

Podejście z pierwszych zasad do skorelowanych molekularnych i atomowych płaszczyzn wodorowych: Rola oddziaływania wymiany i nadprzewodnictwo

Andrzej P. Kądzielawa^{1*}, Andrzej Biborski², Józef Spałek¹

¹Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków
²Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, Akademia Górnictwa-Hutnicza, Kraków

* andrzej.kadziela@uj.edu.pl



Krynica Morska, 9 października 2017

Plan

1 Wstęp

Wodór w mediach

Metalizacja - kontekst historyczny

Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)

2 Układy 2D: sieć kwadratowa

Model

Wyniki

3 Układy 2D: sieć trójkątna

Model

Wyniki: charakterystyka

Nadprzewodnictwo

4 Podsumowanie

R. P. Dias, I. F. Silvera, Science 10.1126/science.aal1579 (2017)

The New York Times

SCIENCE

Hydrogen Squeezed Into a Metal, Possibly Solid, Harvard Physicists Say

By KENNETH CHANG JAN. 26, 2017



[Mount Etna, Europe's Most Active Volcano, Puts On a Show](#)

[In California, a Move to Ease the Pressures on Aging Dams](#)

[Edward E. David Jr., Who Elevated Science Under Nixon, Dies at 92](#)

[Before Vaquitas Vanish, a Desperate Bid to Save Them](#)

Frankfurter Allgemeine

Wasserstoff zu Metall gequetscht?

Ingeniøren

HØJRE

KUNSTIG INTELLIGENS 3D-PRINT DIESELSKANDALE KAMPFET FOR HILLI

Metallisk hydrogen sætter forskerverdenen i kog

Påstand om fremstilling af metallisk hydrogen mødes med meget hård kritik fra forskere. Lige til skraldestanden, lyder det. Andre bakker dog de kritiserede forskere op.

Af Jens Rasmussen 2. februar 2017 kl. 12:03

ВЕСТИ.RU

Сверхпроводники и излучение сверхпроводимости

Прорыв в физике? Твёрдый металлический водород, возможно, стал реальностью

FOX NEWS Tech

Scientific breakthrough lost? Unique metallic hydrogen sample disappears

Le Scienze

EDIZIONE ITALIANA DI SCIENTIFIC AMERICAN

LeScienze | Mensile scientifico | comportamento | epidemiologia | onde gravitazionali

Idrogeno solido metallico, un annuncio e molti dubbi



Due ricercatori hanno annunciato di aver prodotto per la prima volta un idrogeno solido metallico. Ma non è chiaro se questo ottavento arco è, un traguardo che aprirà la strada a nuove applicazioni, dai superconduttori ai propellenti per razzi. Ma non pochi scienziati mettono dubbi riguardo alle modalità con cui è stato ottenuto l'oggetto e dunque al suo reale stato.

Credit: Carnegie Institution for Science / Science

indiatoday.in

INDIA TODAY CONCLAVE 2017 ASSEMBLY ELECTIONS 2017 MAIN TODAY INDIA TODAY

World's first metallic hydrogen sample disappears

Last month physicists from Harvard University in the US had claimed to have successfully turned hydrogen into a metal – something researchers had been struggling to achieve for more than 80 years.

AP - Posted by Björn Jähne

Boston, February 27, 2017 | UPDATED 18:20 IST

A+ A-



INDEPENDENT

New | Home | Future | Politics | Tech | Sport | Entertainment | Classifieds

World's only piece of metal that could revolutionise technology has disappeared, scientists reveal

Exclusive: the last of university physicists to say they now have a piece of metallic hydrogen has been left after another leading figure in the field disappeared without trace

REUTERS

TECHNOLOGY NEWS | 27 Feb 2017 05:00 IST

U.S. scientists create metallic hydrogen, a possible superconductor, ending quest

TOTAL COVERAGE: INDIA ELECTIONS 2017



RMF 24

NAJBLIZSZE FAKTOM

DZIENNI | OPINIE | AKCJE RMF FM | ROZMOWY | ZDJECIA | FILMY

RMF FM | Polityka | Media | Wybrane tematy | Wybrane wydarzenia

Metaliczny wodór, materiał marzeń, stał się rzeczywistością

Ekonomiczny, 25 kwietnia 2017

Jego istnienie fizyczne przewidywali od 80 lat. Teraz wreszcie stał się faktem. Naukowcy z Uniwersytetu Harvarda ogłosili właśnie, że udało im się stworzyć metaliczny wodór, materiał o potencjalnych zastosowaniach przemysłowych, medycznych i kosmicznych. Wszystko to wskutek eksperymentu z ulotycznego ciśnienia, wskazanego, o ile na mój zdanie, jest na samym przepustku do sukcesu i wielu wrażczeń, mógłby być o temperaturze pokojowej nadzwiedzonych. Te niesamowitej rewelacji w media dziedzinowe, chęci związanych z przejęciem energii. Piszą o tym w najróżniejszych kierunkach czasopisma "Science".

