gerechnet wird, der Unterschied besteht in der Reduzierung des Hilbertraums bei der DMRG-Technik. Wie die Projektionsmethode findet das DMRG-Verfahren im Gegensatz zur vollständigen Diagonalisierung nur einen kleinen Teil des Spektrums.

Damit lassen sich mit solchen Methoden zum einen physikalische Größen bei tiefen Temperaturen sowie evtl. Übergänge zwischen tiefliegenden Zuständen vorhersagen. Mit Hilfe der Grundzustandseigenschaften kann die Physik bei $T = 0$ untersucht werden. Aus Korrelationsfunktionen können etwa Quantenphasenübergänge berechnet werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Möglichkeiten der DMRG-Technik zur Untersu-

1 Einleitung

chung der magnetischen Moleküle zu erforschen. Die DMRG-Methode kam bisher hauptsächlich zur Berechnung von Grundzustands-Eigenschaften kettenförmiger Systeme im Limes großer N (Zahl der Plätze) zum Einsatz. Wegen der dort erzielten genauen Ergebnisse ([8], [9], [10], [11], [12]) soll hier die Anwendbarkeit der Methode auf kleine Moleküle überprüft werden. Zunächst werden in Kapitel 2 die Grundlagen des Verfahrens erklärt. In Kapitel 3 werden ringförmige Moleküle untersucht, insbesondere das „ferric wheel“ mit zehn Spins, anschließend wird in Kapitel 4 die Methode auf mehrdimensionale Systeme erweitert. Damit hat die Arbeit insgesamt den Charakter einer Machbarkeitsstudie. Der Hauptanteil lag bei der Implementierung der Algorithmen und der Optimierung der Programme.

Die DMRG-Technik wird in dieser Arbeit nur zur Berechnung von Energie-Eigenwerten benutzt. Diese werden mit zum Teil vorhandenen exakten Ergebnissen sowie auch mit approximativen Eigenwerten (Rotationsband-Modell) verglichen. Für die Ringsysteme werden auch thermodynamische Größen bei niedrigen Temperaturen berechnet. Grundsätzlich ist es mit der DMRG-Technik auch möglich, die approximierten Grundzustände selbst zu betrachten und aus Korrelationsfunktionen die Physik bei $T = 0$ zu untersuchen. Dieser Zweig wurde hier nicht verfolgt, die von uns implementierten Programme lassen sich mit wenigen Modifikationen aber so erweitern, daß dies möglich wird.

2 Die DMRG-Technik

Für die Berechnung der energetisch tiefen Zustände der Systeme kommt die DMRG-Technik von S. White [8] zum Einsatz. Die DMRG-Technik ist ein numerisches Verfahren zur Berechnung eines Teils des Spektrums von Operatoren auf großen Hilberträumen. Der Grundgedanke des Verfahrens ist die Verkleinerung des Hilbertraums (Trunkierung), die Auswahl der Zustände einer eingeschränkten Basis erfolgt mit Hilfe von Dichtematrizen.

2.1 Grundlagen der DMRG

Der Name des Verfahrens setzt sich aus den Teilen Dichtematrix und Renormierungsgruppe zusammen. Dabei ist die Bezeichnung Renormierungsgruppe nur als Bezug auf das von K. G. Wilson verwendete Verfahren zur Lösung des Kondo-Problems [13] zu verstehen, denn die DMRG besitzt keine Renormierungstransformation mit Gruppeneigenschaft. Die Gemeinsamkeit besteht vielmehr in einem ähnlichen Vorgehen bei der schrittweisen Bildung der Hilberträume. In beiden Verfahren wird das zu behandelnde System in Blöcke unterteilt und diese Blöcke werden unter Verkleinerung der Basis zu neuen Blöcken zusammengefaßt.

Dabei wird schon deutlich, daß sich die DMRG-Technik nur für Systeme eignet, die sich in Teilsysteme aufspalten lassen. Die hier behandelten Heisenberg-Spinsysteme sind natürlich ein gutes Beispiel dafür, denn der Hamiltonoperator ist eine Summe von Paarwechselwirkungen. Die Blöcke bestehen hier aus einer bestimmten Anzahl von Spinplätzen, dargestellt durch die Basis des Teilhilbertraums dieser Spins. Das Kernproblem bei dieser Blockbildung ist die Auswahl der Basiszustände, die im weiteren Verlauf der Rechnung weiterverwendet werden. Daß eine Reduzierung der Basis überhaupt nötig ist, zeigt die folgende kurze Rechnung.

Das erste zu behandelnde System ist der Ring aus zehn Spins mit antiferromagnetischer Nächster-Nachbar-Wechselwirkung, wobei $s = \frac{5}{2}$ ist („ferric wheel“ [1]). Die Dimension des Hilbertraums für einen Spin ist $2s + 1 = 6$, die Produktbasis der zehn Spins besteht also aus $6^{10} \approx 6 \cdot 10^7$ Zuständen. Da der Hamilton-Operator (Heisenberg-Modell) bestimmte Symmetrien besitzt, kann der Hilbert-Raum in orthogonale Teilräume zerlegt werden, die durch die zugehörigen Quantenzahlen gekennzeichnet werden. Dadurch kann die Dimension der Eigenwertprobleme deutlich reduziert werden [14].

Die Grundzustandsenergie läßt sich dann zwar mit Methoden der exakten¹ Dia-

¹ *exakt* bedeutet in dieser Arbeit *numerisch exakt*, d.h. wenn mit dem vollständigen Hilbertraum bis auf Maschinen-Genauigkeit gerechnet wird.

2 Die DMRG-Technik

gonalisierung bestimmen [5], doch ist die hierfür benötigte Rechenzeit auf heutigen Standard-PC's gewaltig (mehrere Wochen). Sollen nun noch weitere Eigenzustände bestimmt werden, ist der Weg über exakte Diagonalisierung nicht gangbar.

Bei einer numerischen Berechnung des Spektrums ist also eine Trunkierung des Hilbertraums nötig, d.h. beim Zusammenfassen der Blöcke muß ein Teil der Basis abgeschnitten werden. Dabei ist es natürlich von entscheidender Bedeutung für den Erfolg des Verfahrens, welche der Zustände bei diesem Algorithmus ausgewählt werden. Es müssen jeweils die Zustände beibehalten werden, die zum gesuchten Zustand des Gesamtsystem am meisten beitragen. Hierfür braucht man ein Kriterium, ein Maß für das Gewicht der einzelnen Basiszustände.

In der Methode von Wilson wurden dafür die Energien der Zustände herangezogen. Um das niedrigliegende Spektrum des Gesamtsystems zu berechnen, wurden in den einzelnen Schritten des Algorithmus jeweils die Zustände mit den niedrigsten Eigenwerten des Hamiltonoperators auf dem jeweiligen Teilraum verwendet. Die Voraussetzung für einen Erfolg dieser Methode ist, daß die energetisch tiefliegenden Zustände der Blöcke auch wirklich am stärksten zum unteren Teil des Spektrums des Gesamtsystems beitragen. Diese Voraussetzung ist nur selten gegeben (in [8] ist eine kurze Zusammenfassung über die Anwendung dieses Verfahrens auf verschiedene Probleme enthalten).

Die bahnbrechende Idee von White war die Bildung eines Superblocks, der aus Blöcken und einzelnen Spins besteht (siehe Abb. 2.1). Die genaue Konfiguration des Superblocks wird an das jeweilige System angepaßt. Entscheidend ist, daß der Superblock einen größeren Teil des Gesamtsystems repräsentiert und die Wechselwirkung zwischen Blöcken berücksichtigt.



Abbildung 2.1: Von White vorgeschlagene Konfiguration [8], zwei Blöcke und zwei Spins bilden den Superblock

Es muß nun der Hamiltonoperator des Superblocks diagonalisiert und ein Zielzustand ausgewählt werden (häufig der Grundzustand). Dabei kann aber auch mit einem gemischten Zustand im Superblock gerechnet werden (mehrere Zielzustände gleichzeitig). Der Superblock-Zustand wird auf einen Block herunterprojiziert, um so die Gewichte der Block-Basiszustände bezüglich des Superblock-Zustandes zu bestimmen. Der Vorgang wird durch die reduzierte Dichtematrix beschrieben, ihre Eigenwerte sind die Gewichte der zugehörigen Eigenzustände. Man wählt nun die m Eigenzustände mit den größten Eigenwerten aus. Sie bilden die neue Basis für den Block. Die Anzahl m der beibehaltenen Zustände ist der Steuerparameter der DMRG-Technik. Er beeinflusst die Genauigkeit, aber natürlich auch den Aufwand (Rechenzeit, Speicherplatz) der Rechnung.

2.2 Formale Beschreibung eines DMRG-Schrittes

Das Superblocksystem bestehe aus zwei Teilsystemen: dem Block, dessen Hilbertraum von den Basiszuständen $|i\rangle$ ($i = 1, \dots, I$) aufgespannt wird, und einer Umgebung, dargestellt durch die Basis der $|j\rangle$ ($j = 1, \dots, J$). Die Basis des Superblock-Hilbertraums ist das Produkt der beiden Teilräume:

$$|\chi_{ij}\rangle = |i\rangle|j\rangle . \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator H^{SB} des Superblocks wird aufgestellt und diagonalisiert, aus den Eigenzuständen wird ein Zielzustand konstruiert. Dieser Zustand läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$|\psi^{\text{SB}}\rangle = \sum_{i,j} C_{i,j} |i\rangle|j\rangle . \quad (2.2)$$

Der zugehörige Dichteoperator im Superblock-Hilbertraum ist dann einfach der Projektor auf diesen Zielzustand:

$$\rho^{\text{SB}} = |\psi^{\text{SB}}\rangle\langle\psi^{\text{SB}}| \quad (2.3)$$

oder in Matrixdarstellung:

$$\rho_{i'j,i'j'}^{\text{SB}} = \langle\chi_{ij}|\psi^{\text{SB}}\rangle\langle\psi^{\text{SB}}|\chi_{i'j'}\rangle \quad (2.4)$$

$$= \langle i|\langle j|\psi^{\text{SB}}\rangle\langle\psi^{\text{SB}}|i'\rangle|j'\rangle . \quad (2.5)$$

Für die Bestimmung der Gewichte der Blockzustände wird die reduzierte Dichtematrix benötigt. Ihre Matrixdarstellung bezüglich der Blockbasis ergibt sich durch partielle Spurbildung der globalen Dichtematrix über die Umgebung[15]:

$$\rho_{ii'}^{\text{B}} = \sum_j \rho_{ij,i'j}^{\text{SB}} \quad (2.6)$$

$$= \sum_j \langle i|\langle j|\psi^{\text{SB}}\rangle\langle\psi^{\text{SB}}|i'\rangle|j\rangle \quad (2.7)$$

$$= \sum_j C_{i,j} C_{i',j}^* . \quad (2.8)$$

Da die hier gemachten Rechnungen alle im Reellen durchgeführt werden², gilt $C_{i'j}^* = C_{ij}$.

Die reduzierte Dichtematrix ist ein Operator auf dem Block-Hilbertraum, enthält aber Informationen, die aus dem Hamiltonoperator des Superblocks gewonnen wurden. Die Eigenwerte λ_ν der reduzierten Dichtematrix haben folgende Eigenschaften:

$$0 \leq \lambda_\nu \leq 1 \quad \text{mit} \quad \sum_\nu \lambda_\nu = 1 . \quad (2.9)$$

Diese Eigenwerte geben an, welches Gewicht der zugehörige Eigenzustand bei der Darstellung des Superblock-Zielzustandes hat. Die Eigenzustände $|\nu\rangle$ werden absteigend nach der Größe der zugehörigen Eigenwerte sortiert, die ersten

²Die Basis der verwendeten Hilberträume wird so gewählt, daß die inneren Produkte sowie die Matrixelemente der beteiligten Operatoren alle reell sind, siehe Abschnitt 3.1

2 Die DMRG-Technik

m Eigenzustände werden als neue Basis des Blocks gewählt. Die Matrixdarstellungen der auf dem Block wirkenden Operatoren (z.B. der Hamiltonoperator H_B) werden mit folgender Vorschrift auf die neue Basis projiziert:

$$\langle \nu | H'_B | \nu' \rangle = \sum_{i,i'} \langle \nu | i \rangle \langle i | H_B | i' \rangle \langle i' | \nu' \rangle \quad (2.10)$$

oder in Matrixschreibweise:

$$H'_B = O H_B O^\dagger \quad . \quad (2.11)$$

Dabei ist O die orthogonale Matrix, die die m ausgewählten Dichtematrix-Eigenvektoren als Zeilen enthält:

$$O_{\nu,i} = \langle \nu | i \rangle \quad . \quad (2.12)$$

2.2.1 Trunkierungsfehler

Der Fehler, der bei dieser Trunkierung gemacht wird, läßt sich mit Hilfe der Dichtematrix-Eigenwerte abschätzen (die Eigenwerte λ_ν seien dabei absteigend sortiert):

$$\epsilon = 1 - P_m \quad \text{mit} \quad P_m = \sum_{\nu=1}^m \lambda_\nu \quad (2.13)$$

Dabei ist ϵ ein Maß für die Menge an Information, die beim Reduzieren der Basis verlorengeht. Es läßt sich zwar kein mathematischer Zusammenhang zwischen ϵ und dem Fehler in den physikalischen Größen (z.B. der Grundzustandsenergie) angeben, aber verschiedene Rechnungen und der Vergleich mit für einige Systeme gefundenen exakten Lösungen zeigt eine Proportionalität zwischen beiden Fehlern ([9] u. Abschnitt 3.9.1).

2.2.2 DMRG und das Variationsprinzip

Die DMRG-Technik ist ein Verfahren, bei dem in einem reduzierten Hilbertraum gerechnet wird. Es werden bei jedem Schritt bestimmte Zustände ausgesucht, die die neue Basis bilden. Die neuen Basiszustände sind aber stets Elemente des zugrunde liegenden Hilbertraums. Deshalb gilt die Eigenschaft des Ritz'schen Variationsprinzips

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad . \quad (2.14)$$

Alle mit der DMRG berechneten Zustände ψ (normiert) liegen energetisch über dem wahren Grundzustand ψ_0 .

2.2.3 Gemischte Zustände

Die oben dargestellte Projektion mit Hilfe der Dichtematrix bezieht sich nur auf reine Zustände (etwa den Grundzustand). Häufig ist es wünschenswert, mehrere niedrigliegende Zustände aus dem Spektrum zu berechnen. Sollen die Zustände $|\psi_\nu^{\text{SB}}\rangle$ „anvisiert“ werden, wird über die verschiedenen zugehörigen reduzierten Dichtematrizen summiert:

$$\rho_{ii'}^{\text{B}} = \sum_{v=1}^n W_v \sum_j C_{i,j}^v C_{i',j}^v . \quad (2.15)$$

Die Koeffizienten W_ν geben das Gewicht des zugehörigen Zustands $|\psi_\nu^{\text{SB}}\rangle$ im gemischten Zustand an. Es zeigt sich, daß zur Berechnung mehrerer Zustände die Gewichte gleich gewählt werden sollten, damit die Zielzustände mit ähnlicher Genauigkeit bestimmt werden.

2.3 Algorithmus für unbeschränkte Systemlänge

Für eine DMRG-Rechnung muß ein an das System angepaßter Block-Algorithmus gewählt werden, der die Konfiguration des Superblocks und die Vergrößerung der Blöcke beschreibt. White beschreibt in seiner Arbeit [8] zwei verschiedene Blockbildungs-Algorithmen, einen für unbeschränkte Systemgröße (infinite system algorithm) und einen davon abgeleiteten für feste Systemgröße (finite system algorithm).

Bei der Methode für unbeschränkte Systemlänge wird die in Abb. 2.2 dargestellte Konfiguration verwendet.



Abbildung 2.2: Konfiguration des Superblocks

Dabei symbolisiert B_L den aktuellen Block mit L Plätzen, B'_L seine Reflexion und die beiden Punkte zwei einzelne Spins. Damit ist die Dimension des Superblock-Hilbertraums $m^2 \cdot (2s + 1)^2$.

In diesem Abschnitt wird der Block-Algorithmus für symmetrische Systeme beschrieben. Es muß dabei nur jeweils der linke Block gespeichert werden, der rechte kann immer durch Reflexion erzeugt werden. Beim DMRG-Schritt wird nun der Zielzustand des Superblocks berechnet und daraus die reduzierte Dichtematrix für das Teilsystem $B_L \bullet$ ermittelt. Mit Hilfe der reduzierten Dichtematrix wird dann für $B_L \bullet$ ein Orthonormalsystem ausgewählt, das für den trunkierten Block als Basis dient. Der trunkierte linke Block wird in dieser neuen Basis als B_{L+1} gespeichert, wobei die Matrixdarstellungen der Operatoren gemäß Gleichung (2.11) transformiert werden. Im nächsten Schritt wird B_L durch den gespeicherten Block B_{L+1} ersetzt und damit ein neuer Superblock erzeugt. Dadurch wächst der Block in jedem Schritt um einen Platz, das Gesamtsystem also um zwei Spinplätze.

Zu Beginn wird für den linken Block ein einfacher Spin gewählt. Dann wird der DMRG-Schritt so oft angewendet, bis die gewünschte Länge des Systems erreicht ist oder bei Grenzwertberechnungen eine physikalische Größe (z.B. die Grundzustandsenergie pro Spin) konvergiert.

2.4 Algorithmus für feste Systemlänge

Der Algorithmus für unbeschränkte Länge ist also hauptsächlich dafür geeignet, Limites von Systemen mit unendlich vielen Plätzen anzunähern. Bricht man bei einer vorgegebenen Länge ab, erhält man natürlich ein Ergebnis für dieses endliche System. Die Genauigkeit ist dann aber noch nicht optimal, da bei den frühen DMRG-Schritten möglicherweise Unterräume abgeschnitten wurden, die zum wirklichen Grundzustand des Gesamtsystems beitragen.

Dieses Problem soll der Algorithmus für feste Systemgröße beheben (schematisch für $N = 10$ in Abb. 2.3). Es wird zunächst solange der unbeschränkte Algorithmus ausgeführt, bis der Superblock die gegebene Länge N des Systems erreicht hat. Das heißt, daß der linke Block bei diesem Schritt die Länge $\frac{N}{2} - 1$ hat. Dabei werden nun aber bei jedem Schritt die Operatoren in der reduzierten Basis des linken Blocks gespeichert. Die gespeicherten Blöcke werden mit der Anzahl der Plätze des Teilsystems indiziert, das sie beschreiben.

Zur Konstruktion des nächsten Superblocks wird jetzt als linker Block wie vorher auch der reduzierte Block aus dem letzten Schritt verwendet. Damit aber die Gesamtlänge gleich bleibt, wird für den rechten Block nun die Reflexion des gespeicherten Blocks B_{N-L-2} eingesetzt, wobei L die Länge des aktuellen linken Blocks ist.

Der linke Block wächst jetzt wieder in jedem Schritt um einen Platz, während der Superblock seine Länge beibehält. Dies wird solange fortgeführt, bis der linke Block die Länge $L = N - 3$ erreicht. Der rechte Block hätte nun die Länge 1, aber dazu gibt es keinen gespeicherten Block. Der kleinste Block, der beim ersten Schritt von a1) zu a2) gespeichert wurde, hat die Länge 2 (siehe Abb. 2.3). Es wird daher die Konfiguration b3) gewählt, ein weiterer einzelner Spin wird eingesetzt. Damit ist die Dimension des Superblock-Hilbertraums bei diesem Schritt $m(2s + 1)^3$. Dabei ist außerdem eine Spiegelung des gesamten Systems vorgenommen worden, die Rollen des linken und rechten Blocks sind vertauscht. So kann das Verfahren immer als ein Anwachsen des linken Blocks implementiert werden.

Beginnend mit einem einzelnen Spin wird dieser linke Block nun wieder wie zuvor schrittweise bis zur Länge $L = N - 3$ vergrößert. Der Algorithmus beginnt nach der Spiegelung wieder bei der Konfiguration b3) aus Abb. 2.3.

Dieses „Durchfegen“ („sweep“ bei White [8]) des Systems führt dazu, daß die Fehler aus den frühen Schritten des unbeschränkten Algorithmus zum Teil wieder rückgängig gemacht werden. Bei den ersten Schritten ist der Superblock noch sehr klein im Vergleich zum gegebenen Gesamtsystem. Dadurch wird die reduzierte Dichtematrix aus einem Zustand eines kleineren Systems berechnet, der nicht die Eigenschaften des Gesamtgrundzustandes besitzen muß. Die dabei weggeschnittenen Unterräume können durch den Algorithmus für beschränkte

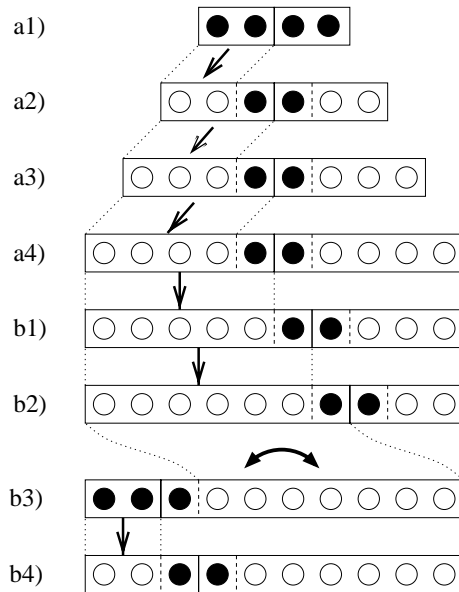


Abbildung 2.3: Schritte der Algorithmen für unbeschränkte (a) und beschränkte (b) Systemgröße am Beispiel eines Systems aus zehn Plätzen. In den Schritten a1) bis a4) wird das System jeweils um zwei Plätze vergrößert. Die ausgefüllten Kreise symbolisieren die gerade hinzugefügten Spins, die leeren Kreise die Spins, die in den Blöcken mit reduzierter Basis gespeichert sind. Die Pfeile deuten die Trunkierung der Blockbasis auf m Zustände an, die gestrichelten Linien zwischen den Schritten zeigen die Position des Blocks nach der Trunkierung. Mit dem Schritt zu b1) beginnt der Algorithmus für feste Systemlänge. Nach b2) erfolgt eine Spiegelung, in den folgenden Schritten wird der linke Block jeweils um einen Spin vergrößert, bis erneut die Konfiguration b2) besteht. Der Algorithmus startet nun von neuem.

Systemlänge zurückgewonnen werden, da bei jedem Durchlauf nacheinander an jedem Platz die vollständige Basis des Ein-Spin-Hilbertraums eingesetzt wird. Es zeigt sich aber, daß auch bei Systemen mit fester Länge der entscheidende Parameter für die Genauigkeit die Anzahl der beibehaltenen Basiszustände m bleibt. Bei gegebenem m läßt sich die Genauigkeit durch Anwendung des Algorithmus für beschränkte Systemlänge zwar verbessern, aber nur bis zu einem bestimmten Optimum. Die Genauigkeit wächst nicht etwa monoton mit der Anzahl der Durchläufe, sondern zeigt nach wenigen „sweeps“ oszillierendes Verhalten (siehe Abschnitt 3.9.1 u. [12]). Dies läßt sich folgendermaßen verstehen. Die Basen der gespeicherten Blöcke werden zwar in jedem Durchgang „aufgefrischt“, aber gleichzeitig durch den Trunkierungs-Vorgang wieder reduziert. Dadurch kann die Näherung des Grundzustandes im Verlauf eines Durchgangs an Qualität gewinnen und wieder verlieren.

