

Metalizacja molekularnego wodoru w dwóch wymiarach

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



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

Kraków, 16 stycznia 2017

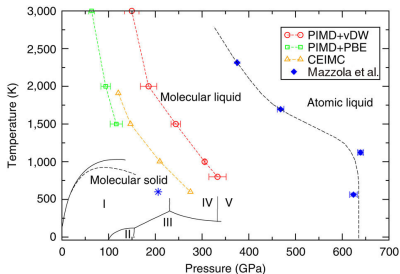


NATIONAL SCIENCE CENTRE

Plan

- 1 Wstęp
 - Układy wodorowe – metalizacja
 - Układy molekularne jako układy skorelowane elektronowo
- 2 Modelowanie
 - Oddziaływania
 - Dostępne metody
 - Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)
- 3 "Benchmark" - Molekuła H_2
- 4 Obliczenia numeryczne
 - Dostępne składowe modelowania
- 5 Dwuwymiarowy układ molekularny
 - Model
- 6 Wyniki
 - Entalpia
 - Parametry strukturalne
 - Funkcje falowe
 - Natura przejścia
- 7 Podsumowanie

Metalizacja wodoru



Stan Metaliczny

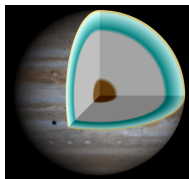
E. Wigner i H. B. Huntington,
J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935)

Stan Nadprzewodzący

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

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

P. Dalladay-Simpson, R.T. Howie and E. Gregoryanz, *Nature*, **529**, (2016) - phase V



Jądro Jowisza -
potencjalnie
metaliczny
wodór!

[en.wikipedia.org/wiki/
Metallic_hydrogen](https://en.wikipedia.org/wiki/Metallic_hydrogen)

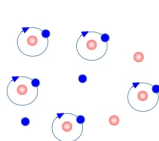
Kryształy molekularne

- bazę struktury krystalicznej stanowią molekuly
- wiązania pomiędzy molekułami mają charakter sił van der Waalsa (sił Londona)
- kryształy węglowodorowe C_nH_m , związki nieorganicznych np. CO_2
- **wodór, kryształy molekularne H_2**

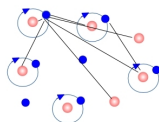
Opis układu

Układ

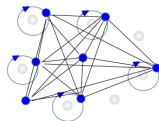
System cząstek – elektronów i jąder atomowych – oddziaływujących ze sobą



elektron - jądro



elektron - elektron



oddziaływanie jonowe



Założenie

Przybliżenie Borna–Oppenheimera – całkowita f. falowa jest iloczynem elektronowej oraz jądrowej f. falowej

Hamiltonian

Szukany jest stan podstawowy układu danego przez hamiltonian:

$$\mathcal{H} = - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{ij} \frac{2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$
$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = E_G \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)$$

$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)$ jest N cząstkową, zantysymetryzowaną funkcją falową.

Wybrane metody typu *ab-initio*

- Teoria Funkcjonału Gęstości (DFT):
LDA + U, GGA + U, DFT-d
 - Dynamic Mean Field Theory
+ LDA (DMFT + LDA)
 - Metoda Hartree-Focka (RHF/UHF)
 - Conf. Inter. (CI), Coupled Cluster (CC)
 - **Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)**
- } Double counting problem
- } f. falowa jako pojedynczy wyznacznik Slatera
- } "dokładne" małe układy

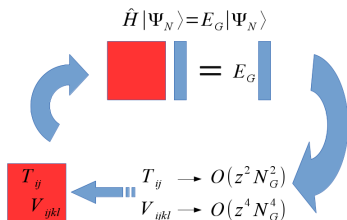
Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI) - krótko

EDABI to wariacyjna metoda typu *ab-initio* w której optymalizowane są jednocząstkowe f. falowe, a układ opisany jest poprzez hamiltonian dany w formalizmie II kwantyzacji, diagonalizowany przy zadanym zestawie jednocząstkowych f. falowych.

Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)

Składniki

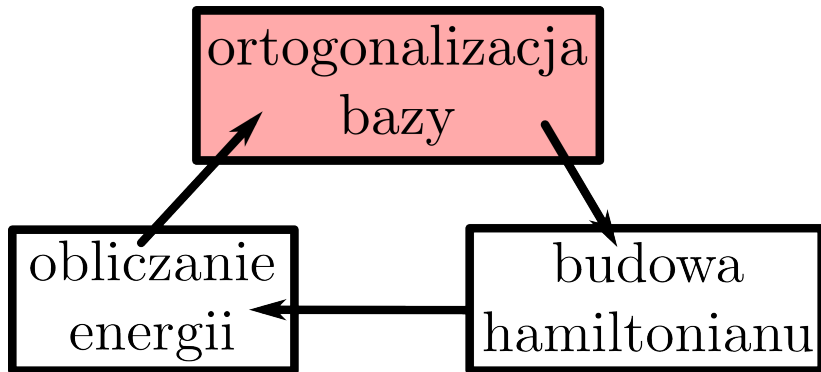
- baza jednocząstkowa $\{w_i^{\{\zeta(i)\}}(r)\}$ (np. LCAO)
- parametry mikroskopowe $t_{ij}(w_i, w_j)$, $V_{ijkl}(w_i, w_j, w_k, w_l)$
- hamiltonian $\hat{H}_N(\{t_{ij}\}, \{V_{ijkl}\})$ w II kwantyzacji
- ortonormalna baza stanów N -cząstkowych $\{|\phi_N^\mu\rangle\}$, $|\Psi_N\rangle = \sum_\mu A_\mu |\phi_N^\mu\rangle$,
 $H_{\mu\nu} = \langle \phi_N^\mu | \hat{H}_N | \phi_N^\nu \rangle$



