

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

Andrzej P. Kądzielawa<sup>1\*</sup>, Andrzej Biborski<sup>2</sup>, Józef Spałek<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński  
<sup>2</sup>Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, Akademia Górnictwo-Hutnicza



\*kadziela@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 $(H_2)_n$

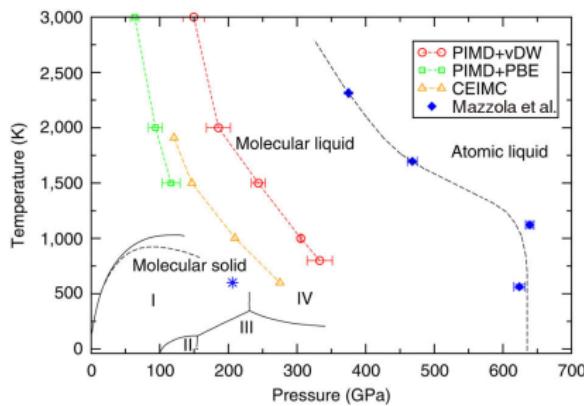
Model

Wyniki

Drgania zerowe

## 4 Podsumowanie

# Metalizacja wodoru



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

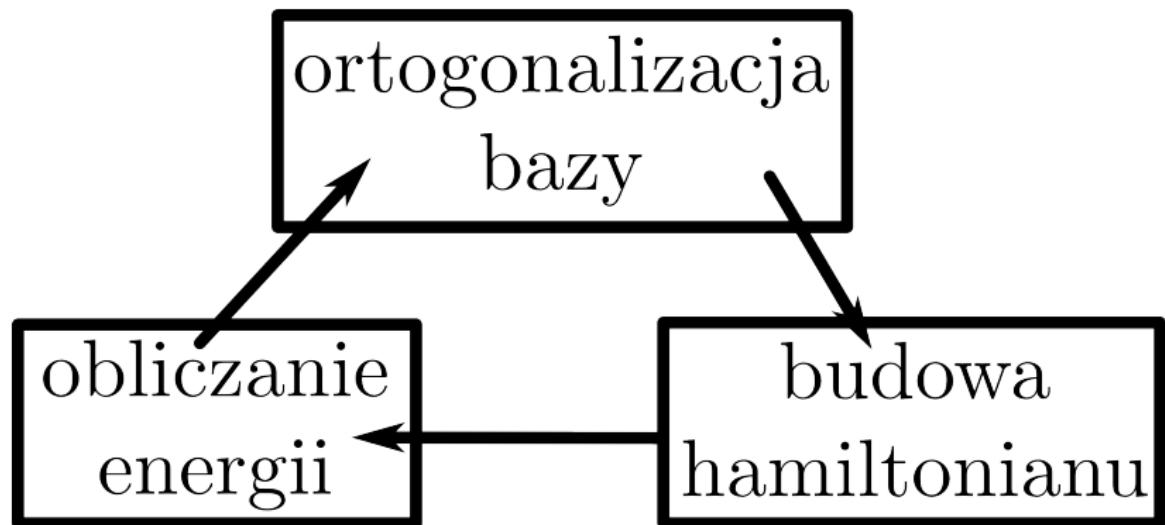
## Stan Metaliczny

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

## Stan Nadprzewodzący

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

# Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



## Hamiltonian

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

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

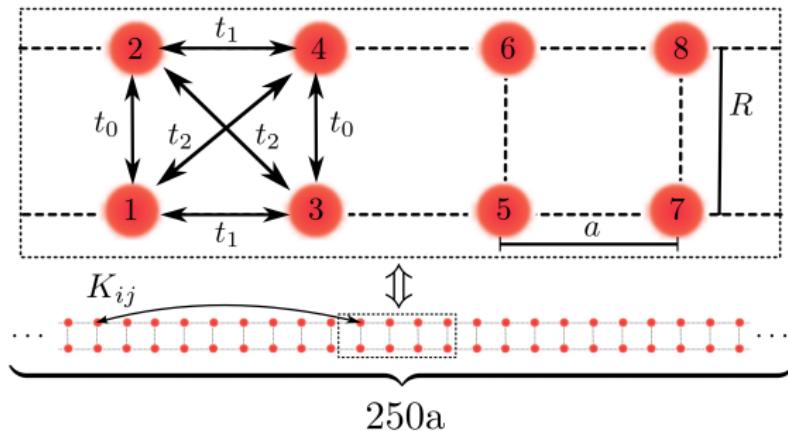
## Parametry mikroskopowe

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 ( $H_2$ )<sub>n</sub>



## Oczekiwania i założenia

- spójny opis układu – poprawna asymptotyka (energia molekuły  $H_2$ , 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

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

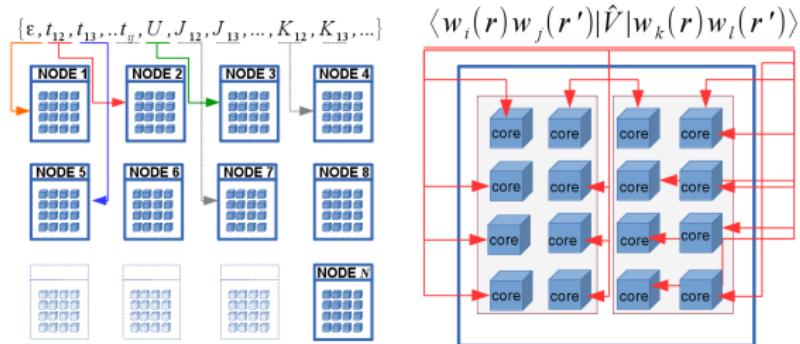
## Liczba całek

Uzwyględnienie 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

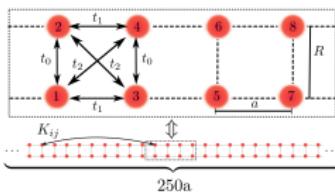
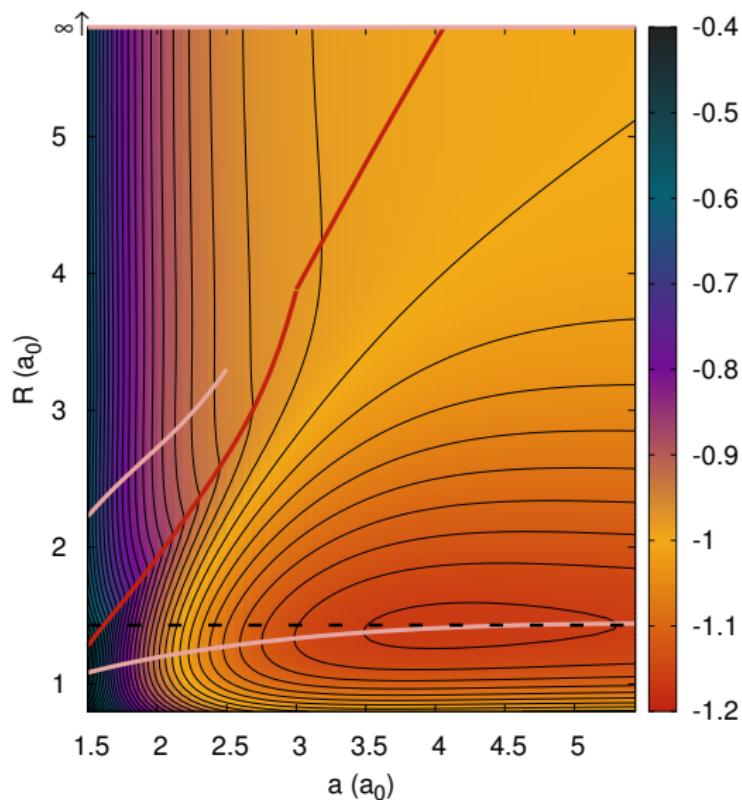
## Niezależność