Das entscheidende Problem ist hierbei, daß ein einziger Zustand (z.B. der Grundzustand) des Superblocks bei der Projektion auf den Block durch mehrere Basis-

zustände beschrieben wird. Er wird i.A. auf einen mehrdimensionalen Teilraum des Block-Hilbertraums projiziert. Wenn m kleiner ist als die Dimension dieses Teilraums (was fast immer der Fall ist), geht Information und damit Genauigkeit verloren.

2.5 Das Lánczos-Verfahren für symmetrische Eigenwertprobleme

Der 1950 von Lánczos vorgeschlagene Algorithmus bildet die Grundlage für viele numerische Programme zur teilweisen Diagonalisierung von großen Matrizen [16]. Gesucht sind einige Eigenwerte E_ν und die zugehörigen Eigenzustände $|\chi_\nu\rangle$ eines linearen Operators H :

$$H|\chi_\nu\rangle = E_\nu|\chi_\nu\rangle . \quad (2.16)$$

In seiner einfachen Form konstruiert der Algorithmus aus einem beliebig gewählten (oder zufällig generierten) normierten Startvektor ein Orthonormalsystem (ONS). Die Matrixdarstellung des zu diagonalisierenden Operators erhält in diesem ONS Tridiagonalform. Die Eigenwerte und Eigenvektoren sind dann relativ leicht zu bestimmen. Entscheidend ist, daß man nach jedem Iterationsschritt des Lánczos-Verfahrens eine tridiagonale Matrix erhält. Die Eigenwerte dieser Matrix konvergieren mit wachsender Zahl von Schritten gegen die Eigenwerte des Operators H . Die extremen Eigenwerte an den Rändern des das Spektrum einhüllenden Intervalls konvergieren dabei wesentlich schneller als die im Inneren dieses Intervalls [17]. Das Verfahren eignet sich daher nur zur Bestimmung der extremen Eigenwerte. Außerdem liefert das Verfahren zunächst keine Information über mehrfache Eigenwerte, es wird jeweils nur ein Eigenwert und ein zugehöriger Eigenvektor gefunden.

2.5.1 Ein einfacher Lánczos-Algorithmus

Das Verfahren wird mit einem beliebigen normierten Startvektor $|\psi_0\rangle$ begonnen. Der erste Vektor wird orthogonal dazu konstruiert:

$$|\psi'_1\rangle = (1 - |\psi_0\rangle\langle\psi_0|)H|\psi_0\rangle = H|\psi_0\rangle - \langle\psi_0|H|\psi_0\rangle|\psi_0\rangle , \quad (2.17)$$

$$|\psi_1\rangle = \frac{|\psi'_1\rangle}{\sqrt{\langle\psi'_1|\psi'_1\rangle}} . \quad (2.18)$$

Die folgenden Basisvektoren berechnen sich nach der Vorschrift:

$$\begin{aligned} |\psi'_{k+1}\rangle &= (1 - |\psi_k\rangle\langle\psi_k| - |\psi_{k-1}\rangle\langle\psi_{k-1}|)H|\psi_k\rangle \\ &= H|\psi_k\rangle - \langle\psi_k|H|\psi_k\rangle|\psi_k\rangle - \langle\psi_{k-1}|H|\psi_k\rangle|\psi_{k-1}\rangle \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$|\psi_{k+1}\rangle = \frac{|\psi'_{k+1}\rangle}{\sqrt{\langle\psi'_{k+1}|\psi'_{k+1}\rangle}} . \quad (2.20)$$

2.5 Das Lánczos-Verfahren für symmetrische Eigenwertprobleme

Der neue Lánczos-Vektor $|\psi_{k+1}\rangle$ wird also orthogonal zu den beiden vorhergehenden Vektoren konstruiert. Es sind aber dennoch alle $k+1$ Lánczos-Vektoren orthogonal zueinander (siehe Beweis weiter unten):

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j} \quad \text{für } i, j \leq k+1 \quad . \quad (2.21)$$

Der Operator H hat bezüglich der Basis aus Lánczos-Vektoren tridiagonale Form (Beweis weiter unten):

$$T_{i,j} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle \quad \text{mit} \quad T_{i,j} = 0 \quad \text{für } |i-j| > 1 \quad . \quad (2.22)$$

Die Lánczos-Matrix T wird nach jedem Iterationsschritt diagonalisiert, man erhält die Eigenwerte τ_μ mit den zugehörigen Eigenvektoren $|\phi_\mu\rangle$. Da T tridiagonal ist, ist die Diagonalisierung relativ einfach, die gängigen Numerikbibliotheken (z.B. LAPACK [18]) enthalten Routinen dafür.

Es wird eine Anzahl von Iterationsschritten durchgeführt, bis die gewünschte Genauigkeit in den Eigenwerten τ_μ erreicht ist. Dazu wird nach jedem Schritt die relative Änderung der extremen τ_μ berechnet und als Abbruchkriterium verwendet.

Würde man mit exakter Arithmetik rechnen, so würde der Algorithmus abbrechen, wenn so viele Iterationen ausgeführt sind, wie der Operator H verschiedene Eigenwerte besitzt. Der darauffolgende Lánczos-Vektor wäre der Nullvektor.

Um auch eine Näherung der Eigenvektoren von H in der ursprünglichen Basis zu bestimmen, müssen die Eigenvektoren $|\phi_\mu\rangle$ der tridiagonalen Matrix T transformiert werden:

$$|\chi_\mu\rangle \approx \sum_{i=0}^n \langle \psi_i | \phi_\mu \rangle |\psi_i\rangle \quad \text{mit} \quad E_\mu \approx \tau_\mu \quad . \quad (2.23)$$

Dabei ist n die Anzahl der durchgeführten Iterationsschritte.

Die Berechnung der Eigenvektoren ist jedoch nicht bei jedem Iterationsschritt nötig. Sie kann durchgeführt werden, nachdem zunächst nur die Eigenwerte mit der gewünschten Genauigkeit iterativ bestimmt wurden. Ist man überhaupt nicht an den Eigenvektoren interessiert, ist es auch nicht nötig, alle Lánczos-Vektoren $|\psi_i\rangle$ zu speichern. Für die Berechnung des Lánczos-Vektors $|\psi_{i+1}\rangle$ werden nur die beiden vorhergehenden Vektoren $|\psi_{i-1}\rangle$ und $|\psi_i\rangle$ benötigt. Werden immer nur diese drei Vektoren gespeichert, läßt sich der Speicherbedarf des Lánczos-Verfahrens noch deutlich reduzieren. Für die bei der DMRG durchgeführten Rechnungen werden aber die Eigenvektoren gebraucht.

In numerischen Verfahren wird stets mit begrenzter Genauigkeit gerechnet, deshalb treten einige Schwierigkeiten beim einfachen Lánczos-Algorithmus auf. Nach einer gewissen Anzahl von Iterationen ist z.B. der größte Eigenwert auf Maschinengenauigkeit konvergiert. Führt man nun weitere Iterationen aus, kann es vorkommen, daß sich im (theoretisch) orthogonalen Rest durch numerische Fehler ein Anteil des zum größten Eigenwert gehörigen Eigenvektors bildet, der dann in jeder weiteren Iteration verstärkt wird. Das bedeutet praktisch, daß die Menge der Lánczos-Vektoren kein Orthonormal-System mehr bildet und daß bei der Diagonalisierung der Lánczos-Matrix die dominierenden Eigenwerte mehrfach auftreten.

2 Die DMRG-Technik

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das einfache Lánczos-Verfahren nur dafür geeignet ist, einige wenige Eigenwerte am Rand des Spektrums zu bestimmen. In dieser Arbeit wurden maximal acht Eigenvektoren so bestimmt. Sollen mehr Eigenwerte bestimmt werden, muß auf fertig implementierte Routinen aus Numerik-Bibliotheken wie NAG [19] zurückgegriffen werden. Der Nachteil dabei ist, daß diese als „black box“ arbeiten und dem Programmierer nicht immer volle Kontrolle über den Ablauf geben.

Beweis der Orthogonalität der Lánczos-Vektoren und der Tridiagonalform der Lánczos-Matrix

Zunächst soll gezeigt werden, daß

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j} \quad \forall i \leq k, j \leq k \quad (2.24)$$

gilt, wobei k die Anzahl der durchgeführten Lánczos-Iterationen sei. Dies läßt sich induktiv beweisen. Der Startvektor so wird gewählt, daß $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1$ gilt, durch die Konstruktionsvorschrift ist $\langle \psi_0 | \psi_1 \rangle = 0$ offensichtlich.

Induktionsschritt

Zeige, daß $\langle \psi_l | \psi'_{k+1} \rangle = 0 \quad \forall l \leq k + 1$ gilt. Wegen der Iterations-Vorschrift (2.19) gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi_l | \psi'_{k+1} \rangle &= \langle \psi_l | H | \psi_k \rangle - \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle \langle \psi_l | \psi_k \rangle \\ &\quad - \langle \psi_{k-1} | H | \psi_k \rangle \langle \psi_l | \psi_{k-1} \rangle . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Wegen (2.24) verschwinden die beiden letzten Summanden, der erste läßt sich umdrehen und als $\langle \psi_k | H | \psi_l \rangle$ schreiben, weil H symmetrisch ist. Mit Hilfe der Iterationsvorschrift kann $H | \psi_l \rangle$ ersetzt werden. Gleichung (2.25) wird dann zu:

$$\begin{aligned} \langle \psi_l | \psi'_{k+1} \rangle &= \langle \psi_k | \psi'_{l+1} \rangle + \langle \psi_k | \psi_l \rangle \langle \psi_l | H | \psi_l \rangle \\ &\quad + \langle \psi_k | \psi_{l-1} \rangle \langle \psi_{l-1} | H | \psi_l \rangle . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Wie vorher verschwinden die letzten beiden Summanden wegen Gleichung (2.24), für den verbleibenden Summanden gilt:

$$\langle \psi_k | \psi'_{l+1} \rangle = 0 \quad \forall l \leq k - 2 . \quad (2.27)$$

Da $|\psi_{k+1}\rangle$ mit der Iterationsvorschrift orthogonal zu den beiden vorhergehenden Lánczos-Vektoren konstruiert wird, gilt:

$$\langle \psi_k | \psi_{k+1} \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \psi_{k-1} | \psi_{k+1} \rangle = 0 . \quad (2.28)$$

Die Lánczos-Vektoren sind normiert, wegen (2.27) und (2.28) gilt deshalb:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j} \quad \forall i \leq k + 1, j \leq k + 1 . \quad (2.29)$$

2.5 Das Lánczos-Verfahren für symmetrische Eigenwertprobleme

Beweis der Tridiagonalform

Wegen der Iterationsvorschrift (2.19) gilt

$$H|\psi_k\rangle = |\psi'_{k+1}\rangle + \langle\psi_k|H|\psi_k\rangle|\psi_k\rangle + \langle\psi_{k-1}|H|\psi_k\rangle|\psi_{l-1}\rangle . \quad (2.30)$$

Die Matrixelemente $T_{l,k} = \langle\psi_l|H|\psi_k\rangle$ des Operators H bezüglich der Basis der Lánczos-Vektoren lassen sich daher als

$$\begin{aligned} \langle\psi_l|H|\psi_k\rangle &= \langle\psi_l|\psi'_{k+1}\rangle + \langle\psi_k|H|\psi_k\rangle\langle\psi_l|\psi_k\rangle \\ &\quad + \langle\psi_{k-1}|H|\psi_k\rangle\langle\psi_l|\psi_{k-1}\rangle \\ &= \delta_{l,k+1} \|\psi'_{k+1}\| + \delta_{l,k} \langle\psi_k|H|\psi_k\rangle \\ &\quad + \delta_{l,k-1} \langle\psi_{k-1}|H|\psi_k\rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

schreiben. Damit gilt $T_{l,k} = \langle\psi_l|H|\psi_k\rangle = 0$ für $l < k - 1$ und für $l > k + 1$, die Matrix T ist also tridiagonal.

2 Die DMRG-Technik

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des „ferric wheel“ ($s = \frac{5}{2}$, Eisenatome) mit zehn Spins. Es zeigt sich, daß die Implementierung so allgemein gewählt werden kann, daß sich das Programm auf die ganze Klasse der kleinen Spinringe anwenden läßt. Dabei können der Spin s und die Anzahl der Plätze N als Parameter gewählt werden.

Zunächst werden allgemeine Eigenschaften (3.1 und 3.2) beschrieben, die alle Ringsysteme besitzen. Die Kenntnis dieser Eigenschaften hilft, das physikalische Modell effizient in der Implementierung abzubilden.

Dann wird die Implementierung selbst besprochen. In 3.3 bis 3.6 werden der Aufbau der Blöcke, die zu speichernden Objekte, die Benutzung der M -Quantenzahl sowie zwei verschiedene Verfahren zur Bestimmung des Zielzustandes beschrieben. Abschnitt 3.7 beschäftigt sich mit einer Methode für eine verbesserte Näherung des Grundzustandes aufbauend auf die DMRG-Rechnung. In 3.8 wird die DMRG-Methode zum einen an exakt diagonalisierbaren Systemen getestet, zum anderen wird die Genauigkeit des Verfahrens unter verschiedenen Bedingungen (mehrere Zielzustände, Randbedingung) untersucht.

In 3.9 wird schließlich das System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$ untersucht. Dabei wird die bekannte Grundzustands-Energie reproduziert und die Rotationsband-Struktur bestätigt. Daran schließt sich ein Versuch an, mit Hilfe einiger angeregter Zustände thermodynamische Größen bei tiefen Temperaturen vorherzusagen.

3.1 Allgemeine Eigenschaften von Ringsystemen

Für den Hamiltonoperator wird das Heisenberg-Modell zugrunde gelegt (antiferromagnetisch, Nächster-Nachbar-Wechselwirkung):

$$H = -2J \sum_{\nu=1}^N \vec{S}_{\nu} \cdot \vec{S}_{\nu+1} \quad (3.1)$$

Dabei ist $J < 0$ und $\vec{S}_{N+1} = \vec{S}_1$, weil es sich um einen Ring handelt. Diese periodische Randbedingung läßt sich im Programm so implementieren, daß sie bei Bedarf deaktiviert werden kann. Damit lassen sich dann auch Ketten (offene Randbedingung) von Spins untersuchen.

Mit Hilfe der Auf- und Absteiger ($S^+ = S^x + i \cdot S^y$ und $S^- = (S^+)^{\dagger}$) läßt sich auch

$$H = -2J \sum_{\nu=1}^N \left\{ S_{\nu}^z S_{\nu+1}^z + \frac{1}{2} (S_{\nu}^+ S_{\nu+1}^- + S_{\nu}^- S_{\nu+1}^+) \right\} \quad (3.2)$$

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

schreiben. Die Basiszustände können in der Produktbasis der magnetischen Quantenzahlen dargestellt werden:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^{(2s+1)^N} C_{i,j} |\vec{m}_j\rangle \quad \text{mit} \quad |\vec{m}\rangle = |m_1, m_2, \dots, m_N\rangle \quad (3.3)$$

mit reellen Vorfaktoren $C_{i,j}$. Die $|\vec{m}_j\rangle$ repräsentieren dabei die $(2s+1)^N$ möglichen Produktzustände, die mit j durchnummeriert seien. Die Wirkung der Operatoren in (3.2) auf die Produktzustände $|\vec{m}\rangle$ wird folgendermaßen beschrieben:

$$S_\nu^z |\vec{m}\rangle = m_\nu |\vec{m}\rangle \quad (3.4)$$

$$S_\nu^+ |m_1, \dots, m_\nu, \dots, m_N\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_\nu(m_\nu + 1)} \cdot |m_1, \dots, m_\nu + 1, \dots, m_N\rangle \quad (3.5)$$

$$S_\nu^- |m_1, \dots, m_\nu, \dots, m_N\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_\nu(m_\nu - 1)} \cdot |m_1, \dots, m_\nu - 1, \dots, m_N\rangle \quad (3.6)$$

Die beteiligten Operatoren liefern nur reelle Vorfaktoren, innere Produkte zwischen Zuständen lassen sich auf Kronecker- δ zurückführen: $\langle \vec{m}_i | \vec{m}_j \rangle = \delta_{i,j}$. Damit sind alle vorkommenden Matrixelemente reell, das ganze Verfahren kann also ausschließlich mit reellen Zahlen implementiert werden, wodurch sich der numerische Aufwand deutlich verkleinert im Vergleich zur komplexen Rechnung.

Wegen der Symmetrien des Hamiltonoperators bei Ringsystemen läßt sich der Hilbertraum in orthogonale Teilräume zerlegen [20]. Diese werden durch die Quantenzahlen der drei folgenden Operatoren charakterisiert, die untereinander sowie mit H kommutieren:

- das Quadrat des Gesamtspins¹ \vec{S}^2 mit den Eigenwerten $S(S+1)$, Quantenzahl S .
- die z-Komponente des Gesamtspins S^z mit den Eigenwerten und Quantenzahlen M .
- der „Shift“-Operator T , definiert durch seine Wirkung auf einen Zustand in Produktbasis-Darstellung

$$T |m_1, \dots, m_{N-1}, m_N\rangle = |m_N, m_1, \dots, m_{N-1}\rangle \quad (3.7)$$

mit den N -ten Wurzeln der Eins als Eigenwerten:

$$z = \exp\left(-i\frac{2\pi k}{N}\right) \quad (3.8)$$

Die zugehörige Quantenzahl ist k .

¹Operatoren ohne tiefgestellten Index wirken global, z.B. $S^z = \sum_{\nu=1}^N S_\nu^z$

Wegen der oben beschriebenen Beschränkung auf reelle Zahlen in der Rechnung können die Eigenzustände des „Shift“-Operators nicht dargestellt werden, weil dessen Eigenwerte z mit Ausnahme der Zustände mit $k = 0$ und $k = N/2$ komplex sind. Es könnten jedoch Linearkombination dieser Eigenzustände gebildet werden, die dann wieder reell darstellbar wären.

3.2 Grundzustandseigenschaften

Die DMRG-Technik ist hauptsächlich dazu geeignet, Grundzustände zu approximieren. Für die hier bearbeiteten Ring-Systeme sind einige Eigenschaften der Grundzustände bereits bekannt. Diese Erkenntnisse können dazu genutzt werden, das Verfahren effizienter zu implementieren, etwa durch Beschränkung auf die relevanten Unterräume. Außerdem können die Eigenschaften der genäherten Grundzustände mit den bekannten exakten Ergebnissen verglichen werden, um so die Qualität der Näherung abzuschätzen.

In [20] sind Regeln für die Grundzustände von Heisenberg-Ringsystemen aufgelistet, von denen einige hier verwendet werden können. Diese stützen sich auf das Theorem von Lieb, Schultz und Mattis für bipartite Systeme [21], [22].

- Die in dieser Arbeit bearbeiteten Ringe besitzen alle eine gerade Anzahl von Spins. Damit ist $N \cdot s$ immer ganzzahlig, der Grundzustand ist somit nach Regel 3² nicht entartet. Der Grundzustand muß also $S = 0$ und somit $M = 0$ haben.
- Der Grundzustand in einem Unterraum $\mathcal{H}(M)$ zu bestimmten M ist auch der Grundzustand im Unterraum $\mathcal{H}(S)$ mit $S = M$ (Regel 2)
- Nach Regel 5 gilt für die „Shift“-Quantenzahl $k = 0$ bei ganzzahligem Spin s , wegen Regel 6 ist $k = N/2$ bei halbzahligem s

3.3 Wahl der Programmiersprache

Bei der Implementierung auf dem Computer muß nun eine Programmiersprache gewählt werden. Einerseits muß die Sprache hohe Rechengeschwindigkeiten bieten, andererseits soll sie dem Programmierer helfen, Fehler zu vermeiden, bzw. gemachte Fehler leicht aufzuspüren. Aus Gründen der Übersichtlichkeit empfiehlt sich eine objektorientierte Sprache, hier lassen sich Daten und Funktionen sehr gut ordnen und zu Klassen zusammenfassen. Für diese Arbeit wurde die zur Zeit sehr verbreitete Sprache C++ verwendet. Sie verbindet die Effizienz von C mit den Vorteilen der Objektorientierung. Ein angenehmeres Programmieren hätte Java geboten, doch scheidet diese Programmiersprache zur Zeit noch aus Geschwindigkeitsgründen aus.

In der Literatur ließen sich auch nur zwei für DMRG verwendete Programmiersprachen finden, zum einen das hier benutzte C++ [23, 11] und zum anderen die klassische Programmiersprache der Numerik, Fortran [10].

²Die angegebenen Nummern der Regeln beziehen sich auf die Arbeit [20]

3.4 Implementierung

Für eine DMRG-Rechnung muß ein an das System angepaßter Block-Algorithmus gewählt werden. Hier wurde der ursprüngliche, in 2.4 beschriebene Algorithmus für beschränkte Systemlänge verwendet.

Es müssen bestimmte Objekte im Programm hinterlegt werden. Das sind je nach Implementierung die Basiszustände der Block-Hilberträume und/oder die Matrixdarstellungen der zum Hamiltonoperator beitragenden Operatoren (H , S^z , S^+ , S^-).

In der ersten lauffähigen Version der Implementierung wurden die Basiszustände explizit gemäß Formel (3.3) gespeichert. Dazu wurde eine eigene Klasse entworfen. Die zugehörigen Objekte enthalten einen Vektor mit den Produktzuständen in der M -Quantenzahl-Basis und den zugehörigen Koeffizienten. Der Vorteil dieser Variante ist, daß man zu jedem Zeitpunkt Zugriff auf die Zustände hat und somit Erwartungswerte beliebiger Operatoren direkt berechnen kann.

Es zeigt sich jedoch schnell, daß eine Implementierung dieser Art sehr ineffizient ist. Die Berechnung von Matrixelementen direkt aus den Basiszuständen wird im Verlauf des Programms sehr langsam, da die Anzahl der Summanden in der Darstellung der Zustände (3.3) nach jedem DMRG-Schritt zunimmt.

Die Basiszustände werden am Anfang als reine Produktzustände der Form $|m_1, m_2, \dots, m_N\rangle$ gewählt. Bei einem DMRG-Schritt mit Trunkierung wird jedoch eine neue Basis aus Eigenzuständen der reduzierten Dichtematrix gebildet. Diese Eigenzustände sind Linearkombinationen aus den bisherigen Basiszuständen. Dieses Anwachsen der Summandenzahl der Basiszustände führt nicht nur zu einer langsameren Berechnung der Matrixelemente $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$, sondern erhöht auch den Speicherbedarf.

Der ganze DMRG-Algorithmus läßt sich aber auch ohne Speicherung der Zustände realisieren. Es werden lediglich die Matrixdarstellungen der beteiligten Operatoren benötigt. Der Superblock wird gemäß Abb. 2.2 gewählt, besteht also aus zwei Blöcken, die über die Spinpaare in der Mitte sowie am Rand (periodische Randbedingung) wechselwirken. In diesem Fall läßt sich der Hamiltonoperator für den Superblock wie folgt schreiben:

$$H^{\text{SB}} = H^{\text{l}} + H^{\bullet\bullet} + H^{\text{r}} + H^{\text{PBC}} \quad (3.9)$$

Dabei sind H^{l} und H^{r} die Hamilton-Operatoren auf dem linken bzw. rechten Teilsystem ($B_{L\bullet}$ bzw. $\bullet B'_L$), $H^{\bullet\bullet}$ beschreibt die Wechselwirkung des Spinpaars in der Mitte und H^{PBC} modelliert die Ringstruktur (PBC=Periodic Boundary Condition). Die Matrixdarstellungen von H^{l} und H^{r} müssen dazu zunächst aus den gespeicherten Matrizen für die Block-Hamilton-Operatoren und der Wechselwirkung mit den zugefügten Spins berechnet werden (siehe weiter unten in diesem Abschnitt).