Sformułowanie

$$\begin{cases}
 \langle w_i | w_j \rangle = \delta_{ij} \\
 \hat{H} |\Psi_N\rangle = E_G \left(\{w_i^{\{\zeta(i)\}}\} \right) |\Psi_N\rangle \\
 \delta_{w_i} E_G \left(\{w_i^{\{\zeta(i)\}}\} \right) = 0
 \end{cases}$$

Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



Baza jednocząstkowa i procedura

Baza jednocząstkowa

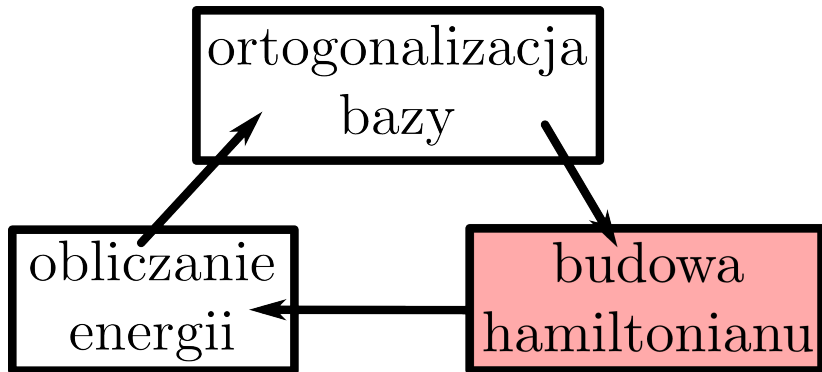
Niech baza jednocząstkowych f. falowych w_i wyraża się poprzez rozwinięcie w orbitalach Slatera ψ_i^ζ :

$$\langle w_i^{\{\zeta(i)\}}(\mathbf{r}) | w_j^{\{\zeta(j)\}}(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ij},$$
$$w^\zeta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = w_i^\zeta(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^Z \sum_{\zeta} \beta_j^\zeta \psi_{\pi_i(j)}^\zeta(\mathbf{r}),$$

gdzie π_i jest funkcją mapującą Z sąsiadów węzła (atomu/jonu) i , oraz $\pi_i(0) = i$.

Dostępne metody

- metoda Löwdina (układy skończone)
- metoda form kwadratowych („układy nieskończone”)



Hamiltonian

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

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

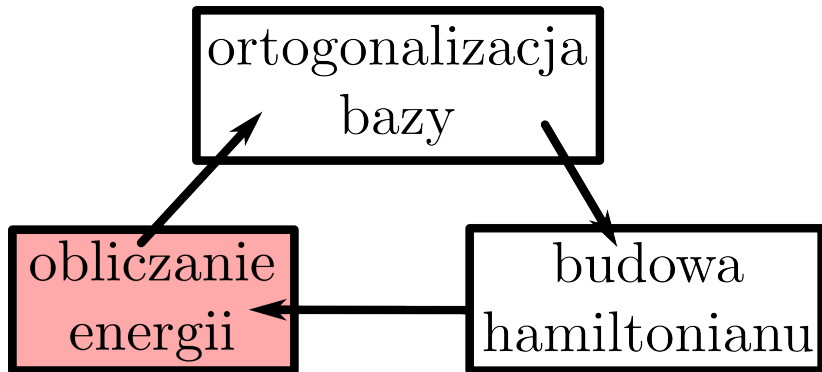
Parametry mikroskopowe

Parametry mikroskopowe jako odpowiednie całki jednocząstkowych funkcji falowych:

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

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

Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



Stan N cząstkowy w II kwantyzacji

Stany bazowe w przestrzeni Focka wygodnie wybrać jako:

$$|\Phi_k\rangle = \prod_{i \in \Omega_{\uparrow k}} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \prod_{j \in \Omega_{\downarrow k}} \hat{c}_{j\downarrow}^\dagger |0\rangle, \langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$$

przykładowo:

$$|\Phi\rangle = \underbrace{|0, 1, \dots, 1\rangle}_{\text{spin } \uparrow} \otimes \underbrace{|1, 0, \dots, 1\rangle}_{\text{spin } \downarrow} = \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \cdots \hat{c}_{N\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \cdots \hat{c}_{N\downarrow}^\dagger |0\rangle,$$

stan N cząstkowy ma więc postać:

$$|\Psi\rangle_N = \mathcal{N} \sum_k A_k |\Phi_k\rangle$$

Spostrzeżenie

W EDABI łączymy obrazy I (parametry mikroskopowe) i II drugiej kwantyzacji (hamiltonian, stan wielocząstkowy)

Rdzeń metody

Procedura

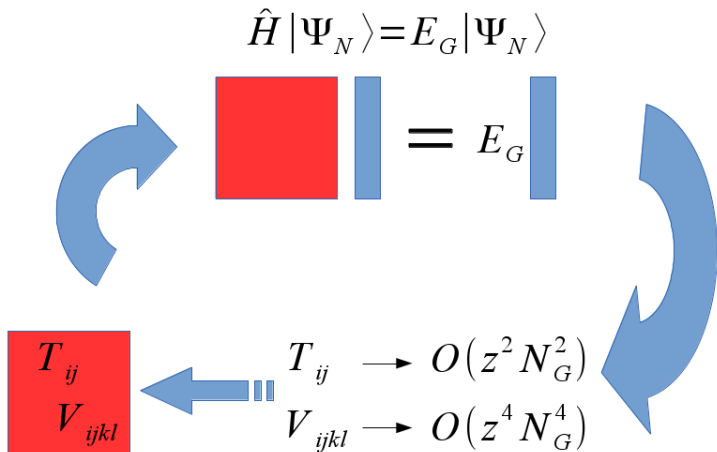
Rdzeń metody: ponieważ hamiltonian zależy jawnie od $\{\{T_{ij}\}, \{V_{ijkl}\}\}$, zależy on również od $\{w_i^\zeta\}$, tak więc stan podstawowy jest odnajdowany poprzez diagonalizację hamiltonianu danego jako macierz zapisana w bazie N -cząstkowej przestrzeni Focka:

$$H_N = \langle \Phi_k | \mathcal{H} | \Phi_l \rangle$$

wraz z optymalizacją ze względu na parametry wariacyjne $\{\zeta\}$:

$$E_G \left[\{w_i^{(\zeta)}\} \right] = \langle \Psi_N | H_N^\zeta | \Psi_N \rangle$$

