

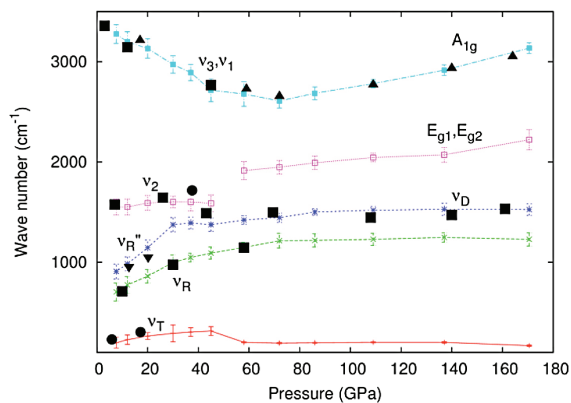
## L'hydrogène dans la glace est-il quantique ?

**À des pressions très élevées, la glace passe d'une situation où chaque hydrogène est lié à deux oxygènes (par une liaison covalente et une liaison hydrogène : O-H- - - O), dite phase VII, à une structure où l'hydrogène se situe à mi-distance entre les deux oxygènes (O—H—O), phase X. Expérimentalement, cette transition a lieu vers 65 GPa alors que les calculs ab initio, qui traitent le proton comme une particule classique, la prédisent vers 100 GPa. Cet écart est dû à la nature quantique du noyau d'hydrogène, importante même à température ambiante. Les effets quantiques, tels que l'effet tunnel et l'énergie de point zéro, créent alors une « zone grise » qui brouille la transition. Grâce à une méthode de simulation originale, des chercheurs de l'équipe « Oxydes en basses dimensions » de l'INSPI, en collaboration avec un chercheur de l'IMPMC, ont retrouvé la valeur de la pression de transition expérimentale, et expliqué en détail le mécanisme de la transition, tout en distinguant les différents rôles joués par les effets quantiques et thermiques.**

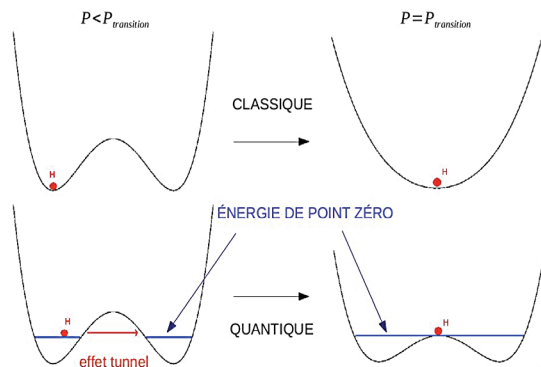
Dans la plupart des cas, traiter les noyaux atomiques comme des particules classiques fonctionne parfaitement dans le cadre des calculs dits ab initio, où les lois de la mécanique quantique sont utilisées pour décrire le comportement des électrons du système. Cependant, pour des atomes légers comme l'hydrogène, cette approximation n'est plus valable. Il faut alors utiliser des méthodes de simulation qui tiennent compte aussi de la nature quantique des noyaux, comme le « Bain Thermique Quantique » (Quantum Thermal Bath, QTB). Il s'agit d'une approche semi-classique, qui permet de tenir compte des effets quantiques tout en calculant des trajectoires atomiques effectives par l'équation de Langevin :

$$m\dot{a} = f + R - \alpha m v$$

où  $m$  est la masse du noyau,  $a$  et  $v$  son accélération et sa vitesse respectivement,  $f$  est la force électronique extérieure s'appliquant sur lui,  $R$  est la force aléatoire (donnée par le QTB) et  $\alpha$  un coefficient de frottement. Le bruit stochastique  $R$  que l'on introduit dans cette équation permet de reproduire (exactement pour des oscillateurs harmoniques) la dispersion de la fonction d'onde associée aux noyaux. Appliquée au problème de la glace à haute pression, cette méthode a permis de reproduire avec un très bon accord les résultats expérimentaux : propriétés de la glace, pression de transition, ainsi que l'ensemble des spectres de vibration (**Figure 1**). De plus, l'utilisation du QTB nous a permis de comprendre le mécanisme de la transition, et le rôle majeur joué par l'énergie de point zéro du système. En effet, les chercheurs ont décrit le potentiel de champ moyen ressenti par l'hydrogène avec un modèle ressemblant au modèle de Landau des transitions de phase du second-ordre. Quand d'un point de vue classique, la transition a lieu lorsque la barrière de potentiel disparaît, d'un point de vue quantique, la transition a lieu lorsque l'énergie de point zéro dépasse la barrière (**Figure 2**). Enfin, afin de prendre en compte les effets thermiques, il suffit, en première approximation, de décaler légèrement l'énergie de point zéro, en additionnant les contributions de l'énergie de point zéro et de l'énergie thermique classique. Grâce à cette analyse, ils ont montré que l'effet quantique est dominant par rapport à l'effet thermique, jusqu'à haute température, tout au long de la transition de la glace VII à la glace X.



**Figure 1**  
Fréquences vibrationnelles obtenues avec la méthode du « Bain Thermique Quantique » en fonction de la pression à température ambiante. Les points noirs correspondent aux points expérimentaux (Raman et infrarouge).



**Figure 2**  
Schéma de la transition dans la glace à haute pression, d'un point de vue classique et d'un point de vue quantique.

Dans ce travail, les chercheurs ont établi que les effets quantiques nucléaires sont déterminants dans la transition de la glace VII vers la glace X, même à température ambiante. De plus, ils ont pu distinguer les rôles joués par l'effet tunnel et l'énergie de point zéro quant à la délocalisation des hydrogènes, ce qui fait du mécanisme de cette transition un exemple intéressant de transition de phase pilotée par des effets quantiques. Enfin, cette étude a permis de mettre au point des outils pour l'étude des effets quantiques nucléaires dans d'autres systèmes où le proton joue un rôle important.

### Référence

"Quantum-driven phase transition in ice described via an efficient Langevin approach"  
Yael Bronstein, Philippe Depondt, Fabio Finocchi et Antonino Marco Saitta  
*Physical Review B*, 89, 214101 (2014)

### Contact

yael.bronstein@insp.upmc.fr