

## Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>ii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>ix</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Revue de littérature . . . . .	2
1.1.1 Membranes de palladium . . . . .	2
1.1.2 Modèle de diffusion par sauts . . . . .	2
1.1.3 Cinétique Monte-Carlo . . . . .	3
1.1.4 Théorie des états de transition . . . . .	3
<b>2 Diffusion de l'hydrogène</b>	<b>5</b>
2.1 La diffusion . . . . .	5
2.1.1 Description générale . . . . .	5
2.1.2 Atomes, molécules et ions . . . . .	6
2.1.3 Des mouvements aléatoires . . . . .	6
2.1.4 Action de mélange . . . . .	6
2.1.5 Interdiffusion . . . . .	6
2.1.6 Autodiffusion . . . . .	7
2.1.7 Capillarité . . . . .	7
2.2 La diffusion et les solides . . . . .	7
2.3 Les membranes . . . . .	8
2.4 Le coefficient de diffusion . . . . .	8

2.4.1	La loi de Fick . . . . .	9
2.4.2	L'équation d'Arrhenius . . . . .	9
2.4.3	La relation d'Einstein . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Modélisation moléculaire</b>	<b>13</b>
3.1	<i>Ab Initio</i> . . . . .	13
3.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	14
3.2.1	Base des calculs . . . . .	14
3.2.2	Substituer les électrons à leur densité . . . . .	14
3.2.3	Chercher l'état fondamental . . . . .	15
3.2.4	Postulats . . . . .	15
3.3	Base théorique de la fonctionnelle de la densité . . . . .	17
3.3.1	Réduire les degrés de liberté . . . . .	17
3.3.2	Description générale du système . . . . .	17
3.3.3	L'équation de Schrödinger . . . . .	18
3.3.4	L'Hamiltonien . . . . .	18
3.3.5	Born-Oppenheimer . . . . .	20
3.3.6	Premier théorème de HK . . . . .	21
3.3.7	Deuxième théorème de HK . . . . .	22
3.4	Énergie de Kohn-Sham . . . . .	23
3.4.1	Fonction d'échanges et de corrélation . . . . .	24
3.4.2	Approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	24
3.4.3	Approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . .	24
3.5	Les ensembles de fonctions de bases . . . . .	25
3.5.1	Gaussienne . . . . .	25
3.5.2	Ondes planes . . . . .	26
3.5.3	Ondes planes généralisées . . . . .	26
3.6	Outils numériques . . . . .	26
3.6.1	Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) . . . . .	26
3.6.2	Python . . . . .	27
3.6.3	Bash . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Modélisation de la dynamique</b>	<b>29</b>
4.1	Dynamique moléculaire . . . . .	29

4.1.1	Intégration temporelle . . . . .	29
4.1.2	Tenir compte des effets quantiques . . . . .	30
4.1.3	Les différentes échelles de temps . . . . .	30
4.1.4	Dissociation à la surface . . . . .	31
4.2	Diffusion par sauts . . . . .	31
4.2.1	Échelle macroscopique . . . . .	31
4.2.2	Échelle moléculaire . . . . .	31
4.2.3	Sites interstitiels . . . . .	32
4.2.4	Sauts entre sites . . . . .	32
4.3	Dynamique Monte-Carlo . . . . .	33
4.3.1	Simuler seulement les sauts . . . . .	33
4.3.2	Sites interstitiels . . . . .	33
4.3.3	Théorie des états de transition . . . . .	33
4.3.4	Trouver les états de transitions . . . . .	35
4.3.5	Algorithme Monte-Carlo . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Simulation des structures</b>	<b>39</b>
5.1	Structures initiales . . . . .	39
5.1.1	Membranes de palladium-cuivre . . . . .	39
5.1.2	Valeurs de références . . . . .	39
5.1.3	Réseau de Bravais . . . . .	40
5.1.4	Sites interstitiels . . . . .	41
5.1.5	Définition initiale des cristaux . . . . .	41
5.2	Relaxation <i>Ab Initio</i> en trois étapes . . . . .	42
5.2.1	Énergie et force en DFT . . . . .	42
5.2.2	A - Relaxation des ions . . . . .	43
5.2.3	B - Relaxation du volume . . . . .	43
5.2.4	C - Calcul de l'énergie . . . . .	43
5.2.5	Exemple de relaxation . . . . .	44
5.3	Résultats . . . . .	44
5.3.1	Structures obtenues . . . . .	44
5.3.2	Temps de calcul . . . . .	44

<b>6</b>	<b>Sites interstitiels</b>	<b>47</b>
6.1	Trouver les sites interstitiels . . . . .	47
6.1.1	Les sites interstitiels . . . . .	47
6.1.2	Relaxation simple . . . . .	47
6.1.3	Recherche systématique . . . . .	48
6.1.4	Recherche aléatoire . . . . .	48
6.2	Définir les sites à partir des essais . . . . .	51
6.2.1	Regroupement hiérarchique . . . . .	51
6.2.2	Tenir compte des symétries . . . . .	51
6.3	Relaxation des sites . . . . .	52
6.4	Énergie de liaison . . . . .	53
6.5	Résultats . . . . .	53
6.5.1	Précision des résultats . . . . .	54
6.5.2	Sites octaédriques . . . . .	54
6.5.3	Sites tétraédriques . . . . .	55
6.5.4	Autres sites . . . . .	55
6.5.5	Temps de calcul . . . . .	56
	<b>Conclusion</b>	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>Paramètres pour VASP</b>	<b>65</b>
A.1	INCAR . . . . .	65
A.1.1	PREC . . . . .	65
A.1.2	IBRION . . . . .	65
A.1.3	ISIF . . . . .	65
A.1.4	ENCUT . . . . .	66
A.1.5	EDIFF, EDIFFG . . . . .	67
A.1.6	ISMear . . . . .	67
A.1.7	POTIM . . . . .	67
A.1.8	MAXMIX . . . . .	68
A.1.9	NFREE . . . . .	68
A.1.10	VOSKOWN . . . . .	68
A.2	POSCAR . . . . .	68
A.3	POTCAR . . . . .	69

Appendices	65
B Résultats pour les sites interstitiels	71
C Système d'unités atomique de Hartree	77

## Liste des figures

4.1	Exemple de résultat d'un calcul de dynamique Monte-Carlo . . . . .	36
5.1	Positions des sites interstitiels dans une structure cfc . . . . .	41
5.2	Les structures simulées . . . . .	42
6.1	Histogramme du temps de calcul de la recherche de sites interstitiels . . . . .	48
6.2	Résultats de la recherche des sites interstitiels . . . . .	49
6.3	Nombres de groupes créés en fonction du paramètre $r_0$ . . . . .	52
6.4	Histogramme du temps de calcul de la relaxation des sites interstitiels. . . . .	56
6.5	Sites octaédriques . . . . .	59
6.6	Sites tétraédriques . . . . .	60
6.7	Autres sites . . . . .	61
A.1	Exemple de fichier POSCAR . . . . .	69

## Liste des tableaux

1.1	Techniques de purification de l'hydrogène. . . . .	1
2.1	Préfacteur $D_0$ et énergie d'activation $E_a$ pour différents composés. . . . .	10
5.1	Valeurs de références des structures cristallines . . . . .	40
5.2	Exemple de relaxation . . . . .	44
5.3	Résultats des calculs des structures initiales . . . . .	45
5.4	Temps de calcul des structures initiales . . . . .	45
6.1	Statistiques des temps de calcul pour la recherche des sites interstitiels. . . . .	50
6.2	Sites octaédriques pour les 5 structures. . . . .	57
6.3	Résumé des valeurs des sites tétraédriques . . . . .	57
6.4	Statistiques des temps de calcul de la relaxation des sites interstitiels . . . . .	58
A.1	Paramètre dans le fichier INCAR de VASP utilisés pour les différents calculs	66
B.1	Sites interstitiels pour le Pd . . . . .	72
B.2	Sites interstitiels pour le Pd <sub>3</sub> Cu . . . . .	73
B.3	Sites interstitiels pour le PdCu . . . . .	74
B.4	Sites interstitiels pour le PdCu <sub>3</sub> . . . . .	75
B.5	Sites interstitiels pour le Cu . . . . .	76
C.1	Principales unités du système d'unité atomique de Hartree. . . . .	78

## Introduction

Quoique l'hydrogène soit l'élément le plus abondant dans l'univers, il n'est pas disponible sur terre à l'état gazeux et doit être produit à partir de matière première comme l'eau, la biomasse et les hydrocarbures. Les méthodes actuelles de production d'hydrogène produisent un gaz contenant des contaminants. Notamment, lorsque le gaz est produit à partir d'hydrocarbures fossiles (contaminé par CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>)[Che+07] ou issus de la biomasse (contaminé principalement par le CO)[Alv+13].

Plusieurs des applications de l'hydrogène nécessitent un gaz ayant une grande pureté, notamment les technologies reliées à son utilisation dans des piles à combustible qui sont particulièrement sensibles aux contaminants. Il est donc nécessaire de purifier l'hydrogène avant son utilisation.

Technique	Pureté
Séparation avec une membrane de polymère	98 %
Adsorption sur tamis moléculaire	>99.9 %
Séparation avec une membrane métallique	>99.95 %

TABLE 1.1 – *Techniques de purification de l'hydrogène.*

Les principales techniques de purification, ainsi que la pureté obtenue, sont présentés au Tableau 1.1. L'adsorption sur tamis moléculaire est largement utilisée en industrie. Il permet d'obtenir une pureté très élevée, mais le gaz doit être refroidi avant le traitement. Il nécessite également un système complexe de valves et de rotation des tamis.

Les membranes métalliques sont une solution intéressante tout en permettant une pureté plus élevée. Ces membranes ont l'important avantage de pouvoir être utilisées à haute température et être intégrées directement aux systèmes de production. Comprendre les phénomènes et le comportement de l'hydrogène à l'intérieur de ces membranes, dans le but de simplifier leurs utilisation et efficacités, est l'objectif général des présents travaux.

À la surface des membranes, le palladium réagit avec l'hydrogène diatomique et le dissocie en deux atomes d'hydrogène qui pénètrent dans la structure. L'hydrogène diffuse sous l'effet de la différence de pression et de son mouvement aléatoire jusqu'à ressortir de l'autre côté la membrane. Les autres molécules ne sont pas dissociées à la surface ou ont du mal à pénétrer la structure métallique de la membrane.

## 1.1 Revue de littérature

### 1.1.1 Membranes de palladium

Plusieurs applications technologiques de l'hydrogène nécessitent un gaz très pur. Par conséquent, la purification de l'hydrogène fait l'objet de nombreuses études. Grashoff et al. [GPC83] présentent un bilan détaillé, des différentes techniques de purification de l'hydrogène. La filtration par membrane de palladium se démarque par la pureté du gaz obtenu, le taux de récupération et la possibilité d'utiliser du gaz d'hydrogène provenant de nombreuses sources (pétrochimie, gaz de purge d'ammoniac, électrolyse, ...).

Le palladium est très sélectif à l'hydrogène, ce qui lui permet de bien filtrer l'hydrogène. Ses propriétés, tel le coefficient de diffusion, sont particulièrement intéressantes pour la purification. La principale technique de fabrication de membranes à base de palladium est l'application d'une fine couche du métal sur un support poreux [UMK91].

Völkl et Alefeld [VA78] font une revue approfondit des résultats expérimentaux pour le calcul du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans de nombreux composés métalliques. Ils y étudient l'effet de la structure, de la température et des isotopes sur la valeur du coefficient de diffusion. Plus récemment, Barlag, Opara et Züchner [BOZ02] ont mesuré expérimentalement le coefficient de diffusion dans plusieurs alliages de palladium. Ils ont observé que leurs résultats peuvent être reproduit numériquement à partir d'une approche Monte Carlo qui simule le déplacement des atomes d'hydrogènes entre les sites octaédriques. Huang et al. [Hua+07] combinent des résultats expérimentaux, des simulations et des calculs thermodynamique afin de simuler le comportement de l'hydrogène dans des cristaux de palladium.

### 1.1.2 Modèle de diffusion par sauts

La mesure expérimentale du coefficient de diffusion est complexe et n'apporte que très peu d'indication sur le comportement atomique des atomes lors de la diffusion. Pour la

diffusion d'un gaz dans un solide, Chudley et Elliot[CE61] proposèrent en 1961 un modèle de diffusion par sauts. Ils supposèrent que les molécules de gaz dissoutes dans le solide progressent à l'intérieur de celui-ci en effectuant une série de sauts entre des positions d'équilibre. Cette hypothèse fut utilisée pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus par Rowe et al.[Row+72] en 1972. Les expériences de diffusions de neutrons de Rowe et al. démontrèrent la présence de sites interstitiels et que l'hydrogène occupation principalement les sites octaédriques. L'expérience permet également de déterminer le temps de résidence moyen de l'hydrogène dans les sites.

### 1.1.3 Cinétique Monte-Carlo

Les méthodes Monte-Carlo font référence à l'utilisation de nombres aléatoires afin d'effectuer un calcul. Elles sont fortement liées à la théorie des grands nombres et la valeur calculée ne dépend pas de l'ordre spécifique des nombres aléatoires utilisés, mais seulement de leur distribution.

On utilise le terme cinétique Monte-Carlo lorsqu'une partie du comportement cinétique est déterminé de façon aléatoire. Voter [Vot07] fournit une bonne introduction à la cinétique Monte-Carlo.

La simulation du mouvement d'atomes à l'intérieur d'une structure à l'aide d'une approche de cinétique Monte-Carlo a été utilisée à quelques reprises. Semidey-Flecha et S.Sholl [SS08] utilise cette approche, combinée à des calculs *Ab Initio* afin calculer la diffusivité de l'hydrogène dans des alliages à base de palladium. Une étude similaire a été effectuée par Kamakoti et Sholl [KS05]. Cette approche est également utilisée pour simuler le comportement de l'hydrogène à la surface de membranes [HR03 ; Eic+99]. Groß [Gro98] fournit un bon survol de l'étude de l'interaction entre l'hydrogène et des surfaces à l'aide de calculs *Ab Initio*.

Il est possible de mitiger certaines limitations de le cinétique Monte-Carlo comme connaitre tous les chemins possibles et leurs probabilités avant le début de la simulation, en utilisant une approche dite de cinétique Monte-Carlo adaptative [XH08].

### 1.1.4 Théorie des états de transition

La théorie des états de transitions permet d'estimer la vitesse d'une réaction chimique. Elle est souvent nécessaire à la simulation d'une cinétique Monte-Carlo Truhlar et Garrett ont effectué de nombreux travaux concernant la théorie des états de transitions [TGK96] et

la théorie variationnelle des états de transitions [TG84]. La théorie des états de transitions est une théorie classique, mais il existe des formulations qui tentent de tenir compte des effets quantiques [VCM89; Mil74].

# Diffusion de l'hydrogène

## 2.1 La diffusion

### 2.1.1 Description générale

La diffusion est un phénomène très courant et observable dans de nombreuses situations et à toute échelle. De façon générale, lorsque deux substances de nature différentes sont en contact, un phénomène de diffusion aura lieu. Plus les atomes des substances sont mobiles, plus la diffusion sera rapide, *i.e.* deux gaz diffuseront plus rapidement que deux solides. Malgré cela, la diffusion n'est pas universelle et certaines substances se repoussent naturellement. Par exemple, il est difficile d'observer un phénomène de diffusion entre de l'huile et de l'eau.

Afin de décrire de façon concrète la diffusion, supposons deux gaz de nature différentes. Initialement, ces deux gaz ont une pression et une température similaires et sont séparés par une membrane imperméable à ces gaz. Lorsqu'on retire la membrane, les deux gaz sont mis en contact. La pression et la température étant égales, le système est en équilibre thermodynamique et aucun phénomène brusque ne se produit. Sous l'effet du mouvement aléatoire de leurs atomes, les deux gaz se mélangent progressivement. Des molécules de chacun des gaz s'entrechoquent et progressent à l'intérieur de l'espace naguère occupé exclusivement par des molécules de l'autre gaz. Plus on s'éloigne de l'endroit où se trouvait la membrane, plus la probabilité de trouver une molécule de l'autre gaz diminue. Par contre, à mesure que le temps passe, cette probabilité augmentera jusqu'à atteindre un équilibre (si l'espace est fini). À ce moment, le mélange est homogène et le phénomène de diffusion est terminé. Notons toutefois que les molécules continuent leurs mouvements aléatoires. Si l'on suit une molécule en particulier, celle-ci se déplace à l'intérieur du volume au fil de ses collisions avec les autres molécules.

On peut définir la diffusion comme "Le processus par lequel différentes substances se

mélangent sous l'effet des mouvements aléatoires de leurs atomes, molécules et ions.”[Dai10] (traduction libre). Cette définition très générale permet néanmoins de ressortir certains éléments clefs de la diffusion.

### **2.1.2 Atomes, molécules et ions**

La diffusion est observable à une échelle macroscopique, mais tire son origine de phénomène se déroulant à l'échelle moléculaire. Il est donc important, pour bien comprendre le phénomène, d'observer et d'analyser les réactions et mouvements qui se produisent à cette échelle.

### **2.1.3 Des mouvements aléatoires**

La diffusion est une conséquence directe du mouvement aléatoire des molécules. C'est sous l'effet des collisions, des changements de direction et des déplacements à l'échelle moléculaire que la diffusion est observable à l'échelle macroscopique. Conséquemment, la vitesse de diffusion est directement influencée par le libre parcours moyen des molécules, qui lui dépend de la température. Celle-ci joue donc un rôle important sur la dynamique de la diffusion.

### **2.1.4 Action de mélange**

La diffusion est un phénomène dynamique impliquant le mélange de plusieurs substances et un déséquilibre dans la distribution de ces substances. La diffusion est caractérisée par un flux absolu d'un type de molécule. Lorsque la diffusion est terminée et que le système est à l'équilibre, une surface imaginaire quelconque à l'intérieur du volume observera autant de molécules du même type traverser sa surface dans les deux directions. Le flux absolu est alors nul.

### **2.1.5 Interdiffusion**

Souvent, on distingue la substance diffusant de celle diffusée, principalement lorsqu'on parle de gaz dans un solide ou liquide. Lorsque cette distinction n'est pas possible, on parle d'interdiffusion. Une goutte de colorant dans un verre d'eau se diffuse dans l'eau, mais l'eau diffusera également dans la goutte. Deux gaz qui étaient séparés par une membrane

impermeable que l'on a retirée diffusent l'un dans l'autre. Dans ces situations, il est possible de parler d'interdiffusion.

### 2.1.6 Autodiffusion

Si l'on s'attarde à suivre le mouvement d'une molécule en particulier, par exemple à l'intérieur d'un liquide, celle-ci se déplacera suite à ses collisions avec les autres molécules. Ainsi, même dans une substance homogène ou dans un mélange à l'équilibre, les molécules individuelles se déplacent et dérivent de leur position originelle. Ce phénomène est appelé autodiffusion. Ce phénomène est difficilement observable expérimentalement et surtout étudié grâce à des simulations. Notamment, l'autodiffusion peut avoir un impact important dans l'électronique de pointe[Blö+93].

### 2.1.7 Capillarité

À l'échelle macroscopique, la capillarité peut ressembler à la diffusion. Par contre, le phénomène est tout autre au niveau moléculaire et les causes sont totalement différentes. Un gaz ou un liquide s'immisce et progresse dans un solide poreux par capillarité conséquemment à l'attraction intermoléculaire entre le solide et le gaz (ou le liquide), contrairement à la diffusion qui est causée par le mouvement des molécules.

## 2.2 La diffusion et les solides

Les liquides et les gaz ne sont pas les seuls à être témoin de la diffusion. On l'observe aussi dans les solides. Par contre, ces phénomènes sont souvent extrêmement lents, particulièrement à basse température. Pour un géologue, les échelles de temps sont suffisamment longues pour que les effets de la diffusion entre des métaux soient pris en compte dans ses travaux. Par contre, à l'échelle de temps humain, il est souvent nécessaire de chauffer les métaux afin d'accélérer le phénomène de diffusion pour l'observer et l'utiliser.

Cette approche est notamment utilisée en métallurgie. Par exemple, il est possible de placer une pièce en métal en contact avec un solide à haute teneur en carbone (durcissement par diffusion) ou en chrome (chromisation). On porte ensuite l'ensemble à haute température pendant plusieurs dizaines d'heures. Le carbone (ou le chrome) diffuse ainsi à l'intérieur d'une couche superficielle de la pièce et en change l'aspect et les propriétés mécaniques.

La diffusion de gaz ou de liquides à l'intérieur d'un solide est plus commune. Le processus de durcissement par diffusion, mentionné plus haut, peut aussi être réalisé à l'aide de liquide ou de gaz. Un simple ballon d'hélium se dégonflera irrémédiablement, car l'hélium diffuse au travers de sa paroi en latex. On pourrait même parler dans ce cas d'un phénomène de membrane.

## 2.3 Les membranes

La diffusion est souvent étudiée en conjonction avec les membranes. On qualifie de membrane une structure, généralement solide, séparant deux milieux, généralement gazeux ou liquide. Cette membrane étant perméable à l'un ou plusieurs des éléments se trouvant de part et d'autre de celle-ci elle permettra la diffusion de ces éléments. Le processus continuera tant que la concentration des deux côtés de la membrane ne sera pas égalisée.

Ce phénomène est particulièrement pratique pour la filtration. En utilisant une membrane ne laissant passer qu'une substance, il est possible de récupérer celle-ci de l'autre côté de la membrane. En gardant la concentration faible du côté du produit filtré, il est possible d'effectuer ce processus en continu.

C'est cette approche, appliquée à la filtration de l'hydrogène, qu'on étudie dans les présents travaux. En particulier, le palladium est perméable à l'hydrogène, mais imperméable aux principaux sous-produits de la production de gaz d'hydrogène. En étudiant comment se comporte l'hydrogène à l'intérieur de la membrane, on espère être en mesure de caractériser les membranes et améliorer leurs efficacités.

## 2.4 Le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion, aussi nommé diffusivité ou constante de diffusion, caractérise la vitesse à laquelle se produit un phénomène de diffusion. Il est spécifique aux matériaux diffusants et diffusés et varie avec la température. Il est l'un des principaux paramètres permettant d'évaluer la qualité d'une membrane. En ce sens, elle est l'objectif final des recherches dont le présent n'est qu'une étape préliminaire.

En terme qualitatif, le coefficient de diffusion exprime la facilité avec laquelle se déplacent les particules d'une substance dans une autre substance. Ainsi, une membrane avec un coefficient de diffusion plus élevé est plus intéressante pour la filtration, car elle permet de traiter un plus grand débit de gaz.

### 2.4.1 La loi de Fick

Adolf Engene Fick, médecin passionné de mathématique, réussit en 1855 à publier sa théorie de la diffusion simultanément en médecine et en physique [Fic55a; Fic55b]. Il y énonce ce qui sera connu sous le nom de loi de Fick. Au fait des avancements en mathématiques, Fick fait une analogie entre ses observations de la diffusion et les équations que Fourier présente dans sa “Théorie analytique de la chaleur”[Fou22].

Fick démontre une proportionnalité entre le flux de particules diffusées et le gradient de concentration de ces particules. Le facteur de proportionnalité entre ces quantités portera le nom de coefficient de diffusion ou diffusivité. Dans sa version la plus simple, on écrit la loi de Fick comme

$$\mathbf{J} = -D\nabla n. \quad (2.1)$$

Avec  $\mathbf{J}$  un flux de particules en  $[Qt \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}]$ ,  $D$  le coefficient de diffusion en  $[L^2 \cdot T^{-1}]$  et  $n$  la densité en  $[Qt \cdot L^{-3}]$  ( $[L]$  exprimant une unité de longueur,  $[T]$  une unité de temps et  $[Qt]$  une unité de quantité).

### 2.4.2 L'équation d'Arrhenius

Comme énoncé plus haut, le coefficient de diffusion n'est pas une constante, mais varie avec la température. Heureusement, la dépendance en température peut être exprimée par une règle bien connue et relativement simple, soit l'équation d'Arrhenius.

L'équation d'Arrhenius permet d'exprimer la dépendance en température de plusieurs phénomènes physiques et chimiques. Elle relie une vitesse de réaction  $k$  à un préfacteur  $A$  et une énergie d'activation  $E_a$ , tel que

$$k = Ae^{(-E_a/k_B T)}. \quad (2.2)$$

Pour le palladium et le cuivre, le coefficient de diffusion de l'hydrogène suit assez fidèlement l'équation d'Arrhenius sur la plage de température de  $\sim 250\text{K}$  à  $1000\text{K}$ [VA78]. Les applications prévues des membranes se situent dans cette plage et on utilisera donc l'équation d'Arrhenius pour exprimer le coefficient de diffusion. Il est donc nécessaire de connaître la valeur du coefficient de diffusion à plusieurs températures afin d'être en mesure de calculer le préfacteur et l'énergie d'activation.

Composé	Température	$D_0$ [ cm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$E_a$ [ eV ]
Palladium	100K–1000K	$2.90 \cdot 10^{-3}$	0.230
Nickel	$> T_c$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	0.420
Nickel	$< T_c$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	0.408

**TABLE 2.1** – Préfacteur  $D_0$  et énergie d'activation  $E_a$  pour différents composés. Les données sont extraites de [VA78].

Le Tableau 2.1 consigne des résultats expérimentaux pour certains matériaux. Les coefficients  $\gamma$  sont définis à l'aide de préfacteurs  $D_0$  et d'énergies d'activations  $E_a$ .

### 2.4.3 La relation d'Einstein

La loi de Fick donne un cadre théorique au coefficient de diffusion, mais le définit comme un phénomène macroscopique. Dans le contexte de la loi de Fick il est difficile calculer le coefficient de diffusion à partir de simulation.

La diffusion tire son origine du mouvement brownien des particules. C'est l'agitation des particules qui permet leurs diffusions à l'intérieur des matériaux. Albert Einstein, dans ses travaux sur le mouvement brownien, énonce une équation qui sera particulièrement utile pour le calcul du coefficient de diffusion à l'aide de simulations numériques à l'échelle moléculaire.

Einstein relie le mouvement individuel des molécules au coefficient de diffusion comme [Tuc10]

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle. \quad (2.3)$$

Avec  $N$  le nombre total de particules diffusées et  $r_i(t)$  la position de la particule diffusée  $i$  au temps  $t$ .

Cette équation apporte deux simplifications majeures pour le calcul du coefficient à l'aide d'une approche moléculaire.

Premièrement, elle fait intervenir un calcul sur un ensemble de déplacement individuel de particules. Il est ainsi possible de calculer le déplacement de particules isolées afin de calculer le coefficient de diffusion. Comparativement à une équation définie sur un ensemble macroscopique et nécessitant le calcul simultané d'un très grand nombre de particules, l'effort de calcul nécessaire s'en trouve considérablement réduite.

Deuxièmement, l'équation fait intervenir une limite temporelle. Dans le contexte de calcul numérique, ceci permet de définir un critère de convergence. Ainsi, on peut stopper le calcul lorsque la valeur du coefficient de diffusion cesse de varier avec l'ajout de nouveaux atomes ou d'itération temporelle.



## Modélisation moléculaire

### 3.1 *Ab Initio*

L'objectif général des présents travaux est d'être en mesure de calculer certaines propriétés du processus de diffusion de l'hydrogène dans des alliages métalliques. On désire s'approcher le plus possible de la réalité physique du comportement de l'atome d'hydrogène à l'intérieur de la structure. Pour ce faire, on utilise les équations de la physique s'appliquant à cette échelle, soit celles de la mécanique quantique. Effectivement, à l'échelle moléculaire la physique quantique est nécessaire pour décrire le comportement de la matière et évaluer les forces s'appliquant entre les composantes ainsi que les énergies en jeux.

Les approches numériques se basant sur les équations fondamentales de la physique sont regroupées sous l'appellation des méthodes *Ab Initio*. Il s'agit d'une locution latine qui peut être traduite comme *depuis le début* ou *depuis les principes premiers*. Les méthodes *Ab Initio* font référence à des approches où un minimum de postulats est posé et où les calculs se basent sur les équations décrivant les phénomènes à un niveau fondamental. Par exemple, on parlera de méthode *Ab Initio* pour les gaz si l'on calcule leurs comportements en se basant sur les interactions intermoléculaires. Dans le contexte de la mécanique quantique, les méthodes *Ab Initio* font référence à un ensemble d'approches numériques se basant sur l'évaluation de l'équation de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi = \hat{H} \Psi \quad (3.1)$$

Malheureusement, et malgré la puissance de calculs des ordinateurs qui ne cessent d'augmenter, cette équation reste très difficile à évaluer numériquement, particulièrement pour des structures moléculaires complexes. Conséquemment, plusieurs approches ont été développées afin de permettre d'approximer efficacement cette équation et rendre les calculs

accessibles. C'est notamment le cas de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## 3.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

### 3.2.1 Base des calculs

La théorie de la fonctionnelle de la densité, qu'on notera DFT pour "Density Functional Theory", est une approche numérique à la modélisation de la mécanique quantique. Comparativement à une approche se basant sur l'évaluation complète de l'équation de Schrödinger, elle permet de calculer la structure électronique de système comprenant un grand nombre d'ions en utilisant relativement peu de puissance de calcul. Elle est largement utilisée en physique, en chimie et dans la science des matériaux.

Cette approche est utilisée pour effectuer les calculs des structures et énergies dans les présents travaux et constitue la base de nos calculs des propriétés de la diffusion. On utilise les résultats de simulations DFT pour modéliser et analyser le comportement de l'atome d'hydrogène. Par contre, une approche où la dynamique moléculaire serait basée sur la DFT serait très exigeante numériquement. Ainsi, on la combine avec une approche de type dynamique Monte-Carlo afin d'alléger les calculs tout en respectant la réalité physique du problème.

Connaître les principes de base ainsi que la terminologie associée aux calculs de type DFT est souhaitable pour être en mesure d'utiliser cet outil à son plein potentiel. Une brève introduction à la théorie et aux méthodes de la DFT est présentée ici. La dynamique Monte-Carlo est présentée à la Section 4.3.

### 3.2.2 Substituer les électrons à leur densité

La DFT se base sur la démonstration, faite par Hohenberg et Kohn[HK64] en 1964, qu'il est possible de substituer l'ensemble des calculs effectués sur les électrons individuels par une fonctionnelle de la densité de ces électrons. On transforme ainsi un problème à  $N$  corps, qu'est l'équation de Schrödinger, à un problème à un corps. Cette démonstration n'est malheureusement que théorique et ne donne aucune indication sur la forme que doit prendre cette fonctionnelle. Conséquemment, une bonne partie de la recherche théorique effectuée dans ce domaine consiste à chercher des manières d'exprimer cette fonctionnelle tout en restant le plus fidèle possible aux résultats expérimentaux.

### 3.2.3 Chercher l'état fondamental

Hohenberg et Kohn[KS65] démontrèrent également que la densité minimisant l'énergie calculée à partir de la fonctionnelle correspondra à l'état fondamental du système. Cette démonstration est très importante, car elle permet dès lors une approche numérique pour évaluer la densité d'électron. Dans un premier temps, on suppose une densité d'électron, idéalement proche de la densité minimisant l'énergie. Ensuite on itère en modifiant la densité, afin de trouver la densité minimisant l'énergie. La densité ainsi trouvée correspondra théoriquement à l'état fondamental du système.

### 3.2.4 Postulats

Les conclusions d'Hohenberg et Kohn qui permirent le développement de la DFT nécessitent quelques postulats. Premièrement, il faut que l'approximation de Born–Oppenheimer soit applicable. Deuxièmement, qu'il soit possible de considérer les électrons, les noyaux et leurs charges comme ponctuels. Troisièmement, qu'il soit suffisant d'utiliser seulement la force électromagnétique afin de décrire le comportement des ions et des électrons.

### L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer[BO27] suggérèrent qu'il est possible de simplifier les calculs de la mécanique quantique en séparant la dynamique des noyaux de celle des électrons. Cette approximation est largement utilisée dans les calculs *Ab Initio* où, dans bien des cas, son impact est négligeable.

Born et Oppenheimer observèrent que la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons d'un système entraînait des dynamiques se déroulant à des échelles de temps très différentes. À titre de comparaison l'hydrogène, le plus léger des noyaux, à une masse qui est plus de 1836 fois la masse d'un électron.

Ainsi, du point de vue des électrons un noyau possède une grande inertie et réagit très lentement à un changement de configuration des électrons et des forces qu'ils appliquent sur celui-ci. Inversement, du point de vue des noyaux, les électrons se déplacent très rapidement et se stabilisent rapidement en réponse à un changement de configuration des noyaux.

Conséquemment, pour les électrons les noyaux peuvent être considérés comme fixes ; pour les noyaux les électrons peuvent être considérés comme un ensemble s'équilibrant instantanément. Il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Par analogie, on peut assimiler les électrons à l'air d'une pièce et les noyaux aux objets dans la pièce. Au niveau microscopique et pour les échelles de temps s'appliquant aux mouvements des molécules de gaz, la pression et la température varient localement, mais les objets sont fixes. Pour les objets de la pièce, la température et la pression sont constantes et se stabilisent instantanément en réaction aux mouvements des objets.

Cette séparation des dynamiques s'applique dans de nombreux cas, mais peut devenir problématique pour les systèmes avec une dynamique très rapide. Il est possible de développer des calculs *Ab Initio* avec la DFT en n'utilisant pas ou que partiellement l'approximation de Born-Oppenheimer. Pour plus de renseignements sur ces extensions de la DFT consulter les travaux de Tully[Tul98] ainsi que ceux de Car et Parrinello [CP85].

### **Ponctualité des particules et des charges**

La possibilité de considérer les électrons, les charges et les noyaux comme ponctuels est un postulat très répandu et utilisé en mécanique quantique. Il en va de même pour la DFT. Ce postulat simplifie grandement les calculs et a généralement très peu d'impact sur la validité des calculs, voire aucun considérant les erreurs inhérentes aux calculs numériques.

Pour les électrons, leurs ponctualités, ainsi que celles de leurs charges, se justifient par leur petite taille, voire leurs absences totales de dimensions. Effectivement, même en considérant le rayon classique de l'électron, qui est d'environ  $2.818 \times 10^{-15}$  m, celui-ci est de plusieurs ordres de grandeur plus petit en comparaison des autres éléments des systèmes étudiés. Les systèmes moléculaires étant de l'ordre de grandeur de l'angström, ceci correspond à une différence d'ordre supérieur à  $10^5$ . De plus, dans un contexte quantique, le rayon d'une particule élémentaire est difficilement définissable et encore moins mesurable (voir la discussion dans [Cur03]).

Dans le cas des protons et des neutrons qui forment le noyau atomique, ils ne sont pas des particules fondamentales et il est possible de leur attribuer une dimension et une distribution spatiale de charge. Ainsi, en première approximation, le noyau n'est pas une masse ponctuelle chargée. Malgré cela, il sera considéré comme tel. Sa taille reste petite comparativement aux systèmes considérés. On peut également argumenter que sa relative symétrie sphérique rend plusieurs calculs le considérant comme une masse ponctuelle numériquement équivalant à un calcul utilisant une distribution de masse. Ces postulats simplifient grandement les calculs reliés à la DFT et à la mécanique quantique en général.

## Force électromagnétique

Les premiers calculs et démonstrations faites par Hohenberg, Kohn et Sham, considèrent la force électrostatique, ou force de Coulomb, comme étant la seule force s'appliquant entre les particules. Par la suite, il fut démontré qu'il est possible d'étendre ces premiers résultats en incluant la force électromagnétique. Pour des fins de démonstration, on ne considérera que la force électrostatique.

Dans la plupart des implémentations numériques actuelles de la DFT, les forces électromagnétiques sont les seules forces considérées. Notamment, le logiciel VASP (voir Section 3.6.1), qui est utilisé pour effectuer les calculs de DFT dans le présent travail, considère les interactions électromagnétiques, mais également certains effets quantiques.

Par contre, les forces nucléaires forte, nucléaire faible et gravitationnelle ne sont pas considérées dans les calculs de la DFT. Les forces nucléaire forte et nucléaire faible ne s'appliquent pas à cette échelle. La force gravitationnelle est plusieurs dizaines d'ordres de grandeur plus faible que la force électromagnétique et est donc considérée comme négligeable.

## 3.3 Base théorique de la fonctionnelle de la densité

### 3.3.1 Réduire les degrés de liberté

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, "density functional theory") permet de calculer les orbitales des électrons dans une simulation moléculaire. Elle est intéressante, car elle permet de réduire grandement le nombre de degrés de liberté d'un système en ne considérant pas les électrons comme un ensemble de particules individuelles, mais comme un fluide compressible. Ainsi, il est possible d'utiliser la densité comme base des calculs d'énergies et de forces.

### 3.3.2 Description générale du système

On notera les variables associées aux noyaux à l'aide de lettres et d'indices majuscules et les variables associées aux électrons par des lettres et indices minuscules. Afin de simplifier la notation, le système d'unités de Hartree (voir annexe C) est utilisé.

Posons un système composé de  $N$  noyaux atomiques et de leurs électrons associés. On considère que chaque noyau  $I \in \{1, N\}$  se trouve à une position  $\mathbf{R}_I$ , possède une masse

$M_I$  et est composé d'un nombre de protons  $Z_I$ . Dans le système d'unités de Hartree  $Z_I$  correspond également à la charge du noyau  $I$ , car dans ce système d'unités  $e = 1$ . Ainsi,  $Z_I$  correspond également aux nombres d'électrons accompagnant chaque noyau. Au total, le système comprend donc  $n = \sum Z_I$  électrons. Chaque électron  $i \in \{1, n\}$  se trouve à une position  $r_i$ , possède une masse  $m_e = 1$  et une charge  $e = -1$  (système d'unités de Hartree).

Comme mentionné précédemment, afin de simplifier les démonstrations, on considère que le système est soumis uniquement à la force électrostatique. Deux électrons se repoussent, deux noyaux se repoussent et un noyau et un électron s'attirent avec une force proportionnelle à l'inverse du carré de la distance et au produit des charges (équation (3.2)). Notons que les implémentations numériques modernes de la DFT considèrent la force électromagnétique.

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \hat{\mathbf{r}} \xrightarrow{\text{(Hartree)}} \mathbf{F} = \frac{q_1 q_2}{r^2} \hat{\mathbf{r}}, \quad q_i \in \{-1, 1\} \quad (3.2)$$

### 3.3.3 L'équation de Schrödinger

Afin de calculer l'évolution temporelle du système, on prend comme point de départ l'équation de Schrödinger. Pour les systèmes quantiques non relativistes, la validité de cette équation n'est plus à faire. Les systèmes relativistes impliquant de très hautes énergies ne sont pas considérés dans les présents travaux et démonstrations. De plus, l'approximation de Born-Oppenheimer n'est généralement pas valide dans les cas relativistes. On utilise donc l'équation de Schrödinger (équation (3.3)) comme base des démonstrations.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{r_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = \hat{H} \Psi(\{r_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t), \quad (3.3)$$

Cette équation reste générale et relativement simple. Toute sa complexité, et sa puissance s'expriment lorsqu'on définit l'Hamiltonien associé au système.

### 3.3.4 L'Hamiltonien

On définit un Hamiltonien général comme

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (3.4)$$

L'opérateur d'énergie cinétique totale de l'Hamiltonien ( $\hat{T}$ ) sera la somme des opérateurs d'énergies cinétiques. Ainsi, pour l'ensemble des noyaux et des électrons on a

$$\hat{T} = - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2. \quad (3.5)$$

De façon similaire, l'opérateur d'énergie potentielle totale ( $\hat{V}$ ) sera la somme des opérateurs coulombiens. Ainsi,

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{I, i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}. \quad (3.6)$$

Notons que les sommes sont écrites de telle manière à additionner qu'une seule fois l'interaction entre chaque pair de noyaux, pair d'électrons et pair noyau-électron.

L'Hamiltonien ainsi développé est indépendant du temps. Il s'agit d'une situation souvent étudiée en mécanique quantique et permet une simplification majeure. Effectivement, dans le cas d'un Hamiltonien indépendant du temps, on peut reformuler le problème sous la forme d'une équation aux valeurs propres, tel que

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i. \quad (3.7)$$

La solution à ce problème est un cas d'école et une solution partielle peut être trouvée en utilisant une approche par séparation de variables. Pour se faire, on isole la dépendance temporelle et spatiale dans deux fonctions indépendantes. On notera la partie dépendante du temps  $\Psi^t$  et la partie indépendante du temps  $\Psi^s$ . On appellera ces fonctions respectivement fonction d'onde temporelle et fonction d'onde spatiale. La solution totale sera le produit de ces deux fonctions, telle que

$$\Psi = \Psi^s \Psi^t = \Psi^s(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \Psi^t(t). \quad (3.8)$$

La forme de la fonction d'onde temporelle est bien connue et étudiée dans de nombreux ouvrages traitant de mécanique quantique[Lou00]. Elle peut s'écrire sous la forme

$$\Psi^t = \sum_j C_j \exp(-iE_j t/\hbar), \quad (3.9)$$

où les  $C_j$  permettent de normaliser la fonction d'onde et les  $E_j$  sont les valeurs propres de

l'Hamiltonien. La fonction d'onde spatiale reste indéterminée et constitue le principal effort de calcul pour résoudre l'équation de Schrödinger. De façon générale, on peut écrire

$$\Psi^s = \sum_j \psi_j^s(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (3.10)$$

où les  $\psi_j^s$  correspondent aux fonctions propres de l'Hamiltonien.

### 3.3.5 Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier le terme lié à l'énergie cinétique. La séparation de la dynamique du noyau et de celle des électrons permet de résoudre dans un premier temps l'équation de Schrödinger en considérant les noyaux comme fixes. Ceci simplifie l'Hamiltonien, et plus particulièrement le terme lié à l'énergie cinétique, car les dérivées spatiales des noyaux sont ainsi nulles. On peut réécrire l'équation 3.5 comme

$$\hat{T}^e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (3.11)$$

où seul le terme lié aux électrons persiste. De manière similaire, l'énergie d'interaction entre les noyaux peut être retirée de l'Hamiltonien, car celle-ci sera constante même si les électrons se déplacent.

$$\hat{V}^e = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}. \quad (3.12)$$

Ainsi, dans l'approximation de Born-Oppenheimer l'Hamiltonien, du point de vue des électrons, prend ainsi la forme

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \quad (3.13)$$

Même sous cette forme, l'équation aux valeurs propres reste difficilement évaluable. La DFT permet d'autres simplifications aux calculs.

### 3.3.6 Premier théorème de HK

La DFT repose sur la preuve faite par Kohn et Hohenberg [HK64] qui démontre qu'il est possible de calculer les propriétés d'un système quantique à partir d'une fonctionnelle de la densité d'électrons. En d'autres termes, il existe une correspondance une à une entre la densité d'électrons d'un système et ses propriétés physiques, notamment son énergie. Elle établit ainsi la possibilité d'utiliser la densité d'électrons, notés  $n(\mathbf{r})$  en lieu et place d'un ensemble d'électrons individuel. L'avantage peut être immense, car elle permet de passer d'une équation à  $3n$  variables à une équation à 3 variables.

La densité électronique de l'état fondamental s'écrit comme

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \Psi_0^*(\mathbf{r}) \Psi_0(\mathbf{r}). \quad (3.14)$$

On démontre le premier théorème de HK par une preuve par *reductio ad absurdum*. Supposons un système non relativiste soumis à un potentiel extérieur  $v_{\text{ext}}$  indépendant du temps et une interaction entre particules  $u$  tel que

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (3.15)$$

et

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^n v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1, j>i}^n u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.16)$$

La forme de l'interaction entre les particules n'a pas d'importance, mais généralement il s'agira de la force électromagnétique.

L'énergie de l'état de fondamental du système se calcule par la relation

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (3.17)$$

L'utilisation de bra et ket différents de ceux de l'état fondamental entraîne une valeur plus grande que celle de l'énergie fondamentale (s'il en était autrement, il ne s'agirait pas de l'état fondamental). On peut donc écrire

$$E_0 < \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle, \quad |\Phi\rangle \neq |\Psi_0\rangle \quad (3.18)$$

Supposons qu'il existe un deuxième potentiel  $\hat{V}'$  différent de  $\hat{V}$  par plus d'une constante additive triviale, mais qui produiraient la même densité d'électron  $n(\mathbf{r})$ . L'Hamiltonien  $\hat{H}'$  associé à ce nouveau potentiel est relié au premier par la relation

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{V} + \hat{V}' \quad (3.19)$$

Cet Hamiltonien aura ses fonctions propres  $\Psi'_i$  qui seront différentes des fonctions propres  $\Psi_i$ . On peut donc écrire

$$E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | [\hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}'] | \Psi'_0 \rangle \quad (3.20)$$

$$= \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | [\hat{V} - \hat{V}'] | \Psi'_0 \rangle \quad (3.21)$$

$$= E'_0 + \langle \Psi'_0 | [\hat{V} - \hat{V}'] | \Psi'_0 \rangle \quad (3.22)$$

$$= E'_0 + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.23)$$

De façon similaire, on trouve la relation

$$E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = E_0 + \langle \Psi_0 | [\hat{V}' - \hat{V}] | \Psi_0 \rangle \quad (3.24)$$

$$= E_0 - \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.25)$$

En combinant les équations 3.23 et 3.25, on obtient le résultat

$$E_0 - E'_0 < E_0 - E'_0 \quad (3.26)$$

Ce résultat ne peut être vrai si et seulement si  $E_0 = E'_0$ , donc une densité d'électron ne peut être le résultat de deux potentiels différents. Il s'agit du premier théorème de Hohenberg-Kohn. Il existe une correspondance unique entre une densité d'électrons et l'énergie d'un système.

### 3.3.7 Deuxième théorème de HK

Le deuxième théorème de HK démontre qu'il est possible de déterminer l'énergie fondamentale par un principe variationnel, c'est-à-dire que la densité d'électron qui minimise

l'énergie correspond à l'énergie fondamentale du système. Ainsi, on peut écrire

$$E_0[n'(\mathbf{r})] > E_0[n(\mathbf{r})] \quad (3.27)$$

où  $n(\mathbf{r})$  est la densité d'électron de l'état fondamental et  $n'(\mathbf{r})$  une densité différente de  $n(\mathbf{r})$ .

La validité de ce théorème découle du théorème équivalent pour les fonctions d'ondes et que la densité d'électron détermine de façon unique les propriétés du système.

### 3.4 Énergie de Kohn-Sham

L'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction et de noyaux fixes peut être obtenue comme

$$E_{\text{tot}} = \min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle \} = \min_{\{\phi_i\}} E^{\text{KS}}[\{\phi_i\}]. \quad (3.28)$$

L'énergie de Kohn-Sham [KS65] isole toute la contribution inconnue et les effets de corrélation dans une fonctionnelle inconnue à déterminer, l'énergie d'échange et de corrélation ( $E_{\text{xc}}$ ).

$$E^{\text{KS}} = T_{\text{S}}[\{\phi_i\}] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int V_{\text{H}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (3.29)$$

Les autres termes de cette fonctionnelle sont connus. L'énergie cinétique d'un système sans interactions sera

$$T_{\text{S}}[\{\phi_i\}] = \sum_i^{\text{occ}} f_i \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle, \quad (3.30)$$

le potentiel extérieur, comprenant l'interaction électron-noyau et l'interaction noyau-noyau

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}, \quad (3.31)$$

et l'énergie de Hartree

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (3.32)$$

La densité est donnée par

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.33)$$

### 3.4.1 Fonction d'échanges et de corrélation

La partie la plus critique d'un calcul utilisant la fonctionnelle de la densité et l'énergie de Kohn-Sham est de déterminer l'énergie d'échange et de corrélation. Celle-ci est la correction nécessaire aux approximations et effets ignorés dans le calcul de l'énergie.

Une première correction à tenir compte est l'erreur sur le potentiel de Hartree 3.32. Le facteur 1/2 tient compte que l'attraction est calculée deux fois entre chaque paire d'électrons, mais l'intégrale implique qu'un électron a un effet d'attraction sur lui-même.

D'autres corrections doivent aussi être considérées dans le calcul de la fonction d'échange et de corrélation. Il n'existe pas de formulation exacte qui permet de corriger tous les effets.

### 3.4.2 Approximation de la densité locale (LDA)

Une façon simple, mais étonnamment efficace est d'utiliser une fonction d'échange et de corrélation d'un système où la densité d'électron serait uniforme

Une densité uniforme est un cas simple et qui peut être traité analytiquement. On calcule l'Hamiltonien du cas uniforme et lui soustrait les composantes connues de l'énergie de Kohn-Sham. On obtient ainsi une valeur pour le terme d'échange et de corrélation utilisable dans les calculs. On doit calculer cette énergie pour chaque densité d'électron rencontré. En pratique les fonctions d'échanges et de corrélations sont précalculées.

### 3.4.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les algorithmes GGA sont nombreux et plusieurs approches sont possibles. Ils prennent la forme suivante

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\mathbf{r}') \varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}'), \nabla n(\mathbf{r}')) d\mathbf{r}'. \quad (3.34)$$

Résoudre ses équations implique souvent de longs calculs analytiques et numériques. Comme dans le cas de l'approximation LDA les densités sont généralement précalculées et réutilisées pour plusieurs calculs.

## 3.5 Les ensembles de fonctions de bases

Généralement dans les calculs DFT, les orbitales  $\phi_i(\mathbf{r})$  sont représentées par une combinaison linéaire de fonctions de base, tel que

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} c_{i\nu} f_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (3.35)$$

Théoriquement, les fonctions  $f_{\nu}(\mathbf{r})$  doivent être un jeu de base complet et permettant de représenter une orbitale  $\phi_i(\mathbf{r})$  arbitraire. En pratique, ces fonctions seront limitées par le nombre de termes pouvant entrer dans la sommation, tout en permettant une précision acceptable et un temps de calcul raisonnable. Le choix des fonctions  $f_{\nu}(\mathbf{r})$  sera donc crucial au bon fonctionnement des algorithmes et à la validité des résultats.

### 3.5.1 Gaussienne

Une famille de jeux de fonctions souvent utilisée est la famille de type Slater (“Slater-type basis functions” – STOs). Elles prennent la forme

$$f_{\mathbf{m}}^S(\mathbf{r}) = N_{\mathbf{m}}^S r_x^{m_x} r_y^{m_y} r_z^{m_z} \exp[-\zeta_{\mathbf{m}}|\mathbf{r}|] \quad (3.36)$$

Plus particulièrement, les jeux de fonction de type Gaussienne (“Gaussian-type basis function” – GTOs) sont très répandus. Elles sont de la forme

$$f_{\mathbf{m}}^G(\mathbf{r}) = N_{\mathbf{m}}^S r_x^{m_x} r_y^{m_y} r_z^{m_z} \exp[-\alpha_{\mathbf{m}}r^2]. \quad (3.37)$$

Ces jeux de fonctions donnent de bons résultats dans le cas de molécules. Comparativement à un jeu d'onde périodique, elles permettent d'approximer avec peu de termes une fonction d'onde localisée dans l'espace. Ainsi, ce jeu d'onde est particulièrement adapté pour représenter des molécules isolées ou des surfaces.

### 3.5.2 Ondes planes

Les ondes planes sont particulièrement pratiques dans le cas de cristaux ou de structures périodiques. Par leurs natures périodiques, elles s'adaptent à la périodicité des cristaux et de l'onde de Bloch. Le logiciel utilisé dans les présents travaux (VASP), utilise les ondes plates pour calculer les orbitales. Il est donc particulièrement bien adapté pour le calcul des structures cristallines périodiques que l'on tente de simuler. La forme générale des ondes planes est

$$f_{\mathbf{G}}^{PW}(r) = N \exp [i\mathbf{G}r]. \quad (3.38)$$

Par contre, dans le cas de surface ou de molécules isolées, ces systèmes contiennent de grands espaces vides. L'utilisation d'ondes planes périodiques pour représenter des fonctions non périodiques et localisées demande de sommer un grand nombre de fonctions et augmente d'autant l'effort de calcul nécessaire.

### 3.5.3 Ondes planes généralisées

Il est possible d'améliorer la précision des calculs utilisant les ondes planes en utilisant une métrique d'espace afin que les ondes "s'adaptent" à la géométrie du système. Cette approche est particulièrement utile dans le cas de surface, où les grands espaces vides demande un grand nombre d'ondes planes pour obtenir une précision suffisante. Les ondes planes généralisées s'écrivent comme

$$f_{\mathbf{G}}^{GPW}(\xi) = N \sqrt{\det J} \exp [i\mathbf{G}r(\xi)] \quad (3.39)$$

avec une métrique d'espace

$$\det J = \left| \frac{\partial r^i}{\partial \xi^j} \right|^{1/2}. \quad (3.40)$$

## 3.6 Outils numériques

### 3.6.1 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

L'implémentation numérique d'un algorithme de type DFT est une tâche de grande envergure et bien au-delà des objectifs des présents travaux. C'est pourquoi on utilise le

logiciel de calculs *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP).

VASP est un logiciel commercial développé à l'Université de Vienne en Autriche. Il permet d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire en utilisant une approche *Ab Initio* de la mécanique quantique. Il implémente des algorithmes DFT en utilisant des ensembles d'ondes planes. Le logiciel est fourni sous la forme de code source écrit en Fortran. Le travail de compilation et d'exécution de logiciel fut une partie importante afin d'être en mesure de réaliser les présents travaux, mais ne sera pas discuter d'avantage.

Pour plus de renseignements sur VASP, il est possible de consulter le site officiel à l'adresse <http://www.vasp.at>.

### 3.6.2 Python

Le langage de programmation Python fut choisi pour implémenter le programme de calcul. Python est un langage de haut niveau donnant accès à une large librairie de fonctions simplifiant la tâche de programmation. Étant donné que le principal effort de calcul numérique (les calculs de la DFT) est effectué par VASP, la faiblesse relative de Python en terme de puissance de calcul brut pur n'aura que peu d'impact sur les temps de calcul.

Le programme est utilisé pour automatiser la création des fichiers d'entrées, analyser les fichiers de sorties et lancer le programme VASP. Le programme développé effectue également les tâches connexes comme le regroupement hiérarchique (Section 6.2.1), définir les structures initiales (Section 5.1) et gérer la recherche des sites interstitiels (Section 5.1)

Lorsque possible, la librairie Python de calcul numérique Numpy est utilisée afin d'accélérer les calculs. Numpy implémente plusieurs algorithmes souvent utilisés en calcul numérique et scientifique à l'aide de fonction écrite et compilée directement en langage C et permet d'obtenir une grande efficacité lors des calculs.

Pour plus d'information sur Python et Numpy, il est possible de consulter leurs sites officiels respectifs aux adresses <https://www.python.org/> et <http://www.numpy.org/>.

### 3.6.3 Bash

Bash est un langage interprété souvent utilisé dans les terminaux sous Gnu/Linux. Il permet d'automatiser plusieurs tâches dans un langage simple et flexible. Dans le cadre des présents travaux, les transferts automatiques de fichiers entre les machines de calculs ainsi que le lancement des différentes tâches de calcul avec VASP sont gérés par des scripts

écrits en Bash. Pour plus d'information, il est possible de consulter le site <https://www.gnu.org/software/bash/>.

## Modélisation de la dynamique

### 4.1 Dynamique moléculaire

On désire évaluer des propriétés de la diffusion de l'hydrogène en se basant sur le comportement individuel des atomes d'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin. On doit donc trouver une méthode afin de calculer comment se déplace l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire connaître son comportement dynamique. Une méthode souvent utilisée pour simuler l'évolution temporelle d'un système physique est l'intégration temporelle. Cette méthode est applicable notamment dans les simulations numériques de dynamique moléculaire.

#### 4.1.1 Intégration temporelle

Bien souvent, en simulation, on souhaite connaître l'évolution temporelle d'un système physique, c'est-à-dire connaître les différents états par lesquels passe un système à une série de moment prédéfini. L'intervalle temporel à analyser est séparé en une série de moments  $t_i$  chacun séparé par un intervalle de temps  $\Delta t_i$ . Souvent,  $\Delta t_i$  sera constant.

Une des principales approches pour arriver à ce résultat est l'intégration temporelle. Cette approche calcule l'état d'un système à partir des états précédents et d'une équation du mouvement, telle l'équation de Newton.

Par exemple, prenons une particule à un temps  $t_i$ . Elle se situe à la position  $\mathbf{r}_i$ , se déplace à la vitesse  $\mathbf{v}_i$  et est soumise à une force  $\mathbf{F}_i$ . On calcule sa prochaine position comme

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i / \Delta t_i \quad (4.1)$$

et sa nouvelle vitesse comme

$$\mathbf{v}_{i+1} = \mathbf{v}_i + \mathbf{F}_i / \Delta t_i \quad (4.2)$$

On itère temporellement en évaluant chaque moment  $t_i$  successivement. Il s'agit d'une approximation d'un mouvement continu où, théoriquement, le calcul serait exact lorsque  $\Delta t_i \rightarrow 0$ . En pratique, à cause de la précision finie inhérente aux calculs numériques, un  $\Delta t_i$  trop petit engendre une erreur qui se cumulera à chaque itération. Un  $\Delta t_i$  trop grand fera diverger rapidement le système de son comportement physique réel. Ainsi, le pas d'intégration  $\Delta t_i$  est un élément critique de toute intégration temporelle et devra être choisi judicieusement. Plus la dynamique est rapide, plus celui-ci devra être petit, mais augmentera d'autant l'effort de calcul nécessaire.

#### 4.1.2 Tenir compte des effets quantiques

Le choix des équations du mouvement à intégrer sera également un facteur déterminant. La dynamique moléculaire utilise souvent les équations de Newton. Celles-ci ne tiennent pas compte de certains comportements de la matière à l'échelle moléculaire. Des phénomènes de transport par effet tunnel, entre autres, peuvent se produire. Il est parfois nécessaire de tenir compte de ces effets. Dans le cas présent, étant donné que l'on tente de simuler le comportement à des températures de l'ordre de 400-500 Kelvins, les effets quantiques sont considérés comme négligeables.

#### 4.1.3 Les différentes échelles de temps

Une problématique considérable s'impose lorsqu'on tente de simuler la diffusion de l'hydrogène concerne les différentes échelles de temps liées au problème. On désire observer la diffusion, un phénomène macroscopique, où le temps se compte en millisecondes ou même en secondes. Par contre, les oscillations et les mouvements des atomes dans le cristal se déroulent à une l'échelle de la nanoseconde.

Comme discuté précédemment, l'intégration successive cumule une erreur qui sera d'autant plus importante que l'intervalle  $\Delta t_i$  est grand. La valeur de  $\Delta t_i$  nécessaire pour minimiser l'erreur dépend de la vitesse à laquelle évolue le système. Plus le mouvement est rapide, plus la valeur de  $\Delta t_i$  doit être petite.

Dans le cas présent, il est nécessaire d'utiliser un pas d'intégration  $\Delta t_i$  de l'ordre de la nanoseconde, ce qui nécessite plusieurs millions d'itérations pour observer le phénomène de la diffusion, et ce sur plusieurs atomes d'hydrogène. Il s'agit d'un effort de calcul considérable qui n'est malheureusement pas à la portée de tous. C'est pourquoi on simule la dynamique à l'aide d'une approche de type Monte-Carlo.

#### 4.1.4 Dissociation à la surface

Les atomes d'hydrogènes à l'état gazeux se lient deux à deux et forment du  $H_2$ . Lors du processus de diffusion l'hydrogène se trouvent sous la forme atomique, c'est à dire comme des atomes individuels. Ainsi, avant de pouvoir diffuser à travers la membrane, les molécules  $H_2$  doivent être dissociées. Ce processus se passe à la surface de la membrane et est causé par la présence de palladium à la surface[Tie+09]. Le coefficient de diffusion caractérise la dynamique se déroulant à l'intérieur de la structure et la dissociation à la surface n'a donc pas d'impact sur la valeur de celui-ci.

La dissociation à la surface est donc un un processus important de la diffusion, mais ne sera pas traité dans les présents travaux.

## 4.2 Diffusion par sauts

### 4.2.1 Échelle macroscopique

Au niveau macroscopique, la diffusion est un processus continu et uniforme. Les différents composés se mélangent, la concentration de l'un par rapport à l'autre augmente jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint et la dynamique arrête à ce moment. La vitesse de cette stabilisation sera caractéristique des composés.

Dans le cas d'une membrane, où d'un côté se trouve une concentration élevée du composante diffusée et de l'autre une concentration nulle, on observe un gradient de concentration à l'intérieur de la membrane. L'intensité de ce gradient sera caractéristique.

Dans les deux exemples précédents, on caractérise le phénomène de diffusion à partir d'observation macroscopique. On désire connaître ces caractéristiques en se basant sur les phénomènes fondamentaux qui les engendrent. On doit changer d'échelle et simuler le comportement de la matière à l'échelle moléculaire.

### 4.2.2 Échelle moléculaire

Au niveau moléculaire, la diffusion est un processus complexe, il ne s'agit pas d'un mouvement continu et uniforme. Effectivement, à partir d'expériences de diffraction quasi élastique de neutron sur des monocristaux de palladium, Rowe et al.[Row+72] ont démontré que le modèle de diffusion par sauts proposé par Chudley et Elliott [CE61] permettait d'expliquer leurs résultats expérimentaux. Leurs observations démontrèrent que la dyna-

mique de diffusion de l'hydrogène dans le palladium est dominée par des sauts rapides entre différentes positions de semi-équilibre.

#### 4.2.3 Sites interstitiels

Durant sa progression à l'intérieur du réseau cristallin, l'hydrogène passera la majeure partie de son temps à osciller autour de certains endroits. On nomme ces points les sites interstitiels de l'hydrogène. Ils correspondent à des minimums locaux d'énergie où les forces de répulsions des atomes environnants sont balancées. L'atome d'hydrogène bouge autour de ces sites dans un mouvement complexe d'oscillation. Après un temps variable, mais caractéristique, les effets combinés de sa propre impulsion et des vibrations aléatoires des atomes du réseau lui permettent de franchir la barrière de potentiel menant à un nouveau site interstitiel. Il effectue alors un "saut" entre ces deux sites.

#### 4.2.4 Sauts entre sites

À l'intérieur de la structure, l'atome d'hydrogène se déplace en passant par divers sites interstitiels en une série de sauts rapides. Ainsi, malgré que l'atome passe la majeure partie de son temps à se déplacer autour de sites interstitiels, la principale contribution au déplacement absolu de l'atome sera les sauts qu'il effectue entre les sites.

Cela mène à un problème de taille si l'on désire simuler la diffusion de l'hydrogène à partir d'une dynamique moléculaire basée sur l'intégration temporelle. Les oscillations autour des sites interstitiels étant très rapides et complexes le pas d'intégration nécessaire pour obtenir une précision suffisante devra être très petit comparativement aux échelles de temps nécessaires pour observer le phénomène de diffusion.

Ainsi, la majeure partie de l'effort de calcul sera utilisé pour simuler un comportement qui n'a que peu d'importance pour le phénomène global qu'on tente de simuler. Ce problème est d'autant plus important que pour calculer le coefficient à l'aide de la relation d'Einstein (Équation (2.3)), on doit connaître plusieurs parcours différents sur une longue période de temps.

## 4.3 Dynamique Monte-Carlo

### 4.3.1 Simuler seulement les sauts

Connaissant la dynamique par sauts de la diffusion d'hydrogène, il est possible de diminuer grandement l'effort de calcul nécessaire en ne simulant que les sauts entre les sites interstitiels. Effectivement, on peut négliger totalement le comportement complexe de l'atome d'hydrogène si l'on est en mesure de connaître à quelle fréquence se produisent les sauts entre les sites.

Il s'agit de l'approche privilégiée dans les présents travaux. Le problème consiste donc à trouver les sites interstitiels et la fréquence à laquelle l'atome passera d'un site à l'autre. À partir de ces deux informations, on peut calculer le parcours aléatoire de l'hydrogène dans le réseau cristallin à l'aide d'un algorithme de type Monte-Carlo.

### 4.3.2 Sites interstitiels

Les sites interstitiels sont les endroits dans le réseau cristallin autour desquels les atomes d'hydrogène auront tendance à osciller longuement. En pratique, il s'agit de puits de potentiel où les forces de répulsions et d'attractions des atomes constituant le réseau s'annulent.

On peut utiliser cette propriété pour les chercher. Si l'on positionne un atome d'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin et qu'on effectue une relaxation, l'algorithme de relaxation déplacera l'atome d'hydrogène vers le site interstitiel le plus près. Effectivement, le processus de relaxation tente de minimiser l'énergie totale du système, ainsi si on laisse l'atome d'hydrogène libre de se déplacer, l'algorithme de minimisation déplacera l'atome vers le minimum d'énergie le plus près, ce qui correspond à un site interstitiel de l'hydrogène.

On possède ainsi une manière de chercher les sites interstitiels en plaçant des atomes d'hydrogène à tester dans le réseau cristallin et en relaxant la structure. Il serait possible de quadriller la structure en effectuant des essais à intervalle régulier. Il est également possible de chercher les sites en plaçant des atomes d'hydrogènes à des endroits aléatoires.

### 4.3.3 Théorie des états de transition

Une fois les sites interstitiels trouvés, on doit calculer la probabilité, par période de temps, que l'atome d'hydrogène passe d'un site à un autre. Pour ce faire, il est possible d'utiliser la théorie des états de transition. Celle-ci permet de calculer le taux de réaction,

c'est-à-dire le nombre de sauts par unité de temps qu'un atome d'hydrogène effectue entre deux sites donnés. Connaissant le taux de réaction entre un site et les sites environnants, il est possible d'attribuer une probabilité à chacun. On fait ainsi évoluer le système en choisissant aléatoirement le site vers lequel se déplace l'hydrogène.

La théorie des états de transition fut énoncée par Henry Eyring en 1934[Eyr35]. On notera TST pour *Transition State Theory*. Elle est aussi connue sous le nom de la théorie des états activés (*Activated State*) ou du complexe activé. La TST fut, dans un premier temps, développée et utilisée en chimie pour prédire le taux de réaction d'une transformation chimique. Ceci correspond au nombre de fois par unité de temps qu'une réaction chimique se produit sous certaines conditions. Des généralisations existent maintenant afin d'augmenter sa précision et son domaine d'application. Notamment la théorie variationnelle des états de transitions[TG84], qui utilise des surfaces de transitions, et la théorie quantique des états de transitions[VCM89], qui intègre des éléments de nature quantique. On utilise dans les présents travaux la forme classique avec approximation harmonique[TGK96].

La TST utilise le concept d'état activé ou état de transition. L'état de transition est une étape intermédiaire dans une réaction chimique où les composés sont dans un état métastable. Cet état correspond au moment où l'énergie est maximale entre les deux états de la réaction. Il s'agit d'une barrière de potentiel où d'un côté les atomes retournent à leurs états originaux et de l'autre la réaction se termine. Dans le cas d'un réseau cristallin, le potentiel s'étend dans un espace tridimensionnel. L'état de transition se situe au point d'énergie maximale sur le chemin d'énergie minimale reliant deux états stables. Il s'agit d'un noeud-selle sur la surface de potentiel.

Dans les présents travaux, on utilise l'approximation harmonique de la TST (HTST). Elle permet d'appliquer la TST aux cas d'une réaction se déroulant dans un espace tridimensionnel comportant  $N$  atomes mobiles soumis à un potentiel. On peut ainsi calculer le taux de réaction à partir de la formule (tiré de [Vot07]) :

$$k^{HTST} = \frac{\prod_i^{3N} \nu_i}{\prod_i^{3N-1} \nu_i^\ddagger} \exp(-E_a/k_b T), \quad (4.3)$$

où  $\nu_i$  correspond aux fréquences de vibration au site interstitiel,  $\nu_i^\ddagger$  sont les fréquences de vibrations de l'état activé,  $E_a$  est la différence d'énergie entre le site interstitiel et l'état activé,  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $T$  correspond à la température. Le produit des fréquences de l'état activé se fait sur  $3N - 1$  variables, car l'état se trouve à un noeud-selle

et donc une des fréquences sera imaginaire. Les fréquences de vibration sont obtenues à l'aide de la matrice hessienne calculée au site interstitielle et à l'état de transition.

#### 4.3.4 Trouver les états de transitions

La TST permet de trouver les taux de réactions, mais nécessite de connaître les énergies associées aux états de transitions, et donc de connaître les emplacements de ces états. Deux méthodes sont particulièrement utiles pour trouver ces états. La première nécessitant de connaître le point d'arrivée en plus du point de départ. La deuxième permet de trouver des états de transitions à partir seulement d'un point de départ.

Premièrement, la méthode de la bande élastique poussée (*nudged elastic band*)[HUU00] permet de trouver le chemin d'énergie minimal entre deux sites interstitiels en simulant une chaîne d'atomes entre les deux sites. Les deux extrémités sont fixées au niveau des sites et les atomes de la bande sont reliés entre eux à l'aide d'une constante de rappel, afin de créer un "élastique" reliant les deux sites. Cette chaîne est ensuite relaxée afin de minimiser son énergie. Ainsi elle se placera naturellement sur le chemin de moindre énergie reliant les sites. Il s'agit ensuite de trouver le point maximal de cette chaîne.

Deuxièmement, la méthode du dimère[HJ99] est utile lorsque l'on ne connaît pas le point d'arrivée ou pour découvrir des chemins de réactions insoupçonnés. Pour ce faire, on utilise un atome qu'on dédouble et on sépare légèrement les deux images, d'où le nom de dimère. On permet ensuite à ce dimère de tourner pour se placer parallèlement à la pente du potentiel. On déplace ensuite légèrement le dimère dans la direction ainsi trouvée. En répétant l'opération à plusieurs reprises, celui-ci *grimpera* la pente de potentiel jusqu'à un noeud-selle. En répétant la méthode avec plusieurs directions initiales, on espère trouver tous les états de transitions partant d'un site interstitiel. Cette méthode est utile lorsque seulement le point de départ est connu, mais demande plusieurs essais et peut diverger dans certaines circonstances.

#### 4.3.5 Algorithme Monte-Carlo

Connaissant la position des sites interstitiels et les taux de réactions entre les différents sites, on est en mesure d'implémenter un algorithme de dynamique Monte-Carlo. Cet algorithme permet de simuler plusieurs trajets de diffusion sur plusieurs atomes d'hydrogène en utilisant très peu de puissance de calculs comparativement à la dynamique moléculaire. La majorité du travail de calcul consiste dans les étapes préalables que sont la recherche

des sites et des taux de réaction.

L'algorithme simule la trajectoire en considérant seulement les sauts. L'atome commence à un site interstitiel. Un choix aléatoire, proportionnel aux différents taux de réaction, est fait pour déplacer l'atome vers un nouveau site. Un temps aléatoire est également choisi en concordance avec la vitesse de la dynamique. L'atome est déplacé vers ce nouveau site et l'on recommence le processus. On obtient ainsi un trajet de diffusion et des temps pour chaque saut. Si les taux de réaction correspondent à la réalité physique, le parcours ainsi obtenu est physiquement correct.

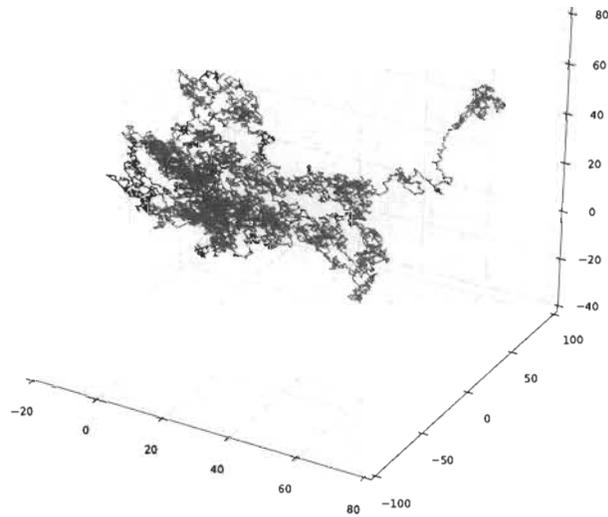


FIGURE 4.1 – Exemple de résultat d'un calcul effectué à l'aide d'un algorithme de dynamique Monte-Carlo. Trois trajectoires différentes sont calculées. Elles partent toutes de l'origine à  $(0,0,0)$ . Les déplacements sont unitaires et dans une direction suivant les axes.

On considère le mouvement d'oscillation de l'atome d'hydrogène autour d'un site comme chaotique. Le mouvement étant chaotique, l'atome perd rapidement la *mémoire* de sa trajectoire. On peut ainsi faire l'argumentation que la probabilité que l'atome quitte le site dans un intervalle de temps donné ne dépend pas du temps passé autour du site. Ainsi,

pour chaque intervalle temporel égal l'atome a la même probabilité de sauter vers un autre site. Ce raisonnement est valable pour chaque site cible individuellement. Il s'agit d'un phénomène de décroissance exponentielle.

Ainsi les temps aléatoires devront être tirés de la distribution

$$p(t) = k_{\text{tot}} \exp(-k_{\text{tot}}t) \quad (4.4)$$

où  $k_{\text{tot}}$  est la somme des taux de réactions (Section 4.3.4) quittant le site.

Dans le calcul du coefficient de diffusion à partir de l'équation d'Einstein (Équation (2.3)) seulement le temps total du parcours est important. Ainsi, si le nombre de sauts est très grand, il est possible d'utiliser le temps moyen à chaque saut au lieu de choisir un temps aléatoire à chaque fois. Effectivement, la loi des grands nombres permet de conclure que la valeur moyenne devrait tendre vers

$$\tau = \int_0^{\infty} tp(t) dt = \frac{1}{k_{\text{tot}}}. \quad (4.5)$$

La somme des taux de réactions varie d'un site à l'autre. Aussi, chaque site aura son  $\tau$  associé. Le temps total d'un parcours sera

$$t^{\text{tot}} = \sum n_i \tau_i \quad (4.6)$$

où  $n_i$  correspond au nombre de fois qu'a été visité un site.



## Simulation des structures

### 5.1 Structures initiales

#### 5.1.1 Membranes de palladium-cuivre

Les présents travaux sont une première tentative de calcul des propriétés de la diffusion de l'hydrogène à travers les membranes métalliques. On s'intéresse particulièrement aux membranes à base de palladium pour ses capacités de filtration de l'hydrogène. Afin de valider nos méthodes, on commence par analyser un système bien connu : des cristaux de palladium pur. Le palladium constitue un bon sujet de validation pour ses nombreuses données expérimentales disponibles et parce qu'il s'agit d'un matériau souvent utilisé pour la fabrication de membranes filtrant l'hydrogène. Par la suite, on s'attarde aux alliages réguliers de type  $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ , où  $x$  correspond à la fraction de palladium. Les mélanges tertiaires et l'effet du désordre sur les propriétés de diffusion feront l'objet de travaux futurs éventuels.

#### 5.1.2 Valeurs de références

Dans le but de reproduire les résultats expérimentaux et permettre la simulation de composés en utilisant le moins possible de données expérimentales, les alliages sont définis en se basant sur le moins d'informations possibles. Pour ce faire, on utilise la composition chimique des alliages à analyser, ainsi que leurs structures chimiques théoriques comme informations initiales. Le Tableau 5.1 présente les données de références utilisées pour le palladium pur ainsi que la valeur théorique pour le cuivre. Les composées intermédiaires seront simulées sans données de références.

Composé chimique	Groupe d'espace	Paramètre de maille
Pd	Fm3m	3.8903 Å
Cu	Fm3m	3.6146 Å

TABLE 5.1 – Valeurs de références des structures cristallines. Les valeurs sont tirées de “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th edition”[Hay14].

### 5.1.3 Réseau de Bravais

Un réseau de Bravais définit les structures cristallines en utilisant des mailles élémentaires, c’est-à-dire une structure de base qui est répétée à l’infinie dans les trois dimensions de l’espace. On considère, tout comme le logiciel VASP, les répétitions comme créer par translation. Dans les présents travaux, les mailles élémentaires sont cubiques et l’on se contentera d’indiquer le paramètre de réseau  $a$ , qui correspond à la longueur d’un des côtés du cube.

On définit la structure cristalline à l’aide de trois vecteurs  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  respectivement de norme  $a$ ,  $b$  et  $c$ . On note les angles entre ces vecteurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Pour un réseau cubique

$$a = b = c \quad (5.1)$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad (5.2)$$

Il est possible d’exprimer les vecteurs  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  sous forme matricielle. On utilise plutôt cette notation, car plus pratique et utilisée par VASP. Pour plusieurs situations, elle permet également de simplifier équations et les calculs.

La base  $h$  de la cellule unitaire est définie comme une matrice cubique d’ordre 3. Par exemple, l’Équation (5.4) correspond à la base d’une structure cubique de 3.8903 Å de côté. Les positions des atomes sont notées relativement à la cellule unitaire. Par exemple, un atome positionné à (0.5, 0.5, 0.5) est situé au milieu de la cellule unitaire.

Pour obtenir la position d’un atome, et de ses répétitions par symétries on calcule

$$\mathbf{p}_{i,j,k} = \begin{bmatrix} p_a + i \\ p_b + j \\ p_c + k \end{bmatrix} h \quad (5.3)$$

où  $i, j, k \in \mathbb{Z}$  et  $h$  correspond à la base.

### 5.1.4 Sites interstitiels

Les sites interstitiels correspondent à des endroits dans un réseau cristallin où des molécules ou atomes peuvent s'insérer. Dans le cas d'une structure cubique à face centrée, deux familles de sites interstitiels sont connues : les sites tétraédriques et les sites octaédriques.

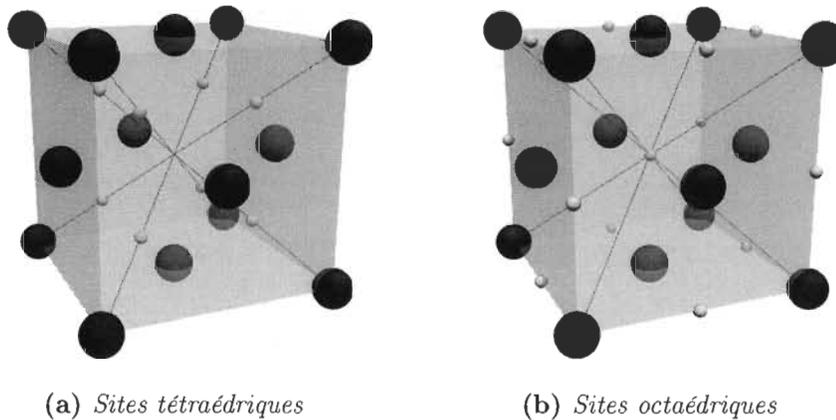


FIGURE 5.1 – Positions sites interstitielles (en blanc) dans une structure cubique à face centrée (en turquoise).

On peut voir les positions des sites tétraédriques et octaédriques à La Figure 5.1.

### 5.1.5 Définition initiale des cristaux

En partant des valeurs du Tableau 5.1, on définit des structures cristallines de type cubique à face centrée. On utilisera comme paramètre de maille initial celui du palladium, y compris pour les simulations impliquant du cuivre. Ceci permet de vérifier que le processus de relaxation fonctionne correctement, même si le paramètre de maille n'est pas exact.

Ainsi, à partir du palladium, on définit la base qui sera utilisée pour toutes les structures comme

$$h = \begin{bmatrix} 3.8903 & 0 & 0 \\ 0 & 3.8903 & 0 \\ 0 & 0 & 3.8903 \end{bmatrix} \text{ \AA}. \quad (5.4)$$

Un système cristallin de type cubique face centré comporte 4 atomes, un situé à l'origine et trois sur les parois, donc aux positions

$$\begin{bmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0.5 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0 & 0.5 \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

Les 5 compositions étudiées seront Pd, Pd<sub>3</sub>Cu, PdCu, PdCu<sub>3</sub> et Cu. Afin de former ces structures, on utilise la base  $h$  et les atomes aux positions  $p_i$  seront considérés successivement comme étant 4 palladiums, 3 palladiums et 1 cuivre, 2 palladium et 2 cuivres, 1 palladium et 3 cuivres ainsi que 4 cuivres. Ces structures sont présentées, en tenant compte de la symétrie, à la Figure 5.2.

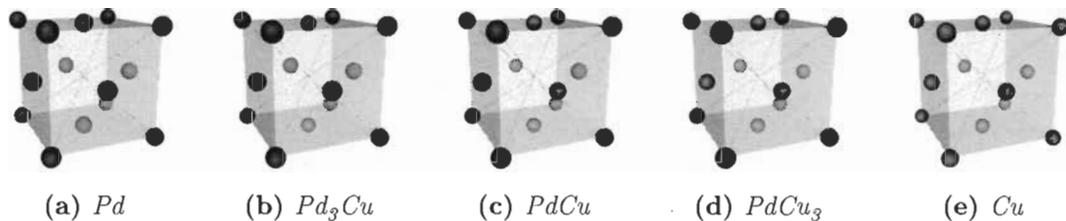


FIGURE 5.2 – Les structures simulées. Les atomes de palladium sont en turquoise et les atomes de cuivre en orange.

## 5.2 Relaxation *Ab Initio* en trois étapes

### 5.2.1 Énergie et force en DFT

Dans le contexte de calculs *Ab Initio*, relaxer la structure ou des atomes signifie la modification de la structure ou la position des atomes afin de minimiser l'énergie du système et de balancer les forces. C'est une opération qui permet d'obtenir un système dans son état minimal d'énergie.

En séparant la dynamique des électrons de celle des atomes, les calculs de types DFT permettent d'obtenir l'énergie pour une configuration atomique donnée, mais ne permettent pas de trouver la configuration atomique minimisant l'énergie directement. Ce processus

d'optimisation de la structure est possible en utilisant les données recueillies lors de calculs DFT successifs. À chaque calcul, les atomes sont légèrement déplacés et l'impact sur l'énergie totale est observé.

Plusieurs approches existent pour déterminer comment déplacer les atomes, comme une approche quasi newtonienne avec l'algorithme RMM-DIIS[Pul80] ou la méthode du gradient conjugué[Pre+07].

Même en connaissant les valeurs expérimentales d'une structure cristalline, il est nécessaire d'effectuer une relaxation avant d'effectuer d'autres calculs ou d'utiliser les valeurs calculées. Ceci est dû à l'imperfection des fonctions d'échanges et de corrélation et à l'utilisation de jeux de fonctions de base dans un espace fini (voir Section 3.5), *i.e.* on ne peut faire la somme infinie sur l'ensemble des fonctions constituant la base. Ces imperfections font apparaître des forces résiduelles appelées force de Pulay[Pul79]. Ainsi, dans bien des cas, les positions d'équilibre des structures calculées par les méthodes *Ab Initio* diffèrent légèrement des valeurs expérimentales.

Tel que conseillé dans le manuel de VASP[KMJ], le calcul d'énergie se fera en trois étapes : relaxation des ions, relaxation du volume et calcul de l'énergie.

### 5.2.2 A - Relaxation des ions

La première étape consiste à relaxer la position des atomes. On laisse les atomes libres de se déplacer et la structure libre de bouger. Les atomes se placeront à leurs positions de moindre énergie et la structure s'adaptera en conséquence. Par contre, le volume de la cellule unitaire est gardé fixe. Évidemment, la structure ainsi obtenue n'est pas valide, mais les atomes seront positionnés correctement.

### 5.2.3 B - Relaxation du volume

La seconde étape est de relaxer le volume. Dans cette relaxation, la position des atomes est fixe, mais l'on permet au volume de la base d'être modifié. En séparant les étapes de relaxation des ions et de relaxation du volume, on limite les erreurs et l'on diminue la complexité du système pour le programme.

### 5.2.4 C - Calcul de l'énergie

Finalement, un calcul de DFT simple est effectué sans permettre aux ions ou à la structure d'être modifiés. Cette étape est généralement rapide, mais permet d'obtenir une

valeur précise de l'énergie du système.

### 5.2.5 Exemple de relaxation

Le Tableau 5.2 présente les détails de la relaxation de la structure de palladium. On remarque à la deuxième étape, celle de la relaxation du volume, que le paramètre de maille varie de façon significative. La dernière étape permet de préciser l'énergie du système.

	Énergie libre[eV]	Paramètre de maille[Å]
A - Relaxation des ions	-20.8346	3.8903
B - Relaxation du volume	-20.8875	3.9427
C - Calcul de l'énergie	-20.8721	3.9427

TABLE 5.2 – Exemple de relaxation pour le Pd.

Les positions des atomes n'y sont pas présentées, car ceux-ci ne varient pas au cours de la relation. