

Le bain thermique quantique adaptatif pour le traitement quantique des noyaux

Dans la modélisation de la matière à l'échelle atomique, si le comportement des électrons est décrit par les lois de la mécanique quantique, les noyaux atomiques, plus lourds, sont souvent assimilés à des objets classiques, obéissant aux lois de Newton. Cette approximation simplifie grandement les simulations mais elle peut conduire à des erreurs non négligeables, en particulier lorsque des atomes légers tels que l'hydrogène sont impliqués. Certains phénomènes, comme les effets isotopiques, échappent même entièrement à une description classique des noyaux. Pour y remédier, des chercheurs de l'équipe « Oxydes en basses dimensions » de l'INSPI en collaboration avec le laboratoire de Chimie Théorique de Sorbonne Université, viennent d'améliorer une méthode récemment développée, le bain thermique quantique (QTB) adaptatif, qui permet un traitement quantique des noyaux pour un coût de calcul proche de celui d'une simulation classique. Ils montrent que le QTB adaptatif est capable de saisir les effets quantiques subtils présents dans l'eau liquide, ce qui ouvre des perspectives prometteuses, notamment pour la modélisation quantique des liaisons hydrogène dans la matière biologique.

L'effet quantique le plus marquant pour les propriétés des noyaux atomiques est l'existence d'une énergie de point zéro : en plus de l'agitation thermique, les noyaux sont soumis à des fluctuations quantiques qui les délocalisent et augmentent leur énergie par rapport à celle d'une particule classique dans les mêmes conditions. Cet effet peut avoir une grande influence sur la force des liaisons interatomiques et par conséquent sur la structure des molécules et des matériaux. Pour saisir l'énergie de point zéro, des méthodes de simulation ont été développées qui utilisent un *bain thermique quantique* (QTB), visant à imposer des températures effectives différentes aux différents degrés de liberté qui constituent le système. Ainsi, les modes de vibration moléculaire de haute fréquence sont associés à des températures effectives élevées. Mais ces méthodes sont généralement affectées par l'erreur de fuite d'énergie de point zéro : l'énergie additionnelle fournie aux modes de haute fréquence tend à être transférée de façon erronée aux modes de basse fréquence. Ce problème est particulièrement marqué pour les systèmes liés par des liaisons hydrogène, comme l'eau, où la fuite d'énergie de point zéro peut causer de fortes distorsions structurales et fausser totalement les résultats de simulation.

L'aspect novateur de cette étude est l'utilisation du QTB adaptatif. Cette approche exploite un résultat fondamental de la physique statistique, le théorème de *fluctuation-dissipation*, pour quantifier précisément et corriger la fuite d'énergie de point zéro de façon efficace. Bien que testé sur des systèmes simples, la capacité du QTB adaptatif à décrire des systèmes réalistes avec un grand nombre d'atomes restait à démontrer. Nous proposons plusieurs améliorations qui permettent d'élargir le domaine d'application de la méthode et de la mettre en œuvre pour modéliser l'eau liquide. Les propriétés thermodynamiques à l'équilibre simulées par le QTB adaptatif sont très proches de celles obtenues par la méthode de référence (les intégrales de chemin à la Feynman¹) mais pour un coût de calcul nettement inférieur. Ce coût est en effet comparable à celui d'une simulation classique ou QTB standard (non adaptatif), cette dernière méthode étant en revanche fortement affectée par la fuite d'énergie de point zéro qui la rend inutilisable en pratique (voir figure). De plus, le QTB adaptatif reproduit bien les spectres vibrationnels qui sont une donnée essentielle pour la confrontation entre simulations et résultats expérimentaux.

¹ Dans la méthode des intégrales de chemin, chaque atome est remplacé par P répliques (P=32 pour l'eau liquide à température ambiante multipliant du même facteur environ le temps de calcul par rapport à une simulation classique. Des techniques avancées permettent de réduire le nombre de répliques P mais cette méthode de référence reste généralement nettement plus lourde à mettre en œuvre que la dynamique moléculaire classique ou QTB.

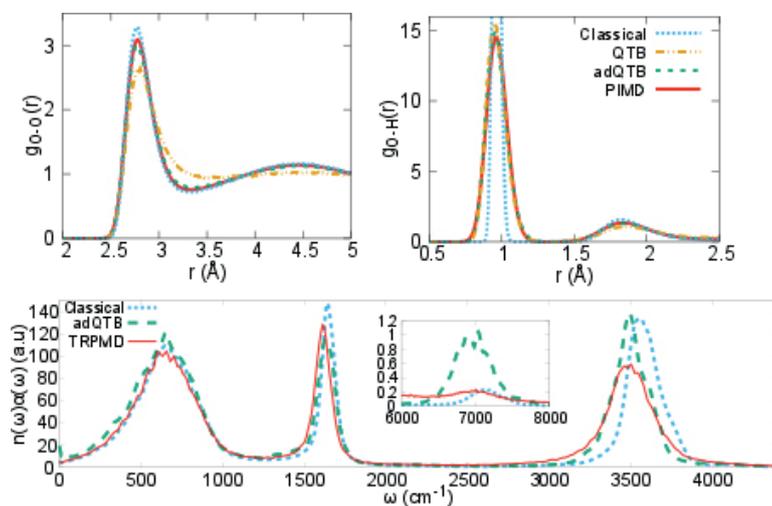


Figure - Simulation d'eau liquide

En haut : fonctions de distribution radiale obtenues par différentes méthodes de dynamique moléculaire, classique ou quantiques. Le QTB adaptatif (adQTB) coïncide avec le résultat quantique de référence (intégrales de chemin, PIMD), ce qui n'est le cas ni de la simulation classique, ni de la simulation QTB standard.

En bas : spectres d'absorption infrarouge correspondants. L'encart montre une résonance anharmonique que seul l'adQTB permet de décrire correctement alors que les simulations classiques ou TRPMD (basées sur les intégrales de chemin) en sous-estiment fortement l'amplitude.

Ce travail ouvre donc la voie à une utilisation plus large du QTB adaptatif pour décrire des systèmes complexes présentant des liaisons hydrogène, notamment pour l'étude des processus biologiques, un domaine où, si l'influence des effets quantiques nucléaires est suspectée, peu d'études théoriques ont encore été réalisées, notamment en raison des difficultés techniques posées par les méthodes basées sur les intégrales de chemin.

Référence

« Nuclear Quantum Effects in Liquid Water at Near Classical Computational Cost Using the Adaptive Quantum Thermal Bath »

Nastasia Mauger, **Thomas Plé**, Louis Lagardère, Sara Bonella, **Étienne Mangaud**, Jean-Philip Piquemal, **Simon Huppert**
The Journal of Physical Chemistry Letters, 12 (34), 8285 (2021)

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03132347>

Contact

Simon Huppert : huppert@insp.jussieu.fr