Każda z całek 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



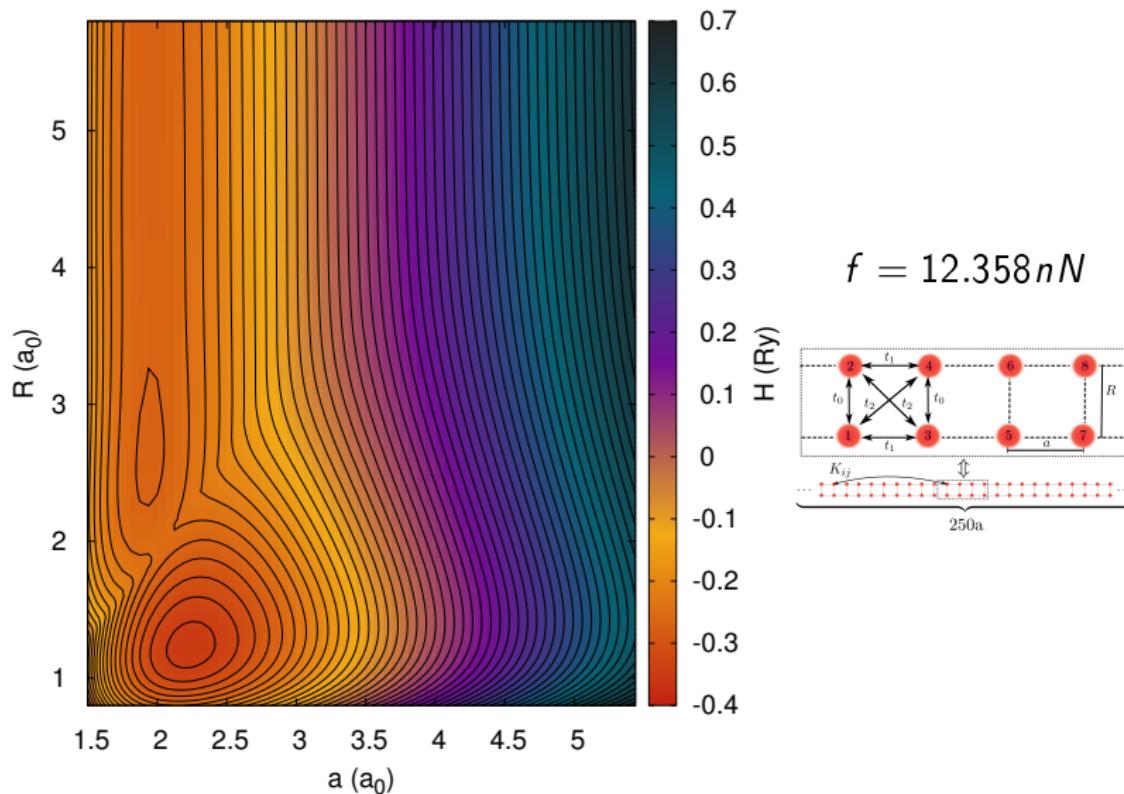
$E_G$  (Ry)

W 1 wymiarze  
ciśnienie  $\Leftrightarrow$  siła

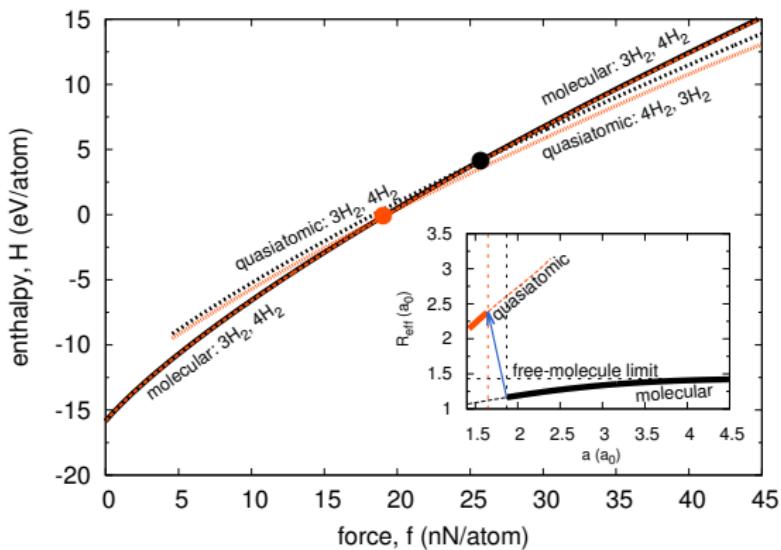
Funkcja stanu

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

# Entalpia układu



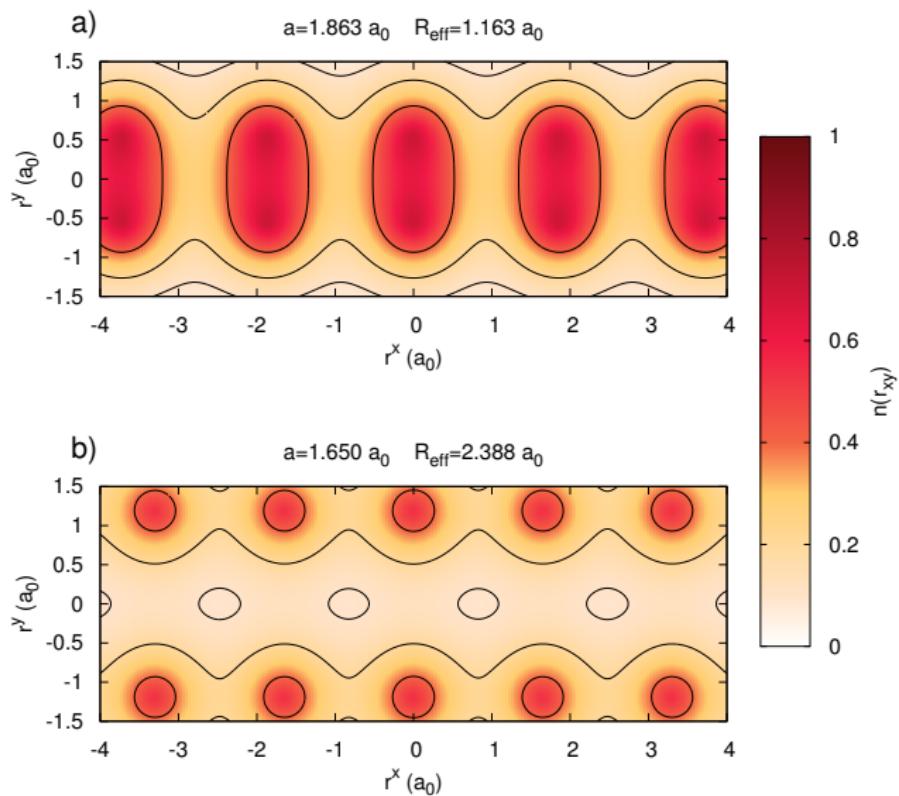
# Entalpia w funkcji ciśnienia (siły)