Die Wechselwirkungs-Operatoren zwischen den Blöcken lassen sich in der Form

$$H^{\text{AB}} = -2J \left\{ S_{\text{A}}^z S_{\text{B}}^z + \frac{1}{2} (S_{\text{A}}^+ S_{\text{B}}^- + S_{\text{A}}^- S_{\text{B}}^+) \right\} \quad (3.10)$$

schreiben. Die Wechselwirkung besteht zwischen den zwei Spins A und B, wobei sich Spin A im linken Block befindet und Spin B im rechten.

Die Basiszustände des Superblocks sind $|\chi_{ij}\rangle = |i\rangle|j\rangle$, also Produktzustände aus den Basiszuständen der beiden Blöcke. Die Operatoren mit dem Index A wirken nun nur auf die Zustände des linken Blocks und die mit B indizierten nur auf die des rechten Blocks. Deshalb lassen sich die Matrixelemente der Wechselwirkungs-Operatoren aufspalten:

$$\begin{aligned}
 H_{ij,i'j'}^{AB} &= \langle \chi_{ij} | H^{AB} | \chi_{i'j'} \rangle = \langle i | \langle j | H^{AB} | i' \rangle | j' \rangle \\
 &= -2J \left\{ \langle i | S_A^z | i' \rangle \langle j | S_B^z | j' \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \left(\langle i | S_A^+ | i' \rangle \langle j | S_B^- | j' \rangle + \langle i | S_A^- | i' \rangle \langle j | S_B^+ | j' \rangle \right) \right\} \\
 &= -2J \left\{ (S_A^z)_{i,i'} (S_B^z)_{j,j'} + \frac{1}{2} \left[(S_A^+)_{i,i'} (S_B^-)_{j,j'} + (S_A^-)_{i,i'} (S_B^+)_{j,j'} \right] \right\}.
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Die Matrixelemente der Block-Hamiltonoperatoren berechnen sich wie folgt:

$$\langle i | \langle j | H^l | i' \rangle | j' \rangle = \langle i | H^l | i' \rangle \langle j | j' \rangle = \langle i | H^l | i' \rangle \delta_{j,j'} = H_{i,i'}^l \delta_{j,j'}. \tag{3.12}$$

Der Operator H^l wirkt nur auf die Zustände $|i\rangle$ des linken Blocks, analog hat H^r die Matrixelemente $\langle i | \langle j | H^r | i' \rangle | j' \rangle = \delta_{i,i'} \langle j | H^r | j' \rangle = \delta_{i,i'} H_{j,j'}^r$.

Da die Matrixelemente der Summanden des Superblock-Hamilton-Operators sich wie oben gezeigt als Produkte von nur auf jeweils einen Block wirkenden Operatoren schreiben lassen, ist es ausreichend, die Matrixdarstellungen dieser Operatoren zu speichern.

Für die hier zu behandelnden Ringsysteme enthält die Struktur, die einen Block repräsentiert, folgende Operatoren in Matrixdarstellung: den Hamilton-Operator H , sowie jeweils die Operatoren S^z und S^+ für die Spins an den beiden Rändern des Blocks. Der andere Leiteroperator S^- braucht nicht explizit gespeichert zu werden, denn es gilt $(S^+)^\dagger = S^-$. Weil die Rechnung im Reellen durchgeführt wird, ist der Absteiger einfach die Transponierte des Aufsteigers:

$$S_{i',i}^+ = S_{i,i'}^- . \tag{3.13}$$

Beim Zufügen des einzelnen Spins zum gespeicherten Block muß zunächst die Matrix $H_{i,i'}^l$ berechnet werden. Der Hamilton-Operator des Teilsystems $B_L \bullet$ setzt sich aus den Anteilen des gespeicherten Block-Hamiltonians und der Wechselwirkung des Blocks mit dem zugefügten Spin zusammen:

$$H^l = H^{B_L} + H^{B_L \bullet} . \tag{3.14}$$

Die Berechnung der Matrixdarstellung von H^{B_L} in der Basis des Teilsystems $B_L \bullet$ erfolgt analog zu Gl. (3.12), die von $H^{B_L \bullet}$ analog zu Gl. (3.11). Dabei ist die Basis das Produkt aus der Basis des gespeicherten Blocks und der des einzelnen Spins.

3.5 Quantenzahlen

Um die Größe der Matrix des Superblock-Hamiltonians deutlich zu reduzieren, muß Gebrauch von den Symmetrien des Systems gemacht werden. Der Hilbertraum läßt sich in orthogonale Teilräume zerlegen, die durch die guten Quantenzahlen des Systems (siehe Abschnitt 3.1) charakterisiert werden.

Es bietet sich dafür hier vor allem die Quantenzahl M der z-Komponente des Gesamtspins S^z an, denn sie läßt sich einfach durch Addieren der M -Quantenzahlen der Zustände der beiden Blöcke berechnen:

$$M(|\chi_{ij}\rangle) = M(|i\rangle) + M(|j\rangle) . \quad (3.15)$$

Dazu müssen die in den Blöcken gespeicherten Zustände Eigenzustände von S_{Block}^z sein, definiert durch

$$S_{\text{Block}}^z = \sum_{\nu=l}^r S_{\nu}^z . \quad (3.16)$$

Dabei ist l die Position des Spins am linken Rand des Blocks, r die am rechten Rand. In (3.15) sind mit M die Eigenwerte des jeweils wirkenden S^z gemeint, also S_{Block}^z in den Blöcken und S_{SB}^z auf dem Superblock.

Damit M eine gute Quantenzahl im DMRG-Algorithmus bleibt, muß gesichert sein, daß bei der Projektion des Zielzustandes auf den Block-Hilbertraum über die Dichtematrix die entstehenden Zustände wieder Eigenzustände von S_{Block}^z sind. Das ist gewährleistet, da alle Matrixelemente der reduzierten Dichtematrix (hier für den linken Block), die Zustände mit verschiedenem M verbinden, verschwinden:

$$M(|i\rangle) \neq M(|i'\rangle) \Rightarrow \rho_{i,i'}^{\text{BL}} = 0 . \quad (3.17)$$

Diese Eigenschaft folgt direkt aus der Definition der reduzierten Dichtematrix in (2.8). Der DMRG-Zielzustand des Superblocks $|\psi_0^{\text{SB}}\rangle$ sei ein Eigenzustand der z-Komponente des Gesamtspins S^z , habe also ein bestimmtes $M(|\psi_0^{\text{SB}}\rangle)$. Ein Summand $C_{i,j}C_{i',j}$ (Definition von C_{ij} in (2.2)) ist nur von Null verschieden, wenn

$$M(|i\rangle) + M(|j\rangle) = M(|i'\rangle) + M(|j\rangle) = M(|\psi_0^{\text{SB}}\rangle) \quad (3.18)$$

gilt, also wenn beide Produktzustände $|i\rangle|j\rangle$ und $|i'\rangle|j\rangle$ im gleichen M -Unterraum wie der Zielzustand liegen. Aus (3.18) folgt $M(|i\rangle) = M(|i'\rangle)$, damit können Matrixelemente der reduzierten Dichtematrix $\rho_{i,i'}$ nur von Null verschieden sein, wenn sie Zustände mit gleichem M verbinden. Das ist gleichbedeutend mit (3.17), die reduzierte Dichtematrix ist blockdiagonal, wenn die Zustände nach M sortiert sind.

Deshalb kann die Diagonalisierung der reduzierten Dichtematrix in Unterräumen mit festem M durchgeführt werden. Die entstehenden Zustände nach der Trunkierung sind wieder Eigenzustände von S_{Block}^z .

Für Gl. (3.18) ist vorausgesetzt, daß $|\psi_0^{\text{SB}}\rangle$ ein Eigenzustand von S_{Block}^z ist, die Bestimmung des DMRG-Zielzustands muß also auch in M -Unterräumen

erfolgen. Damit M als Quantenzahl für das DMRG-Verfahren verwendet werden kann, müssen also die Zustände in den Blöcken im ersten Schritt Eigenzustände von S_{Block}^z sein. Wegen der oben beschriebenen Eigenschaften bleibt M dann automatisch gute Quantenzahl.

Aus Gründen der Übersicht wird der oben beschriebene Ablauf noch einmal tabellarisch dargestellt:

1. Im ersten Schritt werden Eigenzustände von S_{Block}^z als Basiszustände des Blocks gewählt.
2. Die Basis des Superblocks ist die Produktbasis aus den Blockzuständen. Damit gilt: $M(|\chi_{ij}\rangle) = M(|i\rangle) + M(|j\rangle)$.
3. Der Zielzustand des Superblocks wird in einem festen (aber wählbaren) M gesucht.
4. Die gemäß (2.8) aus dem Zielzustand berechnete reduzierte Dichtematrix ist dann wegen (3.17) blockdiagonal bezüglich M .
5. Als neue Basis des Blocks werden die m wichtigsten Eigenzustände der reduzierten Dichtematrix gewählt, diese sind wegen 4. Eigenzustände von S_{Block}^z . Der Algorithmus läuft bei 2. weiter.

3.6 Bestimmung des Zielzustandes

Der Zielzustand ist entweder der Grundzustand oder ein gemischter Zustand aus niedrig im Spektrum liegenden Zuständen des Superblock-Hamiltonoperators. Um diese Zustände zu erhalten, wird die Hamiltonmatrix $H_{ij,i'j'}^{\text{SB}}$ mit einem Lánczos-Verfahren diagonalisiert.

Der einfachste Weg, dieses Verfahren zu implementieren, wäre die Matrix in der Basis des Superblocks $|\chi_{ij}\rangle$ zu konstruieren. Dabei könnte etwa die Index-Transformation $k(i, j) = i + mn \cdot (j - 1)$ benutzt werden, wobei $mn = m(2s + 1)$ die Dimension des linken Blocks zusammen mit dem neu zugefügten Spin ist. Diese Matrix hätte dann die Dimension m^2n^2 mit $n = 2s + 1$ und m als wählbarem Parameter. Da der für die Genauigkeit entscheidende Parameter m sich in den hier durchgeführten Rechnungen ungefähr zwischen 40 und 200 bewegt, würde die Matrix viel zu groß werden. Alleine die Konstruktion würde sehr viel Zeit beanspruchen, die Speicherung wäre ein weiteres Problem.

3.6.1 Dünnbesetzte Matrix in M-Unterräumen

Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, kann die DMRG-Rechnung in Unterräumen zu festen M durchgeführt werden. Bei der Konstruktion der Basis des Superblocks brauchen nur die Zustände berücksichtigt zu werden, die im gewählten $\mathcal{H}(M_0)$ liegen, also nur die $|\chi_{ij}\rangle = |i\rangle|j\rangle$, für die

$$M(|i\rangle) + M(|j\rangle) = M_0 \tag{3.19}$$

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

erfüllt ist. So reduziert sich die Dimension der zu diagonalisierenden Matrix, der benötigte Speicherplatz läßt sich durch Verwenden von dünnbesetzten Matrizen (nur die von 0 verschiedenen Elemente werden gespeichert) noch weiter reduzieren. Die für den Lánczos-Algorithmus benötigten Produkte $H^{\text{SB}}|\psi\rangle$ lassen sich so sehr effizient ausrechnen.

3.6.2 Rechnung ohne Hamilton-Matrix

Der Lánczos-Algorithmus benötigt für die Diagonalisierung eines Operators nur seine Wirkung auf die Zustände (Vektoren), nicht aber seine Matrix-Darstellung. Daher braucht die Hamilton-Matrix nicht konstruiert zu werden. Vielmehr läßt sich das Produkt $H^{\text{SB}}|\psi\rangle$ durch eine Summe von Matrix-Produkten darstellen [12]:

$$\sum_{i'j'} H_{ij,i'j'}^{\text{SB}} C_{i'j'} = \sum_{\alpha} \sum_{i'} L_{ii'}^{\alpha} \sum_{j'} R_{jj'}^{\alpha} C_{i'j'} . \quad (3.20)$$

Dabei ist C die gemäß (2.2) definierte Koeffizientenmatrix, die den Superblock-Zustand in der Produktbasis aus linkem und rechtem Block beschreibt. L^{α} und R^{α} sind die Paare von Operatoren, die als Produkte im Hamilton-Operator (3.9) vorkommen und nur auf den linken bzw. rechten Block wirken. Die Matrizen L und R repräsentieren dabei entweder gemäß (3.11) S^z und die Leiteroperatoren oder gemäß (3.12) die Hamiltonmatrix eines Blocks und die Einheitsmatrix. Die Rechnung besteht nun aus Matrix-Multiplikationen $L^{\alpha} (R^{\alpha} C^T)^T$ und der Summation über α .

Die Implementierung ohne Verwendung der Matrix des Hamilton-Operators spart Speicherplatz und ist ähnlich effizient wie die vorige Methode nach 3.6.1. Die Matrix C enthält jedoch überflüssige Elemente. Wenn gemäß Abschnitt 3.5 in einem Unterraum $\mathcal{H}(M^{\text{SB}})$ gerechnet wird, werden die Elemente $C_{i,j}$ mit $M(|i\rangle) + M(|j\rangle) \neq M^{\text{SB}}$ nicht benötigt. Diese Matrixelemente werden während der Lánczos-Iteration (Abschnitt 2.5.1) künstlich auf 0 gesetzt, weil sonst durch numerische Ungenauigkeiten Anteile von einem anderen als dem gewählten M zum Zielzustand hinzukommen könnten. Dann wäre M keine gute Quantenzahl mehr.

Bei den während dieser Arbeit gemachten Rechnungen sind beide hier vorgestellten Methoden zur Bestimmung des Zielzustandes verwendet worden. Die letztere wurde erst zu einem späteren Zeitpunkt implementiert und hat dann die erste abgelöst. Diese Methode erlaubt größere Werte für m und damit bessere Genauigkeiten als die Benutzung von dünnbesetzten Matrizen.

3.7 Nachträgliche Verbesserung des Grundzustandes

Nachdem der DMRG-Algorithmus für feste Systemlänge keine weitere Verbesserung mehr bringt und in die beschriebene Oszillation übergeht, ist trotzdem noch eine weitere Steigerung der Genauigkeit möglich. Denn bisher wurde noch nicht von der bekannten Symmetrie des Systems Gebrauch gemacht. Nach Abschnitt 3.2 kann das Spektrum aus Eigenzuständen des „Shift-Operators“ T

3.7 Nachträgliche Verbesserung des Grundzustandes

aufgebaut werden. Diese Symmetrie kann nun nachträglich dem genäherten Eigenzustand aufgezwungen werden. Dazu wird durch Anwenden des „Shift-Operators“ auf den mit Hilfe der DMRG-Technik errechneten Grundzustand eine Basis für einen Unterraum konstruiert.

$$|\chi_i\rangle = T^i |\psi_0^{\text{SB}}\rangle \quad (3.21)$$

mit

$$T|m_1, \dots, m_{N-1}, m_N\rangle = |m_N, m_1, \dots, m_{N-1}\rangle. \quad (3.22)$$

In diesem Unterraum wird erneut der Grundzustand gesucht, hier aber mit dem Rayleigh-Ritz-Verfahren. Da aber die Basis $\{|\chi_i\rangle\}$ nicht orthogonal sein muß, ist eine Abwandlung des Verfahrens anzuwenden [24].

3.7.1 Rayleigh-Ritz-Verfahren bei nicht-orthogonaler Basis

Gesucht ist der Erwartungswert des Hamiltonoperators für eine Testfunktion $|\psi\rangle = \sum_i^N c^i |\chi_i\rangle$. Dabei ist c^i der i -te Koeffizient, für das Verfahren wird eine Notation mit sowohl hoch- als auch tiefgestellten Indizes verwendet.

Minimiert werden soll der Erwartungswert

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{i,j} c^{i*} c^j \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle}{\sum_{i,j} c^{i*} c^j \langle \chi_i | \chi_j \rangle}. \quad (3.23)$$

Da hier die Basisvektoren $|\chi_i\rangle$ nicht orthogonal zueinander sind, lassen sich die Skalarprodukte im Nenner nicht als Kronecker- δ schreiben. Um trotzdem die aus dem Rayleigh-Ritz-Verfahren mit orthogonaler Basis bekannte Form des Erwartungswertes zu erhalten, wird hier die reziproke Basis konstruiert. Die reziproken Basisvektoren berechnen sich wie folgt:

$$|\chi^j\rangle = \sum_{i=1}^N g^{ij} |\chi_i\rangle \quad (3.24)$$

mit der noch zu bestimmenden Matrix g^{ij} . Die Vektoren dieser neuen Basis sollen senkrecht auf denen der alten Basis stehen:

$$\langle \chi^j | \chi_i \rangle = \delta_i^j. \quad (3.25)$$

Aus (3.24) und (3.25) folgt dann

$$g^{ij} = \langle \chi^i | \chi^j \rangle = (g^{ji})^*. \quad (3.26)$$

Die g^{ij} werden Überlappungs-Matrixelemente genannt. Sie geben an, wie „nicht-orthogonal“ die Basisvektoren sind. Mit den Vektoren der ursprünglichen Basis läßt sich eine äquivalente Matrix definieren:

$$g_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = (g_{ji})^*. \quad (3.27)$$

Es läßt sich die folgende Beziehung ableiten:

$$\sum_{k=1}^N g^{ik} g_{kj} = \delta_j^i \quad (3.28)$$

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

oder in Matrixschreibweise:

$$g^\bullet g_\bullet = I \Leftrightarrow g^\bullet = (g_\bullet)^{-1} . \quad (3.29)$$

Die Punkte sollen andeuten, ob es sich um die Matrix mit hoch- oder tiefgestellten Indizes handelt. Die beiden Matrizen sind also zueinander invers. Dabei sei hier vorausgesetzt, daß die g -Matrizen regulär sind. Für das hier vorliegende Problem kann diese Eigenschaft in bestimmten Fällen verletzt sein. Falls der vom DMRG-Algorithmus berechnete Grundzustand schon ein Eigenzustand des Shift-Operators T ist, liegen die Zustände χ_i alle im Unterraum von $|\psi_0^{\text{SB}}\rangle$. In einem solchen Fall ist es natürlich nicht möglich, dieses Verfahren zu verwenden. Mit Formel (3.29) läßt sich nun Gleichung (3.24) invertieren:

$$|\chi_i\rangle = \sum_{i=1}^N g_{ji} |\chi^i\rangle . \quad (3.30)$$

Der Testzustand läßt sich also auch in der reziproken Basis darstellen:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N g_{ji} c^i |\chi^j\rangle = \sum_{j=1}^N c_j |\chi^j\rangle . \quad (3.31)$$

Dabei gilt für die Koeffizienten c_j :

$$c_j = \sum_{i=1}^N g_{ji} c^i . \quad (3.32)$$

Die g -Matrizen bewirken in diesem Kalkül ein Heben und Senken der Indizes. Dies gilt auch für die Matrixelemente des Hamiltonoperators, z.B. läßt sich

$$H^i_j = \langle \chi^i | H | \chi_j \rangle \quad (3.33)$$

schreiben als

$$H^i_j = \sum_{k=1}^N g^{ik} H_{kj} \quad \text{mit} \quad H_{kj} = \langle \chi_k | H | \chi_j \rangle . \quad (3.34)$$

Nach diesen Vorbereitungen kann nun der Erwartungswert von H umgeschrieben werden. Dazu wird der Testzustand $|\psi\rangle$ einmal in der ursprünglichen Basis (hier die durch Anwendung des Shift-Operators auf den DMRG-Grundzustand erzeugte) und einmal in der dazu reziproken Basis dargestellt. Es ergibt sich:

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_{i,j} c^{i*} c_j \langle \chi_i | H | \chi^j \rangle}{\sum_{i,j} c^{i*} c_j \langle \chi_i | \chi^j \rangle} = \frac{\sum_{i,j} c^{i*} c_j H^i_j}{\sum_j c^{j*} c_j} . \quad (3.35)$$

Die Variation von c^{i*} und c_i führt auf das aus dem Rayleigh-Ritz-Verfahren bekannte Eigenwertproblem

$$\sum_{j=1}^N [H^i_j - E \delta^i_j] c^j = 0 . \quad (3.36)$$

3.8 Untersuchung der DMRG-Implementierung an Testsystemen

Mit Hilfe der g -Matrizen kann dies umgeschrieben werden in

$$\sum_{j=1}^N [H_{ij} - Eg_{ij}] c^j = 0 \quad . \quad (3.37)$$

In Matrixschreibweise:

$$H_{\bullet} \vec{c} = Eg_{\bullet} \vec{c} \quad . \quad (3.38)$$

Es handelt sich dabei um ein verallgemeinertes Eigenwertproblem, da auf der rechten Seite noch mit der g -Matrix multipliziert wird. Durch Invertieren von g_{\bullet} ließe sich das Problem in ein gewöhnliches Eigenwertproblem umwandeln, dies ist aber nicht nötig, da alle gängigen Numerikbibliotheken Routinen für Probleme der Art von Gleichung (3.38) anbieten.

3.7.2 Anwendbarkeit der Methode

Um dieses Verfahren durchführen zu können, müssen die Hamiltonmatrix H_{\bullet} und die Überlappmatrix g_{\bullet} in der Basis der $|\chi_i\rangle$ (3.21) berechnet werden können. Dazu muß der mit Hilfe der DMRG berechnete Grundzustand in der Form (3.3) vorliegen. Die Wirkung des Shift-Operators T_i auf den Zustand läßt sich dann leicht implementieren. Es ließ sich leider kein Weg finden, M_{\bullet} und g_{\bullet} ohne die Form (3.3) zu berechnen. Damit ist der große Nachteil verbunden, daß bei zunehmender Zahl von Summanden in der Linearkombination $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\chi_i\rangle$ die Berechnung der Matrixelemente sehr langsam wird. Die Zahl der dabei zu berechnenden Skalarprodukte steigt quadratisch mit der Anzahl der Summanden. Deshalb eignet sich das Verfahren hauptsächlich für Systeme mit kleiner Dimension des Hilbertraums oder nach wenigen DMRG-Durchgängen („sweeps“), wenn die Zahl der Summanden nicht zu hoch wird. Die Ergebnisse dieser Methode werden in Abschnitt 3.8.1 vorgestellt. Es konnte dabei nur mit $s = 1$ gerechnet werden, der Algorithmus für feste Systemlänge wurde nicht verwendet. Damit das Verfahren auch für größere s und nach vielen DMRG-Durchgängen angewendet werden kann, müßte ein Weg gefunden werden, M_{\bullet} und g_{\bullet} aus Operatoren zu berechnen, die über die DMRG-Schritte mitgeführt werden. Wir konnten allerdings keine Möglichkeit finden, die Matrizen direkt aus den Operatoren S_{ν}^z und S_{ν}^+ zu berechnen.

3.8 Untersuchung der DMRG-Implementierung an Testsystemen

Im folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt, die mit Hilfe der DMRG-Programme gewonnen werden konnten. Es werden zunächst Systeme betrachtet, deren Spektrum schon bekannt ist. An ihnen wird die richtige Funktion der Programme getestet und demonstriert. Desweiteren werden als Vorübung für spätere unbekannte Systeme auch verschiedene Einflüsse auf die Genauigkeit des Verfahrens untersucht.