Procedura



Stan N elektronowy

$$|\Psi\rangle_N = \mathcal{N} \left(A_1 \left| \begin{array}{cc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow & \downarrow \end{array} \right\rangle + A_2 \left| \begin{array}{ccc} \uparrow & \downarrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow & \uparrow\downarrow \end{array} \right\rangle + \dots \right)$$

$$|\Psi\rangle_N = \mathcal{N} (A_1 |1, 1, 1, 0, 0, 0\rangle \otimes |0, 1, 1, 0, 0, 1\rangle \\ + A_2 |1, 0, 0, 0, 0, 1\rangle \otimes |0, 1, 1, 1, 0, 1\rangle + \dots)$$

n	4^n	$N = n$	$N = n, S_{tot}^z = 0$
2	16	6	4
4	256	70	36
8	65'536	12'870	4'900
18	68'719'476'736	9'075'135'300	2'363'904'400
32	1.8447×10^{19}	0.8326×10^{18}	0.613×10^{17}
50	1.2677×10^{30}	1.0089×10^{29}	1.5980×10^{28}
72	2.2301×10^{43}	1.4802×10^{42}	1.9582×10^{41}

Wymiar przestrzeni stanów w zależności od liczby uwzględnionych stanów
jedenocząstkowych $2n$

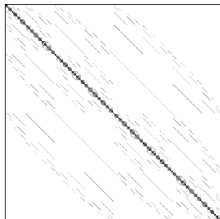
Diagonalizacja macierzy hamiltonianu

Diagonalizacja wykonywana jest metodą iteracyjną (metoda Lanczosa). Może być usprawniona poprzez wykorzystanie odpowiednich praw zachowania, jak

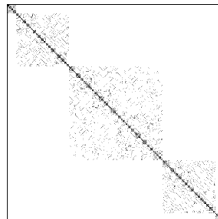
$$[\mathcal{H}, S_{tot}^z] = 0.$$

Stany bazowe można w takiej sytuacji posortować, tak aby hamiltonian miał macierz blokowo diagonalną.

not sorted



sorted



Molekuła H_2

Założenia

- uwzględniamy tylko stany elektronowe $1s^*$
- diagonalizacja pełnego hamiltonianu

Wyniki

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

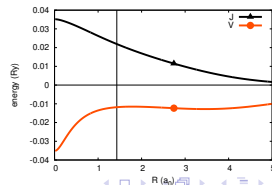
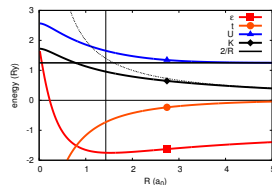
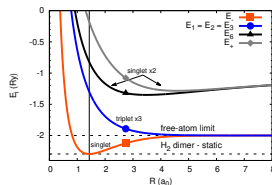
$$E_B = -2.2959(-2.3291) Ry,$$

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

$$R \rightarrow \infty \Rightarrow E \rightarrow 2E_H$$

Szczegóły

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



Molekuła H_2^*

Rozszerzenie bazy

Uwzględniamy stany:

$1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

Wyniki

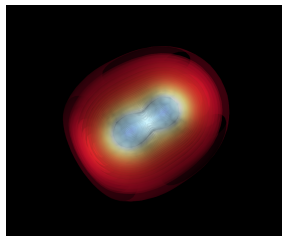
$R_B = 1.395(1.4010) a_0,$

$E_B = -2.33766(-2.3291) Ry.$

Wyniki porównywalne do
najlepszych!

(Kołos, Wolniewicz, Piszczatowski)

<http://cccbdb.nist.gov/energy2.asp>



Superkomputer TERA-ACMiN

Wyposażenie

- 5 szaf typu *rack*
- 96 węzłów obliczeniowych
- 2× procesor Intel Xeon/
węzeł (8 rdzeni każdy)
- interfejs InfiniBand 4X
QDR
- 16 × 2 akceleratory
NVIDIA Tesla
- macierz dyskowa 288TB

<http://acmin.agh.edu.pl/index.php/pl/aparatura-b/cen-komp>



Moc

Całkowita teoretyczna moc obliczeniowa: 31TFlops

Pomysł:

Liczenie całek jest kosztowne
- zrównoleglenie?

Superkomputer edabi - IF UJ

Wyposażenie

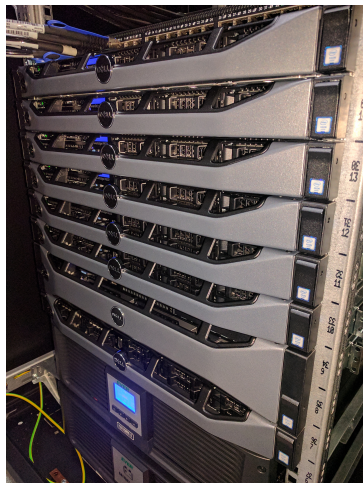
- 6 węzłów obliczeniowych
- 2× procesor Intel Xeon/
węzeł (14 rdzeni każdy)
- interfejs InfiniBand 16X
EDR
- macierz dyskowa 30TB

Moc

Całkowita teoretyczna moc
obliczeniowa: 6.3TFlops

Pomysł:

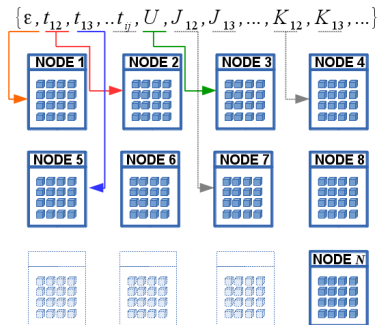
Metaobliczenia



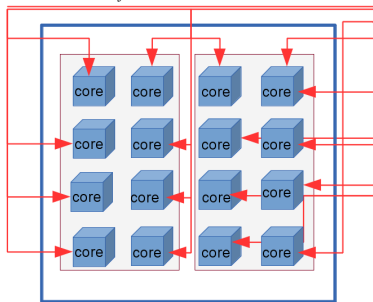
Idea - zrównoleglenie dwuetapowe

Niezależność

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

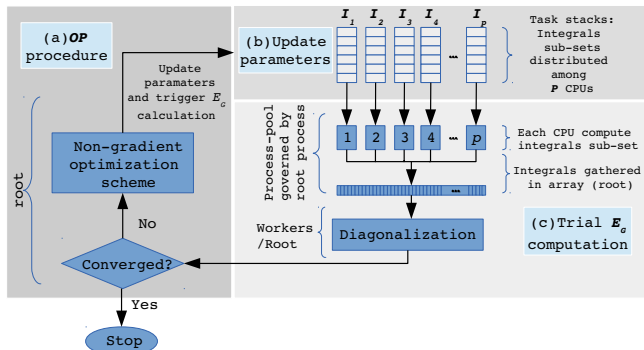


$$\langle w_i(\mathbf{r}) w_j(\mathbf{r}') | \hat{V} | w_k(\mathbf{r}) w_l(\mathbf{r}') \rangle$$



Rozwiązanie "process-pool"

Procedura minimalizacyjna (działająca w pojedynczym procesie) korzysta z rozwiązania nazywanego przez nas *process-pool*, zaimplementowanego przy pomocy *MPI* (Message Passing Interface)



Software QMT



QMT

Aktualnie rozwijany jest kod pod nazwą QMT
(Quantum Metallization Tools)
bitbucket.org/azja/qmt

Process-pool solution for integral calculation

AB, APK, JS, Comput. Phys. Commun. (2015) **197**, 7 (2015)

Atomowe ZOO

Energie stanu podstawowego i jonizacji pierwszych 10 pierwiastków układu okresowego (optymalizacja orb. $1s$, $2s$, $2p^x$, $2p^y$ i $2p^z$).

	E_G	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}
H	-0.999878	1.000									
He	-5.77524	1.776	4.000								
Li	-14.7287	0.245	5.484	8.999							
Be	-29.165	0.6183	1.3134	11.2352	15.9981						
B	-48.928	0.558	1.652	2.740	18.981	24.997					
C	-74.9426	0.590	1.702	3.314	4.568	28.773	35.996				
N	-107.852	0.723	1.868	3.342	5.426	7.022	40.477	48.994			
O	-147.863	0.414	2.159	3.644	5.473	8.033	9.923	54.225	63.992		
F	-195.917	0.511	1.898	4.093	5.913	7.905	11.319	13.316	69.972	80.990	
Ne	-252.657	0.603	2.154	3.880	6.520	8.672	11.199	14.677	17.245	87.719	99.988

Wszystkie wartości podane są w Rydbergach (Ry).

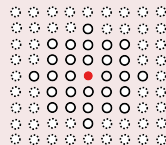
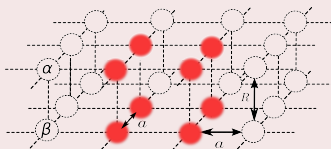
Atomowe ZOO - atomy wodoropodobne

Atomy wodoropodobne (optymalizacja orb. $1s$, $2s$, $2p^x$, $2p^y$ i $2p^z$).

	Z	$\zeta_{1s} (a_0^{-1})$	$E_{HL} (Ry)$
H	1	1.00802	-0.999878
He ¹⁺	2	1.99596	-3.9995
Li ²⁺	3	3.02355	-8.9989
Be ³⁺	4	4.0038	-15.9981
B ⁴⁺	5	5.04009	-24.997
C ⁵⁺	6	6.0057	-35.9957
N ⁶⁺	7	7.00665	-48.9941
O ⁷⁺	8	8.0076	-63.9923
F ⁸⁺	9	9.00855	-80.9903
Ne ⁹⁺	10	10.0095	-99.988

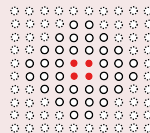
Dwuwymiarowy układ molekularny - model

Dwuwymiarowy kryształ



$$t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} \neq 0, t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha} \neq 0, t_{\beta\beta}^{\beta\beta} \neq 0$$

$$t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} = t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha} = t_{\beta\beta}^{\beta\beta} = 0$$



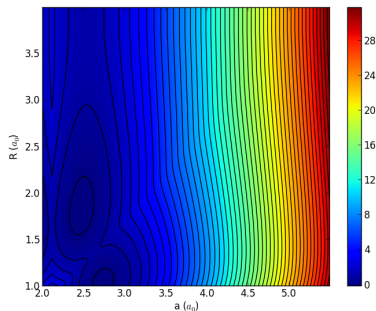
$$K_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} \neq 0, K_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha} \neq 0$$

$$K_{\alpha\beta}^{\alpha\alpha} \neq 0, K_{\alpha\alpha}^{\alpha\beta} \neq 0, K_{\beta\beta}^{\beta\beta} \neq 0, K_{\beta\beta}^{\alpha\alpha} \neq 0$$

$$K_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha} = K_{\alpha\alpha}^{\beta\beta} = K_{\beta\beta}^{\beta\beta} = 0$$

- periodyczne warunki brzegowe w płaszczyźnie xy
- 8 atomów w superkomórce
- hoppingi do 13go sąsiada
- odpychanie kulombowskie K_{ij} do 13go sąsiada