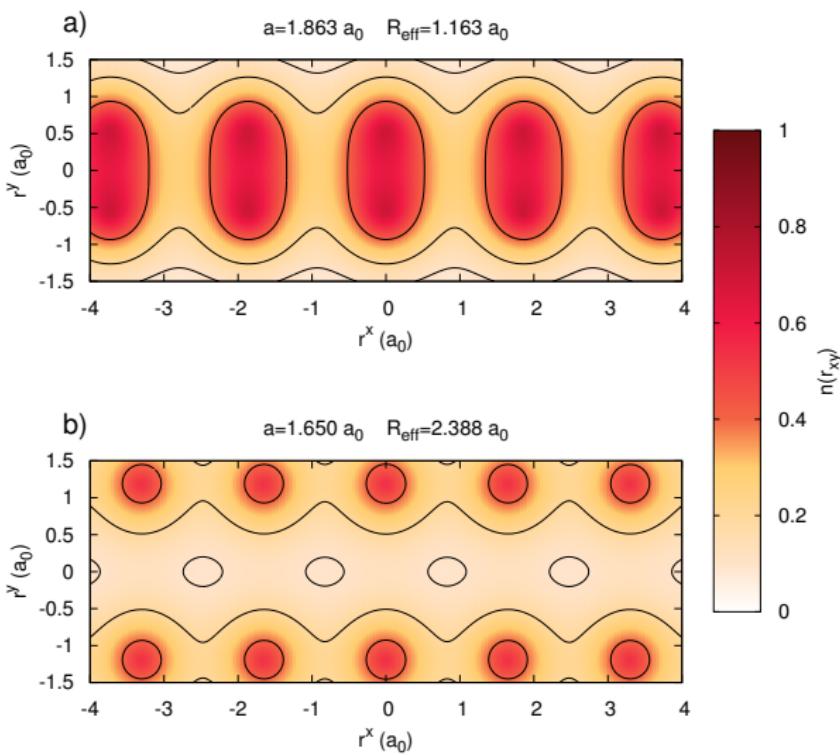
## Szczegóły

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

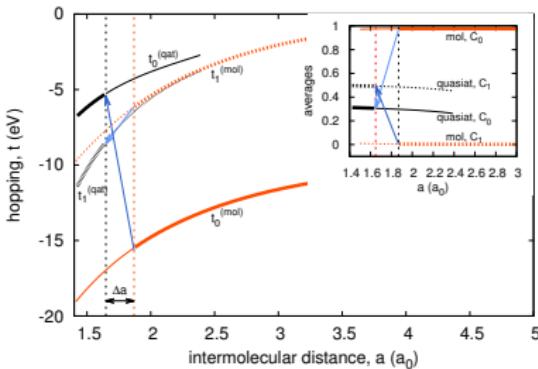
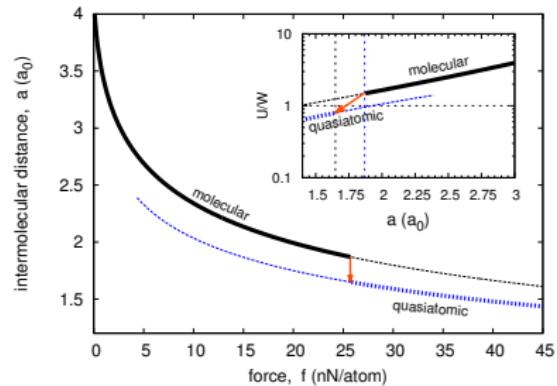
# Gęstość elektronowa w funkcji odległości między molekułami



# Gęstość elektronowa

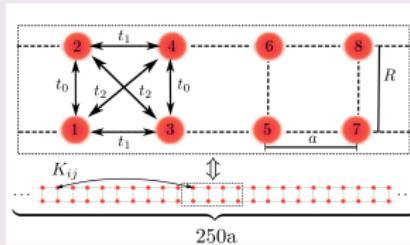


# Natura przejścia

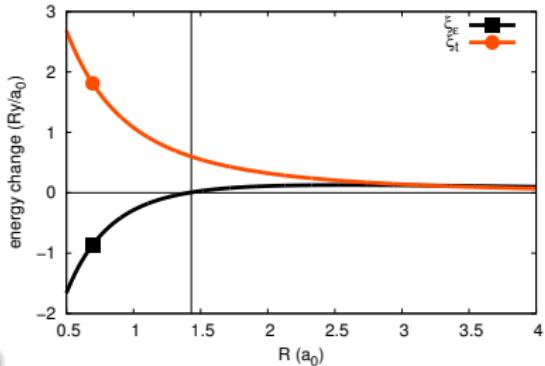
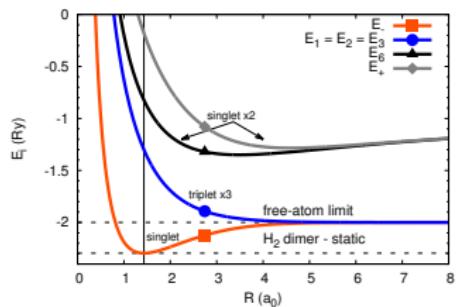


