

Discontinuous transition of molecular-hydrogen chain to the quasi-atomic state

Andrzej P. Kądziaława^{1*}, Andrzej Biborski², Józef Spałek^{1,2}

¹Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński

²Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, Akademia Górniczo-Hutnicza



*kadzialawa@th.if.uj.edu.pl

Karpacz, 27 października 2015

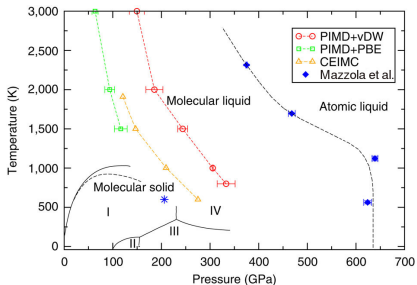


NATIONAL SCIENCE CENTRE

Plan

- 1 Wstęp
Układy wodorowe – metalizacja
- 2 Modelowanie
Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)
- 3 Łańcuch molekularny $(H_2)_n$
Model
Wyniki
Drgania zerowe
- 4 Podsumowanie

Metalizacja wodoru



Stan Metaliczny

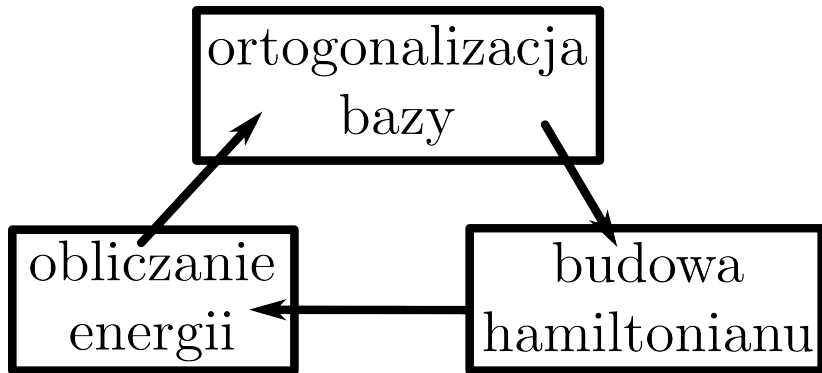
E. Wigner i H. B. Huntington,
J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935)

Stan Nadprzewodzący

N. W. Ashcroft,
Phys. Rev. Lett. **21**, 1748
(1968)

G. Mazzola, S. Yunoki i S. Sorella, *Nature Communications* **5**, 3487, (2014)

Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma, i, j} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_{\substack{i, j, k, l \\ \sigma, \sigma'}} V_{ijkl} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma'}^\dagger \hat{c}_{l\sigma} \hat{c}_{k\sigma'} + \mathcal{H}_{\text{ext}} + \mathcal{V}_{c-c}$$

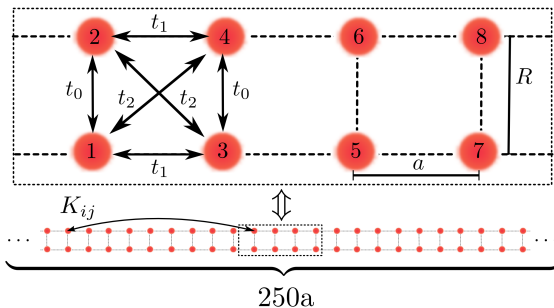
$$\{\hat{c}_{i\sigma}^\dagger, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger\} \equiv \{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}\} \equiv 0 \quad \text{oraz} \quad \{\hat{c}_{i\sigma}^\dagger, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}\} \equiv \delta_{ij} \delta_{\sigma\bar{\sigma}},$$

Parametry mikroskopowe

Parametry mikroskopowe jako odpowiednie całki bazy jednocząstkowych funkcji falowych:

$$t_{ij} = \left\langle w(\mathbf{r})_i \left| -\nabla^2 - \sum_{k=1}^n \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right| w(\mathbf{r})_j \right\rangle$$

$$V_{ijkl} = \left\langle w(\mathbf{r})_i w(\mathbf{r}')_j \left| \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| w(\mathbf{r}')_k w(\mathbf{r})_l \right\rangle$$

Łańcuch $(H_2)_n$ 

Oczekiwania i założenia

- spójny opis układu – poprawna asymptotyka (energia molekuly H_2 , energia dysocjacji)
- jeden elektron na węzeł (tzw. *half-filling*) $N = n$ gdzie n to liczba jąder
- uwzględniamy tylko stany elektronowe 1s

Funkcje orbitalne i całki

Baza funkcji

Orbitale Slatera przedstawiamy jako kombinację liniową gaussianów:

$$\Psi_i^{1s}(\vec{r}) \approx \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}_i|} \approx \alpha^{3/2} \sum_{a=0}^{N_G} \left(\frac{2\alpha^2 \Gamma_a^2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha^2 \Gamma_a^2 |\vec{r}-\vec{a}|^2}$$

Całki a rozwinięcie w gaussianach

Przybliżenie f. orbitalnej przez skończone rozwinięcie w f. Gaussa ułatwia liczenie całek, w szczególności dwuelektronowych.

Złożoność obliczeniowa

Wyznaczenie pojedynczej całki V_{ijkl} - złożoność $\mathcal{O}(z^4 N_G^4)$

Hamiltonian roboczy

$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon_i \hat{n}_i + \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j \quad (1)$$

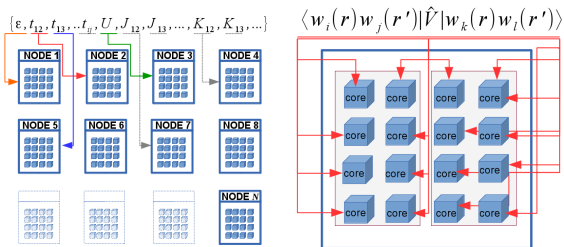
Liczba całek

Uzwięględnienie oddziaływań do jak najdalszych sąsiadów jest bardzo istotne (zbieżność). W przypadku modelu łańcucha zbudowanego z trzech, periodycznie ułożonych molekuł H_2 jest to ok. **500 całek dwuelektronowych!** Czas wyliczenia każdej $\propto z^4 \times N_G^4$, dla $z = 5$ i $N_G = 9$ jest to liczba operacji $\propto 10^{10}$ (read, sqrt, exp, a/b).

Idea - zrównoleglenie dwuetapowe

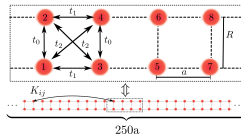
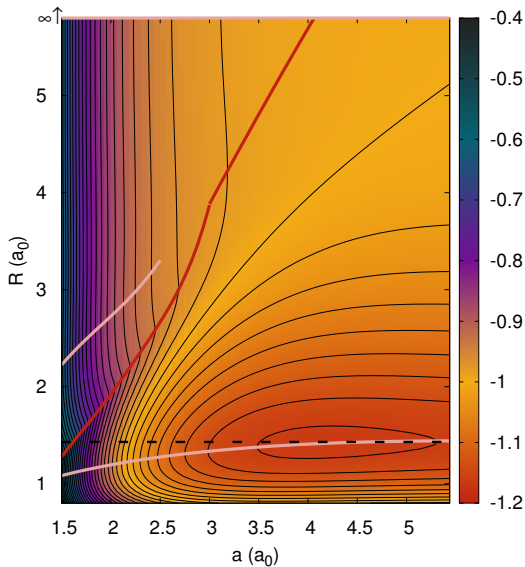
Niezależność

Każda z łańcuchów może być liczona niezależnie - nie ma konieczności wymiany informacji (komunikacji).



A. Biborski, APK i J. Spałek, Comput. Phys. Commun. doi:10.1016/j.cpc.2015.08.001

Energia układu



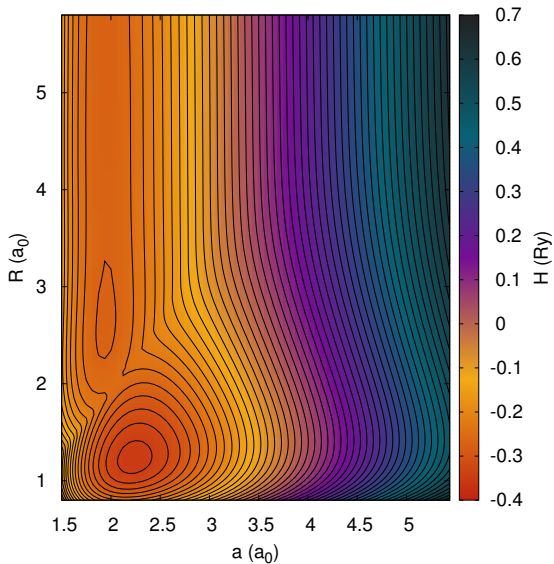
W 1 wymiarze

ciśnienie \Leftrightarrow siła

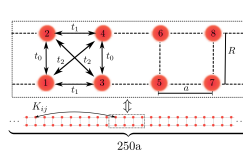
Funkcja stanu

$$H/\text{atom} \equiv E_G/\text{atom} + f \cdot a$$

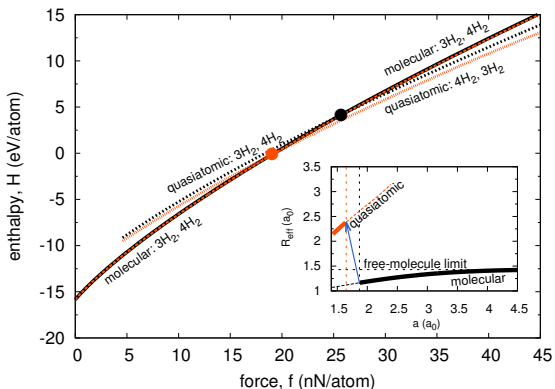
Entalpia układu



$$f = 12.358nN$$



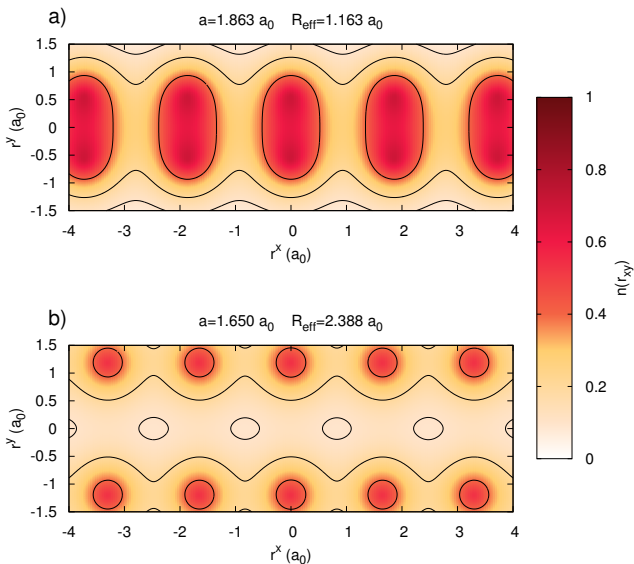
Entalpia w funkcji ciśnienia (siły)



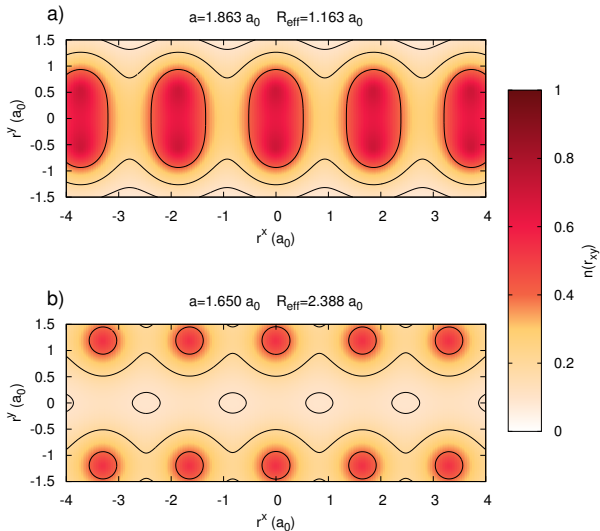
Szczegóły

APK, A. Biborski i J. Spałek, Phys. Rev. B **92**, 161101(R) (2015).

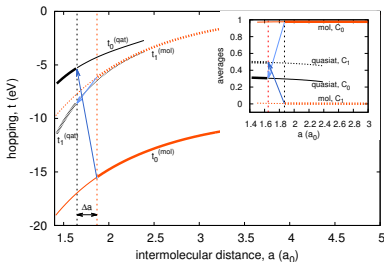
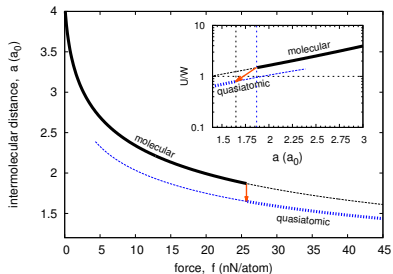
Gęstość elektronowa w funkcji odległości między molekułami



Gęstość elektronowa



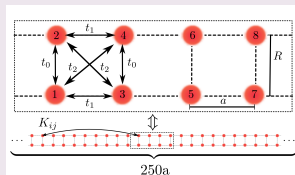
Natura przejścia

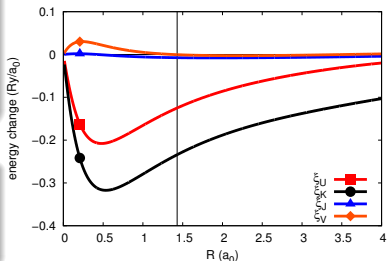
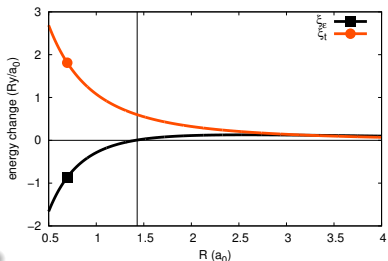
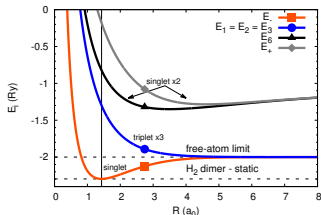


Przejście

Przy przejściu U/W zmienia się z 1.49 (w fazie molekularnej) na 0.79 (w fazie kwaziatomowej).

Średnie $C_0 \equiv \langle \hat{c}_1^\dagger \hat{c}_2 \rangle$ i $C_1 \equiv \langle \hat{c}_1^\dagger \hat{c}_3 \rangle$ przechodzą od konfiguracji molekularnej $C_0 \approx 1$ $C_1 \approx 0$ do mieszanej (inset z prawej).



Drgania zerowe - molekula H_2 

Wyniki

$$R_B = 1.43042(1.4010) a_0,$$

$$E_B = -2.2959(-2.3322) Ry,$$

$$E_{ZPM} = 0.024072(0.02) Ry.$$

Szczegóły

APK et al., New J. Phys. **16**,
123022 (2014)

Podsumowanie

Ukończone

- wyliczania drgań zerowych i wszystkich lokalnych stałych sprzężenia elektron-sieć (molekuła);
- opis kryształów molekularnego wodoru;
- zamodelowanie przejścia molekularny
→ kwaziatomowy wodór przy zewnętrznej sile (ciśnieniu);
- możliwość przejścia typu Motta w wodorze.

Kierunki kontynuacji

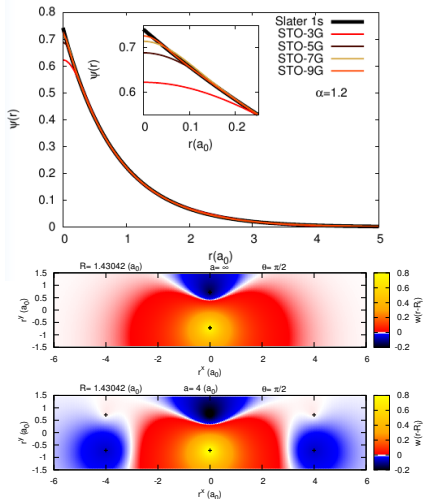
- spektrum fononowe
- uwzględnienie temperatury (pełny diagram fazowy)
- oszacowanie temperatury krytycznej dla wodoru
- układy o wyższej wymiarowości

Metody

- DE-GWF
- wyznacznikowe Monte-Carlo

Dziękuję za uwagę





Funkcje $w_i(\vec{r})$ otrzymujemy stosując przybliżenie ciasnego wiązania.

Hamiltonian

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_i \epsilon_i \hat{n}_i + \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(K_{ij} - \frac{J_{ij}}{2} \right) \hat{n}_i \hat{n}_j + \sum_{ij} J_{ij} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \hat{c}_{j\uparrow} \\
 & + \sum_{ij\sigma} V_{ij} \hat{n}_{i\sigma} \left(\hat{c}_{i\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}} + \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}} \right),
 \end{aligned}$$

where $\hat{c}_{i\sigma}$ and $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ are the fermionic operators of annihilation and creation of the electron with spin σ on 1s orbital of hydrogen atom $i \bmod 2$ in H_2 molecule $[\frac{i}{2}]$.

The numerical values of coefficients in Taylor series of ground-state energy. Up to the term $E_B^{(6)}$ all of the derivatives are calculated analytically. Orders seventh–ninth (marked by an asterisk) were calculated numerically due to complicated analytical expression for ground-state energy.

$E_B^{(1)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	0.0
$\frac{1}{2!} E_B^{(2)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	0.430045
$\frac{1}{3!} E_B^{(3)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	-0.464021
$\frac{1}{4!} E_B^{(4)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	0.354584
$\frac{1}{5!} E_B^{(5)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	-0.253393
$\frac{1}{6!} E_B^{(6)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	0.174863
$\frac{1}{7!} E_B^{(7)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)^*$	-0.119178
$\frac{1}{8!} E_B^{(8)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)^*$	0.0817586
$\frac{1}{9!} E_B^{(9)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)^*$	-0.0563837

The values (in atomic units) of the microscopic parameters of H_2 Hamiltonian and the electron-ion coupling constants at the hydrogen-molecule equilibrium ($R = R_B$ and $\alpha = \alpha_B$).

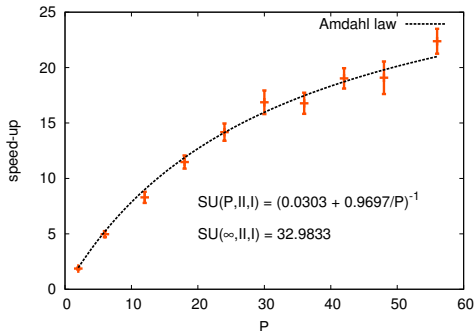
microscopic paramters (Ry)		coupling constants (Ry/a_0)	
ϵ	-1.75079	ξ_ϵ	0.00616165
t	-0.727647	ξ_t	0.598662
U	1.65321	ξ_U	-0.124934
K	0.956691	ξ_K	-0.234075
J	0.0219085	ξ_J	-0.00746303
V	-0.0117991	ξ_V	-0.000426452

The values (in atomic units) of the second-order electron-ion coupling constants $\xi_i^2 = \delta^2 \Xi / \delta R^2$ at the hydrogen-molecule equilibrium ($R = R_B$ and $\alpha = \alpha_B$).

coupling constants (Ry/a_0^2)	
ξ_E^2	0.327335
ξ_t^2	-0.560426
ξ_U^2	0.0504027
ξ_K^2	0.013028
ξ_J^2	-0.00671566
ξ_V^2	-0.0105204

Prawo Amdahla a implementacja Process-Pool w QMT

Dla $N_G = 9$ oraz $M = 250$, $f \approx 0.97$. Wynik ten silnie zależy od obu parametrów - tym lepsze skalowanie im większa liczba cątek lub/i N_G .



Szczegóły

A. Biborski, APK
i J. Spałek,
Comput. Phys.
Commun. (2015)
doi:10.1016/j.cpc.
2015.08.001.

Przyspieszenie

Najważniejszym wskaźnikiem od strony użytkownika, jest absolutne przyspieszenie czyli stosunek

$$SU_{abs}(P) \equiv \frac{T_s}{T_p^{min}(P)}$$

w naszym przypadku $T_p^{min}(P)$ to czas odnoszący się do obliczeń w modelu dwuetapowego zrównoleglenia a T_s to czas w pełni sekwencyjnego odpowiednio zoptymalizowanego kodu*.

P	$SU_{abs}(P)$
2	25.304
6	67.382
12	112.391
18	155.656
24	192.207
30	228.763
36	227.531
42	258.007
48	258.811
56	303.418

Wniosek

Sekwencyjnie, przedstawiony diagram $E(R, a)$ liczyłby się ponad rok...