Funkcja stanu



Uogólniona entropia w pobliżu przejścia MI

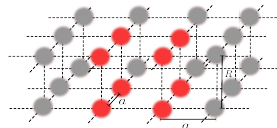
Entalpia 2d

Uogólnione ciśnienie

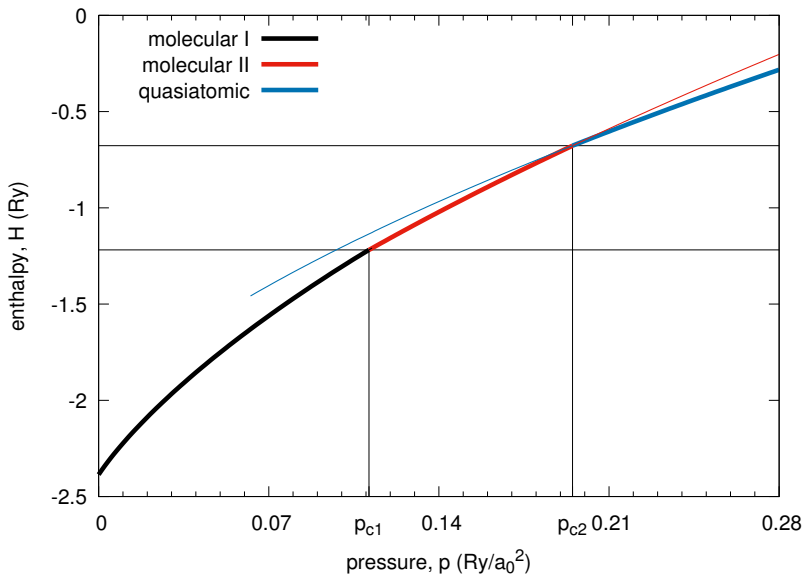
$$p \Leftrightarrow p_{2D} (Rya_0^{-2})$$