Metalizacja wodoru

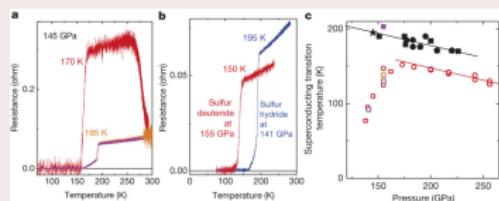
Stan metaliczny

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

- odległość $H - H$ (d_{HH}),
- promień Wignera-Seitza
($r_s \equiv (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}$).

Metalizacja przy $p \approx 25 \text{ GPa}$:
 $2r_s > d_{HH}$.

Wodór w 2D, a nadprzewodnictwo



A. P. Drozdov et al., Nature 525, 73 (2015)

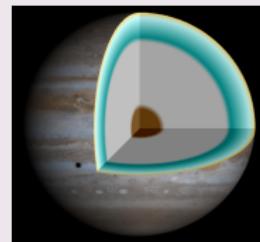
Stan nadprzewodzący

N. Ashcroft, PRL 21, 1748 (1968)

$$T_C = \Theta_D \mathcal{F}(\lambda(r_s))$$

- Θ_D - temperatura Debye'go,
- λ - sprzężenie elektron-fonon.

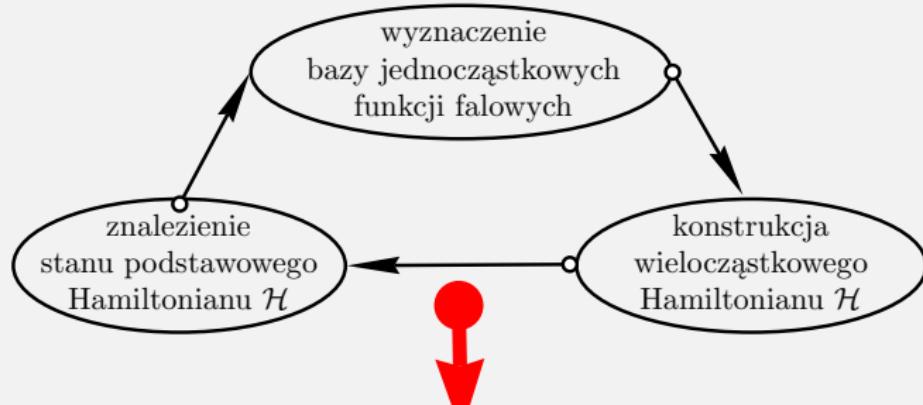
	$r_s (a_0)$	$T_C (K)$
powierzchnia Jowisza	0.1	2×10^{-27}
jądro Jowisza	0.8	283.4



en.wikipedia.org/wiki/Metallic_hydrogen

Jądro Jowisza:
nadprzewodzący wodór z $T_C \sim 300 \text{ K}$?

Metoda: Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



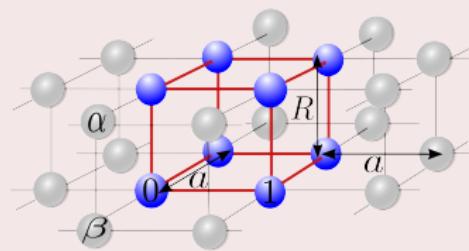
- energia E_0 : $\mathcal{H} |\Phi_0\rangle = E_0 |\Phi_0\rangle$;
- N -cząstkowy stan podstawowy: $|\Phi_0\rangle \equiv \sum_i \mathcal{A}_i |c_{\pi_1(i)}^\dagger c_{\pi_2(i)}^\dagger \cdots c_{\pi_N(i)}^\dagger\rangle$;
- zrenormalizowany operator pola: $\hat{\Psi} \Rightarrow \text{obserwalny}$

