

Electronic absorption spectra simulations with nuclear quantum effects in condensed phase

Summary

UV-Visible spectroscopy is a powerful tool to characterize and identify molecules while numerical simulations are crucial to interpret electronic spectra from the microscopic point of view. However, simulating electronic spectra in condensed phase from first principles and accurately capturing the band positions but also the band shapes remain a challenging task. One of the most common methods is to use quantum electronic structure computations associated with sampling of the molecule configuration space in order to explore and determine the most probable geometries of the molecule and its environment. Usually, classical molecular dynamics (MD) simulations perform this sampling. However, accounting for nuclear quantum effects during the sampling proves to be crucial¹ in order to correctly reproduce experimental band positions and lineshapes.

Nuclear quantum effects (NQE) are phenomena stemming from the quantum delocalization of light nuclei such as protons.

The aim of this post-doctoral research project is to develop, implement and apply methods to simulate electronic absorption spectra of molecular systems in condensed phase, while taking into account nuclear quantum effects. In particular, the researcher will simulate the spectrum of a small organic molecule in solution, acrolein in water, with several standard methods and compare the results to those given by a method currently developed in our laboratory. Once this initial benchmarking has been performed, the methods will be extended to dynamical approaches, notably to simulate 2D absorption spectra.

We propose to use a quantum thermostat, the adaptive quantum thermal bath^{2,3} (adQTB) to correctly account for NQE. Quantum thermostats offer the advantage of a low computational cost, similar to classical MD simulations. The adQTB also includes a systematic adaptation procedure that automatically corrects for zero-point energy leakage, an issue that affects other quantum thermostat methods but is essentially suppressed in the adQTB framework.

The hired researcher will use the adQTB method to sample the configuration space of a small organic molecule in solution, acrolein in water, in its ground state and compare the results to classical (MD) or quantum sampling with path integral methods (PIMD). Absorption spectra will be calculated with vertical transitions with multiconfigurational and DFT quantum chemistry methods. After this initial benchmarking step with acrolein, the adQTB method will be extended to sample initial conditions for surface-hopping algorithms. This new method adQTB-SH will be tested on model systems for which the dynamics can be determined with a numerically exact quantum method (HEOM⁴). Lastly, the new adQTB-SH code will be extended to simulate 2D absorption spectra and test on model and realistic systems, such as pyrene in ethanol.

Bibliography

- (1) Borrego-Sánchez, A.; Zemmouche, M.; Carmona-García, J.; Francés-Monerris, A.; Mulet, P.; Navizet, I.; Roca-Sanjuán, D. Multiconfigurational Quantum Chemistry Determinations of Absorption Cross Sections (σ) in the Gas Phase and Molar Extinction Coefficients (ϵ) in Aqueous Solution and Air–Water Interface. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17* (6), 3571–3582. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01083>.
- (2) Mangaud, E.; Huppert, S.; Plé, T.; Depondt, P.; Bonella, S.; Finocchi, F. The Fluctuation–Dissipation Theorem as a Diagnosis and Cure for Zero-Point Energy Leakage in Quantum Thermal Bath Simulations. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (5), 2863–2880. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01164>.
- (3) Mauger, N.; Plé, T.; Lagardère, L.; Bonella, S.; Mangaud, É.; Piquemal, J.-P.; Huppert, S. Nuclear Quantum Effects in Liquid Water at Near Classical Computational Cost Using the Adaptive Quantum Thermal Bath. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (34), 8285–8291. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c01722>.
- (4) Mangaud, E.; Jaouadi, A.; Chin, A.; Desouter-Lecomte, M. Survey of the Hierarchical Equations of Motion in Tensor-Train Format for Non-Markovian Quantum Dynamics. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2023**, *232* (12), 1847–1869. <https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-023-00919-0>.

Contact:

Etienne Mangaud, Associate professor
Equipe chimie théorique, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Echelle (MSME)
Université Gustave Eiffel
Bureau N31 / Bâtiment Lavoisier
5 boulevard Descartes 77420 Champs-sur-Marne
Mail: etienne.mangaud@univ-eiffel.fr

Keywords: Quantum thermostats, UV-Visible spectra simulation

Estimated dates: 06/2024-12/2025

Prerequisites: Coding (skills in a programming language, recommended ability in Fortran or Python), proficiency in electronic structure computations (DFT or multiconfigurational methods) and/or molecular or quantum dynamics

Methods: Molecular dynamics, adaptive quantum thermal bath, path integral molecular dynamics (PIMD), TD-DFT, CASPT2, Surface-Hopping

FAQ:

Have you had the opportunity to supervise a post-doctoral researcher before?

Yes, you can contact my current colleague (volkan.findik@univ-eiffel.fr)

Projet de recherche post-doctoral 1,5 an

Simulation de spectres d'absorption électronique avec prise en compte des effets quantiques nucléaires en phase condensée

Résumé

La spectroscopie UV-Visible est un outil standard pour caractériser et identifier des molécules. Les simulations numériques sont cruciales pour interpréter ces spectres d'un point de vue microscopique. Cependant, simuler des spectres électroniques en phase condensée et capturer les positions et les formes des bandes restent des tâches complexes. Une des méthodes les plus utilisées pour ce faire est l'association de calculs de structure électronique quantiques avec l'échantillonnage de l'espace des configurations de la molécule pour explorer et déterminer les géométries les plus probables de la molécule. Cet échantillonnage est généralement mené avec des méthodes de dynamiques moléculaires classiques (DM). Cependant, prendre en compte les effets quantiques durant cet échantillonnage est crucial¹ pour correctement reproduire les positions et les formes des bandes.

Les effets quantiques nucléaires sont des phénomènes provenant de la délocalisation quantique des noyaux légers tels que les protons. Pour prendre en compte ces effets, nous proposons d'utiliser un thermostat quantique, le bain quantique thermique adaptatif (adQTB)^{2,3}. Cette méthode permet d'inclure une procédure d'adaptation systématiques afin de corriger automatiquement la fuite d'énergie de point zéro, un problème qui affecte d'autres thermostats quantiques mais qui est pratiquement supprimée avec la méthode adQTB.

Le but de ce projet de recherche post-doctoral est de développer, implémenter et appliquer des méthodes pour simuler des spectres d'absorption électroniques en prenant en compte les effets quantiques nucléaires. En particulier, l'objectif sera d'utiliser et de comparer différentes méthodes couramment utilisées à celles développées au laboratoire pour simuler le spectre d'absorption d'une petite molécule organique en solution, par exemple l'acroléine dans l'eau. Quand cette étape initiale de benchmarking sera concluante, ces méthodes seront étendues à des approches dynamiques, notamment afin de simuler des spectres d'absorption bidimensionnels.

Le-a chercheur-se recrutée utilisera la méthode de l'adQTB développée au laboratoire pour échantillonner l'espace des configurations de l'acroléine et de son environnement, dans son état fondamental. Les thermostats quantiques ont l'avantage d'avoir un cout de calcul similaire à ceux de la dynamique classique. L'échantillonnage sera comparé à un échantillonnage classique (DM) ou quantique par méthode d'intégrale de chemin (PIMD). Le spectre d'absorption sera calculé à partir des transitions verticales à l'aide de méthodes multiconfigurationnelles ou de méthodes DFT. Après cette première étape de benchmarking sur l'acroléine, la méthode adQTB sera élargie pour échantillonner des conditions initiales pour des algorithmes de type sauts de surface (surface-hopping). La nouvelle méthode adQTB-SH sera testée sur des systèmes-modèles dont la dynamique peut être déterminée à l'aide d'une méthode quantique numériquement exacte (HEOM⁴). Enfin, le nouveau code sera aussi étendu pour simuler des spectres d'absorption bidimensionnels et testé sur des systèmes-modèle et des systèmes réalistes (pyrène dans l'éthanol).

Bibliographie

- (1) Borrego-Sánchez, A.; Zemmouche, M.; Carmona-García, J.; Francés-Monerris, A.; Mulet, P.; Navizet, I.; Roca-Sanjuán, D. Multiconfigurational Quantum Chemistry Determinations of Absorption Cross Sections (σ) in the Gas Phase and Molar Extinction Coefficients (ϵ) in Aqueous Solution and Air–Water Interface. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17* (6), 3571–3582. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01083>.
- (2) Mangaud, E.; Huppert, S.; Plé, T.; Depondt, P.; Bonella, S.; Finocchi, F. The Fluctuation–Dissipation Theorem as a Diagnosis and Cure for Zero-Point Energy Leakage in Quantum Thermal Bath Simulations. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (5), 2863–2880. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01164>.
- (3) Mauger, N.; Plé, T.; Lagardère, L.; Bonella, S.; Mangaud, É.; Piquemal, J.-P.; Huppert, S. Nuclear Quantum Effects in Liquid Water at Near Classical Computational Cost Using the Adaptive Quantum Thermal Bath. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (34), 8285–8291. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c01722>.
- (4) Mangaud, E.; Jaouadi, A.; Chin, A.; Desouter-Lecomte, M. Survey of the Hierarchical Equations of Motion in Tensor-Train Format for Non-Markovian Quantum Dynamics. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2023**, *232* (12), 1847–1869. <https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-023-00919-0>.

Contact :

Etienne Mangaud, Maître de conférences
Equipe chimie théorique, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Echelle (MSME)
Université Gustave Eiffel
Bureau N31 / Bâtiment Lavoisier
5 boulevard Descartes 77420 Champs-sur-Marne
Mail / Courriel : etienne.mangaud@univ-eiffel.fr

Mots clefs : Thermostat quantique, simulation de spectres UV-Visible

Dates prévues : 06/2024-12/2025

Prérequis : Programmation (compétences dans un langage de programmation, notions de Fortran ou Python recommandées), compétences en calculs de structure électronique (DFT, méthodes multiconfigurationnelles) et/ou en dynamique moléculaire ou quantique

Techniques/méthodes : Dynamique moléculaire, bain quantique thermique adaptatif, dynamique moléculaire avec intégrales de chemin (PIMD), TD-DFT, CASPT2, Surface-Hopping

FAQ :

Est-ce que vous avez eu l'opportunité de superviser un-e étudiant-e de master auparavant ?

Oui, vous pouvez contacter mon collègue (anglophone) Volkan Findik (volkan.findik@univ-eiffel.fr)