3.8.1 Überprüfung der Implementierung und „Shift-Methode“

Um sich mit den Eigenschaften des DMRG-Algorithmus vertraut zu machen, bietet es sich an, zunächst Systeme zu betrachten, deren Hamilton-Operator sich noch exakt diagonalisieren läßt. Da in dieser Arbeit ein Hauptaugenmerk auf dem Ring aus 10 Spins mit $s = \frac{5}{2}$ lag, bieten sich die Ringe mit gleicher Anzahl von Spins aber kleinerer Spinquantenzahl dafür an. Zunächst wird der Ring mit $s = 1$ betrachtet. Die Diagonalisierung kann bei Berücksichtigung von Quantenzahlen exakt durchgeführt werden. Deshalb ist dieses System ein idealer Test für die Richtigkeit der DMRG-Implementierung.

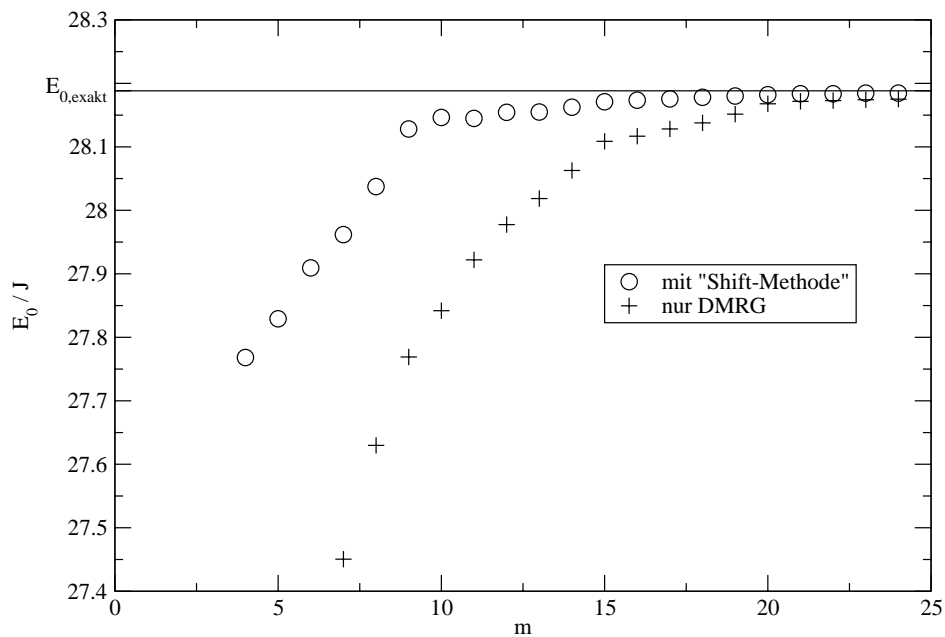


Abbildung 3.1: Grundzustands-Energie des Systems $N = 10$, $s = 1$ berechnet mit Hilfe der DMRG und zusätzlich mit der „Shift-Methode“ abhängig von der Zahl der beibehaltenen Zustände m . Die durchgezogene Linie zeigt die bekannte exakte Grundzustandsenergie ($J < 0$)

In Abb. 3.1 sind die Ergebnisse von DMRG-Rechnungen mit verschiedenen m aufgetragen. Man erkennt, daß die approximierte Grundzustands-Energie monoton mit dem Parameter m wächst und offensichtlich gegen den exakten Wert konvergiert.

Zusätzlich ist für jede DMRG-Rechnung noch das Ergebnis der „Shift-Methode“ aus Abschnitt 3.7 dargestellt. Die Methode verbessert die Grundzustandsenergie bei jedem m , sehr deutlich ist jedoch die Steigerung bis etwa $m = 10$. So kann mit wenigen Zuständen schon eine sehr gute Näherung des Grundzustands-Eigenwertes erreicht werden. Bei höheren m reduziert sich der Vorteil gegenüber der reinen DMRG-Rechnung, außerdem wird die „Shift-Methode“ wegen der in Abschnitt 3.7.2 beschriebenen Gründe zu aufwändig.

3.8.2 Einflüsse auf die Genauigkeit der approximierten Eigenwerte

Die DMRG-Technik ist ein Näherungsverfahren, die Ergebnisse sind daher mit einem Fehler behaftet. Im folgenden werden Einflüsse auf den Fehler betrachtet, um eine Orientierung zu haben, wie die Parameter der DMRG (Anzahl der Zustände m , Anzahl der Zustände n für einen gemischten Zustand) in unbekanntem System zu wählen sind, um verlässliche Resultate zu erzielen.

Periodische Randbedingung

In der Literatur wird häufig vom negativen Einfluß periodischer Randbedingungen auf die Genauigkeit der DMRG-Technik gesprochen [8], [12]. Dieser Sachverhalt soll hier am System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$ überprüft werden. Dazu wird das Spektrum der reduzierten Dichtematrix bei symmetrischer Konfiguration des Superblocks für zwei Fälle aufgetragen. Das System wird zunächst mit periodischer Randbedingung (Ringsystem) durchgerechnet, dann wird bei sonst gleichen Parametern die Rechnung für die entsprechende Kette durchgeführt. Als Zielzustand wird jeweils der Grundzustand des Superblocks gewählt. In Abb. 3.2 sind die Eigenwerte der reduzierten Dichtematrix der Größe nach sortiert aufgetragen.

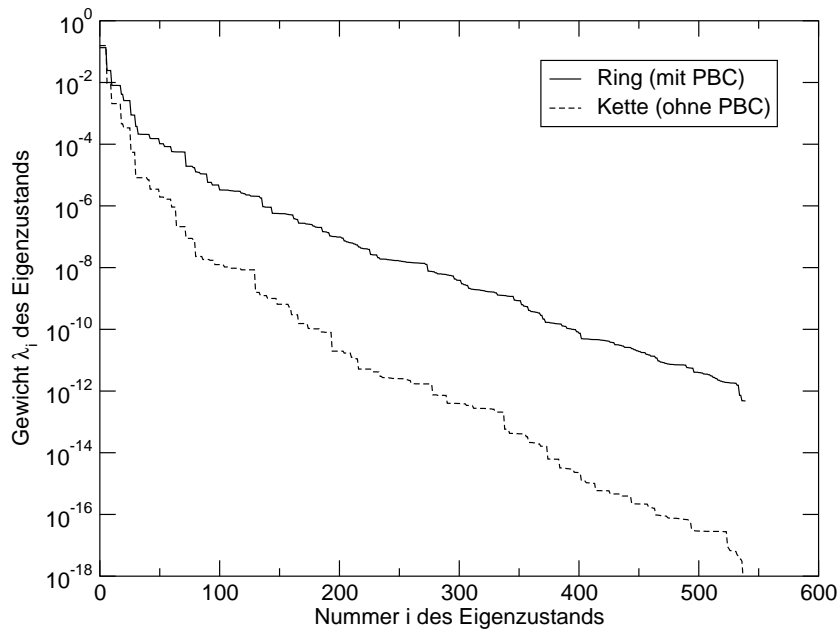


Abbildung 3.2: Eigenwerte der reduzierten Dichtematrix im System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$ bei $m = 90$ mitgenommenen Zuständen (Eigenwerte sind absteigend sortiert)

Man sieht, daß die Gewichte der entsprechenden Zustände beim Ketten-System sehr viel schneller abfallen als beim Ring-System. Es sind also beim Ring mehr Zustände nötig, um den Zielzustand bei gleichem Trunkierungsfehler (2.13)

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

zu beschreiben. Abb. 3.3 zeigt die Abhängigkeit der Genauigkeit der Grundzustands-Energie von m im Vergleich. Die Grundzustandsenergie des Ketten-Systems ist dabei nicht exakt bekannt, es wurde das DMRG-Ergebnis bei $m = 200$ Zuständen als E_0 angenommen, weil der gefundene Wert auf Maschinengenauigkeit konvergiert war.

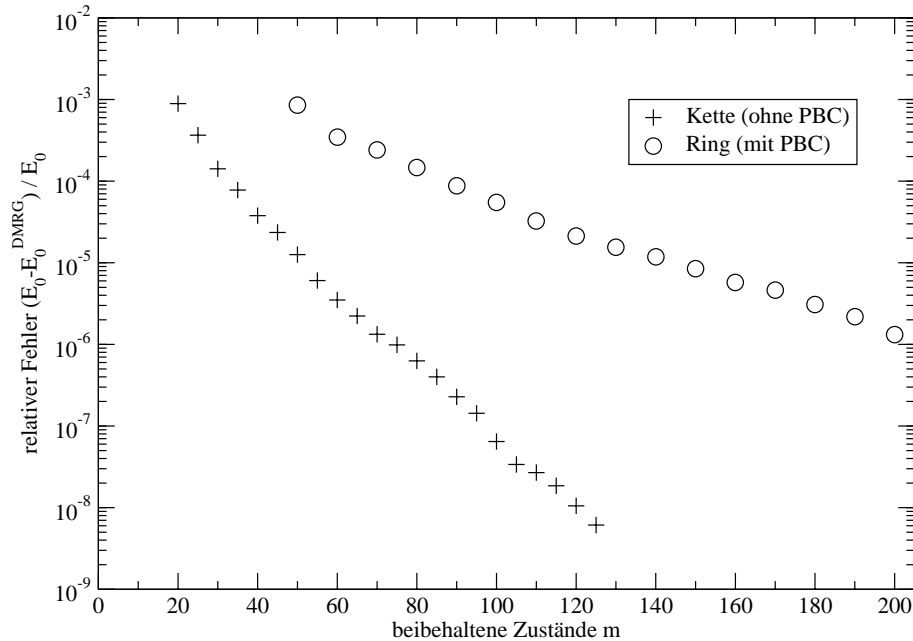


Abbildung 3.3: Genauigkeit der Grundzustands-Energie im System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$ abhängig von m für das Ring- und Kettensystem

Man benötigt bei diesem Ring-System ungefähr dreimal so viele Zustände, um die Energie des Grundzustandes mit gleicher Genauigkeit wie im Ketten-System zu berechnen.

Gemischte Zustände

In der DMRG-Technik lassen sich gemäß Abschnitt 2.2.3 auch gemischte Zustände als Zielzustände wählen.

In Abb. 3.4 ist das Spektrum der reduzierten Dichtematrix für verschiedene n aufgetragen. Die Gewichte der Zustände fallen bei steigendem n deutlich langsamer ab, der Trunkierungsfehler steigt also bei festgehaltenem m mit n . Das Verhältnis von $n = 20$ „anvisierten“ zu $m = 100$ mitgenommenen Zuständen führt in diesem System zu einer relativen Genauigkeit der Grundzustands-Energie von ca. 10^{-4} .

3.8.3 Lánczos-Verfahren und mehrere Eigenwerte

Für das Rechnen mit gemischten Zuständen werden mehrere Eigenvektoren des Superblock-Hamiltonoperators gebraucht. Es muß vorher überprüft werden,

3.8 Untersuchung der DMRG-Implementierung an Testsystemen

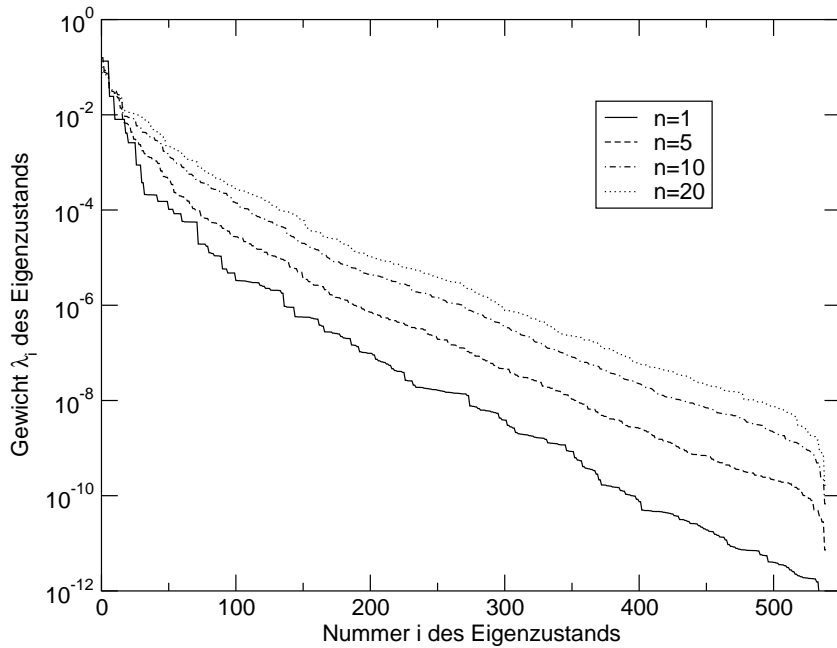


Abbildung 3.4: Spektrum der reduzierten Dichtematrix im Ring-System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$ für verschiedene Anzahlen von Zielzuständen n bei $m = 100$

wie viele Zustände sich mit dem Lanczos-Verfahren nach Abschnitt 2.5.1 finden lassen und ab wann die Verwendung von anderen Algorithmen nötig wird. Dazu wurde eine Matrix mit bekanntem Spektrum mit dem einfachen Lanczos-Algorithmus diagonalisiert. Als Abbruchkriterium wurde dabei zunächst die Veränderung des größten Eigenwertes zwischen zwei Iterations-Schritten gewählt.

Nachdem der größte Eigenwert sich relativ um weniger als 10^{-12} verändert hatte, wichen die folgenden kleineren Eigenwerte um jeweils ungefähr zwei Zehnerpotenzen mehr von ihrem bekannten Wert ab. Es lassen sich so also fünf Eigenwerte finden, wenn man beim letzten mit einer relativen Genauigkeit von ungefähr 10^{-4} zufrieden ist. Versuche, die Konvergenz eines anderen als des größten Eigenwertes als Abbruchkriterium zu benutzen, führten teilweise zu mehrfachem Auftreten des größten Eigenwertes, damit ließ sich die Anzahl der gefundenen Eigenwerte nicht erhöhen.

Wegen der Ergebnisse dieser Vorübung haben wir den einfachen Lanczos-Algorithmus nur zur Bestimmung des Grundzustandes herangezogen, für mehrere Eigenwerte wurde der „black box“-Algorithmus der NAG [19] verwendet. Der Nachteil der NAG-Implementierung ist jedoch ein größerer Speicher- und Rechenzeitbedarf, mit ihr konnten nur Rechnungen bis ungefähr $m = 120$ durchgeführt werden, während mit der eigenen Implementierung $m = 200$ erreicht werden konnte (ferric wheel $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$, nur Grundzustand als Ziel).

3.9 Zehn Spins mit $s = \frac{5}{2}$, „ferric wheel“

Das hier untersuchte „ferric wheel“ ist ein komplexes Molekül (genaue chemische Formel: $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$), das experimentell [1] und theoretisch [5], [25], [26] genau untersucht worden ist. Die magnetischen Eigenschaften lassen sich durch das Heisenberg-Modell mit antiferromagnetischer Wechselwirkung zwischen den zehn Eisen-Ionen ($s = \frac{5}{2}$) beschreiben. Dabei wurde für die Kopplungskonstante experimentell der Wert $J \approx -6.9$ K gefunden [1].

Ziel der Rechnungen war es, zunächst mit Hilfe der DMRG die schon bekannten Energien des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands zu reproduzieren. Desweiteren wurde die Folge der Grundzustandsenergien in Unterräumen zu verschiedenen M betrachtet. Mit Hilfe von gemischten Zuständen wird der energetisch niedrigliegende Teil des Spektrums approximiert, womit dann Näherungen von physikalischen Größen berechnet werden. Diese werden mit experimentellen Daten verglichen.

3.9.1 Grundzustandsenergie

Aus [5] sind die Energien für den Grund- bzw. den ersten angeregten Zustand des Systems bekannt. Mit Hilfe der Projektionsmethode wurde dort $E_0 = 144.747482676$ J und $E_1 = 144.863300530$ J berechnet.

Bei den hier durchgeführten DMRG-Rechnungen wurde als bester Wert für die Grundzustands-Energie $E_0 = 144.74731$ J gefunden, was einer relativen Genauigkeit von $\frac{\Delta E}{E_0} = 1.2 \cdot 10^{-6}$ entspricht. Dieses Ergebnis wurde mit $m = 200$ Zuständen und 2 Durchgängen des Algorithmus für endliche Systemlänge erzielt. Weitere Durchgänge („sweeps“) brachten keine Verbesserung, der Algorithmus ging in die in (2.4) beschriebene Oszillation über. In Abb. (3.5) ist dieses Verhalten dargestellt, die Nr. des Durchgangs bezeichnet die Stellen, bei denen die symmetrische Konfiguration des Superblocks vorliegt (beide Blöcke enthalten dann fünf Spins). Die Werte links von der 0 stammen vom „Aufwärm“-Durchgang, bei dem das System schrittweise von vier auf zehn Spins vergrößert wird. Man sieht deutlich, daß bei der symmetrischen Konfiguration die größte Genauigkeit innerhalb des jeweiligen Durchgangs erreicht wird.

Wegen der Gültigkeit des Variationsprinzips (2.2.2) liegt dieser Wert garantiert oberhalb des wirklichen Grundzustandes (antiferromagnetisch: $J < 0$).

Ein anderer Weg, die Grundzustandsenergie aus DMRG-Rechnungen zu erhalten, ist die Extrapolation aus der Abhängigkeit der DMRG-Grundzustands-Energie vom Trunkierungsfehler ϵ (2.13). Da der Diagonalisierung des Zehn-Spin-Systems bereits drei DMRG-Schritte vorausgehen (siehe Abb. 2.3), müssen die Fehler dieser Schritte in die Extrapolation eingehen. Dazu werden die Trunkierungsfehler der ersten drei Schritte zu einer Summe addiert, dem Gewicht des abgeschnittenen Raumes.

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \quad . \quad (3.39)$$

Es wird nun mit einer linearen Extrapolation die Energie bei $\epsilon = 0$ approximiert, also dem Fall ohne Reduzierung des Hilbertraums. Voraussetzung dafür

3.9 Zehn Spins mit $s = \frac{5}{2}$, „ferric wheel“

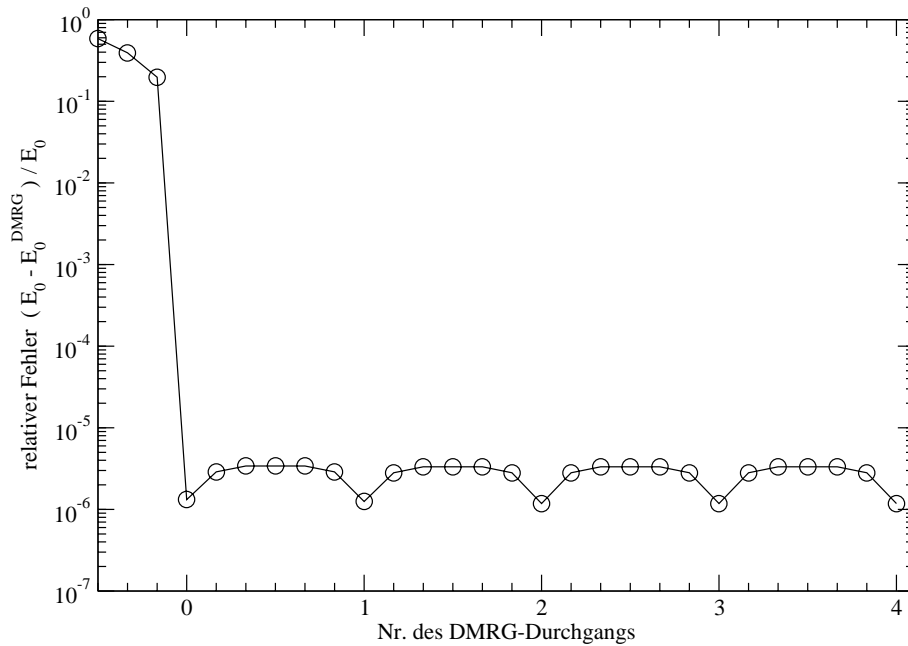


Abbildung 3.5: Genauigkeit des Algorithmus für feste Systemlänge beim System $N = 10$, $s = \frac{1}{2}$ berechnet mit $m = 200$

ist die Proportionalität zwischen dem Fehler in der Energie und dem Trunkierungsfehler ϵ :

$$E_0^{\text{DMRG}}(\epsilon) - E_0 \propto \epsilon . \quad (3.40)$$

Dieses Verhalten läßt sich nicht mathematisch ableiten, es ist eine empirisch gefundene Eigenschaft, die zumindest für Heisenberg-Spinsysteme in Ketten- und Ringform belegt ist [8], aber auch für andere Systeme zur Extrapolation verwendet wurde [27]. Bei diesem Verfahren ist allerdings nicht mehr gesichert, daß für die extrapolierte Grundzustandsenergie noch $E_0^{\text{extrapol.}} > E_0$ gilt, denn diese Zahl ist kein Energie-Erwartungswert eines Testzustands (also eines Elements des Hilbertraums), sondern ein approximierter Grenzwert einer Zahlenfolge.

In Abb. 3.6 ist die Abhängigkeit des DMRG-Grundzustands über den Trunkierungsfehler aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer linearen Regression. Zusätzlich ist der Parameter m angegeben, mit dem die jeweilige Rechnung durchgeführt wurde.

Aus dieser Extrapolation ergibt sich eine Grundzustandsenergie von $E_0 = 144.74741 J$. Es wird also eine relative Genauigkeit von $5.2 \cdot 10^{-7}$ erreicht. Dieses Verfahren läßt sich nicht mehr durch Verwendung des Algorithmus für endliche Systemlänge verbessern. Es ließe sich dabei nicht mehr festhalten, welcher Trunkierungsfehler insgesamt gemacht wurde. In jedem Schritt wird zunächst der betrachtete Unterraum durch Zufügen des Hilbertraums für zwei Spins vergrößert, nach der Bestimmung des Grundzustandes des Superblocks aber wieder

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

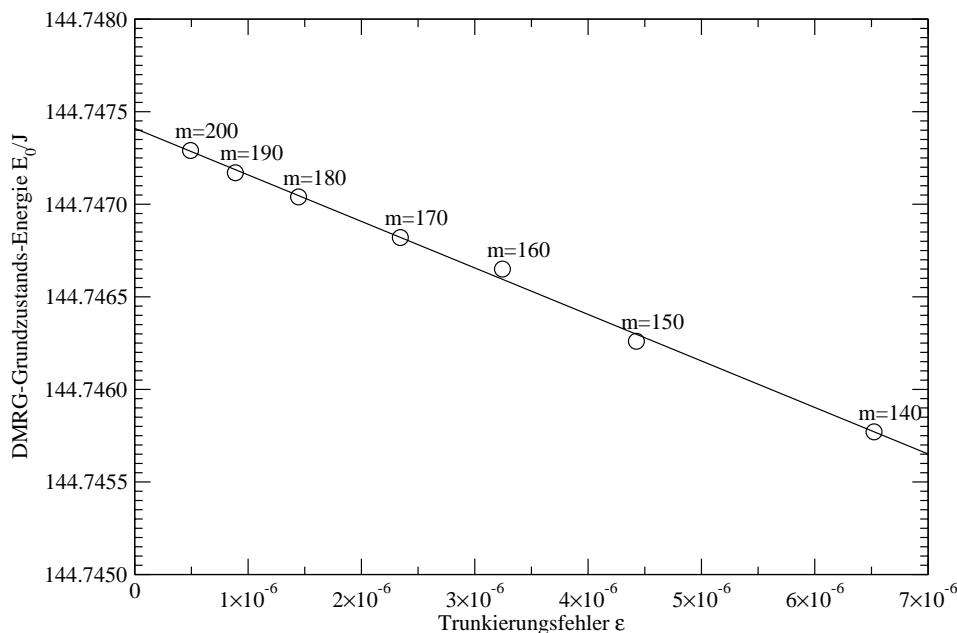


Abbildung 3.6: Lineare Extrapolation des DMRG-Grundzustandes für System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$

reduziert. Das Gewicht des wieder hinzugewonnen Teilraums ist nicht meßbar, müßte aber in die Bewertung der Qualität der Trunkierung einfließen.

