

# Fluctuations quantiques des noyaux et structures de l'hydrogène solide sous très hautes pressions : une compréhension par la simulation

■ G. GENESTE - F. BOTTIN - M. TORRENT - P. LOUBEYRE / CEA-DAM Île-de-France

Grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique, on peut maintenant simuler de manière très prédictive les propriétés de la matière condensée, comme les changements de structure des éléments sous pression. De par la simplicité électronique de l'hydrogène, le diagramme de phase de cet élément devrait être l'un des mieux calculés. Mais pour comprendre l'hydrogène dense, il faut prendre en compte la dispersion quantique des noyaux. C'est un problème difficile. Il peut maintenant être traité en utilisant le formalisme de l'intégrale de chemins, développé par R. Feynman il y a plus de 50 ans, et la puissance de calcul des ordinateurs pétaflopiques actuels. Nous venons ainsi de montrer que  $H_2$  et  $D_2$ , à l'état solide, adoptent des structures différentes dans le domaine des 100 GPa, avec pour  $H_2$  une structure qui n'a pas d'équivalent pour un solide classique.

L'étude de la structure des isotopes d'hydrogène solide à basse température et pour de faibles pressions ( $< 1$  GPa), a fait l'objet de très nombreux travaux au cours des années 1970. La constante de rotation de la molécule d'hydrogène est très élevée ( $\sim 85$  K). Les différences entre les niveaux de rotation sont multiples de cette valeur, ce qui conduit à une description discrète, donc quantique de l'état de rotation de la molécule à basse température. De plus, la parité des niveaux de rotation est définie par l'état de spin nucléaire des deux noyaux. Enfin, l'état de rotation de la molécule, en modifiant la distribution du nuage électronique de la molécule, influe directement sur l'interaction entre molécules. C'est un problème quantique à  $N$  corps. Dans les années 1970, sa résolution a été effectuée en modélisant les interactions de paires entre molécules avec une dépendance de l'état de rotation de la molécule [1]. L'état fondamental est remarquable : c'est un solide de structure hexagonal compact dans lequel les molécules tournent librement sur elles-mêmes de manière sphérique en adoptant le niveau de rotation fondamental ( $J=0$ ). Les niveaux de rotations plus élevés ont une énergie cinétique plus grande mais abaissent l'énergie d'interaction entre molécules. Sous pression cependant, le gain d'interaction obtenu en adoptant des niveaux de rotation plus élevés permet de compenser l'augmentation d'énergie cinétique. L'état rotateur libre n'est ainsi plus l'état fondamental. L'hydrogène solide adopte une nouvelle structure, la « phase II » (autour de 30 GPa pour  $D_2$  et 110 GPa pour  $H_2$ ). Une mesure par diffraction de rayons X et de neutrons

sur monocristal dans une presse à enclumes de diamant n'a pas permis de résoudre la structure de la phase II, mais a montré que les structures proposées jusqu'à présent n'étaient pas en accord avec l'expérience [2]. Les prédictions les plus avancées des structures de la phase II ont été obtenues par des calculs de structure électronique qui permettent de calculer le changement des interactions entre molécules, en modélisant les électrons par la mécanique quantique dans le formalisme de la « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT). Mais le caractère quantique du mouvement des noyaux n'avait pas été pris en compte dans ces calculs, ce qui peut expliquer ce désaccord théorie-expérience.

L'hydrogène dense ne peut donc être correctement appréhendé dans ce domaine de températures

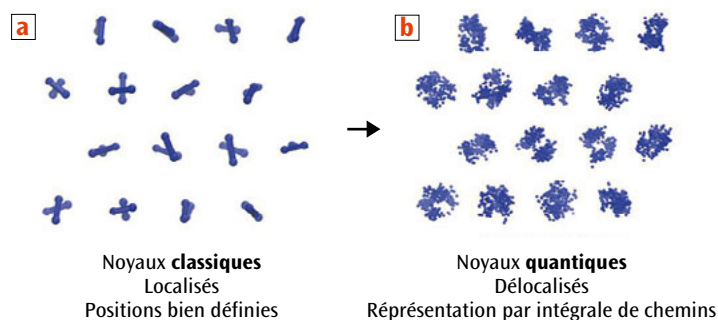
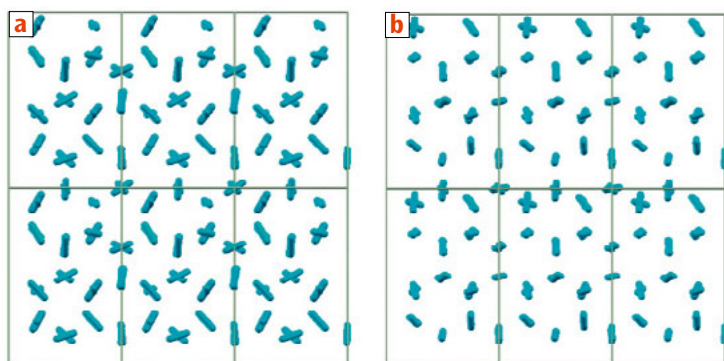


Figure 1. Représentation des noyaux atomiques par intégrale de chemins (exemple de l'hydrogène dense à 30 GPa et  $T = 80$  K). Les noyaux classiques (a) sont remplacés par un grand nombre de particules fictives (b) reliées les unes aux autres par des ressorts formant un anneau qui se referme sur lui-même (non visibles sur le dessin).