Prace źródłowe

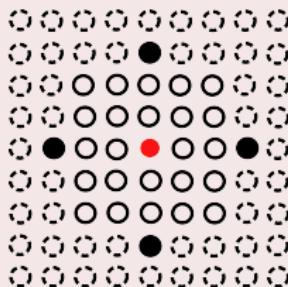
- J. Spałek et al., Phys. Rev. B 61, 15676 (2000);
 APK et al., Eur. Phys. J. B 86, 252 (2013);
 A. Biborski, APK, J. Spałek, Comput. Phys. Commun. 197, 7 (2015);

Układ molekularny: sieć kwadratowa (SQ) – model

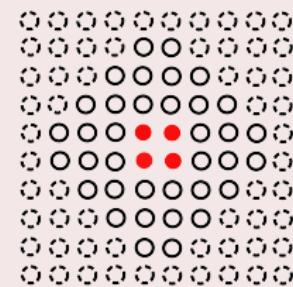
Dwuwymiarowy kryształ



schemat komórki



zasięg przeskóków



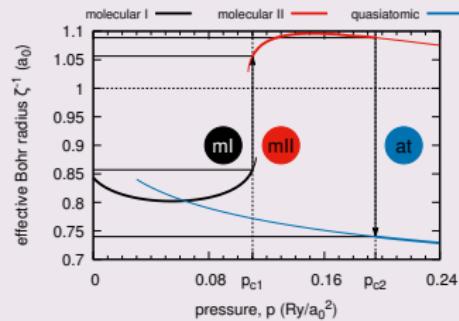
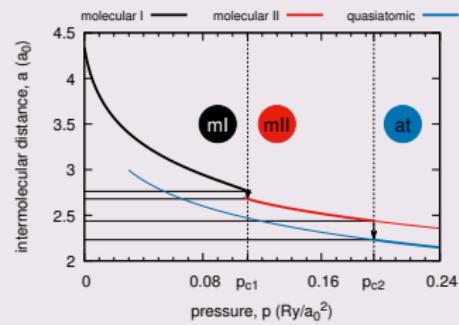
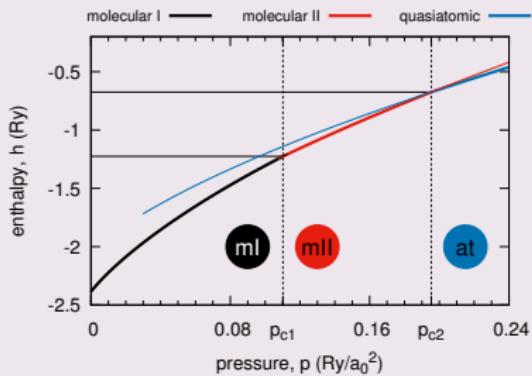
zasięg oddziaływań

- periodyczne warunki brzegowe w płaszczyźnie xy
- 8 atomów w superkomórce
- rozszerzony model Hubbarda:

$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon_i (\hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow}) + \sum_{i \neq j} t_{ij} (\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow} + \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow}) + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i \neq j} K_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j$$
- przeskoki t_{ij} do 13go sąsiada
- odpychanie kulombowskie K_{ij} do 13go sąsiada

Dwuetapowa atomizacja w 2D

Entalpia i optymalne parametry sieci



A. Biborski, APK, J. Spałek, Phys. Rev. B 96, 085101 (2017) pp. 1-18

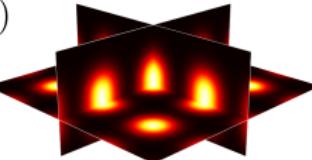
Dwuetapowa atomizacja w 2D

Gęstość prawdopodobieństwa elektronów w sieci

$$p_{c1} = 0.1102 \frac{Ry}{a_0^2}$$

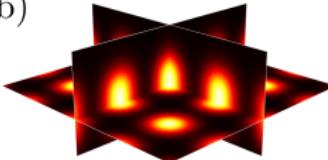
molecular I

(a)



molecular II

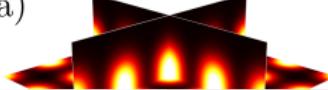
(b)



