UNIVERSITÄT DORTMUND

Untersuchung quantenmechanischer Korrelationseffekte mit der Dichtematrix-Renormierungsgruppe

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung Physik
der Universität Dortmund

vorgelegt von

Kay Hamacher

November 2001

Tag der mündlichen Prüfung	20. Dezember 2001
Vorsitzender und Prodekan	Prof. Dr. E. Reya
1. Berichterstatter	Priv.-Doz. Dr. W. Wenzel
2. Berichterstatter	Prof. Dr. H. Keiter
Vertreter der promovierten wissenschaftlichen Mitarbeiter	Dr. D. Lüke

“Nicht weil es schwer ist, wagen wir es nicht, sondern weil wir es nicht wagen, ist es schwer.”

Lucius Annaeus Seneca

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung und Vorwort

Eines der Hauptarbeitsgebiete der theoretischen Festkörperphysik ist die Betrachtung der *elektronischen Struktur der Materie*. Neben dem großen wissenschaftlichen Interesse über den Aufbau von Festkörpern und ihren prinzipiellen Eigenschaften hat die elektronischen Struktur von Substanzen auch eine hohe anwendungsbezogene Relevanz – beispielsweise sind solche Kenntnisse wichtig, um Halbleiter zu verstehen, optischen Eigenschaften von Materialien nachzuspüren oder die Suche nach Hoch-T_c-Supraleitern zu beschleunigen, bzw. überhaupt den Mechanismus des Ladungstransport zu verstehen.
Dadurch umfaßt dieses Gebiet sowohl prinzipielle Fragen zum Verständnis der Natur als auch Ansätze zur Entwicklung neuer Materialien.

Bei der theoretischen Beschreibung der elektronischen Struktur stellt sich heraus, daß quantenmechanische Effekte eine große Rolle spielen. Insbesondere Effekte, welche mit magnetischen Eigenschaften verknüpft sind, sind durch quantenmechanische Einflüsse hervorgerufen. Schon früh wurde bemerkt, daß einfache Approximationen [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] wie die Hartree-Fock-Näherung einen wichtigen Aspekt vernachlässigen: die *Korrelation* der zu untersuchenden Elektronen, wie sie sich beispielsweise beim sogenannten "Korrelationsloch" manifestieren [9].

Aber der Begriff der Korrelation spielt noch eine weitere wichtige Rolle. Die Bestimmung sogenannter *Korrelationsfunktionen*, die Erwartungswerte quantenmechanischer Operatoren in Eigenzuständen des Systems sind, ist von großem Interesse, da solche Funktionen auch experimentell zugänglich sind [10, 11, 12, 8].

In dieser Arbeit wird die *Dichtematrix-Renormierungsgruppe (DMRG)* als numerischer Ansatz zur Behandlung von quantenmechanischen Korrelationseffekten [13, 14, 15, 16] betrachtet und auf einige prominente Fragestellungen der theoretischen Festkörperphysik und der theoretischen Chemie angewandt.

Die Arbeit ist dabei wie folgt strukturiert:

Kapitel 2 – Einführung in die DMRG In diesem Teil der Arbeit wird der Algorithmus der Dichtematrix-Renormierungsgruppe und die Grundideen der DMRG vorgestellt, sowie in den Kontext anderer numerischer Methoden gestellt. Es sollen dabei auch die eventuell auftretenden Beschränkungen und Besonderheiten nicht verschwiegen werden.

Kapitel 3 – Betrachtungen zu $\mathbf{NaV_2O_5}$ Der Einfluß von d-Elektronen auf die Eigenschaften von Materialien ist besonders interessant [17] und manifestiert sich unter anderem auch in NaV_2O_5. Es wurde vor kurzem ein Modell vorgeschlagen, welches das Niedrigtemperaturverhalten von NaV_2O_5 zu beschreiben versucht. Dieses Modell wird im Kapitel 3 mit Hilfe der DMRG untersucht und die Ergebnisse unter Zuhilfenahme von Resultaten aus einer Spinoperatortheorie zur Beantwortung der Frage, ob das Modell geeignet ist, vorgestellt.

Kapitel 4 – Ungeordnete Spinketten Wenn in quasi-eindimensionalen Verbindungen, welche durch ein Heisenberg-artiges Modell beschreibbar sind, Störstellen eingefügt werden, ändern sich die Kopplungskonstanten, die den Austausch beschreiben. Ist die Verteilung der Störstellen stochastischer Natur, so unterliegen auch die Kopplungskonstanten einer zufälligen Verteilung. In diesem Kapitel wird untersucht, ob die aus einer approximativen Renormierungsgruppen-Behandlung [18, 19] stammenden Resultate reproduzierbar sind. Hierzu wurden intensive Rechnungen durchgeführt und mit Hilfe von weiteren Betrachtungen in den Kontext von bereits bekannten Ergebnissen gestellt.

Kapitel 5 – Ein 1D-Modell für 2D dimerisierte Heisenbermodelle Eine Studie zu zweidimensionalen dimerisierten Heisenbergmodellen [20] förderte eine topologische Realisation zu Tage, die streifenförmig ist und unter Vernachlässigung der Zwischen-Streifen-Kopplung auf ein eindimensionales Modell abgebildet werden kann. Das Modell wird in diesem Kapitel untersucht und die Ergebnisse zum Skalierungsverhalten der Lücke aus Skalenargumenten werden anhand der vorgestellten Daten verifiziert. Weiterhin wurden numerische Ergebnisse aus o.g. Arbeit überprüft, dadurch eine in [20] vorgenommene Extrapolation gerechtfertigt, und Betrachtungen zur Art der Anregung angestellt.

Kapitel 6 – Das Hubbard-Modell mit übernächstem-Nachbar-Hopping Es werden Resultate aus Rechnungen zum eindimensionalen Hubbard-Modell mit übernächstem-Nachbar-Hopping vorgestellt und in den Rahmen der aktuellen Forschungserkenntnisse gestellt. Ziel ist hierbei zu ermitteln, wie sich die Fermipunkte unter Variation der On-Site-Energie U verändern. Die Relevanz der Lage von Fermiflächen ist weithin bekannt und schlägt sich z.B. in optischen Eigenschaften, Transportkoeffizienten oder in der Behandlung von Supraleitern [12, 11] nieder.

Zudem finden sich noch einige Betrachtungen zu diesem Modell mit nur nächstem-Nachbar-Hopping und zum allgemeinen Konvergenzverhalten der DMRG. Hierfür werden die DMRG-Ergebnisse mit Resultaten aus anderen Verfahren und analytischen Betrachtungen kombiniert.

Kapitel 7 – Quantenchemie mit der DMRG Während sich die Festkörperphysik zumeist mit der Betrachtung einer großen Zahl von quantenmechanisch korrelierten Elektronen befaßt und hierbei große Fortschritte in diesem Kontext erzielt hat, zielt die Quantenchemie sozusagen von der anderen Seite auf die korrekte Beschreibung von quantenmechanischen Systemen ab, indem sie versucht die Verhältnisse in einzelnen Molekülen möglichst exakt zu erfassen. In [1] wird daher auch das letztendliche Bestreben als Vereinheitlichung von Quantenchemie und Festkörperphysik propagiert, indem sich beide Bereiche befruchten und angleichen.

In diesem Kapitel soll dazu ein Beitrag geliefert werden, indem die DMRG als ein Verfahren der theoretischen Physik auf ein Problem der theoretischen Chemie angewandt wird. Es wird sich zeigen, daß die DMRG einige Vorteile gegenüber den bisher benutzten quantenchemischen Verfahren zeigt. Zudem werden Betrachtungen zu einer effizienten Implementierung angestellt und einfache Moleküle berechnet.

Kapitel 8 – Technische Verbesserungen der DMRG Hier werden einige Verbesserungen vorgestellt, die während der Entwicklung des Dichtematrix-Renormierungsgruppe-Paketes und den Berechnungen mit diesem entworfen und implementiert wurden.

Anhang A – Darstellung der DMRG-Implementation Dieser Anhang dient zur Erläuterung des gewählten Zugangs zur Dichtematrix-Renormierungsgruppe und einige Bemerkungen über Besonderheiten, die in dem erstellten Programmpaket eingebaut wurden, werden erläutert. In einem eigenen Unterkapitel wird die Parallelisierung dargelegt.

Anhang B – Vorzeichen bei fermionischen Mehrfachoperatoren Die Anwendung von Operatoren der Form $\hat{o}_{i_1}\hat{o}_{i_2}\cdots\hat{o}_{i_N}$ bedingt im DMRG-Paket die Notwendigkeit, Vertauschungen durchzuführen. Bei fermionischen Operatoren mit den bekannten Antikommutationsregeln führt dies zu Vorzeichenwechseln. In diesem Anhang werden einige Sätze, welche im Programm implementiert werden mußten, entwickelt und bewiesen.

ab Seite 182 schließen sich das Literatur-, das Abbildungs- und das Tabellenverzeichnis, eine Übersicht über die wissenschaftlichen Beiträge, die aus dieser Arbeit stammen, sowie eine Danksagung an.

Kapitel 2

Die Dichtematrix-Renormierungsgruppe

Die Dichtematrix-Renormierungsgruppe [15, 14, 13] ist ein iteratives Verfahren zur Bestimmung des oder der niedrigsten Eigenwerte eines physikalischen Systems. Neben der Berechnung dieser Eigenwerte ist es zudem möglich, Erwartungswerte von Operatoren in den dazugehörigen Eigenzuständen zu ermitteln. Ihre Entstehung verdankt die Dichtematrix-Renormierungsgruppe den Ideen der Renormierungsgruppe [21, 22, 23, 24, 25, 26] und den Betrachtungen zu Dichtematrizen in der Quantenmechanik [27, 3].

2.1 Die DMRG und ihr Umfeld

Bis zu den ersten Publikationen [15, 14] über die Anwendung der DMRG auf eindimensionale Modelle wurden für numerische Untersuchungen von physikalischen und quantenchemischen Systemen andere Verfahren genutzt, die hier kurz ohne Anspruch auf Vollständigkeit vorgestellt und charakterisiert werden sollen. Da diese Arbeit sowohl Modelle der theoretischen Physik als auch der quantenchemische Fragestellungen untersucht, sind hier entsprechend auch Methoden aus beiden Fachgebieten zu nennen. Die folgenden Bemerkungen dienen dazu, die Vor- aber auch die Nachteile der DMRG einordnen zu können:

- <u>Vollständige Diagonalisierung</u>
  Hierzu wird in einer endlichen Basis der Hamiltonoperator ausgewertet und die

daraus resultierende Matrix mittels bekannter Routinen wie etwa denen aus [28] oder der bekannten NAG-Bibliothek diagonalisiert – z.B. mittels Jacobi-Rotationen [29] und ähnlicher Verfahren [30].

Der gewaltige Vorteil dieser Methode liegt in zwei Punkten begründet: zum einen treten Fehler nur aufgrund von numerischen Effekten auf, welche aber durch aufmerksame Implementation eliminiert werden können, und zum zweiten ist aus der Kenntnis des vollständigen Spektrums des Systems und aller seiner Eigenzustände es ebenso möglich, alle thermodynamischen Größen zu extrahieren.

Der größte Nachteil des Verfahrens ist der numerische Aufwand: erstens ist die Speicherung einer eventuell sehr großen Matrix von Nöten. Da in zusammengesetzten Systemen die Größe des Hilbertraums exponentiell mit der Anzahl der Teilchen wächst, erreicht man hier sehr schnell die Grenzen der Ressourcen – selbst bei geschickter Ausnutzung von Symmetrien. Bei manchen Systemen wie z.B. Phononen ist dies ohnehin nicht möglich, da deren Anzahl nicht fixiert und somit der Hilbertraum unendlich ist.

Neben dem Speicherbedarf ist die Diagonalisierung großer Matrizen zeitaufwendig. Zudem tritt in vielen physikalischen Systemen noch ein weiterer Effekt auf: die Matrizen können dünn besetzt sein, d.h. viele Einträge sind sehr klein bzw. Null. Dann werden Verfahren wie die o.g. Jacobi-Rotationen numerisch sehr ungenau und zudem noch aufwendiger, es sollten in diesen Fällen daher spezielle Algorithmen gewählt werden.

- Approximative Eigenwertbestimmung in einer vollständigen Basis

  Hier sind unter anderem das Lanczos-Verfahren [31] oder der Conjugate-Gradient-Algorithmus [32] zu nennen. Es wird dabei immer die Auswertung des Hamiltonoperators in einer festen Basis durchgeführt.

  Durch geschickte Nutzung des Speichers sind diese Methoden weit weniger speicherintensiv als die vollständige Diagonalisierung. Zudem ist der numerische Aufwand geringer.

  Als Nachteil gegenüber der vollständigen Diagonalisierung ist zu nennen, daß natürlich nur der niedrigste oder einige wenige tief liegende Eigenwerte ermittelt werden. Man kann aber immerhin schon etwas größere Systeme[1] behandeln.

[1] Gegenüber der vollständigen Diagonalisierung kann man z.B. in Heisenbergmodellen die Spinzahl von ca. 16 auf ca. 35 erhöhen.

- Quanten-Monte-Carlo
  Mittels der Monte-Carlo-Methode lassen sich bestimmte Integrale berechnen [33]. Dadurch wird auch die Integration der Schrödinger-Gleichung ermöglicht [34, 6]. Das sogenannte Vorzeichenproblem der Quanten-Monte-Carlo-Methode, welches bei fermionischen Operatoren und frustrierten Systemen auftritt, schafft hier einige Probleme, da in einem solchen Fall numerische Schwierigkeiten auftreten, für die bisher noch keine befriedigende Lösung gefunden wurde. Weiterhin ist bei der Bestimmung von Größen durch stochastische Verfahren wie z.B. Monte-Carlo-Integration zu berücksichtigen, daß die zu berechnenden Werte durch statistische Fluktuationen gekennzeichnet sind. Daher müssen eventuell längere Mittelungen durchgeführt werden, um verläßliche Fehlerschätzungen anstellen zu können. Zudem tritt in kritischen Systemen noch der Effekt des "Critical Slowing Down" auf, so daß die o.g. Mittelung zur Unterdrückung von Fluktuationen nur äußerst aufwendig zu realisieren ist. Zu den Vorteilen der Quanten-Monte-Carlo-Methode zählt vor allem, daß sie in beliebigen Dimensionen durchgeführt werden kann, wie schon die "traditionelle" Monte-Carlo-Integration, die die Auswertung von n-dimensionalen Integralen in hohen Dimensionen leichter macht als beispielsweise Gitterverfahren [35].
- Configuration-Interaction
  Dieses quantenchemische Verfahren und seine Erweiterungen wie etwa die Multi-Reference-Configuration-Interaction (MRCI) sind etablierte Verfahren der aktuellen Quantenchemie [36, 37, 5, 38]. In seinen diversen Varianten skaliert der numerische Aufwand mit der Elektronenzahl wie $\sim N^6$ bis zu exponentiellem Wachstum (Full-CI). Entsprechend der großen Bedeutung dieses Verfahrens sind zahlreiche Untersuchungen und Verbesserungen angestellt worden, die die Genauigkeit kontinuierlich verbessert und bestätigt haben.
  Der numerische Aufwand kann zudem durch die Nutzung massiv-paralleler Implementationen in den Griff bekommen werden [39].
  Allerdings setzt die Skalierung mit mindestens der sechsten Potenz der Elektronenzahl auch hier Grenzen. Zudem existiert noch das sog. Extensivitätsproblem, welches die Beobachtung bezeichnet, daß z.B. die ermittelte Energie nicht extensiv ist.

- Dichtefunktionaltheorie
  Diese Methode [6, 36] setzt auf ein Theorem von Hohenberg und Kohn [40] auf, welches besagt, daß die Grundzustandsenergie eines nicht-entarteten Systems ein Funktional der Elektronendichte ist und genau dann minimal wird, wenn diese Dichte der tatsächlich realisierten entspricht. Die Frage nach der Form dieses Funktionals beantwortet das Theorem allerdings nicht. Die Berücksichtigung von Korrelationen, wie sie gerade einige der interessantesten Effekte bedingen, ist daher schwer, z.B. werden die Korrelationseffekt der d- oder f-Elektronen von metallischen Ionen nicht korrekt beschrieben. Diese sind aber beispielsweise zum Verständnis von physikalischen Prozessen in biologischen Systemen notwendig [41, 42].
  Allerdings können mit der Density-Functional-Theory (DFT) auch Festkörper in vielen Aspekten untersucht werden.

2.2 Die Entwicklung der DMRG

Agent Smith: "NEVER SEND A HUMAN TO DO A MACHINE'S JOB."
The Matrix, 1998

Als historisches Fundament für die Dichtematrix-Renormierungsgruppe kann ohne Zweifel die Renormierungsgruppe von Wilson für das Kondo-Problem[2] angesehen werden. Der Kondo-Effekt[3] [7] bezeichnet das Auftreten eines Minimums im elektrischen Widerstand als Funktion der Temperatur in einem nicht-magnetischen Festkörper, der mit magnetischen Störstellen dotiert ist. Die Betrachtung dieses Effektes mit der Renormierungsgruppe durch Wilson, welcher 1982 für seine Arbeiten über kritischen Phänomene und Phasenübergänge den Nobelpreis zugesprochen bekam, war ein großer Schritt im Bereich der statistischen Physik.
Die von Wilson angewandte Methode unterteilt das zu untersuchende System zunächst in kleine Blöcke und besteht aus diesen Schritten:

1. Es werden mehrere Blöcke zu einem zusammengefaßt und diagonalisiert.
2. Das Spektrum wird derart abgeschnitten, daß nur eine feste Zahl der energetisch tiefsten Zuständen beibehalten werden. Dieses Auswahlkriterium macht den Unterschied zur DMRG aus – wie weiter unten klar werden wird.

[2] sowie die Renormierungsgruppe für kritische Phänomene

[3] Der Kondo-Effekt wurde mittlerweile ebenfalls mit der DMRG behandelt [43]

3. Die Operatoren, die die Wechselwirkung zwischen den anderen Blöcken und dem diagonalisierten und approximierten Block in Schritt 2 vermitteln, werden auf die neue, trunkierte Basis transformiert.
4. Iteriere weiter mit Schritt 1.

Durch den schrittweisen Einbau von immer mehr Blöcken in den approximierten wird so aus einem System mit einem großen Hilbertraum ein genähertes System mit wesentlich kleinerem Hilbertraum. Dadurch ändert sich auch in jedem Schritt der Hamiltonoperator. Sobald keine Änderungen mehr in diesem zu verzeichnen sind, bricht die Iteration ab, da der sogenannten Renormierungsgruppenfluß der Kopplungskonstanten, die den Hamiltonoperator charakterisieren, dann zu einem Fixpunkt gelangt ist. Dieses zeigte im nieder-energetischen Bereich dasselbe Verhalten wie das Originalsystem.
Zunächst war die Hoffnung, daß sich dieses Vorgehen auch auf andere Systeme wie das Heisenbergmodell anwenden ließe. Allerdings stellte sich heraus, daß eine Eigenschaft des Kondoproblems und anderer Quantum-Impurity-Modelle – nämlich die exponentiell abfallenden Stärke der Kopplungen von Block zu Block – im Hubbard- oder Heisenbergmodell nicht realisiert ist. Während die stark abfallende Kopplung eines Blocks an den approximierten Block im Kondoproblem nur zu einer jeweils immer kleiner werdenden Störung führt und so eine dramatische Änderung an den Zuständen, die bereits eingebaut wurden, nicht wahrscheinlich ist, sind die Kopplungen von Gitterplätzen in den anderen Modellen alle von der gleichen Größenordnung und die Grundzustände von Subsystemen müssen nicht unbedingt zum Grundzustand eines größeren Systems beitragen.
Dies läßt sich sehr schön schon mit einer eingespannten, schwingenden Saite und ihren Eigenzuständen demonstrieren. Abbildung 2.1 zeigt die Verhältnisse in diesem Fall und macht deutlich, daß die Eigenzustände kleinerer Systeme nicht den Grundzustand eines großen Systems darstellen müssen.

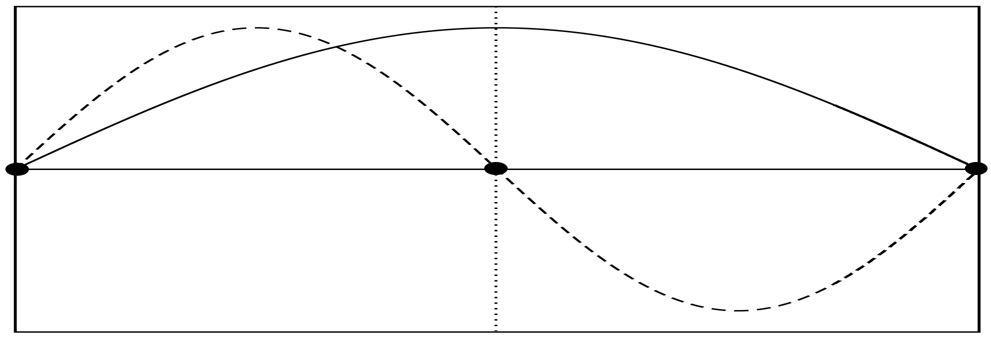


Abbildung 2.1 Eine eingespannte Saite. Die durchgezogene Linie zeigt den Grundzustand des großen Systems (Einspannpunkte ganz links und ganz rechts). Die gestrichelte Linie zeigt den Grundzustand einer Saite in einem kleineren System (Einspannpunkte ganz links und in der Mitte). Diese Schwingung ist als Fortsetzung im großen System aber gerade nicht der Grundzustand, sondern der erste angeregte (Fortsetzung der gestrichelten Linie nach rechts).

In Wilsons Ansatz werden die zusammengefaßten Blöcke ohne Rücksicht auf die Umgebung diagonalisiert. Dies führt auch im Beispiel aus Abbildung 2.1 zu der Problematik den falschen Zustand zu wählen, da der Zustand im kleineren System *nichts* von den Verhältnissen und Auswirkungen der Umgebung erfahren kann.

Diese Problematik wurde erkannt und sollte zunächst durch geeignete Wahl der Randbedingungen behoben werden [13, 44, 45]. Dies war für Ein-Teilchen-Probleme auch von Erfolg gekrönt [44, 45], dennoch zeigt sich schnell, daß weitere Betrachtungen notwendig waren, um die Auswirkungen der Umgebung – sollte diese eben nicht so schwach sein wie im Kondoproblem – zu berücksichtigen.

Während die Antwort auf die Frage nach der Art und Weise, wie Randeffekte der Umgebung sich auf die Auswahl der beizubehaltenden Zustände beim Abschneiden des Spektrums eines Blockes auswirken, bei Wilson und dem von ihm bearbeiteten Kondoproblem unwichtig und in [44] statisch und problemunabhängig war, geht die Idee der Dichtematrix-Renormierungsgruppe gerade auf diese Frage ein und wählt die Zustände anhand ihres Gewichtes in einem approximierten Gesamtsystem – auch Superblock genannt – aus. Dadurch wird insbesondere die Wahl der Randbedingungen aus [44, 45] und ähnlicher Methoden überflüssig und die Auswahl der Zustände problembezogen und nicht generell vorgenommen.

2.3 Der Ablauf einer DMRG-Rechnung

Zunächst ist zu bemerken, daß man gemeinhin zwischen zwei verschiedene Varianten differenziert: den "Infinite System Size" und den "Finite System Size"-Algorithmus. Ersterer ist im allgemeinen geeignet, beliebig große Systeme (teils mit Reflexionssymmetrie) zu berechnen. Allerdings werden in diesem die durch die Umgebung aufgeprägten Randbedingungen anders erreicht als im zweiten Vorgehen. In diesem wird iterativ die Umgebung immer verbessert und dadurch auch die Wellenfunktion des betrachteten Systems "realistischer". Da der Algorithmus für endliche Systemgrößen schon das zu betrachtende System in seiner vollen Größe benötigt, wird zuerst immer der "Infinite System Size"-Algorithmus angewandt, um die zu untersuchende Systemgröße herzustellen und dann mit der finiten Variante fortzufahren. Der "Infinite Systemgröße Size"-Algorithmus als solcher fristet mittlerweile nur noch ein Schattendasein, da die zweite Variante wesentlich bessere Resultate durch die ihr innewohnende iterative Verbesserung der Zustände im System und in der Umgebung liefert.

2.3.1 Der "Infinite System Size"-Algorithmus

Diese Form des DMRG-Algorithmus baut sukzessive Sites in ein Fragment A des Gesamtsystems ein und hält die Größe des Hilbertraums auf diesem Fragment konstant bei maximal m. Durch den ständigen Einbau von neuen Sites lassen sich Werte, die für das Fragment A als Funktion der Länge L ermittelt wurden, zum thermodynamischen Limes hin ($L \to \infty$) extrapolieren.
Liegt ein System mit Reflexionsymmetrie vor, so kann diese derart ausgenutzt werden, daß das System A gespiegelt zum Fragment A' gemacht wird. Dies ist in der Abbildung 2.2 b) skizziert.

Wie wird aber nun eine Site eingebaut, die relevanten Zustände ausgewählt und auf eine neue Basis transformiert? Dazu wird in dem Algorithmus wie folgt vorgegangen – hier exemplarisch für Spinsysteme. Vergleich zur Illustration mit der Abbildung 2.2.

1. Gewöhnlich wird das Gesamtsystem aus vier Fragmenten aufgebaut. Bei der Initialisierung bestehen auch die großen Fragmente an erster und letzter Stelle zuerst aus einzelnen Spins. Das zweite und das dritte Fragment sind immer einzelne Sites mit einem entsprechend kleinen Hilbertraum (bei Spins nur $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$). Das vierte kann ein größeres Fragment sein (Teil b der Abbildung 2.2) oder wieder eine einzelne Site (Teil a derselben Grafik). Letzteres ist notwendig bei nicht reflexionssymmetrischen Problemen, welche beispielsweise beim Aufbau von Störstellenrechnungen mittels des "Finite System Size"-Algorithmus auftreten können (vgl. hierzu Abschnitt 2.3.4).

   Es werden weiterhin die auf den jeweiligen Sites existierenden Operatoren in Matrixform der lokalen und vollständigen Basis benötigt.

2. Darauf wird das Gesamtsystem aus den vier Fragmenten gebildet. Der Hamiltonoperator setzt sich dabei additiv zusammen: $H = H_A + H_i + H_{i+1} + H_B + H_{A,i} + H_{i,i+1} + H_{i+1,B}$. Das zweite große und ganz rechts liegende Fragment wurde hier mit B bezeichnet. Die einzelnen Sites sind diejenigen mit den Indizes i und $i+1$. Die Summanden H_α $\alpha \in [A, i, i+1, B]$ sind die Anteile des Hamiltonoperators, die nur von den Sites in diesen Fragmenten abhängen. Auf den einzelnen Sites wurden diese schon in Schritt 1 initialisiert. Der Term $H_{A,i} + H_{i,i+1} + H_{i+1,B}$ beschreibt dabei die in diesem Modell auftretenden Interfragment-Wechselwirkungen. Für langreichweitigere Kopplungen treten entsprechend weitere Terme hinzu.
   In dem hier vorgestellten Spinkettenbeispiel seien $|s_i\rangle$ die Basisvektoren der Site i. In den Fragmenten A und B wird eine trunkierte Basis benutzt werden, die daher nicht mehr vollständig sein kann. Die beibehaltenen Basisvektoren seien mit $|\alpha_i\rangle$ und $|\beta_i\rangle$ für die Fragmente A und B bezeichnet. Der Index steht hierbei für den in diesem Fragment am weitesten rechts bzw. links liegenden Spin.
   Die Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen findet nun zwischen den einzelnen Spins und den Spins am Rande der Fragmente A und B statt. Diese Operatoren werden als Tensorprodukt der Operatoren in den jeweiligen lokalen Basen benutzt – also z.B.

$$\langle\alpha_r| \langle s_{r+1}| S^+_{A,r} S^-_{r+1} |\alpha'_r\rangle \left|s'_{r+1}\right\rangle = \langle\alpha_r| S^+_{A,r} |\alpha'_r\rangle \langle s_{r+1}| S^-_{r+1} \left|s'_{r+1}\right\rangle$$

3. Nun wird der Grundzustand

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha_r,\beta_{r+3},s_{r+1},s_{r+2}} \Psi_{\alpha_r,s_{r+1},s_{r+2},\beta_{r+3}} |\alpha_r\rangle \otimes |s_{r+1}\rangle \otimes |s_{r+2}\rangle \otimes |\beta_{r+3}\rangle$$

des Gesamthamiltonian mittels des Davidsonverfahrens [46] ermittelt. Die Faktoren $\Psi_{\alpha_r,s_{r+1},s_{r+2},\beta_{r+3}}$ beschreiben die Beiträge der jeweiligen Zustände. Spurbildung über bestimmte Indizes liefert dann ein quantitatives Maß für die Relevanz von Zuständen, über deren Index nicht gespurt wurde.

4. Um genau die Relevanz der Zustände aus dem Fragment A und der Site $r+1$ zu ermitteln, muß nun zur Gewinnung der sogenannten reduzierten Dichtematrix über die Zustandsindizes der Site $r+2$ und des Fragments B gespurt werden:

$$\rho_{\alpha_r,s_{r+1};\alpha'_r,s'_{r+1}} = \sum_{s_{r+2},\beta_{r+3}} \Psi_{\alpha_r,s_{r+1},s_{r+2},\beta_{r+3}} \Psi_{\alpha'_r,s'_{r+1},s_{r+2},\beta_{r+3}}$$

Diese Dichtematrix wird diagonalisiert und die Eigenwerte w_γ mit ihren zugehörigen Eigenvektoren ($\rho_{i,j;i',j'} u^\gamma_{i',j'} = w_\gamma u^\gamma_{i,j}$) entsprechend der Größe der Eigenwerte sortiert. Aufgrund der Orthonormierung der Zustände auf den Sites und Fragmenten ergibt sich zusätzlich $\sum_\gamma w_\gamma = 1$. Hier setzt nun die Auswahlprozedur ein. Es werden nämlich nur die m Eigenvektoren der Dichtematrix beibehalten, die die größten Eigenwerte w_γ besitzen. Dadurch werden die durch ihren Beitrag zum Grundzustand gewerteten relevanten Zustände gespeichert und die Übrigen werden als unwichtig verworfen.
Dies ist der große und systematische Unterschied zur Wilsonschen Renormierungsgruppe. Während beim Kondoproblem die Auswahl von Zuständen aufgrund der Energie ein geeignetes Kriterium ist, da die Energie exponentiell abfällt, ist in allgemeinen Fragestellungen in einer Dimension beobachtet worden, daß die Eigenwerte der Dichtematrix exponentiell abfallen (s. Abbildung 8.3, in [47] wurde ähnliches dargestellt).

5. Jetzt werden alle Operatoren aus dem Fragment A und der Site $l+1$ durch Tensorprodukt gebildet, die im weiteren noch benötigt werden – sei es als Beiträge zum Hamiltonian oder für etwaige Meßgrößen in einem konvergierten Grundzustand. Alle Operatoren, die keine Bindung zwischen Fragmenten beschreiben oder deren Erwartungswert ermittelt werden soll, können an dieser Stelle verworfen werden.
Insbesondere wird der lokale Hamiltonoperator für das neue Fragment A_n, welches aus dem alten A_a und der Site $l+1$ gebildet werden wird, ermittelt: $H_{A_n} = H_{A_a} + H_{l+1} + H_{A_a,l+1}$. All diese Operatoren werden als Operatoren des neuen Fragments A abgespeichert. Nicht mehr benötigte Operatoren können hingegen verworfen werden, da ja alle Wechselwirkungen zwischen den Spins im Fragment A_a in H_{A_n} enthalten sind und nicht mehr gesondert berechnet werden müssen.

6. Danach werden die Operatoren von A_n in die neue Basis mittels der Transformationsmatrix O, die die Eigenvektoren $u^{\gamma}_{i,j}$ der Dichtematrix enthält, umgeschrieben – z.B. $H'_{A_n} = OH_{A_n}O^{\dagger}$.

7. Anschließend muß eventuell noch das Fragment A_n reflektiert werden, um A'_n zu erhalten. Alternativ ließe sich auch die Dichtematrix für das Fragment B und den Spin $r + 2$ berechnen und entsprechend vorgehen.

8. Dies wird iteriert bis die gewünschte Systemgröße erreicht wurde. Ein eigenes Konvergenzkriterium, welches die Genauigkeit/Konvergenz einer Zielgröße überprüft, existiert hier nicht explizit. Es wird gewöhnlich die Grundzustandsenergie pro Spin betrachtet und beobachtet, ob dieser Wert konvergiert ist, ansonsten wird das System weiter vergrößert.

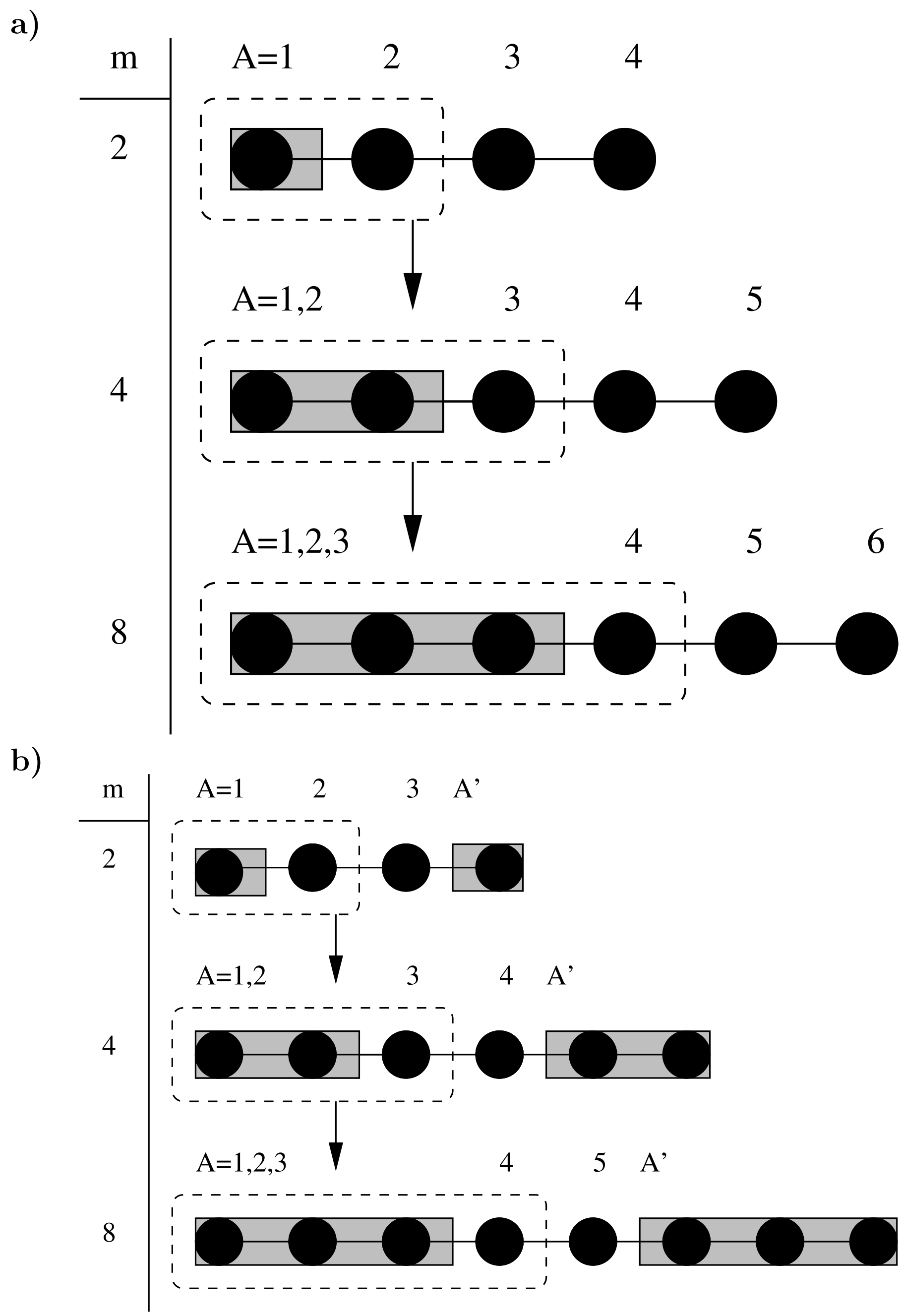


Abbildung 2.2 **a)** Einbau von Spins (Kreise) in das Gesamtsystem im "Infinite System Size"-DMRG-Algorithmus in linearer Form. Das jeweils bereits bestehende Fragment A enthält mit jedem Schritt immer mehr Sites und die Größe m des Hilbertraums von A wächst entsprechend bis zu einem maximalen m. Das in jedem DMRG-Schritt neu zu erzeugende System ist durch gestrichelte Kästen gekennzeichnet, das bereits Bestehende durch Schrafur unterlegt. **b)** Nutzung der möglichen Reflexionsymmetrie durch Anfügen des aus A reflektierten Systems A', um mit weniger Schritten größere Site-Anzahlen zu erreichen.

Durch diese Iteration wird das Fragment A zunehmend größer und finite-size-Effekte dadurch immer weiter unterdrückt und bei Wahl eines großen Fragments B tritt noch der sehr wünschenswerte Effekt hinzu, daß auch die Umgebung von A immer mehr Spins (eben B) enthält und so einen stetig besseren Anschluß an ein System im thermodynamischen Limes realisiert.

Eine Gefahr dieses Algorithmus liegt in der "Vorwärtsrichtung" dieses Vorgehens begründet: wird m zu klein gewählt, kann am Anfang in eine völlig falsche Richtung im Hilbertraum projiziert werden (insbesondere wegen finite-size-Effekten). Hiervon wird sich die Iteration nie erholen können, da der Algorithmus so angelegt ist, daß immer zu höheren Spinzahlen gegangen wird und nie eine Anpassung der Wellenfunktion für kleinere Systeme an die Verhältnisse bei größeren stattfindet, d.h. man geht immer vorwärts in die Richtungen, die bereits bei kleinen Kettenlängen vorgegeben wurden.

2.3.2 Der "Finite System Size"-Algorithmus

Dieser zweite Ansatz der DMRG dient dazu, Änderungen an den bereits ausgewählten Zuständen vorzunehmen, um nachträglich noch die Trunkierungsfehler zu minimieren. Dazu wird wie bereits erwähnt der "Infinite System Size"-Algorithmus bis zur gewünschten Länge des zu untersuchenden Systems benutzt, alle bis dahin auftretenden $|\alpha_r\rangle$ und $|\beta_r\rangle$ gespeichert und dann in den "Sweep-Modus" geschaltet, der nun erläutert werden soll:
Gestartet wird mit der Konfiguration $A_{L-3} - \bullet - \bullet - \bullet$ der gewünschten Länge L aus dem "Infinite Systems Size"-Algorithmus. Nun wird der letzte und der vorletzte Spin zu einem System B mittels der reduzierten Dichtematrix und einer Basistransformation in die lokalen m relevantesten Zustände dieser beiden Spins zusammengefaßt, so daß nun $A_{L-3} - \bullet_{L-2} - B_2$ vorliegt. Danach wird A_{L-3} durch $A_{L-4} - \bullet$ ersetzt (es wurden ja alle $|\alpha\rangle$ gespeichert) und es liegt die Konfiguration $A_{L-4} - \bullet_{L-3} - \bullet_{L-2} - B_2$ vor. Sodann wird damit fortgefahren, bis B die Größe $L-3$ erreicht hat und das Fragment A nur noch aus dem am weitesten links liegenden Spin besteht. Nun wird wieder in umgekehrter Richtung das Fragment A auf Kosten des Fragments B vergrößert usf.. Jeden dieser Durchläufe bezeichnet man als Sweep. Dies wird in der Grafik 2.3 dargestellt.

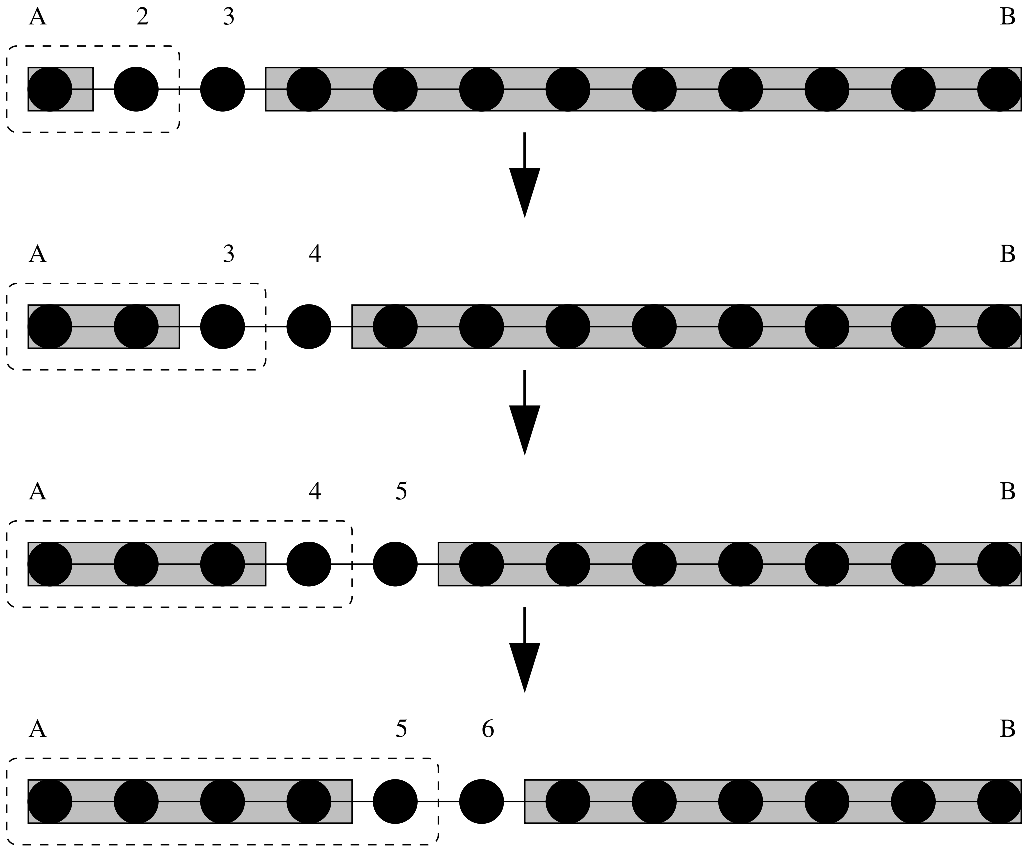
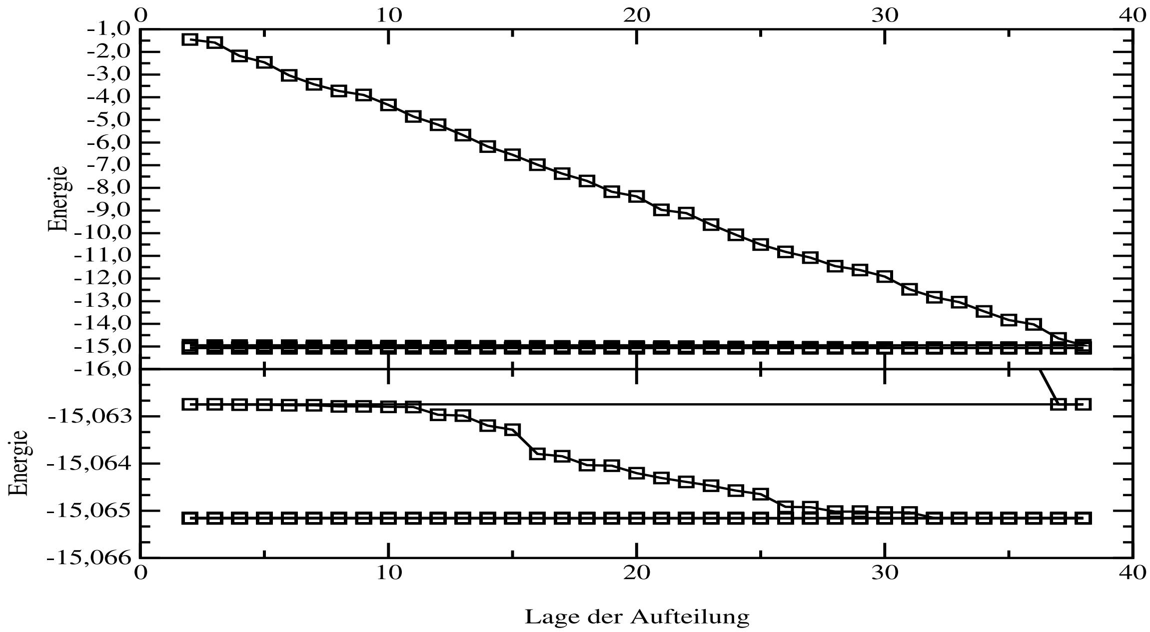


Abbildung 2.3 Sweeps in der DMRG. Das Fragment A wird hier auf Kosten des Fragment B durch Hinzufügen von Spins vergrößert. Von Schritt zu Schritt müssen dafür die gespeicherten $|\alpha_r\rangle$ und $|\beta\rangle$ geladen werden, um daraus die $|\alpha_{r+1}\rangle$ zu konstruieren. Der nächste Sweep wird in entgegengesetzter Richtung durchgeführt, so daß B auf Kosten von A wächst, denn die Anzahl der Sites im Gesamtsystem ist konstant.

Für jede der Konfigurationen (im weiteren auch Aufteilungen genannt) erhält man in jedem Sweep einen Energiewert. Da wir in der DMRG in einer reduzierten Basis rechnen, ist klar, daß die erhaltenen Eigenwerte des Hamiltonoperators variationell sind, d.h. von diesen $L-3$ Energiewerten muß dann noch das Minimum als obere Schranke für den wahren Wert gebildet werden.
Es wird solange hin- und heriteriert, bis die Minima der Energien in jedem Sweep sich nur noch um einen vorher definierten Wert unterscheiden. Siehe hierzu Abbildung 2.4.

a)



b)

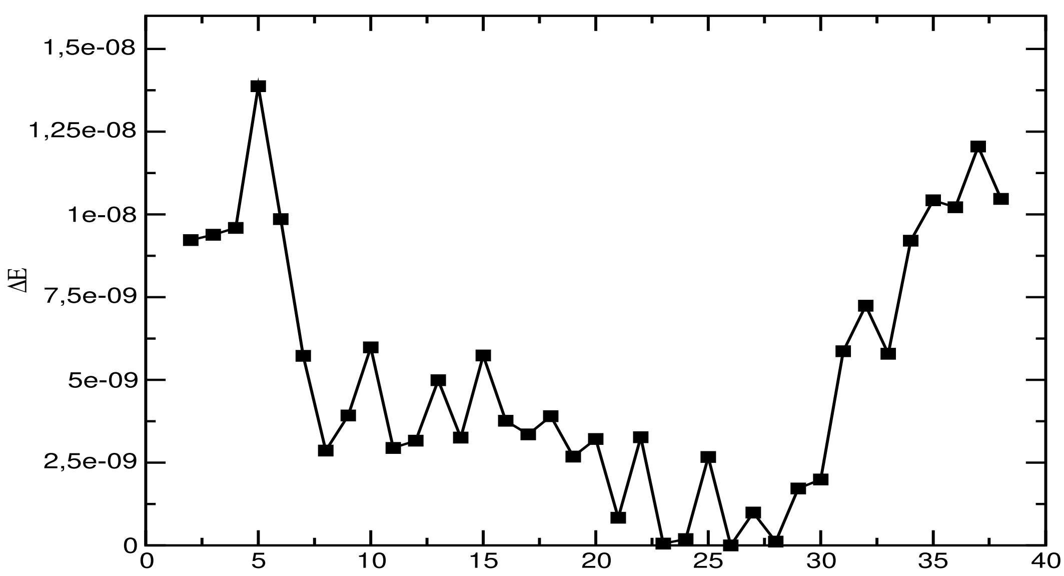


Abbildung 2.4 **a)** Alle Energiewerte bei mehreren Sweeps der DMRG in einer ungeordneten, offenen Spinkette aus Kapitel 4 der Länge L, $\Delta = 0,5$ $w = 0,5$ mit $m = 100$ Zuständen. Der starke Abfall zu Beginn resultiert aus dem Aufbau des Gesamtsystems durch den "Infinite System Size"-DMRG-Algorithmus, bei dem zunächst neue Spins hinzugefügt werden. Der untere Teil ist eine Vergrößerung aus dem oberen Teilgraph. Der Teil **b)** zeigt die Differenz der Energiewerte im letzten Sweep für die in diesem Sweep auftretenden verschiedenen Aufteilungen zur deren Minimum.

Durch dieses Vorgehen wird sichergestellt, daß die Umgebung (hier das Fragment B) immer “realistischer” wird, da die Zustände in B sich immer mehr dem Fragment A anpassen und umgekehrt. Da während eines Sweeps wieder in alle möglichen Richtungen des Hilbertraums gegangen werden kann (jeder Spin wird ja mindestens einmal mit seinem gesamten Hilbertraum der Größe 2 behandelt), ist auch eine anfänglich falsche Ausrichtung des Eigenvektors und eine falsche Einschränkung der trunkierten Basis noch zu reparieren.

Das Verwerfen bestimmter Zustände schränkt natürlich den Hilbertraum ein und es stellt sich die Frage, wie gut die gewählte Approximation und die Auswahl über die Dichtematrix ist. Betrachtet man den Einfluß des summierten Gewichtes der verworfenen Zustände

$$G := \sum_{l=m+1}^{M} w_l \tag{2.1}$$

auf die ermittelte Energie, so findet man einen starken systematischen Zusammenhang. Dieser ist in dem Graph 2.5 exemplarisch dargestellt. G wurde hier als arithmetisches Mittel über alle DMRG-Aufteilungen (siehe Kapitel 2.3.2 für eine Diskussion zu den Aufteilungen des Gesamtsystems) des letzten Sweeps vor Erreichen des Konvergenzkriteriums für das jeweilige m auf der Absizze berechnet. Deutlich wird in dem Graph auch das fast exponentielle Abfallen von G mit Erhöhung von m. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die schon erwähnte exponentielle Verteilung der Eigenwerte der Dichtematrix.

Zu bemerken ist noch der Zusammenhang $G + \sum_{l=1}^{m} w_l = 1$, welcher aus der Orthonormierung der Zustände, die die Teilsysteme konstituieren, resultiert.

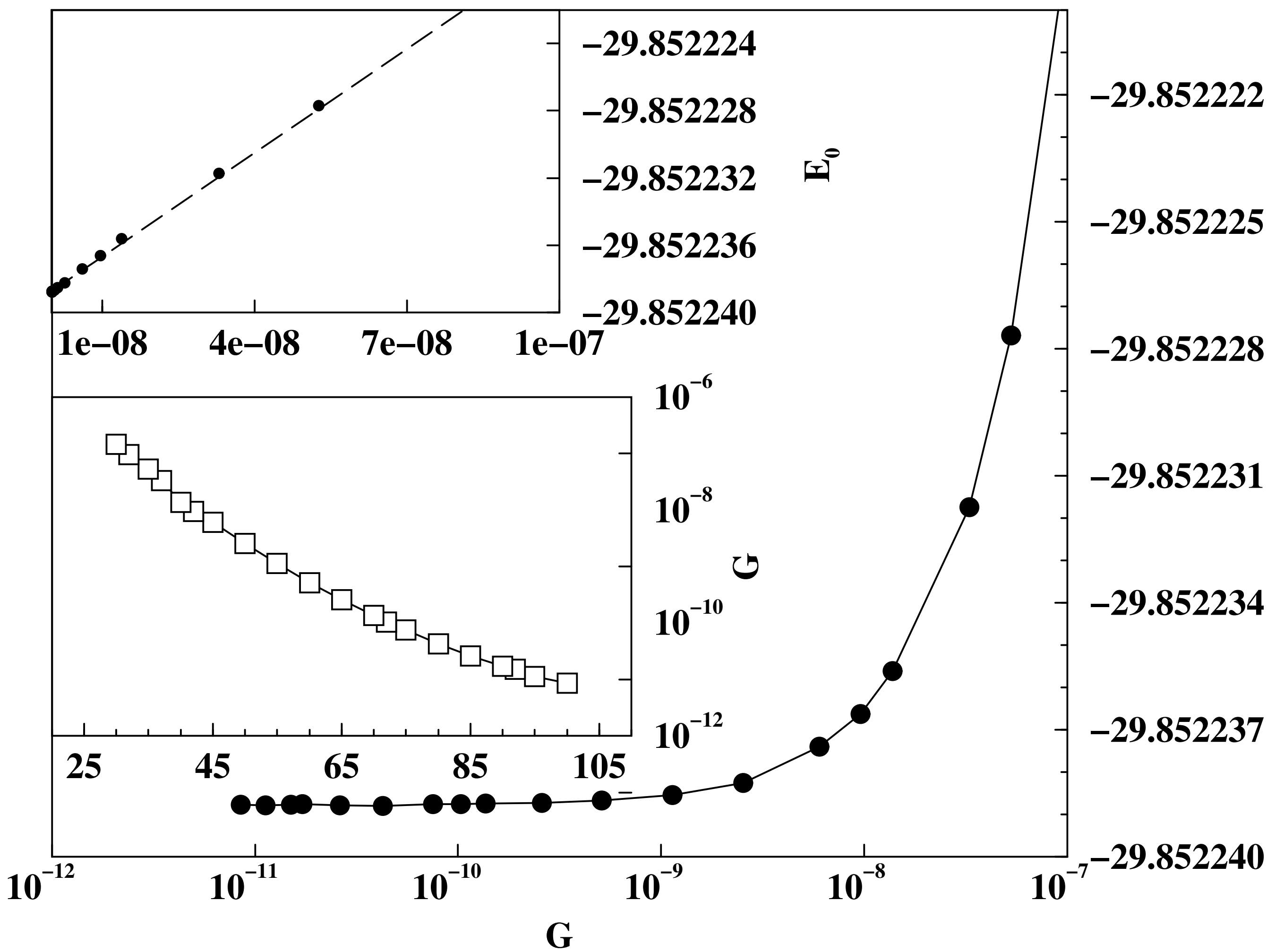


Abbildung 2.5 Die erhaltene Grundzustandsenergie für eine ungeordneten Spinkette aus Kapitel 4 mit $\Delta = 0,5$, $w = 0,5$, $L = 80$ als Funktion von G. Der obere Inset zeigt dieselben Daten in linearer Skalierung der Achsen. Die gestrichelte Linie ist ein Fit auf $E_o(G) = (-29,852239 \pm 3 \cdot 10^{-8}) + (206,0986 \pm 0,705486) \cdot G$. Der untere Inset zeigt G in Abhängigkeit von der gewählten DMRG-Zustandszahl m.

2.3.3 Die DMRG als optimale Basisauswahlmethode

Der systematische Zusammenhang zwischen verworfenem Gewicht und ermittelter Energie in Abbildung 2.5 ist kein Zufall, sondern eine der herausragenden Eigenschaften der DMRG. In diesem Unterkapitel soll gezeigt werden, daß die Auswahl der beizubehaltenden Zustände mit Hilfe der Eigenwerte der Dichtematrix unter variationeller Sicht die optimale Vorgehensweise ist.

Die Diagonalisierung des Gesamtsystems liefert $|\Psi\rangle$ als Grundzustand dieses Superblocks. Um den Notationsaufwand gering zu halten, wird das Gesamtsystem nur aus den Fragmente A und B zusammengesetzt angenommen. Eine Erweiterung auf mehr als zwei Fragmente – etwa auf die zwei einzelnen Spins in der "normalen" DMRG – ist trivial, wenn auch von der Notation sehr unübersichtlich.

Nun soll ein Verfahren ermittelt werden[4], das es erlaubt, ein Satz von Zuständen $|u^\alpha\rangle$ mit $1 \leq \alpha \leq m$ des Fragments A zu konstruieren, der den Zustand $|\Psi\rangle$ des Gesamtsystems möglichst gut approximiert, d.h. es soll

$$|\Psi\rangle \approx \left|\tilde{\Psi}\right\rangle = \sum_{\alpha,j} a_{\alpha,j} \, |u^\alpha\rangle \, |j\rangle$$

für die Zustände $|j\rangle$ des Blocks B und den zu ermitteltenden Zuständen $|u^\alpha\rangle = \sum_i u_i^\alpha \, |i\rangle$ des Fragments A möglichst gut genähert sein. Dies wird dann erreicht, wenn $S = \left|\left|\tilde{\Psi}\right\rangle - |\Psi\rangle\right|^2$ durch Variation der Parameter u_i^α und $a_{\alpha,j}$ minimiert wird. Es muß zudem $\left\langle u^\alpha | u^{\alpha'}\right\rangle = \delta_{\alpha,\alpha'}$ gelten.

O.B.d.A. läßt sich $\left|\tilde{\Psi}\right\rangle = \sum_\alpha a_\alpha \, |u^\alpha\rangle \, |v^\alpha\rangle$ schreiben. In Matrixschreibweise ergibt sich dann mit[5] $v_j^\alpha = \langle j | v^\alpha\rangle = N_\alpha a_{\alpha,j}$ die Gleichung

$$S = \sum_{ij} \left(\Psi_{ij} - \sum_{\alpha=1}^{m} a_\alpha u_i^\alpha v_j^\alpha \right)^2$$

wobei S nun durch Variation von u^α, v^α und a_α minimiert werden soll und damit der Überlapp zwischen $|\Psi\rangle$ und $\left|\tilde{\Psi}\right\rangle$ maximiert wird. m wird dabei als Parameter der Approximation konstant vorgegeben.

---

[4] Wir lehnen uns hier an die Darstellung in [13] an.

[5] und N_α so gewählt, daß $\sum_j \left|v_j^\alpha\right|^2 = 1$ gilt

Durch Singulärwertzerlegung [28, 29] ergibt sich $\Psi = UDV^T$. U ist orthogonal, V ist spalten-orthogonal und die diagonale Matrix D enthält die Singulärwerte von Ψ. Die Spalten von U und V sind die u^α und v^α und die m größten Elemente von D sind die gesuchten a_α.
Nun gilt aber für die reduzierte Dichtematrix $\rho_{ii'} = \sum_j \Psi_{ij}\Psi_{i'j}$ mit der ρ diagonalisierenden Matrix U: $\rho = UD^2U^T$. Die Eigenwerte sind $w_\alpha = a_\alpha^2$ mit den zugehörigen Eigenvektoren aus den Spalten von U.

Diese Betrachtungen galten für ein System, welches sich in einem reinen Zustand befindet. Es kann weiterhin gezeigt werden, daß die Eigenvektoren der reduzierten Dichtematrix auch dann die optimale Wahl sind, wenn das System sich in einem gemischten Zustand befindet (etwa bei $T > 0$) [13, 48].

2.3.4 Besonderheiten bei speziellen Fragestellungen

Sollen periodische Randbedingungen eingehalten werden, so stellt sich die Frage, in welcher Art und Weise diese beim Aufbau des Gesamtsystems im “Infinite System Size”-Algorithmus genutzt werden sollen. Es wurden hierzu zwei Varianten untersucht, nämlich erstens der Aufbau bis zur gewünschten Länge L mit offenen Randbedingungen und dann einem Einschalten der Periodizität und Fortfahren mit dem finiten Algorithmus oder zweitens dem Aufbau unter ständiger Präsenz der Periodizität bei der aktuellen Länge. Es wurde empirisch während der Forschung zu dieser Arbeit gefunden, daß die zweite Variante numerisch wesentlich bessere Ergebnisse lieferte. Dies ist leicht mit dem Knotensatz zu veranschaulichen. Während im ersten Fall plötzlich durch Einschaltung der Periodizität bestimmte Zustände unterdrückt werden und eine komplette Umorientierung im Hilbertraum notwendig werden kann, geschieht im zweiten eine fortwährende Angleichung der Wellenfunktion an die aktuelle Länge – anschaulich eine langsame Verschiebung der Lage der Knoten der Wellenfunktion.

Bei der Arbeit über ungeordnete Spinketten in Kapitel 4 sind nicht mehr alle Sites äquivalent, da zufällig verteilte Kopplungen eingeführt werden. Auch hier stellt sich die Frage, wie diese zu behandeln sind.

Es wurden dabei drei Varianten untersucht:

instante Unordnung alle Sites erhalten von Anfang die gestörten Kopplungen und der DMRG-Algorithmus arbeitet die gesamte Zeit mit dem "echten" System

zugeschaltete Unordnung die Stärke der Unordnung wird graduell bei jedem Sweep bis zum gewünschten Maximalwert erhöht

reines System - plötzliches Anschalten alle Sites sind zuerst äquivalent, bei den Spinketten wird also zuerst ein reines Heisenbergmodell konvergiert, danach die Unordnung voll zugeschaltet und erneut konvergiert

Es wurde gefunden, daß die erste Alternative diejenige ist, bei denen der Algorithmus am schnellsten konvergiert, bzw. sogar bei geringerer Zustandszahl m dieselbe Genauigkeit liefert.

2.4 Weiterführende Anwendungen und Entwicklungen der DMRG

Auch unendliche Hilberträume wie sie z.B. bei der Betrachtungen von Phononen auftreten, lassen sich adäquat in der DMRG umsetzen, indem die Single-Sites mit einer maximalen Phononenzahl versehen werden [49, 16, 50]. Geschickte Enumeration läßt hier moderate Phononenzahlen zu, so daß diese Untersuchungen relevante Ergebnisse produzieren können.

Die Erweiterung der DMRG hin zur TMRG läßt die Berechnung von thermodynamischen Größen im thermodynamischen Limes zu [51, 52, 53]. Hierbei wird die DMRG auf Transfermatrizen angewandt. Beispielsweise sind auch Werte im Kapitel 5.2.1 mit der TMRG ermittelt worden. Das für diese Arbeit entwickelte DMRG-Paket enthält diesen Aspekt allerdings nicht, sondern es wurde auf andere Fragen angewandt, welche ohne Temperaturabhängigkeit gestellt werden – wie etwa die Quantenchemie.

Neben diesen statischen Eigenschaften von Quantensystemen können mit der Dichtematrix-Renormierungsgruppe auch dynamische Effekte wie etwa dynamische Korrelationsfunktionen berechnet werden [54].

Die DMRG ist zunächst ein Verfahren zur Behandlung eindimensionaler Systeme, da in dem Fall einer kurzreichweitigen Wechselwirkung die Eigenwerte der Dichtematrix exponentiell verteilt sind und somit die Zulässigkeit der Nutzung einer trunkierten Basis wie in der Dichtematrix-Renormierungsgruppe gegeben ist. In zwei Dimensionen verkomplizieren sich die Verhältnisse derart, daß bisher eine komplette und leistungsfähige Umsetzung der DMRG in mehr als einer Dimension noch nicht bekannt ist [13, 55, 56].

Neben der Anwendung der Dichtematrix-Renormierungsgruppe im Bereich der Quantenmechanik hat sich auch die Betrachtung von stochastischen Systemen mit Hilfe der DMRG als sehr fruchtbar erwiesen [57, 58] und steht somit in Konkurrenz nicht nur zu numerischen Verfahren für die Bestimmung von Energieeigenwerten, sondern auch zu stochastischen Simulationsmethoden.

Kapitel 3

Test eines Spincluster-Modells für NaV_2O_5

3.1 Einführung

Untersuchungen[1] quasi-eindimensionaler Übergangsmetallverbindungen wie zum Beispiel NaV_2O_5 zeigen, daß viele Zusammenhänge zwischen strukturellen und elektronischen Effekten noch unverstanden sind.

In NaV_2O_5 sind die V-Ionen entlang der b-Richtung angeordnet und Messungen der magnetischen Suszeptibilität im Hoch-Temperatur-Bereich deuten daraufhin, daß es in diesem Temperaturbereich nur ein äquivalentes $V^{4,5+}$-Ion gibt [60, 61, 62]. Diese Situation läßt sich durch eine Heisenbergkette beschreiben, wobei die Elektronen in den bindenden V-O-V-Orbitalen lokalisiert sind.

Bei $T_C = 34$K findet ein Phasenübergang unbekannten Ursprungs statt. Die Einheitszelle entlang der a und b-Richtungen verdoppelt sich und ein Spin-Gap von etwa 10meV mit einer Ladungsordnung $2V^{4,5+} \rightarrow V^{4+} + V^{5+}$ entsteht [63, 64]. Zu beachten ist, daß das V^{5+}-Ion kein d-Elektron mehr besitzt.

[1] Die hier vorgestellten Resultate wurden als ein Teil dieser Dissertation in [59] veröffentlicht.

Die grundsätzliche Frage nach der Ladungsanordnung[65] ist von eminenter Bedeutung, da NaV_2O_5 in der isolatorischen Phase durch einen effektiven Spin-Hamiltonian beschrieben werden kann [66, 67, 68, 69]. In [65], [66] und [70] wurde hierzu eine Art anti-ferromagnetische “Zick-Zack”-Ladungsanordnung im Fall $T < T_c$ vorgeschlagen, welche in [71] experimentell beobachtet wurde. Diese Anordnung ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Bei höheren Temperaturen findet sich eine Dimerphase [60, 66].

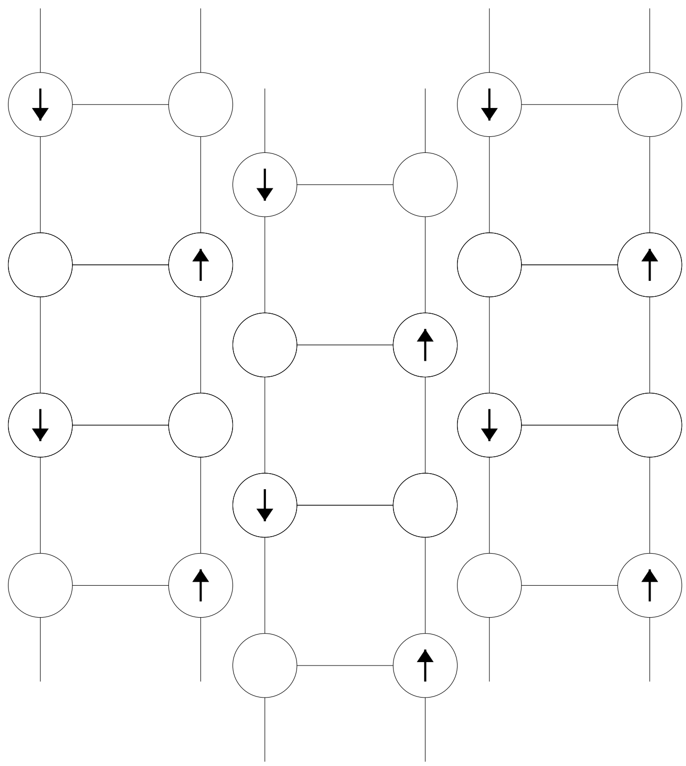


Abbildung 3.1 Die “Zick-Zack”-Ladungsanordnung von NaV_2O_5.

Diese Anordnung wurde in einer Hartree-Approximation [66] behandelt und durch Ermittlung des energetisch günstigsten Zustandes erhalten, während in [65] die experimentelle Magnonendispersion [72] durch “Zick-Zack”-Anordnung der V^{4+} entlang einer Leiter erhalten werden konnte. Dies führt zu Singlet-Paaren, deren Existenz nicht mehr mit einem konventionelle Spin-Peierls-Szenario vereinbart werden kann, aber dafür mit dem beobachteten Spin-Gap.

Entlang der kristallographischen a-Richtung existieren zwei Magnonendispersionzweige, die durch Neutronenstreuung ermittelt wurden [72]. In [73, 74] wurde eine weitere mögliche Anordnung und dazu in [73] ein entsprechendes Modell vorgeschlagen.

Unter der Annahme, daß die $V^{4,5+}$ dimerisierte Spinketten bilden, die alleine den beobachteten Spingap erklären können, stößt man auf das Problem, daß die freien und isolieren V^{4+} diesem Gap entgegenwirken.

3.2 Vorstellung des Modells

Da je zwei $V^{4,5+}$-Ionen einen freien Spin beisteuern und unter der Annahme, daß die V^{4+} Spinmomente gequenchet [73] werden, ergibt sich das Modell in der Abbildung 3.3 in dem je zwei $V^{4,5+}$ eine Site bilden. Die zugrundeliegende zweidimensionale Struktur ist in dem Bild 3.2 dargestellt.

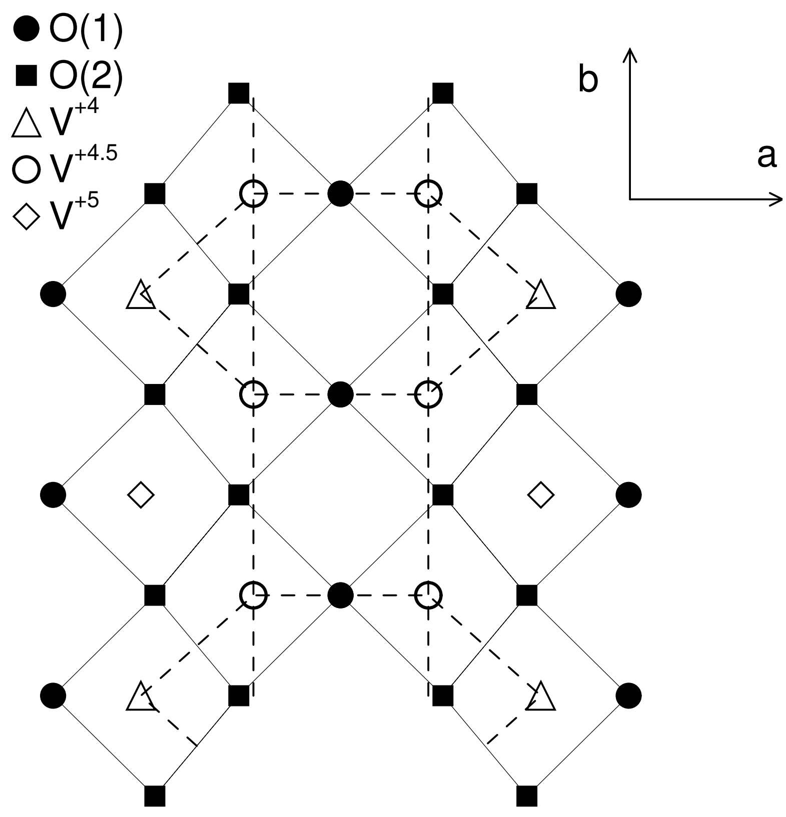


Abbildung 3.2 2D-Struktur von NaV_2O_5. Die gestrichelten Linien sind die im Modell angenommenen dominanten Wechselwirkungen.

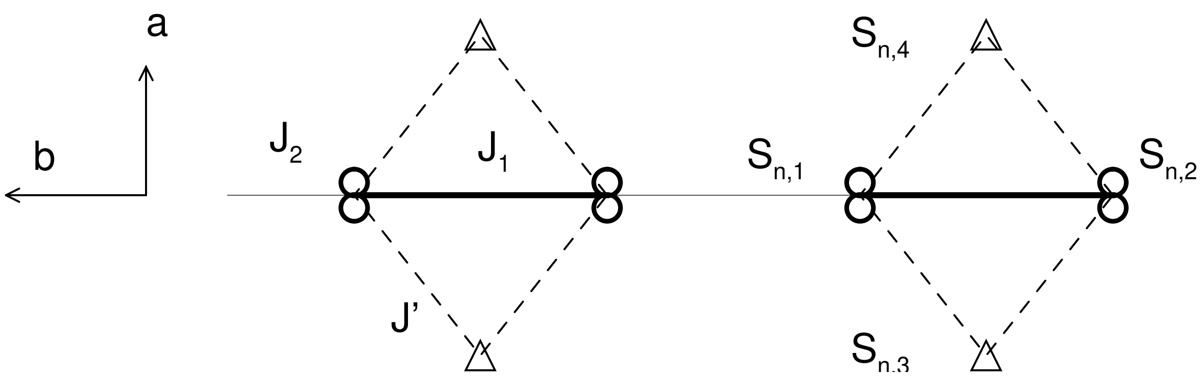


Abbildung 3.3 Das Spinclustermodell von NaV_2O_5. Je zwei $V^{4,5+}$ teilen sich ein Elektron.

In diesem Modell entsteht der Spingap durch den Gap auf den lokalen Clustern aus den Spins s_1, s_2, s_3 und s_4. Die Untersuchung wurde dabei in Zusammenarbeit mit C. Gros, R. Valenti und J.V. Alvarez mittels einer Spinoperatortheorie, exakten Diagonalisierungen und der Dichtematrix-Renormierungsgruppe durchgeführt.

Der Hamiltonoperator für n Cluster einer solchen Kette lautet

$$H = J_1 \sum_n \vec{S}_{n,1}\vec{S}_{n,2} + J_2 \sum_n \vec{S}_{n,1}\vec{S}_{n+1,2} + J` \sum_n \left(\vec{S}_{n,1} + \vec{S}_{n,2}\right) \cdot \left(\vec{S}_{n,3} + \vec{S}_{n,4}\right)$$

wobei die Dimerisierung über $J_1 = J\,(1+\delta)$ und $J_2 = J\,(1-\delta)$ eingeführt wird. Die Kopplungen sind antiferromagnetisch gewählt ($J', J > 0$ und $\delta \in [0;1]$). Wird die Kopplung $J`$ variiert, so bemerkt man, daß für große $J`$ Cluster der Spins s_1, s_2, s_3, s_4 entstehen und für kleinere Kopplungen eine Haldanephase auftritt. Im Grenzfall $J` = 0$ bilden die Spins 1 und 2 eine einfache dimerisierte Spinkette mit einem seit langem bekannten Gap $\sim J\delta^{2/3}$ [75] .

3.3 Analytische Betrachtungen

Betrachtet man daher zuerst einen lokalen Cluster von vier Spins, so ergibt sich für den lokalen Hamiltonian in der Spinclusterphase

$$H_l = \begin{pmatrix}
J' + \frac{J_1}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{J_1}{4} & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{J'}{2} & -\frac{J_1}{4} & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{J_1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\frac{J_1}{4} & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{J_1}{2} & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & \frac{J_1}{4} & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & \frac{J_1}{4} - J' & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & -\frac{J_1}{4} & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & \frac{J_1}{2} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{J_1}{4} & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & \frac{J_1}{2} & \frac{J'}{2} & 0 \\
0 & \frac{J'}{2} & \frac{J_1}{2} & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{J_1}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{J_1}{2} & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{J_1}{4} & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & \frac{J_1}{4} - J' & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{J_1}{4} & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & \frac{J_1}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & -\frac{J_1}{4} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{J_1}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & -\frac{J_1}{4} & \frac{J'}{2} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{J'}{2} & \frac{J_1}{4} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{J_1}{4} + J'
\end{pmatrix} \tag{3.1}$$

Der Hamiltonian (3.1) kann mittels eines Computeralgebraprogramms [76] analytisch diagonalisiert werden. Dabei erhält man die folgenden Eigenvektoren (Schreibweise: $|s_1 s_3 s_2 s_4\rangle$ für die Spins $1, 2, 3, 4$ in dem Cluster)

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \right) \\
\varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \right) \\
\varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \right) \\
\varphi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \right) \\
\varphi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \right) \\
\varphi_6 &= \frac{1}{\sqrt{4}} \left(|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\varphi_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle\right)\\
\varphi_8 &= \frac{1}{\sqrt{8}}\left(|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - 2\,|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - 2\,|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle\right)\\
\varphi_9 &= \frac{1}{\sqrt{4}}\left(|\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle\right)\\
\varphi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle\right)\\
\varphi_{11} &= \frac{1}{\sqrt{4}}\left(|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle\right)\\
\varphi_{12} &= |\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle\\
\varphi_{13} &= \frac{1}{\sqrt{4}}\left(|\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle\right)\\
\varphi_{14} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left(|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle\right)\\
\varphi_{15} &= \frac{1}{\sqrt{4}}\left(|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle\right)\\
\varphi_{16} &= |\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle
\end{aligned}
$$

mit den zugehörigen Energieeigenwerten

$$
\begin{array}{llll}
e_1 = -\frac{3}{4}J_1 & e_2 = -\frac{3}{4}J_1 & e_3 = -\frac{3}{4}J_1 & e_4 = -\frac{3}{4}J_1 \\
e_5 = \frac{1}{4}J_1 & e_6 = \frac{1}{4}J_1 & e_7 = \frac{1}{4}J_1 & e_8 = \frac{1}{4}J_1 - 2J^{‘} \\
e_9 = \frac{1}{4}J_1 - J^{‘} & e_{10} = \frac{1}{4}J_1 - J^{‘} & e_{11} = \frac{1}{4}J_1 - J^{‘} & e_{12} = \frac{1}{4}J_1 + J^{‘} \\
e_{13} = \frac{1}{4}J_1 + J^{‘} & e_{14} = \frac{1}{4}J_1 + J^{‘} & e_{15} = \frac{1}{4}J_1 + J^{‘} & e_{16} = \frac{1}{4}J_1 + J^{‘}
\end{array}
\tag{3.2}
$$

Die tiefsten Energieeigenwerten in (3.2) unter der Bedingung $J_1, J^{‘} > 0$ sind:

$$
\begin{aligned}
E_1 &= e_8 = \frac{1}{4}J_1 - 2J^{‘}\\
E_2 &= e_1 = -\frac{3}{4}J_1\\
E_3^{+} &= e_2 = -\frac{3}{4}J_1\\
E_3^{0} &= e_3 = -\frac{3}{4}J_1\\
E_3^{-} &= e_4 = -\frac{3}{4}J_1\\
E_4^{+} &= e_9 = \frac{1}{4}J_1 - J^{‘}\\
E_4^{0} &= e_{10} = \frac{1}{4}J_1 - J^{‘}\\
E_4^{-} &= e_{11} = \frac{1}{4}J_1 - J^{‘}
\end{aligned}
$$

Die zugehörigen Eigenvektoren sind mittels einer Rotation innerhalb des entarteten Unterraums zu den Energieeigenwerten $e_1 = e_2 = e_3 = e_4$:

$$
\begin{aligned}
\psi_1 &= \varphi_8 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(t_{12}^0 t_{34}^0 - t_{12}^+ t_{34}^- - t_{12}^- t_{34}^+\right) \\
\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_2 - \varphi_3\right) = s_{12}s_{34} \\
\psi_3^+ &= \varphi_4 = s_{12}t_{34}^+ \\
\psi_3^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_2 + \varphi_3\right) = s_{12}t_{34}^0 \\
\psi_3^- &= \varphi_1 = s_{12}t_{34}^- \\
\psi_4^+ &= \varphi_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(t_{12}^0 t_{34}^+ - t_{12}^+ t_{34}^0\right) \\
\psi_4^0 &= \varphi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(t_{12}^+ t_{34}^- - t_{12}^- t_{34}^+\right) \\
\psi_4^- &= \varphi_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(t_{12}^- t_{34}^0 - t_{12}^0 t_{34}^-\right)
\end{aligned}
$$

wobei s_{ij} der Singlet und t_{ij}^α mit $\alpha \in [+, 0, -]$ das Triplet der Spins i und j ist.

In Abhängigkeit des Verhältnisses J'/J_1 ergeben sich dabei mehrere Szenarien:

$\boxed{\frac{J'}{J_1} > \frac{1}{2}}$

ψ_1 ist der Grundzustand und wird "Clusterphase" genannt.

$\boxed{\frac{J'}{J_1} < \frac{1}{2}}$

Der Grundzustand ist vierfach entartet, da ψ_2 und ψ_3^α mit $\alpha \in [+, 0, -]$ dieselbe Energie besitzen.

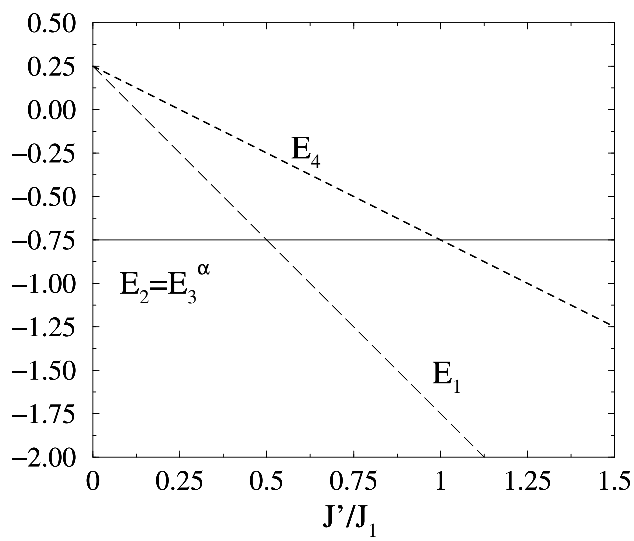


Abbildung 3.4 Energieeigenwerte nach (3.3) in Abhängigkeit von $\frac{J'}{J_1}$.

Für den Fall $\frac{J'}{J_1} < \frac{1}{2}$ ist zudem zu bemerken: Da $\vec{S}_{n,3} + \vec{S}_{n,4}$ erhalten ist, mixen die Zustände ψ_2 und ψ_3 durch die Intercluster-Wechselwirkung J_2 nicht. Durch J_2 wechselwirken die ψ_3-Zustände aber antiferromagnetisch, so daß die Gesamtenergie hierdurch gegenüber den ψ_2-Zuständen verringert wird, wenn sich alle Cluster im Zustand ψ_3 befinden. Dann handelt es sich allerdings um eine Spin-1-Kette mit einer Haldane-Lücke. Daher der Name "Haldane"-Phase für diesen Fall.

3.4 DMRG-Rechnungen zur Bestimmung der Lücke

Mittels der DMRG wurde nun die Lücke untersucht. Dazu wurden die Grundzustände von Systemen mit $L = 32$ und $L = 64$ Spins und offenen Randbedingungen berechnet. Diese Zustände sind durch $N_\downarrow = N_\uparrow = L/2$ gekennzeichnet. Die Lücke läßt sich dabei auf zwei Arten ermitteln:

1. **Zwei Zielzustände** – die Rechnungen wurden auf zwei Zielzustände projiziert. Da das DMRG-Programm immer in einem Unterraum mit fester $N_\downarrow, N_\uparrow$-Kombination und somit mit einem festen S^z_{total} arbeitet, sind dies hier der Grundzustand und die $S^z_{\text{total}} = 0$-Komponente des Triplets in den die Anregung geschieht.

2. **Zwei separate Rechnungen für Grundzustände in Unterräumen** – zuerst wird die tiefste Energie mit $N_\downarrow = N_\uparrow = L/2$ ermittelt, danach die tiefste Energie mit $N_\downarrow = L/2 - 1$ und $N_\uparrow = L/2 + 1$ ($S^z_{\text{total}} = 1$-Komponente des Triplets)

Beide Varianten lieferten völlig konsistente Ergebnisse. Die DMRG wurde mit einer Zustandszahl von $m = 60$ gestartet und die Konvergenz der Werte durch zusätzliche Rechnungen mit $m = 40, 90$ getestet. Für zwei verschiedene Dimerisierungen δ ist die Lücke in der Abbildung 3.5 aufgetragen.

Dieser Abbildung entnimmt man, daß die Lücke mit fallendem J'/J auch stark abfällt und keine plötzliche Änderung zwischen den erwarteten Phasen auftritt. Ohnehin sollte im thermodynamischen Limes kein Phasenübergang zu beobachten sein, da beide Szenarien dieselbe Symmetrie besitzen.

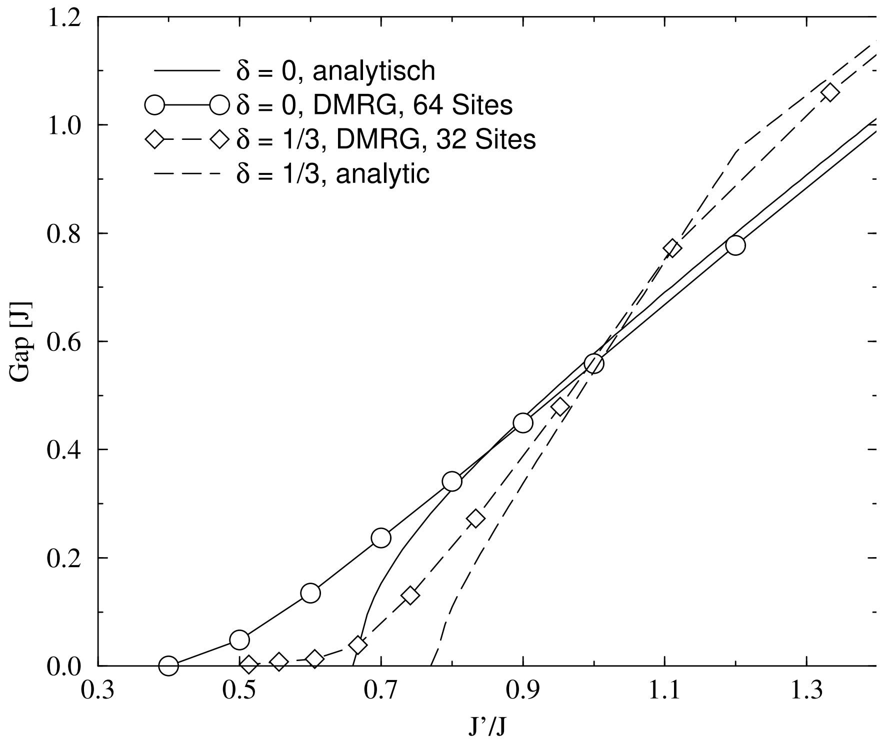


Abbildung 3.5 Die Singlet-Triplet-Lücke in Einheiten von J. Analytische Resultate stammen aus der Clusteroperatortheorie (s.u.).

Clusteroperator-Theorie

In [59] wird weiterhin folgende Clusteroperator-Theorie benutzt, um die Magnonendispersion zumindest approximativ zu erhalten:
In der Clusterphase sind die beiden Triplets ψ_3^α und ψ_4^α der Grundzustand eines Clusters (siehe Plot 3.4). Um die Kopplung der Cluster mittels J_2 zu berücksichtigen werden bosonische Operatoren eingeführt und in der linearisierten Holstein-Primakow-Näherung behandelt. Die Ergebnisse sind für die Lücke in Abbildung 3.5 enthalten. In den Abbildungen 3.6 und 3.7 werden die Dispersionen aus der Clusteroperator-Theorie noch weiter zur Zuordnung DMRG-Energiewerte $\leftrightarrow$ k_{min} benutzt.

3.5 DMRG-Rechnungen und Magnonendispersionen

Im Fall $J' = 2J$ entnimmt man der Abbildung 3.5, daß der Gap sehr groß ist. Daraus resultiert eine kleine Korrelationslänge, was sich auch in der guten Übereinstimmung der DMRG-Werte mit den Resultaten aus der Clusteroperator-Theorie bemerkbar macht. Die Dispersion ist zusammen mit Ergebnissen einer exakten Diagonalisierung in Abbildung 3.6 gezeigt. Die Clusteroperator-Theorie dient dazu, die Lage des DMRG-Wertes zu ermitteln. Man erhält ein Minimum der Magnonendispersion bei $k = \frac{\pi}{2b}$.

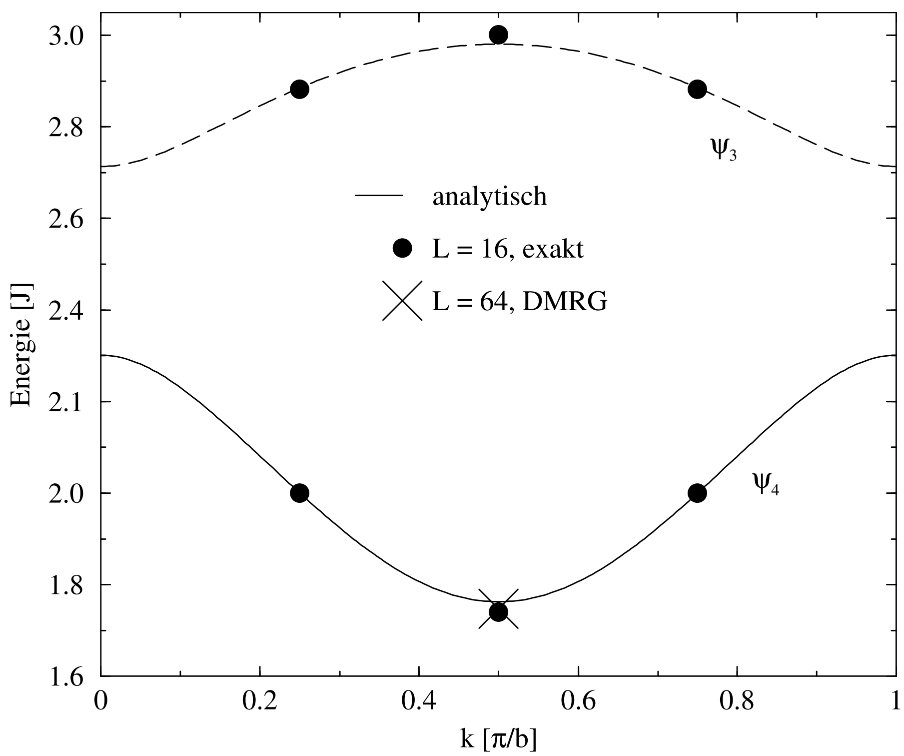


Abbildung 3.6 Magnonendispersion für $J' = 2J$ und $\delta = 0,2$. Das Minimum ist bei $k = \frac{\pi}{2b}$! In dieser Phase ist der Grundzustand des Clusters ψ_1 und die erste Anregung findet in ψ_4 statt, während die zweit-niedrigste in ψ_3 geschieht. ψ_2 ist wegen der anti-ferromagnetischen Kopplung ja nicht mehr mit ψ_3 entartet und zudem auch kein Triplet in dem Cluster.

Die Grafik 3.7 zeigt den Fall, in dem $J' = 0,8J$ ist und sich somit näher an dem Haldane-Szenario befindet. In diesem Fall ist der Gap laut Grafik 3.5 nicht so groß und in der Tat zeigen sich Abweichungen der Clusteroperator-Theorie, die die Auswirkungen der Haldanephase nicht mitnehmen kann, von den DMRG- und den exakten Resultaten.

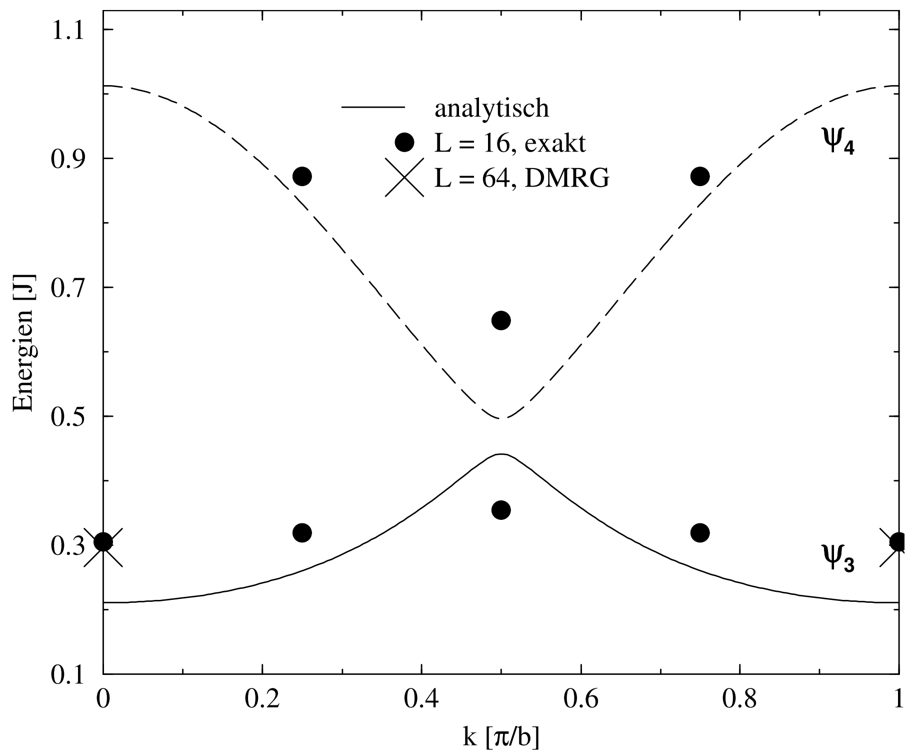


Abbildung 3.7 Magnonendispersion für $J' = 0,8J$ und $\delta = 0,2$. Die Minima sind bei $k = 0, \frac{\pi}{b}$! In dieser Phase ist der Grundzustand des Clusters zwar auch ψ_1, aber die erste Anregung findet nun in ψ_3 statt, während die zweit-niedrigste in ψ_4 geschieht.

In diesem Fall liegt das Minimum der Dispersion bei $k = 0, \frac{\pi}{b}$, während das Maximum bei $k = \frac{\pi}{2b}$ gefunden wird. Anhand der exakten Daten für $L = 16$ ist erkennbar, daß die Clusteroperator-Theorie die Breite der Dispersion überschätzt. Die Daten aus der DMRG für $L = 64$ und aus exakter Diagonalisierung für $L = 16$ stimmen aber wieder sehr gut überein.

3.6 Resultat und Diskussion

Aus Neutronenstreu-Experimenten ist bekannt, daß die Magnonendispersion von NaV_2O_5 ein Minimum bei $k = 0, \frac{\pi}{b}$ und ein Maximum bei $k = \frac{\pi}{2b}$ ausweist. Daraus ist ersichtlich, daß der Fall $J' > J$, wie er in Abbildung 3.6 dargestellt ist, nicht zutreffen kann. Weiterhin ist die Haldanephase nicht realisiert, da auch hier ein Minimum bei $k = \frac{\pi}{2b}$ auftreten müßte. Die Lage des Minimums in diesem Fall liegt darin begründet, daß die Haldanephase eine Spin-1-Kette mit einer Gitterkonstanten von $2b$ ist und in [77] gezeigt wird, daß die Magnonendispersion der Haldane-Ketten ein Minimum bei $k = \frac{\pi}{\text{Gitterkonstante}=2b}$ hat.

Deshalb ist $J_1/2 < J' < J_1$.

In [78] wird gezeigt, daß das Maximum der Magnonendispersion für den tiefsten Magnonenzweig etwa $\Delta_{\text{max}} = 40\text{meV}$ ist, so daß $\Delta_{\text{max}}/\Delta_{\text{min}} = 4$ sein muß. Die Clusteroperator-Theorie liefert dies nur für J' bei denen die Lücke fast geschlossen ist.

Die Untersuchung zeigte, daß dies Verhältnis und zugleich der Wert $\Delta_{\text{min}} = 10\text{meV}$ mit einem möglichst kleinen J nur erreicht werden kann, wenn $\delta \approx 0,2$ ist (siehe Abbildung 3.8). Dann ist J aber immer noch sehr groß. Wir finden $J \approx 126\text{meV}$. Dies ist deutlich größer als der Wert von 38meV, der in [78, 79] berichtet wird.

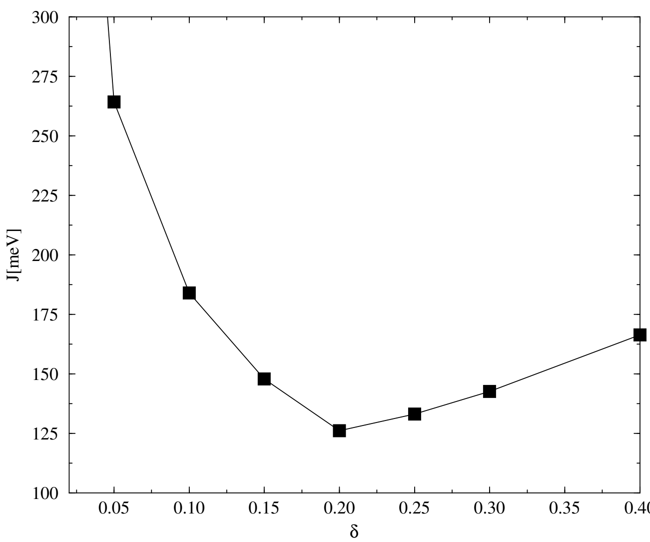


Abbildung 3.8 Werte von J für gegebene δ, um die Eigenschaften der Magnonendispersion wiederzugeben. Der minimale Wert von J wird für $\delta = 0,2$ erreicht.

Da die Clusteroperator-Theorie die Dispersion aber überschätzt (siehe Abbildung 3.7), unterschätzt sie somit den Wert von J, so daß der "wahre" Wert von J sogar noch über 126meV liegen muß.

Zusammengefaßt lautet die Argumentation:

1. Die Haldane-Phase ist nicht möglich wegen der Magnonendispersion.

2. $J' > J_1$ kann ebenso wegen der Lage der Minima und Maxima der Magnonendispersion ebenso nicht realisiert sein.

3. Für das Verhältnis des Maximums zu Minimum sind Werte von J' nahe beim Verschwinden der Lücke notwendig.

4. Um die beobachtete Lücke von 10meV trotzdem zu erhalten, muß J sehr groß sein.

5. Selbst in dem Fall $\delta = 0,2$ bei dem ein "minimales" J reicht, ist dies um einen Faktor $3,3$ gegenüber dem experimentellen Wert zu groß.

6. Die Art und Weise, wie die Ergebnisse erhalten wurden, unterschätzt tendenziell den Wert von J noch, so daß der wahre Faktor eher noch größer als $3,3$ ist.

Dadurch ist das Modell nicht geeignet, die experimentelle Magnonendispersion wiederzugeben und es ist sicherlich nicht vermessen, zu behaupten, daß dieses Modell nicht geeignet ist, das Verhalten von NaV_2O_5 bei tiefen Temperaturen zu beschreiben.

In [80] wurden ebenso Ergebnisse für die magnetischen Eigenschaften des Spin-Cluster-Modells erhalten, die mit den durchgeführten Raman-Experimenten nicht völlig in Einklang zu bringen sind.

Kapitel 4

Ungeordnete XXZ-Spinketten

Eines der interessantesten Phänomene in niedrig-dimensionalen Quantensysteme ist die Existenz von Quantenphasenübergängen [81]. Diese entstehen in Systemen mit Wechselwirkungen auf kurzen Längenskalen und Quantenfluktuationen, die in einer Dimension besonders stark sind.

4.1 Spinketten-Grundlagen

Eindimensionale Isolatoren können in ihrem magnetischen Verhalten durch Spinketten beschrieben werden [1, 7, 55, 82, 83, 84, 85, 12, 86, 87]. Ein prominentes Beispiel ist das Heisenbergmodell mit dem Hamiltonoperator

$$H_{\mathrm{H}} = J \sum_i \left[S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + S_i^z S_{i+1}^z \right] \tag{4.1}$$

Bei allgemeinem Spin S ist für die homogene Kette zu bemerken, daß in der Literatur (Haldane‘s conjecture [88]) davon ausgegangen wird, daß bei ganzzahligem S die Ketten ein Gap aufweisen, während bei halbzahligem S wegen des Auftretens eines topologischen Terms die Kette kritisches Verhalten zeigt. Im folgenden werden dagegen inhomogene Ketten mit $S = 1/2$ betrachtet.

In [89] werden Werte für die Energie des antiferromagnetischen Zustands angegeben und ein Wert für den thermodynamischen Limes erhalten. Die Grundzustandsenergie lautet demnach für N Spins, die in einem System mit dem Hamiltonoperator (4.1) periodisch angeordnet sind, asymptotisch im thermodynamischen Limes:

$$E_o(N) = \left(\frac{1}{4} - \ln 2\right) \cdot N \cdot |J|$$

In dem Graph 4.1 werden Daten, wie sie mit der Dichtematrix-Renormierungsgruppe ermittelt wurden, dargestellt. Ein Fit dieser Daten auf

$$\frac{E_{\mathrm{DMRG}}(N)}{|J|\,N} = e_\infty + \frac{a}{N^b} \tag{4.2}$$

lieferte die Werte $a = -0,942455 \pm 0,005621$, $b = 2,04959 \pm 0,003306$ und $e_\infty = -0,44317 \pm 7 \cdot 10^{-6}$ und somit ein sehr gut mit dem exakten Wert von $e_{\text{exakt}} \approx -0,4431471805599453$ übereinstimmendes Ergebnis. Zudem stimmt der hier gefittete Exponent b auch sehr gut mit dem in [89] angegebenen Wert von 2 überein.

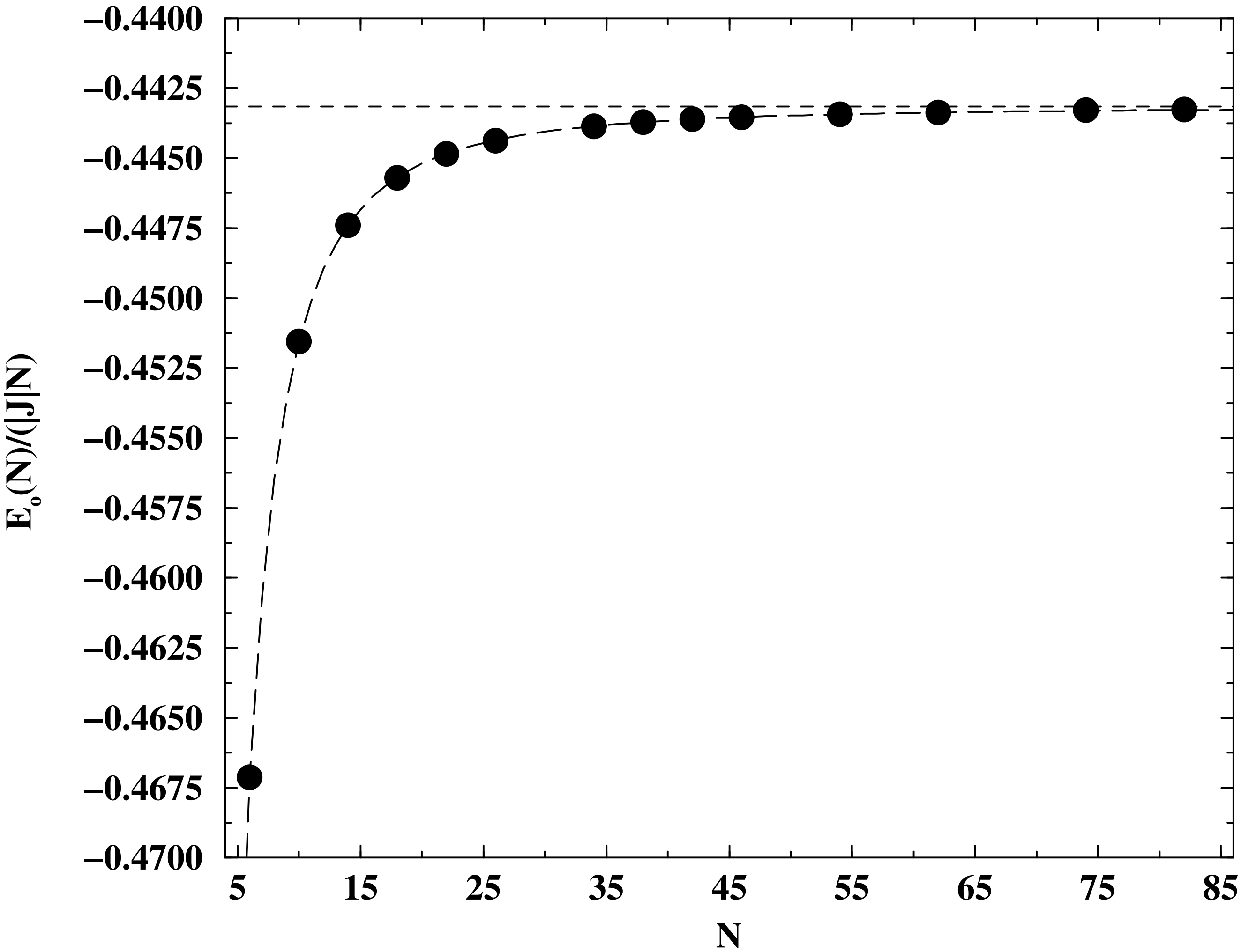


Abbildung 4.1 Energie pro Spin des Grundzustands der Heisenbergkette mit $J = 1$ und periodischen Randbedingungen. Der exakte asymptotische Wert ist $e_{\text{exakt}} = \lim_{N\to\infty} \frac{E_o(N)}{|J|N} \approx -0,4431471805599453$ und in dem Graph durch die punktierte Linie angedeutet. Die gestrichelte Linie ist ein Fit auf eine Finite-Size-Effekte beschreibende Funktion der Form (4.2).

In realen Materialien sind aber Störstellen vorhanden. Dies mag an der gewählten Synthesetechnik der Substanz liegen oder gar gewollt sein. Eine Art von möglichen Störstellen sind Ionen eines anderen Elementes, die gewöhnlich auch ein anderes magnetisches Moment tragen und so den homogenen Fall einer reinen Substanz stören. Im einfachsten Fall führt die Unordnung zu inhomogenen lokalen Felder oder zu einer inhomogenen Verteilung der Kopplungen. Im folgenden soll letzterer Fall untersucht werden.

Durch Einfügen von stochastisch verteilten Ionen werden die Kopplungen J in (4.1) ortsabhängig (somit zu J_i) und sind einer Verteilung unterworfen. Dadurch wird insbesondere die Translationsinvarianz des Hamiltonoperators aufgehoben. Eine analytische Lösung für beliebige Verteilungen ist bis jetzt nicht bekannt.
Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist $Sr_3CuPt_{0,5}Ir_{0,5}O_6$. Diese Verbindung zeigt dabei paramagnetisches Verhalten, wobei zufälliger ferro- und antiferro-magnetischer Austausch entlang der Kette beobachtet wird [90].

Die hier untersuchten eindimensionalen Spinketten werden durch einen Hamiltonian der Form

$$H = \sum_i \left[J_i \left(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y \right) + \Delta S_i^z S_{i+1}^z \right] \tag{4.3}$$

beschrieben. Hier bei sind die XY-Kopplungen J_i gleichverteilt mit einem Konfigurationsmittelwert von $\overline{J_i} = 1$. Die Breite der J_i-Verteilung sei mit w bezeichnet und ortsunabhängig. Diese Spinketten sind also orthogonal zur Quantisierungsachse ungeordnet, entlang der z-Achse hingegen homogen.

Es wurde in dieser Arbeit eine Gleichverteilung angenommen, um die bei der Auswertung nötige Mittelung über viele Realisierungen der J_i zu vereinfachen. Eine Normalverteilung würde dazu führen, daß selbst bei kleiner Breite der Verteilung, Kopplungswechsel zwischen antiferromagnetischer und ferromagnetischer Art aufträten. In dem hier angegebenen Modell kann dies nur für $w > 1$ geschehen.

Der Hamiltonian 4.3 beinhaltet generisch zwei Spezialfälle:

- $\Delta = 0$, Streuung der J_i Null ($w = 0$) $\Longrightarrow$ XX-Modell
- $\Delta = 1$, Streuung der J_i Null ($w = 0$) $\Longrightarrow$ Heisenberg-Modell, also (4.1)

Untersuchungen mit Hilfe der Real-Space-Renormalization-Group (RSRG) sagen die

Existenz einer *random-singlet-phase* voraus, deren Korrelationen wie [18, 19] :

$$\left|\overline{\langle S_i^\alpha S_j^\alpha \rangle}\right| \sim |i-j|^{-2} \qquad \alpha = x, y, z$$

zerfallen. Der Strich über den Erwartungswerten zeigt eine Konfigurationsmittelung an. Die Ketten sind demnach kritisch (algebraischer Zerfall) und der Zerfall ist unabhängig von der Form der Verteilung, sowie den genauen Charakteristika der Kopplungen.

Dies erstaunt schon deswegen, da der isotrope Anteil in z-Richtung im Hamiltonoperator (4.3) zu einem Exponenten von $\eta_z = 2$ führen soll wie der völlig anisotrope Anteile in XY-Richtung, d.h. obwohl der Hamiltonian anisotrop ist, sollen die Exponenten, die das Abfallen der Korrelationsfunktionen beschreiben, isotrop bleiben. Diese Vorhersage motivierte die hier dargestellten Untersuchungen.

Im homogenen ($w = 0$) XX-Modell gilt (s. Abschnitt 4.3.1)

$$\left|\overline{\langle S_i^x S_j^x \rangle}\right| \sim |i-j|^{-\frac{1}{2}} \quad \text{und} \quad \left|\overline{\langle S_i^z S_j^z \rangle}\right| \sim |i-j|^{-2}$$

d.h. die statischen zz-Korrelationen des XX-Modell stimmen mit den Werten der RSRG überein, während bei den XX-Korrelationen eine dramatische Abhängigkeit von der Unordnung vorhanden sein muß, um den Unterschied zwischen den Exponenten -2 und $-\frac{1}{2}$ konsistent zu erklären.

Die Vorhersage der *random-singlet-phase* beruht darauf, daß die stärkste Bindung die beiden beteiligten Spins in ein Singlet (dem Grundzustand der beiden Spins) bringt, d.h. die beiden Spins durch ein Singlet ersetzt werden können. Die Kopplung an die anderen Spins wird im weiteren durch eine störungstheoretische Rechnung zu einer neuen effektiven Kopplung bestimmt und die resultierende Kette dann iterativ so weiterbehandelt.

4.2 Vorgehen bei der Berechnung von Erwartungswerten

Die DMRG teilt in ihrer Standardimplementation das Gesamtsystem der Länge L während eines Sweeps $(L-3)$-mal auf (siehe Kapitel 2.3.2). Dies ist im Bild 4.2 skizziert. Prinzipiell lassen sich Erwartungswerte in jeder dieser Aufteilungen berechnen, d.h. für den einen Erwartungswert $\langle \hat{O} \rangle$ eines Operators $\hat{O}$ können bis zu $(L-3)$ Zahlen ermittelt werden. Doch welcher ist nun der beste, d.h. genaueste Wert? Für den Hamiltonoperator ist dies klar, da die DMRG ein variationelles Verfahren ist: von den $(L-3)$ Werten ist einfach das Minimum zu nehmen.

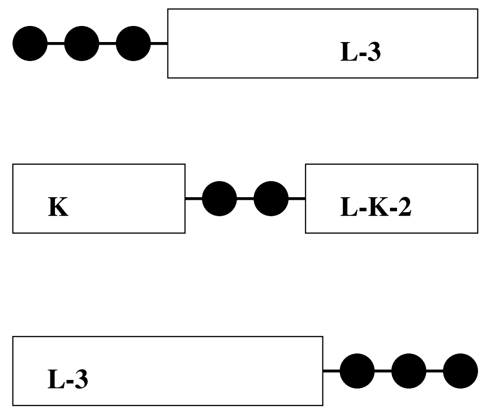


Abbildung 4.2 Drei von insgesamt $L-3$ möglichen Aufteilungen, die bei einem Sweep der DMRG auftreten. $K \in [1; L-3]$

Die Dichtematrix-Renormierungsgruppe ist aber nicht variationell bei der Ermittelung der Erwartungswerte anderer Operatoren, so daß *a priori* nicht sicher ist, daß die Erwartungswerte auch in der Aufteilung am besten sind, bei der auch die Energie ihr Minimum hat.

Hierzu müssen die interessiernden Operatoren in die jeweiligen Fragmente während des letzten Sweeps eingebaut werden. Dies führt zu einem hohen Speicherbedarf und zu einem großen numerischen Aufwand, da diese Operatoren alle in die jeweilige Basis mittransformiert werden müssen, denn die meisten der für die Berechnung von z.B. $\langle S_o^+ S_r^- \rangle$ notwendigen Operatoren sind nicht für die Berechnung des Hamiltonians notwendig, da dieser nur nächste-Nachbar-Terme enthält. Diese werden aber wiederum in einem DMRG-Schritt in den lokalen Hamiltonian eines Fragments eingebaut.

Diesen großen Aufwand kann man umgehen, in dem man für z.B. die Erwartungswerte $\langle S_o^+ S_r^- \rangle$ die Berechnung in der jeweiligen Aufteilung r durchführt. Dies ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Der Operator S_r^- ist ohnehin zur Berechnung der Bindungen zwischen dem linken Fragment und der ersten einzlenen Site vorhanden, so daß in diesem Szenario der Erwartungswertberechnung kein zusätzlichen Operatoren im Speicher gehalten werden müssen.

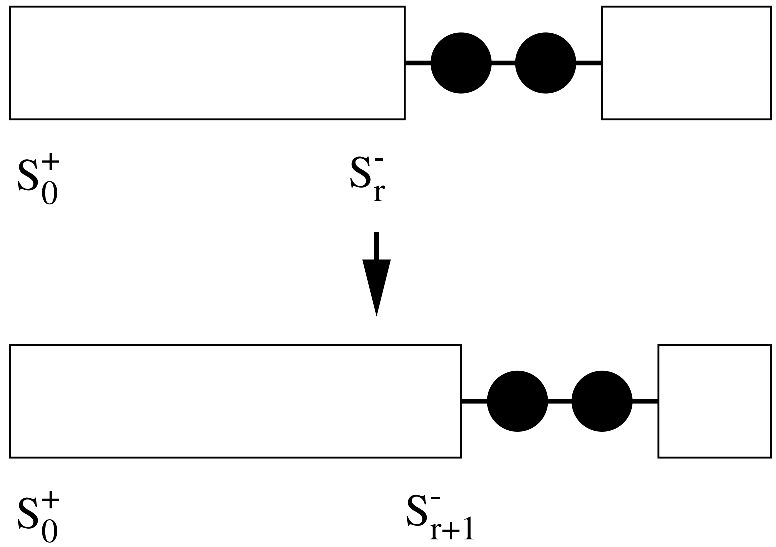


Abbildung 4.3 Berechnung der Werte von $\langle S_o^+ S_r^- \rangle$ an der jeweiligen Aufteilung, an der die Site r gerade die rechteste Site im linken Fragment ist. Für jede Aufteilung eines Sweeps wird daher nur ein Wert von $\langle S_o^+ S_r^- \rangle$ ermittelt.

Die Fragestellung der optimalen Aufteilung zur Erwartungswertberechnung wurde untersucht und beispielhaft ist in Abbildung 4.4 für eine Kette mit $L = 40$, $\Delta = 0$, $w = 0$ und offenen Randbedingungen die relative Abweichung der $\langle S_o^+ S_r^- \rangle$ von Vergleichswerten[1] für verschieden Aufteilungen gezeigt.

[1] Vergleichswerte von J. Stolze, erhalten durch Jordan-Wigner-Transformation und anschließende numerische Berechnung des somit erhaltenen Freien-Fermionen-Modells.

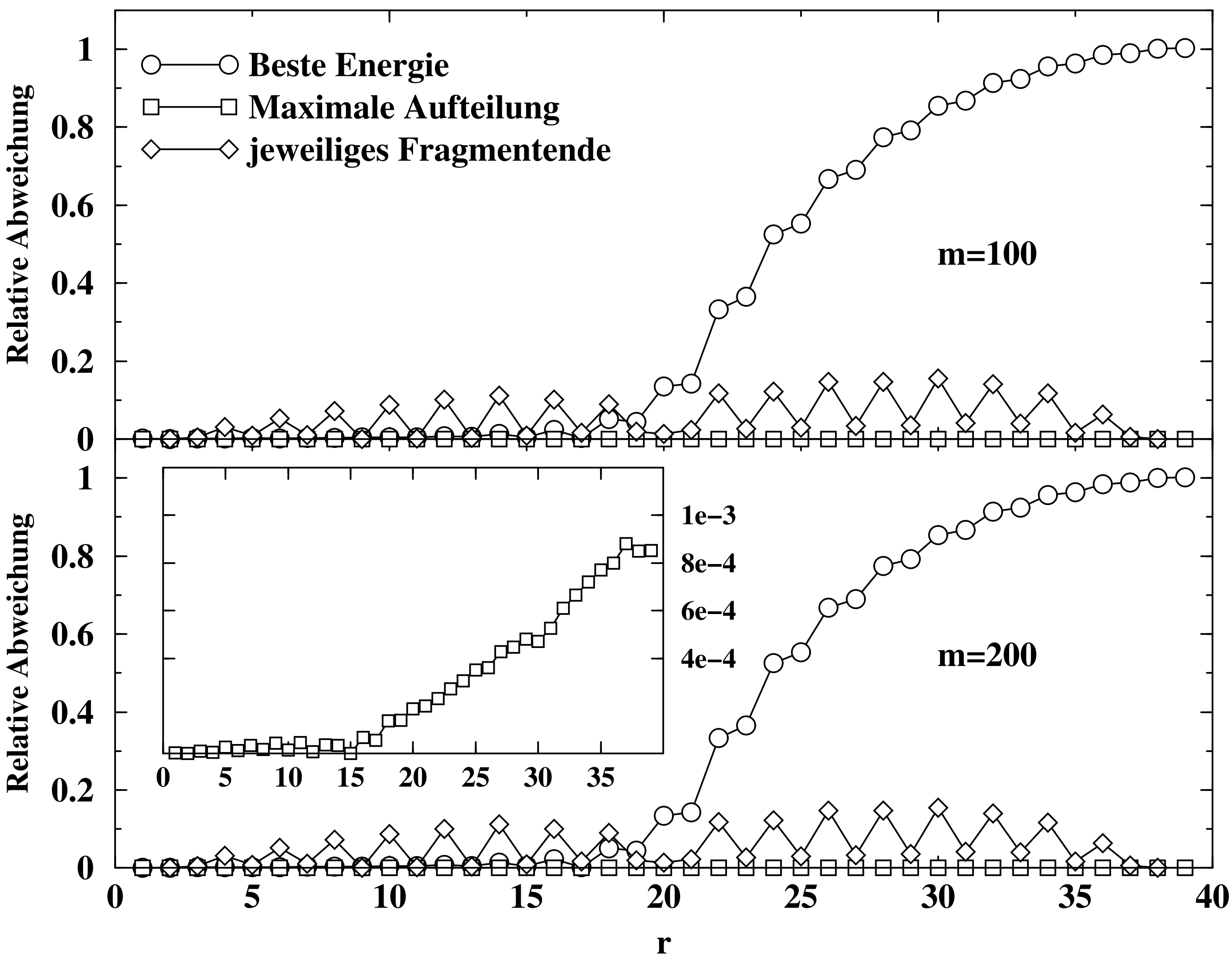


Abbildung 4.4 Relative Abweichung der Werte von $\langle S_o^+ S_r^- \rangle$ im Grundzustand einer Spinkette. Es sind keine Unterschiede zwischen $m = 100$ und $m = 200$ Zuständen zu erkennen. Die Aufteilung, bei der die Energie optimal (d.h. minimal) war, ist durch Kreise gekennzeichnet und zeigt bis zu 100% Abweichung. Die maximale Aufteilung (d.h. das linke Fragment besitzt die Größe $L-3$) ist sehr genau (durch Kästchen dargestellt). Der Inset zeigt eine Vergrößerung für die maximale Aufteilung bei $m = 200$ alleine. Die Rauten geben die Abweichung für das Berechnen der Erwartungswerte am Fragmentende an (vgl. Abbildung4.3.

Es wurde daher so vorgegangen, daß die maximale Fragmentgröße für Fragment A (in der Notation von Kapitel 2.3.2) gewählt wurde, um in diesem Gesamtsystem die Berechnung durchzuführen.

Weitere untersuchte Möglichkeiten

Weiterhin wurde noch untersucht, ob sich die Qualität der ermittelten Erwartungswerte durch ein anderes Vorgehen noch erhöhen läßt. Dazu wurden in das Fragment A die noch rechts verbliebenen Spins $L-2$,$L-1$ und L sukzessive mittels der Dichtematrix-Basis-Transformation eingebaut und die Erwartungswerte in diesen drei Varianten ermittelt. Es wurde allerdings bei keiner dieser drei Konfigurationen eine Verbesserung festgestellt. Da sich aber der rechentechnische Aufwand durch bis zu drei weitere DMRG-Schritte erhöhen würde, wurde von diesem Vorgehen abgesehen.

Daß dieses Vorgehen nicht die Qualität der Erwartungswerte verbessert, überrascht indessen nicht: In der Konfiguration $A - \bullet_{L-2} - \bullet_{L-1} - \bullet_L$ beträgt die Größe des Hilbertraums $m \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 8 \cdot m$. Werden die restlichen Spins auch noch in das Fragment A eingebaut, so verringert sich die Dimensionalität des Hilbertraums pro eingebauten Spin um den Faktor 2. Dadurch ist weniger variationelle Freiheit gegeben und die approximierte Wellenfunktion muß eine gleiche bis schlechtere Qualität haben, als diejenige der Ausgangskonfiguration.

4.3 Ergebnisse

Zu den oben in 4.1 beschriebenen ungeordneten Spinketten wurden intensive Untersuchungen durchgeführt. In den folgenden Unterkapiteln sollen die Ergebnisse dargestellt werden.

Die Erwartungswerte für die zz-Korrelationen wurden dabei direkt berechnet. Die Ermittlung der xx-Korrelationen wurde auf die Berechnung eines anderen Erwartungswertes zurückgeführt. Dies geschah, um die Spinsegmentierung beibehalten zu können (s. Kapitel A.1), da beispielsweise für den Operator S_i^x in Matrizenform bzgl. der endlichen Basis eines Spins gilt:

$$S_i^x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

und somit s_i^x als zwischen verschiedenen Spinzuständen vermittelnder Operator kein eindeutig definiertes $\Delta_\downarrow/\Delta_\uparrow$ mehr besitzt – was aber für die Spinsegmentierung notwendig ist.

Daher wurde der Erwartungswert $\left|\overline{\langle S_i^+ S_j^- \rangle}\right|$ berechnet, denn es gilt in einer reellen Basis für alle i, j

$$
\begin{aligned}
&\langle S_i^x S_j^x \rangle \\
&\qquad = \frac{1}{4} \left\langle \left(S_i^+ + S_i^-\right) \left(S_j^+ + S_j^-\right) \right\rangle \\
&\qquad = \frac{1}{4} \left[\underbrace{\left\langle S_i^+ S_j^+ \right\rangle}_{=0} + \left\langle S_i^+ S_j^- \right\rangle + \left\langle S_i^- S_j^+ \right\rangle + \underbrace{\left\langle S_i^- S_j^- \right\rangle}_{=0} \right] \\
&\qquad = \frac{1}{2} \left\langle S_i^+ S_j^- \right\rangle
\end{aligned}
$$

d.h. beide Erwartungswerte unterscheiden sich nur um einen Faktor 2, während sich an dem Zerfallsgesetz der Korrelationen durch die Transformation in diesen praktikableren Operatoren nichts ändert.

Δ	$\eta_{x,20}$	$\eta_{x,40}$	$\eta_{x,60}$	$\eta_{x,80}$	$\eta_{x,100}$	η_{exakt}
0,5	0,678	0,684	0,685	0,684	0,682	0,666
0,0	0,474	0,483	0,486	0,487	0,486	0,5

Tabelle 4.1: Vergleich der Exponenten der XX-Korrelationsfunktionen ($\eta_{x,L}$) für verschiedene Systemlängen L mit $\Delta < 1$.

4.3.1 Vergleich mit exakten Resultaten

Für geordnete Spinketten ($w = 0$ in 4.3) sind einige Resultate aus analytischen Rechnungen bekannt. Diese wurden zur Validierung des Programms und zur Einordnung der weiteren Daten in die bereits bekannten Eigenschaften von Spinketten herangezogen und werden in den folgenden Unterkapiteln präsentiert.

Vergleich mit exakten Resultaten für $\Delta < 1$

In [91] wurde gezeigt, daß in homogenen XXZ-Ketten mit periodischen Randbedingungen für $\Delta < 1$ gilt:

$$\begin{aligned}\left|\langle S_i^x S_j^x\rangle\right| &\sim |i-j|^{-\eta_x}\\ \left|\langle S_i^z S_j^z\rangle\right| &\sim |i-j|^{-\eta_z}\\ \eta_x &= \eta_z^{-1}\\ \eta_x &= 1-\frac{1}{\pi}\arccos(\Delta)\end{aligned} \tag{4.4}$$

Da das Ergebnis der *random-singlet-phase* hiervon deutlich abweicht (x- und z-Korrelationen sollen ja den selben Exponenten haben), muß selbst bereits die kleinste Form von Unordnung dieses Verhalten drastisch verändern.

Für verschiedene Δ wurden die Exponenten durch DMRG-Rechnungen bestimmt und in dem Plot 4.5 wiedergegeben. Für zwei Δ sind sie in Tabelle 4.1 nocheinmal zum direkten Vergleich niedergeschrieben.

Bedenkt man, daß die Werte nach [91] im thermodynamischen Limes ermittelt wurden, ist die Übereinstimmung schon recht gut, da nur recht kurze Ketten untersucht werden konnten.

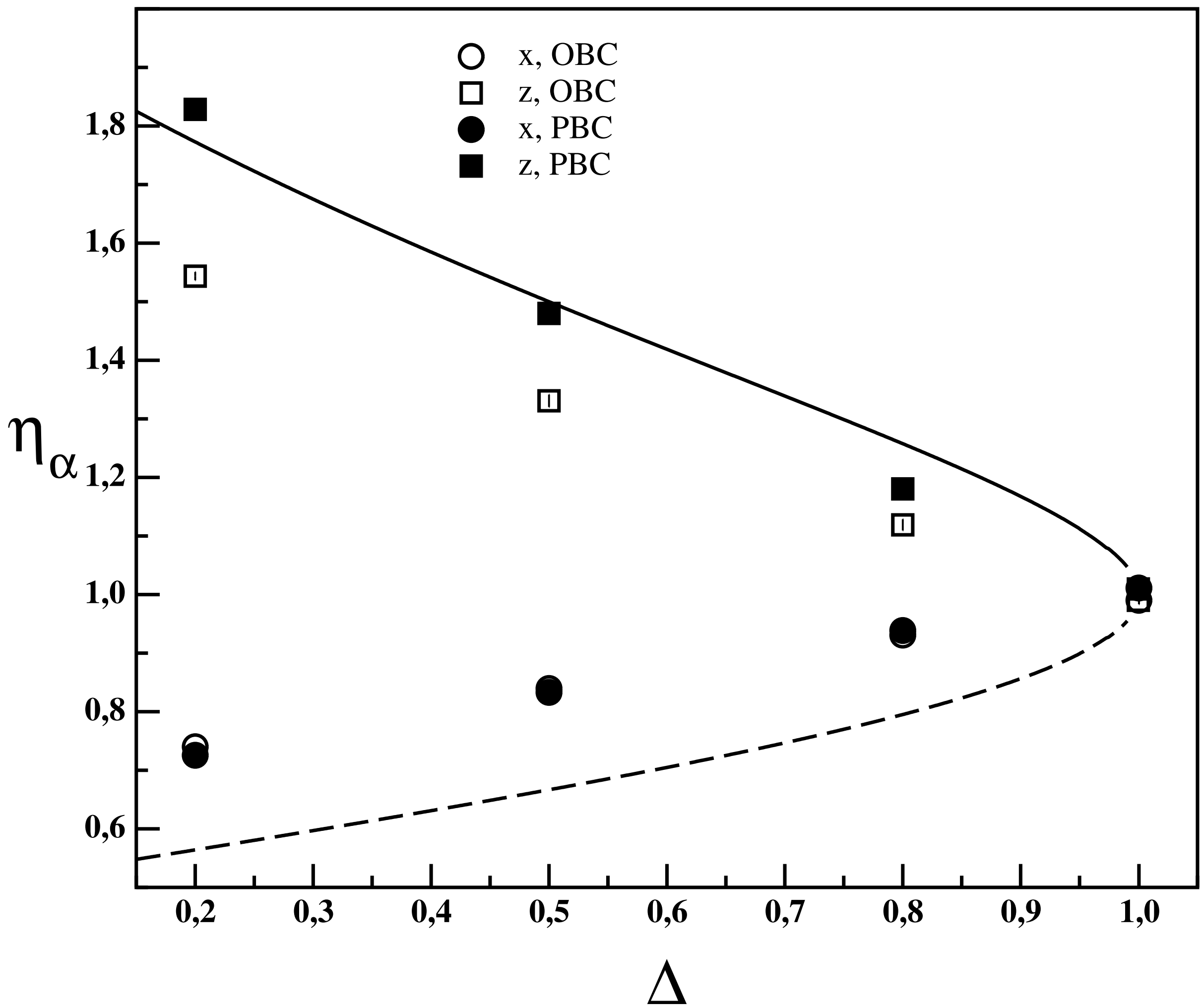


Abbildung 4.5 Vergleich der Zerfallsexponenten für $\Delta < 1$ nach [91] (Linien) und den DMRG-Daten für Ketten der Länge 80. Gefittet wurde auf einen algebraischen Zerfall bis zu einer Länge von 40.

Vergleich mit exakten Resultaten für $\Delta > 1$

Baxter hat in [92] einen exakten Ausdruck für den asymptotischen Wert der ZZ-Korrelationsfunktion mit $L \to \infty$ für periodische Randbedingungen und Ketten ohne Unordnung ($w = 0$) angegeben.

$$A_z := \lim_{r\to\infty} \langle S_i^z S_r^z \rangle = \left\{ \frac{\pi}{q} \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\pi^2\left(n-\frac{1}{2}\right)^2}{2\lambda}} \right]^2 \right\}^2 \tag{4.5}$$

$$\text{mit} \tag{4.6}$$

$$\lambda = -\frac{\log q}{2}$$

$$q = \frac{1}{\left(\Delta + \sqrt{\Delta^2 - 1}\right)^2}$$

Die Korrelationslänge ergibt sich ebenso nach Baxter zu

$$1/\xi_{\text{Baxter}} = -\log\left(4\sqrt{q}\prod_{n=0}^{\infty}\left[\frac{1+q^{2n}}{1+q^{2n-1}}\right]^4\right) \tag{4.7}$$

Es wurden mit Hilfe der DMRG die Erwartungswerte $\langle S_{20}^z S_{20+r}^z \rangle$ für $L = 80$ und $m = 160$ berechnet und deren Asymptotik durch einen Fit auf einen Ausdruck der Form

$$\langle S_{20}^z S_{20+r}^z \rangle = A_z^{\text{fit}} + b \cdot r^c \cdot \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)$$

berechnet. Die Berechnung erfolgt zwischen den Spins 20 und $20 + r$ um eventuell auftretende Randeffekte beim ersten Sweep des DMRG-Ablaufes zu unterdrücken. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.6 und der Tabelle 4.2 dargestellt[2].

Es zeigt sich, daß bei kleiner Korrelationslänge (großem Δ) die Übereinstimmung sehr gut ist, während bei Korrelationslängen, die größer als die untersuchte Systemgröße sind ($L = 80$) die Abweichungen etwas größer werden.

---

[2]Zur numerischen Auswertung der o.g. Ausdrücke für A_z und ξ wurde ein **Mathematica**-Notebook von J. Stolze benutzt.

Δ	Korrelationslänge	Exakt nach Baxter	Asymptotik aus der DMRG
$1,2$	$347,13$	$0,0092$	$0,0164 \pm 8 \cdot 10^{-4}$
$1,3$	$85,14$	$0,0253$	$0,0267 \pm 7 \cdot 10^{-4}$
$1,35$	$53,68$	$0,0347$	$0,0335 \pm 7 \cdot 10^{-4}$
$1,4$	$37,05$	$0,0442$	$0,0415 \pm 6 \cdot 10^{-4}$
$1,45$	$27,28$	$0,0539$	$0,0504 \pm 6 \cdot 10^{-4}$
$1,5$	$21,07$	$0,0632$	$0,0597 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
$1,7$	$10,11$	$0,0967$	$0,0936 \pm 4 \cdot 10^{-4}$
$1,75$	$8,836$	$0,1040$	$0,1016 \pm 3 \cdot 10^{-4}$
$1,8$	$7,822$	$0,1109$	$0,1104 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
$2,1$	$4,545$	$0,1443$	$0,1438 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
$2,55$	$2,786$	$0,1764$	$0,1763 \pm 7 \cdot 10^{-5}$
$3,15$	$1,886$	$0,2100$	$0,2100 \pm 3 \cdot 10^{-5}$
$5,0$	$1,057$	$0,2307$	$0,2307 \pm 10^{-6}$

Tabelle 4.2: Vergleich der asymptotischen Werte und Darstellung der Korrelationslängen

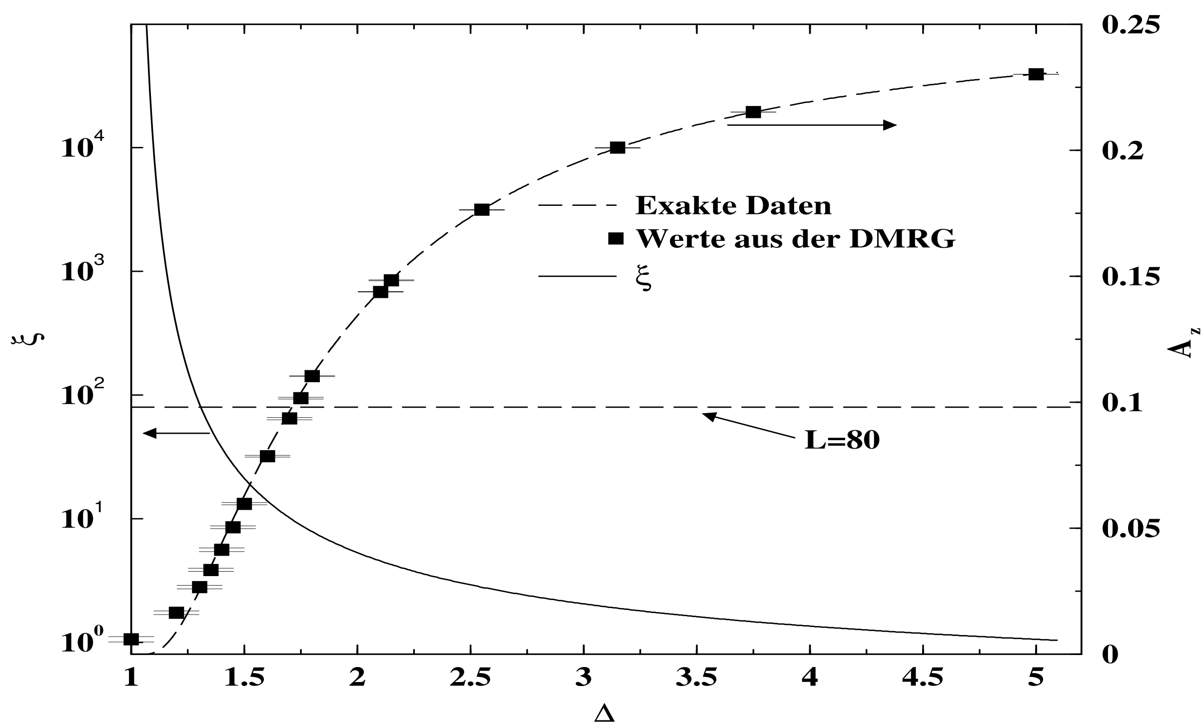


Abbildung 4.6 Vergleich des asymptotischen Wertes A_z der ZZ-Korrelationen (rechte y-Achse) aus der DMRG (Werte mit Fehlerbalken aus dem Asymptotik-Fit) mit den exakten Werten nach Baxter (gestrichelter Graph). Die linke y-Achse zeigt zur Illustration die Korrelationslänge nach Baxter. Zudem ist die Länge der betrachten Ketten ($L = 80$) eingezeichnet.

Um dies etwas weiter zu untersuchen, wurde für eine Kette mit $\Delta = 1,7$ und $m = 160$ Zuständen die Länge variiert und der asymptotische Wert als Funktion der Länge betrachtet. Der Fit wurde hier mit der graphisch nicht so gut passenden, aber physikalisch motivierten Funktion

$$\langle S^z_{L/4} S^z_{L/4+r} \rangle = A_z + b \cdot \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)$$

durchgeführt. Die Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis. Es zeigt sich, daß der asymptotische Wert noch nicht bei einer Länge von $L = 80$ saturiert ist, obwohl die Korrelationslänge aus der DMRG bereits konvergiert ist.

Leider ist der Wert nach Baxter von $\xi_{\mathrm{Baxter}} = 10,11232$ deutlich anders als der Wert aus der DMRG von etwa $\xi_{\mathrm{DMRG,L=80}} = 2,9315$.
Es muß hier aber festgehalten werden, daß der Wertebereich des asymptotischen Wertes bereits sehr klein ist und Abweichungen aufgrund der Numerik nicht mehr außer Acht gelassen werden dürfen.
Das Konvergenzkriterium für den Diagonalisierer, der in der DMRG eingesetzt wurde, betrug für diese Rechnungen 10^{-8}. Allerdings wird hier die *Energie* konvergiert und die Korrelationen müssen keineswegs mit dieser Genauigkeit ermittelbar sein.

Hinzu kommt, daß alle Daten mit $m = 160$ Zuständen erhalten wurden, d.h. es wird sicherlich noch ein überlagernder Effekt zu beobachten sein: die Verbesserung der Genauigkeit mit abnehmender Kettenlänge bei konstanter Zustandszahl (Der Grundzustandsvektor bei kleineren Ketten ist in einem kleineren Hilbertraum zu approximieren.).

Daraus wird deutlich, daß die Dichtematrix-Renormierungsgruppe in der Lage ist auch für Systeme, deren Korrelationslänge über oder nahe an der Länge der betrachteten Kette liegt, noch konsistente - wenn auch quantitativ unzureichende - Ergebnisse zu liefern. Die Ergebnisse für den Fall $\Delta < 1$ waren nichtsdestotrotz besser.

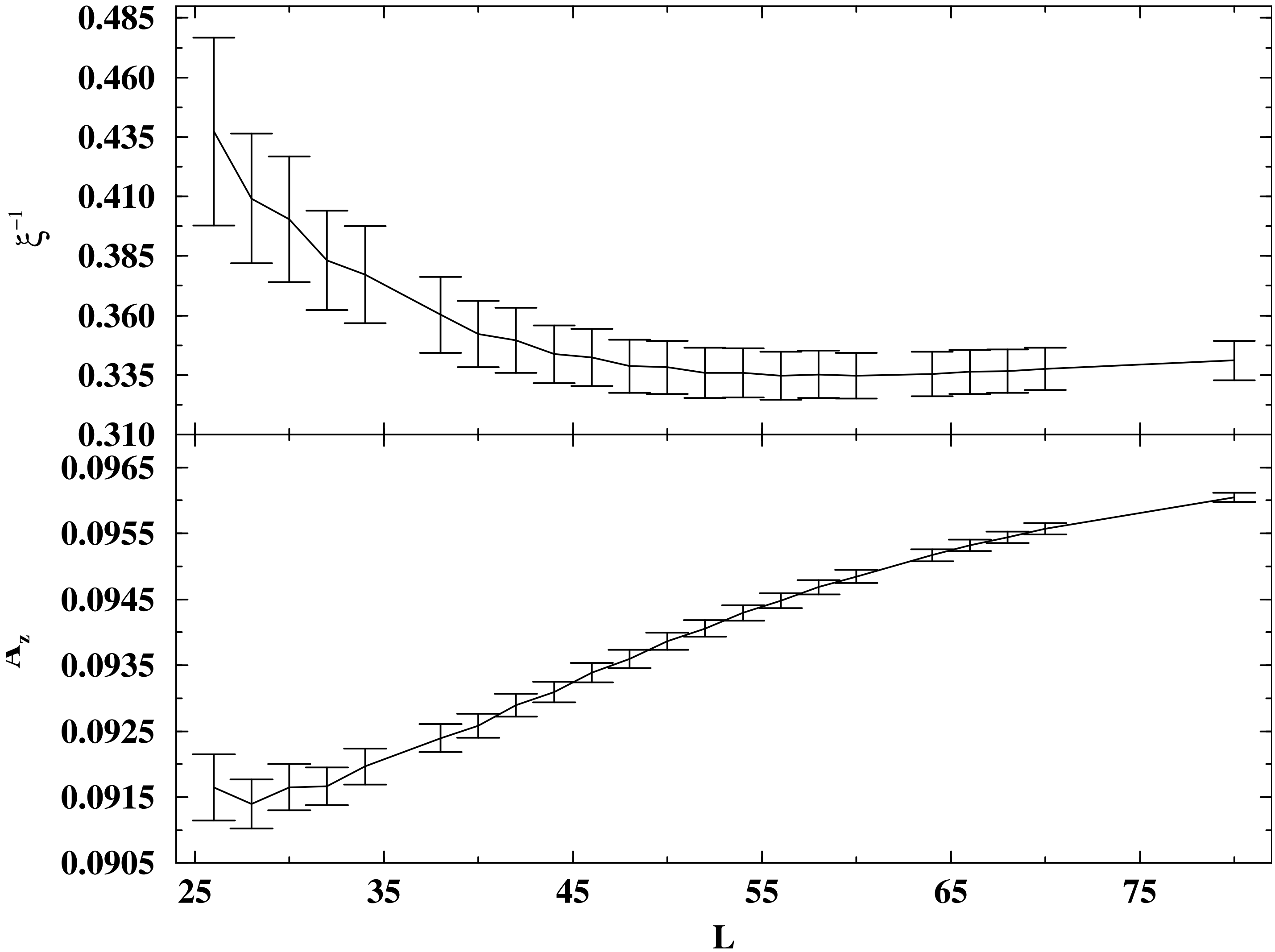


Abbildung 4.7 Der obere Graph zeigt die inverse Korrelationslänge als Funktion von L. Der exakte Wert nach Baxter lautet $\xi_{\mathsf{Baxter}} = 10,11232$. Der untere Graph zeigt den asymptotischen Wert der ZZ-Korrelationsfunktion A_z.

4.3.2 Laufzeit-Analyse

Für die in 4.3.4 vorgestellten Ergebnisse wurden die Korrelationsfunktionen von 16986 Replikas berechnet und statistisch ausgewertet. Auf dem heterogenen SP2-Cluster des Hochschulrechenzentrums der Universität Dortmund benötigte eine Replika eine Laufzeit von durchschnittlich $4\frac{1}{2}$ Stunden. Der Gesamtaufwand ergibt sich demnach allein für die Untersuchung der ungeordneten Ketten zu 3164 CPU-Tagen, was etwa 8,7 CPU-Jahren entspricht. Die Laufzeiten sind in Abbildung 4.8 wiedergegeben.

Es wird deutlich, daß die maximale Laufzeit mit steigender Unordnung w zunimmt. Dies verwundert nicht, da die Unordnung zu sehr starken Kopplungen führen kann, die einen großen Aufwand im Diagonalisierer verursachen. Die minimale Laufzeit hingegen *fällt* mit zunehmender Unordnung. Dies mag zunächst verwundern, ist aber leicht dadurch zu erklären, daß eine *starke* Unordnung auch *schwache* Kopplungen einfügt, so daß die Gesamtkette in mehrere kleinere Ketten zerfällt, die miteinander nur schwach gekoppelt sind. Dieses Szenario ist für einen Diagonalisierer natürlich einfacher zu bearbeiten, als eine Kette, bei der die Korrelationslänge gerade divergiert wie etwa das isotrope Heisenbergmodell.

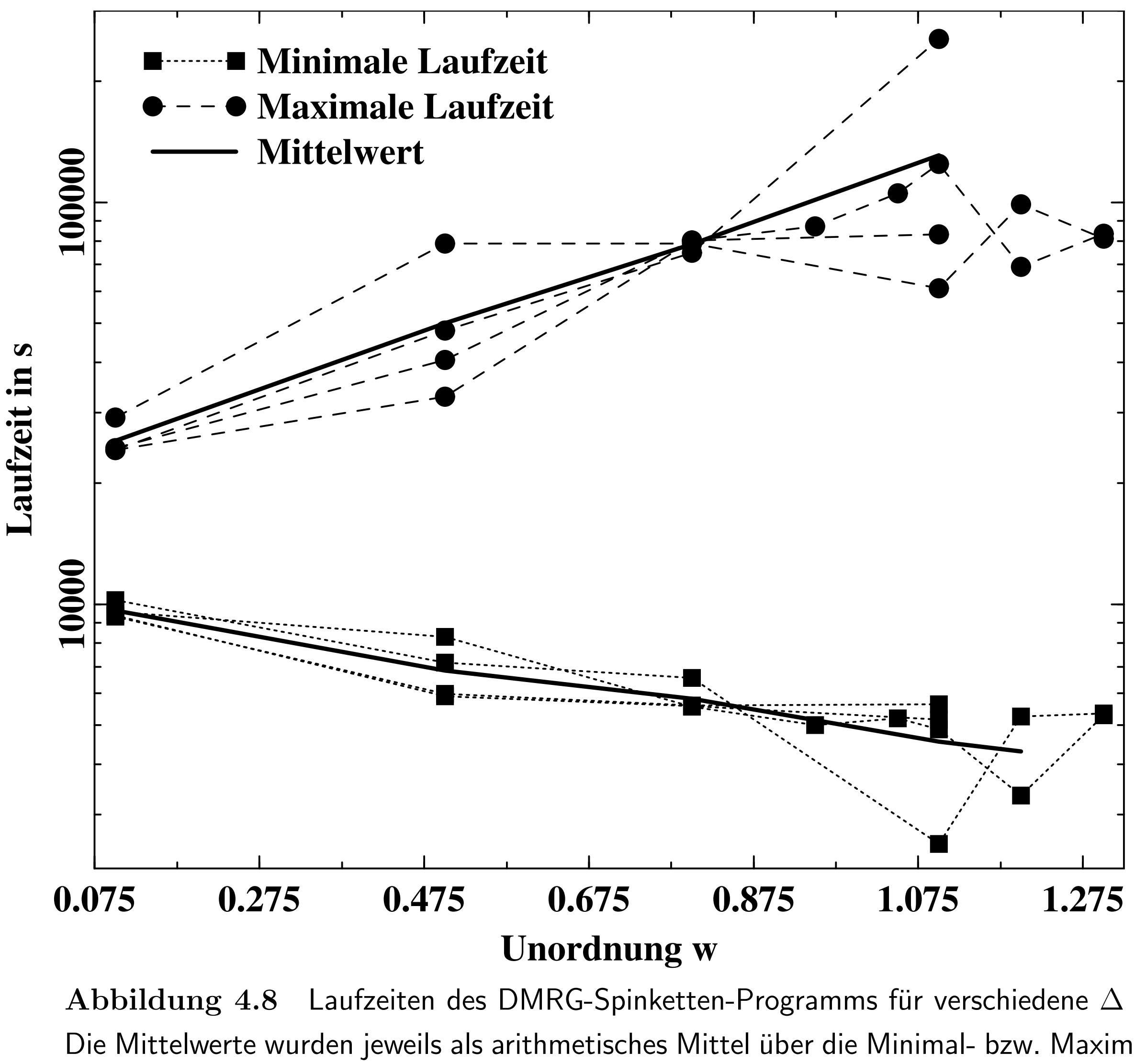


Abbildung 4.8 Laufzeiten des DMRG-Spinketten-Programms für verschiedene Δ und w. Die Mittelwerte wurden jeweils als arithmetisches Mittel über die Minimal- bzw. Maximalwerte verschiedener Δ berechnet.

4.3.3 Symmetrien der Wellenfunktion in der DMRG

Für den Hamiltonoperator H aus (4.3) gilt $\left[H, \prod_{i=1}^{L} S_i^x\right]$. Der Effekt des Operators $\prod_{i=1}^{L} S_i^x$ ist aber die Vertauschung aller $\uparrow$ und $\downarrow$-Spins. Da er nun mit H vertauscht, folgt daß H und $\prod_{i=1}^{L} S_i^x$ gemeinsame Eigenzustände haben müssen. Der Grundzustand muß daher insbesondere Spin-Up/Down-Symmetrie zeigen.

Die Länge der hier betrachteten Ketten sind Vielfache von 4 und daher läßt sich mittels der Marshall-Sign-Rule [93, 94] zeigen, daß der Grundzustand einer solchen Kette zudem ein Singlet sein muß.

Daraus ergibt sich unmittelbar die Forderung an die ermittelten Wellenfunktion: $\langle S_r^z \rangle \stackrel{!}{=} 0$. Nun wurde aber für den Spin r ein anderes Ergebnis ($\langle S_r^z \rangle \neq 0$) für einige Replika beobachtet, wie in der Abbildung 4.9 exemplarisch für eine Realisierung der Kopplungen gezeigt ist.

Dies deutet daraufhin, daß offenbar ein Zustand erhalten wurde, der nicht der Up/Down-Symmetrie genügt. Als eine mögliche Erklärung wurde eine Entartung der Dichtematrix der DMRG angenommen. Dieser Effekt wird näher in Kapitel 8.2 beschrieben und eine Lösung angegeben.
Sollten beispielsweise zwei Gewichte in der Dichtematrix denselben Wert haben, aber die Zustandszahl m so gewählt sein, daß ein zugehöriger Eigenvektor selektiert, der andere hingegen verworfen wird, so läuft die DMRG Gefahr, eine durchaus relevante Richtung im Hilbertraum zu "vergessen" und dadurch die Symmetrie aufzuheben. Die in Kapitel 8.2 beschriebene Lösung wurde in das DMRG-Programm eingebaut, konnte aber zumindest bei den Spinketten das Problem der Symmetrieverletzung nicht lösen.

Da die Problematik nicht durch die Entartung der Dichtematrix hervorgerufen werden kann – eine Lösung wurde implementiert und für die Rechnungen benutzt –, muß schon zuvor die Symmetrieforderung verletzt worden sein. Daher liegt eine andere Erklärung für das falsche Verhalten bzgl. der Symmetrie nahe: daß schon ein falscher Grundzustand des Hamiltonoperators ermittelt wird. Dies kann natürlich schon aufgrund kleinere numerischer Abweichungen zwischen zwei Zuständen geschehen. Wenn aber der Grundzustand schon nicht mehr die Symmetrie aufweist, kann auch die Dichtematrix diese nicht mehr wiedergeben.

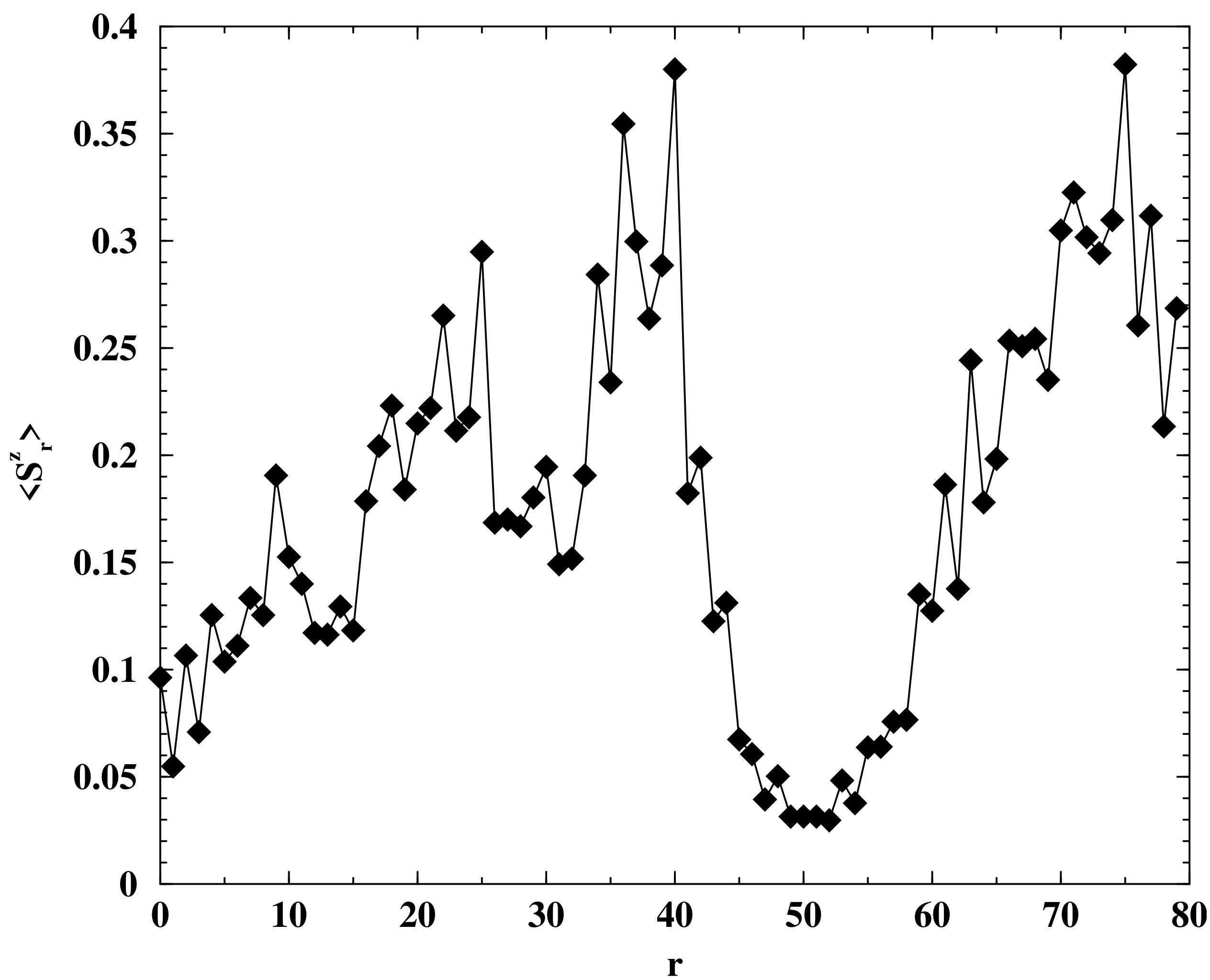


Abbildung 4.9 Magnetisierung der Spins einer ungeordneten Spinkette mit offenen Randbedingungen, $L = 80$, $w = 0,8$, $\Delta = 1,5$ im durch die DMRG gefundenen Grundzustand. Diese ist deutlich von Null abweichend. Es wurden wie im Rest der Studie über diese Spinketten $m = 50$ benutzt.

Um dies zu untersuchen, wurde ein symmetrieadaptiertes Programm entwickelt, welches nur in einem Unterraum[3] rechnet. Der Operator $U = \prod_{i=1}^{L} S_i^x$ dient dabei zur Symmetrisierung jeder beliebigen Wellenfunktion. $\frac{1}{\sqrt{2}}(1 \pm U)|\Psi\rangle$ zeigt nämlich immer Spin-Up/Down-Symmetrie. Dementsprechend sind die Operatoren auch um-

[3]dem Unterraum der $\uparrow$ / $\downarrow$-symmetrieadaptieren Wellenfunktionen

zuschreiben, denn

$$
\begin{aligned}
\underbrace{\langle \Psi \left| H \right| \Psi \rangle}_{\text{nicht adaptiert}} \quad &\rightarrowtail \quad \underbrace{\frac{1}{N} \left\langle \Psi \left| (1 \pm U)^{\dagger} H (1 \pm U) \right| \Psi \right\rangle}_{\text{adaptiert}} \\
&= \quad \frac{1}{N} \left\{ \langle \Psi \left| H \right| \Psi \rangle + \left\langle \Psi \left| U^{\dagger} H U \right| \Psi \right\rangle \pm \right. \\
&\qquad \left. \left\langle \Psi \left| U^{\dagger} H \right| \Psi \right\rangle \pm \langle \Psi \left| H U \right| \Psi \rangle \right\}
\end{aligned} \tag{4.8}
$$

Das Vorzeichen gibt die Parität des Zustandes wieder.

Da aber nie die Wellenfunktion als solche benutzt wird, sondern die Operatoren in einer endlichen Basis durch Matrizen dargestellt werden, ergeben sich in diesem Programm zwei Probleme. Erstens wird die Anzahl der Operatoren, welche zur Bindung zwischen Fragmenten beitragen, größer. Dies ist direkt in Gleichung 4.8 an den nun vier relevanten Termen einzusehen.

Zweitens bewirken die Spin-Operatoren in der symmetrieadaptierten Basis keine definierten Änderungen der Besetzungszahlen mehr. Dadurch ist eine Rechnung in Unterräumen fester $\uparrow$ / $\downarrow$-Zahl nicht mehr möglich und die Spinsegmentierung mußte fallen gelassen werden. Dadurch stieg die durchschnittliche Rechenzeit von ca. $4,5$ Stunden auf über eine Woche an. Aufgrund dieser enormen Steigerung war es nicht möglich, mit dem symmetrieadaptierten Programm eine zur Berechnung der Korrelationsfunktionen statistisch relevante Zahl von Replikas zu bearbeiten. Stattdessen wurden Ergebnisse des nicht-adaptierten Programms mit denen des adaptierten verglichen und es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 4.10).

Da die Verteilung in der Abbildung 4.10 einen schnellen Abfall bei größeren Abweichungen zeigt (nur ein Wert aus den 1200 wich mehr als 0.008 ab) und zudem fast symmetrisch um 0 verteilt ist, kann man mit Gewißheit annehmen, daß sich der Unterschied zwischen symmetrieadaptiertem und nicht-adaptiertem Programm, der sich in Fluktuation um die Abweichung 0 manifestiert, bei der Mittelwertbildung über die vielen Realisationen von Replikas herausmittelt und somit die Ergebnisse des nicht-adaptierten Programms korrekt sind.

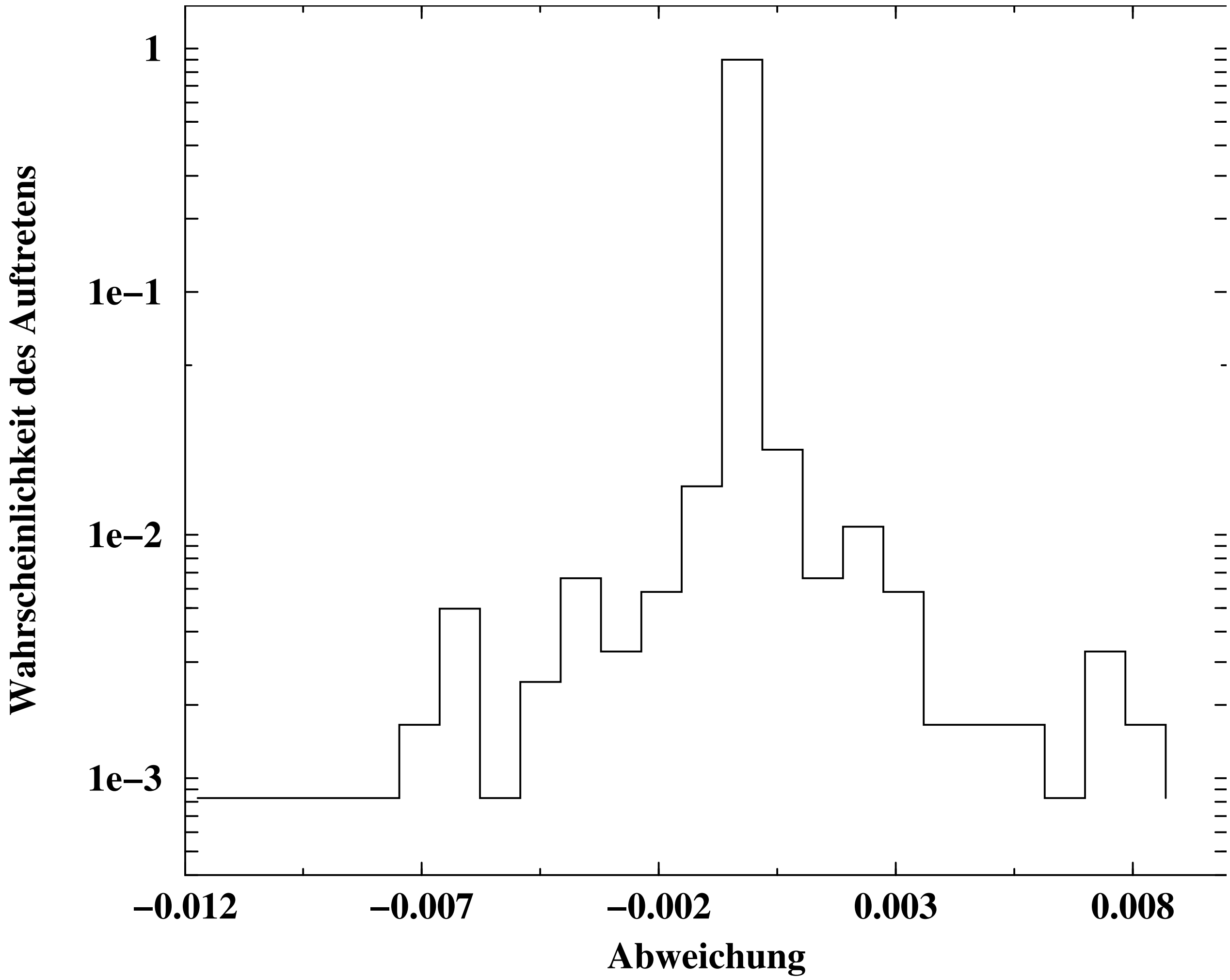


Abbildung 4.10 Histogramm der Abweichung von 1200 Erwartungswerten aus 11 Replikas zwischen dem symmetrieadaptierten und dem nicht-symmetrieadaptierten Spinkettenprogramm.

4.3.4 Aufhebung der Universalität von kritischen Exponenten

“EIN WAHRES WORT IST NICHT SCHÖN,
EIN SCHÖNES WORT IST NICHT WAHR.”
Lao-Tse

Die folgenden Graphiken zeigen die erhaltenen Korrelationswerte für offene Ketten der Länge 80. Es wurde immer mit $m = 50$ DMRG-Zuständen gerechnet und die in 4.2 beschriebene Aufteilungsstrategie für die Korrelationen benutzt. Die Fehlerbalken sind dabei die Varianzen der Stichproben [95]. Teilweise werden die Korrelationen nur bis $r = 60$ gezeigt, da das numerische Rauschen des verwendeten Diagonalisierungsverfahrens bei größeren r zu sehr zum Tragen kommt.

Offene Ketten sind dabei aus zwei Gründen gewählt worden: erstens ist die Konvergenz der DMRG bei periodischen Randbedingungen empirisch als schlechter gefunden worden und das Vorgehen beim ersten Sweep (Aufbau des Systems in der DMRG) in diesem Fall nicht a-priori bekannt[4] und zweitens würden im periodischen Fall aufgrund der Translationsinvarianz nur die Hälfte der Korrelationswerte zur Verfügung stehen – mithin also das verfügbare Datenvolumen um einen Faktor 2 reduziert.

[4] Es stellt sich nämlich die Frage: Sollen die periodischen Randbedingungen erst beim Erreichen der Systemgröße L eingeschaltet werden oder im Aufbau des Gesamtsystems immer die erste mit der letzten Site in Wechselwirkung stehen? Siehe Erläuterungen im Kapitel 2.3.4.

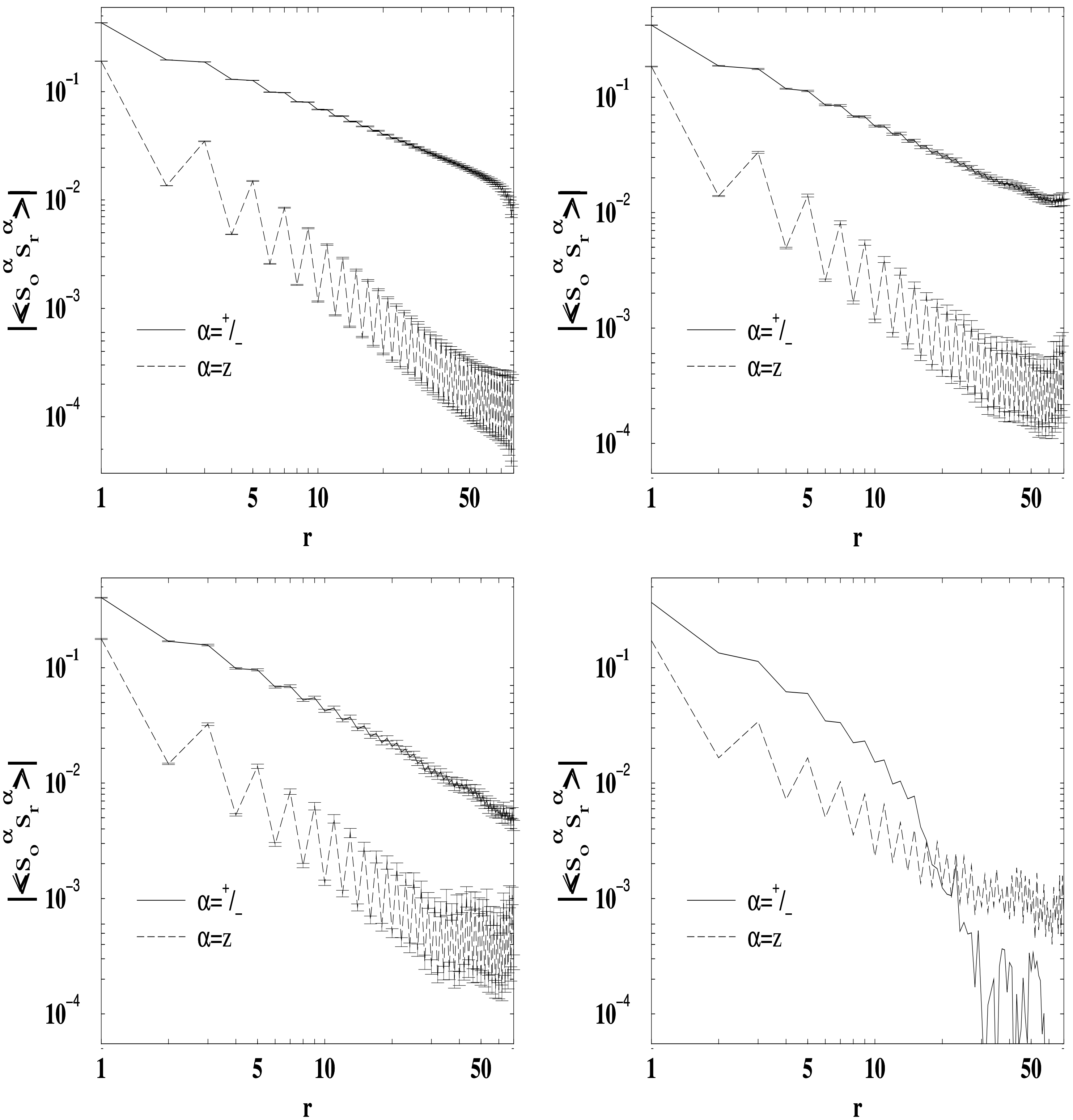


Abbildung 4.11 Erwartungswerte für $\Delta = 0,2$. Links oben: $w = 0,1$ Rechts oben: $w = 0,5$ Links unten: $w = 0,8$ Rechts unten: $w = 1,1$.

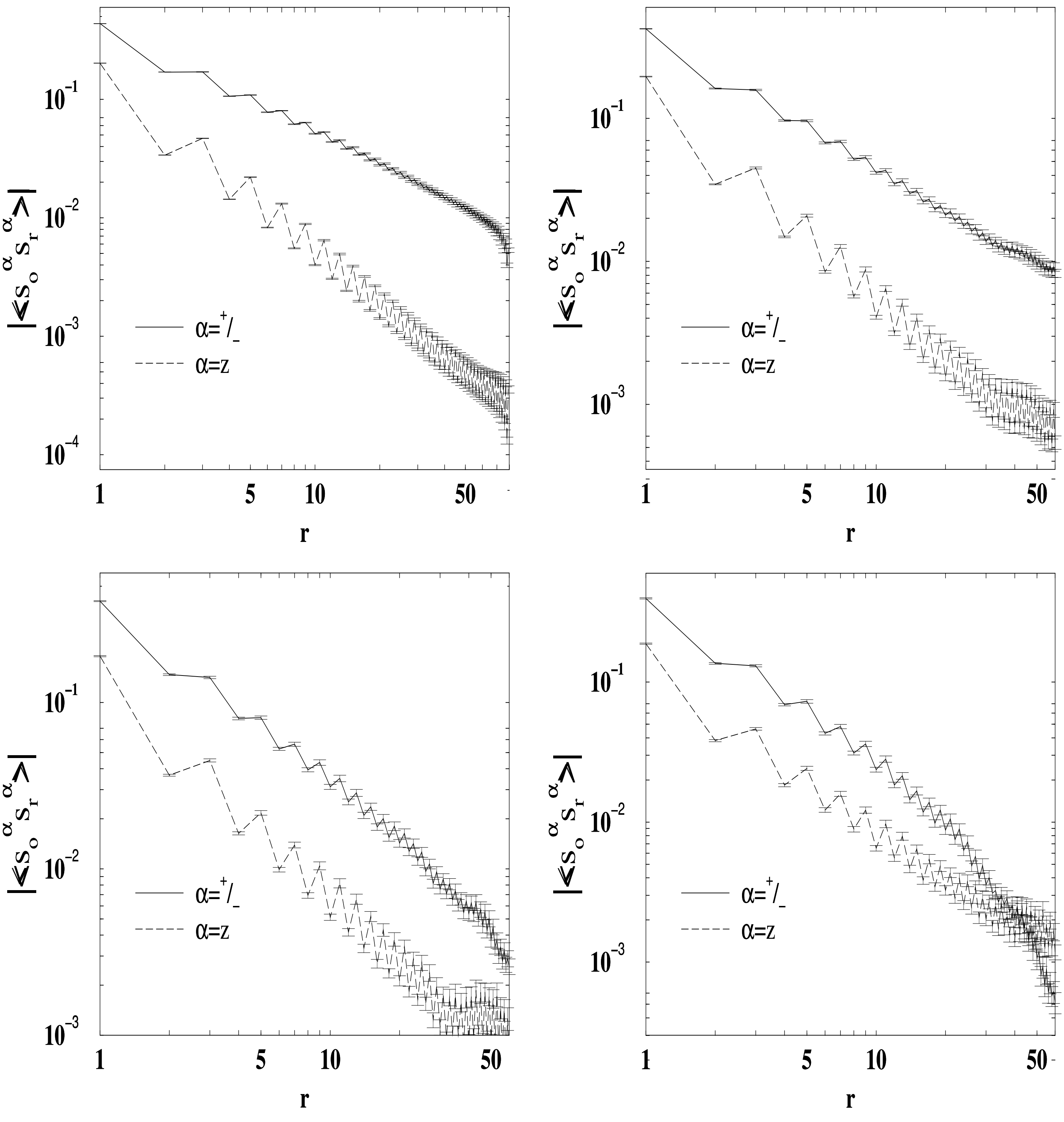


Abbildung 4.12 Erwartungswerte für $\Delta = 0,5$. Links oben: $w = 0,1$ Rechts oben: $w = 0,5$ Links unten: $w = 0,8$ Rechts unten: $w = 0,95$.

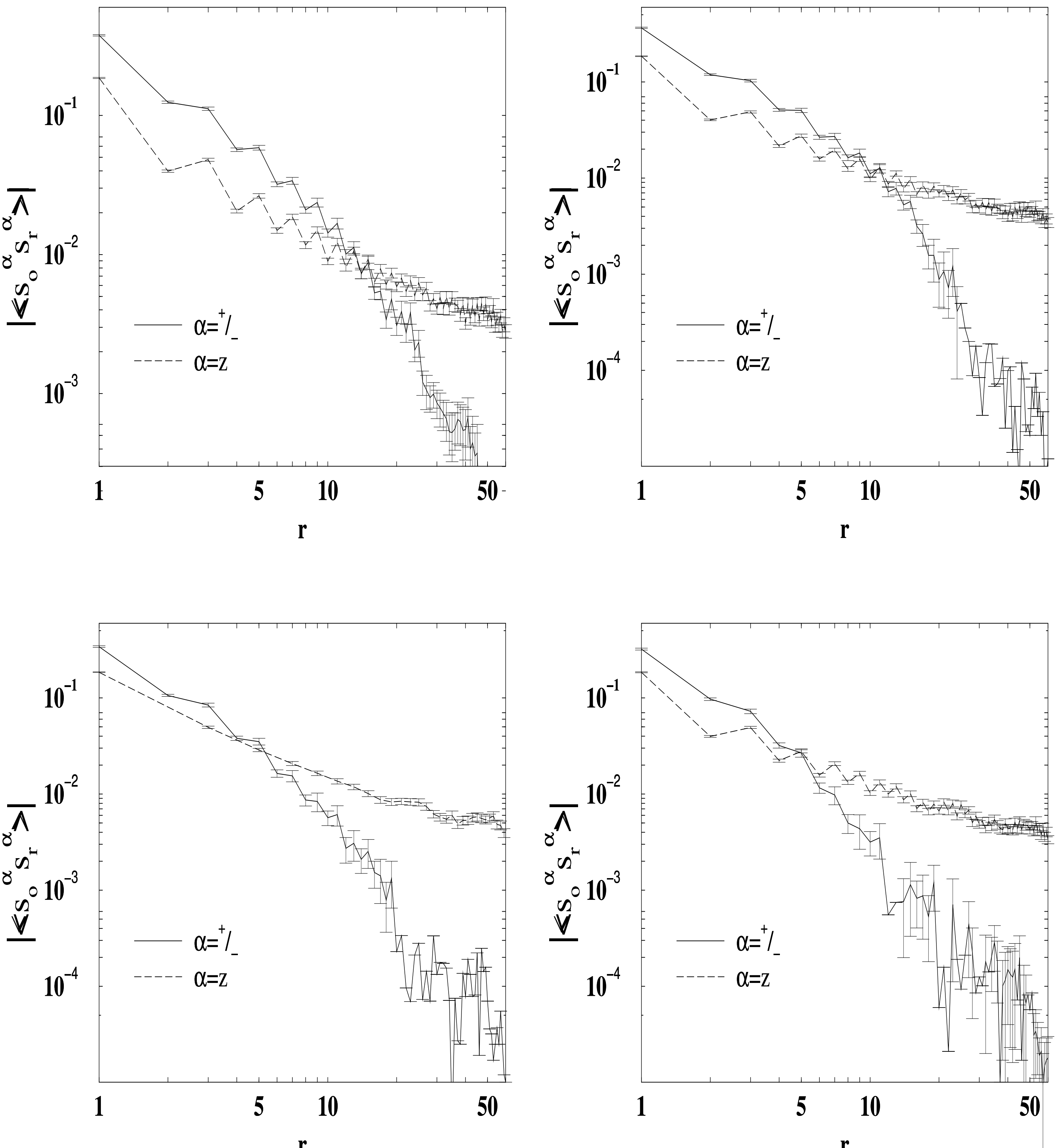


Abbildung 4.13 Erwartungswerte für $\Delta = 0,5$. Links oben: $w = 1,05$ Rechts oben: $w = 1,1$. Links unten: $w = 1,2$ Rechts unten: $w = 1,3$.

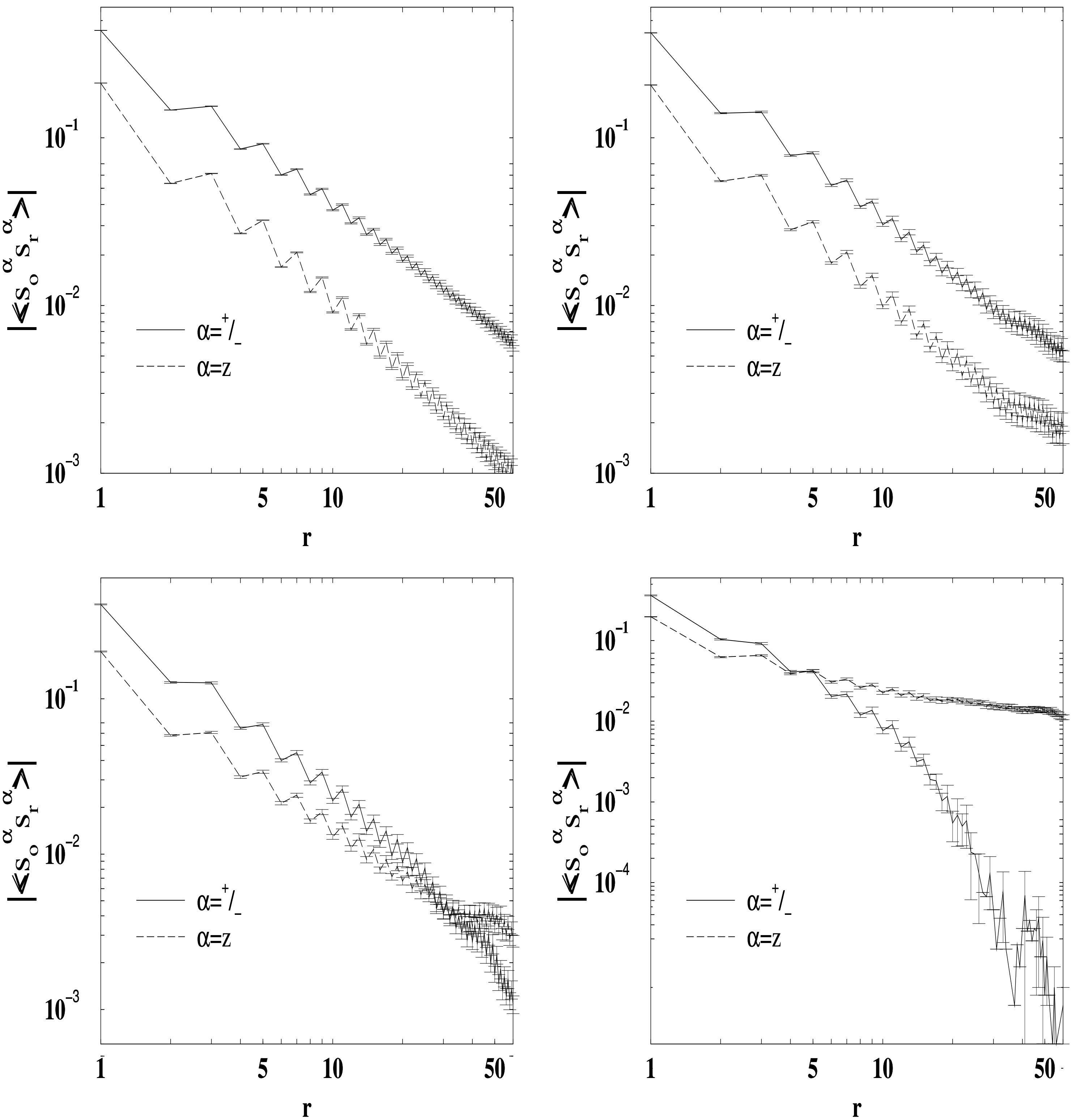


Abbildung 4.14 Erwartungswerte für $\Delta = 0,8$. Links oben: $w = 0,1$ Rechts oben: $w = 0,5$ Links unten: $w = 0,8$ Rechts unten: $w = 1,1$.

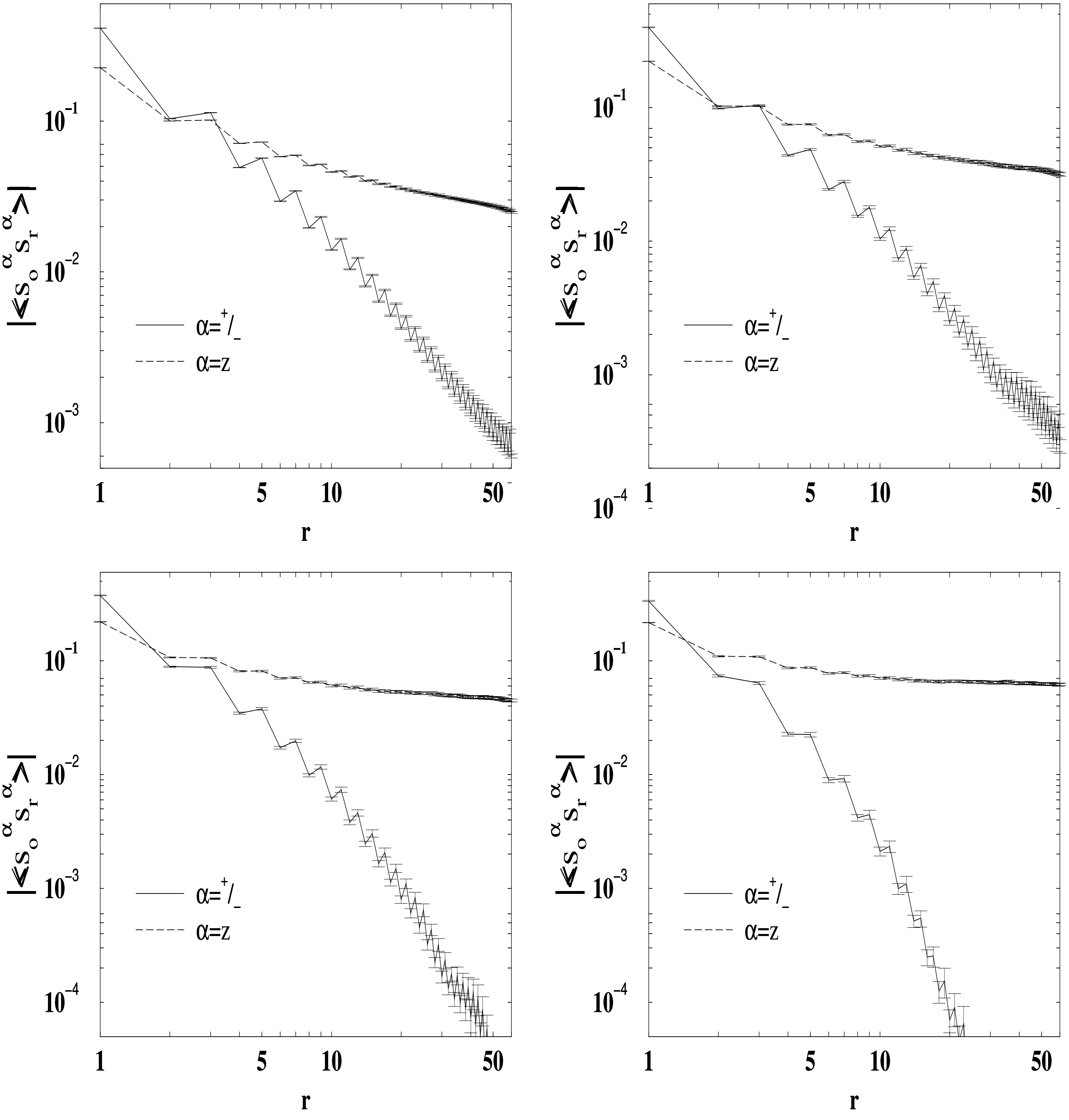


Abbildung 4.15 Erwartungswerte für $\Delta = 1,5$. Links oben: $w = 0,1$ Rechts oben: $w = 0,5$ Links unten: $w = 0,8$ Rechts unten: $w = 1,1$.

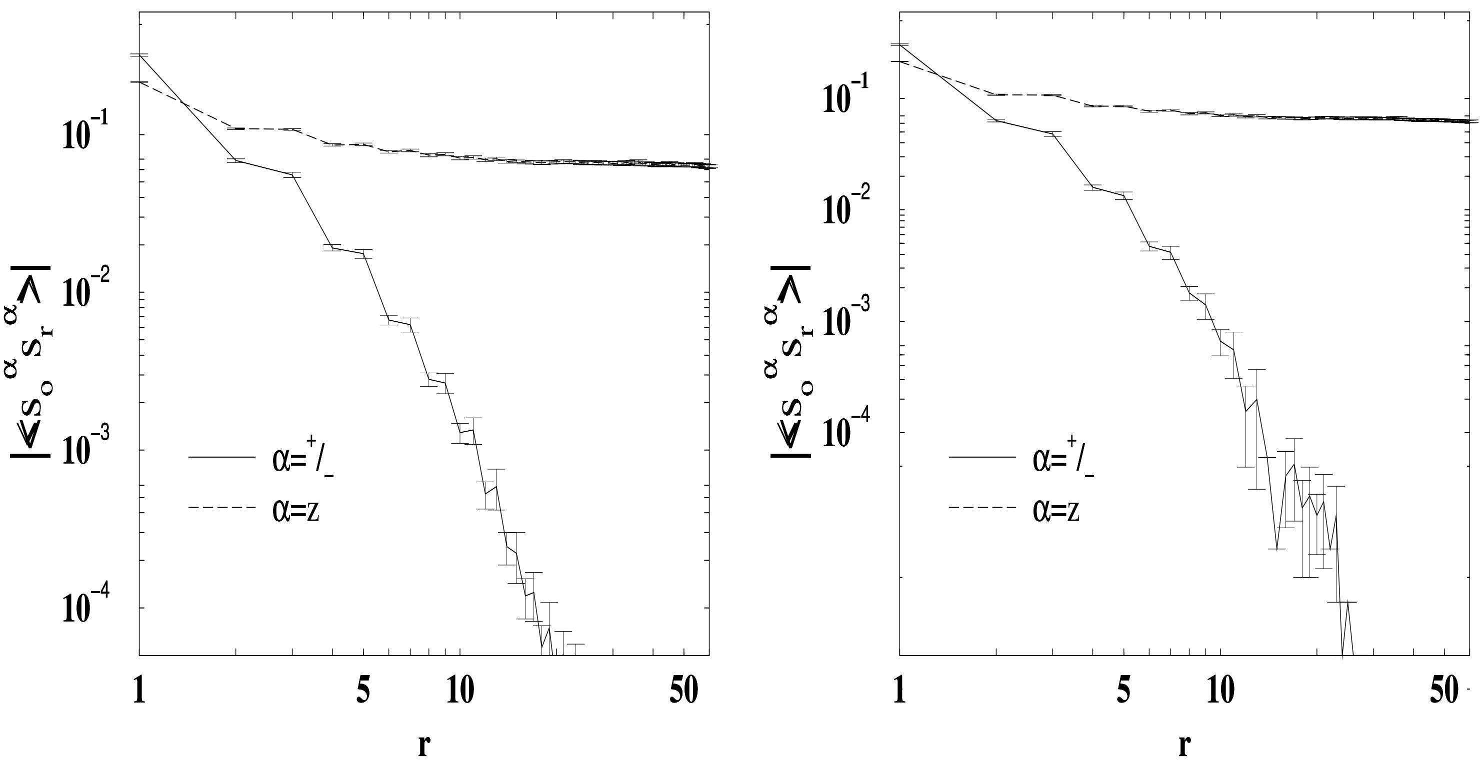


Abbildung 4.16 Erwartungswerte für $\Delta = 1,5$. Links: $w = 1,2$ Rechts: $w = 1,3$

Diese Daten zeigen für alle betrachteten Δ deutlich verschiedenes Verhalten für die verschiedenen Größen der Unordnung w. Während der Abfall der x-Korrelationen sich mit wachsendem w verstärkt, wird der der Abfall der z-Korrelationen langsamer.

Unterhalb von $w < 1$ lassen sich die Daten auf einen algebraischen Zerfall fitten. Die erhaltenen Exponenten sind in der Abbildung 4.17 gezeichnet und zeigen eine systematische Abhängigkeit von der Unordnung w derselben Art für alle gewählten $\Delta < 1$.

Diese Daten sind auch wesentlich einfacher in die Werte nach Luther und Peschel aus Gleichung (4.4) und [91] für ($w = 0$) einzupassen und fortsetzen als den plötzliche Sprung, den die Exponenten nehmen müßten, wären die Vorhersagen der *random-singlet-phase* korrekt.

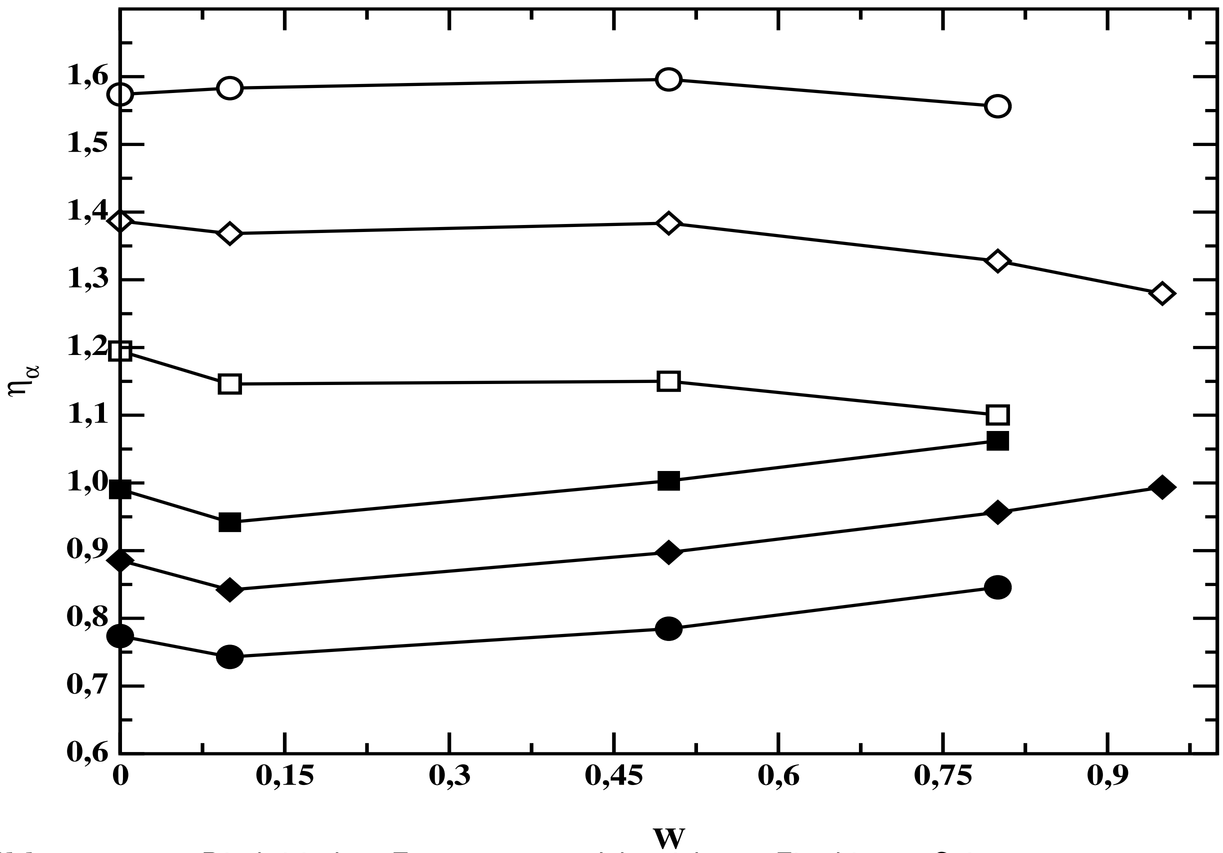


Abbildung 4.17 Die kritischen Exponenten, welche sich aus Fits bis zur Spinnummer 60 auf einen algebraischen Zerfall ergaben. □ kennzeichnet $\Delta = 0,8$, ◇ steht für $\Delta = 0,5$ und ○ gibt $\Delta = 0,2$-Daten wieder. Die offenen Symbole stehen jeweils für die Exponenten der z-Korrelationen, die geschlossenen für diejenigen der x-Korrelationen.

4.4 Diskussion - Phasendiagramm des Modells

Aber nicht nur die Abhängigkeit der kritischen Exponenten von den Parametern Δ und w steht im Widerspruch zu den RSRG-Vorhersagen, sondern auch der numerische Wert des Exponenten ist deutlich von dem vorgesagten Wert 2 verschieden. Fits auf einen zusätzlichen exponentiellen Anteil mit einer daraus folgenden inversen Korrelationslänge und endlichem Offset zeigten, daß sowohl Offset, als auch Korrelationslänge in diesem Parameterregime verschwinden (s. Abbildung 4.18). Man kann also hier wirklich von algebraischem Zerfall beider Korrelationsfunktionen sprechen.

Weiterhin lassen sich Korrelationslängen der die x-Korrelationen für $w > 1$ ermitteln. Diese sind von Null verschieden und für die verschiedenen (Δ, w)-Parameterkombinationen wurde ein Ausdruck der Form $\langle S_0^z S_r^z \rangle = a + b \cdot r^{\eta_z} \cdot \exp(-r/\xi)$

angesetzt und an die replika-gemittelten Erwartungswerte gefittet[5]. Daraus ergaben sich dann die in Abbildung 4.18 dargestellten Werte von ξ_x.

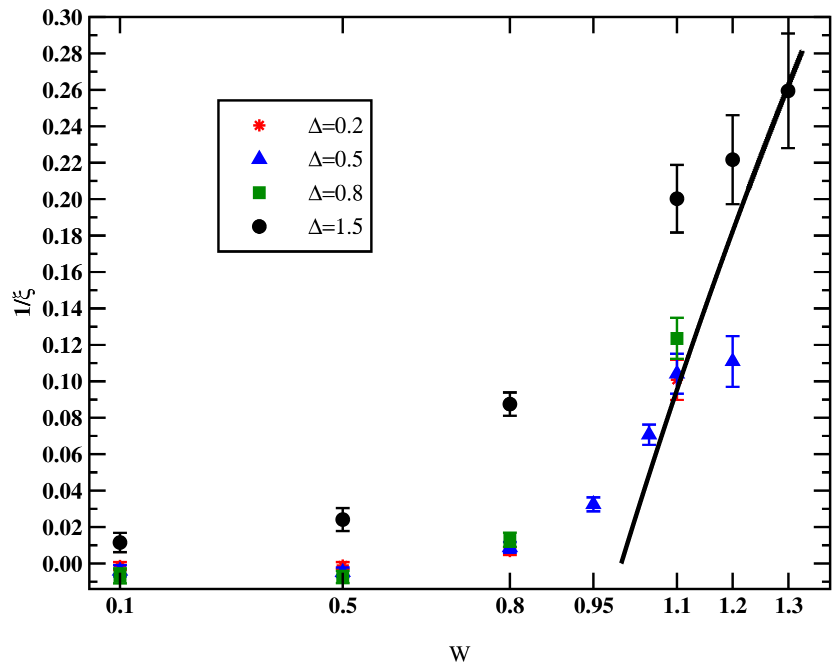


Abbildung 4.18 Korrelationslängen (ξ_x) der $L = 80$-Ketten als Funktion der Unordnung w für alle betrachteten Δ. Die Fehlerbalken geben die aus der Fitprozedur erhaltenen Genauigkeiten an. Die durchgezoegen Linie zeigt das analystische Ergebnis $1/\xi = \ln w$ für ein exakt lösbares Modell.

Es liegt also ganz offenbar ein Quantenphasenübergang in der Nähe von $w \approx 1$ vor. Daß dieser hier nicht perfekt aufgelöst werden kann, liegt natürlich an der endlichen Kettenlänge, die Randeffekte nach sich zieht. Die Lage dieses Quantenphasenübergangs ist dabei so gut wie unabhängig von Δ. Für $w \gg 1$ werden die x-Korrelationen sehr kurzreichweitig wie aus dem drastischen Abfall der Korrelationslänge ersichtlich ist.

In der Isingphase ($\Delta > 1$) saturiert der Betrag der z-Korrelationsfunktion zu einem endlichen Wert. Das sich ergebende Phasendiagramm für das hier behandelte Modell aus Gleichung (4.3) hat damit die in der Grafik 4.19 wiedergegebene Form.

[5]Gefittet bis zur Länge 60 mittels des Programms `gnuplot`.

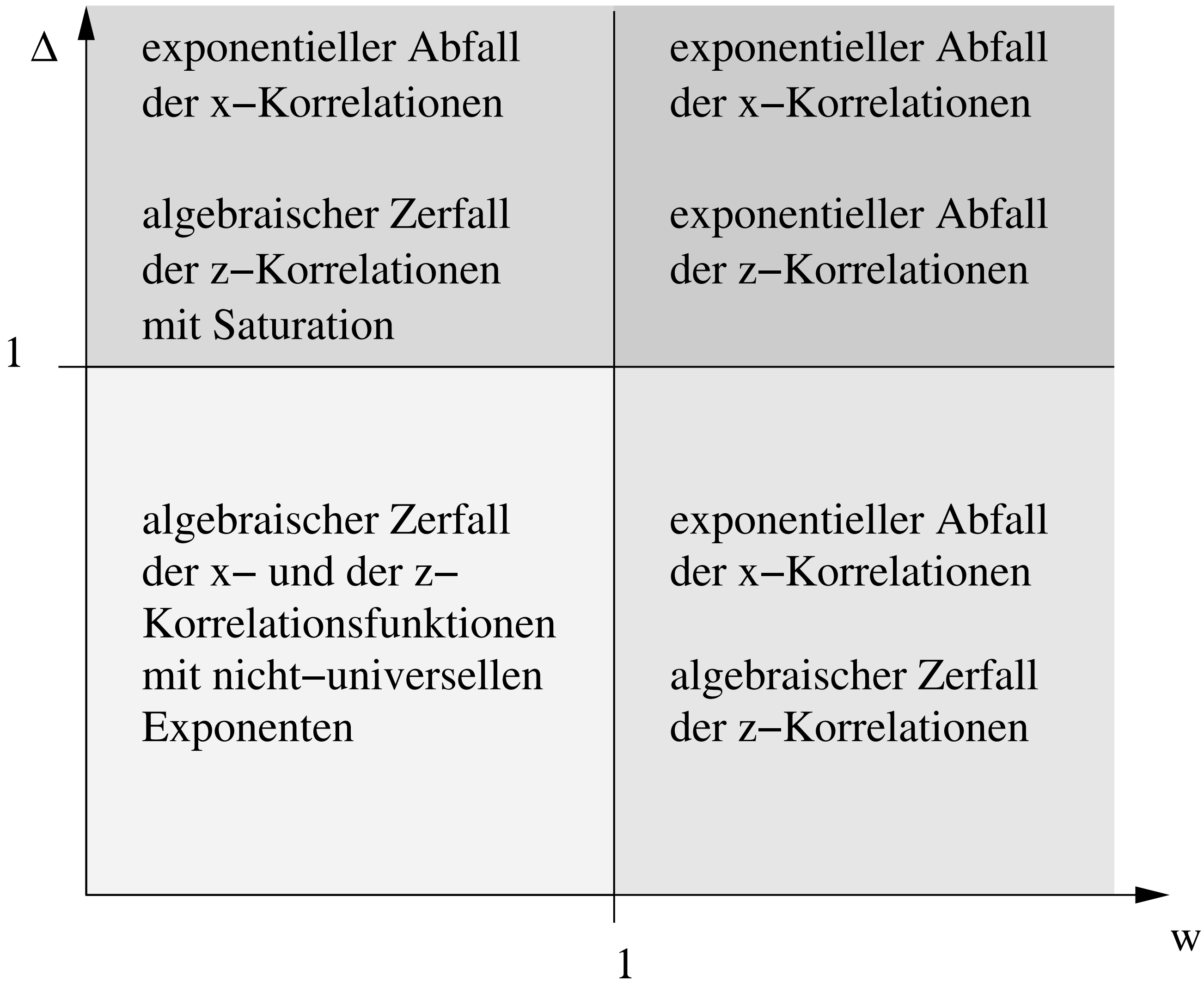


Abbildung 4.19 Das Phasendiagramm, welches mit Hilfe der DMRG ermittelt wurde, für das in Gleichung (4.3) definierte Problem der ungeordneten XXZ-Ketten.

4.5 Vergleich mit anderen Arbeiten

In [96] wurden kleinere gaußverteilte XXZ-Spinketten auf das Verhalten ihrer Korrelationsfunktionen hin untersucht. Auch dort waren bereits erste Hinweise auf die Aufhebung der Universalität beobachtet worden. Der Abfall der z-Korrelationen für längere, inhomogene XX-Ketten, welche auch in [96] untersucht wurden, zeigte dabei Übereinstimmung mit den Universalitäts-Vorhersagen der RSRG und der daraus resultierenden *random-singlet-phase*. Die Form des Anstiegs des Wertes von η_x mit der Stärke der Unordnung w in dieser Arbeit ist qualitativ in Übereinstimmung mit der in [96] beobachteten.

Um die Verträglichkeit der hier präsentierten Ergebnisse mit den Resultaten aus der Arbeit [96], in welcher Gaußverteilungen zur Erzeugung der Unordnung genutzt wurden, zu überprüfen, wurden zusätzlich die Strukturfaktoren

$$S_{+/-,zz} := \frac{1}{N} \sum_{r=0}^{N-1} \langle S_o^{+,z} S_r^{-,z} \rangle e^{iqr}$$

für $\Delta = 0,5$ und verschiedene Unordnungen berechnet. Hierzu wurde ein von der DMRG unabhängiges Programm, welches das Conjugate-Gradient-Verfahren [32] zur Diagonalisierung des Hamiltonoperators[6] einsetzt, entwickelt und dann Rechnungen für verschiedene Parametersätze über mehrere Replikas gemittelt (siehe Tabelle 4.3).

Im Fall $\Delta = 0$ ergibt sich für das geordnete XX-Modell dabei $4S^z(q) = \frac{2q}{\pi}$ und somit ein linearer Zusammenhang zwischen Wellenvektor q und der z-Strukturfaktor. Die Linearität bleibt dabei auch bei Unordnung erhalten, wie in Abbildung 4.20 zu ersehen ist.

Dies zeigt, daß die hier gewonnen DMRG-Ergebnisse im Einklang sind mit denen aus der Arbeit [96]. Durch diese Rechnungen wurden die DMRG-Resultate an die Daten aus [96] angeschlossen und somit die Aussagen über das Phasendiagramm und die Aufhebung der Universalität zusätzlich untermauert, welche im Widerspruch zu den Vorhersagen der RSRG mit der *random-singlet-phase* stehen.

Zu beachten ist, daß der z-Strukturfaktor für $\Delta = 0,5$ offensichtlich nicht mehr linear ist, wie es noch im XX-Modell der Fall war. Damit steht auch dies Resultat im Widerspruch zur RSRG-*random-singlet-phase*-Vorhersage. In den beiden hier vorgestellten Δ-Werten ergibt sich aber der Effekt, daß der x-Strukturfaktor mit w für alle $q < \pi$ ansteigt.

---

[6] Es handelt sich hier um die numerische Diagonalisierung des Gesamthamiltonian ohne Beschneidung der Größe des Hilbertraums. Daher sind alle auftretenden Fehler “nur” numerischer Natur und eine Verfahrensparameterbetrachtung erübrigt sich für das Conjugate-Gradient-Verfahren.

L	w	Zahl der Konfigurationen
10	0,1	50
10	0,5	50
10	0,8	50
10	1,1	50
14	0,1	50
14	0,5	50
14	0,8	50
14	1,1	50
16	0,1	69
16	0,5	70
16	0,8	70
16	1,1	70

L	w	Zahl der Konfigurationen
18	0,0	1 *(keine Unordnung)*
18	0,1	46
18	0,5	50
18	0,8	50
18	1,1	50
20	0,1	48
20	0,5	37
20	0,8	70
20	1,1	70

Tabelle 4.3: Die Tabellen stellen die Anzahl der zur Mittelung benutzten Konfigurationen für die verschiedenen Parameter zur Berechnung der Strukturfaktoren mittels des Conjugate-Gradient-Verfahrens dar.

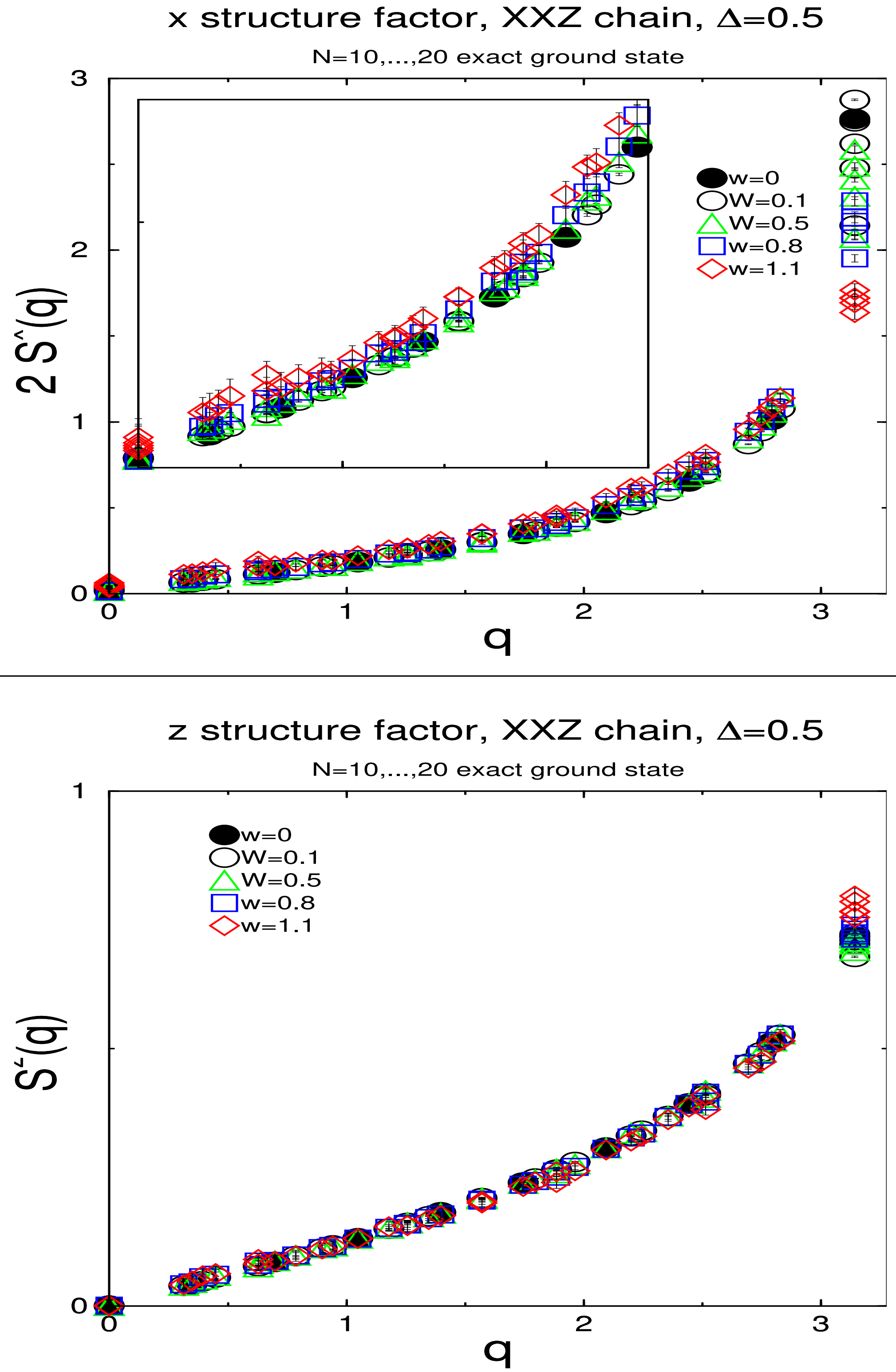


Abbildung 4.20 Strukturfaktoren $S_{xx}(q)$ und $S_{zz}(q)$ für $\Delta = 0,5$ und verschiedene w. Es wurden jeweils Ketten mit periodischen Randbedingungen der Längen $10, 14, 16, 18, 20$ berechnet. Die Fehlerbalken aus der Konfigurationsmittelung sind so klein, das sie nur sehr schwer sichtbar wären und sind daher nicht abgebildet.

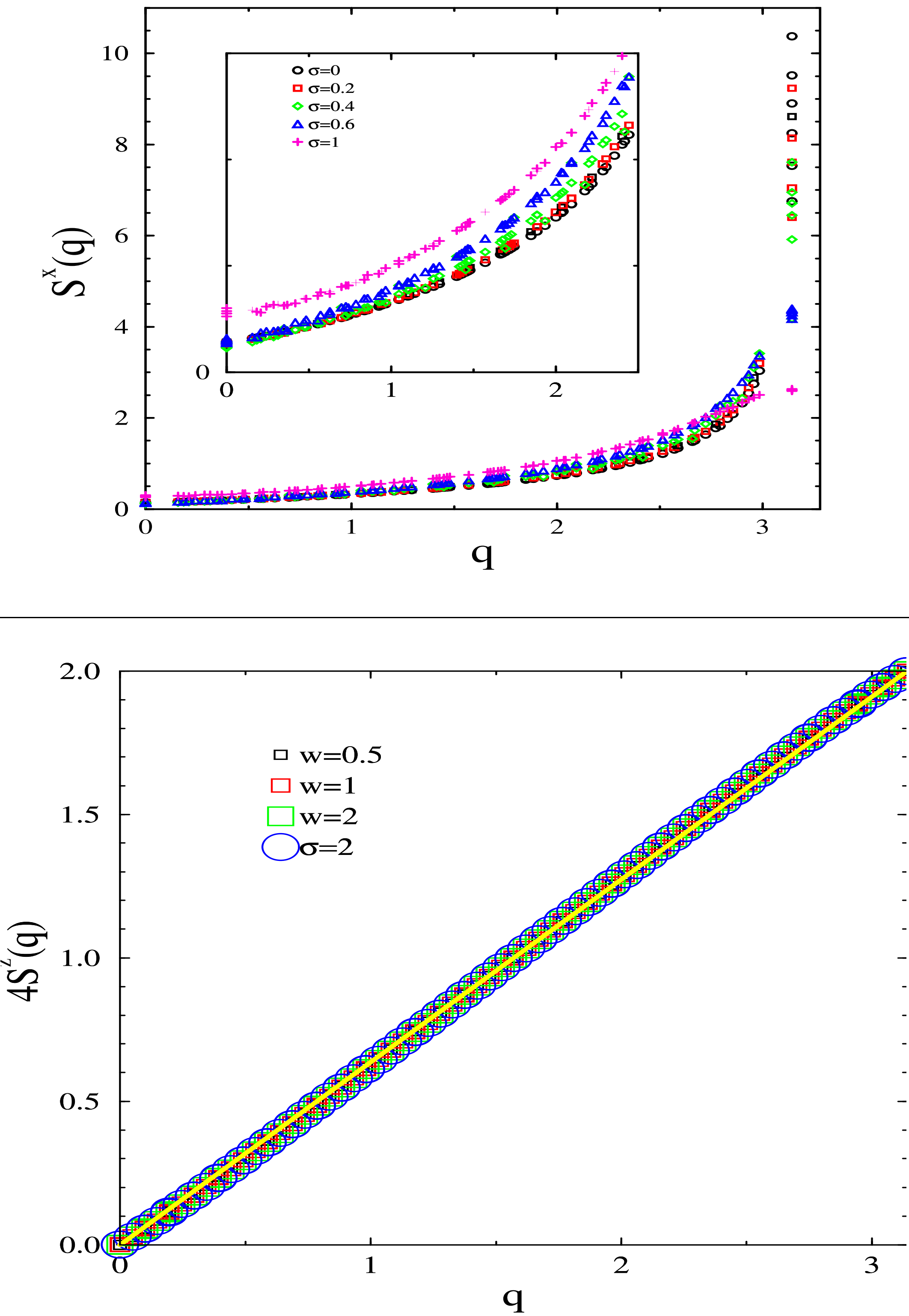


Abbildung 4.21 Strukturfaktoren $S_{xx}(q)$ und $S_{zz}(q)$ für $\Delta = 0$ (XX-Modell) und verschiedene w (Gleichverteilung) und verschiedene σ (Gaußverteilung) für $L = 32\,, 64\,, 128$.[a]

[a]Daten und Plots für den $\Delta = 0$-Fall zur Verfügung gestellt von J. Stolze.

Kapitel 5

Eine 1D Betrachtung zu 2D dimerisierten Heisenbergmodellen

Einige Festkörper sind durch die schwache Wechselwirkung zwischen den ihren Kristall bildenden Schichten als quasi-zweidimensional anzusehen. Beispiele für solche Verbindungen sind La_2CuO_4 und La_2NiO_4, die zweidimensionale Antiferromagnete mit $s = 1/2$ bzw. mit $s = 1$ bilden. Einige diesen Verbindungen ähnliche Kuprate zeigen zudem Hochtemperatursupraleitung [97], so daß hierdurch das Interesse für zweidimensionale Systeme verstärkt wurde.
Das typische Modell, welches zur Beschreibung der magnetischen Freiheitsgrade eines Isolators wie La_2CuO_4 herangezogen wird, ist das Heisenbergmodell, das im zweidimensionalen Fall aus Spins auf einem Gitter besteht. Für eindimensionale Ausprägungen wurden bereits einige Bemerkungen im Kapitel 4 festgehalten. Die Eigenschaften solcher Modelle sind dabei generell durch Quantenfluktuationen bestimmt.

Während für die eindimensionale Heisenbergkette der Bethe-Ansatz zur analytischen Lösung herangezogen werden kann[1], ist in zwei Dimensionen bisher keine exakte Lösung bekannt.
In diesem Kapitel werden nun DMRG-Untersuchungen zu einer dimerisierten Heisenbergkette, die aus einem zweidimensionalen Modelle erhalten wurde, vorgestellt und damit Vorhersagen und Skalenargumente unterstützt.[2] Dimerisierungen werden in realen Substanzen wie etwa CaV_4O_9 tatsächlich beobachtet [86].

[1] Der Bethe-Ansatz zeigt dort die Kritikalität der Heisenbergkette mit einem algebraischen Zerfall der Korrelationsfunktionen.

[2] Die Ergebnisse sind in [98] veröffentlicht.

5.1 Zweidimensionale dimerisierte Heisenbergmodelle

In [98, 20] wurden Skalenargumente für zweidimensionale dimerisierte Heisenbergsysteme angegeben. In jeder Raumrichtung sollen dabei die antiferromagnetischen Kopplungen $J_1 = J(1-\delta)$ und $J_2 = J(1+\delta)$ für $\delta \in [0;1]$ alternierend auftreten. Eine solche Dimerisierung kann beispielsweise dann auftreten, wenn die sich die Abstände zwischen eigentlich gleichartigen Ionen aufgrund von Phononschwingungen ändern und diese Änderungen adiabatisch betrachtet werden,
Bei den Betrachtungen zu den zweidimensionale dimerisierten Heisenbergsystemen fiel auf, daß sich diese Systeme auf drei topologisch disjunkte Modelle zurückführen ließ. Darunter befindet sich auch das in [98, 20] genannte “Mäander”-Modell. Dieses ist in 5.1 dargestellt und wurde in den oben zitierten Arbeiten als die komplexeste Variante der verschiedenen topologischen Realisationen der in [20, 98] untersuchten zweidimensionalen, dimerisierten Heisenbergmodellen identifiziert. Diese Form der Dimerisierung entsteht durch drei Phononenschwingungen: ein longitudinales und ein transversales Phonon in (π, π)-Richtung sowie ein longitudinales Phonon in $(0, \pi)$-Richtung.

Wenn man sich auf zwei Ketten einer solchen zweidimensionalen Schicht beschränkt, so erhält man die in Abbildung 5.2 a) gezeichnete Struktur. In [98, 20] wird argumentiert, daß die Zwischenkettenkopplung eine Skalendimension von $x = 1$ aufweist und daher relevant ist während für die ketteninterne Kopplung $x = 1/2$ gefunden wurde.
Um eine eindimensionale Behandlung der internen Kopplung zu ermöglichen, sollen hier Ketten wie sie in Abbildung 5.2 b) dargestellt sind, untersucht werden. Für $\delta = 1$ liegen dabei isolierte und kritische Spinketten vor.

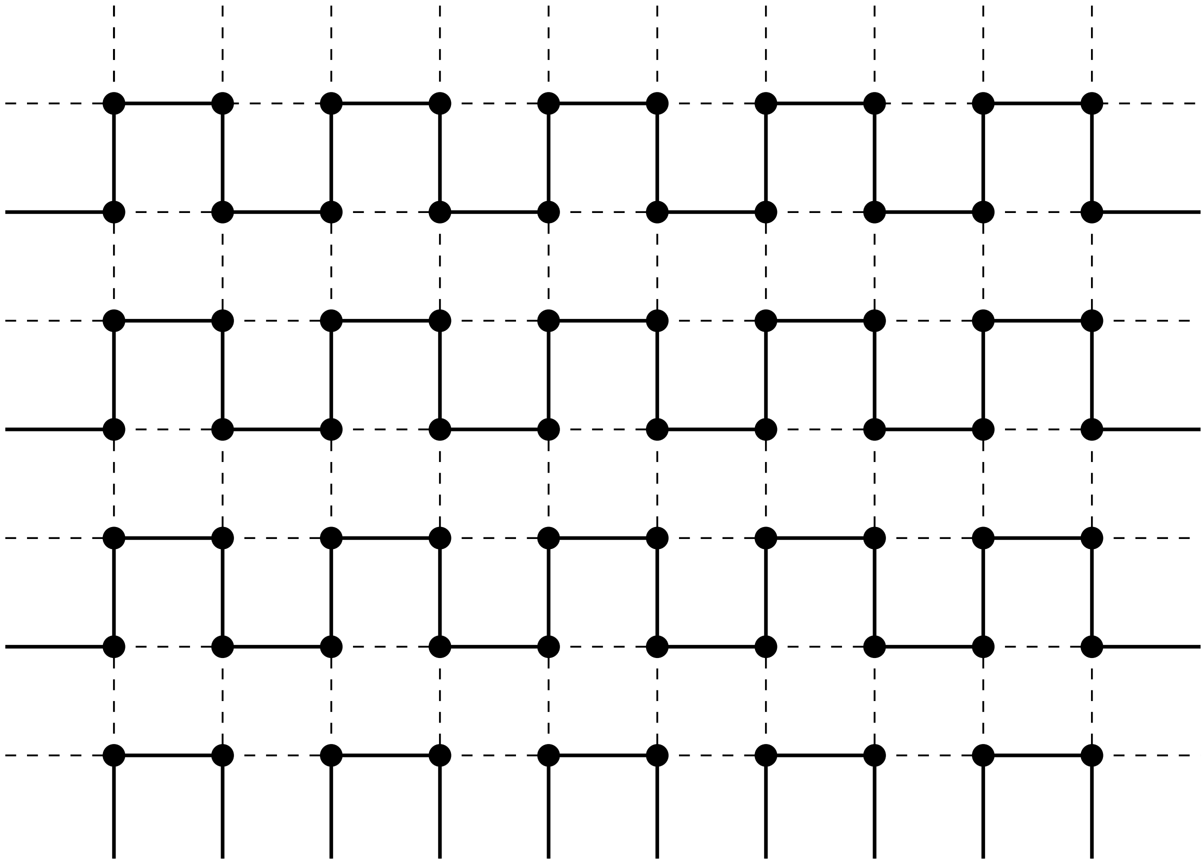


Abbildung 5.1 Darstellung des "Mäander"-Modells. Die gestrichelten Kopplungen sind verschieden von den durchgezeichneten Kopplungen.

Der Teil c) der o.g. Abbildung verdeutlicht zudem, warum hier auch in einer Dimension von einer Dimerisierung gesprochen werden kann. Die gestrichelten Kopplungen mit einer Stärke von J_2 wechseln sich hier mit den Kopplungen der Stärke J_1 ab. Hinzu kommen noch langreichweitige Wechselwirkungen der Stärke J_1. Diese zusätzliche Wechselwirkung führt bei $J_2 = 0$ zu der Bildung von Singletpaaren auf benachbarten Sites. Auch bei einer Wechselwirkung von $J_2 > 0$ ist keine Frustration für $J_1 > 0$ zu erwarten.

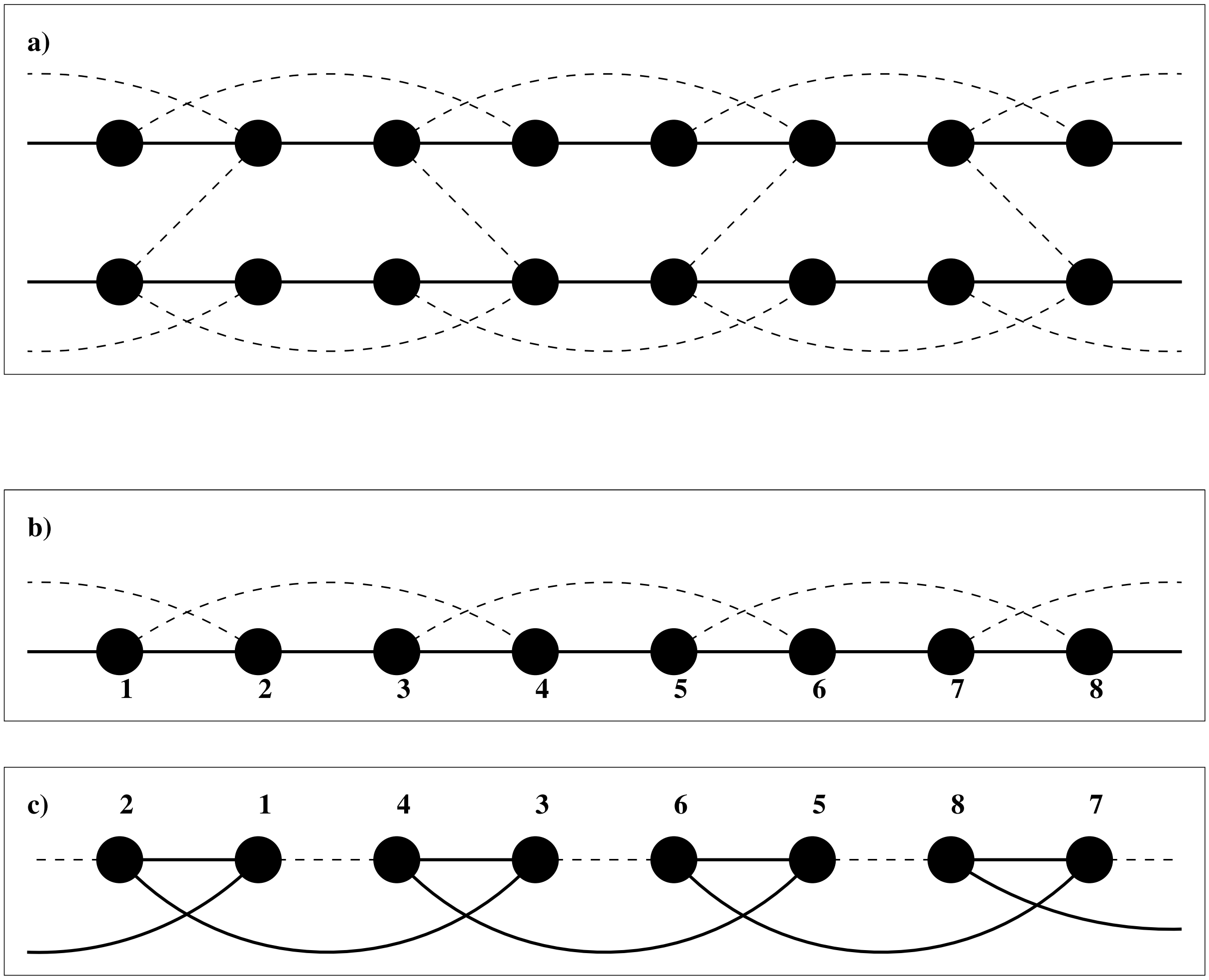


Abbildung 5.2 a) Ein Streifen aus zwei Ketten des "Mäander"-Modells und ihre Kopplungen. b) Eine Kette aus dem "Mäander"-Modell herausgenommen. c) Eine Umnummerierung der Kette aus b). Es wird in dieser Darstellung die J_1, J_2-Dimerisierung entlang der Kette deutlich. Hinzu kommt eine langreichweitige Kopplung der Stärke J_1. (Durchgezogene Linie $= J_1$, gestrichelte Linie $= J_2$)

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Vergleich mit der TMRG

Die Ergebnisse, die aus der Extrapolation von Resultaten (aus [98, 20]) der sogenannten TMRG [51] mit $T \to 0$ gewonnen wurden, konnten reproduziert werden.

Grundzustandsenergie für $J_1 = 1$ $J_2 = 0,25$

Die Grundzustandsenergien pro Spin wurde in [98, 20] mit $e_o = -0,468709 \pm 10^{-6}$

angegeben. Mit Hilfe der Dichtematrix-Renormierungsgruppe wurden die Energieeigenwerte für verschiedene Systemgrößen berechnet und dann der asymptotische Wert für $L \to \infty$ aus einer Finite-size-korrigierenden Fitfunktion ermittelt. Es ergibt sich für offene Randbedingungen ein Wert von $e_{\text{OBC}} = -0,46843 \pm 2,6 \cdot 10^{-5}$ (Werte bis $L = 122$) und für periodische Randbedingungen ein damit konsistenter Wert von $e_{\text{PBC}} = -0,46841 \pm 0,008164$ (Werte bis $L = 98$). Der Verlauf der Konvergenz wird graphisch in dem Plot 5.3 dargestellt.

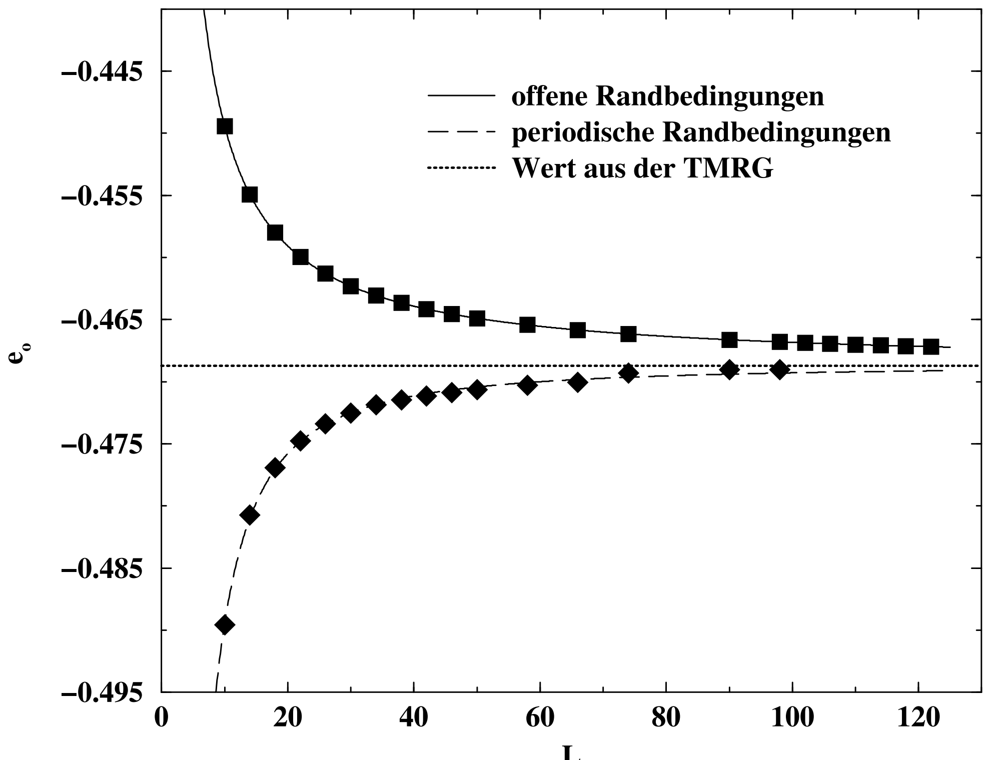


Abbildung 5.3 Die Grundzustandsenergie bei $J_1 = 1$ $J_2 = 0,25$ in Abhängigkeit von L. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie sind die jeweiligen Fits auf die Daten. Die Gerade stellt die in [98, 20] erhaltene TMRG-Energie dar.

<u>Größe der Lücke</u>

In [20] wurde $\Delta_{\text{TMRG}} = 0,212 \pm 0,002$ erhalten. Ein Fit der DMRG-Resultate ergab für die Differenzen zwischen dem ersten angeregten Zustand und dem Grundzustand ($\Delta := E_{1.\text{ ang.}} - E_{\text{GZ}}$ die asymptotisch extrapolierten Werte

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{PBC}} &= 0,236522 \pm 0,00064 \\ \Delta_{\text{OBC}} &= 0,238342 \pm 0,00027 \quad (0,2141 \pm 0,0013) \end{aligned}$$

Die Fits wurden ausgeführt mit der Funktion $\Delta(L) = \Delta_\infty + aL^b \exp(-cL)$. Der zweite Wert für offene Randbedingungen wurde aus einem Fit mit $b := 0$ ermittelt.

Die Werte der Lücke bei $J_1 = 1$ und $J_2 = 0,25$ für verschiedene L und verschiedene Randbedingungen ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

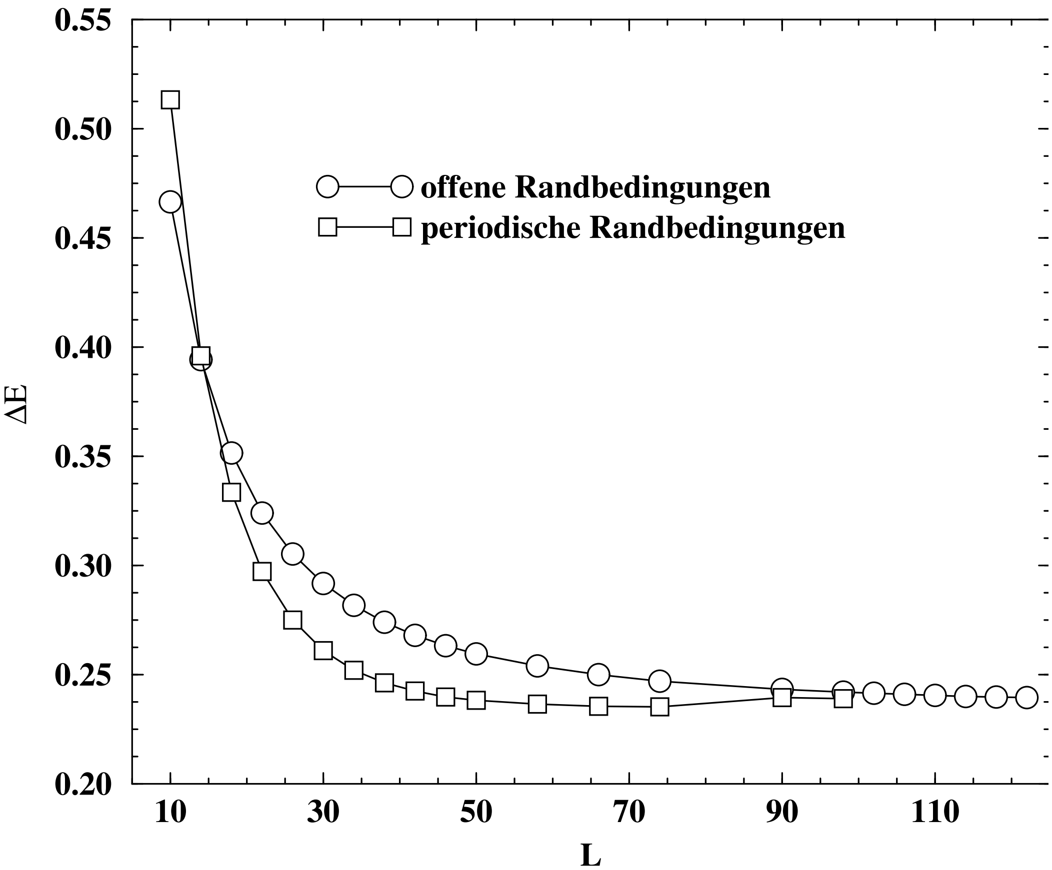


Abbildung 5.4 Die Lücke bei $J_1 = 1$; $J_2 = 0,25$ in Abhängigkeit von L.

5.2.2 Art der Anregung

Der Grundzustand muß ebenso wie der Grundzustand der ungeordneten Spinketten aus Kapitel 4 ein Singlet sein. Daß die Anregung tatsächlich in ein Triplet geht, wurde auch überprüft.
Hierzu zeigt Teil *a)* der Grafik 5.5 die Differenz der Energien des ersten angeregten Zustandes im $S_{Z,ges} = 0$ Unterraum und dem Grundzustand im $S_{Z,ges} = 1$ Unterraum. Die Abweichung liegt im Rahmen der numerischen Genauigkeit, da im $S_{Z,ges} = 0$ Unterraum die Genauigkeit nicht so groß ist, weil auf zwei Zielzustände projiziert werden musste. Daß die Genauigkeit mit steigender Länge abnimmt, ist dadurch zu erklären, daß die Anzahl der DMRG-Zustände konstant gehalten wurde.
In 5.6 ist dieselbe Betrachtung für die Kopplung $J_2 = 0,8$ durchgeführt.

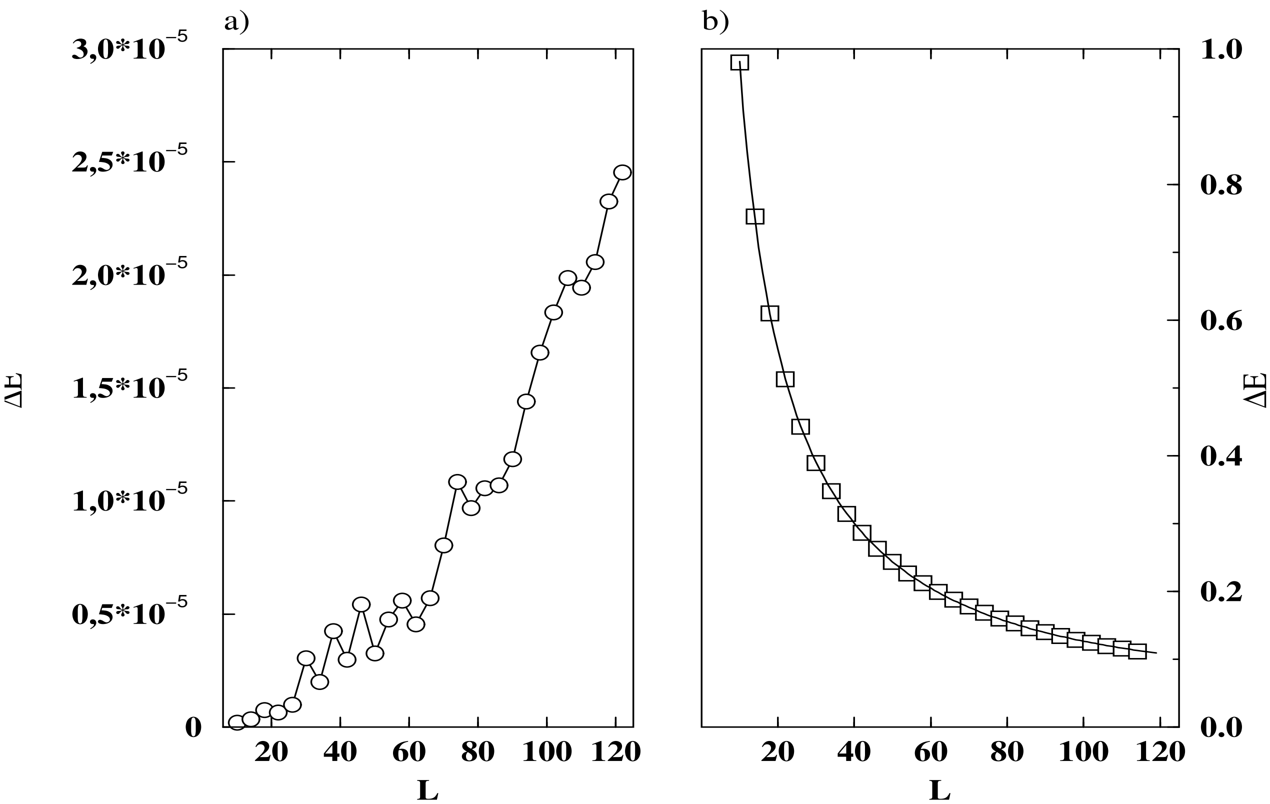


Abbildung 5.5 a) Differenz zwischen $E_{S_z=0,1.\text{ ang. Z.}}$ und $E_{S_z=1,\text{GZ}}$ für $J_2 = 0,00075$ als Funktion der Länge. b) Differenz zwischen $E_{S_z=0,1.\text{ ang. Z.}}$ und $E_{S_z=2,\text{GZ}}$ für $J_2 = 0,00075$ als Funktion der Länge. Die durchgezogene Linie ist ein Fit auf $\Delta E\,(L) = \Delta E_\infty + b \cdot L^c \cdot \exp\left(-d \cdot L\right)$ mit $\Delta E_\infty = 0,06726 \pm 0,0029$.
Es wurde mit $m = 80$ Zuständen gerechnet und offene Randbedingungen benutzt.

Um zu überprüfen, daß die Anregung wirklich kein Quintett sonder ein Triplet ist, wurde auch noch der Grundzustand im $S_{Z,ges} = 2$ Unterraum ermittelt. Im Teil *b)* der Abbildungen 5.5 und 5.6 ist dies ersichtlich. Es wird deutlich, daß diese Energiedifferenz bei einem endlich Wert saturiert und daher eine Lücke zu dieser Anregung vorhanden ist. Somit ist klar, daß zu Anregungen in Zustände mit $S_{Z,ges} = 2$ mehr Energie nötig ist als zur Anregung in Zustände mit $S_{Z,ges} = 1$. Die Ergebnisse in den Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigen daher, daß der erste angeregte Zustand tatsächlich ein Triplet ist.

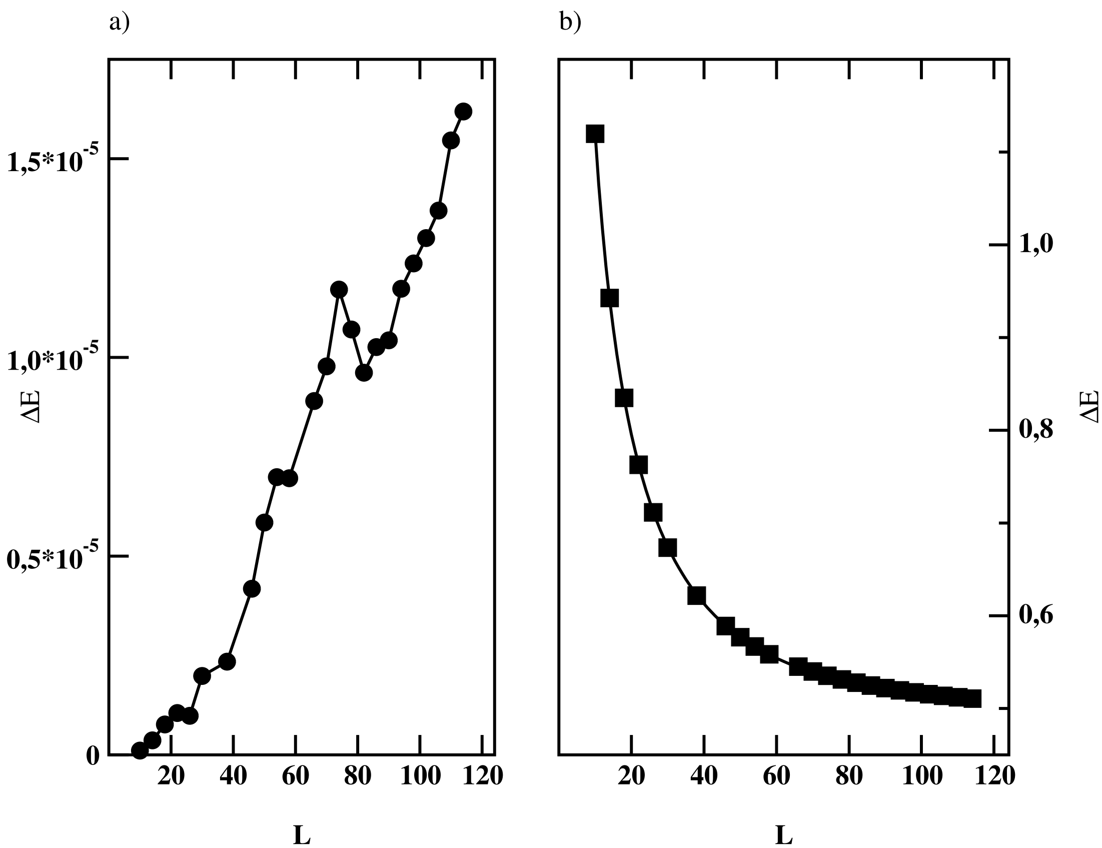


Abbildung 5.6 **a)** Differenz zwischen $E_{S_z=0,1.\text{ ang. Z.}}$ und $E_{S_z=1,\text{GZ}}$ für $J_2 = 0,8$ als Funktion der Länge. **b)** Differenz zwischen $E_{S_z=0,1.\text{ ang. Z.}}$ und $E_{S_z=2,\text{GZ}}$ für $J_2 = 0,8$ als Funktion der Länge. Die durchgezogene Linie ist ein Fit auf $\Delta E(L) = \Delta E_\infty + b \cdot L^c \cdot \exp(-d \cdot L)$ mit $\Delta E_\infty = 0,50234 \pm 0,000687$.
Es wurde mit $m = 80$ Zuständen und offene Randbedingungen gerechnet.

5.2.3 Skalenargumente für das vorgestellte Modell

Während die Ergebnisse aus den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 bisher nur die Existenz einer Lücke für die Parameterwahl $J_2 = 0,25$ und $J_2 = 0,8$ zeigen, soll nun mittels der Renormierungsgruppe (RG) die freie Energie des Systems weiter untersucht werden. Für $J_2 = 0$ ist die Kette kritisch und daher die Anwendung der Renormierungsgruppe zu Bestimmung des Verhaltens bei variabler Kettenlänge und NNNN-Kopplung J_2 gerechtfertigt.

In der Spinkette aus Abbildung 5.2 b) wird die NNNN-Kopplung als Störung der ansonsten vorliegenden einfachen Heisenbergkette angenommen und durch den Störoperator

$$H_{NNNN} = \sum_{l=0}^{L/2} \underbrace{J_2 \vec{S}_{2l} \vec{S}_{2l+3}}_{=:\sigma_l}$$

beschrieben. Die daraus resultierende Energie-Energie-Korrelationsfunktion ergibt sich demnach im Grundzustand der ungestörten Kette zu

$$\langle \sigma_0 \sigma_r \rangle = J_2^2 \left\langle \vec{S}_o \vec{S}_3 \vec{S}_{2r} \vec{S}_{2r+3} \right\rangle \sim \frac{(-1)^{2r}}{2r} \tag{5.1}$$

wie aus konformer Feldtheorie folgt ([20], Seite 40). Aus dem Abfall der Energie-Energie-Korrelationsfunktion folgt, daß diese Störung relevant mit der Skalendimension $x = 1/2$ ist.

Zur weiteren Untersuchung wird die Renormierungsgruppentransformation in der Nähe des kritischen Hamiltonians der $J_2 = 0$-Kette linearisiert. Dieser kritische Punkt ist ein Fixpunkt der Renormierungsgruppentransformation. Die freie Energie skaliert dann wie

$$f(g_1, \ldots, g_n) = b^{-ld} f\left(b^{l\lambda_1} g_1, \ldots, b^{l\lambda_n} g_n\right)$$

wenn die RG l Mal angewandt wurde. Die g_i sind Skalenfelder und die λ_i sind die zugehörigen Eigenwerte der RG-Transformation. In diesem Fall sind die relevanten Skalenfelder $1/L$ und J_2 und $d = 2$. Dann ergibt sich

$$f(L, J_2) = b^{-ld} f\left(b^{\lambda_1 l} \frac{1}{L}, b^{\lambda_2 l} J_2\right)$$

Durch Setzen von $b^{\lambda_1 l} = L$ ergibt sich somit

$$f(L, J_2) = \left(\frac{1}{L}\right)^{\frac{d}{\lambda_1}} f\left(1, \frac{J_2}{L^{-\lambda_2/\lambda_1}}\right)$$

Für $J_2 = 0$ ergibt sich mit der Kenntnis, daß die Energie pro Site mit L^{-2} skaliert, $\lambda_1 = 1$.

Mit $b^{\lambda_2 l} = 1/J_2$ läßt sich zeigen

$$f\left(L, J_2\right) = J_2^{d/\lambda_2}\, f\left(\frac{1}{L J_2^{\lambda_1/\lambda_2}}, 1\right)$$

Der Eigenwert der Renormierungsgruppentransformation ist $\lambda_2 = D - x = 3/2$ (wie aus Gleichung (5.1) folgt) und es existiert daher eine universelle Funktion Φ mit

$$J_2^{-4/3}\, f\left(L, J_2\right) = \Phi\left(L^{-1} J_2^{-2/3}\right)$$

Dieselbe Argumentation läßt sich nun auch für die Lücke ΔE durchführen und man erhält hierfür

$$J_2^{-2/3}\, \Delta E\left(L, J_2\right) = \tilde{\Phi}\left(L J_2^{2/3}\right) \tag{5.2}$$

Daraus folgt, daß die Kritikalität der Kette zerstört und eine Lücke ΔE geöffnet wird, die wie $\Delta E \sim J_2^{\frac{2}{3}}$ skaliert.

5.2.4 Skalenfunktion und Skalierungsverhalten der Lücke

Für die Skalenfunktion (5.2) wurden 826 (L, J_2) Kombinationen berechnet. Diese Daten sind entsprechend der erwarteten Skalenfunktion in Abbildung 5.7 geplottet. Es wird deutlich, daß im asymptotischen Fall $L \cdot J_2^{\frac{2}{3}} \rightarrow \infty$ die Skalierung der Lücke tatsächlich wie $\Delta E \sim J_2^{\frac{2}{3}}$ geht. Im Fall kleinerer $L \cdot J_2^{\frac{2}{3}}$ findet man einen linearen Bereich, der daraufhindeutet, daß der größte Beitrag hier aus der Finite-Size-Lücke stammt, deren Größe wie $1/L$ abfällt.

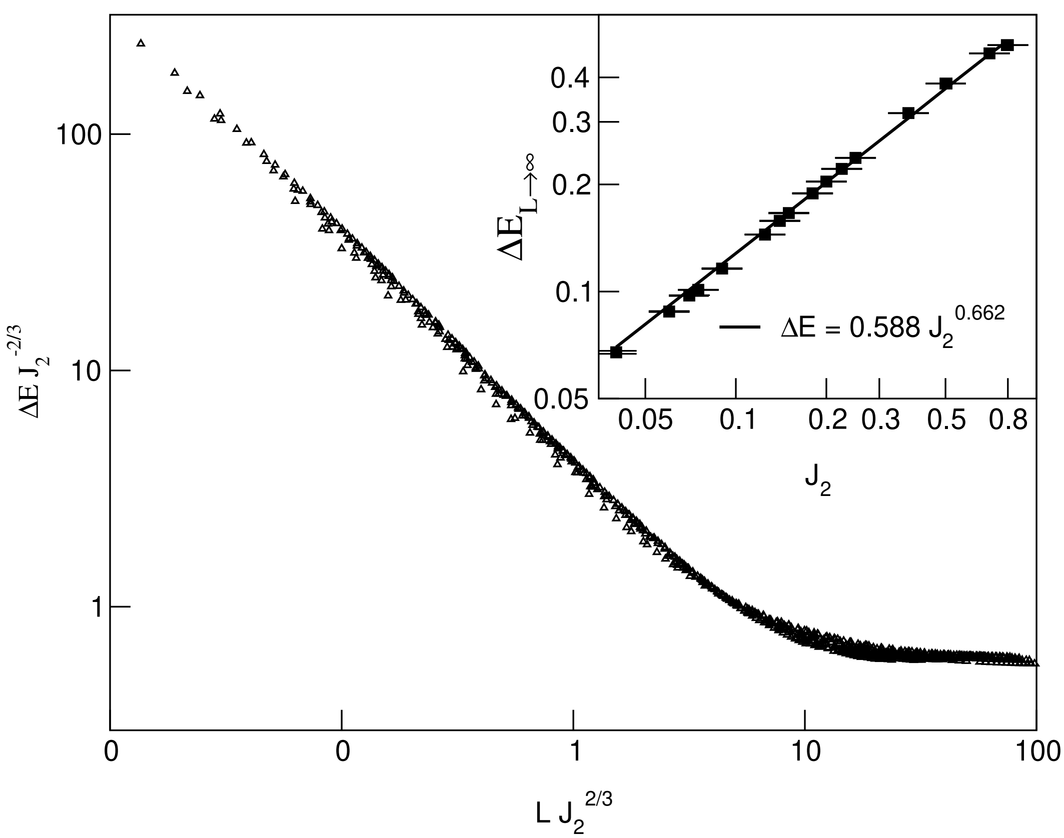


Abbildung 5.7 Skalenfunktion des "Mäander"-Modells. Der Inset zeigt die für $L \rightarrow \infty$ extrapolierte Lücke bei verschiedenen J_2. Die Linie ist die Funktion $\Delta E = 0,588434 \cdot J_2^{0,662299}$.

5.3 Diskussion

Das Hauptresultat dieser Studie ist die Bestätigung der Skalenargumente aus Kapitel 5.2.3 und [98, 20]. Die in Abbildung 5.7 dargestellte Skalenfunktion geht dabei nach einem Bereich, der von finite-size-Effekten dominiert wird, in die vorhergesagte Abhängigkeit der Lücke $\Delta E \sim J_2^{2/3}$ über. Dieser Exponent konnte dabei als Fit der für $L \to \infty$ extrapolierten Lücke gegen J_2 zu $0,662299$ bestimmt werden, was mit $\frac{2}{3}$ sehr gut übereinstimmt. Zudem zeigt dieser Fit, daß das Auftreten von logarithmischen Korrekturen [99, 100] in diesem System nicht beobachtet werden konnte.

Aus der Tatsache, daß die Werte aus einer Extrapolation $T \to 0$ der TMRG-Resultate von denen aus der DMRG "nur" um circa 10% abweichen, folgt, daß die T-Extrapolation der freien Energie der TMRG in [20] durchaus ihre Rechtfertigung hat. Werden auch Werte für größere T als in [20] zur Extrapolation $T \to 0$ genutzt, so wird der TMRG-Wert für die Lücke noch etwas größer und somit die Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit berechneten DMRG-Werten besser [101, 98].

Kapitel 6

Das eindimensionale Hubbard-Modell mit NN-Hopping

Das in den Jahren 1959-1963 entwickelte Hubbardmodell [102, 103, 104, 105, 106] beschreibt vereinfacht unter anderem die Eigenschaften eines Bandes von d-Elektronen in Übergangsmetallen. Wechselwirkender Elektronen werden durch einen Hamiltonian der Form

$$H = -\sum_{\substack{i,j\\ \sigma}} t_{ij} c^+_{i\sigma} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,k,l\\ \sigma,\sigma'}} V_{ijkl} c^+_{i\sigma} c^+_{j\sigma'} c_{l\sigma'} c_{k\sigma} \tag{6.1}$$

beschrieben. Dieser sehr allgemeine Ausdruck wird noch im Kapitel 7 über Quantenchemie betrachtet werden.

Das Hubbardmodell, welches den allgemeinen Ausdruck (6.1) vereinfacht, ist für die Fragestellung der elektronischen Korrelationen so fundamental wie das Isingmodell für die Untersuchungen zu Spin-Spin-Wechselwirkungen. Die elektronischen Korrelationen können dabei die Elektronen lokalisieren und dadurch einen Ladungsfluß unterdrücken, so daß ein Metall-Isolatorübergang modelliert werden kann [107]. Ein solcher Übergang wurde bereits in einer Hartree-Fock-Approximation gefunden [108].

Im Tight-Binding-Fall wird in einer Dimension darüberhinaus $t_{ij} = t \cdot \delta_{i,i\pm1}$ angenommen, so daß nur ein Hüpfen zwischen nächsten-Nachbarn gestattet ist. Schulz [109] hat argumentiert, daß das Hubbardmodell mit abstoßender Wechselwirkung für alle U-Werte[1] eine Luttinger-Flüssigkeit bildet. Es wurde ermittelt, daß die Terme

[1] Dies ist das sogenannte Hubbard-U, welches mit der Setzung $V_{ijkl} = \frac{U}{2}\delta_{ik}\delta_{jl}$ in (6.1) und Einführung eines chemischen Potentials erhalten wird.

$V_{i,i,i+1,i+1}$ Supraleitung [110, 111] und die Terme $V_{i,i+1,i+1,i}$ ferromagnetisches Verhalten [112] favorisieren. Die Berücksichtigung der Anteile mit $V_{i,i+1,i,i+1}$ führt zum sogenannten Extended-Hubbard-Model, welches einen Quantenphasenübergang bei $U = 2V$ zeigt [81, 113].

Es zeigte sich zudem, daß ein solches Ein-Band-Modell neben der Darstellung von Übergangsmetall-d-Elektronen auch in der Lage ist, organische Verbindungen wie Benzol, Polyene, Polyacethylene oder auch Graphit zu beschreiben. Die aufgrund von Symmetrien nicht mixenden σ und π-Elektronen [114] haben dann Energien, die sie einem Hubbard-Hamiltonian gehorchen lassen: die σ-Elektronen sitzen einige eV über und unter der jeweiligen Fermienergie, während die π-Elektronen in der Nähe der Fermienergie angesiedelt sind [115] und daher in dem Hubbardhamiltonian Berücksichtigung finden sollten [112]. Das Hubbardmodell beschreibt hier die π-Elektronen, die zwischen lokalisierten Wannierorbitalen in einem Molekül hüpfen. Die Dimerisierung in den oben schon angeführten Polyacethylenen wurde bereits mit der DMRG im sogenannten Pariser-Parr-Pople-Modell untersucht [116, 117, 118].

Der Hamiltonian des hier betrachteten Hubbardmodells mit übernächstem-Nachbar-Hopping (NN-Hopping) lautet

$$H = -t_1 \sum_{i=1,\sigma=\uparrow,\downarrow}^{L} \left\{ c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1\sigma} + \text{h.c.} \right\} - t_2 \sum_{i=1,\sigma=\uparrow,\downarrow}^{L} \left\{ c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+2\sigma} + \text{h.c.} \right\} + U \sum_{i=1}^{L} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \tag{6.2}$$

In dem Fall halber Füllung (d.h. $N_\downarrow = N_\uparrow = L/2$) einer Kette der Länge L mit $t_2 = 0$ wird das Hubbardmodell im Grenzfall $U \longrightarrow \infty$ zum Heisenbergmodell, welches lokalisierte Spins eines Isolators beschreibt. In diesem Grenzfall dominiert die On-Site-Energieskala so sehr den kinetischen Term des Hopping, daß die Elektronenspins komplett lokalisiert werden, so daß jedes Hüpfen bei dieser Füllung unterdrückt wird.

Die Dispersionsrelation für den Hamiltonian (6.2) mit $U = 0$ lautet

$$E_0\left(k\right) = -2t_1 \cos\left(k\right) - 2t_2 \cos\left(2 \cdot k\right)$$

Ziel der im folgenden vorgestellten Untersuchung ist die Validierung von Vorhersagen der Renormierungsgruppe [119] über die Verschiebung der Fermiflächen bei Variation des On-site-U bzw. die Erweiterung der für asymptotisch *kleine* U angestellten

Renormierungsgruppenbetrachtungen auf größere Werte der On-Site-Wechselwirkung U.

Im folgenden wird immer $t_1 = -1$ benutzt. Durch eine unitäre Transformation der Form $c`_{j\sigma} = \exp\left(-i\theta_j\right) c_{j\sigma}$ läßt sich aber immer auch $t`_1 > 0$ erreichen. Dies soll hier aber nicht weiter untersucht werden, sondern die unten angegebenen Parameter verwandt werden.

Anschaulich wird die oben beschriebene Verschiebung in Bild 6.1 gezeigt. Durch Einschalten eines Hubbard-U werden Teilchen von einem Fermisee in den anderen Fermisee befördert. Damit einhergehend sind Verschiebungen der Fermiverteilungsfunktionen bei variierendem U.

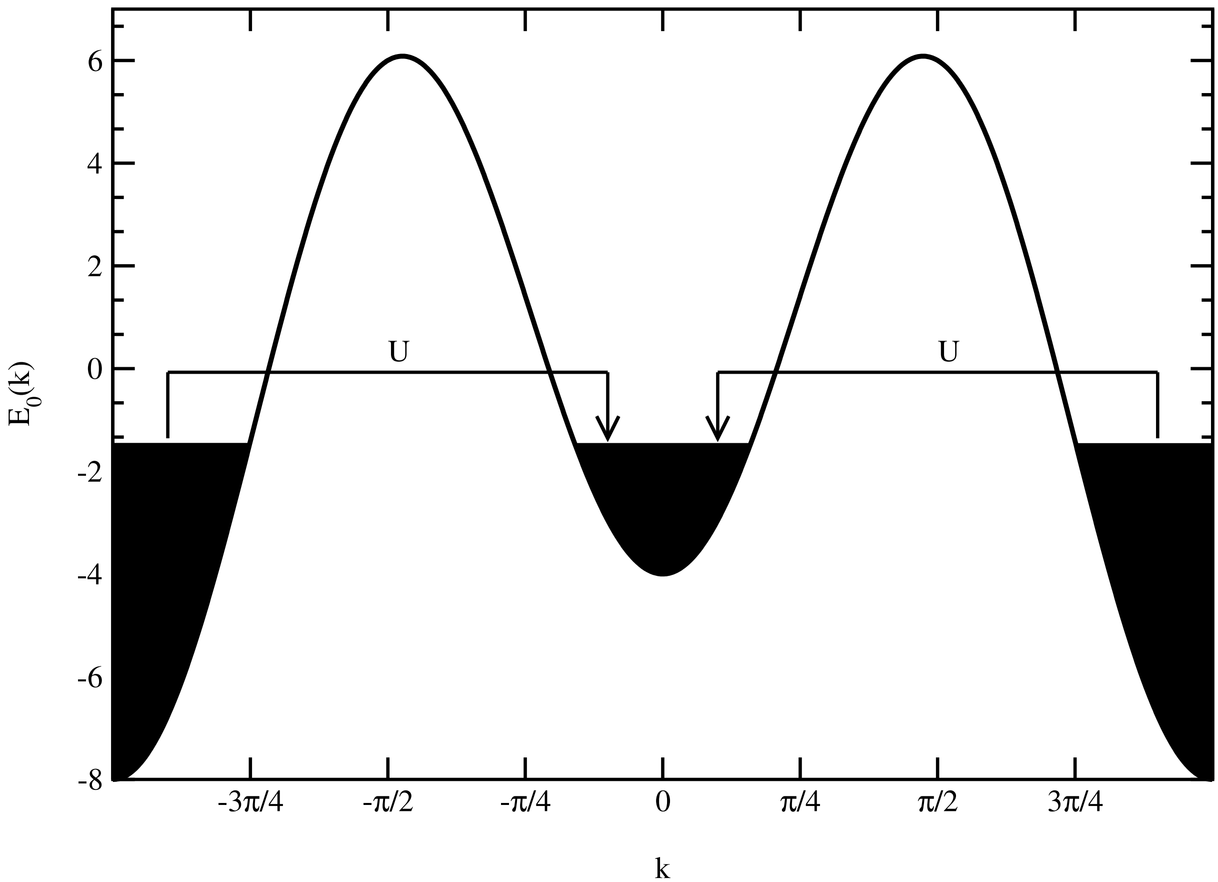


Abbildung 6.1 Dispersionsrelation des Hubbardmodells aus Gleichung (6.2) mit $U = 0$, $t_1 = -1$, $t_2 = 3$. Deutlich erkennbar sind die beiden Minima, die bei steigender Füllung verschieden besetzt werden. Gezeigt ist auch die Fermienergie pro Site bei Viertelfüllung von $E_f = -1,47852$ Der erwartete Effekt des Hubbard-U - die Verschiebung der Fermifläche - ist skizziert.

Das Eigenwertspektrum der Energien E_l einer Kette der Länge 800 mit $U = 0$ zeigt der Plot 6.2. Der “Knick” in den Spektren für $t_2 = 3$ bzw. für $t_2 = 0,8$ tritt genau bei der $k = 0$-Dispersionsenergie auf. Für $t_2 = 3$ wird weiter unten in dieser Arbeit der Fall der Viertelfüllung und für $t_2 = 0,8$ der Fall der halben Füllung untersucht werden. In der Abbildung 6.2 wird deutlich, daß jeweils beide Fermiseen (um $k = 0$ und k=$\pi, -\pi$) besetzt werden.

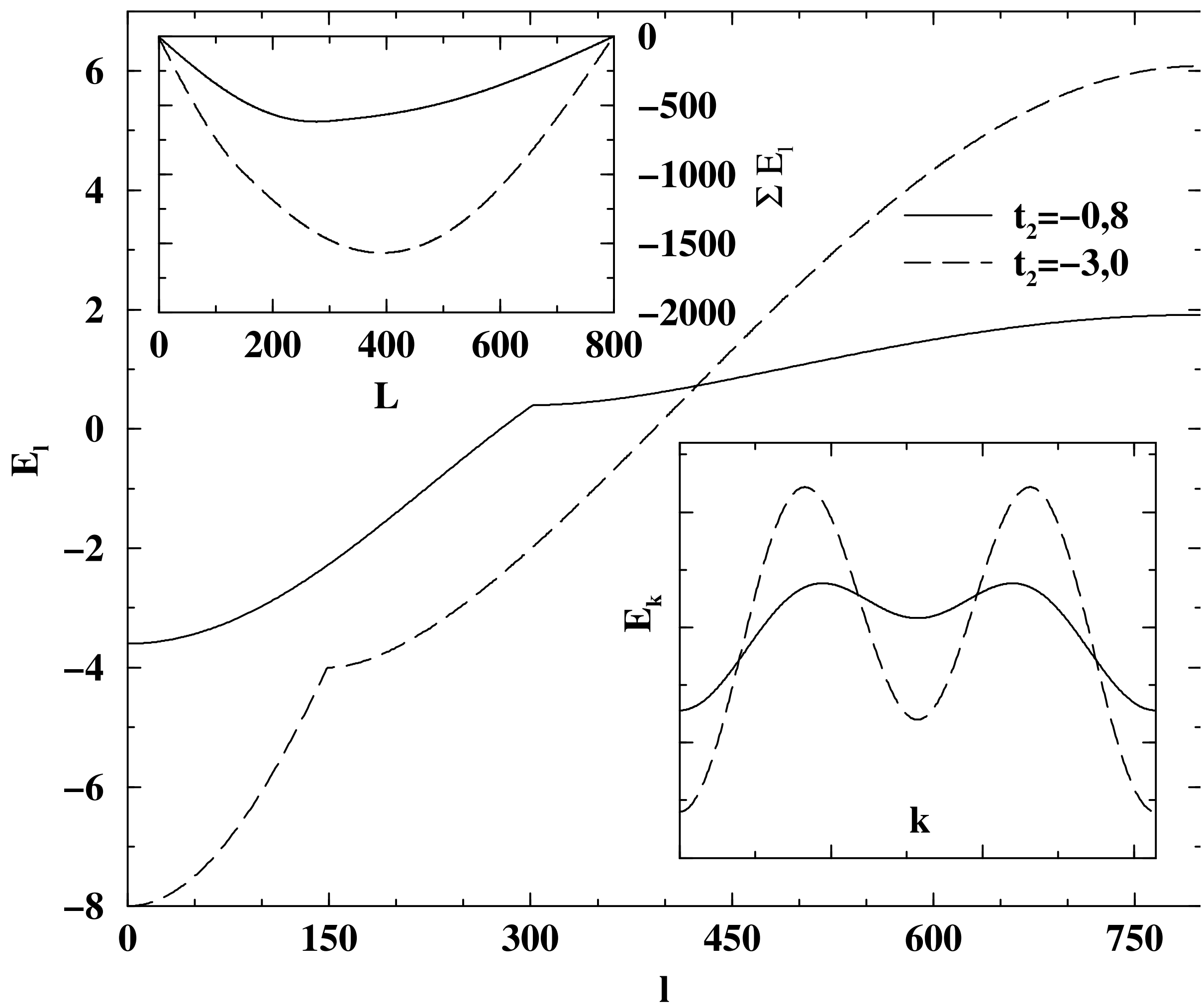


Abbildung 6.2 Die Energieeigenwerte E_l zweier Ketten mit $U = 0$, $t_1 = -1$, $L = 800$ und offenen Randbedingungen. Die Dispersionrelation für periodische Randbedingungen ist im unteren Inset, die Summe $\sum_{l=1}^{L} E_l$ im oberen Inset angegeben.

6.1 Das Hubbard-Modell ohne NN-Hopping

Zuerst wurden Resultate für das Hubbard-Modell (6.2) mit $t_2 = 0$ ermittelt, um allgemeine Aussagen und Erfahrungen über das Konvergenzverhalten der Dichtematrix-Renormierungsgruppe für fermionische Hamiltonians zu gewinnen.

In dem einführend Kapitel 2 über die DMRG als numerisches Verfahren wurde auf die exponentielle Verteilung der Einträge der reduzierten Dichtematrix und auf die Energiekonvergenz als Funktion des verworfenen Gewichtes in Abbildung 2.5 eingegangen. Dies läßt die Hoffnung entstehen, eine exponentielle Konvergenz der Energie mit m herbeiführen zu können.

Wenn die Konvergenz in den hier vorgestellten Hubbardketten mit steigendem m exponentieller Natur ist, so hätte die ermittelte Energie einen funktionalen Zusammenhang mit m der Gestalt

$$E(m) = E_\infty + a \cdot \exp(-b \cdot m)$$

Dann ergeben sich bei einer äquidistanten Unterteilung in Schritte von jeweils $m = 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360, 400$ für die Differenzen

$$E(m) - E(m-40) = a\left(1 - e^{40b}\right) \exp(-b \cdot m)$$

In der Abbildung 6.3 ist allerdings ersichtlich, daß ein solches Verhalten nicht beobachtet werden konnte, sondern die Konvergenz für $m \to \infty$ sub-exponentiell ist. Ein Fit dieser Daten auf eine Funktion der Form $E(m) - E(m-40) \approx a \cdot m^b$ ergab einen Exponenten von $b = -5{,}354 \pm 0{,}081$ und kam den Daten wesentlich näher als eine exponentielle Abhängigkeit. Dieser Exponent ist sicherlich allein schon sehr beachtlich, denn bei Verdopplung der Zustandszahl – und somit bei Vervierfachung des Rechenaufwands aufgrund der Operatorauswertung und Transformation (vgl. Kapitel 2) – wird die Genauigkeit um einen Faktor ≈ 32 verbessert.

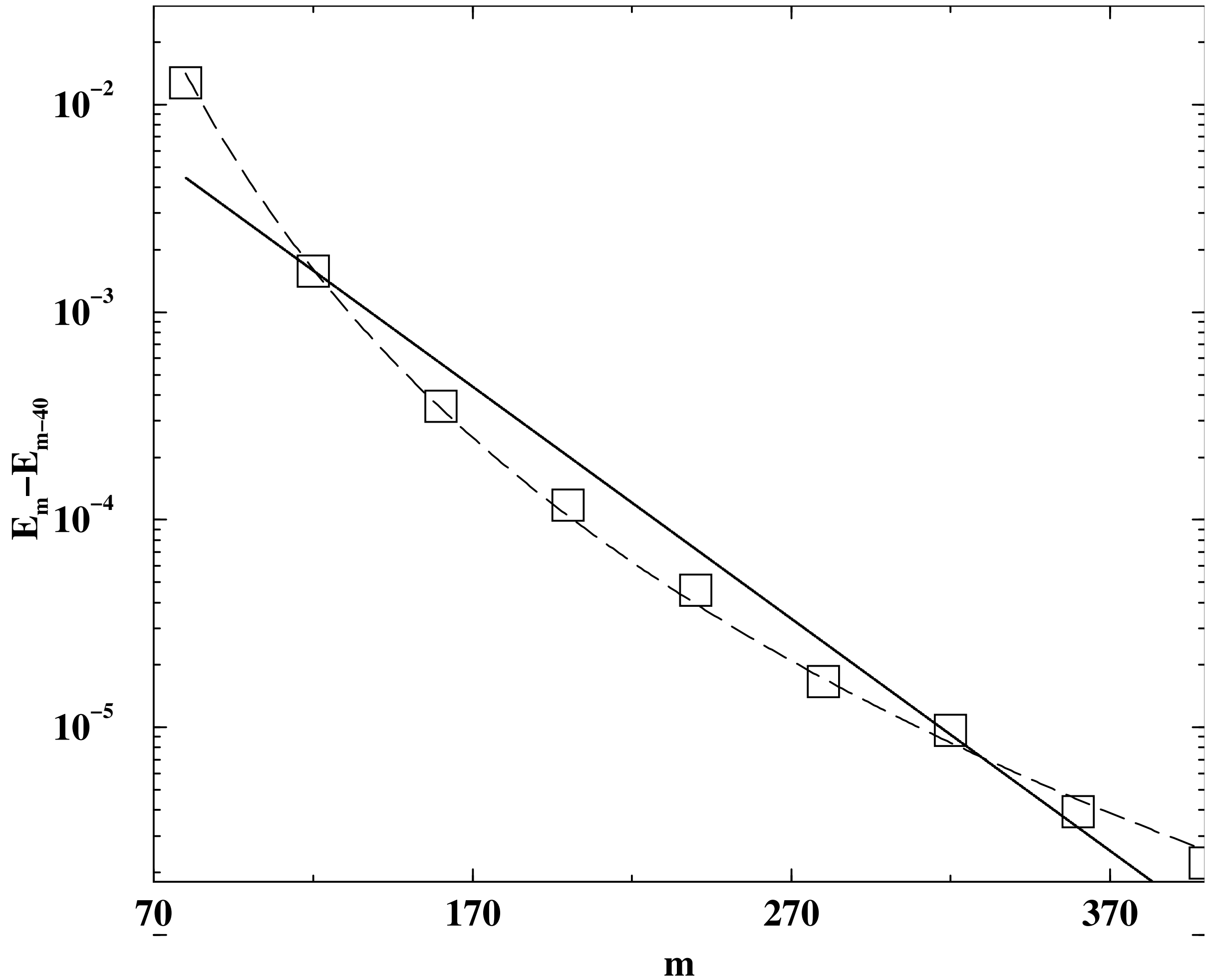


Abbildung 6.3 Konvergenz der Grundzustandsenergie einer Hubbardkette mit $L = 64$, $U = 8$, $t_2 = 0$, Viertelfüllung und offenen Randbedingungen als Funktion der DMRG-Zustandszahl m. Die durchgezogene Linie gibt eine Exponentialfunktion wieder, während die gestrichelte Linie einen polynomialen Zusammenhang mit einem Exponenten von $-5,354$ darstellt.

Die Grundzustandsenergie des eindimensionale Hubbard-Modells mit N Sites bei halber Füllung und nächster-Nachbar-Wechselwirkung ($t_2 = 0$) ist seit langem aus dem Betheansatz bekannt [120, 1] und lautet

$$\frac{E_o}{N} = -4\,|t| \int_0^\infty \frac{J_o\,(x)\;\; J_1\,(x)}{x\left[1 + \exp\left(\frac{x \cdot U}{2|t|}\right)\right]}\, dx \tag{6.3}$$

An dieser Gleichung kann man auch die oben erwähnte, aufgrund einer unitären Transformation existierende, Äquivalenz zwischen dem t und $(-t)$-Fall der Hubbardkette sehen, da nur der Absolutwert des nächsten-Nachbar-Hoppings in die Berechnung der Grundzustandsenergie eingeht.

Die Formel 6.3 wurde herangezogen um den Einfluß der Parameter des Hubbard-Hamiltonians auf die Konvergenz der Dichtematrix-Renormierungsgruppe zu untersuchen. In dem Graphen 6.4 ist die Abweichung der erhaltenen Energie von der Exakten aus Gleichung (6.3) als Funktion von U festgehalten[2].

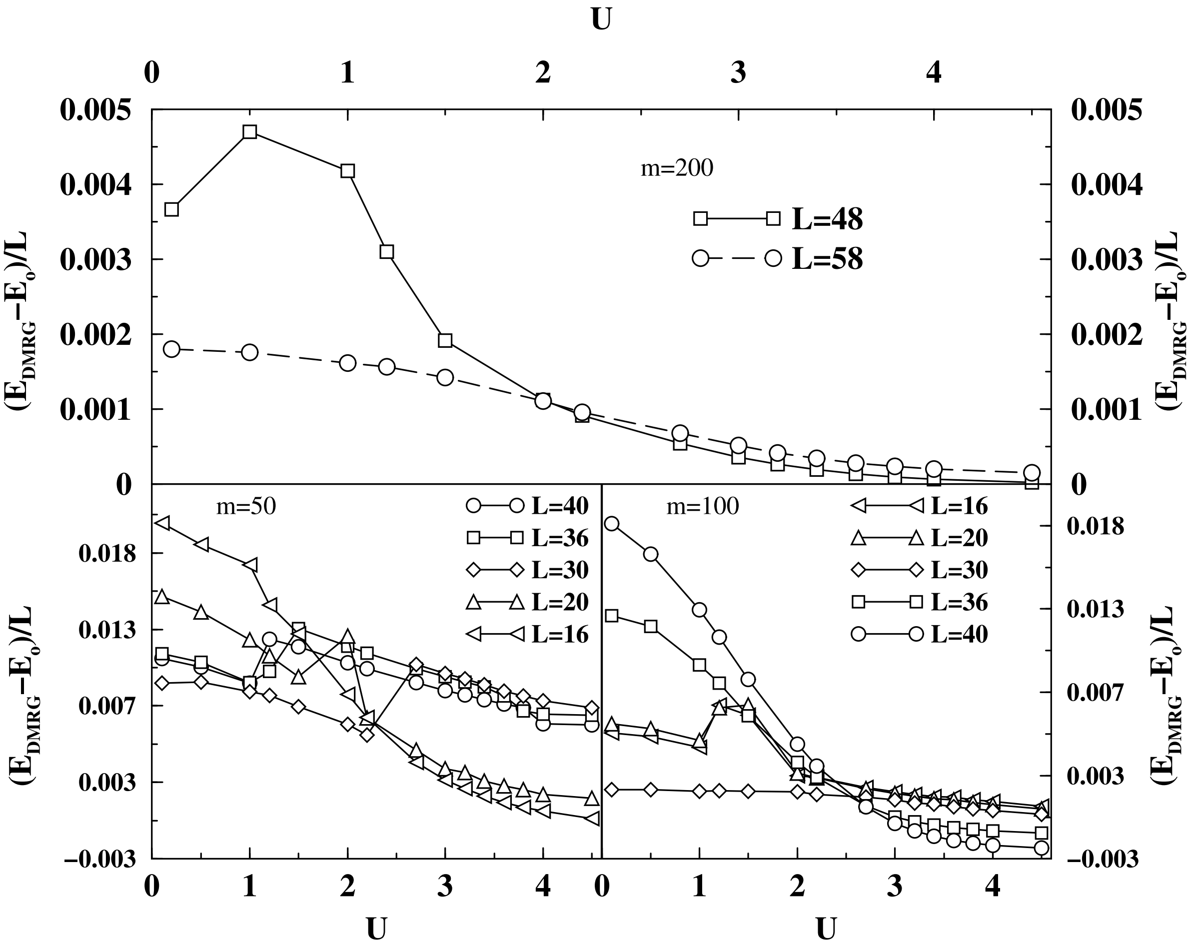


Abbildung 6.4 Abweichung der Energien der Grundzustände pro Site aus der DMRG und aus dem analytischen Ergebnis für verschiedene L und m. Hier wurde $t_2 = 0$ gesetzt.

Es ist ersichtlich, daß die Konvergenz bei konstanter Zustandszahl besser wird, wenn U groß wird – unabhängig von bei welchem m und L man diese Rechnungen durchführt. Hierfür läßt sich eine konsistente Erklärung geben: Bei größerem U ist die doppelte Besetzung einer Site energetisch gehemmt (der kinetische Beitrag zum Gesamthamiltonian wird unwichtiger), d.h. der Anteil solcher Richtungen im Hilbertraum, die Doppelbesetzungen beschreiben, sind im Grundzustand bei größerem

[2]Zur numerischen Auswertung der Gleichung 6.3 wurde ein **Mathematica**-Notebook [76] geschrieben.

U unterdrückt. Dies führt aber dazu, daß der zur Bildung des Grundzustandswellenfunktion heranziehbare Hilbertraum kleiner wird. Daraus resultiert wiederum, daß mit derselben Zustandszahl m und der sich daraus ergebenden trunkierten Basis eine Wellenfunktion bei großem U leichter darstellbar ist, als bei kleinem U, bei dem mehr Richtungen im Hilbertraum beitragen können.

In der sogenannten Momentum-Space-DMRG [121], welche den Hamiltonoperator im Impulsraum betrachtet, beobachtet man dabei ein Verhalten der Genauigkeit umgekehrt zu dem in der hier betrachteten Real-Space-DMRG [122]. Dies ist aber auch klar, denn im Impulsraum sind die Verhältnisse entgegengesetzt: ein kleines U führt zu einem größerem kinetischen Beitrag, welcher sich durch Impulswellenfunktionen besser beschreiben läßt als durch Ortswellenfunktionen.

Was ist nun der Effekt von U im Fall $t_2 = 0$ auf die Fermiverteilungsfunktion? Es wird nur ein Fermisee wegen der Dispersionrelation $E_{t_2=0}(k) = -2t_1 \cos(k)$ besetzt. Schaltet man ein U ein, so werden Zustände, die im $(U = 0)$-Fall doppelt besetzt waren, in ihrer Relevanz für den Grundzustand bei dem jeweiligen $U \neq 0$ unterdrückt.
Um dies zu quantifizieren, wurden die Erwartungswerte $\langle c_i^+ c_j \rangle$ mit der DMRG im Grundzustand des Systems ermittelt und dann auf die Eigenzustände des $(U = 0)$-Hamiltonians transformiert:

$$n(E, U) = \sum_{\alpha \in [1;L] \beta \in [1;L]} \Psi^{\alpha}_{U=0,E} \langle c^+_\alpha c_\beta \rangle \Psi^{\beta}_{U=0,E} \tag{6.4}$$

Dabei ist als Parameter der Verteilung die Energie des Zustandes im $(U = 0)$-Modell gewählt. An den Werten $n(E, U)$ läßt sich dann direkt ablesen, wieviel ein Zustand der Ein-Teilchen-Kette zum Grundzustand des betrachteten $(U \neq 0)$-Falls beiträgt. Im Fall *periodischer* Randbedingungen vertauscht der Hamiltonoperator mit dem Translationsoperator $\hat{T}_l$ und beide haben daher gemeinsame Eigenzustände. Bei diesen Randbedingungen kann daher die Cosinus-Transformation benutzt werden und nicht nach Energien, sondern nach k-Werten diskriminiert werden. Im Fall *offener* Randbedingungen ist dies nicht möglich. Stattdessen werden die Eigenzustände des Ein-Teilchen-Hamiltonians numerisch berechnet.[3]

[3] Zum Ermitteln der Eigenvektoren, welcher in der Transformation(6.4) benötigt werden, wurde ein eigenständiges Programm geschrieben, daß die Ein-Teilchen-Hamiltonmatrix mittels einer Routine aus [28] vollständig diagonalisiert. Die Extraktion der Daten und die Transformation übernahmen ein weiteres Programm und einige Shellskripte.

Das Einschalten von U führt zu einer Verschmierung an der Fermikante der ($U = 0$)-Verteilung, da nun energetisch knapp über der Fermikante liegende Zustände mit denen knapp unter Fermikante mischen, um die Doppelbesetzung zu unterdrücken. Bei wachsendem U wird dieser Effekt natürlich immer deutlicher, was auch in der Abbildung 6.5 zu sehen ist.

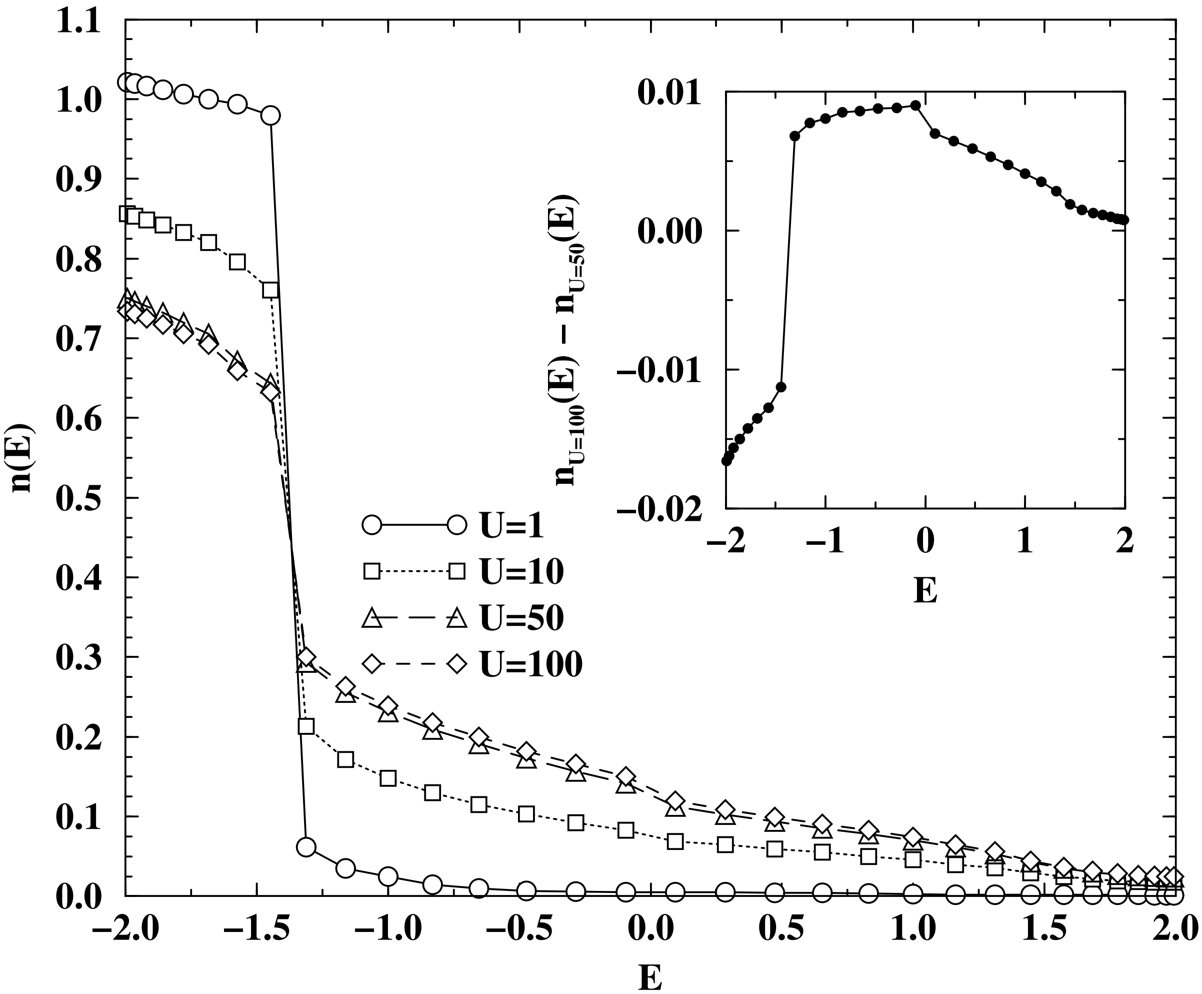


Abbildung 6.5 Verteilungsfunktion $n(E, U)$ für verschieden U bezogen auf die Eigenzustände des Ein-Teilchen-Hamiltonians. Der Inset zeigt die Differenz der nahe beieinanderliegenden Verteilungen für $U = 50$ und $U = 100$. Auch in diesem wird deutlich, daß die Zustände unterhalb der ($U = 0$)-Fermikante mehr zum Grundzustand bei $U = 50$ beitragen als bei $U = 100$. Der Plot zeigt den Fall $L = 32$, $t_2 = 0$, $m = 200$ bei Viertelbesetzung.

Diese Betrachtungen sollen im folgenden auf das $t_2 \neq 0$-Hubbardmodell ausgedehnt und der Effekt von U auf die dann vorhandenen zwei Fermiseen untersucht werden.

6.2 Bekannte Eigenschaften der Hubbardkette mit NN-Hopping

In [119] wird mit Hilfe der Renormierungsgruppe die Verschiebung der Fermi-Wellenvektoren in Hubbardleitern untersucht. Es zeigte sich in [119], daß eine Korrespondenz zwischen der Hubbardleiter und dem Hamiltonian (6.2) besteht, so daß die Ergebnisse für die Leiter und für die Kette aus (6.2) ineinander umrechenbar sind.

Die in [119] erhaltene Verschiebung der Fermifläche in einer Dimension lautet dabei

$$\Delta k = \frac{U^2}{\pi^2} \cdot \frac{\alpha - \beta}{(v_1 + v_2)^2} \cdot \Lambda_o \qquad (6.5)$$

wobei die Abkürzungen

$$\alpha := \frac{v_1 + v_2}{2v_1} \qquad \beta := \frac{v_1 + v_2}{2v_2}$$

eingeführt wurden. v_1 und v_2 sind die Fermigeschwindigkeiten für die Links- und Rechtsläufer des ersten bzw. des zweiten Bandes an den Fermiwellenvektoren k_1 und k_2 des linearisierten Einteilchenspektrums. Die Konstante Λ_o ist der anfängliche cut-off der Renormierungsgruppe im Impulsraum.

6.3 Betrachtungen zum Hubbard-Modell mit NN-Hopping

Zuerst wurden Rechnungen durchgeführt, um sich einen Überblick über die Konvergenzeigenschaften der Dichtematrix-Renormierungsgruppe im Fall einer Hubbardkette *mit* nächstem-Nachbar-Hopping zu verschaffen. In der Abbildung 6.6 ist ersichtlich, daß Energien mit mittleren Zustandszahlen durchaus gut berechnet werden können.

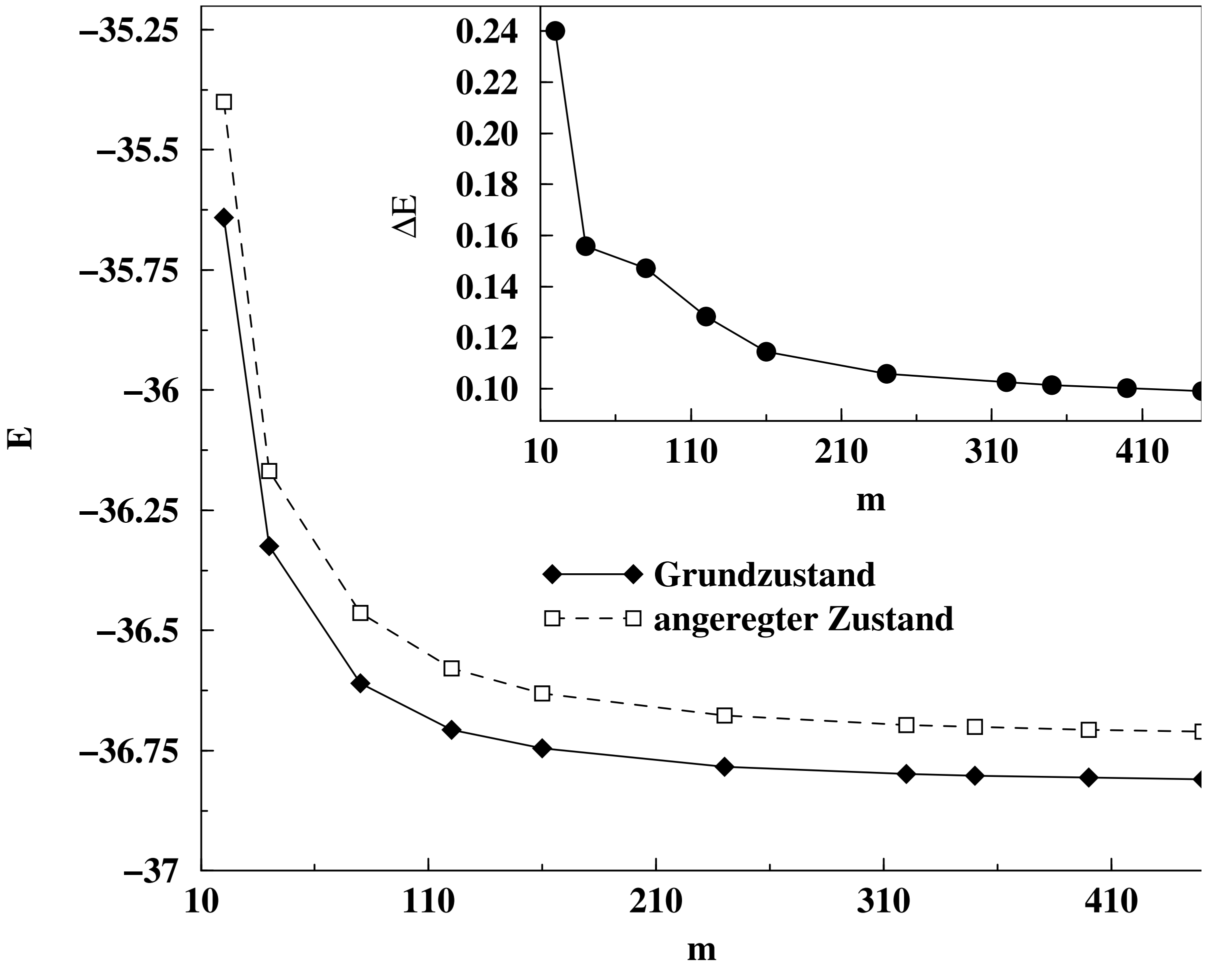


Abbildung 6.6 Energien des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes einer Hubbardkette für $L = 32$, halbe Füllung, $U = 1$, $t_2 = 0,8$ und offene Randbedingungen als Funktion der Zustände in der DMRG m. Der Inset zeigt die Differenz dieser beiden Energien.

Die Abbildung 6.8 zeigt hingegen, daß schon bei einer geringeren Zustandszahl die Berechnung der Korrelationsfunktionen nicht mehr verbessert werden kann, da der relative Fehler saturiert, während die Energieberechnung mit steigendem m noch verbessert werden kann. Für diesen Vergleich wurde ein eigenständiges Programm geschrieben, daß die Eigenwerte und Eigenzustände des Einteilchen-Hamiltonian (wegen $U = 0$) mit einem bekannten Diagonalisierungsverfahren [28]) ermittelt.

Zur Bestimmung des Konvergenzverhaltens diente weiterhin die Betrachtung von Rechnungen, bei denen die mittlere quadratische Abweichung F und die maximale betragsmäßige Abweichung $F_{\max}$ der Korrelationswerte von einer Referenzrechnung mit $m = 550$ Zuständen ermittelt wurde. Es gilt:

$$\begin{aligned} F(m) &:= \frac{1}{L}\sqrt{\sum_k \left(n_m(k) - n_{550}(k)\right)^2} \\ F_{\max}(m) &:= \max_k \left|n_m(k) - n_{550}(k)\right| \end{aligned}$$

Es wurde wie erwartet kein Unterschied zwischen Spin-Up und Spin-Down-Resultaten gefunden. Die Konvergenz der Werte für verschiedene m ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

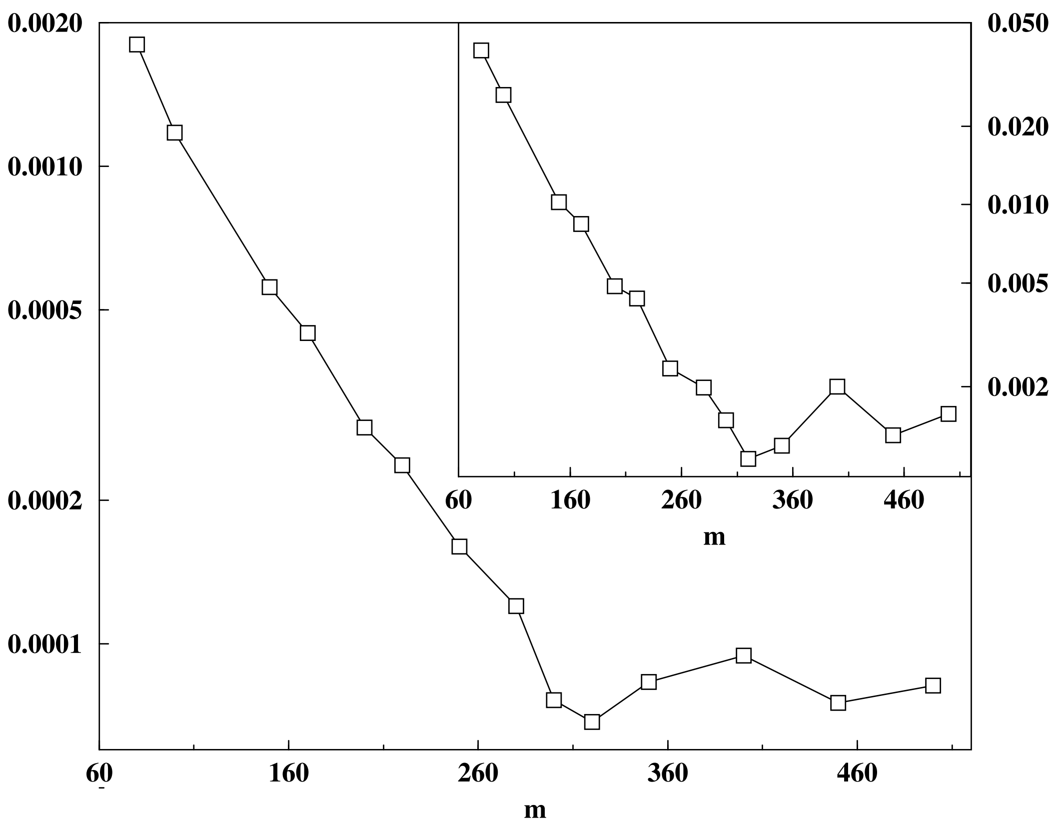


Abbildung 6.7 Mittlere quadratische Abweichung F (Hauptgraph) und maximale betragsmäßige Abweichung (Inset) von den Referenzwerten der Korrelationswerte einer DMRG-Rechnung für $m = 550$. Die Hubbardkette hatte offene Randbedingungen und die Parameter $L = 32$, $t_2 = 3$ sowie eine Viertelfüllung $N_\downarrow = N_\uparrow = \frac{L}{4}$.

Dies ist konsistent mit den Beobachtung aus Abbildung 6.8 von oben, daß ab einer gewissen Zustandszahl die Berechnung der Korrelationswerte von numerischen Effekten dominiert wird und sich eine Erhöhung der Zustandszahl nicht mehr in einer höheren Genauigkeit niederschlägt. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit bei diesen großen Systemen mit $L = 32$ und $U \neq 0$ (Hilbertraumgröße: 110 634 634 890 000) eine exakte Diagonalisierung durchzuführen, wurde hier auf Referenzwerte aus der

DMRG mit großer Zustandszahl $m = 550$ Bezug genommen.

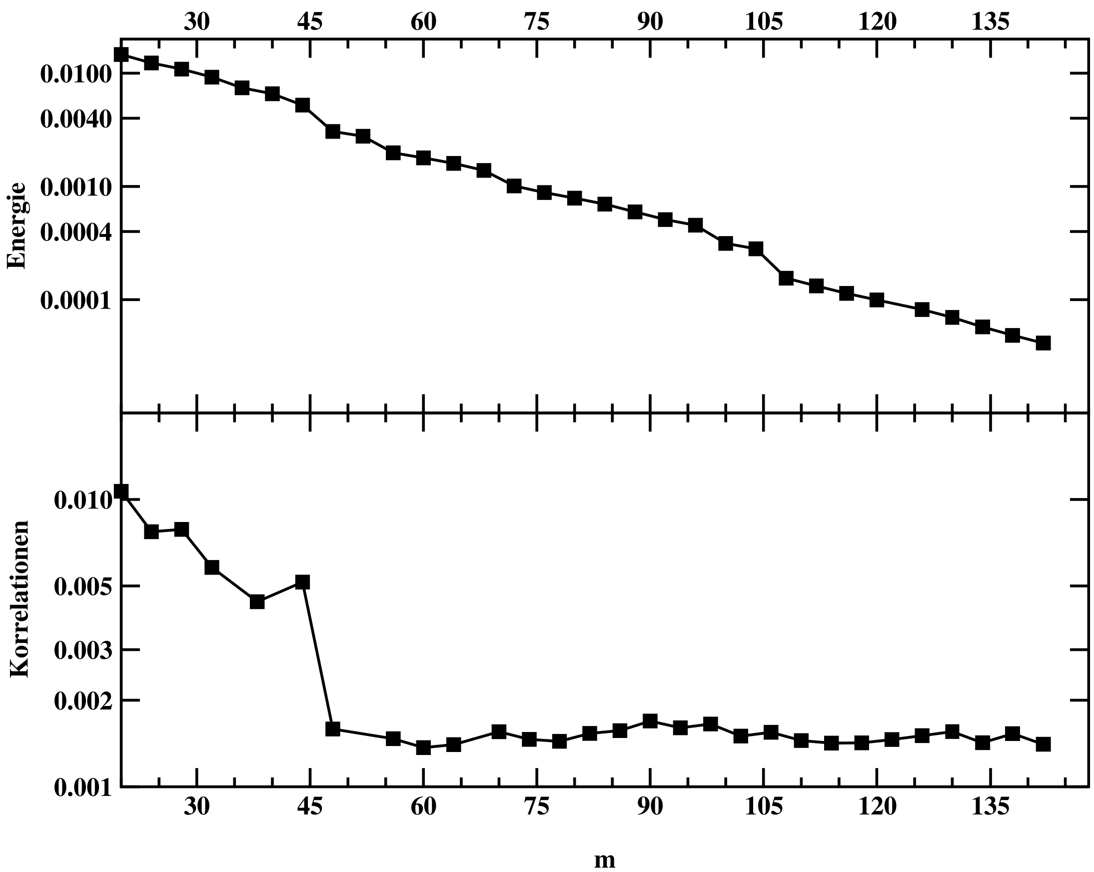
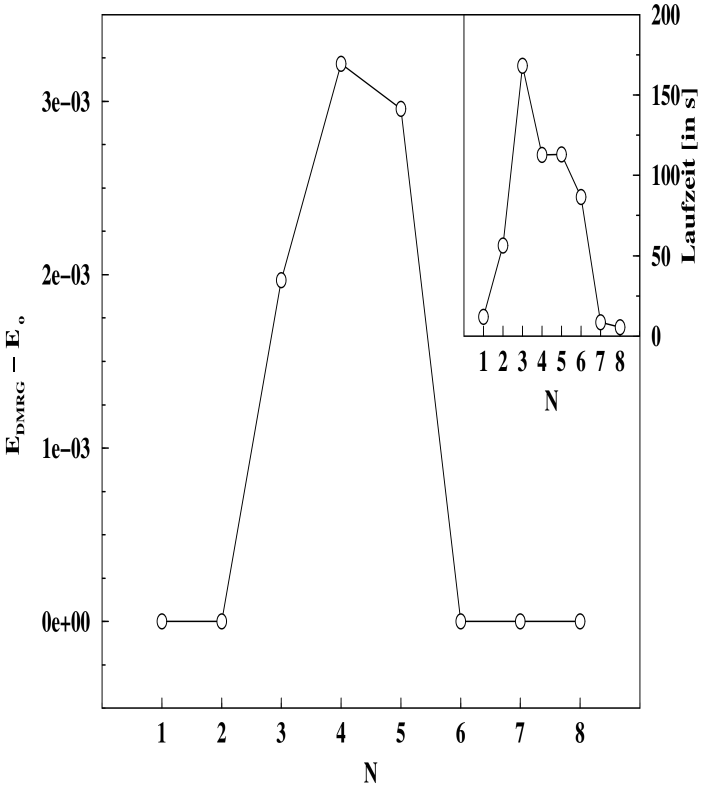


Abbildung 6.8 Relativer Fehler der Energien und der Betragssumme der Korrelationswerte bezüglich einer exakten Diagonalisierung für eine Hubbardkette mit $U = 0$, $L = 10$, $t_2 = 2$ und offenen Randbedingungen.

Mit dem Einteilchen-Hamiltonian wurde noch die Genauigkeit der DMRG untersucht, wenn die Füllung variiert wird. Bei einer Kette der Länge L, die mit lediglich einem Teilchen besetzt wird, besitzt der Hilbertraum die Größe L. Bei zwei Teilchen ist der Hilbertraum schon $L(L-1)/2$ groß und erreicht bei halber Füllung die maximale Größe. Bei L Teilchen bleibt nur noch Vollbesetzung und der Hilbertraum besteht aus nur einer Richtung. Da die Dichtematrix-Renormierungsgruppe nun die Basis beschränkt, ist zu erwarten, daß die Genauigkeit mit größerem Hilbertraum nachläßt, da evtl. relevante Richtungen nicht mit in die Konstruktion einer neuen Basis mit wieder nur m Zuständen aufgenommen werden. Dieses intuitiv einleuchtende Argument findet sich in der Abbildung 6.9 bestätigt. Zudem ist in den Insets auch ersichtlich, daß die benötigte Rechenzeit deutlich von der Größe des zu betrachtenden Hilbertraums abhängt. Dies liegt darin begründet, daß in einem kleineren Raum weniger Variationsmöglichkeiten des Testzustandes $|\Psi\rangle$ für das Diagonalisierungsverfahren bestehen, während bei einem größeren Raum mehr Freiheit vorhanden ist, so daß auch größere Änderungen vorgenommen werden können und – wie man den Insets entnehmen kann – sogar werden.



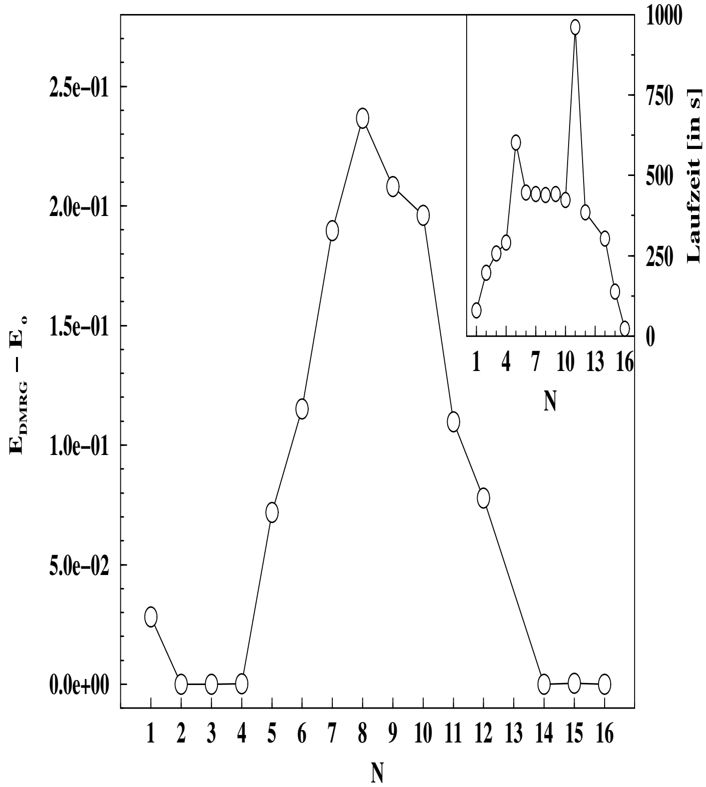


Abbildung 6.9 Die Genauigkeit der DMRG in Abhängigkeit von der Füllung der Hubbardkette mit $U = 0$ und $t_2 = 1,5$. Es wurden $m = 50$ Zustände in der DMRG beibehalten. Der linke Graph zeigt die Ergebnisse für $L = 8$, der rechte für $L = 16$. Es wurde $L-N = N_\downarrow = N_\uparrow$ gesetzt. Die Insets zeigen jeweils die Laufzeit des Programms für die gewählten Füllungen.

6.4 Vergleich mit der Renormierungsgruppe

Zur Untersuchung der Resultate aus der Arbeit [119] wurden nun Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung herangezogen. Hierzu wurden die Erwartungswerte $\langle c^+_{\sigma i} c_{\sigma j}\rangle$ für $\sigma =\downarrow, \uparrow$ und $i, j \in [1; L]$ in dem durch die DMRG ermittelten Grundzustand berechnet. Diese wurden dann auf Eigenzustände des $(U = 0)$-Falls transformiert.

Die Fermiverteilungsfunktion $n\left(E\right)$ wird hierbei jeweils berechnet, indem das Modell bei gegebenem L, t_2 und $U = 0$ numerisch diagonalisiert wird[4] und die Zweipunktkorrelationsfunktion $\langle \Psi_{U \neq 0} | \, c_i^+ c_j \, | \Psi_{U \neq 0} \rangle$ des jeweils untersuchten $U \neq 0$-Systems auf die so erhaltenen Eigenzustände $|\Psi\rangle_{E,U=0}$ transformiert wird.

Eine erste Betrachtung mit den so transformierten Werten galt wiederum der Konvergenz bei gegebener Zustandszahl. Zuerst ist zu bemerken, daß in allen Rechnungen immer $N_\downarrow = N_\uparrow$ gewählt wurde. Daher müssen die Erwartungswerte $\left\langle c_{\sigma i}^+ c_{\sigma j} \right\rangle$ für $\sigma = \downarrow, \uparrow$ übereinstimmen. Dies wurde stets als Konvergenzkriterium überprüft und immer bestätigt gefunden. In der folgenden Darstellung ist immer nur der Spin-Down-Fall präsentiert.

Die Grafik 6.10 zeigt die sehr gute Übereinstimmung der mit Hilfe der DMRG berechneten und anschließend auf die $(U = 0)$-Eigenzustände transformierten Korrelationswerte für typische Parameterwerte. Diese Ergebnisse und die vorherigen Untersuchungen zur Konvergenz in den Kapiteln 6.1 und 6.3 rechtfertigen im Weiteren die Genauigkeit der erhaltenen Daten bei den gewählten Zustandszahlen m.

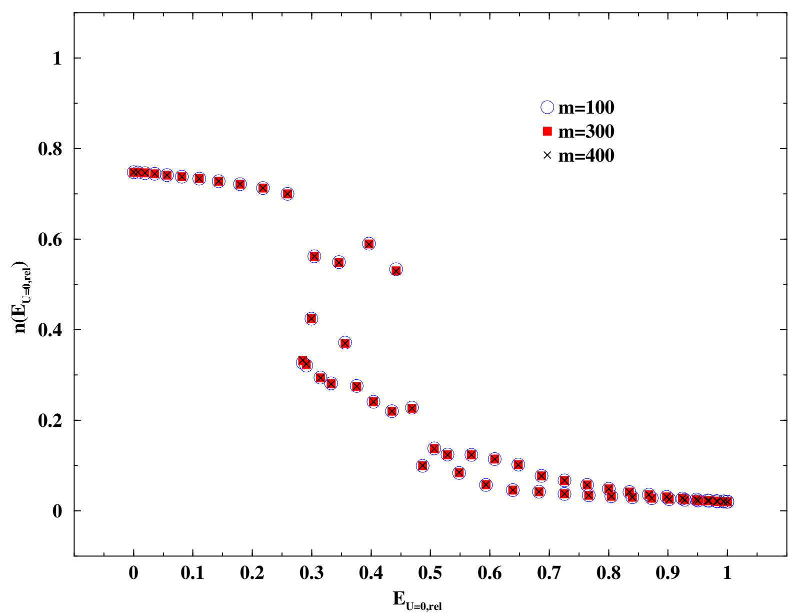


Abbildung 6.10 Die nach (6.4) auf eine Dichtefunktion transformierten Korrelationswerte für eine offene Hubbardkette $L = 60$, $U = 100$, $t_2 = 3$ bei Viertelfüllung.[5]

---

[4] Hierzu wurde ein eigenes Programm, welches Routinen aus [28] nutzt, und ein `Mathematica`-Notebook [76] geschrieben.

[5] Die Größe $E_{U=0,rel}$ wird im folgenden immer benutzt um den Vergleich verschiedener Kettenlängen (und damit Energiebereiche) zu ermöglichen. Sie steht mit der echten Energie im $(U = 0)$-

Die Berechnung von offenen Spin- und Hubbard-Ketten hat sich als numerisch wesentlich einfacher herausgestellt (vgl. Abschnitt 2.3.4) als die Betrachtung von periodischen Randbedingungen in solchen Systemen. Die Plots 6.11 zeigen auch, daß die alleinige Berücksichtigung von offenen Randbedingungen wenig Unterschied macht, da offenbar Randeffekte nicht gravierend sind.

Um die Verschiebung der Fermikante bezüglich des ($U = 0$)-Falls besser auflösen zu können, liegt es nahe, Ketten verschiedener Länge L zu berechnen und dann die erhaltenen $n(E, L)$ zu überlagern. In den Abbildungen 6.12 und 6.13 ist die Machbarkeit dieses Vorgehens ersichtlich. Für $U = 4$ zeigen sicher aber schon finite-size-Effekte.

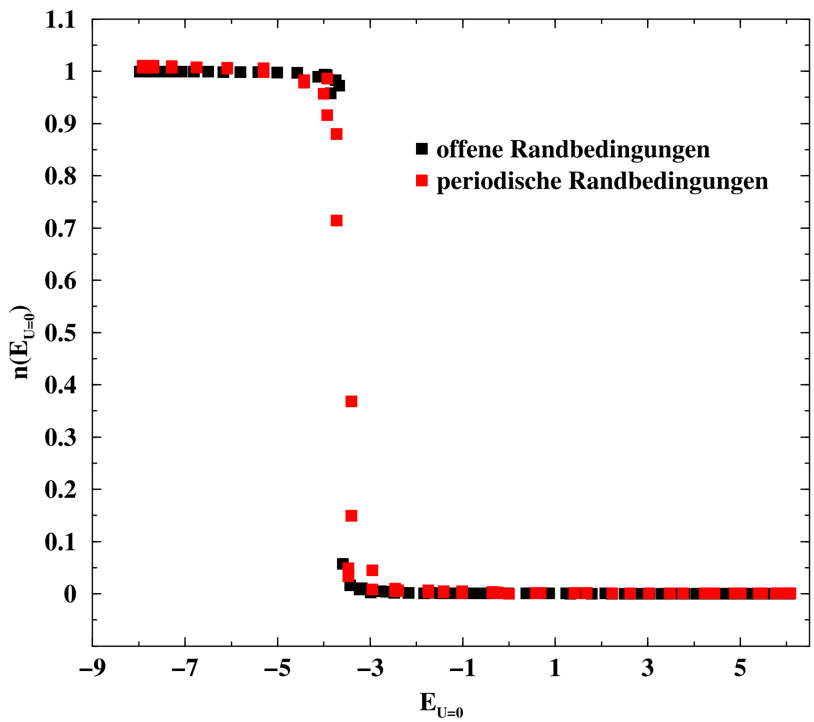
Nun können Daten aus periodischen und offenen Ketten überlagert werden. Die Konsistenz der Daten beider Varianten zeigt die Abbildung 6.14. Allerdings zeigt die Grafik 6.15, daß die Lokalisation der Fermikante bei verschiedenen Kettenlängen im periodischen Fall bei kleinen U nur sehr schlecht möglich ist.

D.h. bei kleinen U ist bei offenen Randbedingungen die Überlagerung der verschiedenen Kettenlängen eine Möglichkeit, die Auflösung auf der Energieachse zu erhöhen. Im Fall periodischer Randbedingungen scheint dieses Vorgehen schon nicht mehr so vorteilhaft.

Was ist nun die Größenordnung der Verschiebung bei variierendem U? Dazu zeigt die Abbildung 6.16 Ketten bei verschiedenen U. Es stellt sich dabei heraus, daß die durchaus zu beobachtende Verschiebung so klein ist, daß sie in der gewählten Auflösung - auch bei der Hinzunahme weiterer Kettenlängen - nicht vernünftig quantifiziert werden kann.

Fall über die Beziehung $E_{U=0,rel} = \frac{E_{U=0} - E_{U=0,min}}{E_{U=0,max} - E_{U=0,min}} \in [0; 1]$ im Zusammenhang.

a)



b)

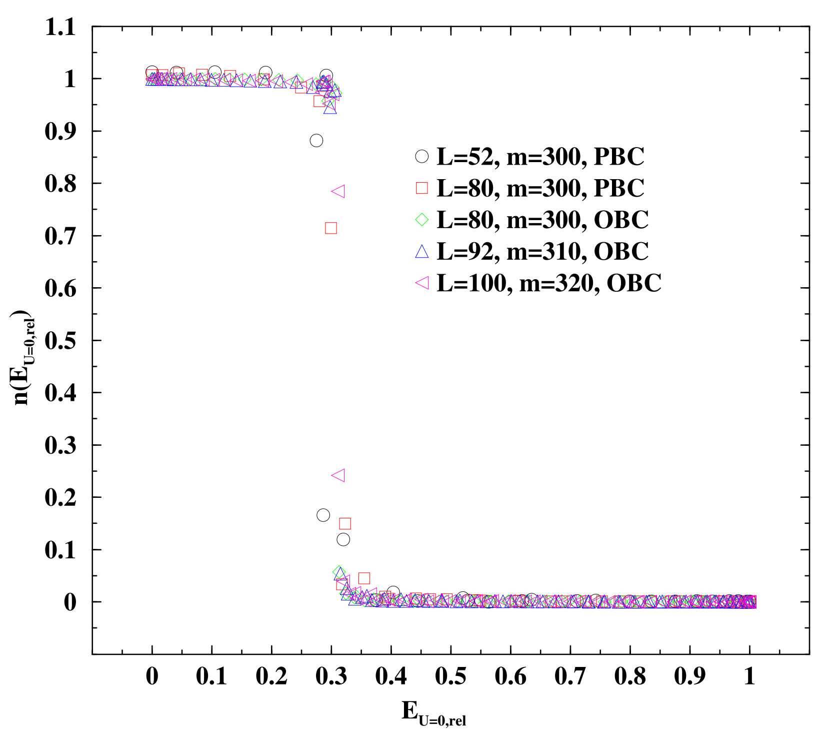
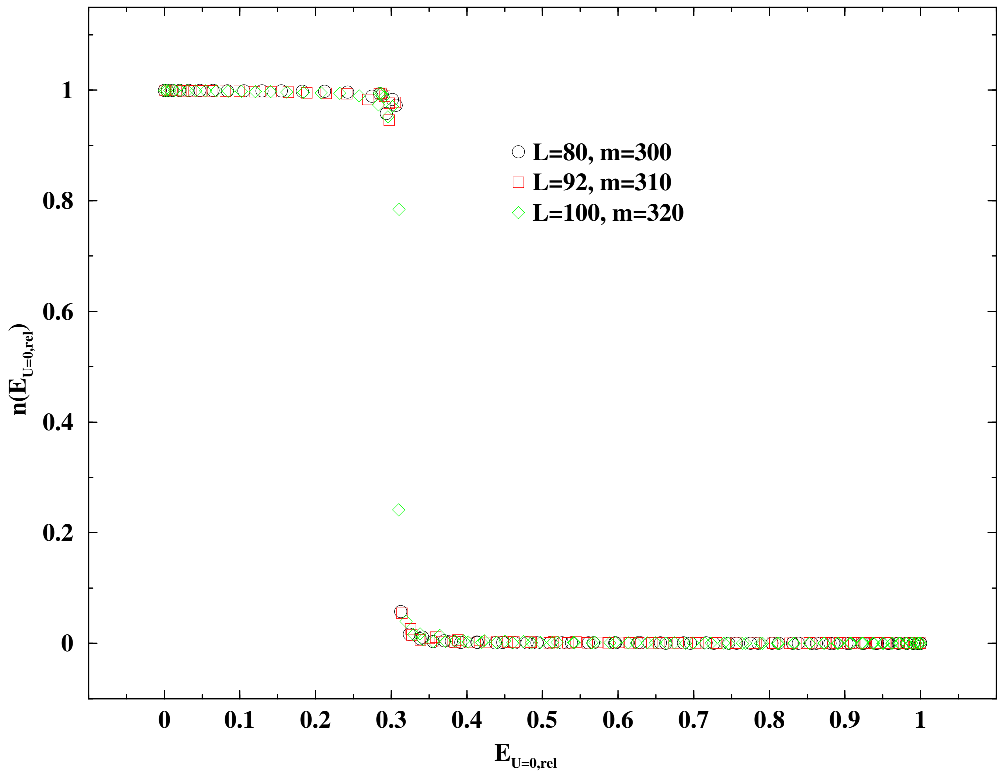


Abbildung 6.11 **a)** Vergleich der Dichtefunktion für offene und periodische Randbedingungen einer Hubbardkette $L = 80$, $U = 1$, $t_2 = 3$, $m = 300$ bei Viertelfüllung. **b)** Dieselben Daten für verschiedene L und m.

a)



b)

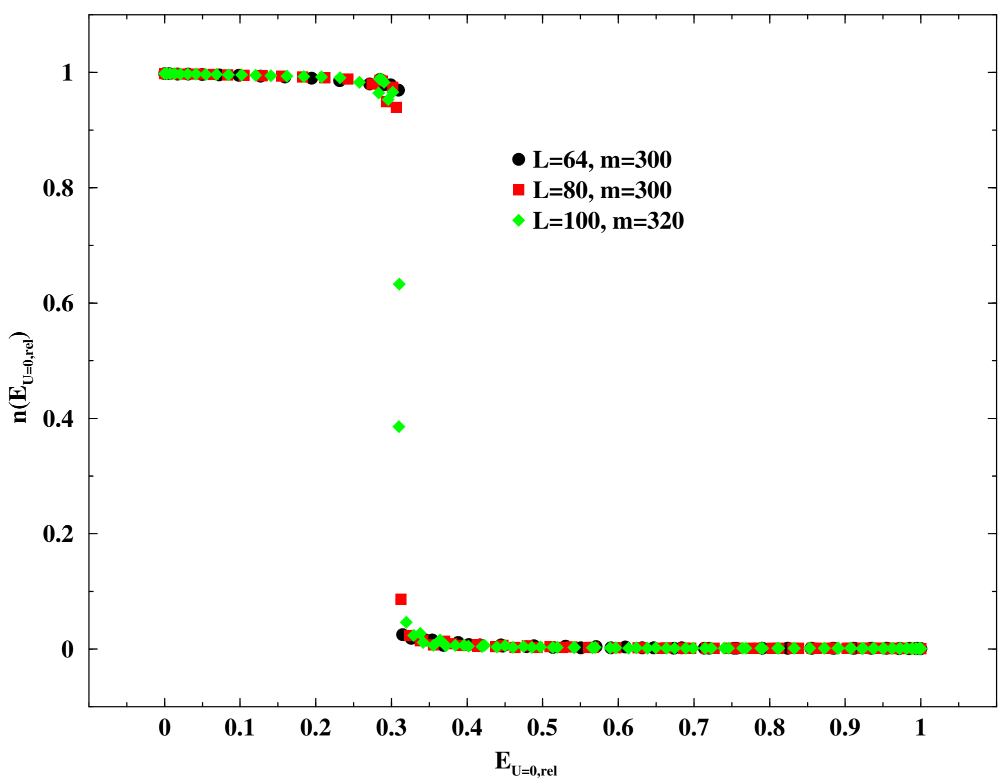


Abbildung 6.12 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen Kettenlängen bei offenen Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette mit $t_2 = 3$ aus (6.2) für **a)** $U = 1$ und **b)** $U = 2$.

a)

b)

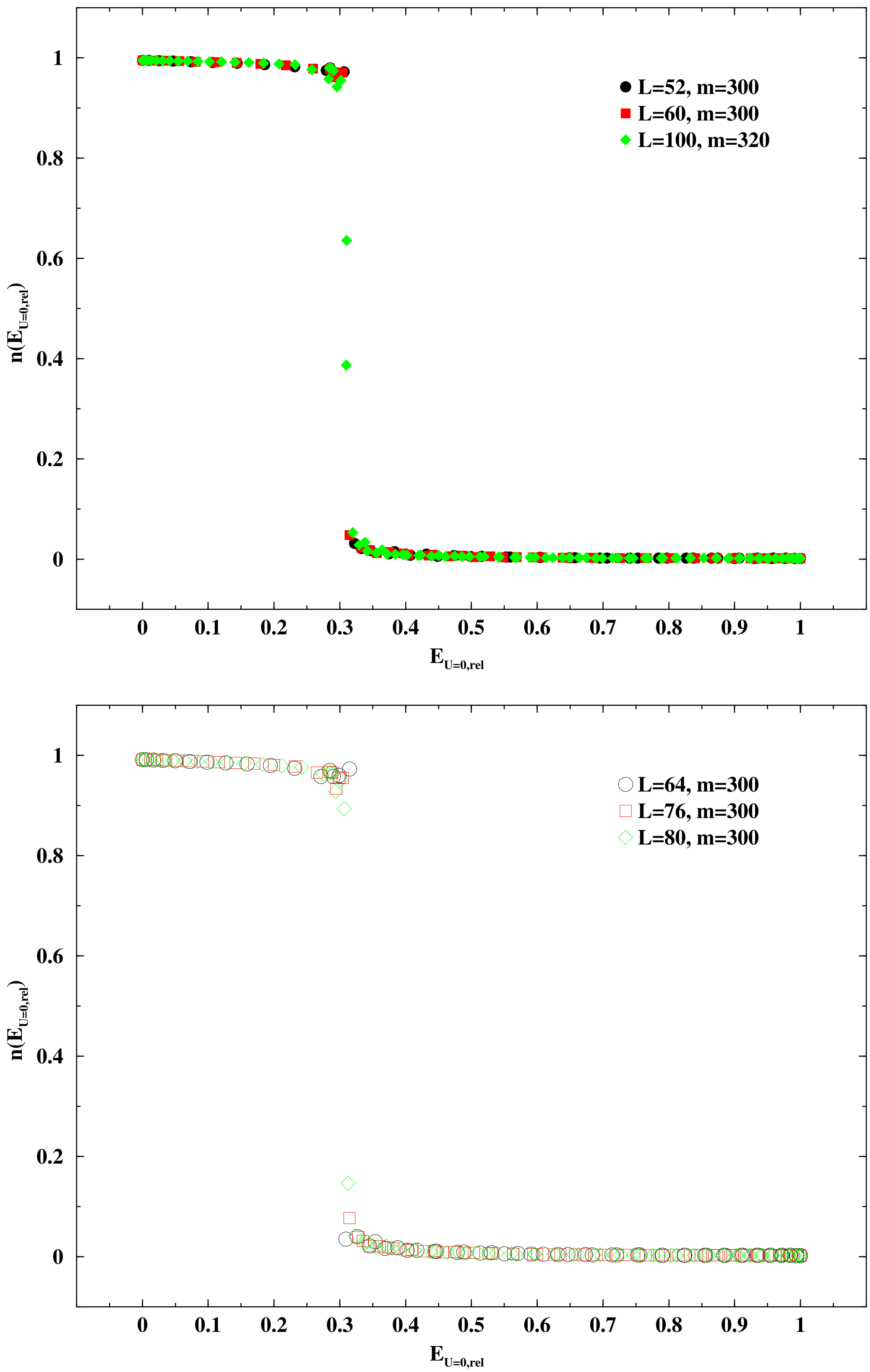


Abbildung 6.13 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen Kettenlängen bei offenen Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette mit $t_2 = 3$ aus (6.2) für **a)** $U = 3$ und **b)** $U = 4$.

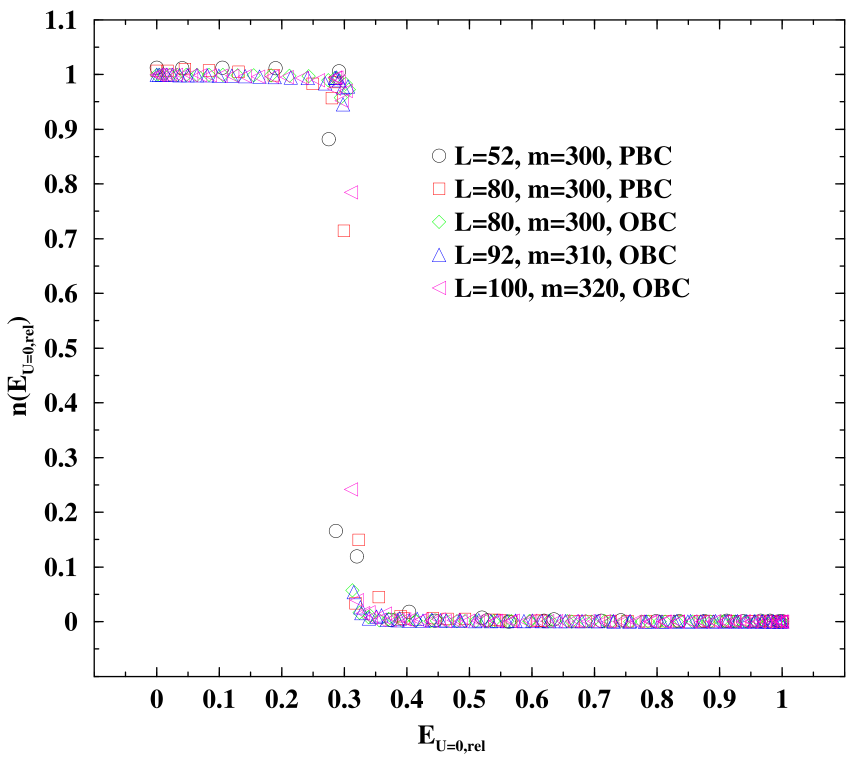


Abbildung 6.14 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen Kettenlängen und Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette aus (6.2) für $U = 1$ und $t_2 = 3$.

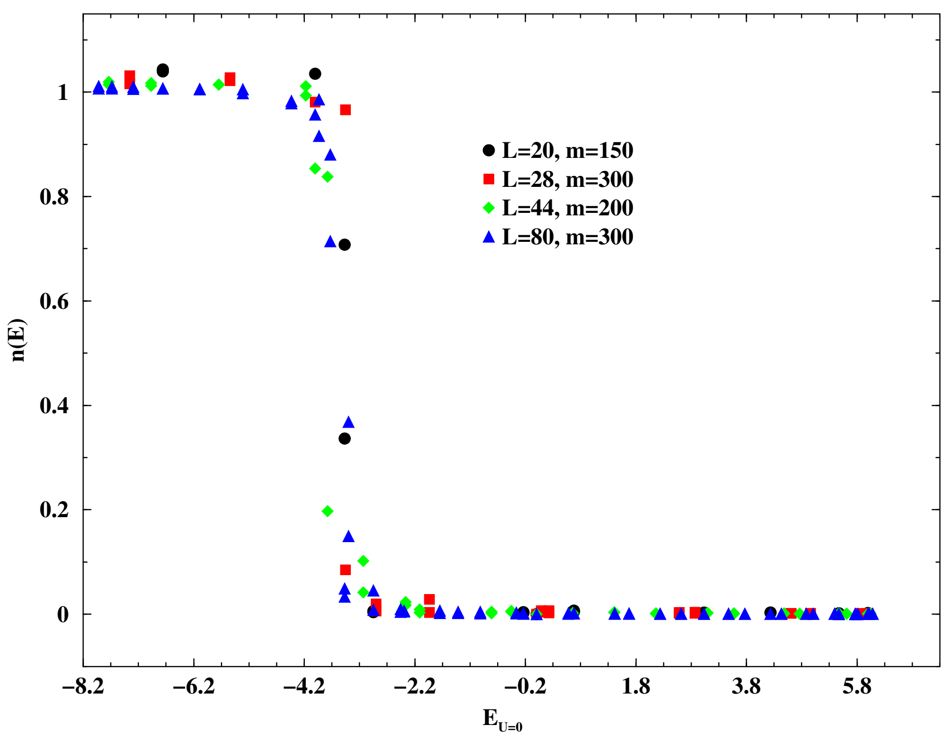


Abbildung 6.15 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen Kettenlängen L und periodische Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette aus (6.2) für $U = 1$ und $t_2 = 3$.

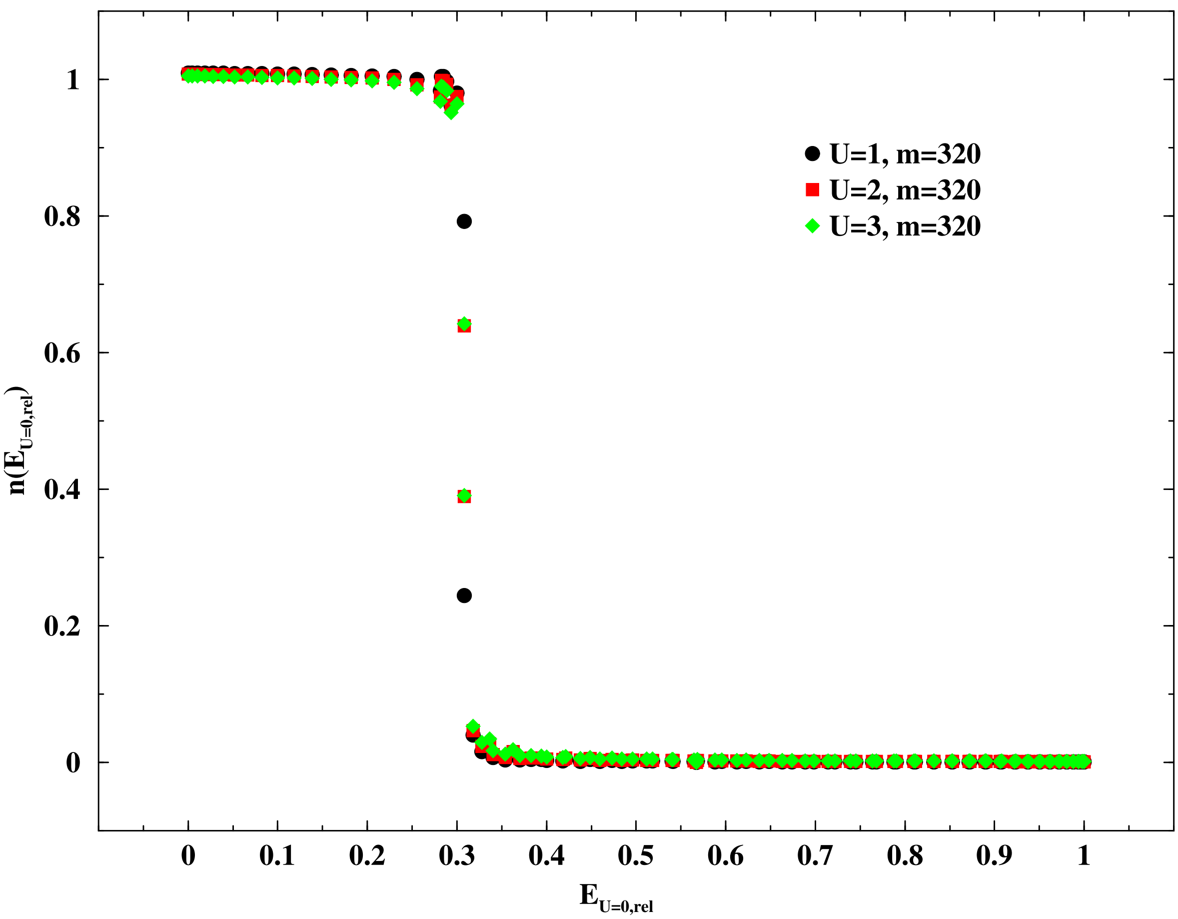


Abbildung 6.16 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen U und offene Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette aus (6.2) für $L = 100$ und $t_2 = 3$.

Der Ausweg ist hier das Berechnen von Ketten mit größerem U, bei welchen die Verschiebung größer wird. In den Abbildungen 6.17 und 6.21 wird die Verschiebung sehr deutlich und insbesondere in der Grafik 6.21 läßt sich der systematische Effekt des Hubbard-U erkennen.

Allerdings ist bei großen U die Überlagerung verschiedener Systemlängen nicht mehr ein praktikables Vorgehen. Dies zeigen die Plots 6.18, 6.19 und 6.20. Im Bereich $E_{U=0,rel} \in [0,25; 0,5]$ ist zudem auch bei einer Kette eine Zuordnung der Werte zu den zwei Fermiseen nur schwer möglich. Einzig in den eingezeichneten Kästen ist eine Systematik bezüglich des U zu ersehen, aber wieder sehr längenabhängig.

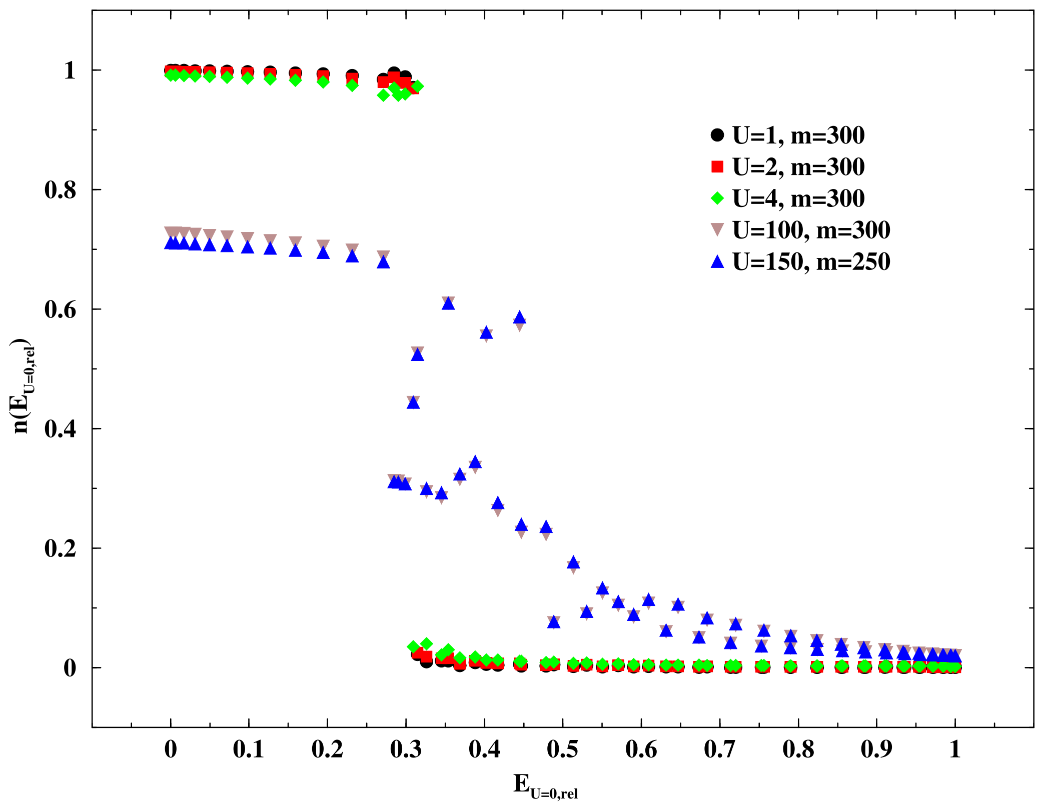


Abbildung 6.17 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen U und offene Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette aus (6.2) für $L = 64$ und $t_2 = 3$.

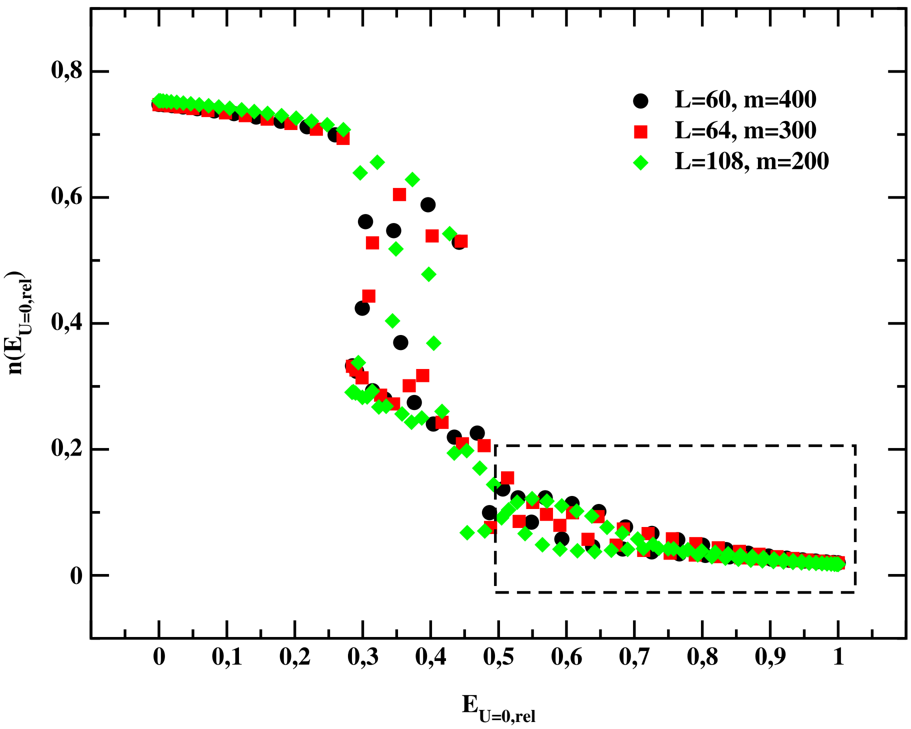


Abbildung 6.18 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen L und offene Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette aus (6.2) für $U = 100$ und $t_2 = 3$.

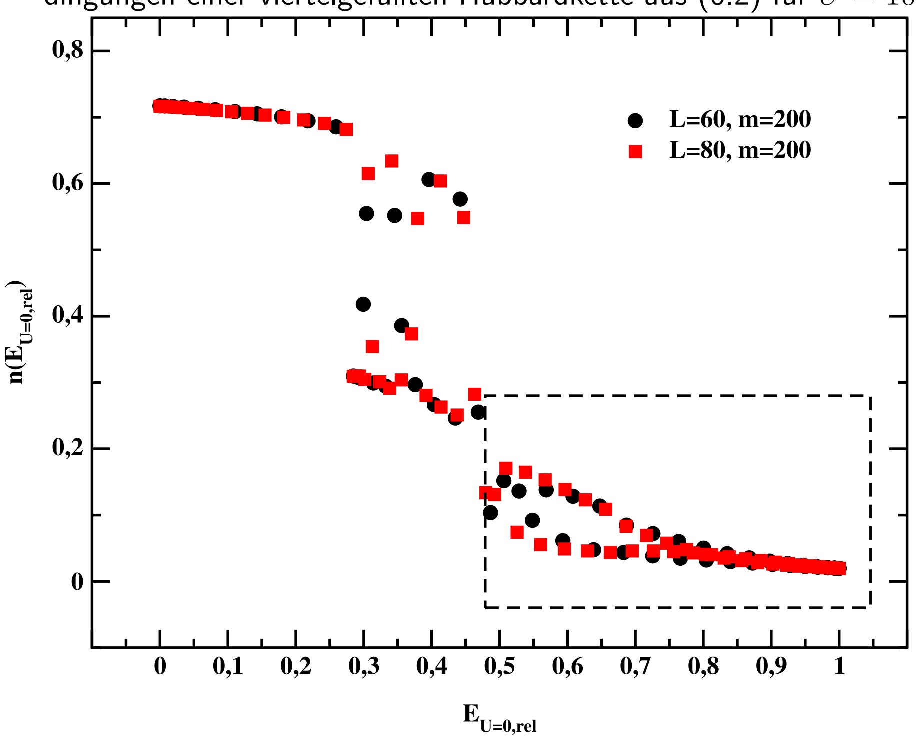


Abbildung 6.19 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen L und offene Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette aus (6.2) für $U = 200$ und $t_2 = 3$.

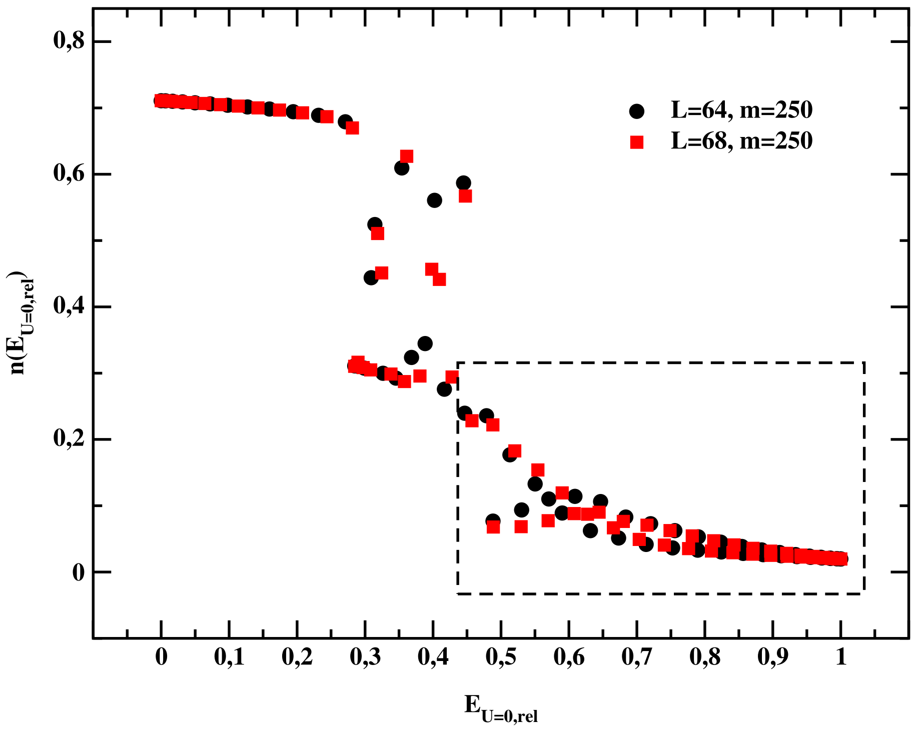


Abbildung 6.20 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen L und offene Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette aus (6.2) für $U = 250$ und $t_2 = 3$.

Zusammengefaßt zeigen die bisherigen Ergebnisse, daß bei kleinen U zwar eine Verbesserung der Auflösung für offene Randbedingungen möglich ist, dort aber die Verschiebung derart klein ist, daß dieser Vorteil zerstört wird. Periodische Randbedingungen eignen sich hierfür gar nicht.

Bei großen U wird hingegen die Zuordnung sehr schwer und eine Überlagerung ist nicht mehr möglich, so daß die Energieauflösung schlecht bleiben muß.

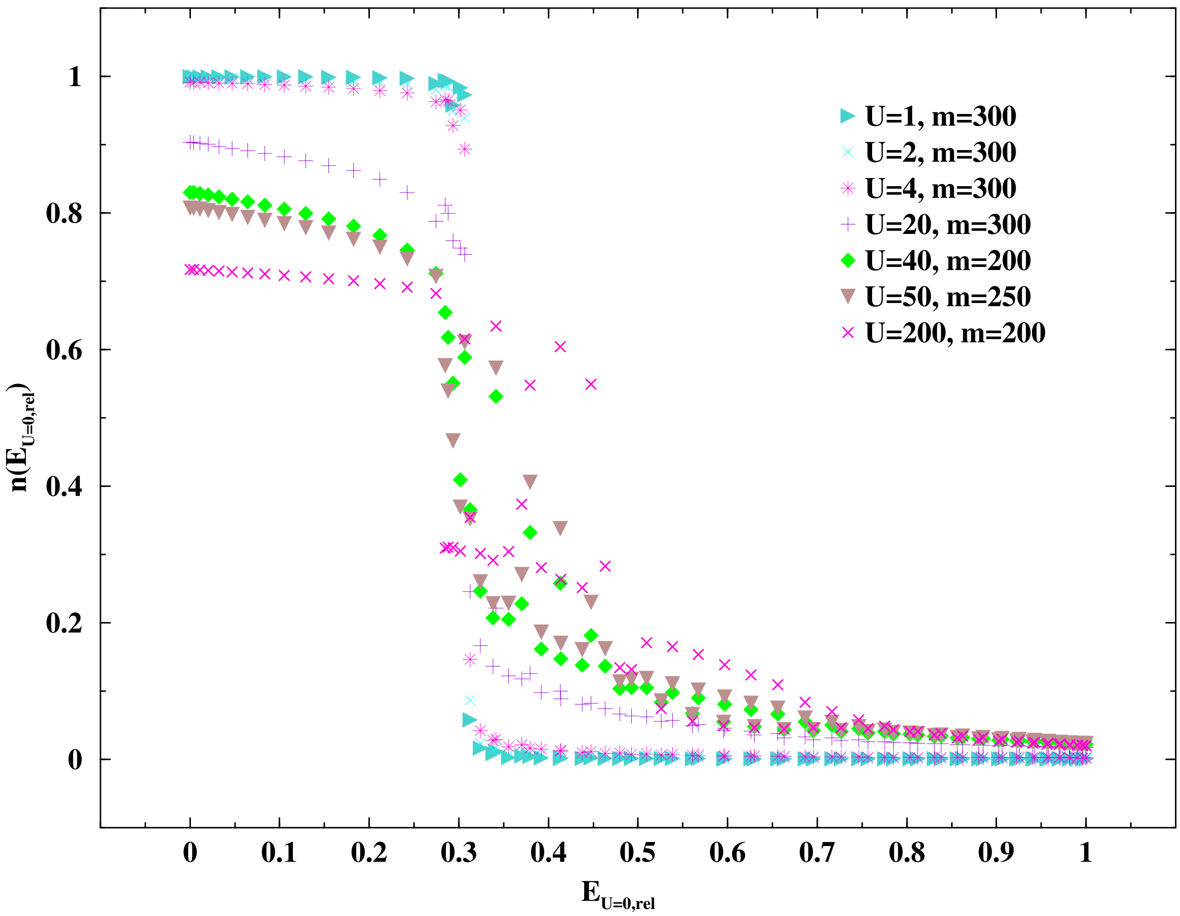


Abbildung 6.21 Vergleich der Dichtefunktion für verschiedenen U und offene Randbedingungen einer viertelgefüllten Hubbardkette aus (6.2) für $L = 80$ und $t_2 = 3$.

Der einzige Ausweg aus dieser Situation ist die Nutzung der Translationsinvarianz des Hamiltonoperators (6.2) bei periodischen Randbedingungen. Dies soll im folgenden Abschnitt dargelegt werden.

6.4.1 Transformation in den k-Raum

Die gewonnen Daten für periodische Randbedingungen lassen es zudem zu, sie durch eine Kosinustransformation in den Impulsraum zu transformieren und so $n(k)$ zu erhalten. Dies wird in der Abbildung 6.22 für verschiedene Kettenlängen und $U = 1$ dargestellt. Im Rahmen der Abstände der Energielevels auf der Energieachse ist eine Überlagerung ab mittleren Kettenlängen wieder möglich.

Für verschiedenste Längen und U wird nun die Kosinustransformierte ermittelt und in 6.23 geplottet. Die Systematik der Verschiebung wird auch hier sehr deutlich. Die π-Periodizität auf der k-Achse läßt im weiteren zu, sich auf den Bereich $[0; \pi]$ zu beschränken. Hierdurch wird natürlich leider die Auflösung um einen Faktor 2 reduziert.

Nun werden auf die Dichtefunktionen für verschiedene L und U Funktionen im Bereich $k \in [0; \pi]$ gefittet um eine kontinuierliche Form zur Verfügung zu haben. Im $(U = 0)$-Fall besitzt die Dichtefunktion eine Sprungstelle bei den beiden Fermi-Wellenvektoren k_1 und k_2. Dies sind die Punkte maximaler Steigung bzw. maximalen Abfalls der Dichtefunktion oder besser gesagt die Wendepunkte.

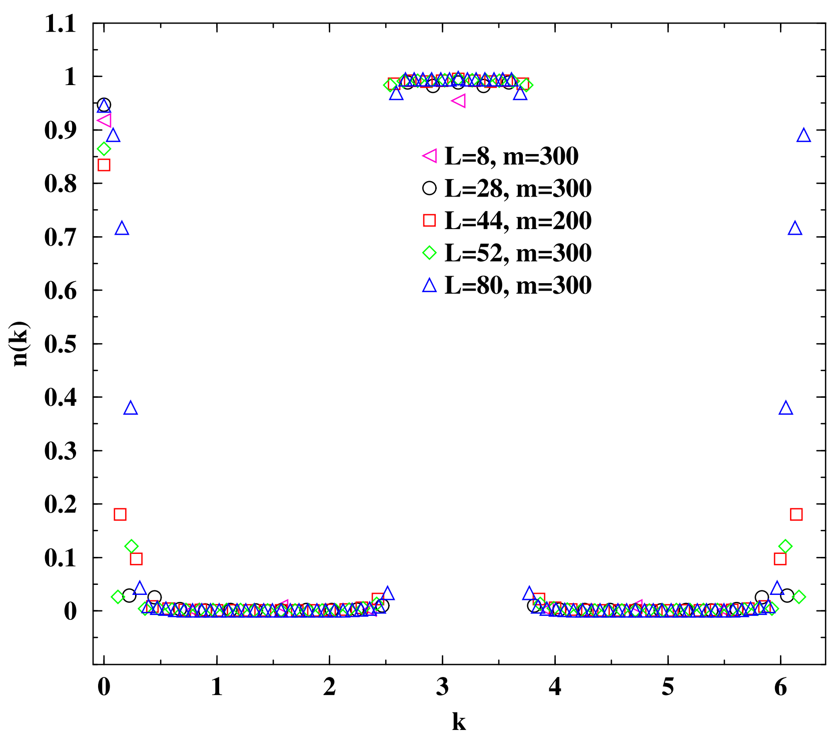


Abbildung 6.22 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $U = 1$, $t_2 = 3$ und Viertelfüllung.

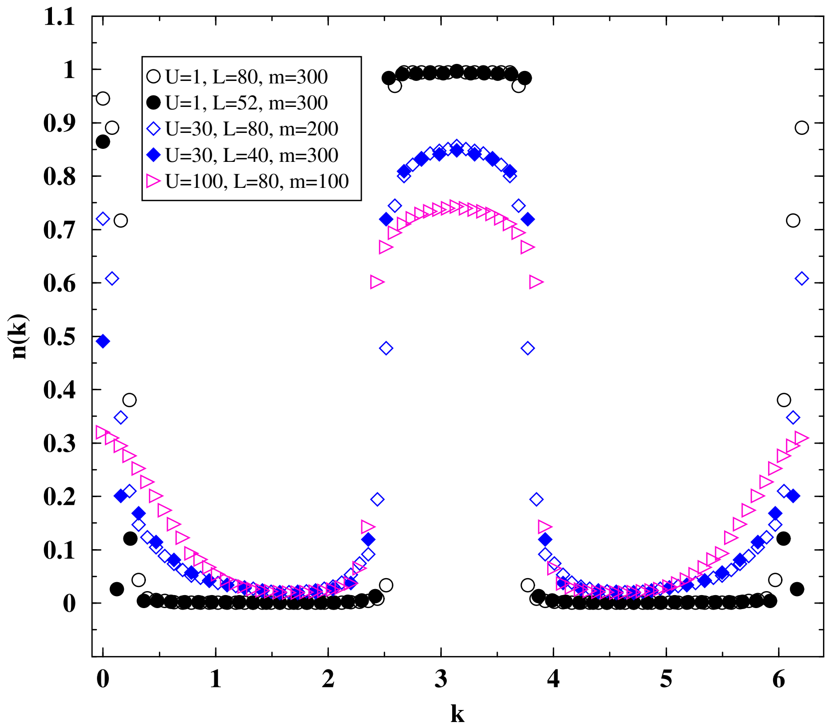


Abbildung 6.23 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten $t_2 = 3$ und Viertelfüllung.

Diese Definition für Fermipunkte soll nun genutzt werden, um auch für $U \neq 0$ diese Stellen bestimmen zu können. Dazu werden die gefitteten Funktionen zweimal bezüglich k differenziert und dieser Ausdruck dann gleich Null gesetzt. Die Auflösung geschah wiederum mit `Mathematica` [76].

Dies wurde für viertelgefüllte Hubbardketten mit $t_3 = 3$ der Länge $L = 80$ für verschiedene U durchgeführt. Die berechneten Daten für $n(k)$ und die daraus gewonnenen approximierten Funktionen[6] sind in den Abbildungen 6.24, 6.25, 6.26, 6.28, 6.27, 6.30, 6.31, 6.32, 6.29, 6.33 und 6.34 dargestellt. An diesen sieht man deutlich die Verschiebung bezüglich der ebenfalls eingezeichneten Fermipunkte des $(U = 0)$-Falls. Die Fitparameter $a_0 \dots a_8$ sind in der Tabelle 6.1 festgehalten. Es ist zu betonen, daß sowohl Parameter als auch die Funktion mathematisch motiviert sind.[7]

[6] Es wurde auf $\tilde{n}(k) = a_0 \arctan(a_1(k + a_2)) + a_3 + a_4 \arctan(a_5(k + a_6))$ gefittet.

[7] Die Funktion soll $\Theta(x) = \int_{-\infty}^{x} dy \;\; \delta(y)$ annähern und es wurde die Darstellung $\delta(y) = \lim_{\eta \leftarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{x^2+\eta^2}$ gewählt, so daß für Θ eine ArcTan-Funktion erhalten wird mit Parametern a_0, a_1, a_4, a_5 zur Anpassung. Hinzu kommen die Verschiebungen a_2 und a_6.

U	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
1	0.297227	−31.5448	−0.225436	0.958204	0.322074	204.697	−2.54676
10	0.333626	−18.2945	−0.129867	0.997915	0.310765	38.7486	−2.51053
20	0.303302	−15.6279	−0.130436	0.929022	0.287632	28.773	−2.5274
30	0.315519	−9.3012	−0.111551	0.924164	0.279574	19.5541	−2.5054
40	0.365766	−5.72004	−0.0505644	0.970623	0.27542	15.3954	−2.4743
50	0.464226	−4.06349	0.0689435	1.08698	0.270581	15.5384	−2.44301
60	0.309701	−2.56783	−0.0158754	0.825549	0.260606	19.3961	−2.41907
70	0.203687	−2.36009	−0.235243	0.662747	0.2516	24.6551	−2.40952
80	0.15775	−2.56908	−0.3988	0.594503	0.245569	28.0708	−2.40171
100	0.132152	−3.01351	−0.517163	0.555824	0.238635	33.7584	−2.39556
150	0.119984	−3.5356	−0.593304	0.533516	0.231155	40.1389	−2.38951

Tabelle 6.1: Fitparameter für die Verschiebung der Dichtefunktion von Hubbardketten.

Die Lage der Wendepunkte von $n(k)$ nahe $k = 0$ und $k = \pi$ konnten für alle Parameterwerte bestimmt werden. Damit ergeben sich für den linken und den rechten Fermisee die in den Abbildungen 6.35 und 6.36 festgehaltenen Verschiebungen der Wendepunkte der Dichtefunktion mit variierendem U.[8]

[8]Es wurden zusätzlich alle Daten auf die Funktion $\tilde{n_2}(k) = a_0 \arctan(a_1 x^{a_2} + a_3) + a_5 \arctan(a_6 x^{a_7} + a_8) + a_4$ gefittet, welche auch sehr gute optische Übereinstimmung erbrachte. In diesem Fall konnten die Lagen der "rechten" Wendepunkte bis auf Abweichung von der Größenordnung 10^{-4} reproduziert werden. Die Wendepunkte auf der "linken" Seite konnten hingegen nicht mit der Forderung $k > 0$ in Einklang gebracht werden.

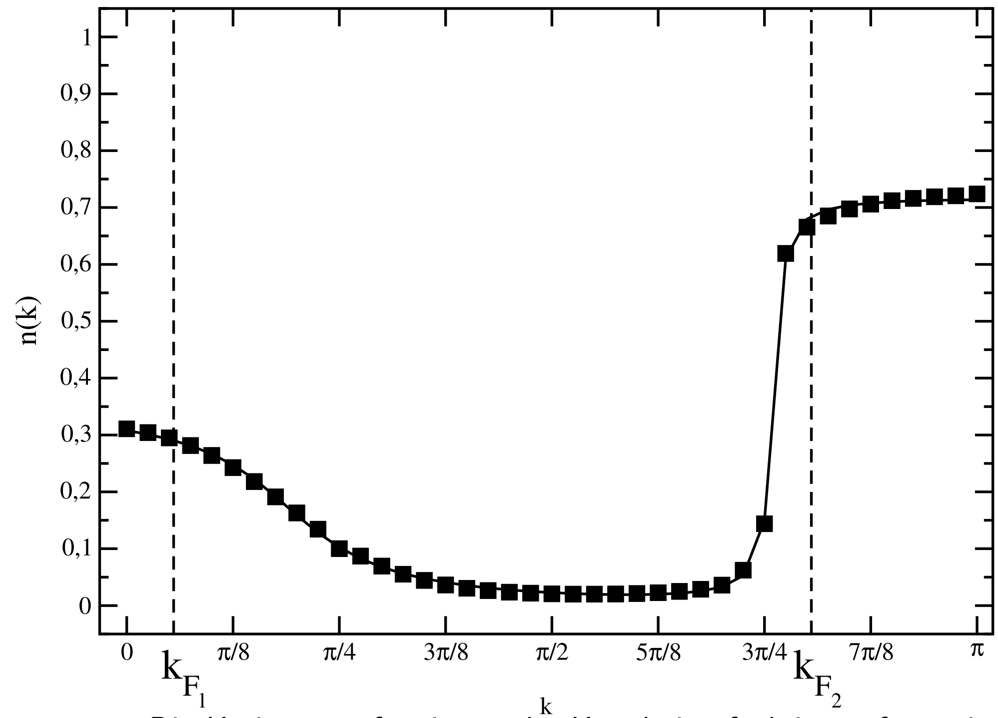


Abbildung 6.24 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 100$ und $m = 150$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

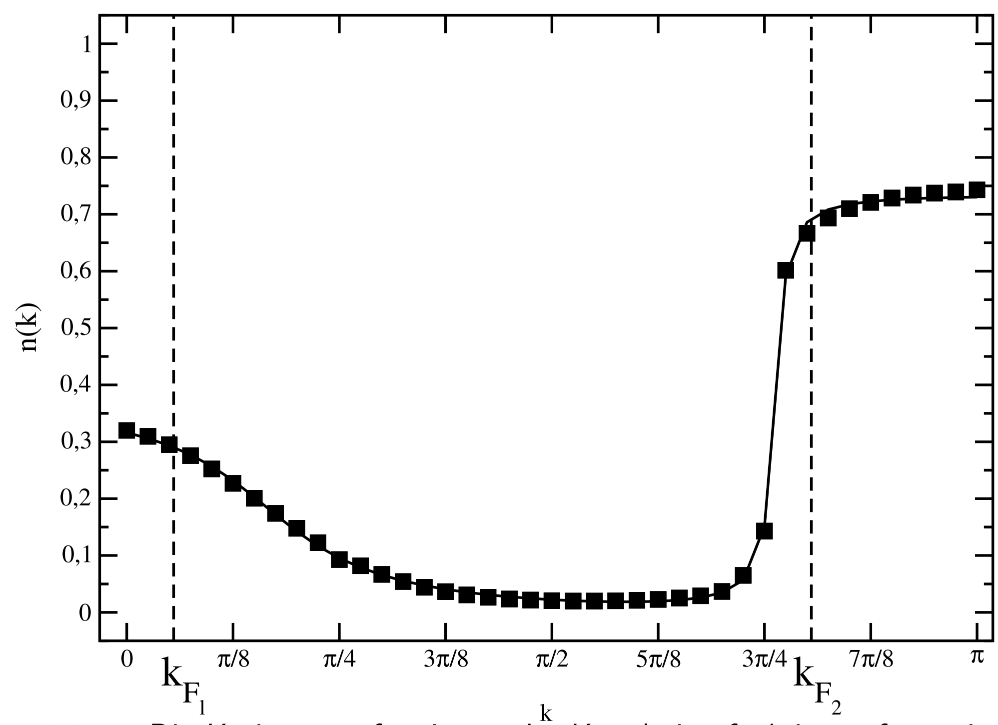


Abbildung 6.25 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 100$ und $m = 100$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

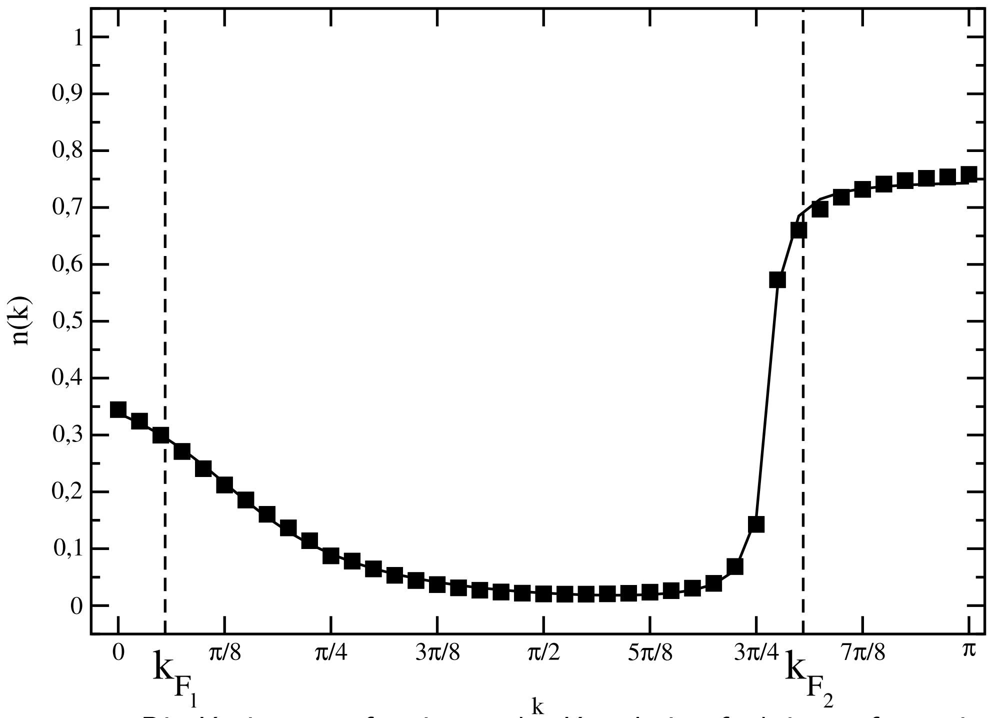


Abbildung 6.26 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 80$ und $m = 120$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

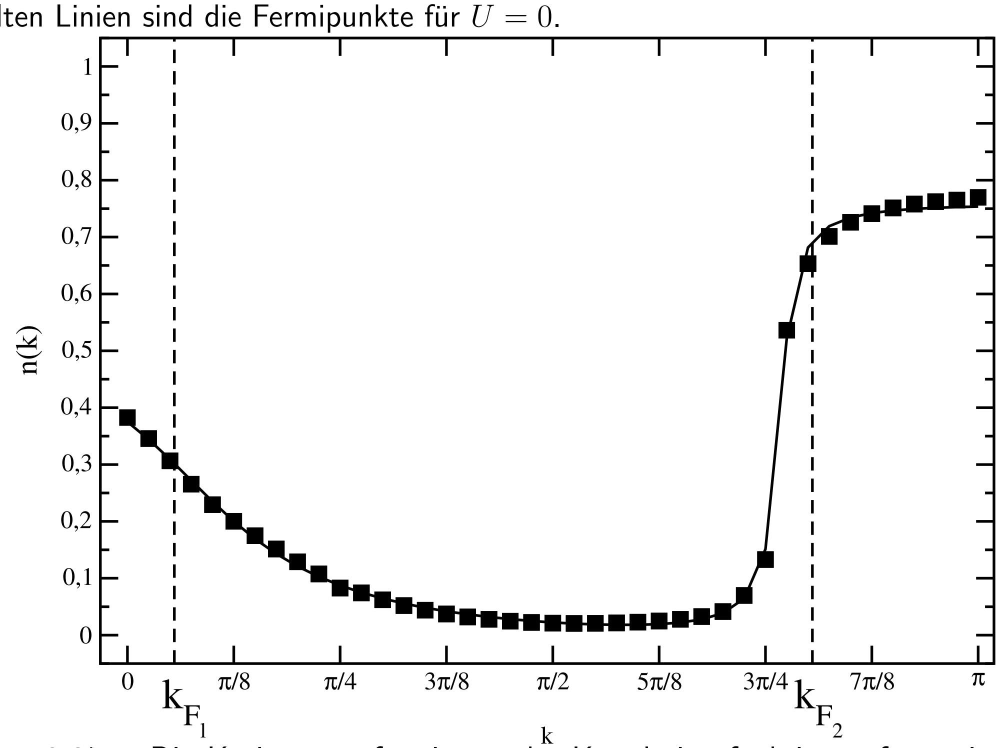


Abbildung 6.27 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 70$ und $m = 150$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

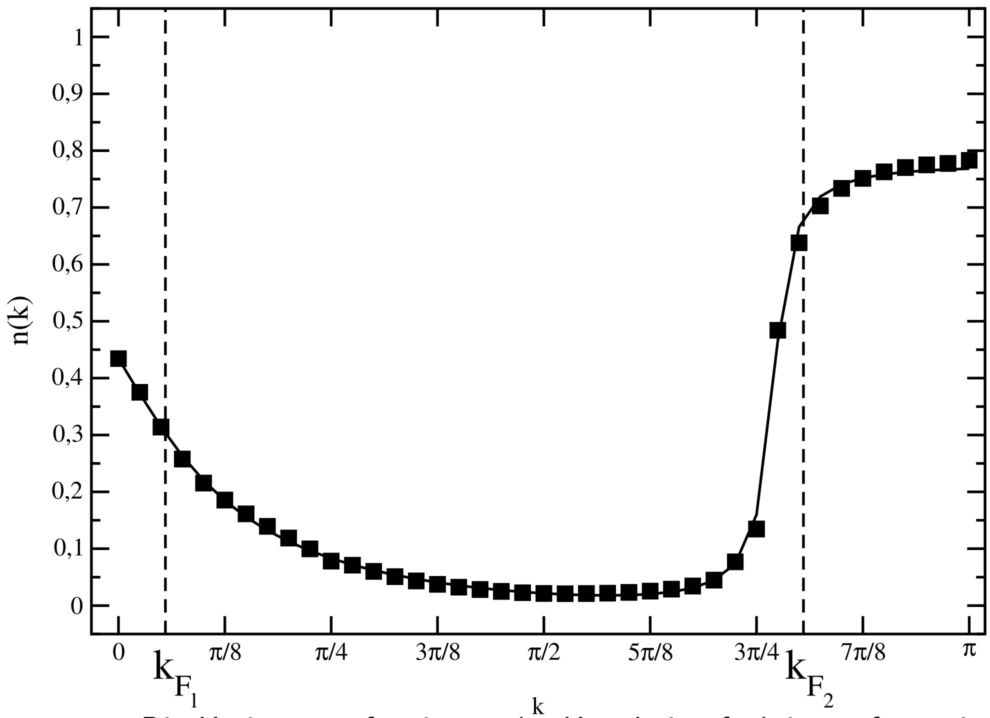


Abbildung 6.28 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 60$ und $m = 150$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

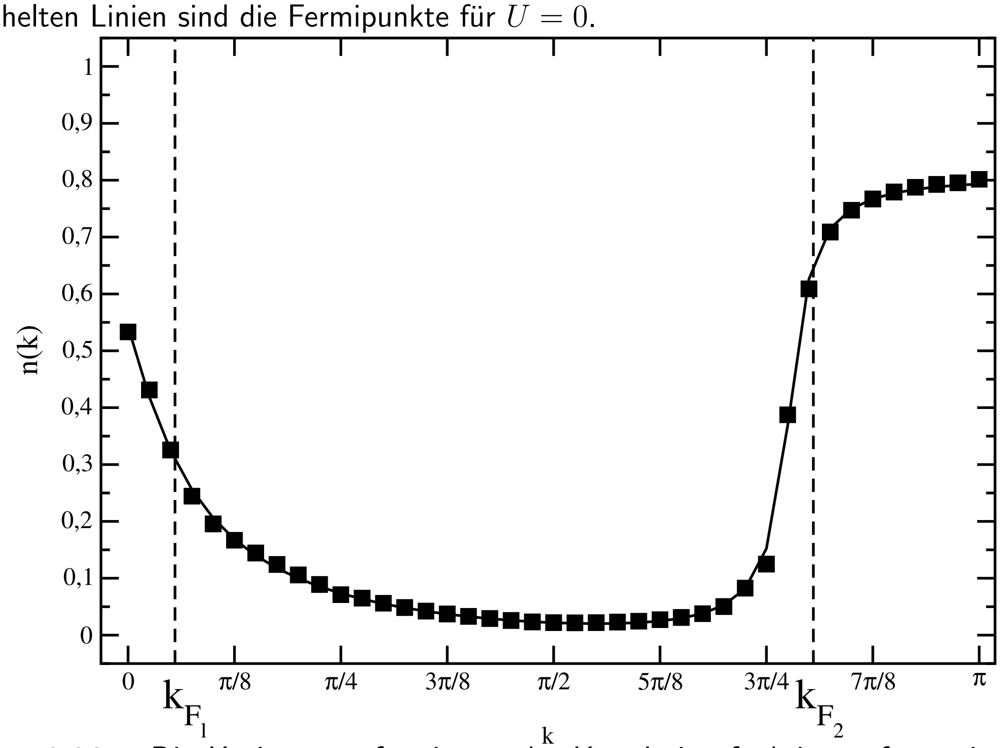


Abbildung 6.29 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 50$ und $m = 200$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

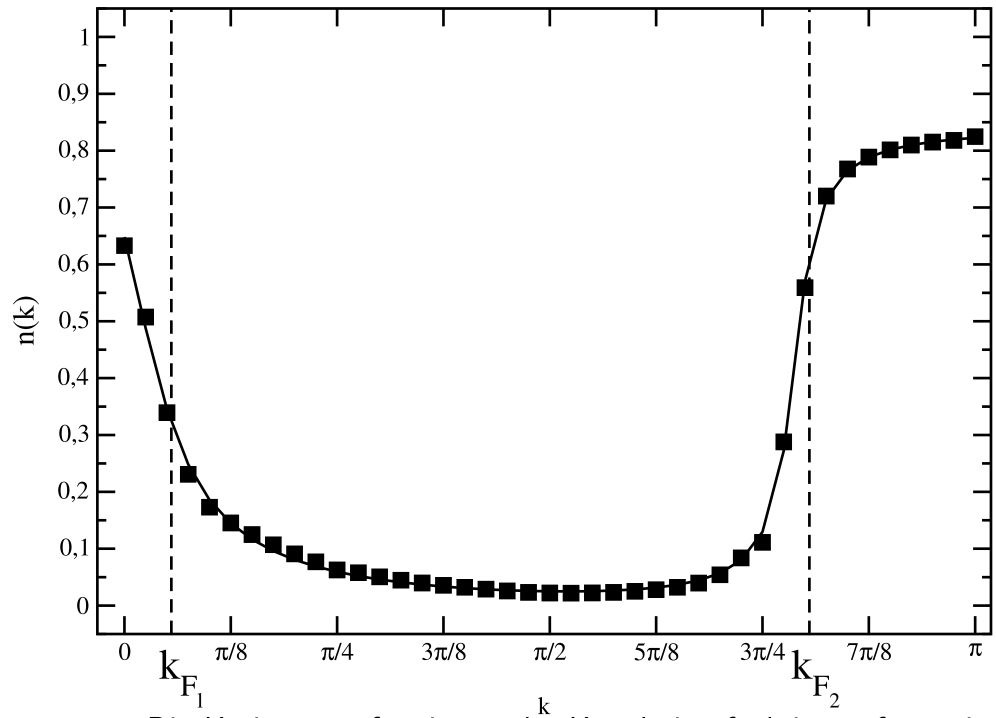


Abbildung 6.30 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 40$ und $m = 200$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

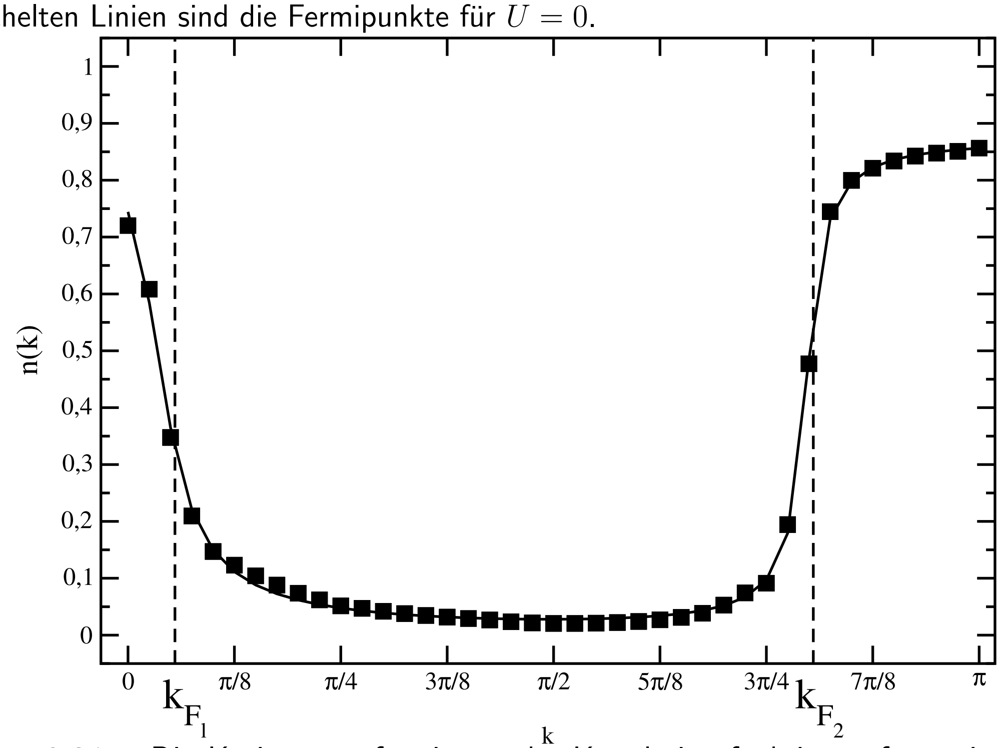


Abbildung 6.31 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 30$ und $m = 200$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

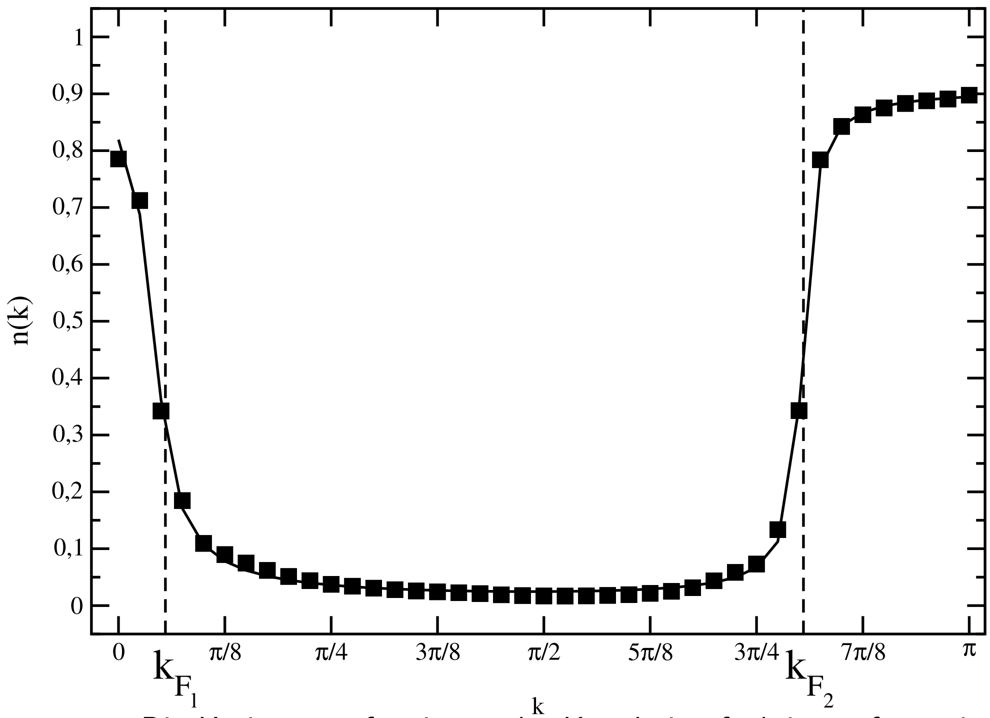


Abbildung 6.32 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 20$ und $m = 250$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

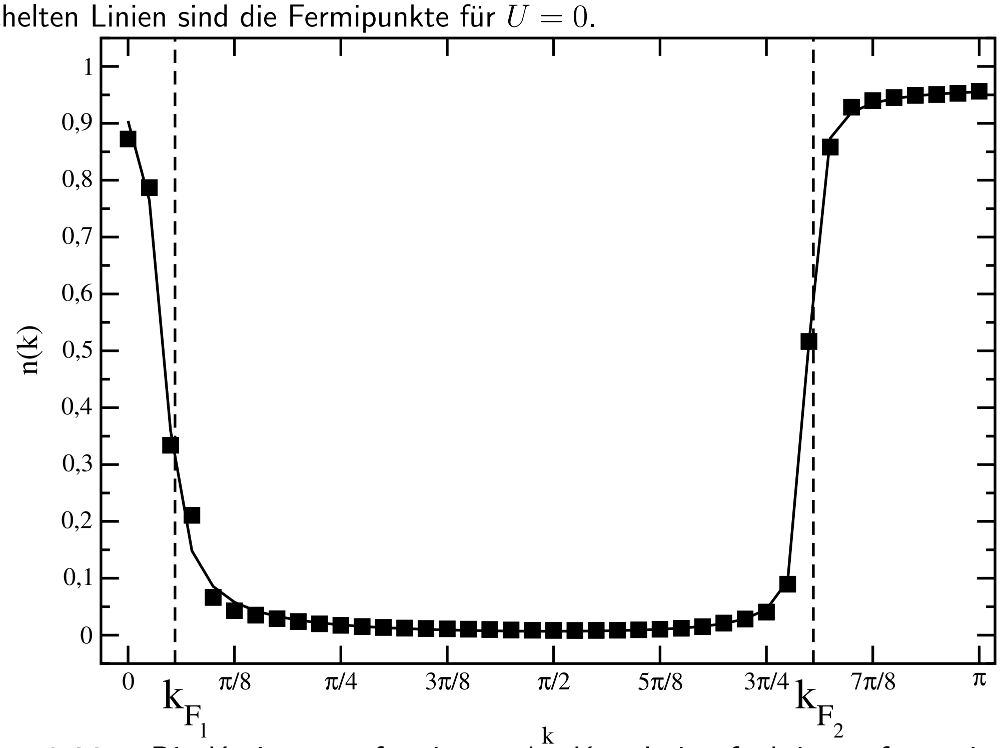


Abbildung 6.33 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 10$ und $m = 300$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

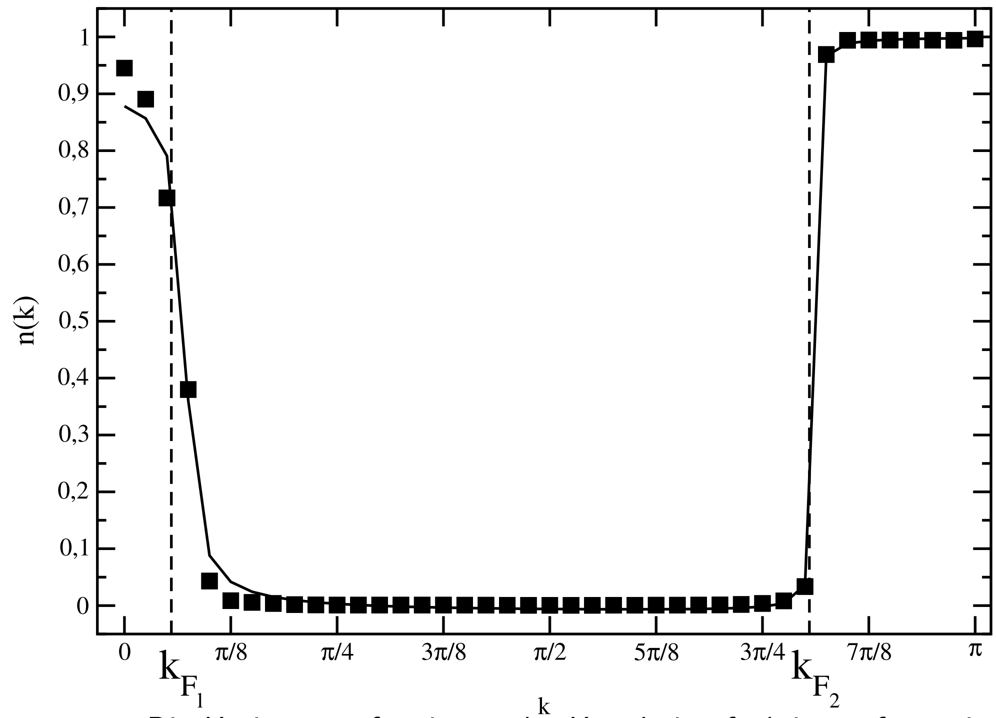


Abbildung 6.34 Die Kosinustransformierten der Korrelationsfunktionen für periodische Hubbardketten mit $t_2 = 3$ und Viertelfüllung der Länge 80. Hier für $U = 1$ und $m = 300$. Die gestrichelten Linien sind die Fermipunkte für $U = 0$.

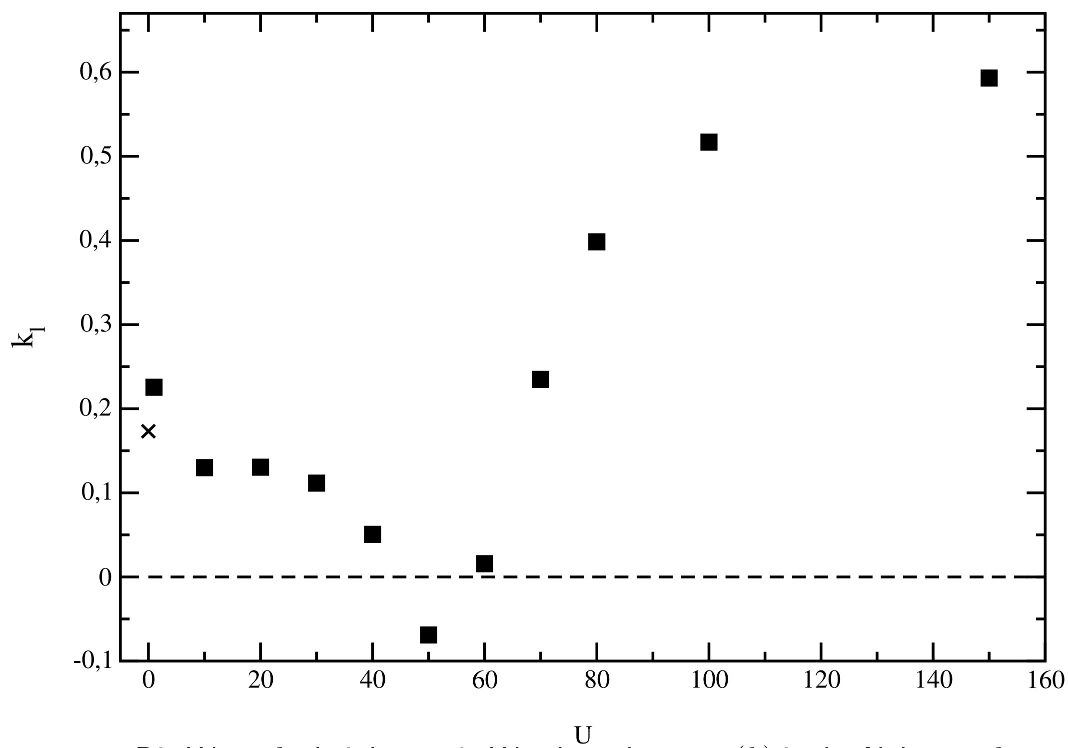


Abbildung 6.35 Die Werte k_l, bei denen ein Wendepunkt von $n(k)$ in der Nähe von $k = 0$ vorliegt, als Funktion von U. Das Kreuz gibt den Wert für $U = 0$ an.

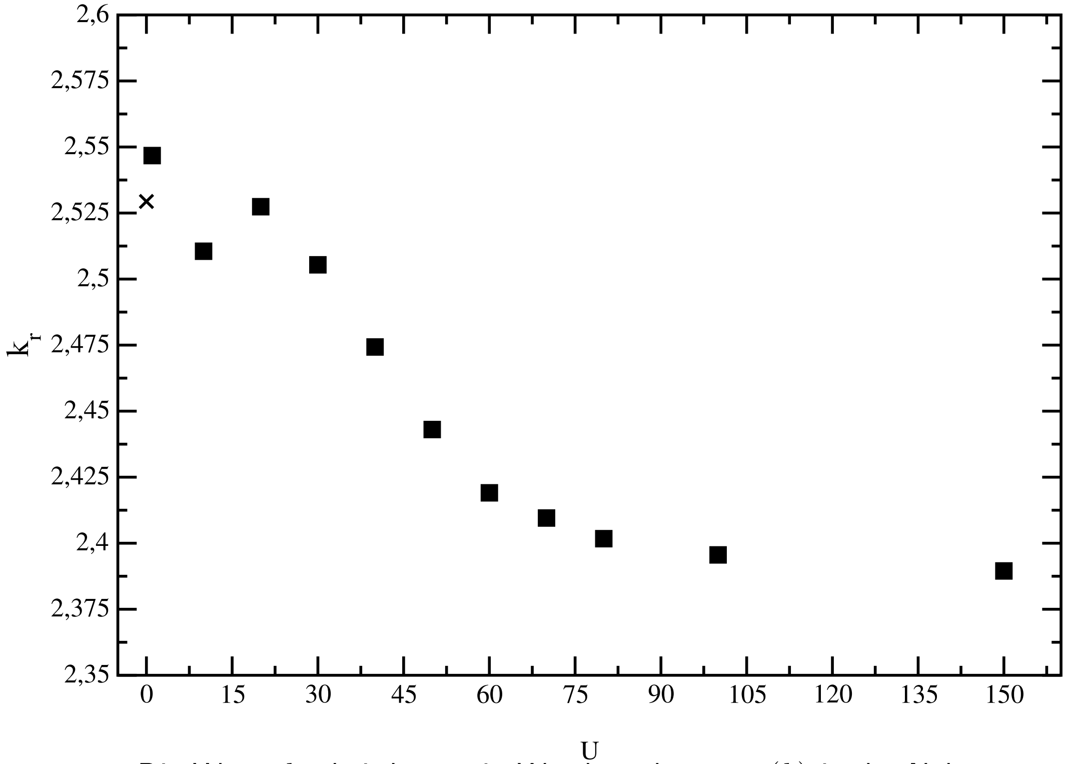


Abbildung 6.36 Die Werte k_r, bei denen ein Wendepunkt von $n(k)$ in der Nähe von π vorliegt, als Funktion von U. Das Kreuz gibt den Wert für $U = 0$ an.

Bei kleinerem U ist eine Abweichung von einem glatten Verlauf (bezogen auf den jeweiligen $U = 0$-Wert) zu verzeichnen. Dies kann durch drei Effekte erklärt werden: erstens ist die Konvergenz der DMRG bei kleinen U deutlich schlechter (s. Abschnitt 6.1) und zweitens ähneln die Verteilungen bei abfallendem U immer mehr der Theta-Funktion, welche nur schlecht durch eine stetige Funktion approximiert werden kann. Drittens sind natürlich finite-size-Effekte zu nennen.

Eine Abschätzung aus der Formel (6.5) über die Größe der zu erwartenden Verschiebung[9] ergibt für die viertelgefüllte Kette mit periodischen Randbedingungen :

$$v_1 = 0,657785 t_1 \qquad v_2 = 6,62039 t_1 \tag{6.6}$$
$$\Rightarrow \alpha = 5,53234 \qquad \Rightarrow \beta = 0,549679 \quad \text{für } t_1 = 1$$
$$\Lambda_o = 0,17 \approx k_{F1} \quad \text{(als Ansatz)}$$
$$\Rightarrow \Delta k \approx 0,00162019\, U^2 \tag{6.7}$$
$$\tag{6.8}$$

[9]Es sei nochmal bemerkt, daß (6.5) nur für *asymptotisch* kleine U gilt und daher die Betrachtung der Größenordnung Bestätigung liefern, aber der funktionale Zusammenhang zwischen $n(k)$ und U ein völlig anderer sein kann.

Für $U = 10$ ergibt sich daher eine Verschiebung von etwa[10] $\Delta k_{U=10} \approx 0,16$, was man der Größe nach auch in den Abbildung erfüllt sieht. Da die Gleichung (6.5) nur für kleine U gilt, kann hier auch nicht mehr erreicht werden. Insbesondere die Proportionalität zu U^2 *muß* verschwinden, da die Verschiebung der Fermifläche nur endlich im Bereich $[0;\pi]$ sein kann – oder die Fermifläche wird zerstört und die Frage der Lage der Fermifläche stellt sich gar nicht.

Um die Daten unter einem weiteren Aspekt betrachten zu können, wurde das k_l und das k_r bestimmt, bei dem $n(k_{l,r}) = 0,1$ gilt. Auch diese $k_{l,r}$ variieren systematisch mit U wie die Abbildungen 6.37 und 6.38 zeigt. Die Werte für $U = 0$ stimmen dabei mit denen der Wendepunkte überein, da dort die Verteilungsfunktion ja eine Sprungstelle aufweist und so "Wendepunkt" und "Punkte mit $n(k) = 0,1$" übereinstimmen.
In den Abbildungen ist deutlich die in U lineare Verbreiterung der Verteilungsfunktion für moderate U zu erkennen. Natürlich muß dieser Wert saturieren, wie bei großen U sichtbar ist, da k nur Werte im endlichen Intervall $[0;\pi]$ annehmen kann.

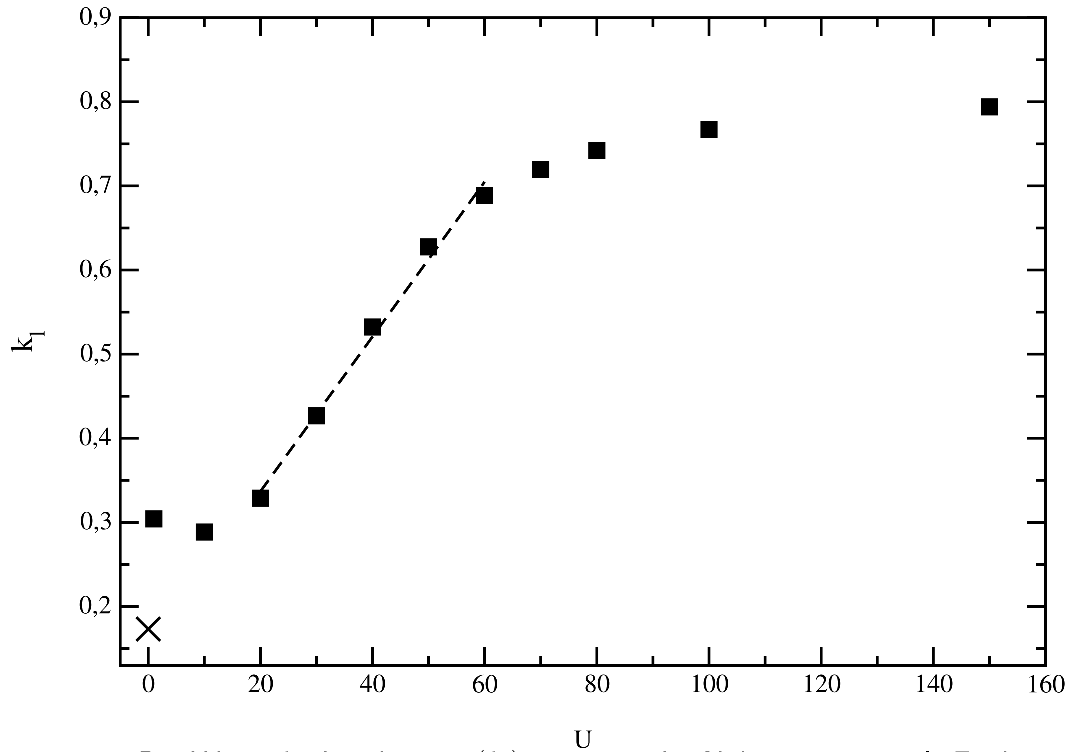


Abbildung 6.37 Die Werte k_l, bei denen $n(k_l) = 0,1$ in der Nähe von 0 ist, als Funktion von U. Das Kreuz gibt den Wert für $U = 0$ an. Die gestrichelte Linie stammt aus einer linearen Regression für die Daten bei kleinen U.

[10]Man bedenke, daß Λ_o für den Größenvergleich nur heuristisch ermittelt wurde.

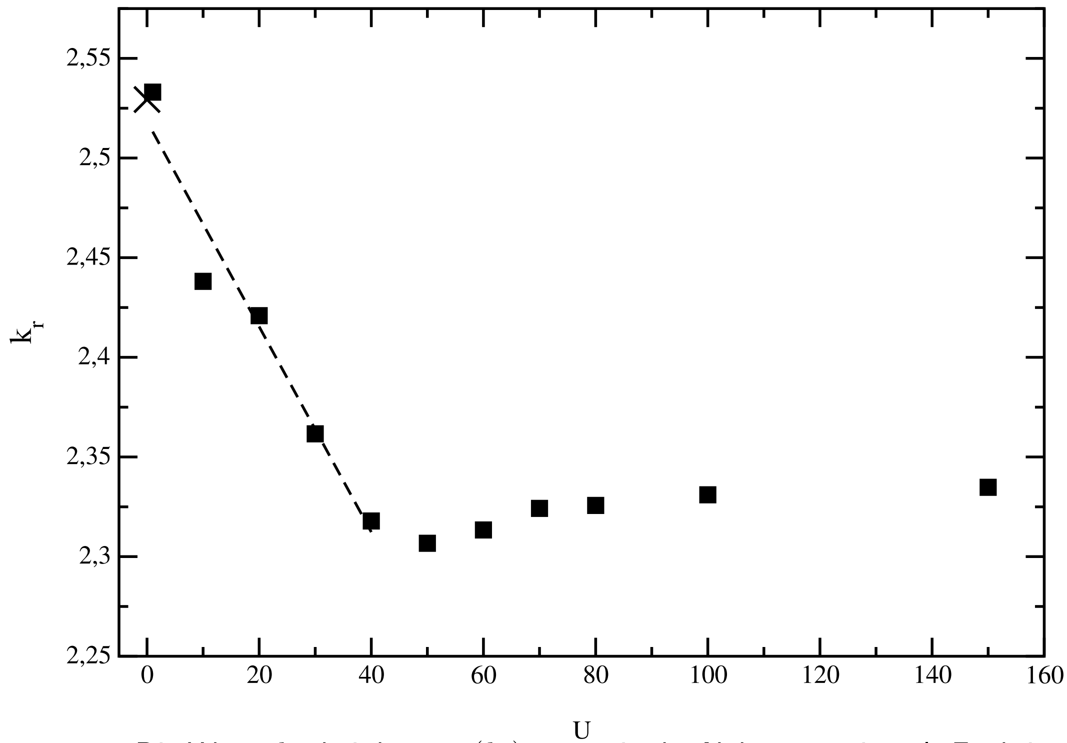


Abbildung 6.38 Die Werte k_r, bei denen $n(k_r) = 0,1$ in der Nähe von π ist, als Funktion von U. Das Kreuz gibt den Wert für $U = 0$ an. Die gestrichelte Linie stammt aus einer linearen Regression für die Daten bei kleinen U.

Die Verschiebung der Besetzung der Fermiseen läßt sich nun recht anschaulich demonstrieren (Abbildung 6.39), indem man die gefitteten Funktionen $n(k)$ über die jeweils besetzten Zustände bis zur Grenze von $n(k) = 0,1$ integriert. Es zeigt sich dabei, daß in der Tat Zustände bei größeren Impulsen weniger stark bevölkert werden, wenn U erhöht wird, denn durch großes U werden die Ladungsträger lokalisiert. Der Verlust an Impuls wird besonders in Abbildung 6.40 deutlich, die den mittleren Betrag des Impulses eines Teilchens als Funktion von U zeigt.

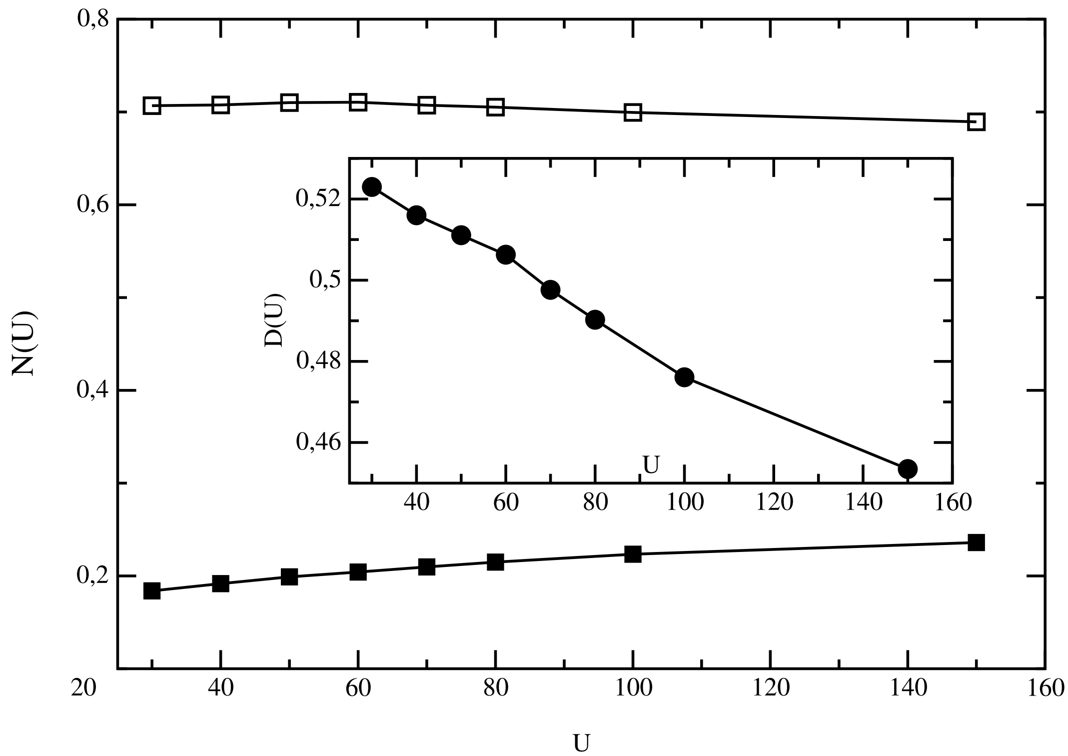


Abbildung 6.39 Die Integrale $\int\limits_0^{k_l, n(k_l)=0{,}1} dk \quad n(k)$ (geschlossene Symbole) und $\int\limits_{k_r, n(k_r)=0{,}1}^{\pi} dk \ n(k)$ (offene Symbole) der gefitteten Funktionen (auf 1 normiert). Der Inset zeigt die Differenz D der beiden Integrale. Deutlich wird die Verschiebung der Besetzungen zu Gunsten des Fermisees bei kleinen Impulsen.

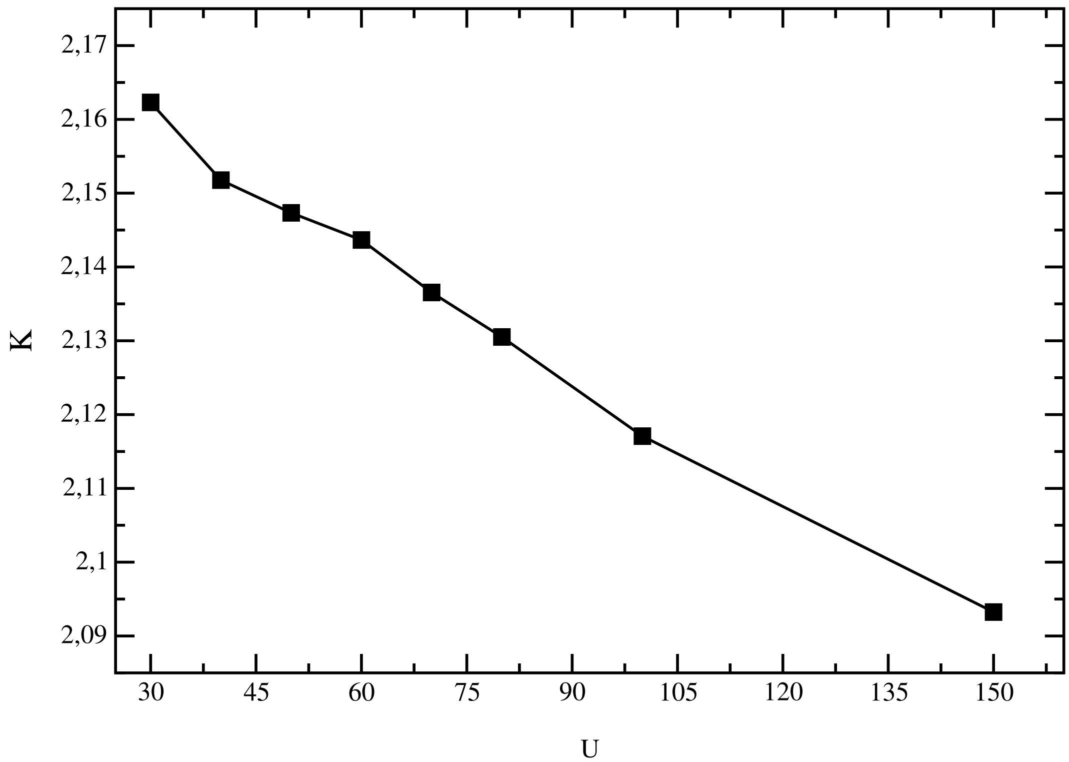


Abbildung 6.40 Der "Gesamtimpulsbetrag" $K := \frac{1}{2}\int\limits_0^\pi dk \ |k| \cdot n(k)$ pro Teilchen.

Quantenphasenübergang beobachtet?

Die Abbildung 6.35 deutet auf einen Übergang zwischen zwei Regimen bei Variation von U hin. Um die Natur dessen zu untersuchen, wurden die Energien $E_{N_\uparrow/N_\downarrow}$ für verschiedene Konfigurationen[11] berechnet. Dabei ergab sich:

U	$N_\uparrow/N_\downarrow$	E
20	19/19	−185.255557938747415
20	20/20	−187.417583366181816
20	21/21	−189.026712914950679

U	$N_\uparrow/N_\downarrow$	E
80	19/19	−173.152444539467467
80	20/20	−172.626454858492366
80	21/21	−170.777915180240598

Die Werte für $U = 20$ und $U = 80$ mit $N_\uparrow = N_\downarrow$ zeigen, daß die Energiekurve konvex ist[12], d.h. die vorliegende Konfiguration ist stabil und es liegt keine Phasenseperation vor.

Um fest zu stellen, ob die unterstellte antiferromagnetische Ordnung gegen Variation des Hubbard-U stabil ist, wurden zudem für verschieden U die Energien bei unterschiedlicher Spinbesetzung ermittelt:

[11] Periodische Ketten der Länge 80 mit $m = 250$ Zuständen, $t_2 = 3$.

[12] Die folgt aus $E_{21/21} + E_{19/19} - 2E_{20/20} > 0$.

L	m	U	$N_\uparrow$	$N_\downarrow$	E
80	250	1	19	21	−229.557447903564395
80	300	1	20	20	−229.665674070032964
80	250	10	19	21	−200.920977936546052
80	250	10	20	20	−200.983572385383667
80	250	12	19	21	−197.247442670355269
80	250	12	20	20	−197.324330282898671
80	250	16	19	21	−191.512386706098511
80	250	16	20	20	−191.614395410436657
80	250	20	19	21	−187.326202906012753
80	250	20	20	20	−187.436015358172199
80	250	24	19	21	−184.187481172845509
80	250	24	20	20	−184.294917945295879
80	250	28	19	21	−181.772909691451531
80	250	28	20	20	−181.875079706958559
60	300	30	14	16	−134.973692482222873
60	300	30	15	15	−135.071400211939846
80	200	40	19	21	−177.042038218122912
80	200	40	20	20	−177.154213216518912
60	200	70	14	16	−128.594732942612126
60	200	70	15	15	−128.712228434180247
80	250	80	19	21	−172.575315358007174
80	250	80	20	20	−172.626454858492366
40	300	90	9	11	−84.254492602723147
40	300	90	10	10	−84.395603700672979

Wie hieraus zu ersehen ist, sind die Systeme mit gleichem $N_\uparrow$ und $N_\downarrow$ energetisch denen gegenüber bevorzugt, die einen Spin umgedreht haben. Daraus ist zu schließen, daß eine ferromagnetische Ordnung nicht vorliegen kann.

Offene Randbedingungen und die k-Transformation

Darüberhinaus wurde versucht, die Daten für offene Hubbardketten auch in eine k-Raum-Darstellung zu bringen und an dieser wiederum die Verschiebung mit U zu beobachten. Dazu wurden die Energien der offenen Ketten für $U = 0$ verglichen mit den Energien für periodische Ketten. Bei der jeweils kleinsten Abweichung wurde dann der entsprechende k-Wert der periodische Kette der Energie und dem jeweiligen Eigenvektor der offenen Kette zugewiesen, so daß jeder Eigenzustand der offenen Kette ein k erhielt. Leider war dieses Vorgehen nicht von Erfolg gekrönt, da sich wegen finite-size-Effekten die Energien der beiden Fermiseen derart überlagern, daß ganz offensichtlich k-Zustände aus dem einen Minimum der Dispersionrelation dem anderen Minimum zugeordnet wurden. Daher wird davon abgesehen, diese Daten weiter zu verwenden, da sowohl im k- als auch im E-Raum die Zuordnung sehr schwer ist, hingegen die Daten über periodische Ketten völlig ausreichend für die Bestimmung der Verschiebung sind.

6.5 Diskussion

In der vorgestellten Studie wurde die Stabilität der Fermiseen hinsichtlich der Variation der Elektron-Elektron-Wechselwirkung untersucht, die sich in dem Hubbard-Hamiltonian (6.2) durch das Hubbard-U ausdrückt. Es ergab sich, daß die Fermifläche bei einem großen U_c zerstört wird.

Das gefundene U_c ist dabei sehr groß, allerdings ist zu bedenken, daß in realen Materialien die Coulomb-Wechselwirkung langreichweitiger ist als die hier angenommene On-Site-Wechselwirkung, welche durch das Hubbard-U beschrieben wird. Nun ist aber bekannt, daß der langreichweitige Beitrag merklichen Einfluß auf die Luttinger-Flüssigkeitsparameter in einer Dimension hat [123, 124]. Daher kann davon ausgegangen werden, daß dieser Einfluß sich auch auf die Fermiflächen in realen Systemen derart auswirkt, daß U_c in echten Materialen abgesenkt wird.

Im Fall halber Füllung ist zudem darauf hinzuweisen, daß für $t_2 \to t_1/2$ das kritische $U_c \to 0$ geht, so daß das kritische U_c zur Zerstörung der Fermifläche naher halber Füllung drastisch reduziert wird.

Zudem konnte mit den erhaltenen Daten eine anschauliche Darstellung des Effekts eines mittleren U angegeben werden: die fortschreitende Entvölkerung eines Fermisees. Die Konvergenz des Verfahrens wurde dabei durch umfangreiche zusätzliche Betrachtungen gezeigt.

Kapitel 7

Quantenchemie mit der Dichtematrix-Renormierungsgruppe

"ICH KANN FREILICH NICHT SAGEN, OB ES BESSER WIRD, WENN ES ANDERS WIRD. ABER SOVIEL KANN ICH SAGEN, ES MUSS ANDERS WERDEN, WENN ES GUT WERDEN SOLL."
Georg Christoph Lichtenberg

Der Hamiltonian, welcher in der Born-Oppenheimer-Näherung [5, 36, 37] betrachtet werden soll und die Quantenchemie von Molekülen [125, 126, 11, 5, 36, 37, 38, 34, 127] wiedergibt, lautet

$$
\begin{aligned}
H &= -\sum_{\substack{ij \\ \sigma}} \langle i \left| h \right| j \rangle \; c^+_{i\sigma} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma\sigma'}} \langle ij \left| V \right| kl \rangle \; c^+_{i\sigma} c^+_{j\sigma'} c_{l\sigma'} c_{k\sigma} \qquad (7.1) \\
&\text{mit} \\
\langle i \left| h \right| j \rangle &= \int d^3r \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\right) \Phi^*_i \left(\vec{r}\right) \nabla^2 \Phi_j \left(\vec{r}\right)}_{\text{kinetische Energie}} \underbrace{- \sum_{A=1}^{N_k} \Phi^*_i \left(\vec{r}\right) \frac{1}{\left|\vec{r} - \vec{R}_A\right|} \Phi_j \left(\vec{r}\right)}_{\text{Ww mit den Kernen}} \\
\langle ij \left| V \right| kl \rangle &= \int d^3r_1 \; d^3r_2 \; \Phi^*_i \left(\vec{r}_1\right) \Phi^*_j \left(\vec{r}_2\right) \frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|} \Phi_k \left(\vec{r}_1\right) \Phi_l \left(\vec{r}_2\right)
\end{aligned}
$$

Die erste Summe in (7.1) stellt die sogenannte Einteilchenenergie dar. Die Diagonalisierung dieses Terms alleine ist *wesentlich* einfacher als diejenige des Gesamthamiltonians (7.1).

Der zweite Term korreliert Elektronen in verschiedenen Orbitalen und verkompliziert die Berechnung von Grundzustandseigenschaften wie etwa der Grundzustandsenergie erheblich, da sich der zu untersuchende Hilbertraum um mehrere Ordnung vergrößert.

Die Reihenfolge der Operatoren in der zweiten Summe von (7.1) ist dabei anders als die Reihenfolge der Zustände, mit denen V ausgewertet wird.

Die DMRG wurde bereits auf quantenchemische Fragestellungen angewandt [128, 129] und dort konnte die sehr hohe Genauigkeit bereits gesehen werden. Zugleich wurde in diesen Arbeiten aber auch von dem sehr hohen numerischen Aufwand berichtet, der bei der Quantenchemie-DMRG notwendig ist. Dies liegt in mehreren Besonderheit des Hamiltonoperators (7.1) begründet:

Langreichweitige Wechselwirkung In den bereits behandelten Modellen ist die Wechselwirkung bei offenen Randbedingungen auf die nähere Nachbarschaft einer Site begrenzt. Daher kann hier die Zustandszahl relativ gering gewählt werden, da man weniger Variationsfreiheit über weite Bereiche (viele DMRG-Schritte) entlang der Kette "retten" muß. Die Relevanz dessen sah man in diesen einfacheren Modellen bereits bei periodischen Randbedingungen: hier ist durch die Randbedingung eine langreichweitige Wechselwirkung im Sinne der DMRG und deren Aufteilung des Gesamtsystems vorhanden (nämlich die zwischen den Sites 1 und L).

Komplexer Hamiltonian Die Auswertung von (7.1) ist besonders aufwendig, da jede Site mit allen anderen wechselwirkt. Es können zwar Grenzwerte gesetzt werden, unterhalb derer eine Betrachtung bestimmter Terme nicht vorgenommen wird, aber es ist a-priori nicht klar, welche dies sind, so daß in einem allgemeinen Algorithmus zunächst von dem vollen Hamiltonian ausgegangen werden muß. In der Standard-DMRG-Aufteilung mit zwei einzelnen Sites in der Mitte ergibt sich dann die Anzahl der auszuwertenden Terme $\sim N^4$. Da dies pro DMRG-Sweep $N-2$ mal notwendig ist, ergibt sich der numerische Aufwand [1] $\sim N^5$.

Aufwendige Transformationen Beim Umschreiben der Operatoren auf eine neue Basis, welche aus der Diagonalisierung der Dichtematrix und Auswahl der

[1] unter der Annahme, daß die Anzahl der Sweeps unabhängig von der Orbital- und Elektronenzahl ist

relevantesten m Zustände entnommen wird (s. Kapitel 2.3), sind wegen der sehr langreichweitigen Wechselwirkung alle Operatoren zu speichern und in den nächsten DMRG-Schritt zu übertragen. Dies sind bei naiver Programmierung größenordnungsmäßig N^3 Operatoren, die immer mittransformiert werden müssen. Diese Transformation hat sich trotz des besseren Skalierungsverhaltens als der für kleine Moleküle dominierende herausgestellt.

Nun kann diesem hohen Aufwand entgegengetreten werden, indem einige Umschreibungen und geschickte Zusammenfassungen vorgenommen werden, um die Zahl der auszuwertenden und zu transformierenden Operatoren zu reduzieren.

Hierzu wird der zweite Term in (7.1) genauer betrachtet. Die Skalierung des Speichers liegt hauptsächlich in den Termen, die aus der Kopplung zwischen nur einer Site[2] A mit einem Spin σ und allen anderen besteht.
Hier soll exemplarisch der Beitrag von $c_{A\uparrow}$ zum zweiten Term in (7.1) behandelt werden. Hierzu wird ein "komplementärer Operator" $\hat{O}_{\mathrm{TOP},A,\uparrow}$ definiert:

$$
\begin{aligned}
\sum_{\substack{ijk\\ \sigma}} V_{ijkA}\; c^+_{i\sigma} c^+_{j\uparrow} c_{A\uparrow} c_{k\sigma} + \sum_{\substack{ijl\\ \sigma'}} V_{ijAl}\; c^+_{i\uparrow} c^+_{j\sigma'} c_{l\sigma'} c_{A\uparrow} \quad &= \quad \hat{O}_{\mathrm{TOP},A,\uparrow} c_{A\uparrow} \\
&\Longrightarrow \\
\hat{O}_{\mathrm{TOP},A,\sigma'} \quad &:= \quad \sum_{\substack{ijk\\ \sigma}} \left(V_{ijAk}\; c^+_{i\sigma'} c^+_{j\sigma} c_{k\sigma} - V_{ijkA}\; c^+_{i\sigma} c^+_{j\sigma'} c_{k\sigma} \right)
\end{aligned}
$$

Die Kopplung einer einzelnen Site an ein Fragment, welches selber aus mehreren Sites besteht, skaliert ohne diese komplementären Operatoren aufgrund des Vier-Index-Terms in (7.1) bisher mit N^3, da über die drei komplementären Indizes unabhängig voneinander in (7.1) summiert wird. Durch die Einführung von $\hat{O}_{\mathrm{TOP},A,\sigma'}$ ist dies aber nur noch ein einzelner Beitrag. Dieser komplementäre Operator muß dabei in jedem DMRG-Schritt entsprechend der in ihm enthaltenen Summanden durch Hinzufügen der neuen Orbitale erweitert werden. Damit wird die Auswertung des Hamiltonians wesentlich leichter. Weiterhin müssen beim Aufbau eines neuen Fragments *erheblich* weniger Terme transformiert werden. Dies führt insgesamt dazu, daß nun der Aufwand zur Basis-Transformation in einem DMRG-Schritt $\sim N^2$ skaliert.

---

[2]in der Quantenchemie genauer: ein Orbital

7.1 Eine erste Rechnung – H_2

Morpheus: "You have to let it all go, Neo. Fear, doubt, and disbelief. Free your mind."

The Matrix, 1998

Zuerst wurde das Molekül H_2 mit verschiedenen Abständen der beiden Protonen in einer Double-Zeta-Basis gerechnet[3] gerechnet. Zur Ermittlung der Matrixelemente wird dabei das Quantenchemiepaket von Herrn Dr. Wenzel benutzt, welches nach einer Hartree-Fock-Rechnung Orbitale, aus denen keine Anregung geschieht, "einfriert", die restlichen Orbitale orthonormiert und schließlich die Kopplungen t_{ij} und V_{ijkl} in (7.1) zurückgibt. Das Einfrieren war für H_2 in dieser kleinen Basis nicht notwendig. Die DMRG-Rechnung wurde mit $m = 30$ Zuständen durchgeführt.

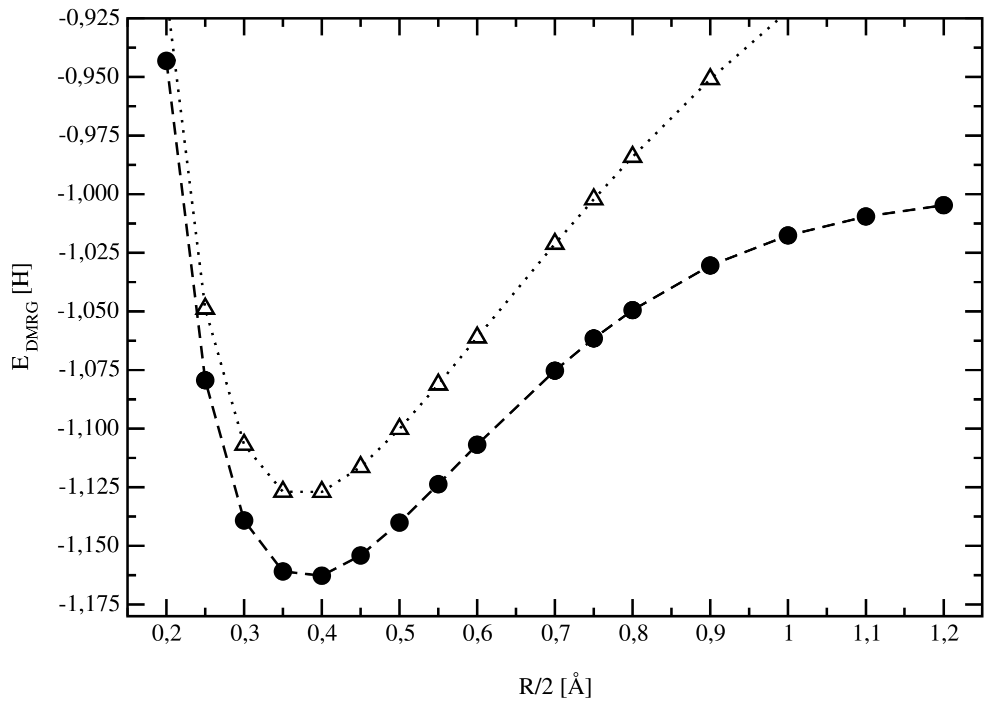


Abbildung 7.1 Grundzustandsenergie des H_2-Moleküls als Funktion des Abstands R der beiden Protonen aus DMRG-Rechnungen (Kästchen) und die Energie aus der vorgeschalteten Hartree-Fock-Rechnung (Dreiecke).

[3]genauer: eine cc-pVDZ-Basis nach [130]. Alle im folgenden verwandten Basisfunktionen stammen von der URL `http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html` und Referenzen darin. Siehe für Basisfunktionen und ihre Bedeutung auch [37].

Die gewonnenen Grundzustandsenergien aus der DMRG weichen von Werten aus einer Full-CI-Rechnung[4] um weniger als $5 \cdot 10^{-7}$ ab. Es ist zu bedenken, daß dieses sehr gute Resultat mit nur 30 DMRG-Zuständen in einem System mit extrem langreichweitiger Wechselwirkung erhalten wurde. Die Initialisierung des Davidson-Iterators [29] geschieht in den quantenchemischen Rechnungen nur mit 8 Zuständen. Dennoch wurde der Iterator im Mittel bei den Berechnungen für das H_2-Molekül nur $3,225$ Mal zur Konvergenz bei der Diagonalisierung des Hamiltonians aufgerufen[5][6].

Dies zeigt, daß die Situation in der Quantenchemie eine gänzlich andere ist: Während insbesondere beim Hubbardhamiltonian (6.2), welcher ein Modell für einen elektrischen Leitern delokalisierten Elektronen ist, die Wellenfunktion bei jedem DMRG-Schritt größeren Änderungen unterworfen sein kann, um gerade die Verteilung der Elektronendichte zu gewährleisten, ist ein einzelnes Molekül ein generisches Modell für einen Isolator, so daß hier nur kleinere “Umordnungen” beim Zufügen eines Orbitals in einem DMRG-Schritt notwendig ist. Während nämlich im Hubbardmodell jede Site in etwa gleichwahrscheinlich besetzt werden kann, weiß man aus Erfahrung mit der Configuration-Interaction-Methode in der Quantenchemie, daß die Anregungen von Elektronen in energetisch höher gelegene Orbitale[7] im Vergleich nicht so stark zur Gesamtwellenfunktion beiträgt. Im Gegenteil: je weiter eine Anregung energetisch von der Hartree-Fock-Determinante entfernt ist, desto kleiner ist gemeinhin deren Amplitude. Dies macht sich in der DMRG in der kleineren Anzahl von Diagonalisierungsiterationen bemerkbar.

[4]Erläuterungen zu diesem Verfahren finden sich in [37].

[5]Zum Vergleich: Bei einer Hubbardketten der Länge 16 mit periodischen Randbedingungen (und damit auch langreichweitiger Wechselwirkung) waren es im Durchschnitt $17,68$ Aufrufe.

[6] Die Grafik 7.2 enthält eine genauere Darstellung des Aufwands zur Diagonalisierung des Hamiltonoperators.

[7]In dieser Studie werden die Orbitale entsprechend ihrer Hartree-Fock-Energie angeordnet benutzt. Orbital 1 ist dabei das energetisch tiefliegendste Orbital.

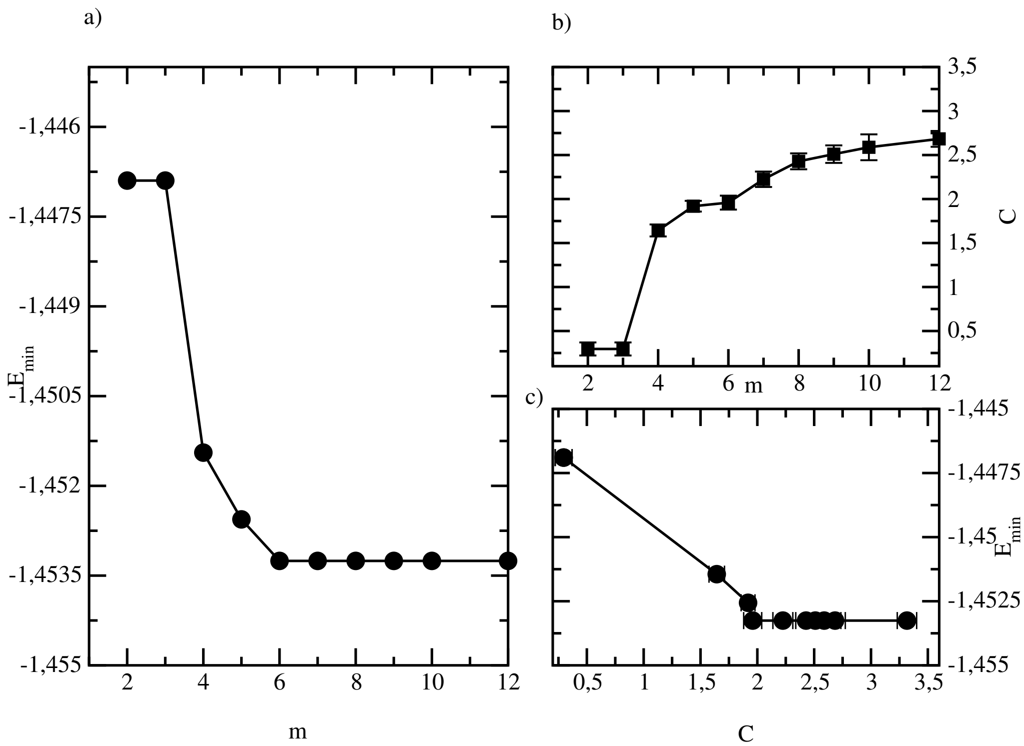


Abbildung 7.2 **a)** Grundzustandsenergie des H_2-Moleküls als Funktion der DMRG-Zustände m. **b)** Anzahl der durchschnittlichen Aufrufe des Diagonalisierers C als Funktion der DMRG-Zustände m. Die Fehlerbalken geben die Varianz dieser Zahl wieder. **c)** Grundzustandsenergie als Funktion der Iterationzahl des Diagonalisierers

7.2 Eine zweite Anwendung – HF

In einer DZ-Basis nach Dunning wurde das Molekül HF für verschiedene Abstände betrachtet. Die erhaltenen Energien sind in der Abbildung 7.3 im Vergleich zu den Hartree-Fock-Energien geplottet.

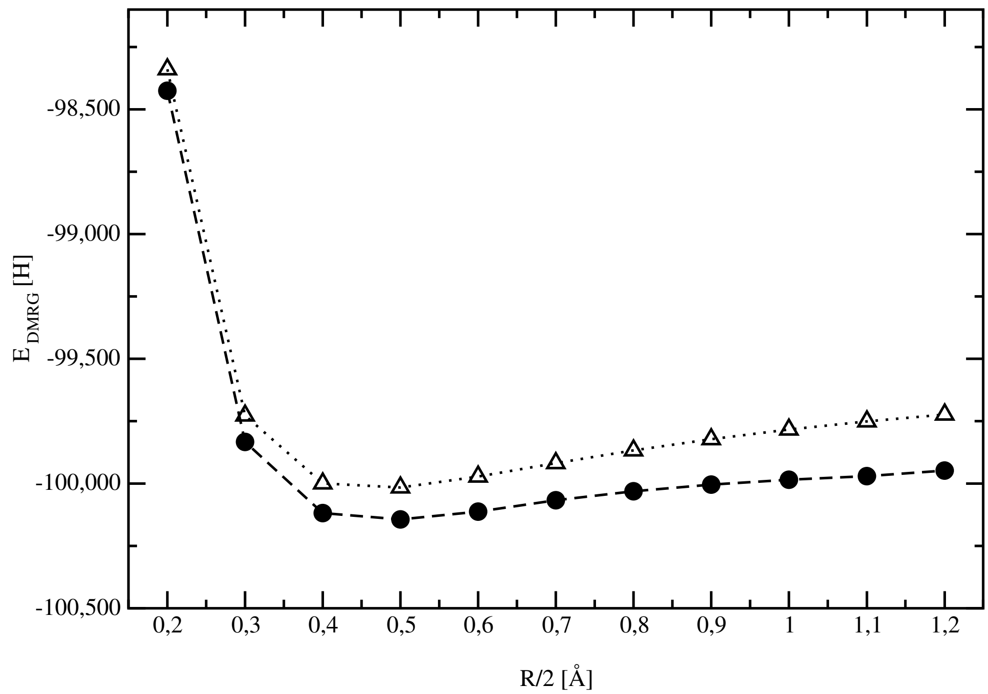


Abbildung 7.3 Grundzustandsenergie des HF-Moleküls als Funktion des Abstands R der beiden Atomkerne aus DMRG-Rechnungen (Kästchen) und die Energie aus der vorgeschalteten Hartree-Fock-Rechnung (Dreiecke).

Nun ist zu vermerken, daß die für den Atomkernabstand $r = 0,8\AA$ erhaltene Grundzustandsenergie der DMRG $E_{\mathrm{DMRG}} = -100.118490773\mathrm{H}$ nur sehr schlecht mit der aus einer Full-CI-Rechnung stammenden Energie $E_{\mathrm{DMRG}} = -100.130277351\mathrm{H}$ übereinstimmt. Dies kann allerdings konsistent mit den Daten der Graphik 7.4 erklärt werden, aus denen nämlich folgt, daß die gewählte Zustandszahl von $m = 30$ hier nicht genügend groß war. Es muß erwähnt werden, daß die DMRG-Läufe konvergiert waren – aber eben nur in dem ihnen zur Verfügung stehenden Unterraum, welcher offenbar auch mit $m = 30$ zu klein war, um die wirkliche Grundzustandsenergie zu ermitteln.

Atom	$E_{\text{SCF,cc-pVDZ}}$ in H	$E_{\text{Full-CI,cc-pVDZ}}$ in H	$E_{\text{DMRG,cc-pVDZ}}$ in H	E_{CI} (in H) in einer sehr guten Basis nach [126], Seite 86
H^-	$-0,44882373$	$-0,469856776692364$	$-0,469856771225303$	$-0,527751$
He	-2.85516048	-2.887594831090936	$-2,88759482865969$	$-2,903724$

Tabelle 7.1: Grundzustandsenergien von Atomen der Helium isoelektronischen Reihe

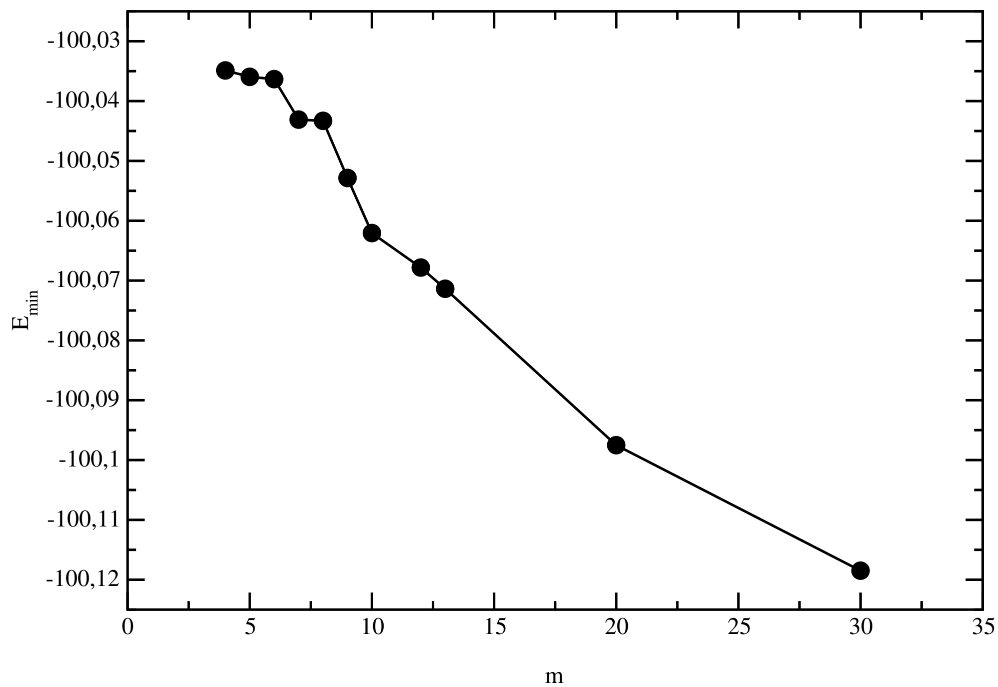


Abbildung 7.4 Grundzustandsenergie des HF-Moleküls als Funktion der DMRG-Zustände m bei einem Abstand $r = 0,8\mathring{A}$. Es ist ersichtlich, daß noch nicht genügend DMRG-Zustände benutzt wurden, um zum wahren Wert zu konvergieren.

7.3 DMRG-Rechnungen zu Atomen

Der Hamiltonian (7.1) ist auch in der Lage die Energieniveaus einzelner Atome zu ermitteln. Hierzu wurden zwei Rechnungen für die Helium isoelektronische Folge durchgeführt:

Die DMRG-Werte stimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus einer Configuration-Interaction-Rechnung überein. Offenbar ist die Genauigkeit der Energien durch die

Auflösung der Basisfunktionen bestimmt. Es wurde an dieser Stelle darauf verzichtet, weitere Untersuchungen zur richtigen Wahl von Basisfunktionen anzustellen, da das Ziel die Entwicklung einer Quantenchemie-Methode für *große* Moleküle ist und die Untersuchungen zu Basisfunktionen an anderer Stelle seit langem vorgenommen wird [37, 36].

Dennoch läßt sich sich an Atomen auch schon eine interessante Beobachtung machen. In Abbildung 7.5 wird die Grundzustandsenergie eines Be-Atoms als Funktion der in der DMRG verwandten Zustandzahl m gezeigt. Schon bei einer sehr geringen Zustandzahl saturiert der Energiewert. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch für das H_2-Molekül gemacht. Zudem liegt auch hier die Zahl der durchschnittlichen Aufrufe des Diagonalisierers[8] deutlich unter denen, die bei Modellen aus der theoretischen Physik beobachtet wurden.

[8] Dies ist ein Maß für den numerischen Aufwand, da für jede Iteration des Diagonalisierers die Auswertung des die Rechenzeit bestimmenden $H\,|\Psi\rangle$ notwendig ist.

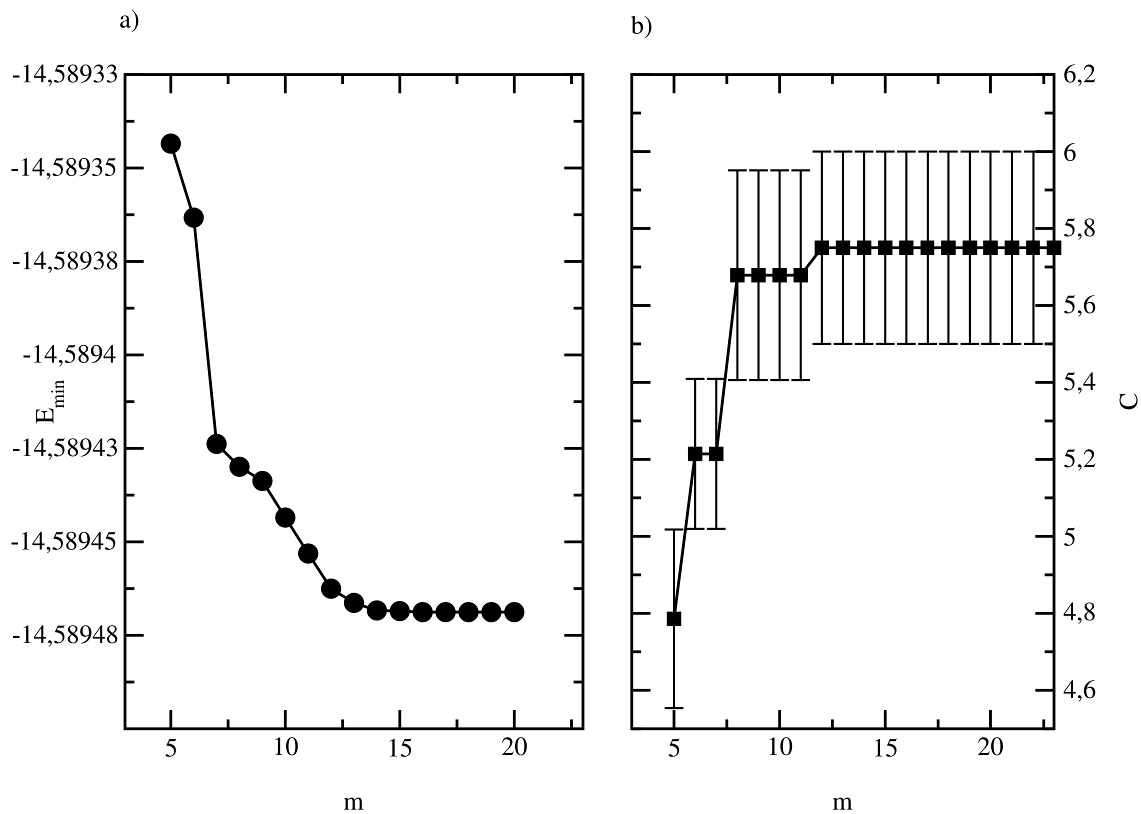


Abbildung 7.5 **a)** Grundzustandsenergie des Be-Atoms als Funktion der DMRG-Zustände m. **b)** Anzahl der durchschnittlichen Aufrufe des Diagonalisierers C als Funktion der DMRG-Zustände m. Die Fehlerbalken geben die Varianz dieser Zahl wieder.

7.4 Approximation zur weiteren Reduktion der Rechenzeit

"... I'll leave no walls, no stone unturned. Every tower to be razed to dust from which it came."
aus *"Kingdom"* von *VNV Nation*

Der dominierende Anteil am numerischen Aufwand liegt nach der Einführung der komplementären Operatoren $\hat{O}_{\mathrm{TOP},A,\sigma'}$ in der Kombinatorik der Terme, die mit jeweils zwei Indizes in den zwei "großen" Fragmenten vertreten sind. Dies Skalierung läßt sich prinzipiell nicht mehr weiter durch Umschreibungen reduzieren. Allerdings kann durch eine Approximation der in Matrixform zu speichernden Operatoren der Vorfaktor des Skalierungsverhaltens des benötigten Speichers reduziert werden.

Die DMRG transformiert in jedem Schritt in einen eingeschränkten Hilbertraum. Dadurch ist eine Summe über alle in einem System enthaltenen Zustände keine Einheitsoperation mehr, sondern vielmehr ein Projektor in einen Unterraum.

Nun weisen die quantenchemischen Systeme, welche in diesem Kapitel untersucht werden wollen, eine gemeinsame Besonderheit auf. Es ist im Allgemeinen zu erwarten, daß der zu berechnende Grundzustand durch die Hartree-Fock-Determinante bestimmt wird und Korrekturen durch Anregungen aus dieser hinzukommen[9]. Dann wird allerdings in jedem Schritt nur ein sehr kleines Gewicht G (s. Kapitel 2.3.2 und Gleichung (2.1)) verworfen und aufgrund der Ergebnisse des Kapitels 2.3.3, in welchem die DMRG als optimale Basis-Auswahlmethode vorgestellt wurde, kann davon ausgegangen werden, daß eine Summe über alle m Zustände, die beibehalten werden, eine sehr gute Annäherung an die Identität ist, denn alle verworfenen Vektoren sind ja aus chemischen Gründen so gut wie unbesetzt[10].

In dieser Näherung können nun aber die in einem Fragment zu speichernden Operatoren der Form $c^{+,-}_{A\sigma} c^{+,-}_{B\sigma'}$ mit $A \neq B$ immer dann aus den einzelnen Operatoren

[9] Auf dieser Grundidee baut gerade die sehr erfolgreiche Configuration-Interaction-Methode auf [37].

[10] Dies gilt solange nicht unrealistische Werte für m wie 2 oder 3, sondern geschätzt > 20 gewählt werden.

$c_{A\sigma}^{+,-}$ und $c_{B\sigma'}^{+,-}$ durch Einfügen der approximativen Identität aufgebaut werden, wenn sie benötigt werden. Dies bedarf zwar zusätzlicher Rechenzeit zum Aufbau, spart aber andererseits eine Menge an Arbeit in der Transformation auf eine neue Basis, da es weniger Operatoren zu betrachten gibt und zugleich wird auch wesentlich weniger Speicher benötigt. Sicherlich wird es nicht möglich sein, alle diese "Doppeloperatoren" durch die fundamentalen Operatoren $c_{i\sigma}^{+,-}$ darzustellen. Damit bleibt die Skalierung des Speicherbedarfs und der Rechenzeit zur Transformation in eine neue Basis mit N^2 prinzipiell erhalten, aber der Vorfaktor wird deutlich reduziert.

In den oben vorgestellten Rechnungen für H_2 (Abschnitt 7.1) wurde während des Durchlaufes die Möglichkeit, die Operatoren mit zwei Indizes stets "online" zu konstruieren, überprüft. Dieser Test geschah dabei durch explizite Konstruktion der Operatormatrizen und elementweisen Vergleich. Die maximale Abweichung soll dann nicht größer als ein bestimmter Grenzwert g sein.

Bei einer Fragmentgröße L sind es ohne diese Approximation $A := 16L^2 - 4L$ Operatoren[11], die verarbeitet werden müssen. Aus der Anzahl B der Operatoren, die den Test mit einem g bestanden haben, wurde dann der Verhältnis der zu konstruierenden[12] Operatoren als Funktion der Fragmentgröße ermittelt.

Als Grundlage dient dabei der Fall zweier Wasserstoffatome mit einem Protonenabstand von $0,5\mathring{A}$. In der Tabelle 7.2 sind die über die DMRG-Sweeps gemittelten Anteile B/A angegeben, während die Abbildung 7.6 diese Werte für alle Sweeps zeigt.

Es ist demnach möglich etwa die Hälfte der auftretenden Doppeloperatoren einzusparen. Dies bewirkt neben dem geringeren Bedarf an Speicherplatz zudem eine Reduktion im Aufwand bei der Transformation der Operatoren, da es derer schlicht weniger sind, d.h. der dominierende Term in der Skalierung des numerischen Aufwands zur Transformation kann von aN^2 auf $\frac{a}{2}N^2$ reduziert werden. Allerdings muß dabei darauf hingewiesen werden, daß die Konstruktion der Operatoren wiederum Zeit kostet.

[11] Operatoren der Form $c_{i\sigma}^{\alpha}c_{i\sigma}^{\alpha}$ für $\alpha = +, -$ brauchen nie betrachtet zu werden.

[12] und damit einzusparenden

m	g	$\frac{B}{A}$ (gemittelt über DMRG-Sweeps)
10	10^{-5}	$50,569\%$
20	10^{-5}	$51,485\%$
20	10^{-10}	$50,88\%$

Tabelle 7.2: Anteil der approximierbaren Doppeloperatoren bei verschiedenen m und g für ein Wasserstoffmolekül mit $r_{HH} = 0,5\mathring{A}$ während des Sweepens im finite-size-Algorithmus der DMRG.

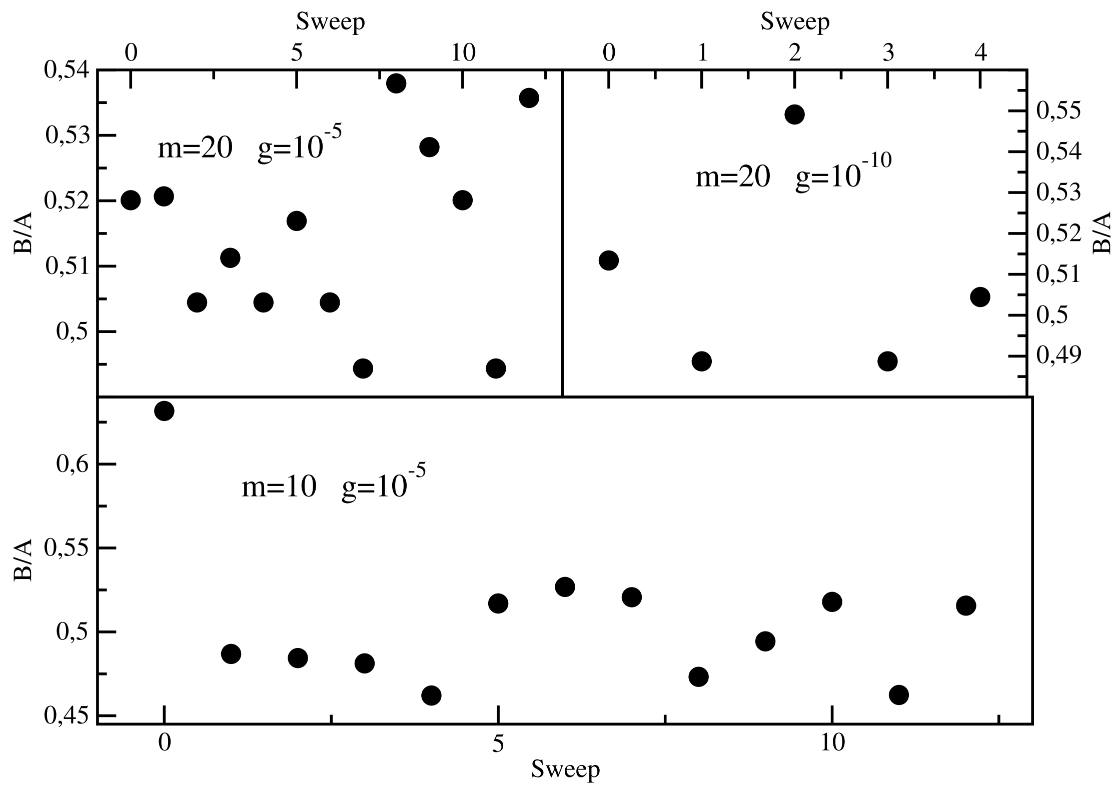


Abbildung 7.6 Anteil B/A der bei verschiedenen m und g approximierbaren Doppeloperatoren für ein H_2-Molekül.

Kapitel 8

Verbesserungen der Dichtematrix-Renormierungsgruppe

“INNOVATION REQUIRES, ABOVE ALL ELSE,
A WILLINGNESS TO EMBRACE CHAOS.”
Tim Brown[1]

In diesem Kapitel sollen einige Verbesserungen vorgestellt werden, die in das DMRG-Paket eingebaut wurden. Die gewählte Parallelisierung wird unabhängig davon in Anhang A.4 diskutiert.

8.1 Lokale Diagonalisierung

Bei den Untersuchungen zu NaV_2O_5 in Kapitel 3 wurden Cluster von je vier Spins zu einer “Super”-Site zusammengeführt und als eine Site im DMRG-Algorithmus angesehen. Dadurch ist der Hilbertraum auf einer einzelnen Site gegenüber dem üblichen Vorgehen, daß eine Site einem Spin bzw. einem Orbital entspricht, natürlich vergrößert. Bei der Behandlung einzelner Spins hat der Hilbertraum die Größe zwei ($\uparrow$ und $\downarrow$) während im Hubbardmodell durch die mögliche Doppelbesetzung eines Orbitals der Raum die Größe vier hat ($|0\rangle$, $|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$). Im Spinclustermodell für NaV_2O_5 hat dieser lokale Hilbertraum hingegen die Größe 16. Dadurch werden die Matrizen bei der Auswertung des Gesamthamiltonians natürlich recht groß ($m \times 16 \times 16 \times m$) und somit ist wesentlich mehr numerische Arbeit beim Diagonalisieren notwendig.

[1] in der *Financial Times*, 17.11.1997

Inspiriert durch die Beobachtung des Auftretens der “Cluster”-Phase, in der Ψ_1 der Grundzustand ist, wurde nun in die DMRG eine lokale Diagonalisierung des Cluster-Hamiltonoperators eingefügt und alle für diese “Super”-Site (das Cluster) auftretenden Operatoren auf die Eigenbasis des lokalen Hamiltonians umtransformiert. Dies ist für sich ein nicht sehr aufwendiger Schritt (Diagonalisierung einer (16×16)-Matrix, Matrizenmultiplikation zur Transformation), aber dadurch wird die Anzahl der Iterationen des Diagonalisierers für den Gesamthamiltonian - wie unten dargestellt - deutlich reduziert.

Jede Iteration des Diagonalisierers bedingt dabei die Auswertung aller gerade relevanten Operatoren! Durch Reduzierung der Anzahl der Aufrufe kann das DMRG-Programm extrem beschleunigt werden, da die anderen Teile vergleichsweise wenig zur Gesamtlaufzeit beitragen. Die Abbildung 8.1 zeigt ein Histogramm für die Anzahl der Iterationen *mit* und *ohne* lokale Diagonalisierung – also Ausnutzung z.B. einer Clusterphase. Die Ergebnisse wurden berechnet für die Spinanzahl $L = 40$, $m = 60$ Zustände, die Kopplungen $J_z = J_\pm = 1$ und die Besetzungen des Zustandes mit $N_\uparrow = N_\downarrow = 80$.

Es wird deutlich, daß ohne die lokale Diagonalisierung eine wesentlich breitere Verteilungen der Iterationsanzahl vorliegt, deren Mittelwert noch dazu größer ist. In diesem Beispiel waren die Mittelwerte

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\text{mit}} &= 10,973 \pm 0,103 \\ \bar{n}_{\text{ohne}} &= 18,748 \pm 0,500 \end{aligned}$$

wobei die Fehler wieder aus den Varianzen der Stichprobe gegeben sind.

Um zu untersuchen wie sich die Kopplung zwischen den Clustern auswirkt, wurden darüberhinaus noch Vergleichsrechnungen für verschiedene J_2 an Ketten mit $L = 30$, $m = 50$, $J_z = J_\pm = 1$ und $N_\uparrow = N_\downarrow = 60$ durchgeführt. Das Resultat ist in Abbildung 8.2 wiedergegeben.

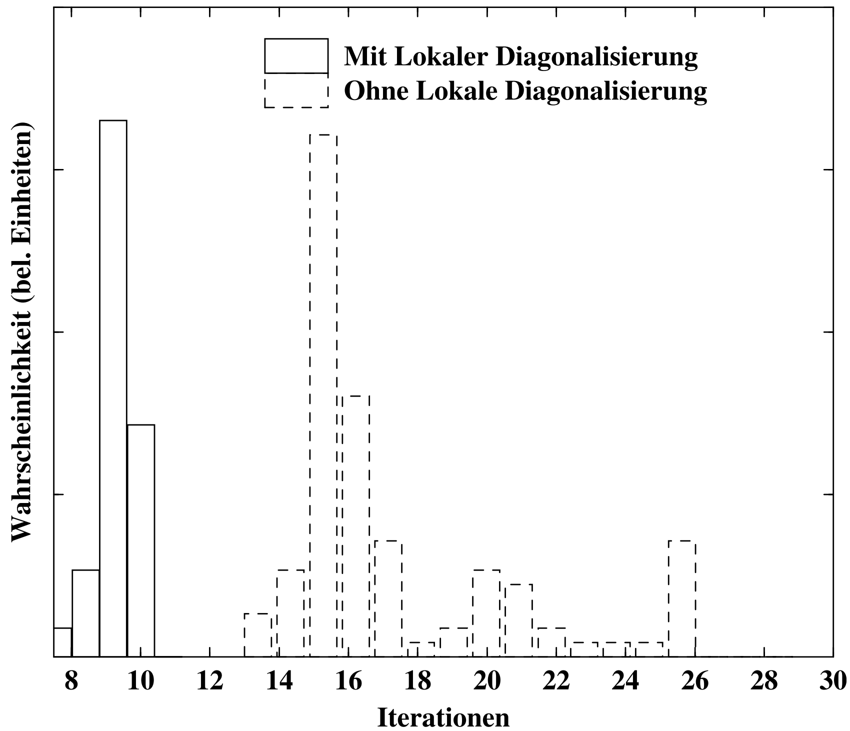


Abbildung 8.1 Verteilungen der Diagonalisiereriterationen mit und ohne lokale Diagonalisierung. Die y-Achse wurde zur besseren Übersicht in beiden Fällen anders skaliert.

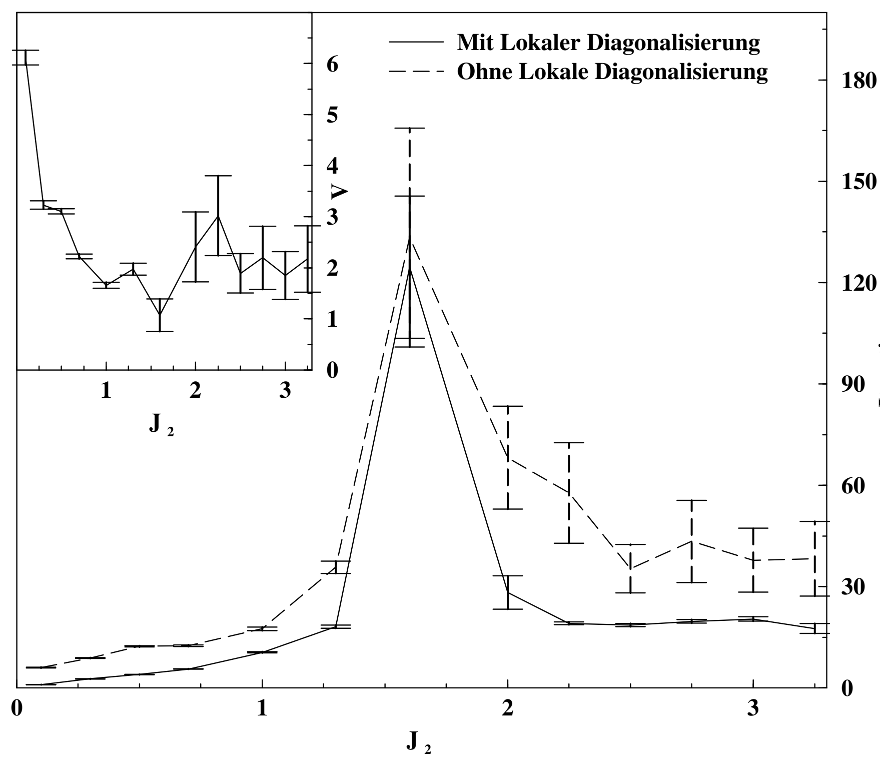


Abbildung 8.2 Mittelwerte der Iterationsanzahl des Diagonalisierers für verschiedene J_2. Die Fehlerbalken wurden aus den Varianzen der Stichprobe ermittelt. Der Inset zeigt das Verhältnis dieser Zahlen.

Es fällt auf, daß für alle J_2 die Streuung bei lokaler Diagonalisierung wesentlich kleiner als ohne deren Benutzung ist. Der Inset zeigt zudem das Verhältnis

$$V := \frac{\text{Iterationen}_{\text{Ohne}}}{\text{Iterationen}_{\text{Mit}}}$$

Daraus ergibt sich, daß das Programm durch die Einführung der lokalen Diagonalisierung erheblich beschleunigt wurde.

Für sehr kleine J_2 beobachtet man ein Ansteigen von V also eine größere Verbesserung durch Einführen der lokalen Diagonalisierung. Für $J_2 = 0,1$ ergibt sich etwa $V = 6,113 \pm 0,144$. Dies ist auch recht klar, da für $J_2 = 0$ isolierte Cluster vorliegen, so daß der Hilbertraum des Gesamtsystems aus Unterräumen aufgebaut werden kann, in denen der jeweilige lokale Clusterhamiltonian diagonal ist. Dadurch ist der Aufruf des Diagonalisierers für den Gesamthamiltonian aber nicht mehr nötig und V divergiert hier.

Der Grund für den scharfen Peak der Iterationszahl bei $J_2 = 1,6$ und dem gleichzeitigen Abfallen von V auf $1,07$ (also im Rahmen der Fehlerbalken Gleichheit der Iterationszahlen) konnte nicht weiter geklärt werden. Festzuhalten bleibt, daß für fast alle Kopplungen die Einführung der lokalen Diagonalisierung das Verfahren um ca. einen Faktor zwei beschleunigt hat.

8.2 Entartungen der Dichtematrix

Untersucht man das Spektrum der Eigenwerte der in der Dichtematrix-Renormierungsgruppe auftretenden Dichtematrizen, so erhält man für eindimensionale Systeme mit kurzreichweitiger Wechselwirkung eine Verteilung der Eigenwerte, die (fast) exponentiell ist [14, 15, 16, 131, 132, 15]. Dies ist auch in Abbildung 8.3 zu sehen, welche die Eigenwerte für eine ungeordnete Spinkette aus Kapitel 4 darstellt.

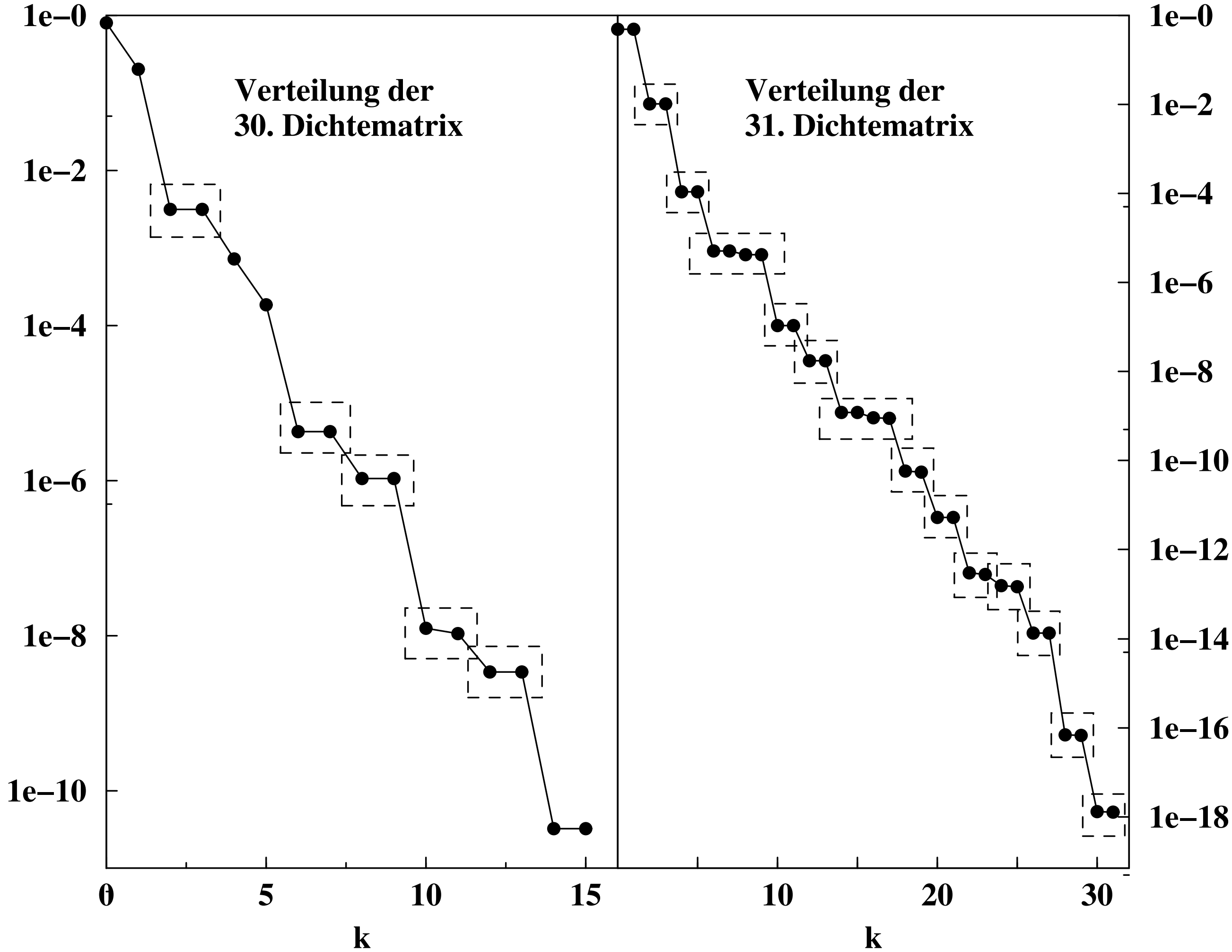


Abbildung 8.3 Sortierte Eigenwerte w_k der Dichtematrix einer ungeordneten Spinkette aus Kapitel 4 für $L = 10, m = 40, \Delta = 3, w = 1$. Die linke Hälfte zeigt die dreißigste im Ablauf der DMRG auftretende Dichtematrix, die rechte Hälfte die Einunddreißigste. Die gestrichelten Kästen geben Paare bzw. Tupel von Eigenwerten an, die "entartet" sind und zwischen denen die DMRG evtl. einen Schnitt vornehmen würde.

Was allerdings ebenso auffällt, ist die Tatsache, daß "entartete" Zustände vorliegen, die aufgrund ihres Gewichtes in der Dichtematrix in etwa gleich zum Grundzustand des Gesamthamiltonians beitragen. Dies kann etwa dann passieren, wenn der Hamiltonoperator Symmetrien aufweist.

Im Kapitel 4 über ungeordnete Spinketten wurde beobachtet, daß der erhaltene Grundzustand die Up/Down-Symmetrie verletzt, welche sich durch eine verschwindende On-Site-Magnetisierung auszeichnet. Dies kann etwa dadurch passieren, daß die DMRG Zustände vernachlässigt, deren Eigenwert sich nur sehr wenig von dem

Eigenwert des letzten mitgenommenen Zustandes unterscheidet, d.h. in dem Spinkettenbeispiel könnte es sein, daß ein Zustand A mit einer bestimmten Besetzung einen Eigenwert der Dichtematrix besitzt, der aufgrund numerischer Rundungsfehler nur sehr viel wenig größer ist, als der Eigenwert des Zustandes B mit einer gegenüber A vertauschten Up/Down-Besetzung. Dieser Zustand B wird dann in der DMRG aber verworfen, wenn er gerade in der sortierten Reihenfolge an der "Schnittkante" zu den zu verwerfenden Eigenvektoren der Dichtematrix liegt. Somit wäre sofort die Symmetrie des Hamiltonoperators gebrochen und hiervon könnte sich das Verfahren auch nicht mehr erholen, da der symmetrisierte Zustand aufgrund der Orthogonalität von Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten nicht mehr aus den anderen, neuen Basisvektoren aufgebaut werden kann.

Um dies Problem zu umgehen, wurde in das DMRG-Programm ein Algorithmus eingebaut, der eine solche Entartung zwischen dem Eigenwert w_k und w_{k+1} aufspürt, sobald $k = m$ ist. Es werden dann zusätzliche Zustände eingebaut, bis die Entartung vollständig mitgenommen wird. Das Flußdiagramm in Grafik 8.4 zeigt den Ablauf. Der Wert von 4 in der Abfrage wurde als Schätzung aus betrachteten Dichtematrixeigenwerten zum Abbruch des Zufügens von Zuständen gewählt.

Der Effekt, den dieses Vorgehen hat, ist in den Plots der Grafik 8.5 dargestellt. Wie ersichtlich, bringt dieses Vorgehen keinen Gewinn an Genauigkeit, da sich kein systematischer Zusammenhang zwischen Zustandszahl, Genauigkeit der Energie oder der Korrelationswerte und dem Mitnehmen oder Verwerfen der entarteten Dichtematrixzustände ergibt. Das Einbauen entarteter Zustände wurde trotzdem beibehalten, da der numerische Mehraufwand nicht sonderlich groß ist (im Mittel wurden in den Rechnungen der Grafik 8.5 ein Zustand mehr mitgenommen) und es sich in anderen Studien schon als sehr gutes Vorgehen erwiesen hat, wie sich im Nachhinein erwiesen hat [133].

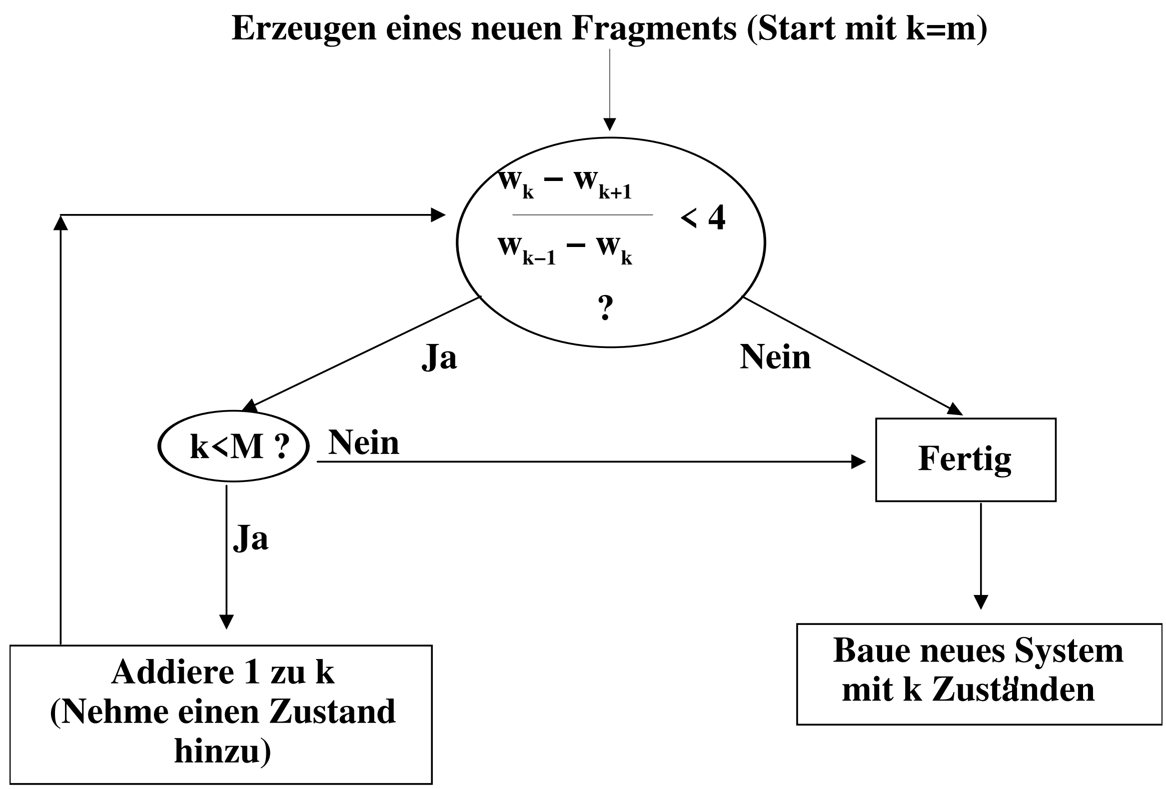


Abbildung 8.4 Ablauf des Zufügens von Zuständen, um Entartungen in der Dichtematrix zu entgehen. Die Zahl k gibt die Anzahl der einzubauenden Zustände an. Die Zahl M ist die Größe der Dichtematrix (bei Spinketten mit zwei Zuständen auf einer Site wäre dies also $M = m^2 \cdot 2^2$ aufgrund der Aufteilung in vier Fragmente).

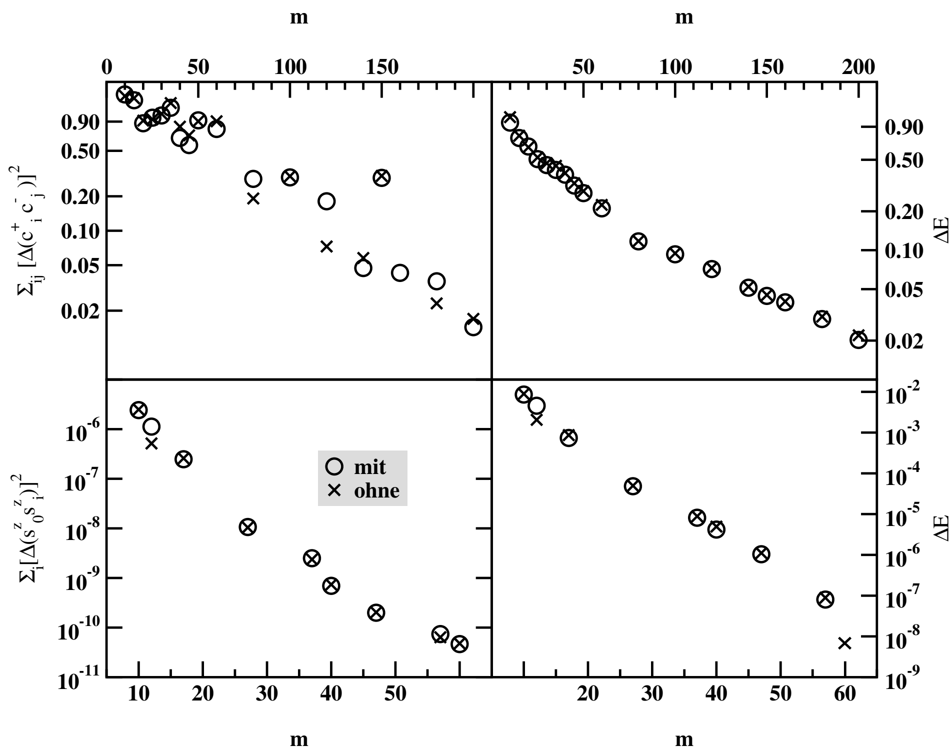


Abbildung 8.5 Vergleich zwischen DMRG-Rechnungen mit und ohne Zufügen von entarteten Dichtematrixzuständen. Die obere Reihe zeigt Resultate für eine Hubbardkette aus 6 der Länge $L = 30$, halber Füllung, $t_1 = 1$, $t_2 = -0,5$, $U = 1$. Die untere Reihe zeigt Ergebnisse für eine Spinkette aus Kapitel 4 mit $L = 80$, $\Delta = 0$ und $w = 0$. Die linke Spalte zeigt die Quadratsumme der Abweichungen der Korrelationserwartungswerte, während die rechte Spalte die Abweichung von der Grundzustandsenergie wiedergibt. Die Resultate für die Hubbardkette wurden bzgl. einer Rechnung mit 300 Zuständen bestimmt, während die Spinketten-Referenzdaten von J. Stolze bereitgestellt wurden.

8.3 Automatisches Erhöhen der Zustandszahl

Einer der Grundgedanken der Dichtematrix-Renormierungsgruppe ist, die Wellenfunktion auf dem Umgebungsfragment iterativ zu verbessern und damit den Grundzustand des Gesamtsystems besser approximieren zu können. Zu Beginn ist aber noch keine "echte" Umgebung vorhanden, denn beim ersten Sweep besteht das Umgebungsfragment nur aus einer einzelnen Site.

Und auch den darauffolgende Sweeps ist die Umgebung noch nicht sehr gut, d.h. größere Änderungen an dieser könnten noch durchaus vorkommen, größere Modifikationen an der Wellenfunktion sind bei den ersten Sweeps wesentlich wahrscheinlicher. Dann aber macht es wenig Sinn, direkt mit der vollen Zustandszahl m zu beginnen, denn sonst wird zuviel Arbeit aufgewandt, die sich beim Verbessern des Umgebungsblocks eventuell als überflüssig erweist, da Richtungen im Hilbertraum betrachtet werden, die nicht wirklich wichtig sein müssen.

Um dies zu umgehen, wurde eine automatische Erhöhung der Zustandszahl mit der Anzahl der Sweeps untersucht. Wenn M die an Ende geltende Zustandzahl ist, so wurde gesetzt:

$$m_{N_{\text{Sweep}}} = \begin{cases} 64 & : \ N_{\text{Sweep}} = 1 \\ 64 + \left(N_{\text{Sweep}} - 1\right) \frac{M-64}{3} & : \ N_{\text{Sweep}} \in [2;3] \\ M & : \ N_{\text{Sweep}} > 3 \end{cases} \tag{8.1}$$

Dadurch wird bei den ersten Sweeps weniger numerische Arbeit aufgewendet und später erst die "Feinarbeit" mit kleineren Änderungen an der Wellenfunktion bei größeren Zustandszahlen erledigt.

Den Erfolg - ausgedrückt durch die Reduktion des numerischen Aufwands - ist exemplarisch für Hubbardketten in Abbildung 8.6 dargestellt. Es wird deutlich, daß der Unterschied zwischen den Laufzeiten immer größer wird, je größer die Zustandszahl m in der vollen Rechnung bzw. die "Endzustandszahl" in (8.1) ist. Dies ist sicherlich nicht weiter verwunderlich. Die relativen Abweichungen der erhaltenen Energien unterschieden sicher hingegen zwischen der Variante, in der die volle Zustandszahl direkt zu Beginn genutzt wird, und dem Vorgehen nach Gleichung (8.1) nur um 10^{-7}.

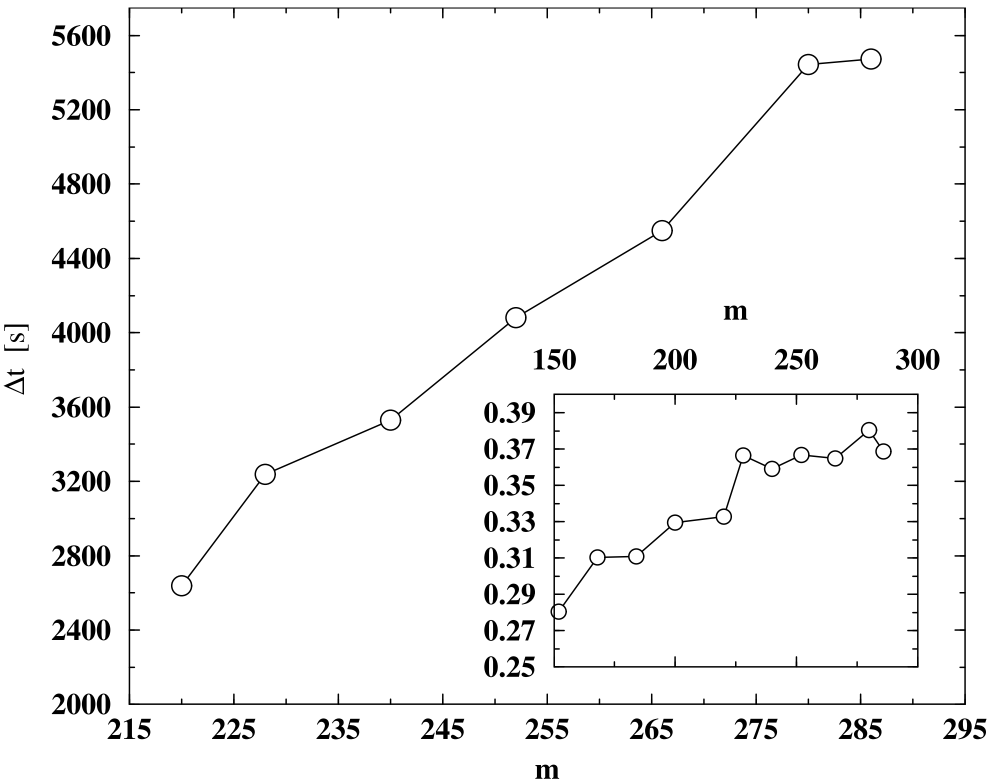


Abbildung 8.6 Zeitdifferenz von DMRG-Rechnungen mit voller oder nach (8.1) stufenweise erhöhter Zustandszahl m für eine offene Hubbardkette der Länge 32 mit den Parametern $U = 1$, $t_2 = -3$, $N_\downarrow = N_\uparrow = 8$. Der Inset zeigt die relative Verbesserung bezogen auf die Laufzeit mit voller Zustandszahl.[2]

[2]Die Daten wurden auf zwei verschiedenen Rechnern gewonnen, so daß nur die relativen Verbesserungen vergleichbar sind und nicht die absoluten Zeitangaben. Der große Plot zeigt daher auch nur die Daten von einem Rechner.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

“Ein unreflektiertes Leben ist es nicht wert,
gelebt zu werden.”
Sokrates, aus Platos “Apologia”

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine parallele Implementation der Dichtematrix-Renormierungsgruppe vorgestellt und auf Fragestellungen aus dem Bereich der elektronischen Struktur der kondensierten Materie angewandt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Spinclustermodell für NaV_2O_5 Das in [73] vorgeschlagenen Modell für die elektronisch als eindimensional anzusehende Substanz NaV_2O_5 konnte durch Rechnungen mit dem entwickelten DMRG-Paket als nicht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen charakterisiert werden.
Es zeigte sich, daß nur ein bestimmter Parameterbereich des Modells die Magnonendispersion qualitativ zu beschreiben in der Lage ist. Mit Hilfe weiterer Rechnungen und Resultaten aus einer approximativen Spinclustertheorie konnte dann eine untere Schranke für die Spin-Spin-Wechselwirkungsstärke angegeben werden, die nötig ist um weitere experimentelle Ergebnisse mit dem Modell zu reproduzieren. Dieser Wert ist aber etwa $3,8$ mal so groß wie der experimentelle Wert.
Durch diese Arbeit kann die wissenschaftliche Forschung sich nun der weiteren Diskussion um ein korrektes Modell für diese interessante Übergangsmetallverbindung widmen.

Untersuchungen zu dimerisierten Heisenbergmodellen In dieser Anwendung konnte gezeigt werden, daß die aus Skalenargumenten stammende Vorhersage über das Skalierungsverhalten der Anregungslücke einer Kette in einer topologisch möglichen Realisation von zweidimensionalen dimerisierten Heisenbergsystemen korrekt sind. Es wurden Werte der Skalenfunktion $\Delta E \sim J_2^{2/3}$ numerisch ermittelt und damit der Exponent von 2/3 bestätigt.
Gleichzeitig gelang die Verifizierung von Werten, die aus TMRG-Rechnungen erhalten worden sind. Damit wurde das Vorgehen (in [20]), TMRG in den Tief-Temperatur-Bereich zu extrapolieren, nachträglich gerechtfertigt.

Ungeordnete Spinketten und Aufhebung der Universalität Diese sehr aufwendige Untersuchung konnte das Ergebnis einer Renormierungsgruppenuntersuchung über die Auswirkungen einer Unordnung in den Kopplungskonstanten von Spinketten auf den Zerfall von Korrelationsfunktionen $\left\langle S_i^{x,y,z} S_j^{x,y,z} \right\rangle$ widerlegen.
In der besagten Arbeit wird ein isotroper und von der Stärke der Unordnung unabhängiger algebraischer Zerfall erhalten. Die DMRG-Ergebnisse zeigten jedoch eine deutliche Abhängigkeit der Zerfallsexponenten bis hin zu einem exponentiellen Zerfall. Aus den Resultaten ergab sich das Phasendiagramm der Ketten und es wurde ein Quantenphasenübergang beobachtet.
Durch Diagonalisierungen kleinerer Ketten mittels eines zusätzlichen Programms konnten die Daten mit bereits publizierten Ergebnissen [96] für gaußverteilte Ketten in Einklang gebracht und eine weitere Verletzung der o.g. Vorhersage des isotropen Zerfalls aufgezeigt werden.

Fermipunkte in Hubbardketten mit NN-Hopping Die Resultate für periodische Hubbardketten zeigen eine deutliche Verschiebung der Fermipunkte mit dem Systemparameter U. Die Größe dieser Verschiebung konnte bestimmt werden und zeigte einen systematischen Zusammenhang zu der Größe U. Darüberhinaus konnte die Verbreiterung der Verteilung ermittelt und deren lineare Abhängigkeit von U bis zu mittleren Werten von U bestätigt werden.
Die Arbeit über Hubbardketten war in vielerlei Hinsicht sehr fruchtbar. Zum ersten ist hier die Programmierung von fermionischen Operatoren zu nennen, die aufgrund der Antikommutationsregeln Vorzeichenwechsel bedingen, die eine komplexere Implementierung der DMRG erfordert als bei reinen Spinsystemen. Dabei mußte festgestellt werden, daß die Konvergenz des Diagonalisierungsverfahrens im Vergleich zu bosonischen Systemen deutlich langsamer ist. Es konnten intensive Konvergenzbetrachtungen angestellt werden und Effekte

wie die Abhängigkeit der Genauigkeit vom Hubbard-U ermittelt und erklärt werden. Analytische Resultate dienten dabei zur Verifizierung.
Die im Bereich des Machbaren liegenden Kettenlängen brachten für offenen Randbedingungen einige Probleme mit der Zuordnung der Dichtefunktionswerte zu den auftretenden Fermiseen.

Quantenchemie mit der DMRG Es ist gelungen, mit der DMRG Grundzustände des sehr allgemeinen Hamiltonians (7.1) für verschiedene Moleküle wie H_2 und HF sowie für einzelne Atome zu bestimmen. Die Komplexität dieses Ansatzes liegt in der großen Anzahl von zu speichernden Operatoren in einer trunkierten Basis begründet. Zudem ist das Auftreten der Zweizentrenintegrale für eine kombinatorische Komplexität der Operatorterme verantwortlich, die die Implementierung sehr anspruchsvoll gestaltete.
Durch eine Zusammenfassung von Summen wird die Struktur der Implementierung zwar noch komplizierter, aber der Speicheraufwand konnte dadurch von $\sim N^3$ auf $\sim N^2$ (mit N als Orbitalanzahl) reduziert werden.
Dabei wurden zusätzliche Betrachtungen zur Konvergenz angestellt.

Verbesserung im Ablauf der DMRG und der Implementierung Während der Arbeit konnten neben der Parallelisierung weitere Verbesserungen getestet (s. Kapitel 8) und Untersuchungen zu Konvergenzeigenschaften bei den verschiedenen Fragestellungen durchgeführt werden.
Zudem konnte das Gesamtpaket auf eine höhere Abstraktionsebene in der Beschreibung des Hamiltonians, der zu berechnenden Erwartungswert und der genutzten Operatoren gehoben werden (s. Kapitel A), so daß die Implementierung weiterer Modelle keiner besonderen Kenntnis der Interna mehr bedarf.
Die Genauigkeit der DMRG und insbesondere deren Laufzeit konnten durch den automatischen Einbau von zusätzlichen Zuständen und das schrittweise Inkrementieren der Anzahl der Zustände m bis zur "Endzustandszahl" verbessert werden.
Das Programm wurde parallelisiert. Dabei wurde die Auswertung von Operatoren und der Aufbau der Hamiltonmatrix auf die einzelnen Prozessoren eines Parallelrechners verteilt. Es zeigte sich, daß die Nutzung einer anderen Routine in der Bibliothek zur parallelen Programmierung eine Verbesserung der Parallelisierung bringt.

Ausblick

Die Dichtematrix-Renormierungsgruppe hat sich als sehr genau Methode zur Berechnung quantenmechanischer Erwartungswerte erwiesen. Insbesondere kann die Quantenchemie von einigen ihrer Vorzüge profitieren. Um dies weiter zu untersuchen, muß neben der Betrachtung der Abhängigkeit des Energieauflösungsvermögens von der gewählten Zustandszahl besonderer Augenmerk auf die im Kapitel 7.4 vorgestellte Approximation gelegt werden. Diese hilft bei der Bewältigung sehr großer Systeme durch eine Reduktion des Speicherbedarfs, allerdings konnte in dieser Arbeit nicht mehr der Effekt der Approximation auf die Genauigkeit untersucht werden. Da aber die konstruierten Operatoren mit den "wahren" Operatoren elementweise verglichen wurde, ist davon auszugehen, daß auch recht große Grenzwerte von etwa 10^{-5} zu guten Ergebnissen führen.

Eine weitere Verbesserung liegt in der Parallelisierung gerade der Quantenchemie-DMRG. Im Abschnitt A.4 wird die Parallelisierung vorgestellt, wie sie insgesamt in das Programm eingebaut wurde. Nun zeichnen sich die meisten Modelle, welche hier betrachtet wurden, dadurch aus, daß nur sehr wenig Operatoren in einem DMRG-Schritt ausgewertet werden müssen[1] – dies aber in eventuell recht großen Unterräumen. Daher wurde die Auswertung *eines* Summanden parallelisiert.
In der Quantenchemie ist aber sofort aus der Form des Hamiltonians (7.1) ersichtlich, daß in jedem DMRG-Schritt sehr viele Summanden ausgewertet werden müssen. Hier würde sich eine Parallelisierung der Gestalt anbieten, daß jeder Knoten die Auswertung *eines* Operators der Form $c^+_{i\sigma}c^+_{j\sigma'}c_{l\sigma'}c_{k\sigma}$ in *ihrer Gesamtheit* übernimmt und man die Parallelisierung daher zunächst über die Summanden stattfinden läßt. In einem zweiten Schritt ließen sich dann Gruppen von Prozessoren definieren, die die Auswertung eines Terms kollektiv übernehmen – wie bereits implementiert – und die Summe über die $c^+_{i\sigma}c^+_{j\sigma'}c_{l\sigma'}c_{k\sigma}$ sollte dann über das Kollektiv der Gruppen parallelisiert werden. Durch die Größe dieser Gruppen kann dann kontinuierlich zwischen den beiden Extremen gewählt werden. Auf der einen Seite liegt dabei die sequentielle Auswertung der Summe im Hamiltonian (aber mit maximaler Parallelisierung der Auswertung eines Summanden) und auf der anderen Seite die komplette Parallelisierung der Summe (aber mit lokaler und sequentieller Auswertung eines Summanden auf einem Prozessor).

[1] Dies liegt an den nur auftretenden Termen der nächsten-Nachbar- oder übernächsten-Nachbar-Wechselwirkung. Dadurch werden in einem Term nie mehr als zwei Fragmente miteinander verknüpft.

Während der Untersuchung zu dimerisierten Spinsystemen in Kapitel 5 wurde auch untersucht, inwieweit logarithmische Korrekturen [99, 100] in die Betrachtungen einbezogen werden müssen. Es stellte sich dabei heraus, daß in dem hier mit hoher numerischer Genauigkeit betrachtenden System diese offenbar zu klein waren. Daher sollte sich an die behandelte und geklärte Fragestellung eine Untersuchung zu den Größen dieser Korrekturen anschließen. Hierzu werden dann dimerisierte Spinketten mir nächster-Nachbar-Wechselwirkung herangezogen werden.

Die ungeordneten Spinketten des Kapitels 4 zeigten neben einem Quantenphasenübergang auch ein Verhalten, welches im Widerspruch zu zu der RSRG steht. Dies kann durch leichte Modifikation des bestehenden DMRG-Programms für andere Verteilungen noch genauer untersucht werden. Insbesondere Verteilungen, die nicht beschränkt sind, können hier noch weitere Überraschungen zeigen, da durch sie auch Vorzeichenwechsel in den Kopplungen für kleine Unordnungsstärken auftreten können.

Anhang A

Darstellung der Implementation

“We cannot direct the wind,
but we can adjust the sails.”
K. Suzaki

A.1 Aufbau des Programms

Das gesamte Dichtematrix-Renormierungsgruppe-Programm wurde in `C++` verfaßt. Diese Sprache hat sich dabei wegen ihres objekt-orientierten Ansatzes als besonders nützlich erwiesen.

Beispielsweise ist durch die Nutzung eines `template`s eine fast symbolische Beschreibung eines Hamiltonians möglich.
Der Vererbungsmechanismus über virtuelle Basisklasse wurden beispielsweise den weiter unten aufgeführten Operatortermen angewandt. Die Vererbung allgemein ermöglichte die Definition der Klasse `System` (s.u.), die bei der Anwendung auf physikalische Probleme um die konkreten Hamiltonoperatorterme erweitert werden muß.

Es wurden zur Implementation Klassen eingeführt, die die Struktur der DMRG wiedergeben:

System Diese Klasse implementiert ein Fragment oder eine einzelne Site, die ja nichts anderes ist als ein Fragment der Länge eins. Das zu untersuchende Ge-

samtsystem ist ein Feld von Systemen – gewöhnlich vier:
$\text{Fragment}_{\text{links}}$–$\text{Site}_1$–$\text{Site}_2$–$\text{Fragment}_{\text{rechts}}$
Spezifische Probleme sind aus dieser Klasse abgeleitet und implementierten beispielsweise den lokalen Hamiltonian sowie die notwendigen Operatoren (z.B. s_i^z oder c_j^+) in Matrizenform für die lokale Basis – in $s = 1/2$-Spinsystemen beispielsweise (2×2)-Matrizen.

SuperSystemInfo ist eine Klasse, die aus einem Feld von **System** besteht, und stellt das Gesamtsystem, welches untersucht wird, dar. In dem gewöhnlichen "Finite System Size" Dichtematrix-Renormierungsgruppe-Algorithmus beinhaltet dieses **SuperSystemInfo** vier **Systeme** - also zwei große Fragmente und zwei einzelne Sites. Die Klasse `SuperSystem` ist die Operklasse hierzu und dient hauptsächlich dazu, den Zustandsvektor zu speichern und Diagonalisierungen durchzuführen. Die Klasse `SuperSystemInfo` übernimmt zudem die kombinatorisch und verwaltungstechnisch aufwendige Arbeit des Abzählens von Zuständen mit fester $N_\downarrow/N_\uparrow$-Besetzung.

IndexConfig und SegmentConfig zählen die Zustände in den jeweiligen Systemen und daraus resultierendem `SuperSystem` mit fester Spin-Up/Spin-Down-Zahl durch. Weiterhin wurde noch Iteratoren für diese Klassen implementiert, die es gestatten, über alle Konfigurationen, die in einem `SuperSystem` enthalten sind, Schleifen auszuführen.

CompositeOperator ist eine Liste von **CompositeOperatorTerm** (s.u.) und implementiert das Auswerten des Gesamtoperators durch Auswertung der **CompositeOperatorTerm**.

CompositeOperatorTerm ist ein abstrakte Basisklasse, welche die Anwendung eines einzelnen Operatorterms wie etwa $\hat{H}_i$, $S_i^+ S_j^-$, n_i oder $c_i^+ c_j^+ c_k^- c_l^-$ auf einen Zustand ψ ausführt und dies auf einen weiteren Zustand ϕ oder einen bestimmte Richtung im Hilbertraum – notwendig zur Erzeugung des Startvektors des Davidsondiagonalisiers – projeziert.

SingleOperatorTerm ist eine von `CompositeOperatorTerm` abgeleitete Klasse, die einen Operator, der nur auf *einem* Fragment wirkt, beschreibt.

NOperatorTerm ist eine von `CompositeOperatorTerm` abgeleitete Klasse, welche Mehrfachoperatoren implementiert. Gemeint sind hiermit Operatoren, deren Bestandteile auf Sites wirken, welche in unterschiedlichen Fragmenten zu finden sind. Hierzu wurden die Auswertungsroutinen von `SingleOperatorTerm`

für die Anwendung auf bestimmte `IndexConfig`s verallgemeinert und die Anwendung des `NOperatorTerm`s auf einen Zustand $|\Psi\rangle$ durch Einfügen von Zwischenzuständen auf die Auswertung von `SingleOperatorTerm`en zurückgeführt.
Sei z.B. der Mehrfachoperator $c_i^+ c_j$ und die Sites i und j befinden sich in den Fragmenten 1 und 2. Dann wird $|\Phi\rangle = c_i^+ c_j |\Psi\rangle$ durch temporäres Nutzen eines Zwischenzustandes $|\Psi_z\rangle = c_j |\Psi\rangle$ auf $|\Phi\rangle = c_i^+ |\Psi_z\rangle$ reduziert. Der Zwischenzustand $|\Psi_z\rangle$ kann danach verworfen werden. Dieses Vorgehen ermöglicht den Aufruf der `SingleOperatorTerm`-Routinen, welche die durch die `SuperSystemInfo` eingeführten, komplizierten Enumerationen beherrschen, für beliebig zusammengesetzte `NOperatorTerm`e. Dabei kann es nötig sein, die den `NOperatorTerm` konstituierenden `SingleOperatorTerm`e zu vertauschen. Bei fermionischen Operatoren mit den bekannten Antikommutationsregeln bewirkt dies Vorzeichenwechsel, welche in Anhang B vorgestellt und ihre Regeln bewiesen werden.

Operator Dies sind die Matrizen, die die Operatoren in den endlichen Hilberträumen, wie sie in der Dichtematrix-Renormierungsgruppe benutzt werden, speichern. Dies geschieht hier in Spin-Unterräumen, um den Hilbertraum in Spin-Unterräume zerfallen zu lassen. Weiterhin tragen die `Operator` auch die $\Delta_\uparrow$ und $\Delta_\downarrow$ in sich, um die Spinsegmente bestimmen zu können in die der `Operator` vermittelt.

A.2 Weitere Interna

Zur Diagonalisierung der Hamiltonmatrix in der lokalen Basis der üblicherweise benutzten vier Fragmente (s. Kapitel) wird das Davidsonverfahren genutzt [46]. Die Bestimmung der Eigenwerte der Dichtematrix geschieht mit einem Verfahren aus [28].

Die Speicherung der Systeme, welche über die Klasse `Operator` vor allem die speicherintensiven Matrizen beinhalten, kann völlig transparent über Speichermodell-Klassen geschehen. Derzeit stehen im Kernspeicher gehaltene Liste und auf lokalen Festplatten ausgelagerte Systeme als Varianten zur Verfügung. Die Übertragung der Daten auf alle Knoten eines Parallelrechners geschieht dabei automatisch – nur der Hauptknoten braucht mit einem der Modelle "belastet" werden.

A.3 Weiteres zur Programmierung

Das Gesamtpaket zur Dichtematrix-Renormierungsgruppe umfaßt mittlerweile ca. 62.000 Zeilen. Hinzu kommen diverse Hilfsprogramm wie etwas der exakte Diagonalisierer zur Bestimmung des Strukturfaktors der Spinketten (s. Kapitel 4.5) oder ein Programm zur Diagonalisierung des $t_1 - t_2$-Hubbardmodells bei $U = 0$ (s. Kapitel 6).

Weiterhin wurde intensive Shell-Skript-Programmierung der `bash` mit Hilfe der beiden Programme `awk` und `sed` zur Auswertung und zur perfekten Auslastung der benutzten Rechnercluster betrieben. Auch die Auswertung der Daten wurde zum großen Teil durch Shell-Programmierung mit `awk` und `sed` realisiert. Für die benötigten Fits wurden `gnuplot` und `xmgr` unter Linux und AIX eingesetzt.

Das Programm lief in verschiedenen Rechenzentren unter den Betriebssystemen Linux, AIX, IRIX, SunOS, CrayOS auf RS6k-Workstations, SP2-[1,2] und SP3-Parallelrechner[3], PC-Workstations[2,4], Cray T3e[5], SparcStation[6], DEC Alpha-Rechnern[2,7] und SGI Origin[8], d.h. DMRG-Rechnungen können mit dem entwickelten DMRG-Paket auf den unterschiedlichsten Rechnern durchgeführt werden.

Das Programm nutzt die `DoLIB` von PD Dr. Wolfgang Wenzel für die wesentlichen Datenstrukturen wie etwa Vektoren, Stacks oder Matrizen.

[1] SP2 des HRZ der Universtät Dortmund

[2] Rechner des Fachbereichs Physik an der Universtät Dortmund

[3] SP3 des Forschungszentrum Karlsruhe und der Universtät Karlsruhe

[4] Rechner der Theoretischen Physik der Universtät Saarbrücken

[5] Forschungszentrum Jülich

[6] Rechner `dx1` des HRZ der Universtät Dortmund

[7] Forschungszentrum Karlsruhe

[8] Rechenzentrum der Universität Düsseldorf

A.4 Parallelisierung

Das DMRG-Programm wurde für einen homogenen Parallelrechner (alle Knoten besitzen dieselbe CPU) parallelisiert. Hierzu wird die Hauptarbeit der DMRG (das ist die Berechnung von $H\,|\Psi\rangle$) über die Spinsegmentierung auf die verschiedenen Knoten verteilt.

Auch der Aufbau der reduzierten Dichtematrix wurde parallelisiert. Hingegen blieben kleinere Routinen wie etwa die Diagonalisierung der Dichtematrix (< 1‰ der CPU-Zeit) sequentiell, da sie nur unwesentlich zur Gesamtrechenzeit beitragen (zusammen etwa 1%).

Und der Annahme eines homogenen Parallelrechners läßt sich eine optimale Last pro CPU definieren:

$$\mathrm{Load}_{\mathrm{opt}} := \frac{\sum\limits_{i=1}^{M} L_i}{N_{\mathrm{CPU}}} \tag{A.1}$$

wenn die L_i die Lasten (= Längen) der Spinsegmente i sind. Man beachte, daß $\mathrm{Load}_{\mathrm{opt}}$ die Last ist, die jeder Prozessor bearbeiten muß.

Sollte das Programm derart parallelisieren, so wäre das Optimum erreicht, da kein der CPUs Leerlauf aufweisen würde. Da die Spinsegmente aber unterschiedliche Größe besitzen ist im allgemeinen eine perfekte Aufteilung der Segmente nicht möglich, d.h. einige Prozessoren werden mehr Arbeit erledigen müssen als andere, so daß die Lasten nun einer Verteilung gehorchen. Daraus folgt aber: $\max\limits_{i\in[1;N]} \mathrm{Load}_{\mathrm{real}} > \mathrm{Load}_{\mathrm{opt}}$, so daß nun einige Prozessoren auf das Ende der Arbeit der anderen Prozessoren warten müssen.

Die in einem ersten Ansatz entstandene Parallelisierung nimmt darauf keinerlei Rücksicht und verteilt die Spinsegmente mit einer "Modulo"-Strategie: Das Spinsegmente i wird auf dem Prozessor $i \mod N_{\mathrm{CPU}}$ berechnet. Dies ist im oberen Teil von Bild A.1 dargestellt. Man sieht sofort, daß die "schwarze" CPU deutlich weniger Arbeit (kleinere schwarze Fläche in der Abbildung) zu bewerkstelligen hat als die beiden anderen CPUs. Dies führt dazu, daß die "schwarze" CPU die Arbeit eher beendet und im Leerlauf verharrt, während die anderen CPUs noch rechnen.

Dies ist auch in den erhaltenen Laufzeiten der Energieberechnung ersichtlich. Für eine offene Hubbardkette mit den Parametern $L = 20$, $m = 100$, $U = 2$, $t_2 = 0$ und $N_\downarrow/N_\uparrow = 10/10$ wurden die folgenden Laufzeiten[9] erhalten: mit 2 Prozessoren $739s$ und bei der Verwendung von 4 CPUs $623s$. Daraus ist sofort ersichlich, daß die Skalierung der Laufzeiten in dieser "Mod"-Parallelisierung nicht optimal wie durch (A.1) beschrieben ist.

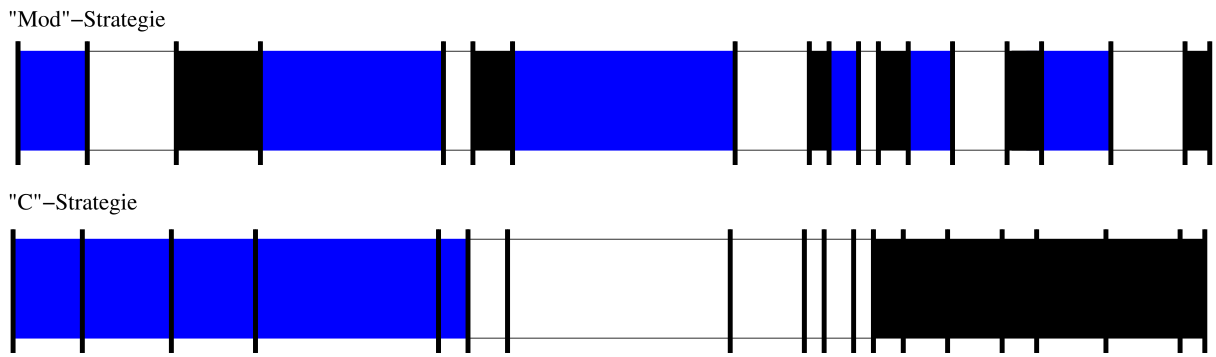


Abbildung A.1 Darstellung des Loadbalancing der Parallelisierung. Die Farben symbolisieren die drei Prozessoren des Parallelrechners. Die Kästchen zeigen die Größe des jeweiligen Spinsegments.

Ein etwas geschickterer Parallelisierungsansatz bündelt die Segmente und verschiebt durch eine Optimierung die Grenze zwischen den Arbeitsbereichen der Prozessoren wie im unteren Teil der Abbildung A.1 zu sehen. Dadurch lassen sich die durchschnittlichen Lasten näher an den optimalen Wert von $\mathrm{Load}_{\mathrm{opt}}$ bringen.

Der Hauptvorteil liegt dabei aber nicht in der besseren Ausnutzung der Prozessorenleistung, sondern vor allem darin, daß eine andere Routine der benutzten Bibliothek (MPI) [134, 135] aufgerufen werden kann. Während in dem ersten Szenario der Modulo-Aufteilung die Beiträge der einzelnen Prozessoren nach Auswertung der Operatoren aufsummiert werden müssen (MPI-Routine: `MPI_Allreduce`), kann bei einfach zusammenhängenden Datenblöcken wie in dem zweiten Szenario die Routine `MPI_Allgatherv` benutzt werden, die den Kommunikationsaufwand drastisch reduziert. In der Tat wurde bei Testläufen des Hubbardprogramms beobachet, daß bei einer Prozessorzahl von etwa $10 - 12$ die Kommunikation beginnt, die Rechenzeit zu dominieren, so daß eine Erhöhung der CPU-Anzahl sogar zu einer schlechteren Parallelisierung führt. Durch Benutzen eines Aufteilungsalgorithmus, der die Spinsegmente in Blöcken auf die Prozessoren verteilt, kann dies umgangen werden.

[9] auf den Alpha-Rechnern des Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe

Strategie	$\frac{\max(\text{Load}_i)}{\text{Load}_{\text{opt}}}$
"Mod"	$1,2424 \pm 0,0027$
C1	$1,1543 \pm 0,0018$
C2	$1,1556 \pm 0,0018$
C3	$1,1110 \pm 0,0012$
C4	$1,1662 \pm 0,0019$

Tabelle A.1: Die Leistung verschiedener Strategien bei 100 Spinsegmenten zufallsverteilter Länge auf 8 CPUs. Es wurden jeweils 1000 Zufallsverteilungen gemittelt. Die Fehler sind die Varianzen der Stichprobe. Die Definition der Strategien C1-C4 ist in den Tabellen 51, 51 und 51 gegeben. Die "Mod"-Strategie wird im Text erläutert. Am leistungsfähigsten hat sich das Vorgehen nach C3 herausgestellt.

Um verschiedene Ansätze zu vergleichen, wurde ein kleines Simulationsprogramm erstellt, welches die Verteilungsstrategieren auswerten sollte. Dazu wurden fikitv 100 Spinsegmente zufallsverteilter Länge angenommen und auf 8 virtuellen CPUs verteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 51 wiedergegeben. Im Vergleich zur "Mod"-Strategie läßt sich die Wartezeit des schnellsten Prozessors um ca. 50% reduzieren.

Strategie	Code

Initialisierung: Auffüllen der CPUs bis zu $\mathrm{Load}_{\mathrm{opt}}$.
Der letzte Prozessor erhält zudem den Überhang.

```
int current = Max(v,S);
```

C1

```
while(change) {
   change=0;
   for(int i=0;i<S.size()-1;i++) {
      S[i]++; // add one segment
      int newmax = Max(v,S);
      if(newmax < current) { // success !!!!
         current = newmax;
         change = 1;
      }
      else // no success ... go back
         S[i]--;
   }
}
```

C2

```
while(change) {
   change=0;
   int i=0;
   while(i<S.size()) {
      S[i]++; // add one segment
      int newmax = Max(v,S);
      if(newmax < current) { // success !!!!
         current = newmax;
         change = 1;
         i = 0;
      }
      else { // no ... go back
         S[i]--;
      i++;
      }
   }
}
```

Tabelle A.2: Definition der Strategien C1,C2 zur Parallelisierung. $\mathtt{S}_i$ enthält die Nummer des Startsegments für den Arbeitsblock der CPU i. `Max(v,S)` bestimmt das Maximum der Lasten bei der Aufteilung `S` mit den Segmentlängen im Feld v.

<table>
<tr><th>Strategie</th><th>Code</th></tr>
<tr><td colspan="2">Initialisierung: Auffüllen der CPUs bis zu Load_{opt}.
Der letzte Prozessor erhält zudem den Überhang.
<code>int current = Max(v,S);</code></td></tr>
<tr><td>C3</td><td><pre>while(change){
    change=0;
    int i=0;
    while(i<S.size()){
       for(int k=i;k<S.size()-1;k++)
          S[k]++; // add segments
       int newmax = Max(v,S);
       if(newmax < current) { // success
          current = newmax;
          change = 1;
       }
       else // no ... go back
          for(int k=i;k<S.size()-1;k++)
             S[k]--; // go back
       i++;
    }
}</pre></td></tr>
</table>

Tabelle A.3: Definition der Strategie C3 zur Parallelisierung. $\mathtt{S}_i$ enthält die Nummer des Startsegments für den Arbeitsblock der CPU i. `Max(v,S)` bestimmt das Maximum der Lasten bei der Aufteilung `S` mit den Segmentlängen im Feld v.

<table>
<tr><th>Strategie</th><th>Code</th></tr>
<tr><td colspan="2">Initialisierung: Auffüllen der CPUs bis zu Load_{opt}.
Der letzte Prozessor erhält zudem den Überhang.
<code>int current = Max(v,S);</code></td></tr>
<tr><td>C4</td><td><pre>while(change){
    change=0;
    int i=0;
    while(i<S.size()){
       for(int k=i;k<S.size()-1;k++)
          S[k]++; // add segments
       int newmax = Max(v,S);
       if(newmax < current) { // success !
          current = newmax;
          change = 1;
          i=0;
       }
       else { // no ... go back
          for(int k=i;k<S.size()-1;k++)
             S[k]--; // go back
          i++;
       }
    }
}</pre></td></tr>
</table>

Tabelle A.4: Definition der Strategie C4 zur Parallelisierung. $\mathtt{S}_i$ enthält die Nummer des Startsegments für den Arbeitsblock der CPU i. `Max(v,S)` bestimmt das Maximum der Lasten bei der Aufteilung `S` mit den Segmentlängen im Feld v.

Anhang B

Vorzeichenbestimmung bei fermionischen N-Operatoren

Bei der Implementierung von fermionischen n-fach Operatoren (s. `NOperatorTerm` in Kapitel A.1) ist es notwendig, das Vorzeichen des N-Operators bei der Anwendung in verschiedenen Segmenten des Gesamtsystems zu ermitteln. Der Zustand, auf den der Operator wirken soll, wird dabei als Produkt von Erzeugern auf den Vakuum-Zustand geschrieben und die einzelnen Operatoren, die den N-Operator konstituieren werden müssen dann an die entsprechende Stelle "geschoben" werden. Im folgenden sei $\vec{l}$ der Vektor der Sites, auf die fermionische Operatoren $c^+_{l_i}$ und c_{l_i} wirken und es gelte o.B.d.A. $\underset{\substack{i<j \\ i,j\in\{1,\ldots,n\}}}{\forall} \quad l_i < l_j$.

Es wird die Abkürzung

$$u_a^{b-1} := \prod_{i=a}^{b-1} (-1)^{n_i}$$

benutzt, wobei n_i die Besetzungzahl der Site i ist.

<u>Behauptung:</u>
Es gilt für das Vorzeichen eines N-Operators V^N:

$$n \quad \text{gerade} \quad : \quad V^N = \prod_{i=1}^{\frac{N}{2}} u_{l_{2i-1}}^{l_{2i}-1}$$

$$n \quad \text{ungerade} \quad : \quad V^N = \prod_{i=0}^{\frac{N-1}{2}} u_{l_{2i}}^{l_{2i+1}-1} \quad \text{mit} \quad l_0 := 1$$

<u>ZWISCHENBEHAUPTUNG:</u>
Für $a < b < c < d$ gilt

$$u_a^{d-1} u_b^{c-1} = u_a^{b-1} u_c^{d-1} \tag{B.1}$$

<u>BEWEIS DER ZWISCHENBEHAUPTUNG:</u>

$$\begin{aligned}
u_a^{d-1} u_b^{c-1} &= \prod_{i=a}^{d-1} (-1)^{n_i} \cdot \prod_{j=b}^{c-1} (-1)^{n_j} \\
&= \prod_{i=a}^{b-1} (-1)^{n_i} \cdot \underbrace{\prod_{j=b}^{c-1} (-1)^{n_j} \cdot \prod_{k=b}^{c-1} (-1)^{n_k}}_{=1} \cdot \prod_{l=c}^{d-1} (-1)^{n_l} \\
&= u_a^{b-1} u_c^{d-1} \qquad \square
\end{aligned}$$

<u>BEWEIS DER BEHAUPTUNG:</u>
Der Beweis wird induktiv über N geführt.
Induktionsvoraussetzungen mit ($C_l = c_l$ oder $C_l = c_l^+$ und $D_m = c_m$ oder $D_m = c_m^+$ wobei $l < m$):

$\underline{n=1}$: $C \prod_{i=1}^{N} \left(c_i^+\right)^{n_i} |0\rangle$

$$= V^1 \cdot \prod_{i=1}^{l-1} \left(c_i^+\right)^{n_i} \cdot C \cdot \prod_{j=l}^{N} \left(c_j^+\right)^{n_j} |0\rangle$$

mit $V^1 = u_1^{l-1}$ ist offensichtlich wegen der Antikommutatoren für fermionische Operatoren

$\underline{n=2}$: $CD \prod_{i=1}^{N} \left(c_i^+\right)^{n_i} |0\rangle$

$$= V^2 \cdot \prod_{i=1}^{l-1} \left(c_i^+\right)^{n_i} \cdot C \cdot \prod_{j=l}^{m-1} \left(c_j^+\right)^{n_j} \cdot D \cdot \prod_{k=m}^{N} \left(c_k^+\right)^{n_k} |0\rangle$$

mit $V^2 = u_{m-1}^{l}$ da zuerst für D der Fall $n = 1$ anwendbar ist (ergibt u_1^{m-1}) und (wegen $l < m$) für C noch ein weiteres Mal (ergibt u_1^{l-1}). Aus B.1 folgt der Fall $n = 2$.

Induktionsschluß $N \rightarrow (N+2)$:

Da $\underset{\substack{i<j \\ i,j \in \{1,\ldots,n\}}}{\forall} l_i < l_j$ gilt insbesondere $l_N < l_{N+1} < l_{N+2}$. Daraus folgt, daß die zuerst durchzuführende Durchtauschung der Operatoren auf den Sites l_{N+2} und l_{N+1} in dieser Reihenfolge zum Vorzeichen die Faktoren $u_1^{l_{N+2}-1}$ und $u_1^{l_{N+1}-1}$ beiträgt. Daraufhin werden die restlichen N Operatoren durchgetauscht, d.h. es gilt $V^{N+2} = V^N \cdot u_1^{l_{N+1}-1} \cdot u_1^{l_{N+2}-1} \overset{\text{B.1}}{=} V^N \cdot u_{l_{N+1}}^{l_{N+2}-1}$. Dann folgt unmittelbar

$$\begin{aligned}
\underline{n \text{ ungerade}} \quad : \quad V^{N+2} &= V^N \cdot u_{l_{N+1}}^{l_{N+2}-1} \\
&= \prod_{i=0}^{\frac{N-1}{2}} u_{l_{2i}}^{l_{2i+1}-1} \cdot u_{l_{N+1}}^{l_{N+2}-1} \\
&= \prod_{i=0}^{\frac{N+1}{2}} u_{l_{2i}}^{l_{2i+1}-1} \\
\underline{n \text{ gerade}} \quad : \quad V^{N+2} &= V^N \cdot u_{l_{N+1}}^{l_{N+2}-1} \\
&= \prod_{i=1}^{\frac{N}{2}} u_{l_{2i-1}}^{l_{2i}-1} \cdot u_{l_{N+1}}^{l_{N+2}-1} \\
&= \prod_{i=1}^{\frac{N+2}{2}} u_{l_{2i-1}}^{l_{2i}-1} \qquad \square
\end{aligned}$$

Dadurch ergibt sich anschaulich folgendes Bild (Abbildung B.1). Für das Vorzeichen bei einer geraden Anzahl von Operatoren muß geht der Faktor $(-1)^{n_i}$ für die Sites i ein, welche in der Darstellung schwarz gefüllt wurden und für eine ungerade Anzahl sind es die Sites, welche in den nicht gefüllten Bereichen liegen.

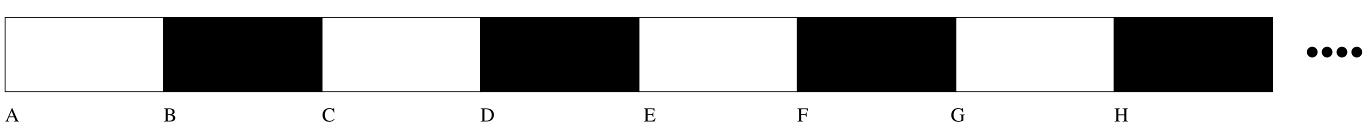


Abbildung B.1 Graphische Darstellung der Vorzeichenbeiträge von Sites auf einzelnen Fragmenten zum Gesamtvorzeichen

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Beiträge, die während dieser Arbeit entstanden

- **K. Hamacher, C. Gros and W. Wenzel.** *"Destruction of Fermi-surface pockets in interacting electron systems"*, to be submitted to Phys. Rev. Lett.
- **K. Hamacher, J. Stolze and W. Wenzel.** *"Disorder Induced Quantum Phase Transition in Random-Exchange Spin*-1/2 *Chains"*, submitted to Phys. Rev. Lett.
- **J. Sirker, A. Klümper and K. Hamacher.** *"Groundstate properties of two-dimensional dimerized Heisenberg models"*, submitted to Phys. Rev. B
- **K. Hamacher, H. Merlitz and W. Wenzel.** *"Stochastic Tunneling Methods in Low Dimensional Optimization Problem"*, submitted to J. Chem. Phys.
- **Claudius Gros, Roser Valenti, J.V. Alvarez, Kay Hamacher und Wolfgang Wenzel**. *"Test of the frustrated spin-clsuter model to describe the low-temperature physics of* NaV_2O_5*"*, Phys. Rev. B (Rapid Comm.), **62**(2000)R14617 - R14620
- **Philipp Stampfuß, Kay Hamacher und Wolfgang Wenzel**. *"A massively parallel configuration-selecting multi-reference configuration interaction implementation"*, J. Mol. Struc. (THEOCHEM), **506**(2000)99 - 106
- **Kay Hamacher**, Eingeladener Vortrag *"Berechnungen von quantenmechanischen Korrelation mit der DMRG"*, Fachbereich Physik, Universität Marburg, 23. April 2001
- **K. Hamacher** Poster *"Two Aspects of Correlations in Spin-Chains: Breakdown of Universality in Random-Exchange* $S = \frac{1}{2}$ *XXZ Chains and Results for dimerized 2D-Heisenberg-Systems"* auf dem Symposium *"New Trends in DMRG"*, Forschungszentrum Jülich, 23. Juli 2001
- **Kay Hamacher, Joachim Stolze, Wolfgang Wenzel, Gerhard Müller, Heinrich Röder**, Poster *"Correlations in Random-Exchange* $S = \frac{1}{2}$ XXZ*-Chains - Breakdown of Universality"*, Korrelationstage 2001, Max-Planck-Institut für komplexe Systeme, Dresden, 14-17. Februar 2001.

Symbolverzeichnis

Die folgende Aufstellung soll einen Überblick über einige Symbole und Abkürzungen geben. Griechische Buchstaben und Spezialzeichen sind den lateinischen Buchstaben vorangestellt.

Symbol bzw. Abkürzung	*Erläuterung*	*Kapitel bzw. Formel*	*Seite(n)*
$\lvert\uparrow\rangle, \lvert\downarrow\rangle$	Ket-Vektor für Spin Up bzw. Down	–	–
δ	Dimerisierung in Heisenbergketten	5.1	76
Δ	zz-Kopplung in Spinketten	4.3	41
ΔE	Anregungslücke in dimerisierten Heisenbergketten	5.2	84
Δk	Verschiebung der Fermipunkte im Hubbardmodell	6.5	97
$\eta_{x,z}$	Zerfallsexponent der Korrelationswerte in Spinketten	4	39
ξ	Korrelationslänge der z-Korrelationsfunktion in Spinketten	4.7	50
A_z	Asymptotischer Wert der z-Korrelationsfunktion in Spinketten	4.5	50
$E_{U=0,rel}$	Relative Energie, um $n(E)$ vergleichen zu können	6.10	102
G	Verworfenes Gewicht in der DMRG	2.5	20
H_{H}	Heisenberg-Hamiltonian	4.1	39
J_1	Nächste-Nachbar-Kopplung in dimerisierten Heisenbergketten	5.1	76
J_2	Übernächste-Nachbar-Kopplung in dimerisierten Heisenbergketten	5.1	76
$J_0(x)$	Besselfunktion nullter Ordnung	6.3	93
$J_1(x)$	Besselfunktion erster Ordnung	6.3	93
k_1,k_2	Fermiwellenzahlen im Hubbardmodell	–	97
L	Anzahl der Sites in einem System	–	–
m	Anzahl der in der DMRG mitgenommenen Zustände	2	5
N	Anzahl der Sites in einem System	–	–
$n(k)$	Dichteverteilungsfunktion in periodischen Hubbardketten	–	113
$n(E)$	Dichteverteilungsfunktion in offenen Hubbardketten	6.4	95
$s_{1,2,3,4}$	Spins im Clustermodell für NaV_2O_5	3.2	28
T	Temperatur in der TMRG	5.2.1	78
t bzw. t_1	nächstes-Nachbar-Hopping im Hubbardmodell	6.2	88
t_2	übernächstes-Nachbar-Hopping im Hubbardmodell	6.2	88
t_{ij}	Einteilchenintegrale in der Quantenchemie	7.1	129
U	Onsite-Energie im Hubbardmodell	6.2	88
V_{ijkl}	Zweiteilchenintegrale in der Quantenchemie	7.1	129
v_1,v_2	Fermigeschwindigkeiten im Hubbardmodell	6.6	122
w	Breite der Verteilung der xx-Kopplung in Spinketten	4.3	41

Literaturverzeichnis

[1] Peter Fulde. *Electron Correlations in Molecules and Solids*. Solid-State Sciences. Springer, Berlin, 3. Ausgabe, 1995.

[2] Heinz Georg Schuster. *Deterministisches Chaos*. VCH, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 2. Ausgabe, 1994.

[3] L.D. Landau und E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik : Band 3 Quantenmechanik*. Akademie Verlag, Berlin, 9. Ausgabe, 1979.

[4] Duward F. Shriver, Peter W. Atkins, und Cooper H. Langford. *Anorganische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.

[5] P.W. Atkins und R.S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Oxford, 3. Ausgabe, 1997.

[6] Kaoru Ohno, Keivan Esfarjani, und Yoshiyuki Kawazoe. *Computational Materials Science*. Solid-State Sciences. Springer, Berlin, 1999.

[7] Kei Yosida. *Theory of Magnetism*. Solid-State Sciences. Springer, Berlin, 1998.

[8] P.M. Chaikin und T.C. Lubensky. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

[9] Gerd Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Vieweg, Braunschweig, 2000. Seiten 142-143.

[10] Harald Ibach und Hans Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin;Heidelberg;New York, 4. Ausgabe, 1995.

[11] Walter A. Harrison. *Solid State Theory*. Dover Publications, New York, 1980.

[12] Neil W. Ashcroft und N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Fort Worth, international Ausgabe, 1976.

[13] Ingo Peschel, Xiaoqun Wang, Matthias Kaulke, und Karen Hallberg, editors. *Density-Matrix Renormalization – A New Numerical Method in Physics*, Lecture Notes in Physics, Berlin, 1999. Springer.

[14] Steven R. White. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Phys.Rev.Lett.*, 69(19):2863–2866, 1992.

[15] Steven R. White. Density-matrix algorithms for quantum renormalization groups. *Phys.Rev.B*, 48(14):10345–10356, 1993.

[16] Chunli Zhang, Eric Jeckelmann, und Steven R. White. Density matrix approach to local hilbert space reduction. *Phys.Rev.Lett.*, 80(12):2661–2664, 1998.

[17] Mark J. Winter. *d-Block Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1994.

[18] C.A. Doty und D.S. Fisher. *Phys. Rev. B*, 45:2167, 1992.

[19] D.S. Fisher. *Phys. Rev. B*, 50:3799, 1994.

[20] Jesko Sirker. Zweidimensionale dimerisierte Heisenbergmodelle, 2000. Diplomarbeit, Universität Köln.

[21] Kenneth G. Wilson. Problems in physics with many scales of length. *Scientific American*, pages 158–179.

[22] Kenneth G. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47(4):773–838, 1975.

[23] H. Eugene Stanley. Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena. *Rev.Mod.Phys.*, 71(2):S358–S366, 1999.

[24] Introduction to the Renormalization Group. Shang-keng ma. *Rev. Mod. Phys*, 45(4):589–614, 1973.

[25] Nigel Goldenfeld. *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Frontiers in Physics. Perseus Books, Boston, 1992.

[26] Lecture Phys210B "Renormalization Group & Critical Phenomena" von T. Hwa, Fall-Quarter 1998, University of California, San Diego.

[27] Franz Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer, Berlin;Heidelberg;New York, 4. Ausgabe, 1993.

[28] William H. Press et al. *Numerical Recipies in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

[29] Gene H. Golub und Charls F. Van Loan. *Matrix Computations*. The Johns Hopkins University Press, Baltimore, 3. Ausgabe, 1996.

[30] Vorlesung "Numerik I" von F. Locher et al. im Sommersemester 1996, Fern-Universität Hagen.

[31] Vorlesung “Computeranwendungen in der theoretischen Physik” von J. Stolze im Wintersemester 1997/1998, Universität Dortmund.

[32] V.S. Viswanath und Gerhard Müller. *The Recursion Method*, Band 23 der *Lecture Notes in Physics*, pages 42–44. Springer, 1994.

[33] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, und Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087–1092, 1953.

[34] B.L. Hammond, W.A. Lester, und P.J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* . World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry. World Scientific, Singapore, 1994.

[35] I.H. Sloan und S. Joe. *Lattice Methods for Multiple Integration*. Oxford University Press, Oxford, 1994.

[36] Michael Springborg. *Methods of Electronic-Structure Calculations – From Molecules to Solids*. Wiley, Chichester, 2000.

[37] Attila Szabo und Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Mineola, 1996.

[38] Guy H. Grant und W. Graham Richards. *Computational Chemistry*. Oxford University Press, Oxford;New York;Toronto, 1995.

[39] Frank Stephan. *Entwicklung und Implementierung eines parallelen MRCI-Algorithmus*. PhD thesis, Dortmund University, Dortmund, 1996.

[40] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:864, 1964.

[41] Donald Voet und Judith G. Voet. *Biochemistry* . Wiley, New York, 2. Ausgabe, 1995.

[42] Thomas M. Devlin. *Textbook of Biochemistry with clinical correlations*. Wiley-Liss, New York, 4. Ausgabe, 1997.

[43] A. Furusaki and T. Hikihara. Kondo effect in XXZ spin chains. *Phys. Rev. B*, 58(9):5529–5538, 1998.

[44] S.R. White und R.M. Noack. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3487, 1992.

[45] R.M. Noack und S.R. White. *Phys. Rev. B*, 47:9243, 1993.

[46] Ernest R. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comp. Phys.*, 17:87–94, 1975.

[47] Beitrag von Ingo Peschel und Matthias Kaulke in [13], ab Seite 279.

[48] Roger M. Wiešner. *Gaps und Magnetisierungsplateaus in Spin-1/2 Heisenberg Systemen mit Leitergeometrie. Untersuchungen zu ihrer Entstehung mittels DMRG-Algorithmen*. PhD thesis, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal, Fachbereich Physik, 2000.

[49] Beitrag von E. Jeckelmann, C. Zhang und S. White in [13], ab Seite 337.

[50] R.J. Bursill. A density matrix renormalization group algorithm for quantum lattice systems with a large number of states per site. *Preprint cond-mat/9812349*, 1998.

[51] N. Shibata. Thermodynamics of the anisotropic Heisenberg chain calculated by the density matrix renormalization group method. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66:2221–2223, 1997.

[52] Das gesamte Kapitel 4 in [13] widmet sich der TMRG als weitergehende Entwicklung aus der DMRG.

[53] S. Moukouri und L.G. Caron. Thermodynamic Density Matrix Renormalization Group Study of the Magnetic Susceptibility of Half-Integer Quantum Spin Chains. *Phys.Rev.Lett.*, 77(22):4640–4643, 1996.

[54] T.D. Kühner und S.R. White. Dynamical Correlation Functions using the Density Matrix Renormalization Group. *Preprint cond-mat/9812372*, 1998.

[55] Maarten Steven Lucas du Croo de Jongh. *Density Matrix Renormalization Group Variants for Spin Systems*. PhD thesis, Universiteit Leiden, 1999. cond-mat/9908200.

[56] Patrik Henelius. Two-dimensional infinite-system density-matrix renormalization-group algorithm. *Phys. Rev. B*, 60(13):9561–9565, 1999.

[57] Beitrag von Ingo Peschel und Matthias Kaulke in [13], Vorträge von E. Carlon, M. Henkel und A. Kemper während des Symposiums “Neue Trends in der DMRG”, Forschungszentrum Jülich, 23. Juli 2001 und Vortrag von U. Schollwöck im Seminar “Aktuelle Probleme aus der Physik der kondensierten Materi”, Universität Dortmund, 2000.

[58] Tilman Enss und Ulrich Scholwöck. On the choice of the density matrix in the stochastic TMRG. *Preprint cond-mat/0106194*.

[59] Claudius Gros, Roser Valenti, J.V. Alvarez, Kay Hamacher, und Wolfgang Wenzel. Test of the frustrated spin-cluster model to describe the low-temperature physics of NaV_2O_5. *Phys. Rev. B (Rapid Comm.)*, 62(22):R14617 – R14620, 2000.

[60] Holger Smolinski, Claudius Gros, Werner Weber, Ulrich Peuchert, Georg Roth, Michael Weiden, und Christoph Geibel. NaV_2O_5 as a Quarter-Filled Ladder Compound. *Phys. Rev. Lett.*, 80(23):5164–5167, 1998.

[61] H.G. von Schnering et al. *Z. Kristallogr.*, 213:246, 1998.

[62] A. Meetsma et al. *Acta Crystallogr., Sect. C.: Cryst. Struct. Commun.*, 54:1558, 1998.

[63] M. Isobe und Y. Udea. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65:1178, 1996.

[64] Y. Fuji et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66:326, 1997.

[65] Claudius Gros und Valenti Roser. Magnon Splitting Induced by Charge Ordering in NaV_2O_5. *Phys. Rev. Lett.*, 82:976, 1999.

[66] Hitoshi Seo und Hidetoshi Fukuyama. Charge Ordering and Spin Gap in NaV_2O_5. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67:2602–2605, 1998.

[67] P. Thalmeier und P. Fule. *Europhys. Lett.*, 44:242, 1998.

[68] M. Mostovoy und D. Khomskii. *Solid State Commun.*, 113:159, 1999.

[69] Debanand Sa und Claudius Gros. *Eur. Phys. J. B.* zu veröffentlichen, Preprint: cond-mat/0004025.

[70] Tetsuo Ohama, Atsushi Goto, Tadashi Shimizu, Emi Ninomiya, Hiroshi Sawa, Masahiko Isobe, und Yutaka Ueda. Zigzag Charge Ordering in α‘-NaV_2O_5. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69(9):2751–2754, 2000.

[71] T. Yoshihama, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Nishi, Y. Fuji, M. Isobe, und Y. Ueda. Magnetic inelastic neutron scattering study of NaV_2O_5. *J. Phys. Chem. Sol.*, 60:1099–1100, 1999.

[72] T. *et al.* Yosihama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67:744, 1998.

[73] J.L. de Boer, A.M. Meetsma, J. Baas, und T.T.M. Palstra. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3962, 2000.

[74] S. van Smaalen und J. Lüdecke. *Europhys. Lett.*, 49:250, 1999.

[75] M.C. Cross und D.S. Fisher. *Phys. Rev. B*, 19:402, 1978.

[76] Stephen Wolfram. *The Mathematica Book*. Cambridge University Press, Cambridge, 3. Ausgabe, 1996.

[77] I. Affleck. *J. Phys.: Condens. Matter*, (1):3047, 1989.

[78] T. et al Yoshihama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67:744, 1998.

[79] M. Weiden. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, 103:1, 1997.

[80] Simon Trebst und Anirvan Sengupta. Spin-cluster model for the low-temperature phase of α'-NaV_2O_5. *Phys. Rev. B (Rapid Comm.)*, 62(22):R14613–R14616, 2000.

[81] Subir Sachdev. *Quantum Phase Transitions.* Cambridge University Press, Cambridge, 1999.

[82] Heiko Lueken. *Magnetochemie.* Teubner, Stuttgart, 1999.

[83] Lesley Smart und Elaine Moore. *Einführung in die Festkörperchemie* . Vieweg, Braunschweig, 2. Ausgabe, 1995.

[84] Wolfgang Nolting. *Grundkurs : Theoretische Physik Band VII : Viel-Teilchen-Theorie.* Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 3. Ausgabe, 1995.

[85] Olivier Kahn. *Molecular Magnetism.* Wiley-VCH, New York, 1993.

[86] Steven R. White. Spin Gaps in a Frustrated Heisenberg Model for CaV_4O_9. *Phys.Rev.Lett.*, 77(17):3633–3636, 1996.

[87] A. Jouzapavicious, S. Caprara, und A. Rosengren. Quantum Ising model in a transverse random field: A density-matrix renormalization-group analysis. *Phys.Rev.B*, 56(17):11097–11101, 1997.

[88] F. Haldane. *Phys. Lett. A*, 93:464, 1983.

[89] Jill C. Bonner und Michael E. Fisher. Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling. *Phys. Rev.*, 135(3A):A640–A658, 1964.

[90] Tu N. Nguyen, Patrick A. Lee, und Hans-Conrad zur Loye. Desion of a Random Quantum Spin Chain Paramagnet: $Sr_3CuPt_{0,5}Ir_{0,5}O_6$. *Science*, 271:489–491, 1996.

[91] Luther und Peschel. *Phys. Rev. B*, 12:3908, 1975.

[92] R.J. Baxter. *J. Stat. Phys.*, 9:145, 1973. und Diskussion mit J. Stolze.

[93] Diskussion mit J. Stolze und seine schriftlichen Aufzeichnungen hierzu.

[94] E.H. Lieb und D.C. Mattis. *J. Math. Phys.*, 3:749, 1962.

[95] Crispin W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Method.* Springer, Berlin, 2. Ausgabe, 1996.

[96] Heinrich Röder, Joachim Stolze, Richard N. Silver, und Gerhard Müller. Spin correlation functions in random-exchange $s = 1/2$ XXZ chains. *J. Appl. Phys.*, 79(8):4632–4634, 1996.

[97] J.A. Bednorz und K.A. Müller. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, 64:189, 1986.

[98] Andreas Klümper Jesko Sirker und Kay Hamacher. Groundstate properties of two-dimensional dimerized Heisenberg models. submitted to Phys. Rev. B.

[99] Andreas Klümper. *Eur. Phys. J. B*, 5:677–685, 1998.

[100] H.J. Schulz I. Affleck, D. Gepner und T. Ziman. *J. Phys. A*, 22:511, 1989.

[101] Jesko Sirker. private communication.

[102] M.C. Gutzwiller. Effect of correlation on the ferromagnetism of transition metals. *Phys. Rev.Lett.*, 10:159, 1963.

[103] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. London A*, 276:238, 1963.

[104] J. Hubbard. *Proc. R. Soc. London A*, 274:401, 1964.

[105] P.W. Anderson. New approach to the theory of superexchange interactions. *Phys. Rev.*, 115:2, 1959.

[106] Elliot H. Lieb. The Hubbard Model: Some Rigorous Results and open Problems. In D. Baeriswyl et. al., editor, *The Hubbard Model*, pages 1–19. Plenum Press, New York, 1995.

[107] E.V. Anda. The Metal Insulator Transition in the Hubbard Model. In D. Baeriswyl et. al., editor, *The Hubbard Model*, pages 377–383. Plenum Press, New York, 1995.

[108] N.F. Mott. *Metal-Insulator Transition*. Taylor and Francis, London, 1974.

[109] H.J. Schulz. *Phys. Rev. Lett.*, 64:2831, 1990.

[110] J.E. Hirsch and F. Marsiglio. Superconducting state in an oxygen hole metal. *Phys. Rev. B*, 139:11515, 1989.

[111] P.W. Anderson. *Science*, 235:1196, 1987.

[112] Dionys Baeriswyl und Eric Jeckelmann. The Hubbard Model and its Application to conjugated π-Electron Systems. In D. Baeriswyl et. al., editor, *The Hubbard Model*, pages 393–400. Plenum Press, New York, 1995.

[113] G.P. Zhang. Ground-state phase diagram of the one-dimensional extended Hubbard model: A density-matrix renormalization-group approach. *Phys. Rev. B*, 56(15):9189–9192, 1997.

[114] M. Kertèsz. Electronic structure of polymers. *Adv. Quantum Chem.*, 15:161, 1982.

[115] J. Fink and G. Leising. Momentum-dependent dielectric functions of oriented trans-polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 34:5320, 1986.

[116] Marie-Bernadette Lepetit and G,M. Pastor. Dimerization of polyacetilene using a distance-dependent Hubbard model and the density-matrix renormalization-group method. *Phys. Rev. B*, 56(8):4447–4454, 1997.

[117] G.L. Bendazzoli and S. Evangelisti and G. Fano and F. Ortolani and L. Ziosi. Density matrix renormalization group study of dimerization of the Pariser-Parr-Pople model of polyacetilene. *J. Chem. Phys.*, 110(2):1277–1282, 1999.

[118] G. Fano and F. Ortolani and L. Ziosi. The density matrix renormalization group method: Application to the PPP model of a cyclic polyene chain. *J. Chem. Phys.*, 108(22):9246–9252, 1998.

[119] Kim Louis, J.V. Alvarez, und Claudius Gros. Fermi surface renormalization in Hubbard ladders. in Vorbereitung.

[120] Elliott H. Lieb und F.Y. Wu. Absence of Mott Transition in an Exact Solution of the Short-Range, One-Band Model in One Dimension. *Phys. Rev. Lett.*, 20(25):1445–1448, 1968.

[121] T. Xiang. Density-matrix renormalization-group method in momentum space. *Phys. Rev. B*, 53(16):R10445–R10448, 1996.

[122] R. Noack, Vortrag “Impulsraum DMRG” während des Symposiums “Neue Trends in der DMRG”, Forschungszentrum Jülich, 23. Juli 2001 und Erläuterungen in cond-mat/0105401 .

[123] W. Häusler C.E. Crefield und A.H. MacDonald. *Europhys. Lett.*, 53:221, 2001.

[124] A.K. Zhuralev und M.I. Katsnelson. *Phys. Rev. B*, 64, 2001.

[125] Theo Mayer-Kuckuk. *Atomphysik*. Teubner Verlag, Stuttgart, 3. Ausgabe, 1985.

[126] Harald Friedrich. *Theoretische Atomphysik*. Springer, Berlin;Heidelberg;New York, 1990.

[127] Jochen Houben. *Grundstudium Chemie*. Verlag Shaker, Aachen, 1994.

[128] Steven R. White und Richard L. Martin. Ab initio quantum chemistry using the density matrix renormalization group. *J. Chem. Phys.*, 110(9):4127–4130, 1999.

[129] S. Daul, I. Ciofini, C. Daul, und Steven R. White. Full-CI Quantum Chemistry using the Density-Matrix Renormalization Group. *Int. J. Quant. Chem.*, 79(6):331–342, 2000.

[130] T.H. Dunning. *J. Chem Phys.*, 90:1007, 1989.

[131] Ming-Chiang Chung und Ingo Peschel. Density-matrix spectra of solvable fermionic systems. Preprint: cond-mat/0103301.

[132] M. Kaulke und Ingo Peschel. A DMRG study of the q-symmetric Heisenberg chain. *Eur. Phys. J. B*, 5:727–734, 1998.

[133] Eric Jeckelmann, private communication.

[134] Peter S. Pacheco. *Parallel Programming with MPI.* Morgan Kaufmann Publishers, San Francisco, 1997.

[135] William Gropp and Steven Huss-Lederman and Andrew Lumsdaine and Ewing Lusk and Bill Nitzberg and William Saphir and Marc Snir. *MPI – The Complete Reference, Volume, The MPI Extensions* . Cambridge, 2000.

[136] Kay Hamacher Philipp Stampfuß und Wolfgang Wenzel. A massively parallel configuration-selecting multi-reference configuration interaction implementation. *J. Mol. Struc.(THEOCHEM)*, 506:99 – 106, 2000.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle besonders Herrn Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Wenzel und Herrn Prof. Dr. Hellmut Keiter für die Möglichkeit der Promotion sowie für die ausgezeichnete Betreuung und die viele gelernte Physik danken.

Den Herrn Professoren Weber, Stolze, Klümper und Gros danke ich für die vielen Diskussionen, Anregungen und die Unterstützung bei den verschiedenen Teilprojekten dieser Dissertation.
Herrn Dipl.Phys. P. Stampfuß danke ich für die Überlassung des MRCI-Programms, mit dessen Hilfe Vergleichswerte und die in [136] publizierten Ergebnisse berechnet werden konnten.

Herr Dipl.Geophys. M. Schmolders vom Hochschulrechenzentrum der Universität Dortmund verdient besonders erwähnt zu werden, da er stets hilfsbereit, kompetent und zuverlässig anfallende Probleme mit den Maschinen des Rechenzentrums zu lösen vermochte.

Dem Stipendienfonds im Verband der chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Förderung meiner Promotion. Neben dem normalen Stipendium, welches mir die Arbeit ermöglichte, konnte ich dank der Großzügigkeit des Fonds auch noch umfassende Literatur zur besseren Durchführung erwerben.
Der Studienstiftung des deutschen Volkes in Bonn danke ich für die ideelle und finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. Rainer Strub-Röttgerding, sowie meinem Vertrauensdozenten Herrn Prof. D. Wegener für die vielfältigen Anregungen und Beratungen.

Zum Schluß möchte ich nicht die übrigen Mitarbeiter des Lehrstühle Theoretische Physik I und II der Universität Dortmund unerwähnt lassen, die eine sehr lebendige und anregende Arbeit ermöglichten.

Dortmund, 15. November 2001 *Kay Hamacher*