Das Verfahren der Extrapolation ist bei der Genauigkeit der Grundzustands-Energie also dem Algorithmus für endliche Systemlänge überlegen. Es sind nur wenige Rechnungen mit verschiedenem m nötig (hier wurden sieben verwendet), dabei sind jeweils nur vier DMRG-Schritte nötig. Der Algorithmus für endliche Systemlänge benötigt für einen Durchgang sechs DMRG-Schritte (siehe Abb.3.5), außerdem benötigen die einzelnen DMRG-Schritte bei der konstant großen Zahl von mitgenommenen Zuständen (hier: $m = 200$) deutlich mehr Rechenzeit als die für die Extrapolation durchgeführten Rechnungen bei kleinerem m . Die benötigte Rechenzeit verhält sich ungefähr proportional zu m^3 [10].

3.9.2 Rotationsband-Struktur

Mit Hilfe der DMRG läßt sich auch die Qualität von approximativen Hamiltonoperatoren überprüfen. Im folgenden werden die aus DMRG-Rechnungen gefundenen Energie-Eigenwerte mit den Ergebnissen des Rotationsband-Modells [6] verglichen.

Das Rotationsband-Modell basiert auf der Annahme, daß sich das zu untersuchende Heisenberg-System in Untergitter A, B, \dots aufteilen läßt. Dabei koppeln die Spins eines Untergitters A zu einem von den anderen Gittern unabhängigen Gitterspin S_A . Die Spins der Gitter S_A, S_B, \dots koppeln dann zum Gesamtspin S .

3.9 Zehn Spins mit $s = \frac{5}{2}$, „ferric wheel“

Beispielsweise läßt sich der Hamiltonoperator des Heisenberg-Oktaeders exakt in folgender Form aufschreiben:

$$H = -J \left(\vec{S}^2 - \vec{S}_A^2 - \vec{S}_B^2 - \vec{S}_C^2 \right) . \quad (3.41)$$

\vec{S}_A , \vec{S}_B und \vec{S}_C sind die Summen der Spin-Operatoren zweier gegenüberliegender Spins. Da \vec{S} , \vec{S}_A , \vec{S}_B und \vec{S}_C miteinander und mit H vertauschen, können die Eigenwerte sofort mit Hilfe der Quantenzahlen S, S_A, S_B und S_C aufgeschrieben werden:

$$E = -J [S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1) - S_C(S_C+1)] . \quad (3.42)$$

Das unterste Rotationband ergibt sich, wenn die Untergitter alle maximalen Spin haben ($S_A = S_B = S_C = 2s$):

$$E_{\min}(S) = -J [S(S+1) - 3 \cdot 2s(2s+1)] . \quad (3.43)$$

Das Spektrum entspricht dem eines quantenmechanischen Rotors ($H \propto \vec{I}^2$, wobei \vec{I} ein Drehimpuls-Operator ist), daher der Name Rotationsband.

Im Falle der hier untersuchten geradzahigen Ringe mit antiferromagnetischer Kopplung leitet sich die Aufteilung in zwei Gitter vom klassischen Grundzustand ab. Dieser ist einfach eine Folge aus abwechselnd entgegengesetzt stehender Spinvektoren. Die analoge quantenmechanische Konfiguration ist die, bei der zwei Gitter, bestehend aus den geraden bzw. ungeraden Spinplätzen, ihren Untergitter-Gesamtspin maximieren und dann zu einem Gesamtspin von $S = 0$ koppeln. Ausgehend von diesem Ansatz für den quantenmechanischen Grundzustand läßt sich der folgende approximative Hamiltonoperator konstruieren:

$$H_{\text{approx}} = -\frac{DJ}{N} \left(\vec{S}^2 - \vec{S}_A^2 - \vec{S}_B^2 \right) . \quad (3.44)$$

Der höchste Eigenwert des Spektrums kann direkt aus dem ungenäherten Heisenberg-Hamiltonoperator (3.1) berechnet werden. Der Energie-Erwartungswert ist maximal, wenn der ferromagnetische Grundzustand $|\psi_0^{\text{ferro}}\rangle = |s, s, \dots, s\rangle$ eingenommen wird. Es gilt $E_0^{\text{ferro}} = -2JNs^2$. Damit (3.44) diesen Eigenwert liefert, muß $D = 4$ gewählt werden. Das unterste Rotationsband ist also

$$E(S) = -\frac{4J}{N} \left[S(S+1) - Ns \left(\frac{Ns}{2} + 1 \right) \right] . \quad (3.45)$$

Für den hier betrachteten Ring mit $N = 10$ und $s = \frac{5}{2}$ ergibt sich

$$E(S) = \left[135 - \frac{2}{5}S(S+1) \right] J . \quad (3.46)$$

Die mit dieser Näherung errechnete Grundzustands-Energie ist aber deutlich größer als der übereinstimmend mit der Projektionsmethode und der DMRG-Technik berechnete Wert. Der verbesserte Ansatz

$$E_{\min}(S) = -J \frac{D(N, s)}{N} S(S+1) + E_a \quad (3.47)$$

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

läßt sich an beiden Rändern des Spektrums fixieren. Mit der Grundzustandsenergie von $E_0 = 144.7475 J$ ergibt sich $D = 4.15$.

Mit der DMRG-Technik sind außer den Grundzuständen (ferromagnetisch und antiferromagnetisch) auch alle weiteren Energien im untersten Rotationsband relativ schnell und genau zugänglich. Aus Abschnitt 3.2 ist bekannt, daß der Grundzustand in einem Unterraum $\mathcal{H}(M)$ auch der Grundzustand des Unterraums $\mathcal{H}(S)$ mit $S = M$ ist. Da sich mit der DMRG-Technik in M -Unterräumen rechnen läßt, kann das komplette unterste Band bestimmt und mit den Vorhersagen des Rotationsband-Ansatzes verglichen werden.

In Abb. 3.7 sind die verschiedenen Ergebnisse zum untersten Rotationsband dargestellt.

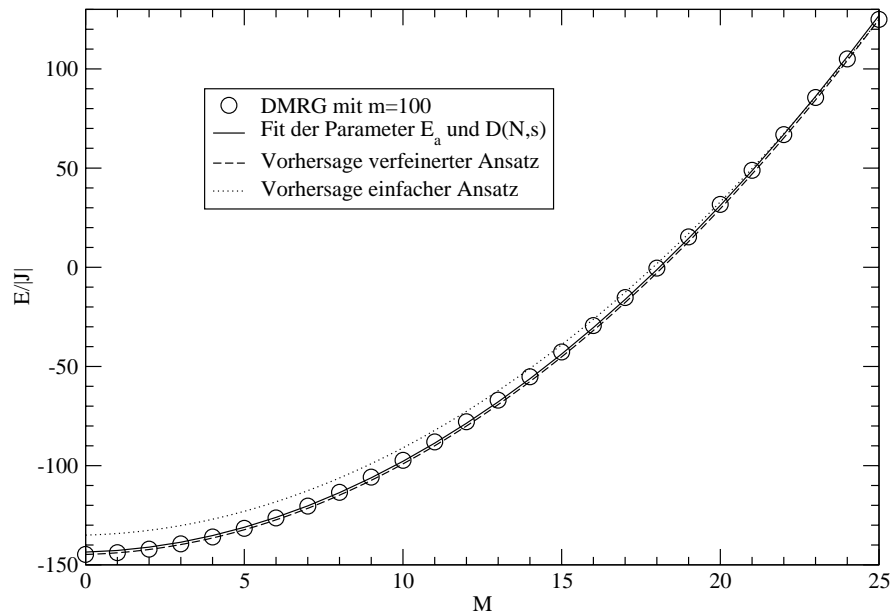


Abbildung 3.7: Unterstes Rotationsband des „ferric wheel“ mit $s = \frac{5}{2}$

Man sieht, daß der einfache Ansatz gemäß (3.45) zu einem Rotationsband führt, das die tatsächlichen Energien im Bereich betragsmäßig kleiner M relativ schlecht beschreibt. Der verbesserte Ansatz (3.47) beschreibt das unterste Band im gesamten Spektrum relativ gut. Die in [6] gefundene Tatsache, daß bei Abweichungen das gemäß (3.45) berechnete Rotationsband stets unterhalb der wirklichen Energien liegt, ist auch für das System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$ erfüllt.

Paßt man die Parameter $D(N, s)$ und E_a so an, daß die mit der DMRG-Technik gefundene Kurve über den gesamten Bereich von $M = 0$ bis $M = 25$ möglichst genau beschrieben wird, erhält man $D\left(10, \frac{5}{2}\right) = 4.161$ und $E_a = 143.58 J$. Ein Rotationsband mit diesen Parametern ist allerdings keine untere Schranke mehr für die tatsächlichen Energien.

3.9.3 Thermodynamische Eigenschaften

Um thermodynamische Eigenschaften des Systems berechnen zu können, wird die Zustandssumme $Z = \text{tr} e^{-\beta H} = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$ benötigt. Da hier mit reduzierten Hilberträumen gerechnet wird, kann nur ein kleiner Teil der Energie-Eigenwerte bestimmt werden, es wird also nur eine Approximation der Zustandssumme gefunden. Das Ziel ist hier, einen energetisch tiefliegenden Teil des Spektrums zu berechnen und daraus das Tieftemperaturverhalten von einigen physikalischen Größen zu bestimmen.

Mit Hilfe von gemischten Zuständen lassen sich mit der DMRG-Technik mehrere Zielzustände gleichzeitig auswählen. Der Unterschied zum vorher verwendeten Algorithmus ist also, daß nun mehrere Zustände in die Berechnung der reduzierten Dichtematrix einfließen. Es wurde der Algorithmus der NAG [19] für die Diagonalisierung von H^{SB} benutzt, da hier bis zu 20 Eigenzustände bestimmt wurden und das einfache Lánczos-Verfahren dafür ungeeignet ist (siehe Abschnitt 3.8.3). Besonders die Tatsache, daß der einfache Lánczos-Algorithmus die Multiplizität der Eigenwerte nicht findet, macht ihn unbrauchbar. Ein fehlender Eigenwert würde die Zustandssumme viel stärker verändern als eine numerische Abweichung in diesem Eigenwert.

Die Energie-Eigenwerte werden in den verschiedenen M -Unterräumen ($M = 0$ bis $M = 25$) berechnet. Es ist nicht nötig, die Unterräume zu negativem M zu betrachten, sie haben das gleiche Spektrum wie die zugehörigen Unterräume mit positivem M . Der Hamiltonoperator verhält sich invariant gegen das Umklappen aller Spins.

Für die Grundzustände der M -Unterräume gilt $S = M$, diese Eigenwerte treten deshalb in allen Unterräumen mit $-M, -M + 1, \dots, M - 1, M$ auf, also auch in $\mathcal{H}(M = 0)$. Es könnten so mehr Eigenwerte in $\mathcal{H}(M = 0)$ gefunden werden als mit gemischten Zuständen bei einer DMRG-Rechnung nur in diesem Unterraum. Dabei würde das Spektrum in $\mathcal{H}(M = 0)$ aber nicht lückenlos gefüllt werden, weil höher angeregte Zustände mit $S = 0$ auf diese Weise nicht gefunden werden können.

Es reicht auch nicht aus, in $\mathcal{H}(M = 0)$ alleine viele Eigenwerte zu finden. Da die DMRG-Technik nur M als Quantenzahl verfolgt, läßt sich dabei die Entartung nicht feststellen. Es werden also in allen $\mathcal{H}(M)$ mit niedrigem M möglichst viele Eigenwerte gesucht (hier zehn bis 20). Der höchste in $\mathcal{H}(M = 0)$ gefundene Eigenwert begrenzt dabei das vollständig gefundene Energie-Intervall und legt den berechenbaren Temperaturbereich fest. Es werden nur wenige M -Unterräume benötigt, weil wegen der Rotationsband-Struktur (siehe Abb. 3.7) des Spektrums die Grundzustände der $\mathcal{H}(M)$ sehr schnell (quadratisch) mit M wachsen und damit den höchsten in $\mathcal{H}(M = 0)$ gefundenen Eigenwert überschreiten.

In Abb. 3.8 kann man ablesen, daß das Intervall, in dem noch alle Zustände gefunden werden, vom Grundzustand ausgehend ca. $10|J|$ breit ist. Damit liegen bereits alle Zustände des Unterraums zu $M = 5$ oberhalb dieses Intervalls und brauchen nicht in der Zustandssumme berücksichtigt zu werden, zumindest solange bei einem Magnetfeld $B = 0$ gerechnet wird.

Aus Abb. 3.8 ist auch zu erkennen, welcher Teil des Spektrums sich durch das unterste Rotationsband (3.47) beschreiben läßt. Die Grundzustände der Räu-

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

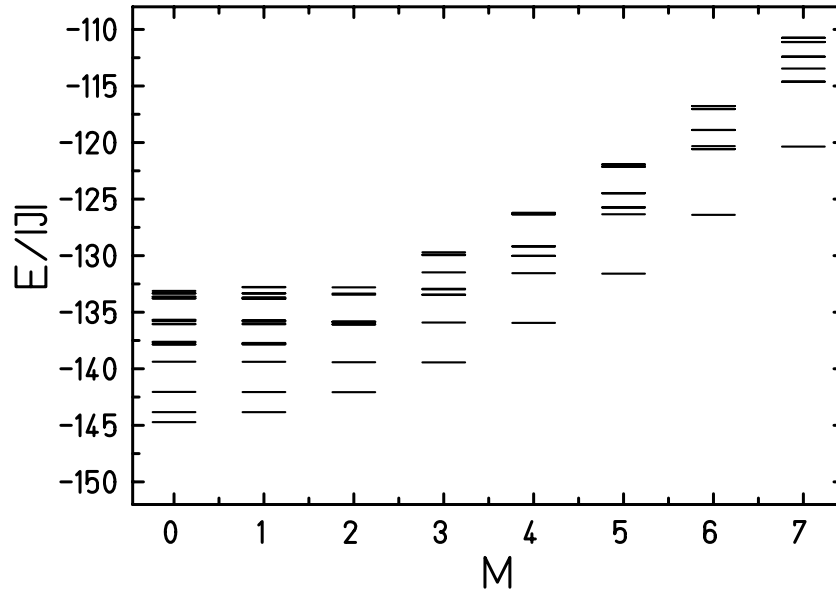


Abbildung 3.8: Ausschnitt aus dem Spektrum des „ferric wheel“ mit $N = 10, s = \frac{5}{2}$, berechnet mit 20 ($M = 0$ und $M = 1$) bzw. zehn ($M \geq 2$) DMRG-Zielzuständen

me $\mathcal{H}(M = 0)$ bis $\mathcal{H}(M = 3)$ treten entsprechend ihrer $(2M + 1)$ -fachen Entartung auch in den Räumen mit niedrigerem M auf. Zwischen diesen Grundzuständen liegen keine weiteren Energieniveaus, das Spektrum zwischen dem Grundzustand ($-144,75 |J|$) und $-139,38 |J|$ läßt sich vollständig mit dem untersten Rotationsband von $S = 0$ bis $S = 3$ beschreiben. Die Tatsache, daß sich die bekannte M -Entartung auch im approximierten Spektrum zeigt, ist außerdem ein weiterer erfolgreicher Test für die Genauigkeit der DMRG-Methode [28].

Für die Berechnung von Null-Kelvin-Eigenschaften in Abhängigkeit des Magnetfelds werden auch die Grundzustände in höheren $\mathcal{H}(M)$ benötigt. In Abb. 3.7 waren schon die Energien der Grundzustände aller $\mathcal{H}(M)$ von $M = 0$ bis $M = 25$ zu sehen (unterstes Rotationsband).

Magnetisierung

Um magnetische Eigenschaften des Systems betrachten zu können, muß der Hamiltonoperator erweitert werden, weil er bis jetzt keine Wechselwirkung mit einem Magnetfeld enthielt. Es wird hier ein einfacher Zeeman-Term angesetzt:

$$H = -2J \sum_i^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + g\mu_B B S^z \quad \text{mit } g = 2.0 [1] . \quad (3.48)$$

Da auch durch diesen Zusatz die guten Quantenzahlen des Systems bestehen bleiben, können die bereits mit der DMRG-Technik berechneten Energie-

3.9 Zehn Spins mit $s = \frac{5}{2}$, „ferric wheel“

Eigenwerte weiter benutzt werden, die Eigenwerte des erweiterten Hamiltonoperators (3.48) berechnen sich wie folgt:

$$E_\nu = E_\nu^{\text{DMRG}} + g\mu_B B M_\nu . \quad (3.49)$$

Wie oben beschrieben, wurden die DMRG-Rechnungen in Unterräumen $\mathcal{H}(M)$ durchgeführt, die M_ν sind also zu allen Zuständen bekannt.

Die Magnetisierung ist der thermodynamische Mittelwert des Gesamtspins in z -Richtung:

$$\mathcal{M} = -\frac{1}{Z} \text{tr} \left\{ e^{-\beta H} g\mu_B S^z \right\} = -\frac{g\mu_B}{Z} \sum_\nu M_\nu e^{-\beta E_\nu} . \quad (3.50)$$

Das Verhalten der Magnetisierung nahe Null Kelvin läßt sich mit dem in Abschnitt 3.9.2 gefundenen Rotationsband beschreiben. Bei $T = 0$ nimmt das System den Grundzustand ein. Dieser Grundzustand ist jedoch abhängig vom Magnetfeld. In (3.49) ist zu sehen, daß alle Energie-Eigenwerte einen zu M_ν und B proportionalen Anteil haben. Bei steigendem Magnetfeld werden nacheinander die Zustände des untersten Bandes zum Grundzustand des Systems. Die Magnetisierung hat über das B -Feld aufgetragen Treppenform. Der Übergang zwischen zwei Treppenstufen erfolgt bei dem B -Feld, das zur Angleichung zweier aufeinander folgender Energie-Niveaus führt. Die Folge der Übergangs- B -Felder läßt sich aus (3.49) berechnen:

$$g\mu_B B_\nu = E_{\nu-1}^{\text{DMRG}} - E_\nu^{\text{DMRG}} . \quad (3.51)$$

Der Abstand der Stufen läßt sich auch mit dem Rotationsband-Modell vorhersagen. Die Differenz zweier aufeinander folgender Energie-Niveaus ist nach (3.47)

$$E(S-1) - E(S) = 2J \frac{D}{N} S . \quad (3.52)$$

Nach diesem Modell ergeben sich äquidistante Treppenstufen. Der Abstand zweier benachbarter Stufen ist durch $\Delta B = \frac{2JD}{g\mu_B N}$ gegeben. In Abb. 3.9 ist die Magnetisierung bei $T = 0$ dargestellt, wie sie aus den DMRG-Ergebnissen und dem Rotationsbandmodell vorhergesagt werden. Die DMRG-Ergebnisse führen zu leicht ungleichmäßigen Abständen zwischen den Stufen, sie nehmen mit steigendem M monoton ab. Die Sättigungsmagnetisierung wird nach den DMRG-Ergebnissen bei $B = 20 \frac{|J|}{g\mu_B}$ erreicht, das Rotationsband-Modell sagt $B = 20.75 \frac{|J|}{g\mu_B}$ voraus.

Mit Hilfe des Spektrums aus Abb. 3.8 kann die Magnetisierung auch für $T \neq 0$ vorhergesagt werden. In Abb. 3.10 ist die Magnetisierung für verschiedene Temperaturen ($\beta = \frac{1}{k_B T}$) bei „kleinen“ Magnetfeldern ($1 \frac{|J|}{g\mu_B} \approx 5$ T) dargestellt, bei denen nur die untersten Magnetisierungsstufen erreicht werden.

Die Stufen verwischen sehr schnell bei steigender Temperatur. Bei $\beta < 5 |J|^{-1}$ sind sie nicht mehr zu erkennen, die Magnetisierung wächst dann nahezu linear mit steigendem Magnetfeld. Im Experiment werden also Temperaturen kleiner als $T = \frac{|J|}{5k_B} \approx 1.4$ K benötigt.

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

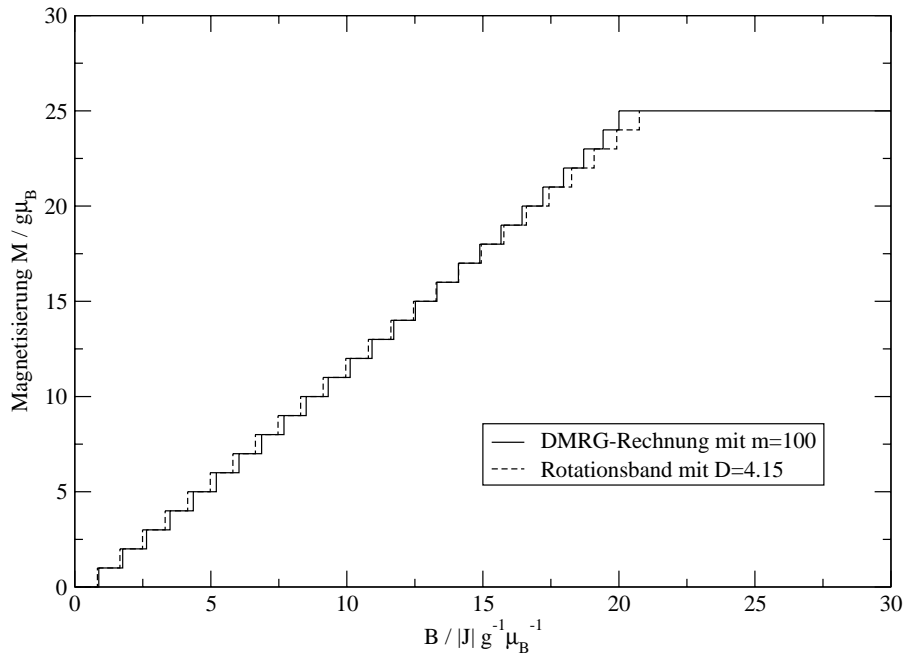


Abbildung 3.9: Magnetisierungs-Stufen im System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$ bei $T = 0$

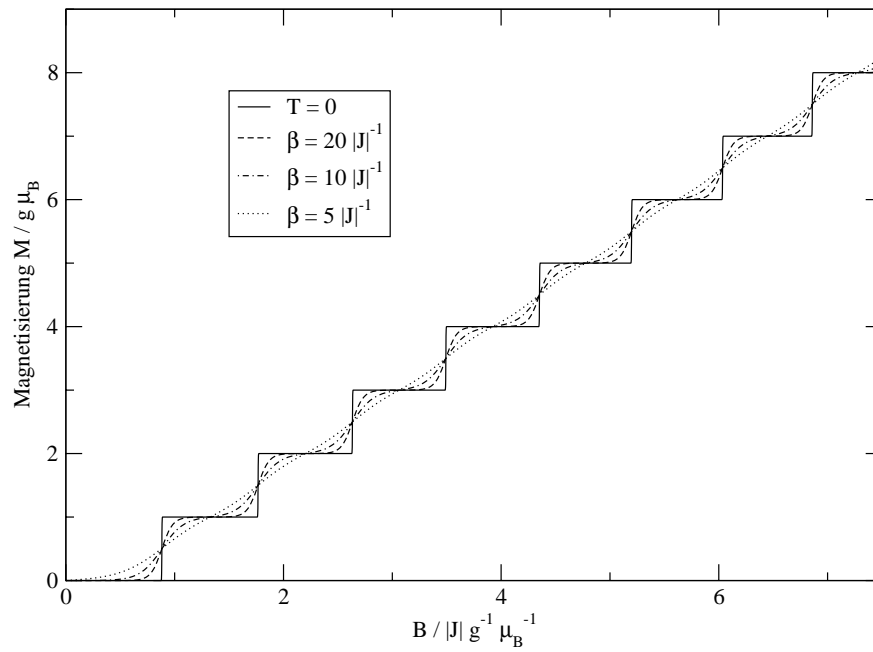


Abbildung 3.10: Magnetisierung bei $T > 0$ im System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$

Wärmekapazität

Die Wärmekapazität C des Systems ist definiert als die partielle Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur:

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \langle\langle H \rangle\rangle}{\partial T} = \frac{\beta}{T} \left\{ \langle\langle H^2 \rangle\rangle - \langle\langle H \rangle\rangle^2 \right\} \\
 &= \frac{\beta}{T} \left\{ \frac{\sum_{\nu} E_{\nu}^2 e^{-\beta E_{\nu}}}{\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}} - \left(\frac{\sum_{\nu} E_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}}{\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}} \right)^2 \right\}. \quad (3.53)
 \end{aligned}$$

Abb. 3.11 zeigt die aus dem Spektrum (Abb. 3.8) berechnete Wärmekapazität bei verschiedenen konstanten Magnetfeldern. Dabei ist ΔB die Feldstärke, bei der der Grundzustand von $\mathcal{H}(M=1)$ zum globalen Grundzustand wird.