$$p_{c2} = 0.1954 \frac{Ry}{a_0^2}$$

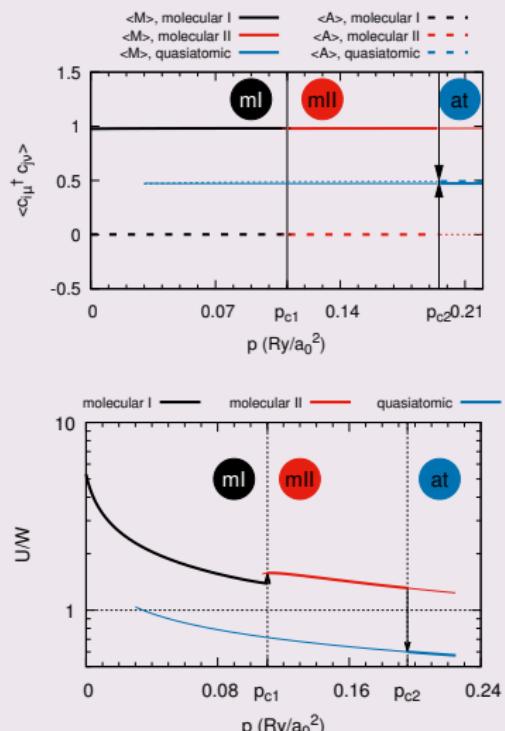
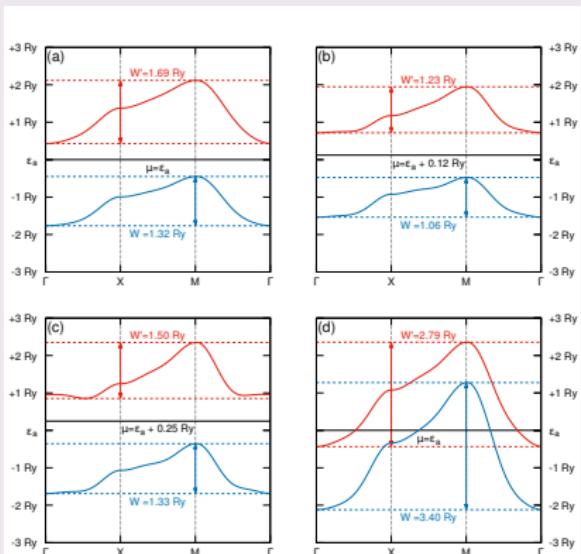
molecular II

(a)



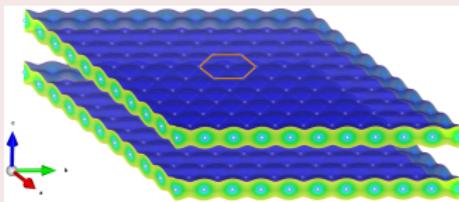
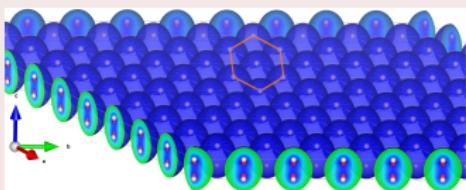
Dwuetapowa metalizacja w 2D

“Naga” relacja dyspersji i funkcje korelacji



Układ molekularny: sieć trójkątna (ST) – model

Dwuwymiarowy kryształ

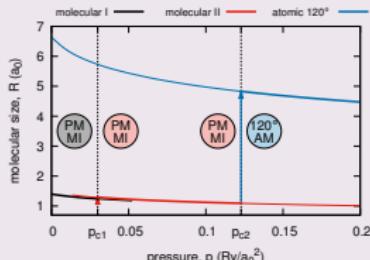
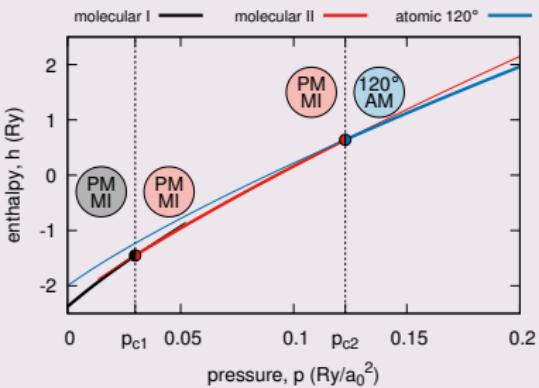
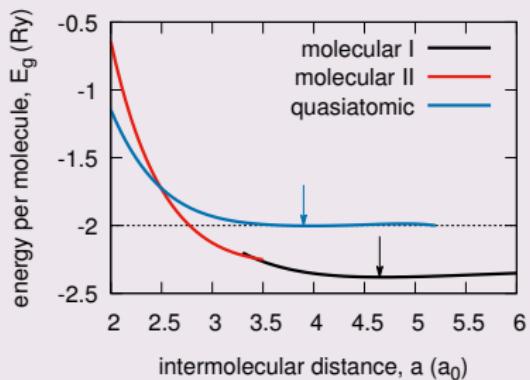