$$H/\text{mol} \equiv E_G/\text{mol} + p_{2D}a^2/2$$

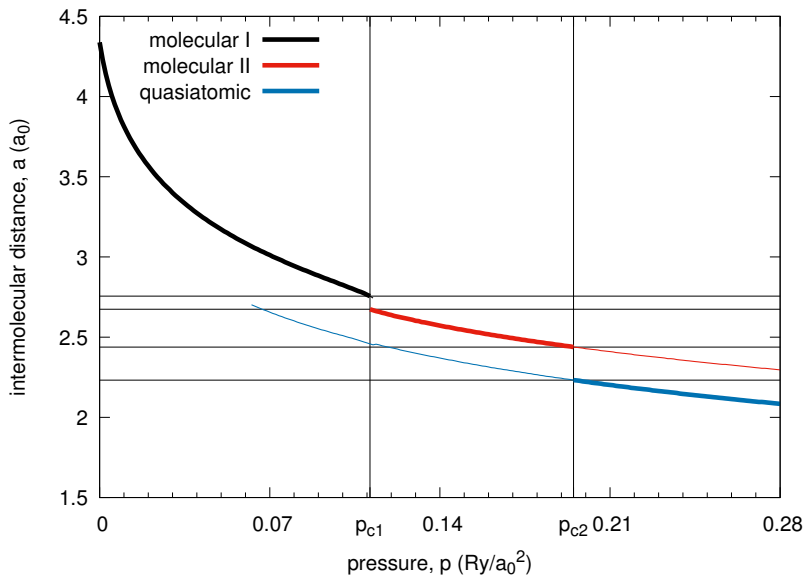
$$p_{2D}^c = 0.166(Rya_0^{-2})$$



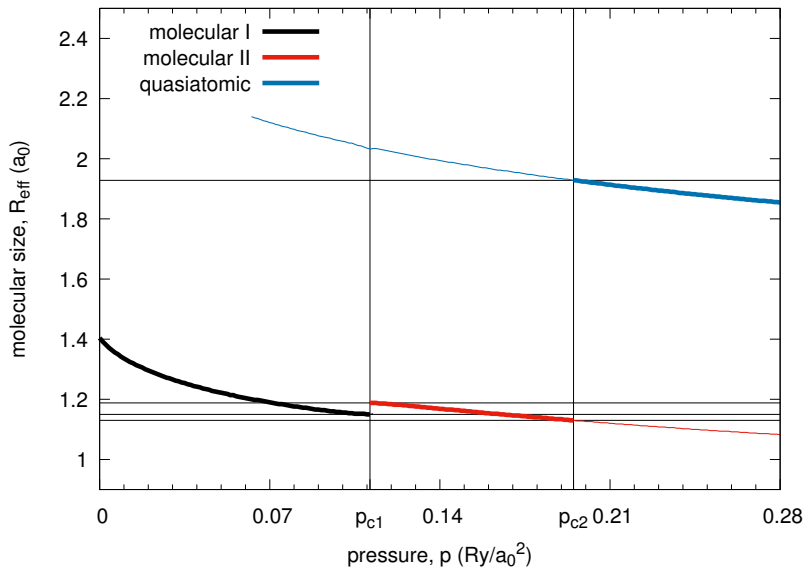
Entalpia



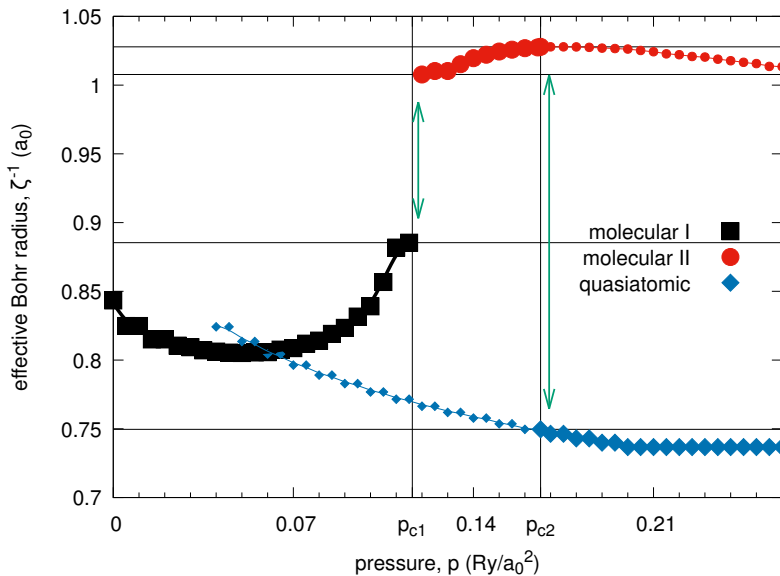
Odległość międzymolekularna



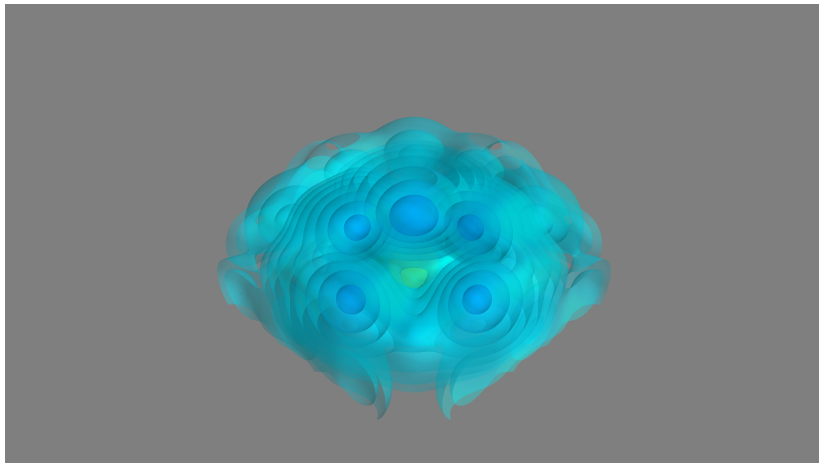
Rozmiar molekuly



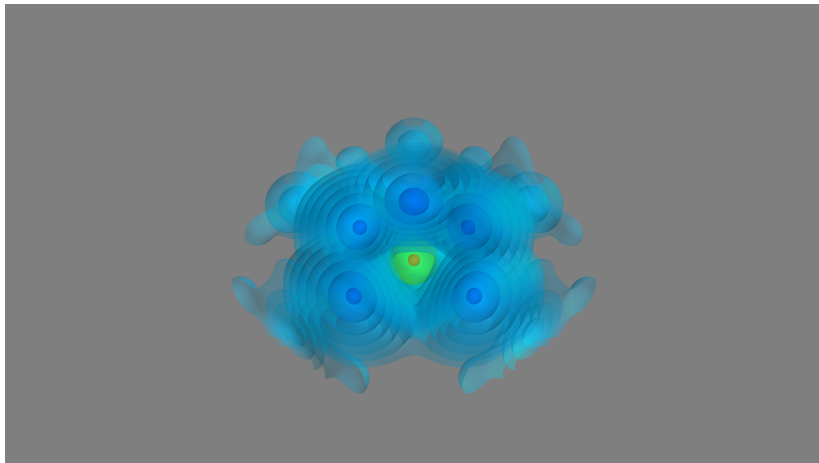
Efektywny promień Bohra

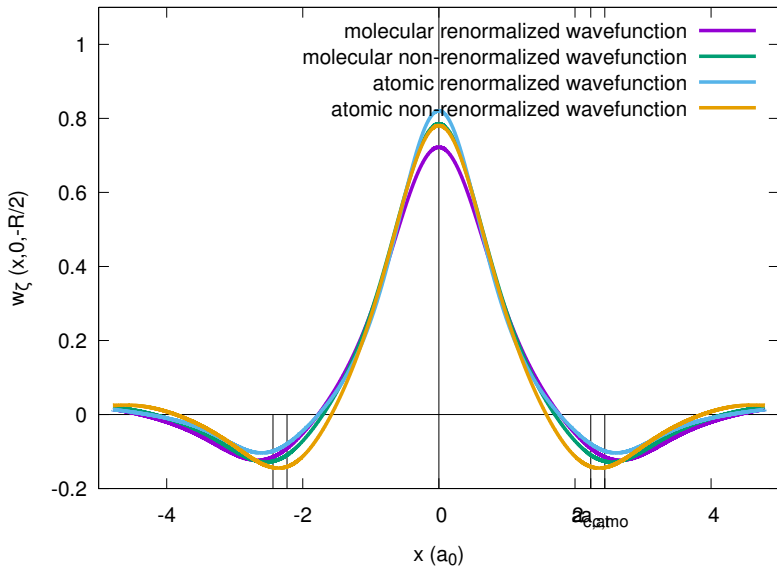


Efektywna funkcja falowa w fazie molekularnej w pobliżu przejścia