## Przejście

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 - molekuła $H_2$

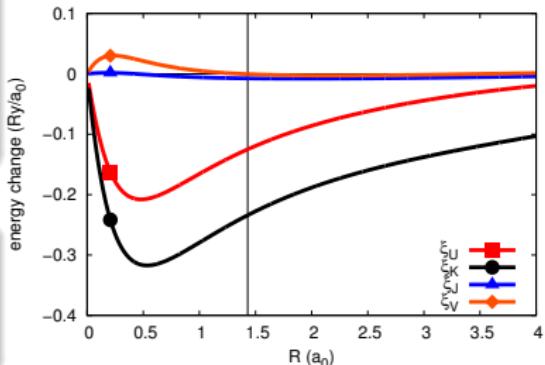


## Wyniki

$$R_B = 1.43042(1.4010) \text{ } a_0,$$

$$E_B = -2.2959(-2.3322) \text{ } Ry,$$

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



## 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

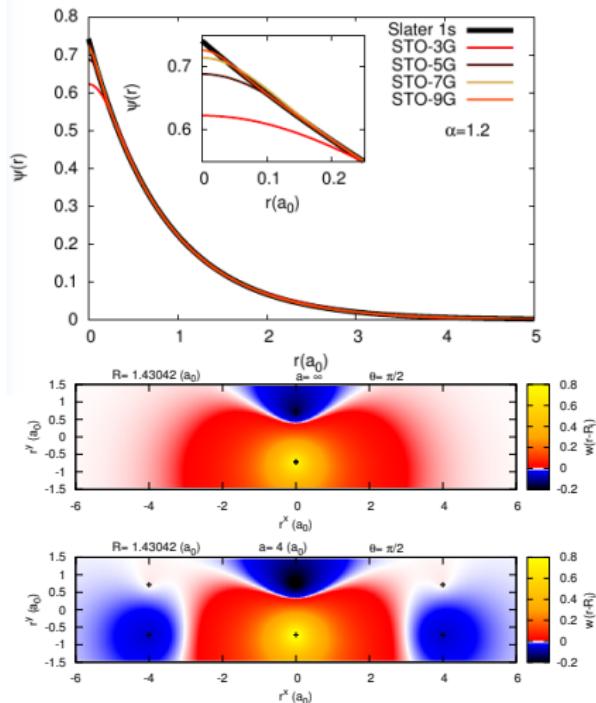
- spektrum fononowe
- uwzględnienie temperatury (pełny diagram fazowy)
- oszacowanie temperatury krytycznej dla wodoru
- układy o wyższej wymiarowności

## 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  $\sigma$  on  $1s$  orbital of hydrogen atom  $i \bmod 2$  in  $H_2$  molecule  $\lfloor \frac{i}{2} \rfloor$ .

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.

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

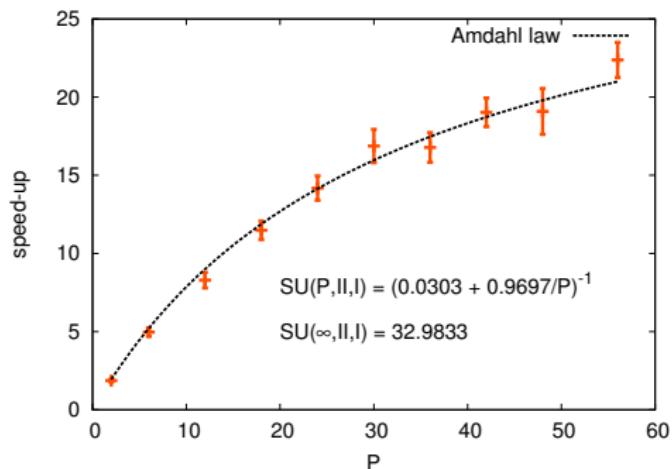
| microscopic paramters (Ry) |            | coupling constants (Ry/ $a_0$ ) |              |
|----------------------------|------------|---------------------------------|--------------|
| $\epsilon$                 | -1.75079   | $\xi_\epsilon$                  | 0.00616165   |
| $t$                        | -0.727647  | $\xi_t$                         | 0.598662     |
| $U$                        | 1.65321    | $\xi_U$                         | -0.124934    |
| $K$                        | 0.956691   | $\xi_K$                         | -0.234075    |
| $J$                        | 0.0219085  | $\xi_J$                         | -0.00746303  |
| $V$                        | -0.0117991 | $\xi_V$                         | -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 ( $Ry/a_0^2$ ) |             |
|-----------------------------------|-------------|
| $\xi_\epsilon^2$                  | 0.327335    |
| $\xi_t^2$                         | -0.560426   |
| $\xi_U^2$                         | 0.0504027   |
| $\xi_K^2$                         | 0.013028    |
| $\xi_J^2$                         | -0.00671566 |
| $\xi_V^2$                         | -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 całek 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...