- periodyczne warunki brzegowe w płaszczyźnie xy
- 6 i 8 atomów w superkomórce
- rozszerzony model Hubbarda z oddziaływaniem wymiennym i przeskokami par:
$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon_i (\hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow}) + \sum_{i \neq j} t_{ij} (\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} + \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}) + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i \neq j} K_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j - \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j + \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \hat{c}_{j\uparrow}$$
- przeskoki t_{ij} do 10go sasiada
- odpychanie kulombowskie K_{ij} do 10go sasiada
- oddziaływanie wymiany J_{ij} do 3go sasiada

Dwuetapowa atomizacja w 2D

Uwaga: Porządek Néela 90° jest niestabilny.

Entalpia i optymalne parametry sieci



Pytanie:

Co stanowi o "atomowości" struktury, skoro R_{eff} jest skończone?

Warunek atomowości

Warunek "naiwny"

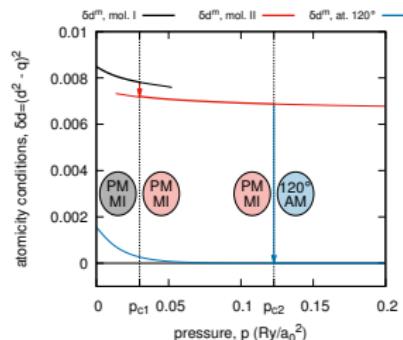
Odległość międzypłaszczyznowa $R_{\text{eff}} \rightarrow \infty \Leftarrow \text{Nie działa!}$

(oczekujemy oddziaływań typu van der Waalsa)

Propozycja

$$\delta d \equiv \left(P_a (\uparrow\downarrow)^2 - P_m \begin{pmatrix} \uparrow & \downarrow \\ \downarrow & \uparrow \end{pmatrix} \right)^2 \equiv (d^2 - q)^2,$$

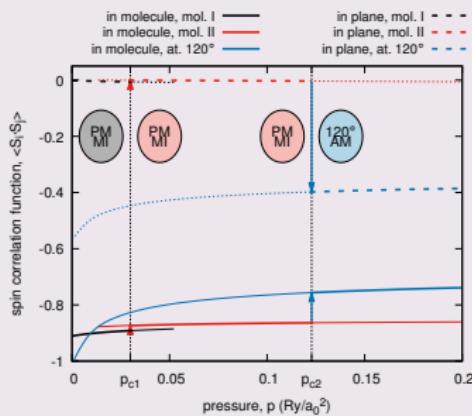
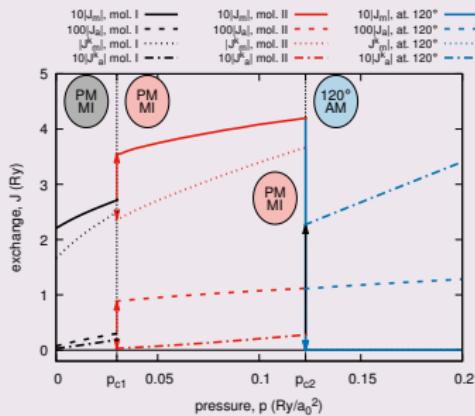
- $d \equiv P_a (\uparrow\downarrow)$
podwójne obsadzenie na **atomie**,
- $q \equiv P_m \begin{pmatrix} \uparrow & \downarrow \\ \downarrow & \uparrow \end{pmatrix}$
poczwórne obsadzenie na **molekułę**.



Faza jest atomowa, gdy z dokładnością numeryczną $\delta d \approx 0$.

Uporządkowanie magnetyczne

Funkcje korelacji spinowej

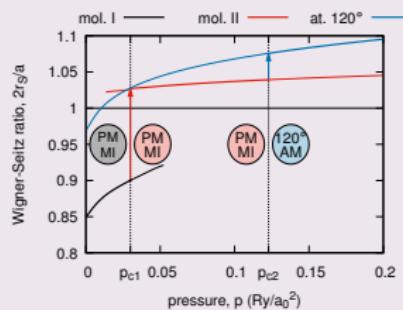
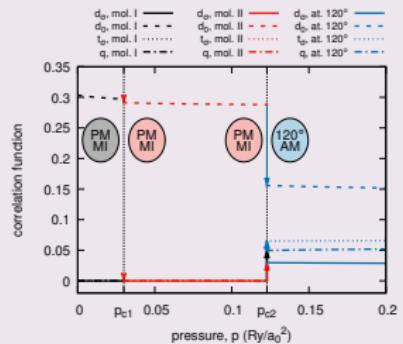