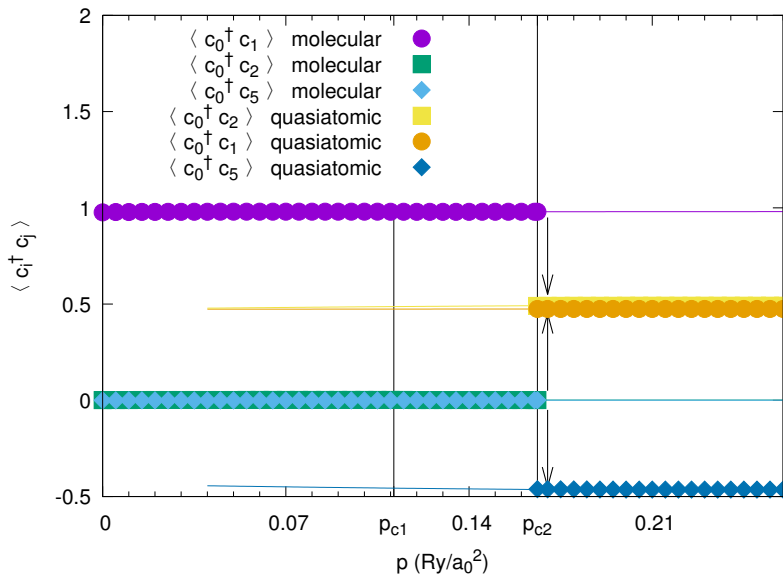


Efektywna funkcja falowa w fazie kwaziatomowej w pobliżu przejścia

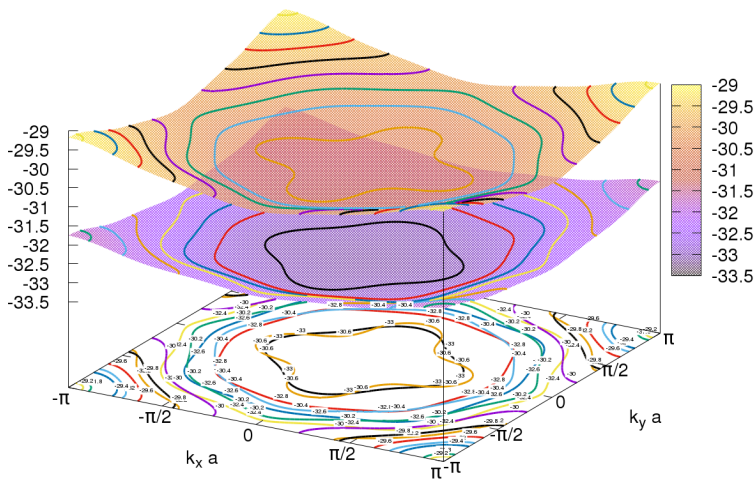


Efektywne funkcje falowe wzdłuż węzłów na osi x 

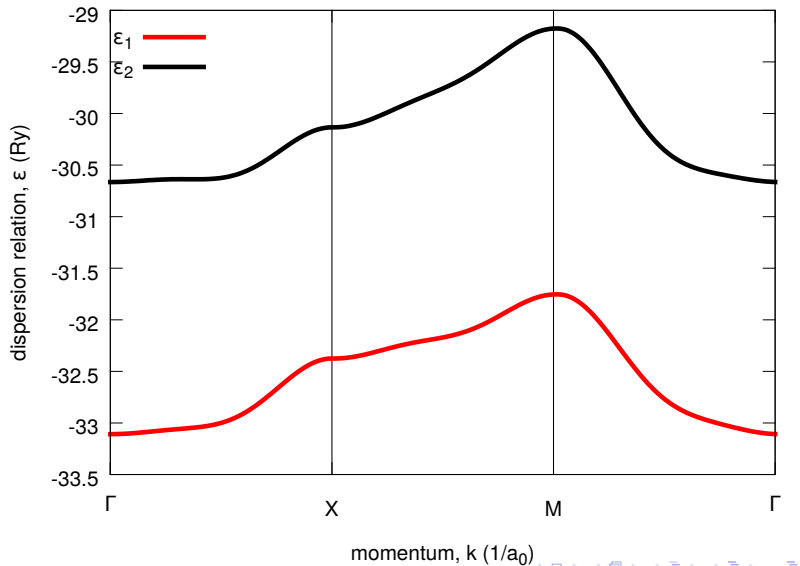
Funkcje korelacji



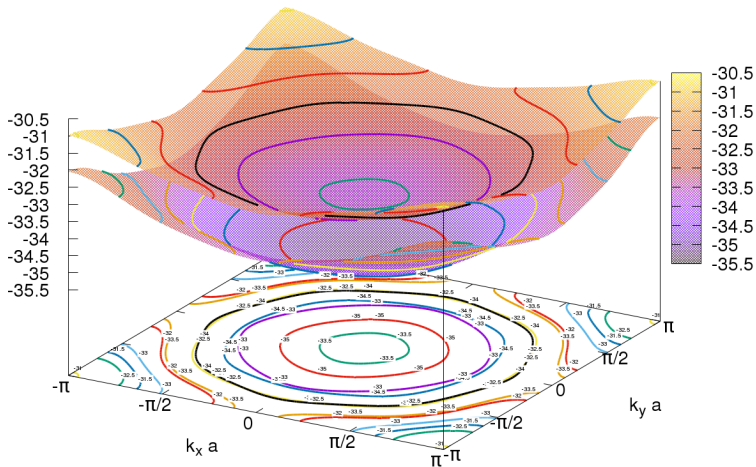
Relacja dyspersji - stan molekularny (II)



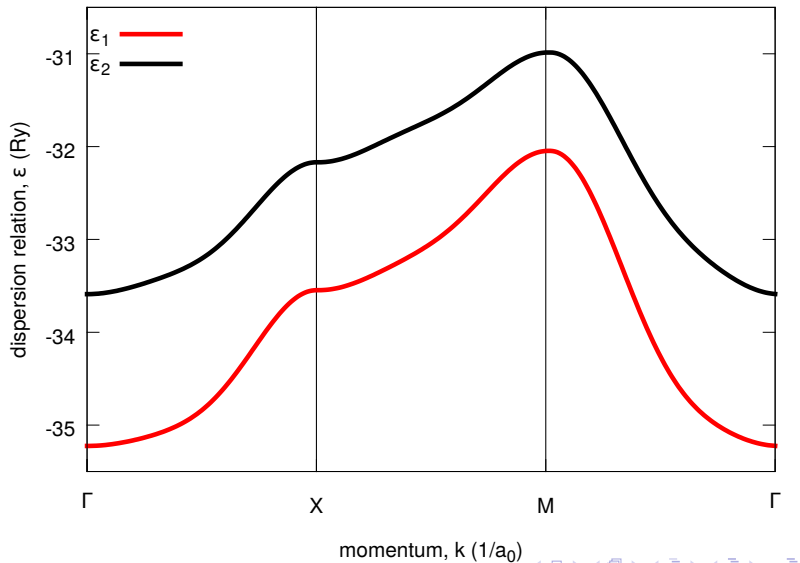
Relacja dyspersji - stan molekularny (II)