**Figure 2.** Structures moyennes (au sens de la physique quantique) de la phase II de  $D_2$  (a) et de  $H_2$  (b) établies par simulations couplant DFT pour les électrons et intégrale de chemins pour les noyaux.

qu'en considérant les noyaux comme quantiques. Or, en physique de la matière condensée et en chimie quantique, seuls les électrons sont généralement traités comme des objets quantiques par la DFT. Dans le cas présent, il nous faut donc ajouter la dimension quantique au mouvement des protons. En physique quantique, une particule ne possède plus une position bien déterminée à chaque instant, et la notion de trajectoire n'a plus de sens. Il est seulement possible de donner une amplitude de probabilité à chaque résultat de mesure de position possible. Cette amplitude de probabilité est donnée par la fonction d'onde du système. Ceci peut être fait en utilisant une formulation de la physique quantique appelée « intégrale de chemins », développée par Feynman dans les années 1950. L'intégrale de chemins rend compte de cette délocalisation puisque chaque proton est remplacé par un grand nombre de particules fictives reliées les unes aux autres par des ressorts (figure 1). Ce nuage de particules fictives reproduit la densité de probabilité de présence des protons, et le nombre de particules à prendre en compte dans la simulation est d'autant plus grand que la température est basse. Nous aboutissons donc à une méthode mixte dans laquelle les électrons et les protons sont quantiquement décrits, les premiers par DFT, et les seconds par l'intégrale de chemins. Dans le cas présent, il a fallu monter jusqu'à 64 et 128 particules fictives, multipliant par ce même nombre la puissance de calcul nécessaire à la simulation du système quantique. Par conséquent, simuler complètement les propriétés d'un système quantique (noyaux et électrons) nécessite une puissance de calcul se chiffrant en millions d'heures CPU, que seuls des supercalculateurs modernes peuvent fournir, et des algorithmes très pointus notamment en matière de parallélisation. Chacun des calculs a été réalisé en parallèle sur plus d'un millier de processeurs, sur le supercalculateur Tera 100 du CEA/DAM, à l'aide du code de calcul ABINIT (<http://www.abinit.org>).

Nous avons ainsi pu simuler les structures stables de  $H_2$  et  $D_2$  en fonction de la pression à basse

température ( $T=80$  K) [3]. Nous obtenons d'abord la phase de rotateurs libres pour les deux isotopes. À très basse température, ce sont les fluctuations quantiques qui sont responsables de la libre rotation des molécules sur elles-mêmes, car chaque molécule est « gelée » dans son état rotationnel fondamental. En augmentant la pression, la distribution angulaire des molécules se structure. Autour de 70 GPa pour  $D_2$  et 120 GPa pour  $H_2$ , une discontinuité dans cette distribution apparaît. C'est la transition de phase vers la phase II. Une différence assez nette entre la phase II de l'hydrogène et celle du deutérium, plus lourd et donc moins impacté par les fluctuations quantiques, est observée. On parle d'effet isotopique. En particulier, en phase II, l'hydrogène conserve des degrés de liberté de rotation tandis que les orientations moléculaires dans  $D_2$  sont relativement bien définies, la structure déterminée étant une structure monoclinique de très basse symétrie (figure 2). Pour  $H_2$ , la transition de phase est subtile. La distribution angulaire moyenne des molécules ne change pas, mais des orientations privilégiées apparaissent un plan sur deux, caractérisant une brisure de symétrie. Dans cette structure, la direction la plus probable des molécules est différente de la moyenne de leur probabilité angulaire. Cela caractérise un solide quantique qui n'a pas d'équivalent classique.

En augmentant la pression, vers 140 GPa, une transition de phase est observée vers une structure différente, aux orientations moléculaires bien définies. Cela correspond à la phase III de l'hydrogène. La résolution de cette structure est en cours. Au-delà de  $\sim 300$  GPa, ce système deviendrait métallique, adoptant des structures cristallines atomiques, et peut-être même supraconducteur avec des températures critiques très élevées, toujours en raison de la légèreté des noyaux et du fort couplage électrons/phonons dans le système [4]. Nous poursuivons l'étude de ces effets dans une double approche théorique et expérimentale.

## Références

- [1] I. SILVERA, "The solid molecular hydrogens in the condensed phase: Fundamentals and static properties", *Rev. Mod. Phys.*, **52**, p. 393-452 (1980).
- [2] I. GONCHARENKO, P. LOUBEYRE, "Neutron and X-ray diffraction study of the broken symmetry phase transition in solid deuterium", *Nature*, **435**, p. 1206-1209 (2005).
- [3] G. GENESTE, M. TORRENT, F. BOTTIN, P. LOUBEYRE, "Strong isotope effect in phase II of dense solid Hydrogen and Deuterium", *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 155303 (2012).
- [4] J. M. MCMAHON, D. M. CEPERLEY, "High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen", *Phys. Rev. B*, **84**, 144515 (2011).