Wnioski

- AF J_{kin} dominuje FM J
- faza molekularna I: paramagnetyk
- faza molekularna II: paramagnetyk
- faza atomowa: dwie skorelowane płaszczyzny z porz. Néela 120°

Dwuetapowa metalizacja w 2D

Nowe dowody na metaliczność fazy atomowej



- $q \equiv P \begin{pmatrix} \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{pmatrix} \quad d_0 \equiv P \begin{pmatrix} \uparrow \\ \downarrow \end{pmatrix}$
- $t_\uparrow \equiv P \begin{pmatrix} \uparrow \\ \uparrow\downarrow \end{pmatrix} \quad d_\uparrow \equiv P \begin{pmatrix} \uparrow \\ \uparrow \end{pmatrix}$
- $t_\downarrow \equiv P \begin{pmatrix} \downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{pmatrix} \quad d_\downarrow \equiv P \begin{pmatrix} \downarrow \\ \downarrow \end{pmatrix}$

(góra):

średnie ilościowe związane z metalizacją

(dół):

warunek metalizacji Wignera-Seitza oparty o promień $r_S \equiv (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}$

Nadprzewodnictwo

$$r_s = r_s(V)$$

- objętość molekuły w fazie molekularnej:
 $V \equiv a^2(R + \frac{2}{\zeta})$,
- objętość dwóch atomów w fazie atomowej:
 $V = 2 \times a^2 \frac{2}{\zeta}$,

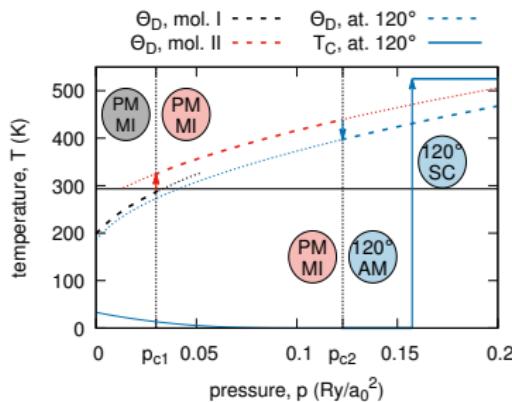
Zmodyfikowana formuła McMillana

T_C zależy od:

- Θ_D (temperatura Debye'go),
- $\alpha \approx 1.0$,
- $\lambda^2 \equiv 0.166r_s$.

Stosujemy przybliżenie Ashcrofta sprężenia elektron-fonon.

article	method	$r_s (\text{\AA})$
J. McMinis et al. (arXiv:1309.7051)	DMC	2.27
G. Mazzola et al. (Nat. Commun. 5, 3487 (2014))	DMC	1.28
J.-L. Li et al. (Phys. Rev. B 66 , 035102 (2002))	LSDA	2.78
J.-L. Li et al. (Phys. Rev. B 66 , 035102 (2002))	GGA	2.50
B. I. Min et al. (Phys. Rev. B 33 , 324 (1986))	LMTO-LSDA	2.85
A. Svane et al. (Solid State Commun. 76 , 851 (1990))	SIC-LSDA	2.45
B. G. Pfrommer et al. (Phys. Rev. B 58 , 12680 (1998))	GGA-PW91	2.5
APK, AB, JS (Phys. Rev. B 96 , 085101 (2017))	EDABI	1.265
R. P. Dias et al. (Science: 10.1126/science.aal1579 (2017))	experiment	1.255 – 1.34



Wnioski

Fizyka układów wodorowych

- jednoczesna metalizacja i atomizacja;
- niezbędne dalekozasięgowe oddziaływanie;
- bogactwo faz niezależnie od wymiarowości;
- wymagające metody numeryczne

(EDABI + );

Nadprzewodnictwo indukowane wodorem

- układ nie jest ani swobodny, ani silnie skorelowany;
- konieczne anharmoniczne fonony;
- nieznany mechanizm przejścia do fazy nadprzewodzącej (np. w H_3S);
- wymagane ekstremalne ciśnienia;
- perspektywiczne stany metastabilne przy niskich ciśnieniach;

Dziękuję za uwagę