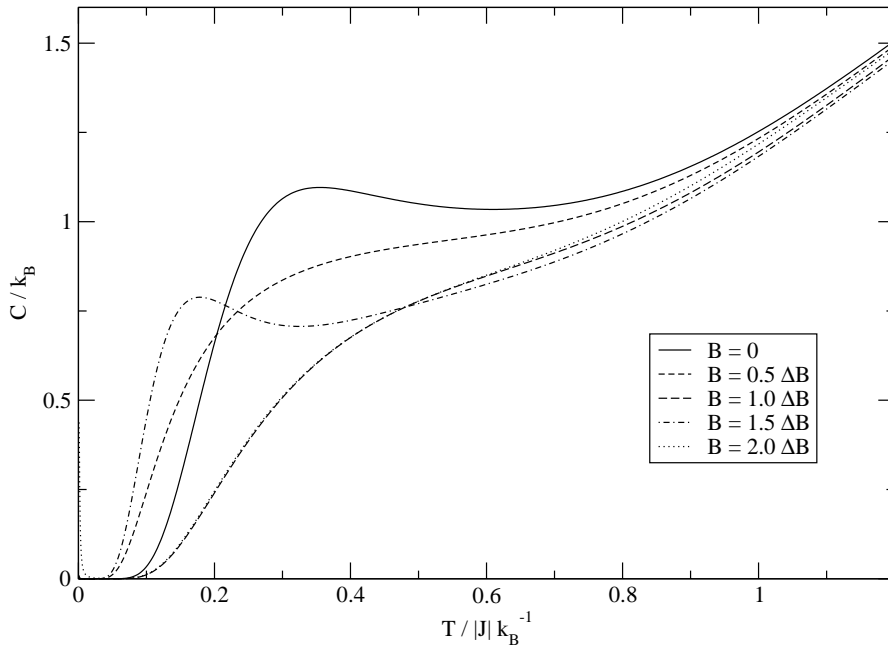


Abbildung 3.11: Wärmekapazität im System $N = 10$, $s = \frac{1}{2}$ bei verschiedenen Magnetfeldern

Es ist hier nur ein sehr kleiner Temperaturbereich dargestellt, für höhere Temperaturen läßt mit dem berechneten Ausschnitt aus dem Spektrum keine Vorhersage mehr machen. Die höheren angeregten Zustände, die hier nicht berechnet werden konnten, gewinnen bei steigender Temperatur an Gewicht ($\propto e^{-\beta E_{\nu}}$) und können somit nicht mehr vernachlässigt werden. Die Breite des Intervalls zwischen den Energien des Grundzustands und des höchsten gefundenen angeregten Zustands legt den Temperaturbereich fest, der sinnvoll behandelt werden kann. Bei einer Vorübung mit dem exakt diagonalisierbaren System $N = 10$,

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

$s = 1$ zeigte sich, daß bei einem Energie-Intervall von $10|J|$ nur bis zu Temperaturen von ca. $1|J|/k_B$ gerechnet werden kann. Die Wärmekapazität wurde mit einem reduzierten Spektrum berechnet und mit dem Ergebnis aus dem vollen Spektrum verglichen. Bei einem Teilspektrum, das ein Intervall von $10|J|$ abdeckte, wurde die Wärmekapazität bis ca. $1|J|/k_B$ gut beschrieben, darüber hinaus wichen die Ergebnisse auch qualitativ ab. Dieses Ergebnis soll als grobe Orientierung für den hier beschreibbaren Temperaturbereich dienen.

Magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität χ_B ist die partielle Ableitung der Magnetisierung nach dem Magnetfeld.

$$\begin{aligned}\chi_B &= \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} = \beta (g\mu_B)^2 \left\{ \langle \langle M^2 \rangle \rangle - \langle \langle M \rangle \rangle^2 \right\} \\ &= (g\mu_B)^2 \beta \left\{ \frac{\sum_{\nu} M_{\nu}^2 e^{-\beta E_{\nu}}}{\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}} - \left(\frac{\sum_{\nu} M_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}}{\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}} \right)^2 \right\} .\end{aligned}\quad (3.54)$$

Abb. 3.12 zeigt die aus den DMRG-Ergebnissen berechnete magnetische Suszeptibilität im Vergleich zu experimentell gewonnenen Daten [1]. Die experimentellen Daten wurden mit $J = -6.9 \text{ K} \cdot k_B$ umgerechnet.

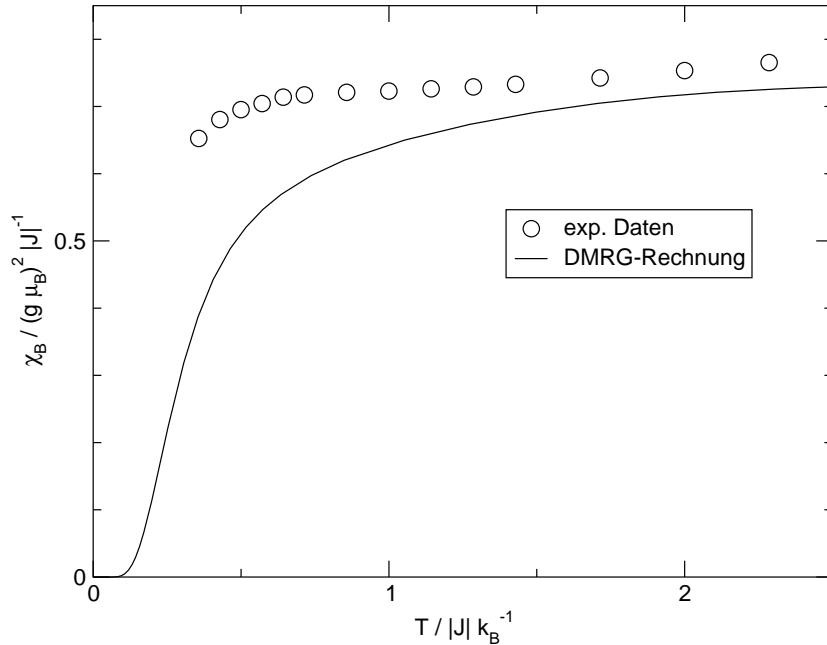


Abbildung 3.12: Magnetische Suszeptibilität im System $N = 10$, $s = \frac{5}{2}$: Vergleich experimenteller Daten mit den Ergebnissen der DMRG-Rechnungen

3.9 Zehn Spins mit $s = \frac{5}{2}$, „ferric wheel“

Die theoretische Vorhersage weicht relativ stark von den experimentellen Daten ab, es ist aber ein qualitativ ähnliches Verhalten zu erkennen. Die hier aufgetragenen Werte stammen von der unteren Grenze einer über einen Temperaturbereich von 2.5 K bis 300 K aufgezeichneten Kurve. Es ist daher möglich, daß die Meßwerte nicht völlig gesichert sind. Daher ist keine endgültige Aussage über die Qualität der DMRG in der Vorhersage des Tieftemperatur-Verhaltens der Suszeptibilität möglich.

Zusammenfassung

Aus den oben dargestellten Ergebnissen zeigt sich, daß die Vorhersage thermodynamischer Größen mit Hilfe der DMRG schwierig ist. Da die Berechnung der Eigenzustände nur in Unterräumen $\mathcal{H}(M)$ erfolgen kann, legt das in $\mathcal{H}(M=0)$ durch den Grundzustand und den höchsten angeregten Zustand begrenzte Energie-Intervall den vorhersagbaren Temperatur-Bereich fest. Das hier gefundene Intervall von ca. $10|J|$ wird von 20 Zuständen gebildet. Die Zustandsdichte nimmt mit steigender Energie stark zu (siehe Abb. 3.8). Um ein größeres Energie-Intervall bestimmen zu können, wären deutlich mehr Zustände nötig. Die Anzahl der Zielzustände in der DMRG ist aber nicht beliebig groß wählbar. Die Genauigkeit nimmt bei steigender Anzahl von Zielzuständen ab (siehe Abschnitt 3.8.2). 20 Zustände bei $m = 100$ beibehaltenen Zuständen erschien uns als obere Grenze für eine sinnvolle Zahl von Zielzuständen. Mit einer Erhöhung von m ließe sich die Situation verbessern, doch würde dies wegen des großen Speicher- und Rechenzeitbedarfs die verwendeten Computersysteme überfordern.

3 DMRG für Heisenberg-Ringsysteme

4 DMRG für komplexe Moleküle

In den letzten Jahren wurden zusätzlich zu den Ringen weitere interessante Moleküle synthetisiert, z.B. V_{20} [3] und Fe_{30} [2]. Diese beiden paramagnetischen Moleküle sollen hier mit der DMRG-Technik untersucht werden. Dazu ist eine Erweiterung des Algorithmus auf zwei Dimensionen nötig, da die Spins nun nicht mehr ring- oder kettenförmig angeordnet sind.

Dabei wird V_{20} als Testsystem verwendet, denn dort sind bereits einige Energie-Eigenwerte exakt bekannt. V_{20} besitzt 20 Spins mit $s = \frac{1}{2}$, deshalb sind die zu betrachtenden Räume bei weitem nicht so groß wie bei Fe_{30} mit 30 Spins ($s = \frac{5}{2}$). Der Hilbertraum hat bei Fe_{30} die riesige Dimension von $6^{30} \approx 2 \cdot 10^{23}$, was etwa der Avogadro-Zahl entspricht. Damit liegt Fe_{30} bei weitem außerhalb der Möglichkeiten exakter Numerik, auch wenn durch Beachtung von Symmetrien das System in Teilräumen betrachtet wird.

Die DMRG-Technik wird hier zum ersten Mal in dieser Arbeit Ergebnisse liefern, die nicht mehr anhand exakter Rechnungen verifizierbar sind. Die richtige Funktion des erweiterten DMRG-Algorithmus muß daher zunächst an den Testsystemen überprüft werden.

Als weitere Vorübung für die Untersuchung von Fe_{30} wird deshalb ein fiktives Molekül mit gleicher Struktur, aber Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ betrachtet, für das ebenfalls exakte Eigenwerte des Hamilton-Operators bekannt sind.

4.1 Zweidimensionale Erweiterung der DMRG

Für die oben vorgestellten Moleküle ist der bisher verwendete DMRG-Algorithmus ungeeignet. Er behandelt Systeme von Spins, die kettenförmig angeordnet sind (evtl. am Rand geschlossen), jeder Spin wechselwirkt nur mit seinen beiden direkten Nachbarn.

Für die Behandlung von zweidimensionalen Problemen mit der DMRG sind bereits in [29] und [12] Vorschläge gemacht worden. Die Grundidee ist dabei, das mehrdimensionale System auf eine Kette abzubilden und den Algorithmus so weitgehend beizubehalten. Der Superblock wird weiterhin aus zwei Blöcken gebildet, die in jedem Schritt um jeweils einen Spin erweitert werden. Die Projektion auf eine Dimension erfolgt durch eine Nummerierung der Spins. Ordnet man die Spins dann linear an, entsteht eine Kette mit weitreichenden Wechselwirkungen. Die Nummerierung ist prinzipiell frei wählbar, doch beeinflusst die Wahl die Genauigkeit des Verfahrens. Die Erfahrungen aus [12] zeigen, daß die Genauigkeit am besten ist, wenn die Anzahl der Wechselwirkungen zwischen den beiden Blöcken des Superblocks minimiert wird. Das wird erreicht, wenn durch eine geeignete Nummerierung die Länge der Wechselwirkungen auf der

4 DMRG für komplexe Moleküle

Kette möglichst klein wird.

Das System wird durch eine symmetrische Wechselwirkungs-Matrix J beschrieben, der Hamiltonoperator schreibt sich dann als

$$H = \sum_{i \neq j} -J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = \sum_{i > j} -2 J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j . \quad (4.1)$$

Mit diesem Hamiltonoperator lassen sich auch Systeme mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten $J_{i,j}$ zwischen den Spins beschreiben, etwa das oben vorgestellte V_{20} . Die in Kapitel 3 behandelten Ringsysteme werden abgebildet, wenn die Matrix $J_{i,j}$ in den beiden Nebendiagonalen sowie in den Elementen $J_{1,N}$ und $J_{N,1}$ den Wert J und in allen übrigen Elementen den Wert 0 enthält.

Der Hamiltonoperator des Superblocks ist:

$$H^{\text{SB}} = H^l + H^r + \sum_{i=1}^{p_l} \sum_{j=p_r}^N -2 J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j . \quad (4.2)$$

H^l und H^r sind die Hamiltonoperatoren auf dem linken bzw. rechten Block (einschließlich des jeweils hinzugefügten Spins). p_l ist die Position des Spins, der gerade zum linken Block hinzugefügt wurde, p_r ist die Nummer des neuen Spins im rechten Block. Wenn der Superblock die volle Größe N des Systems (Algorithmus für feste Systemlänge) umfaßt, gilt $p_r = p_l + 1$, die Blöcke berühren sich in der Mitte. Während des „Aufwärm“-Durchgangs sind die Blöcke noch getrennt, da die beiden Positionen 1 und N festgehalten werden. Die Blöcke wachsen „von außen“ aufeinander zu (genauer weiter unten).

In diesem erweiterten DMRG-Verfahren müssen die Operatoren S^z und S^+ für alle Positionen i im linken Block gespeichert sein, für die eine Wechselwirkung mit einem Spin im rechten Block besteht. Entsprechendes gilt für den rechten Block. Damit wird das Verfahren deutlich aufwändiger als das in Kapitel 3 vorgestellte, bei dem nur die Operatoren für die äußeren Spins gespeichert werden mußten. Außerdem müssen linker und rechter Block beide abgespeichert werden. Weil die Spiegelsymmetrie aus Abschnitt 2.3 hier nicht mehr gegeben sein muß, kann der rechte Block nicht durch Reflexion aus dem linken Block berechnet werden.

Der veränderte Algorithmus für das Aufstellen und Verbinden der Blöcke ist in Abb. 4.1 zu sehen. Da die Spins wegen der neu eingeführten Wechselwirkungs-Matrix $J_{i,j}$ hier i.A. nicht mehr äquivalent sind, können die Blöcke bei den Schritten nicht in der Position verschoben werden. Deshalb wird der „Aufwärm“-Durchgang anders als in Abschnitt 2.3 durchgeführt. Im ersten Schritt werden die Spins 1,2 und $N - 1, N$ gewählt. Nach dem DMRG-Schritt werden wie im ursprünglichen Algorithmus zwei Spins eingefügt, jeweils auf der „Innenseite“ der Blöcke. Die Blöcke wachsen hier „von außen“ aufeinander zu, erst wenn die volle Systemgröße erreicht ist, berühren sich. Damit beschreibt der DMRG-Superblock in den ersten Schritten ein völlig anderes System. In Kap. 3 konnte der Superblock Ringe mit wachsender Zahl von Plätzen beschreiben. Somit konnte das Verfahren wegen der ähnlichen Eigenschaften verschiedener geradzahligter Ringe (Abschnitte 3.1 und 3.2) auch in den ersten Schritten schon

4.1 Zweidimensionale Erweiterung der DMRG

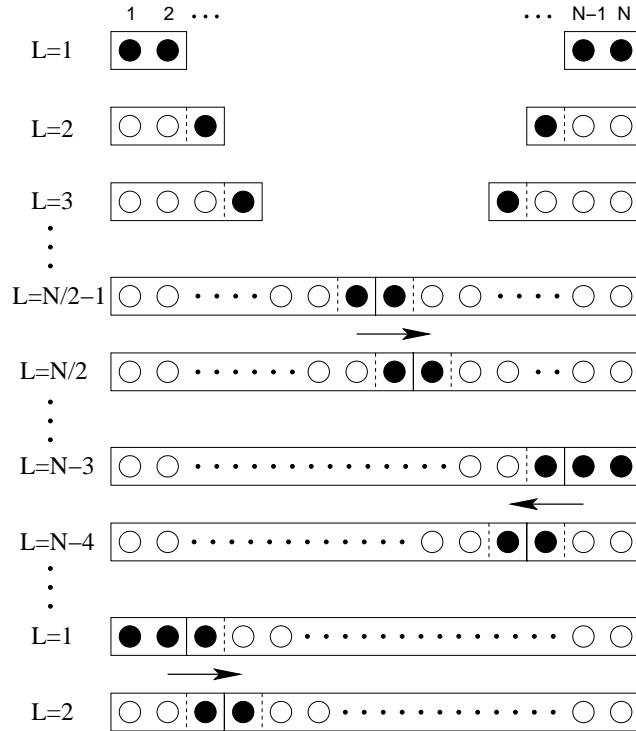


Abbildung 4.1: Veränderter Block-Algorithmus für zweidimensionale Systeme. An der Seite ist die Länge des linken Blocks angegeben (ohne den einzelnen Spin). Die Zahlen oben zeigen die hier festen Nummern der Spins. In den ersten drei Schritten ist das Zusammenwachsen der Blöcke dargestellt, in den weiteren Schritten läuft der Algorithmus für feste Systemlänge in die mit den Pfeilen angedeutete Richtung.

die Zustände als trunkierte Basis der Blöcke beibehalten, die zum Zielzustand des Gesamtsystems stark beitragen.

Für die komplexen Moleküle ist die beste Konfiguration im „Aufwärm“- Durchgang nicht mehr einsichtig. Es wird daher versucht, mit einer geschickten Nummerierung der Plätze den ersten Durchgang zu optimieren. In den meisten Fällen wird jedoch das Ergebnis des ersten Durchgangs auch bei großem m relativ schlecht ausfallen (im Gegensatz zu Abschnitt 3.9.1), die Genauigkeit muß dann mit mehreren Durchgängen des im folgenden beschriebenen Algorithmus für feste Systemlänge verbessert werden.

Der Algorithmus für feste Systemgröße wird ähnlich wie in Abschnitt 2.4 durchgeführt. Wenn der linke Block die Länge $L = N - 3$ erreicht hat, wird hier jedoch keine Reflexion durchgeführt, sondern der Algorithmus läuft dann in die entgegengesetzte Richtung. Hier trifft die Bezeichnung des Durchfegens („sweep“) daher besser zu als in der ursprünglichen Variante des Algorithmus, da nun wirklich abwechselnd der linke und dann der rechte Block bis zur Länge $N - 3$ vergrößert werden.

Bewegt sich das Spin-Paar in der Mitte nach rechts, wird die Trunkierung für

den linken Block durchgeführt und der neue Block (mit reduzierter Basis) abgespeichert, auf dem „Rückweg“ wird der rechte Block gespeichert. Es befindet sich immer nur ein Satz von linken und rechten Blöcken der Längen 2 bis $N - 3$ im Speicher (Arbeitsspeicher bzw. Festplatte). Die Ergebnisse des letzten Durchgangs werden jeweils überschrieben.

4.2 DMRG-Rechnungen zu V_{20}

Der erweiterte Algorithmus wird nun an einem System getestet, für das Teile des Spektrums exakt bestimmt wurden, wir wählen dazu das Molekül $Mo_{75}V_{20}$ [3].

Der Aufbau des Moleküls ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die Wechselwirkung der 20 paramagnetischen Vanadium-Ionen ($s = \frac{1}{2}$) wird mit dem antiferromagnetischen Heisenberg-Modell beschrieben, jeder Spin wechselwirkt mit vier anderen Spins. Dabei gibt es jedoch drei verschiedene Wechselwirkungs-Konstanten $J_1 = -287.8 k_B K$, $J_2 = -158.29 k_B K$ und $J_3 = -57.56 k_B K$. J_1 beschreibt die Wechselwirkung der zehn Spins auf dem zentralen Ring, J_3 die der jeweils fünf Spins auf den beiden äußeren Ringen und J_2 die der beiden äußeren Ringe mit dem zentralen Ring.

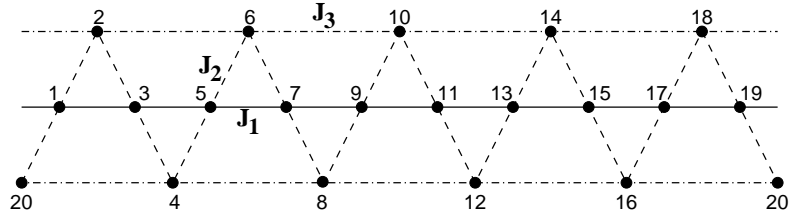


Abbildung 4.2: Struktur von $Mo_{75}V_{20}$ und Kopplungskonstanten für das Heisenberg-Modell. Das Bild zeigt nur die Vanadium-Ionen

Da bei der Berechnung des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands mit Hilfe der Projektionsmethode [30] schon die Matrix des Hamiltonoperators auf $\mathcal{H}(M = 0)$ bekannt ist, konnten die dort gefundenen Ergebnisse auch noch mit dem schon in Kap. 3 benutzten NAG-Algorithmus nachgerechnet werden. Die Energien des Grundzustands sowie des ersten angeregten Zustands betragen:

$$E_0 = 1648.9471857 k_B K \quad E_1 = 1645.0312488 k_B K \quad , \quad (4.3)$$

der Grundzustand ist dabei zweifach entartet.

Damit dieses System mit der erweiterten DMRG-Methode bearbeitet werden kann, muß eine Nummerierung der Spins gewählt werden. Die Wechselwirkungs-Matrix $J_{i,j}$ wird anhand der in Abb. 4.2 gezeigten Wahl der Positionen aufgestellt. Diese Wahl erfüllt die oben gemachte Forderung, das zweidimensionale System auf eine Kette mit möglichst kurzreichweitigen Wechselwirkungen zu

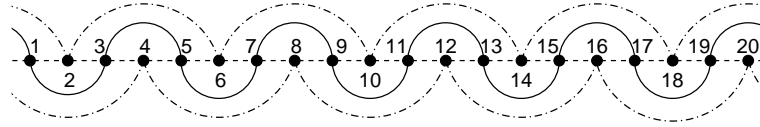


Abbildung 4.3: Eindimensionale Darstellung von V_{20} . Die verschiedenen Linientypen entsprechen den drei Wechselwirkungsstärken J_1 , J_2 und J_3 .

projizieren. So entsteht das in Abb. 4.3 dargestellte Objekt mit Wechselwirkungen über maximal vier Plätze.

Mit Hilfe der erweiterten Methode wird die Energie des Grundzustandes gesucht. In Abb. 4.4 ist der relative Fehler der DMRG-Grundzustands-Energie bei verschiedenen m aufgetragen.