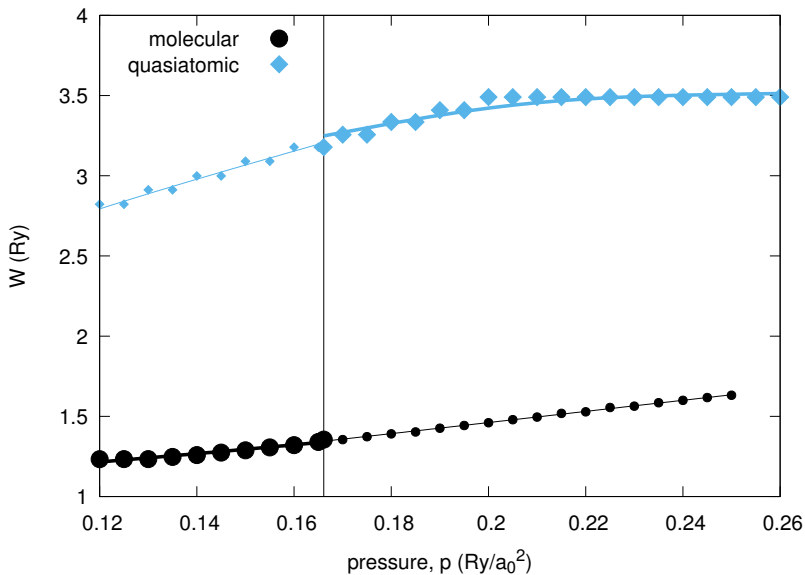
Relacja dyspersji - stan kwaziatomowy

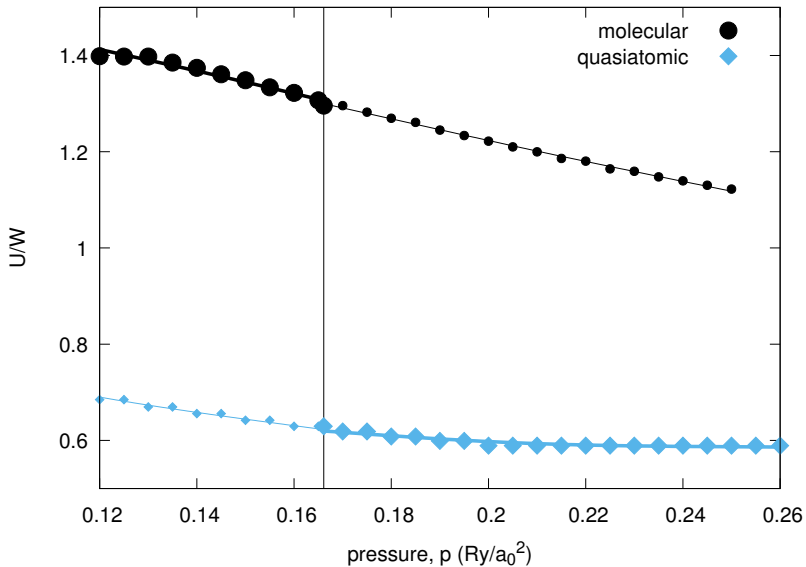


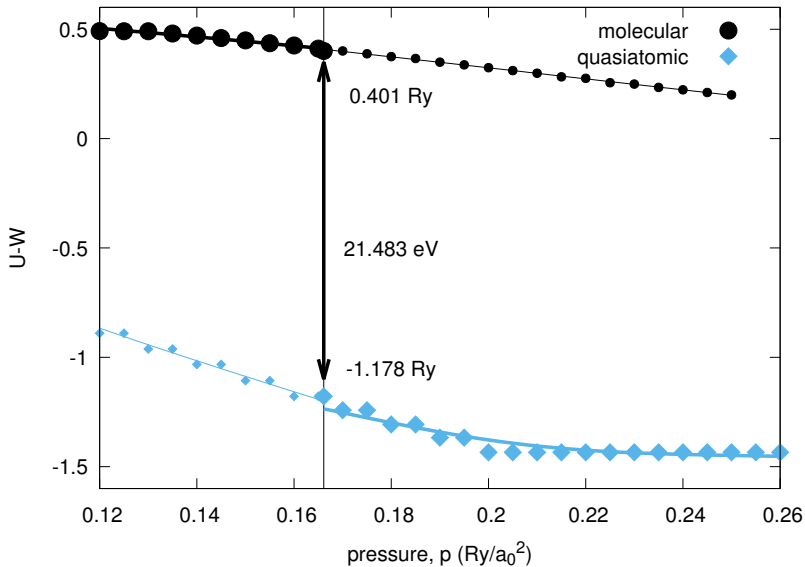
Relacja dyspersji - stan kwaziatomowy



Kryterium Hubbarda - szerokość pasma



Kryterium Hubbarda - U/W 

Kryterium Hubbarda - $U - W$ 

Porównanie kryterium Hubbarda i Motta

Kryterium Hubbarda

$$\frac{U}{W}_{c,mol} = 1.296 \rightarrow \frac{U}{W}_{c,atom} = 0.629$$

Kryterium Motta

$$a_B N_c^{1/2} |_{c,mol} = \frac{1}{\zeta_{c,mol} a_{c,mol}} = 0.410$$

$$a_B N_c^{1/2} |_{c,atom} = \frac{1}{\zeta_{c,atom} a_{c,atom}} = 0.327$$

Transition

Movie

Podsumowanie

Metoda EDABI

- I + II kwantyzacja
- uniwersalność diagonalizacji

Układy wodorowe

- weryfikacja (H_2)
- przejścia fazowe typu Motta

Wiele do zrobienia

- spektrum fononowe
- druga kwantyzacja dla nieortonormalnych baz
- układy trójwymiarowe
- nadprzewodnictwo
- układy z innymi pierwiastkami

Perspektywy

- Rozwijanie QMT
- Quantum Monte-Carlo (VMC)
- EDABI + DE-GWF (dr inż. Michał Zegrodnik)

Dziękuję za uwagę!