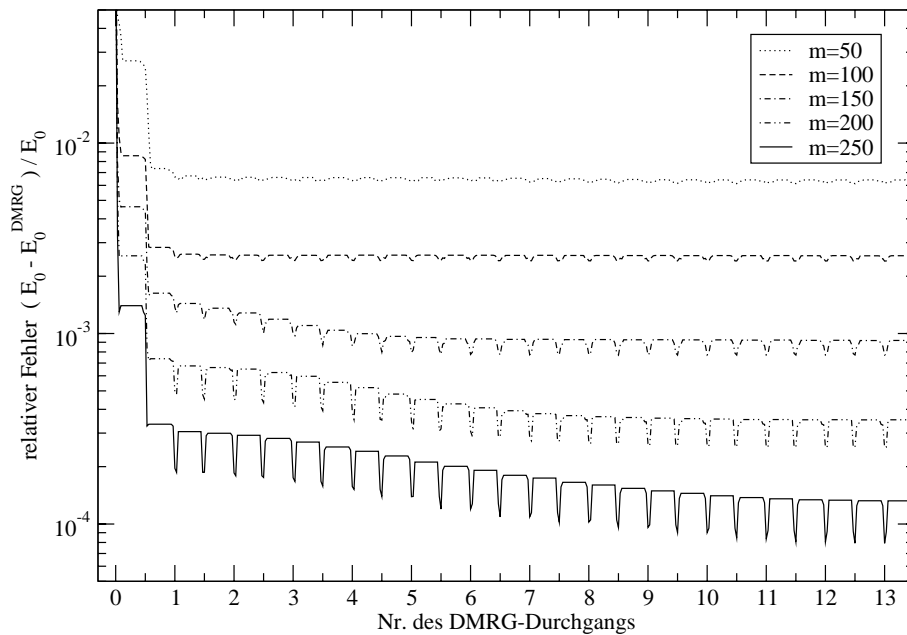


Abbildung 4.4: DMRG bei V_{20} : Konvergenz des Algorithmus für feste Systemlänge bei verschiedenen m . Hier wird ein Vor- und Zurücklaufen als ein Durchgang gezählt, deshalb wird die symmetrische Konfiguration zweimal pro Durchgang erreicht im Gegensatz zum einfachen Algorithmus (Abb. 2.3), bei dem ein Durchlaufen von links nach rechts als ein „sweep“ gezählt wird. Die Nr. des Durchgangs ist hier jeweils an der Position angegeben, bei der der Superblock symmetrische Konfiguration besitzt und der „sweep“ nach rechts läuft (vgl. Abb. 4.1).

Man sieht schon, daß bei dieser Rechnung bei weitem nicht die hohen Genauigkeiten wie in Abschnitt 3.9.1 erreicht werden, obwohl eine große Anzahl m von

4 DMRG für komplexe Moleküle

Zuständen benutzt wird. Außerdem zeigt sich, daß deutlich mehr Durchgänge des Algorithmus für feste Systemgröße benötigt werden, bis sich die Energie auch durch weitere „sweeps“ nicht mehr verbessert. Die Anzahl der Durchgänge ist dabei abhängig vom gewählten m . Je größer m ist, desto länger braucht der Algorithmus, bis die bei diesem m maximal erreichbare Genauigkeit erzielt wird.

Es zeigt sich hier wieder deutlich, daß die beste Genauigkeit innerhalb eines Durchgangs bei symmetrischer Konfiguration des Superblocks erreicht wird. Nach dem „Aufwärm“-Durchgang (bei Position 0) ist der Fehler auch bei großen m sehr groß. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der schrittweisen Vergrößerung des Superblocks bis zur wahren Größe des Moleküls zunächst Systeme mit völlig anderen Eigenschaften zur Auswahl der trunkierten Basiszustände herangezogen werden. Aber schon der erste Durchgang mit dem vollen System bringt eine sprunghafte Verbesserung der Genauigkeit. Deshalb lohnt es sich nicht, das System im „Aufwärm“-Durchgang durch eine veränderte Wechselwirkungs-Matrix J_{ij} zu beschreiben. Außerdem ist es sehr schwierig, die hier behandelten Systeme in sinnvolle Teilsysteme aufzuspalten wie im Fall der Ringe, wo in den ersten Schritten Ringe mit kleinerer Länge verwendet werden konnten. Der schrittweise Aufbau des Systems beim erweiterten DMRG-Algorithmus würde angewendet auf die Ringsysteme bedeuten, daß der Superblock zunächst jeweils eine Kette von Spins beschreibt, die sich erst zum Ring schließt, wenn die wahre Länge erreicht ist.

Mit Hilfe der erweiterten DMRG-Methode konnten wir als besten Wert für die Grundzustands-Energie $E_0 = 1648.82 k_B K$ finden. Das entspricht einem relativen Fehler von $\frac{\Delta E}{E_0} \approx 8 \cdot 10^{-5}$.

Die Rechnungen an diesem relativ einfachen zweidimensionalen System sind also schon deutlich aufwändiger als die in Kap. 3 durchgeführten Untersuchungen, obwohl nicht die gleiche hohe Genauigkeit erreicht wird. Wegen des großen Fehlers haben wir Abstand davon genommen, auch Rechnungen mit gemischten Zuständen durchzuführen und damit Energien angeregter Zustände zu bestimmen. Die DMRG-Methode kommt bei den komplexen Molekülen nur zum Einsatz, um Grundzustände in Unterräumen $\mathcal{H}(M)$ zu finden.

4.3 DMRG-Rechnungen zu Fe_{30}

Das größte bisher synthetisierte paramagnetische Molekül ist das Polyoxometalat $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$ [2]. Die 30 Eisen-Ionen (Fe^{3+}) liegen auf den Ecken eines Ikosidodekaeders und bestimmen die magnetischen Eigenschaften des Moleküls.

Ein Ikosidodekaeder ist ein Polyeder mit 30 Ecken, die auf einer Kugeloberfläche liegen. Von jeder Ecke gehen vier gleich lange Kanten aus, die Oberfläche besteht aus zwölf Fünfecken und 20 Dreiecken. Abb. 4.5 zeigt eine Projektion des Objekts auf eine Ebene.

4.3.1 Rotationsband-Struktur

Ähnlich wie bei den Heisenberg-Ringen und einigen kleineren Heisenberg-Polyedern [6] wird auch beim Fe_{30} eine Rotationsband-Struktur des Spektrums ver-

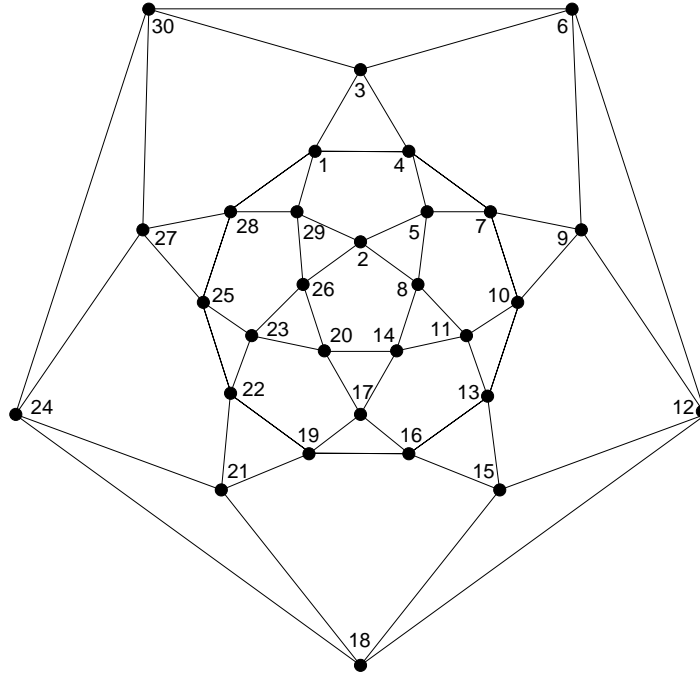


Abbildung 4.5: Zweidimensionale Projektion des Ikosidodekaeders. Die Zahlen geben die Positionen der Spins für den erweiterten DMRG-Algorithmus an.

mutet [7].

Wie in Abschnitt 3.9.2 liefert auch hier der Grundzustand des entsprechenden klassischen Heisenberg-Modells die Idee für die Entwicklung eines approximativen quantenmechanischen Hamilton-Operators. Die Konfiguration des klassischen Grundzustands von Fe₃₀ ist aus [31] exakt bekannt. Dabei stehen die Spinvektoren dreier Untergitter \vec{S}_A , \vec{S}_B und \vec{S}_C mit $|\vec{S}_A| = |\vec{S}_B| = |\vec{S}_C| = 25$ jeweils mit einem Winkel von 120° relativ zueinander. Diese Erkenntnis stammt aus einem graphentheoretischen Ansatz, die Spins in der zweidimensionalen Projektion (Abb. 4.5) lassen sich mit drei Farben so markieren, daß keine zwei Spins mit gleicher Farbe miteinander verbunden sind (Drei-Kolorierbarkeit). Die drei Farben entsprechen den drei Untergittern A, B und C.

Aus diesem klassischen Grundzustand wird analog zu Abschnitt 3.9.2 ein approximativer quantenmechanischer Hamilton-Operator konstruiert:

$$H_{\text{approx}} = -J \frac{D(N, s)}{N} \left[\vec{S}^2 - \gamma \left(\vec{S}_A^2 + \vec{S}_B^2 + \vec{S}_C^2 \right) \right] , \quad (4.4)$$

wobei die Koeffizienten nach den klassischen Ergebnissen die Werte $D = 6$ und $\gamma = 1$ hätten. Der Wert für $D(N, s)$ ist nach [6] immer größer als das klassische $D(N, \infty)$, der Koeffizient γ dient dazu, daß der Eigenwert des ferromagnetischen Grundzustands ($E_0^{\text{ferro}} = -750 J$) weiterhin korrekt beschrieben wird.

Die Spinquantenzahlen der Untergitter S_A , S_B und S_C können Werte zwischen 0 und 25 annehmen und zu einem Gesamtspin S von 0 bis 75 koppeln. Das

4 DMRG für komplexe Moleküle

unterste Band erhält man für $S_A = S_B = S_C = 25$:

$$E_{\min}(S) = -J \frac{D(N, s)}{N} S(S+1) + E_a . \quad (4.5)$$

Durch Anpassung der Koeffizienten an experimentelle Daten (Magnetisierung in Abhängigkeit von B) wurde in [7] $D\left(30, \frac{5}{2}\right) = 6.23$ und $\gamma = 1.07$ gefunden. Die Grundzustandsenergie wird mit $E_0 \approx 433 J$ vorhergesagt.

Mit Hilfe der DMRG-Technik sollen nun diese Vermutungen nachgerechnet werden. Die hier implementierte DMRG-Technik ist in der Lage, Grundzustands-Energien in Unterräumen $\mathcal{H}(M)$ approximativ zu berechnen. Damit kann die Vorhersage der antiferromagnetischen Grundzustands-Energie direkt nachgerechnet werden. Um die Rotationsband-Struktur nachzuweisen, ist die Berechnung von Grundzuständen in Unterräumen $\mathcal{H}(S)$ nötig. In Abschnitt 3.9.2 konnte ausgenutzt werden, daß bei Heisenberg-Ringen der Grundzustand in $\mathcal{H}(M)$ auch der Grundzustand von $\mathcal{H}(S)$ mit $S = |M|$ ist [20]. Diese Eigenschaft kann für das hier betrachtete Fe_{30} nicht mit Hilfe des Theorems von Lieb, Schultz und Mattis [21], [22] begründet werden, weil dies nur für bipartite Systeme gilt.

Es läßt sich aber auf andere Weise zeigen, daß auch hier die Grundzustands-Energien der $\mathcal{H}(M)$ die Energien der entsprechenden $\mathcal{H}(S)$ mit $S = |M|$ wiedergeben [32].

Dazu wird zunächst gezeigt, daß eine M -Entartung der Energie-Eigenwerte vorliegt. Ein Eigenwert von H mit einem bestimmten M_0 tritt mindestens in allen $\mathcal{H}(M)$ mit $|M| \leq |M_0|$ auf, er ist also mindestens $(2M+1)$ -fach entartet. Dies läßt sich folgendermaßen zeigen.

$|\mu\rangle$ sei ein Eigenzustand von H und S^z mit

$$H|\mu\rangle = E_\mu|\mu\rangle \quad \text{und} \quad S^z|\mu\rangle = M_\mu|\mu\rangle \quad \text{mit} \quad M_\mu > 0 . \quad (4.6)$$

Wendet man den globalen Absteiger $S^- = \sum_{\nu=1}^N S_\nu^-$ auf diesen Zustand an, so erhält man einen Zustand mit einer um Eins verringerten M -Quantenzahl,

$$S^z S^- |\mu\rangle = (M_\mu - 1) S^- |\mu\rangle . \quad (4.7)$$

Weil H mit allen Komponenten von \vec{S} vertauscht, gilt $[H, S^-] = 0$. Deshalb verändert sich der Energie-Eigenwert beim Absenken nicht:

$$H S^- |\mu\rangle = S^- H |\mu\rangle = S^- E_\mu |\mu\rangle = E_\mu S^- |\mu\rangle \quad (4.8)$$

Der Absteiger kann so oft angewendet werden, bis der Zustand den niedrigstmöglichen Wert $M = -S_\mu$ erreicht hat. Weil $M_\mu \leq S_\mu$ gilt, kann der Absteiger ausgehend von M_μ also mindestens $(2M_\mu + 1)$ -mal angewendet werden, wobei sich der Energie-Eigenwert nicht verändert.

Wenn die Folge $E_{\min}(M)$ der Grundzustands-Energien der $\mathcal{H}(M)$ von $M = 0$ bis $M = Ns$ streng monoton mit M wächst, läßt sich jetzt folgern, daß dann damit auch die Energien der Grundzustände der entsprechenden $\mathcal{H}(S)$ mit $S = M$ gefunden wurden. Dazu geht man vom Eigenwert des ferromagnetischen Grundzustands aus ($M = S = Ns$).

Nun betrachtet man den Unterraum $\mathcal{H}(M = Ns - 1)$. Dort können Zustände mit $S = Ns$ oder $S = Ns - 1$ vorkommen. Wegen der M -Entartung hat der mit S^- abgesenkte ferromagnetische Grundzustand weiterhin den gleichen Energie-Eigenwert. Wegen der strengen Monotonie von $E_{\min}(M)$ ist die Energie des Grundzustands in $\mathcal{H}(M = Ns - 1)$ aber kleiner, dieser Zustand muß also $S = Ns - 1$ besitzen.

Es muß sich damit auch um den Grundzustand von $\mathcal{H}(S = Ns - 1)$ handeln, weil im Spektrum von H auf $\mathcal{H}(M = Ns - 1)$ alle Energien der Zustände mit $S = Ns - 1$ enthalten sind und dieser Zustand der mit der kleinsten Energie in diesem Raum ist.

Auf diese Weise kann man bis $M = 0$ absteigen. Es läßt sich bei jedem Schritt analog zeigen, daß der Grundzustand im Unterraum zum jeweiligen M stets der Grundzustand von $\mathcal{H}(S)$ mit $S = M$ sein muß, weil alle Grundzustände mit größerem S schon in den Schritten davor gefunden wurden. Voraussetzung dafür ist die strenge Monotonie von $E_{\min}(M)$.

4.3.2 Vorübung mit $s = \frac{1}{2}$

Da die Berechnung von Eigenwerten bei Fe₃₀ wegen der Größe des Hilbertraums sehr schwierig ist, wird zunächst das fiktive Ikosidodekaeder mit $s = \frac{1}{2}$ (evtl. realisierbar als V₃₀) betrachtet. An diesem System kann zunächst die Wahl der Nummerierung der Spins (vgl. Abschnitte 4.1 und 4.2) optimiert werden. Diese Wahl verändert nicht den Hamilton-Operator, die DMRG-Technik wird also im Limes großer m und vieler Durchgänge des Algorithmus für feste Systemgröße gegen den exakten Eigenwert konvergieren. Sie beeinflusst aber die Geschwindigkeit der Konvergenz und die Genauigkeit für ein fest gewähltes m .

Es wurden hier zwei Ansätze mit kleinen Variationen zur Nummerierung durchgerechnet und mit den exakten Ergebnissen [33] verglichen. Bei der ersten Wahl wurde darauf geachtet, daß bei der Projektion auf eine Dimension eine durchgehende Kette entsteht (also zwischen allen Spins Nächster-Nachbar-Wechselwirkung besteht). Dazu wurden die Spins aus Abb. 4.5 von außen nach innen durchnummeriert, wobei der Äquator (Spins 1,4,7,...,25,28) schrittweise durchlaufen wurde. Dies führt aber zu teilweise sehr weitreichenden Wechselwirkungen auf der Kette.

Die zweite Wahl berücksichtigt die fünfzählige Symmetrie um das zentrale Fünfeck, die Zahlen in Abb. 4.5 geben diese Nummerierung wieder. Dabei läßt es sich aber nicht mehr erreichen, daß alle Spins mit ihrem direkten Nachbarn wechselwirken, es entstehen also Lücken in der Kette. Dafür werden bei dieser Nummerierung die Abstände zwischen wechselwirkenden Spins klein gehalten. Der größte Abstand beträgt zwischen den Ecken auf dem äußeren und dem inneren Fünfeck sechs Plätze. Die eindimensionale Projektion ist in Abb. 4.6 dargestellt.

Da die exakten Grundzustands-Energien der $\mathcal{H}(M)$ bereits bekannt sind [33], kann die Qualität der DMRG-Ergebnisse bei den verschiedenen Abbildungen des Systems auf eine Dimension überprüft werden. Es zeigt sich, daß der erste Ansatz schlechter funktioniert als der zweite. Die enthaltenen langreichweitigen Wechselwirkungen stören die Konvergenz des Verfahrens, so daß mehr

4 DMRG für komplexe Moleküle

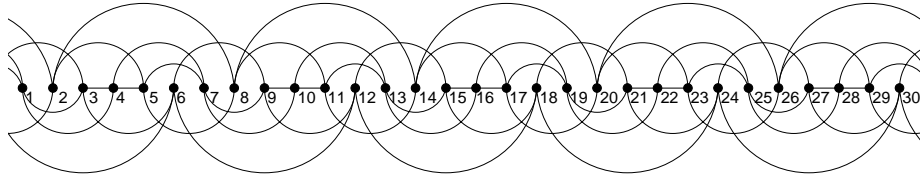


Abbildung 4.6: Eindimensionale Darstellung des Ikosidodekaeders

Iterationen des Algorithmus für feste Systemlänge nötig sind, um die gleiche Genauigkeit wie mit dem zweiten Ansatz zu erhalten.

Aber auch der zweite Ansatz liefert keine sehr genauen Ergebnisse. Die approximierte Grundzustandsenergie des Heisenberg-Ikosidodekaeders mit $s = \frac{1}{2}$ weicht um rund 1% von der exakten ab. Für diese Genauigkeit sind bereits sehr aufwändige Rechnungen nötig, es wurden $m = 200$ in den Blöcken beibehalten und fünf „sweeps“ durchgeführt. Eine Rechnung dieser Art benötigte auf den hier verwendeten Standard-PC's bereits zwei Tage.

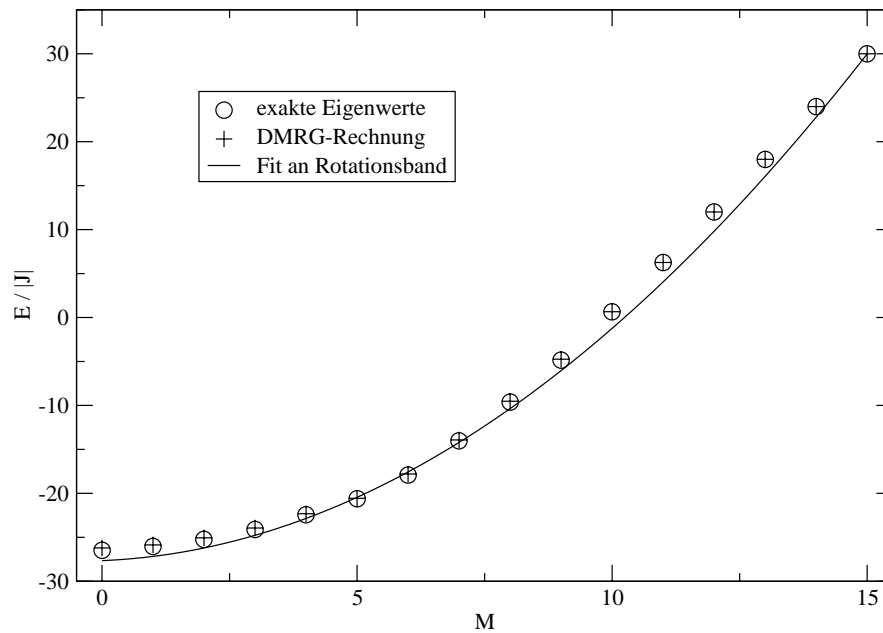


Abbildung 4.7: Rotationsband beim Ikosidodekaeder mit $s = \frac{1}{2}$

Die Folge der $\mathcal{H}(M)$ ist in Abb. 4.7 dargestellt. Zusätzlich ist auch eine an das Rotationsband-Modell angepasste Parabel eingezeichnet. Man erkennt, daß die wahren Grundzustands-Energien der $\mathcal{H}(M)$ zwar qualitativ parabelförmig wachsen, die Abweichung vom quadratischen Verhalten aber deutlich sichtbar ist. Das Rotationsband-Modell leistet hier (zumindest für $s = \frac{1}{2}$) keine so guten

Dienste wie bei den Heisenberg-Ringen. Aus den Daten läßt sich ein $D\left(30, \frac{1}{2}\right) \approx 7.2$ berechnen, damit weicht es sehr deutlich vom klassischen Wert $D = 6$ ab.

4.3.3 Ergebnisse für $s = \frac{5}{2}$

Die im vorigen Abschnitt gemachten Erfahrung fließen in das DMRG-Programm zur Behandlung von Fe_{30} ein. Es wird die gleiche Nummerierung verwendet (siehe Abb. 4.5), weil sie relativ gute Ergebnisse für das System mit $s = \frac{1}{2}$ lieferte.

Es werden wie oben nur die Grundzustands-Energien der Unterräume $\mathcal{H}(M)$ berechnet, um so die vorhergesagte Rotationsband-Struktur zu überprüfen. Thermodynamische Größen werden hier im Gegensatz zu Kapitel 3 nicht berechnet. Dafür wäre die Berechnung mehrerer angeregter Zustände nötig, was aber wegen der oben gemachten Erfahrungen nicht sinnvoll erscheint. Bei einer Auswahl von mehreren Zielzuständen würde die ohnehin schon unbefriedigende Genauigkeit weiter verschlechtert (siehe Abschnitt 3.8.2), so daß keine gesicherten Vorhersagen möglich wären.

Hinzu kommt die Tatsache, daß die Rechnungen für $s = \frac{5}{2}$ nicht bei gleich vielen m beibehaltenen Block-Zuständen durchgeführt werden können. Zum einen führen größere m zu einem größeren Bedarf an Speicherplatz, der Hauptgrund für die Wahl kleinerer m ist aber die Rechenzeit, die auf einige Tage für jeden Grundzustand eines $\mathcal{H}(M)$ begrenzt werden mußte. Den Hauptanteil der Rechenzeit verbringt der Algorithmus bei der Diagonalisierung des Superblock-Hamiltonians, dessen Dimension quadratisch von der Spin-Quantenzahl und der Anzahl m der beibehaltenen Blockzuständen abhängt: $\dim(\mathcal{H}^{\text{SB}}) = m^2 \cdot (2s + 1)^2$.

Abb. 4.8 zeigt die mit Hilfe der DMRG approximierten Eigenwerte der M -Unterräume beim Fe_{30} . Die Rechnungen wurden größtenteils mit $m = 60$ durchgeführt, wobei jeweils fünf „sweeps“ durchgeführt wurden. Die Grundzustände für niedrige M wurden teilweise mit $m = 50$, dafür aber mit mehr „sweeps“ berechnet. Der Algorithmus für feste Systemlänge bringt bei diesem System in vielen Fällen nicht wie in Abb. 4.4 mit jedem Durchgang eine Verbesserung. Der approximierte Eigenwert verharrt häufig für mehrere Iteration bei einem Wert und verbessert sich dann sprunghaft. Dieses Verhalten macht es schwierig abzuschätzen, wann eine DMRG-Rechnung die für das gewählte m maximale Genauigkeit erreicht hat und wann weitere Iterationen noch eine Verbesserung bringen.

Zwei mit gleichen Parametern gestartete DMRG-Rechnungen führen auch nicht immer zur gleichen Folge von genäherten Eigenwerten. Da das Lánczos-Verfahren mit einem zufälligen Startvektor begonnen wird, konvergieren zwei Diagonalisierungen des gleichen Operators gegen geringfügig voneinander abweichende Eigenvektoren. Der approximative Eigenvektor wird für die Berechnung der Dichtematrix herangezogen, deshalb werden bei zwei DMRG-Rechnungen mit gleichen Parametern evtl. verschiedene Zustände des Blocks beibehalten. Die Diagonalisierung des Superblocks erfolgt zwar beim Lánczos-Verfahren hier stets mit einer Genauigkeit von 10^{-12} im Eigenwert, doch scheint das Verfah-

4 DMRG für komplexe Moleküle

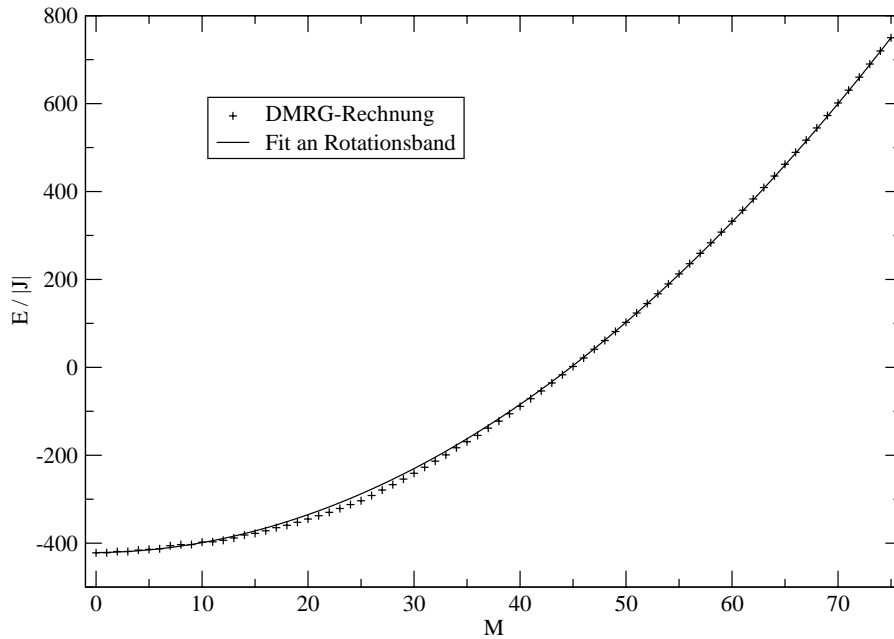


Abbildung 4.8: Approximierte Eigenwerte der Grundzustände der Unterräume $\mathcal{H}(M)$ bei Fe_{30} (unterstes Rotationsband)

ren anders als bei den Ring-Systemen und V_{20} sehr sensibel auf die geringen Abweichungen im Eigenzustand zu reagieren. Daher ist anders als bei den bisher betrachteten Systemen die benötigte Zahl von „sweeps“ für eine gewünschte Genauigkeit nicht mehr vorhersehbar.

Insbesondere die in Abb. 4.8 dargestellten Eigenwerte für kleine M sind deshalb mit wahrscheinlich relativ großen Fehlern behaftet. Das zeigen die Schwankungen zwischen den Werten für verschiedene M . Bei den bisher berechneten Spektren (diese Arbeit u. [6]) von kleinen Heisenberg-Systemen verläuft das unterste Band parabelförmig und ist daher „glatt“. Das DMRG-Spektrum zeigt hier bei kleinen M einen relativ unebenen Verlauf, der wegen der Erfahrung mit anderen Systemen wohl auf den Fehler des numerischen Verfahrens zurückzuführen ist und nicht auf etwaige Besonderheiten des Spektrums von Fe_{30} .

Es ist davon auszugehen, daß der relative Fehler in den Energien hier mindestens so groß wie im vorigen Abschnitt, also $\geq 1\%$ ist. Trotz dieses im Vergleich zu DMRG-Rechnungen an anderen Systemen relativ großen Fehlers können die Ergebnisse verwendet werden, um die Vorhersagen aus [7] zu verifizieren.

Da die berechnete Folge der $\mathcal{H}(M)$ -Grundzustände monoton mit M wächst, kann die Argumentation aus Abschnitt 4.3.1 angewendet werden. Die DMRG-Rechnungen geben eine Approximation des untersten Rotationsbandes $E_{\min}(S)$ wieder.

Der Koeffizient $D\left(30, \frac{5}{2}\right)$ kann deshalb berechnet werden. Aus den DMRG-Ergebnissen erhalten wir $D\left(30, \frac{5}{2}\right) = 6.17$, dieser Wert liegt damit unter dem in

[7] vorhergesagten $D = 6.23$, die Abweichung beträgt weniger als 1%. Als besten Wert für die Grundzustands-Energie konnten wir $E_0^{\text{DMRG}} = 422.1 J$ berechnen, sie liegt damit ca. 2.5% niedriger als die in [7] vorhergesagte Energie.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit Hilfe der DMRG-Technik die Vermutungen aus [7] gut bestätigt werden konnten. Es liegt zwar kein vollständiger numerischer Nachweis der Rotationsband-Struktur vor, weil die Genauigkeit der DMRG-Rechnungen hier nicht sehr hoch ist (siehe Abschnitt 4.3.2). Die Übereinstimmungen in der Form des untersten Bandes sowie die gute Bestätigung des vorhergesagten Koeffizienten $D\left(30, \frac{5}{2}\right)$ sprechen aber stark für die Gültigkeit der Vermutungen.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Berechnung von Grundzuständen von zweidimensionalen Molekülen wurde die DMRG-Technik hier so erweitert, daß Hamilton-Operatoren der Art von Gl. (4.1) behandelt werden können. Die Systeme müssen dann nicht mehr ringförmig (Nächster-Nachbar-Wechselwirkung) sein, sondern können eine beliebige symmetrische Wechselwirkungs-Matrix J aufweisen. Dazu müssen die komplexen Moleküle durch Nummerieren auf eine Dimension abgebildet werden. Dann kann das DMRG-Verfahren ohne große Veränderungen durchgeführt werden, die Unterschiede liegen in der nicht mehr vorhandenen Symmetrie der Blöcke sowie in einem höheren Aufwand der Rechnung, weil nun mehr Operatoren S_i^+ und S_i^z gespeichert werden müssen und die Diagonalisierung des Superblock-Hamiltonians wegen der größeren Zahl der Wechselwirkungen komplizierter wird.

Trotz dieses relativ primitiven Ansatzes, den alten Algorithmus weitgehend beizubehalten und einfach das zweidimensionale System als Kette mit weitreichenden Wechselwirkungen anzusehen, leistet das Verfahren teilweise gute Dienste. Bei V_{20} konnte die Grundzustands-Energie mit hoher Genauigkeit bestimmt werden, auch beim Ikosidodekaeder mit $s = \frac{5}{2}$ konnten die exakten Eigenwerte mit einem relativen Fehler kleiner als 1% reproduziert werden.

Bei Fe_{30} stieß das Verfahren in der hier entwickelten Implementierung an seine Grenzen. Die Ergebnisse zweier DMRG-Rechnungen mit gleichen Parametern führten nicht mehr nach der gleichen Zahl von Iterationen zum Ergebnis, die geringen Abweichungen in den mit dem Lánczos-Verfahren bestimmten Eigenzuständen machen sich über die Dichtematrix in einer verschiedenen Auswahl von Blockzuständen bemerkbar. Zur Behebung der Probleme könnte der Parameter m in den Rechnungen erhöht werden, doch wächst dann der Speicherbedarf und vor allen Dingen die Rechenzeit sehr stark an, was eine Durchführung auf den hier verwendeten Standard-PC's unmöglich macht. Bei der Implementierung besteht evtl. noch die Möglichkeit weiterer Optimierungen, doch wird sich der Computerressourcen-Bedarf nur in begrenztem Umfang verkleinern lassen. Erfolgversprechender dürfte die Entwicklung neuer DMRG-Techniken zur Behandlung von mehrdimensionalen Systemen sein.

Das erweiterte DMRG-Verfahren sieht das zu behandelnde System hier wieder als Kette an und berücksichtigt nicht die spezielle Form des Moleküls und

4 DMRG für komplexe Moleküle

damit auch nicht die meistens vorhandenen Symmetrien. So besitzt Fe_{30} z.B. eine dreizählige Symmetrie um ein beliebig gewähltes Dreieck. Es ist damit offensichtlich, daß die hier benutzte Superblock-Konfiguration mit zwei Blöcken für das System nicht optimal geeignet ist. Eine Konfiguration mit drei Blöcken gemäß dieser Symmetrie könnte die bessere Wahl sein. Es müßte dann auch wie in Kapitel 3 immer nur ein Block gespeichert werden, da sich die anderen beiden durch Drehung erzeugen ließen. Das Problem bei einer solchen Konfiguration ist die Dimension dieses Superblocks. Bei drei Blöcken und jeweils einem zugefügten Spin pro Iteration wäre die Dimension $\dim(\mathcal{H}^{\text{SB}}) = m^3 \cdot (2s + 1)^3$ und würde dabei schon bei kleinen m und s sehr groß werden.

Wir haben versucht, einen Algorithmus mit dieser Konfiguration zu entwickeln und zunächst die exakten Eigenwerte für das System mit $s = \frac{1}{2}$ zu reproduzieren. Die Abweichung von den bekannten waren in ersten Rechnungen sehr groß, es konnte aber bis jetzt nicht geklärt werden, ob Fehler in der Implementierung vorliegen oder ob das neue Verfahren in dieser Form ungeeignet ist. Grundsätzlich sollte allerdings ein Verfahren, das die Symmetrie eines Systems ausnutzt, einem anderen Verfahren überlegen sein, das diese ignoriert. Die Vereinigung der DMRG-Technik mit der Berücksichtigung von Symmetrien gestaltet sich jedoch schwierig und bedarf weiterer Überlegungen.

5 Diskussion

In dieser Arbeit wurden verschiedene Heisenberg-Systeme mit Hilfe der DMRG-Technik untersucht. Das sind zum einen die ringförmigen Systeme, insbesondere der Ring aus zehn Eisenionen („ferric wheel“). Zum anderen wurde versucht, mit einer Erweiterung der DMRG-Technik auch Systeme mit mehr Wechselwirkungen als nur zwischen den direkten Nachbarn auf einem Ring zu untersuchen.

Die in Kapitel 3 beschriebenen Rechnungen zum „ferric wheel“ haben gute Ergebnisse erzielt. Die Grundzustands-Energie konnte mit hoher Genauigkeit approximiert werden. Außerdem konnten mit Hilfe von gemischten Zuständen auch angeregte Zustände gefunden werden, was Vorhersagen für thermodynamische Größen bei kleinen Temperaturen ermöglichte. Es erscheint sehr schwierig, den vorhersagbaren Temperaturbereich (hier ungefähr bis $T = 1 \frac{|J|}{k_B}$) zu vergrößern. Wegen der steigenden Zustandsdichte bei größeren Energien würde sich das Intervall, in dem alle Eigenwerte vollständig bestimmt sind, nur vergrößern, wenn deutlich mehr Zielzustände beim DMRG-Verfahren verwendet würden. Da diese Anzahl durch den Parameter m begrenzt ist (wir haben maximal $\frac{1}{5}m$ Zielzustände benutzt), müßten dazu zunächst größere Werte für m ermöglicht werden. Da die Rechenzeit des Verfahrens proportional zu m^3 ist [10], läßt sich m auch bei Verwendung von leistungsfähigeren Computer-Systemen nicht um Größenordnungen verändern.

Die DMRG-Technik ist also nicht in der Lage, Vorhersagen für thermodynamische Größen bei höheren Temperaturen zu machen. Auch andere numerische Verfahren, die mit dem vollen Heisenberg-Hamiltonian (evtl. in Unterräumen) rechnen, werden bei der Berechnung von angeregten Zuständen scheitern. So liefert etwa der Lanczos-Algorithmus (auch erweiterte Algorithmen, etwa [19]) auch dann nur wenige angeregte Zustände, wenn die Matrix des Hamilton-Operators vollständig als dünnbesetzte Matrix vorliegt (eine Speicherung mit allen Elementen ist bei den vorkommenden Dimensionen unmöglich). Diese iterativen Diagonalisierungs-Verfahren finden Eigenwerte an den Rändern des Spektrums, bzw. nahe von 0 (bei Invertieren des Operators), aber nicht dazwischen.

Um thermodynamische Größen über große Temperaturbereiche vorhersagen zu können, muß die grundlegende Form des Spektrums bekannt sein. Hier können approximative Hamilton-Operatoren wie das Rotationsband-Modell [6] oder Approximationen der Zustandsdichte helfen.

Bei den komplexen Molekülen wurde ein erweitertes DMRG-Verfahren eingesetzt. Es konnten zwar die exakten Ergebnisse für weniger komplizierte Moleküle (V_{20} , Ikosidodekaeder mit $s = \frac{1}{2}$) reproduziert werden. Die Genauigkeit war aber schon relativ schlecht im Vergleich zu den Ringsystemen, obwohl die

5 Diskussion

Rechnungen sehr aufwändig waren. Damit ist die DMRG-Technik hier den exakten numerischen Methoden unterlegen, denn die Berechnung von angeregten Zuständen wie bei den Ringen erscheint hier aussichtslos, die ohnehin geringe Genauigkeit würde sich bei Verwendung mehrerer Zielzustände weiter verschlechtern.

Mit Hilfe der DMRG konnte aber grundsätzlich nachgewiesen werden, daß Fe_{30} eine Rotationsband-Struktur besitzt, auch die vorhergesagten Koeffizienten konnten bestätigt werden. Die Eigenwerte des Hamilton-Operators sind für Fe_{30} bis jetzt mit keiner anderen numerischen Methode berechnet worden, wegen der großen Dimension erscheint uns eine Behandlung mit exakter Numerik auch bei Beachtung der Symmetrien zur Zeit unmöglich.

Die Möglichkeiten der DMRG bei angeregten Zuständen sind wegen des oben gesagten sehr begrenzt. Aber neben den hier berechneten Energie-Eigenwerten können auch die approximierten Grundzustände selbst untersucht werden. So lassen sich aus den für die einzelnen Spins i gespeicherten Operatoren S_i^z und S_i^+ Korrelationsfunktionen im Grundzustand berechnen, z.B. $\langle \psi_0 | S_i^z S_m^z | \psi_0 \rangle$. Mit Hilfe solcher Größen können dann etwa Quantenphasenübergänge untersucht werden.

Solche Untersuchungen könnten mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren für die Ringsysteme mit relativ kleinen Erweiterungen an der Implementierung durchgeführt werden. Bei den komplexen Molekülen ist die Ungenauigkeit in den approximierten Grundzuständen wegen der relativ großen Fehler in den Energien wahrscheinlich zu groß. Um hier weitere Untersuchungen mit Hilfe der DMRG-Technik durchführen zu können, ist zunächst die Entwicklung eines Verfahrens nötig, das sich die vielfältigen Symmetrien zunutze macht. Wir schätzen die DMRG-Technik jedoch wegen der Erfolge bei den Ringsystemen als grundsätzlich geeignet ein, auch für mehrdimensionale Systeme bessere Ergebnisse zu erzielen.

Literaturverzeichnis

- [1] TAFT, KINGSLEY L., CHRISTOPHER D. DELFS, GEORGIA C. PAPAETHYMIU, SIMON FONER, DANTE GATTESCHI und STEPHEN J. LIPPARD: $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$, a molecular ferric wheel. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:823, 1994.
- [2] MÜLLER, ACHIM, S. SARKAR, SYED QAISER NAZIR SHAH, HARTMUT BÖGGE, MARC SCHMIDTMANN, SH. SARKAR, PAUL KÖGERLER, B. HAUPTFLEISCH, A.X. TRAUTWEIN und V. SCHÜNEMANN: *Archimedean synthesis and magic numbers: "Sizing" giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38:3238, 1999.
- [3] MÜLLER, A., P. KÖGERLER und AWM DRESS: *Giant metal-oxide-based spheres and their topology: from pentagonal building blocks to keplerates and unusual spin systems*. *Coordination Chemistry Reviews*, 222:193–218, 2001.
- [4] SCHNACK, JÜRGEN: *Selected small quantum systems: Theoretical techniques, fundamental properties, and thermodynamics*. Universität Osnabrück, 2001. Habilitationsschrift.
- [5] SCHNACK, JÜRGEN: *Properties of the first excited state of nonbipartite Heisenberg spin rings*. *Phys. Rev. B*, 62:14855, 2000.
- [6] SCHNACK, JÜRGEN und MARSHALL LUBAN: *Rotational modes in molecular magnets with antiferromagnetic Heisenberg exchange*. *Phys. Rev. B*, 63:014418, 2001.
- [7] SCHNACK, JÜRGEN, MARSHALL LUBAN und ROBERT MODLER: *Quantum rotational band model for the Heisenberg molecular magnet $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$* . *Europhys. Lett.*, 2001. accepted.
- [8] WHITE, STEVEN R.: *Density-matrix algorithms for quantum renormalization groups*. *Phys. Rev. B*, 48:10345, 1993.
- [9] WHITE, STEVEN R.: *Density Matrix Formulation for Quantum Renormalization Groups*. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2863–2866, 1992.
- [10] SCHOLLWÖCK, ULRICH: *Le groupe de renormalisation numérique dans l'espace reel: application aux chaînes de spin quantiques*. Doktorarbeit, Université de Paris-Sud U.F.R. scientifique d'Orsay, 1995.

Literaturverzeichnis

- [11] SCHMITTECKERT, PETER: *Interplay Between Interaction And Disorder In One-Dimensional Fermi Systems*. Doktorarbeit, Universität Augsburg, 1996.
- [12] PESCHEL, I., X. WANG, M. KAULKE und K. HALLBERG: *Density-Matrix Renormalization*. Springer, Berlin, 1999.
- [13] WILSON, K.G.: *the renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem*. Rev. Mod. Phys., 47:773, 1975.
- [14] BÄRWINKEL, K., H.-J. SCHMIDT und J. SCHNACK: *Structure and relevant dimension of the Heisenberg model and applications to spin rings*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 212:240–250, 2000.
- [15] FEYNMAN, R.P.: *Statistical Mechanics: A Set Of Lectures*. Benjamin Reading, MA, 1972.
- [16] CULLUM, JANE K. und RALPH A. WILLOUGHBY: *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, Band I Theory. Birkhäuser, Boston, 1985.
- [17] BAI, Z., J. DEMMEL und J. DONGARRA (Herausgeber): *Templates for the Solution of Algebraic Eigenvalue Problems*, Kapitel Lanczos Method. Society for Industrial & Applied Mathematics, 2000.
- [18] LAPACK - Linear Algebra PACKage. <http://www.netlib.org/lapack>.
- [19] NAG Numerical Fortran77 library. <http://www.nag.com>, Routine F02FJF.
- [20] BÄRWINKEL, K., H.-J. SCHMIDT und J. SCHNACK: *Ground state properties of antiferromagnetic Heisenberg spin rings*. J. Magn. Magn. Mater., 220:227, 2000.
- [21] LIEB, ELLIOT H., T.D. SCHULTZ und DANIEL C. MATTIS: *Antiferromagnetic chain*. Ann. Phys. (N.Y.), 16:407, 1961.
- [22] LIEB, ELLIOT H. und DANIEL C. MATTIS: *Ordering energy levels of interacting spin systems*. J. Math. Phys., 3:749, 1962.
- [23] KAULKE, MATTHIAS: *Anwendung der Dichtematrix-Renormierung auf nichthermitesche Probleme*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 1999.
- [24] MERZBACHER, EUGEN: *Quantum Mechanics*. Wiley, NY, 1998.
- [25] LUSCOMBE, JAMES H., MARSHALL LUBAN und FERDINANDO BORSA: *Classical Heisenberg model of magnetic ring clusters: Accurate approximations for correlation functions and susceptibility*. J. Chem. Phys., 108:7266, 1998.
- [26] SCHRÖDER, CHRISTIAN: *Numerische Simulationen zur Thermodynamik magnetischer Strukturen mittels deterministischer und stochastischer Wärmedankopplung*. Doktorarbeit, University of Osnabrück, 1999.

- [27] JECKELMANN, ERIC und STEVEN R. WHITE: *Density-matrix renormalization-group study of the polaron problem in the Holstein model*. Phys. Rev. B, 57(11):6376–6385, 1998.
- [28] Diese Argumentation geht auf eine Anfrage von Prof. Dr. Bärwinkel im Seminarvortrag zu dieser Arbeit zurück.
- [29] LIANG, SHOUDAN und HANBIN PANG: *Approximate diagonalization using the density-matrix renormalization-group method: A two-dimensional-systems perspective*. Phys. Rev. B., 49(13):9214, 1994.
- [30] SCHNACK, JÜRGEN: *persönliche Mitteilung*. Projektionsmethode bei V_{20} .
- [31] AXENOVICH, MARIA und MARSHALL LUBAN: *Exact ground state properties of the classical Heisenberg model for giant magnetic molecules*. Phys. Rev. B, 63:100407, 2001.
- [32] SCHNACK, JÜRGEN: *persönliche Mitteilung*.
- [33] SCHNACK, JÜRGEN: *persönliche Mitteilung*. Daten von Prof. Dr. J. Richter, Magdeburg.

Danksagung

Diese Diplomarbeit ist in der Arbeitsgruppe „Makroskopische Systeme und Quantentheorie“ des Fachbereichs Physik der Universität Osnabrück entstanden.

Herr Prof. Dr. Heinz-Jürgen Schmidt hat sich dankenswerterweise dazu bereit erklärt, die Betreuung der Arbeit zu übernehmen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Jürgen Schnack, der mir bei allen Problemen während dieser Arbeit stets zur Seite stand. Mit seinen vielzähligen Ideen hat er die Arbeit häufig entscheidend vorangebracht.

Ich danke Prof. Marshall Luban, daß er mir im Juni diesen Jahres einen dreiwöchigen Aufenthalt am Ames Laboratory in Iowa / USA ermöglicht hat und mich in dieser Zeit betreut hat.

Außerdem möchte ich Dipl.-Phys. Felix Homann für seine Hilfe bei verschiedenen Problemen mit dem Textsatzsystem \LaTeX danken.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den aufgeführten Hilfsmitteln verfaßt zu haben.

Osnabrück, im November 2001

— Matthias Exler —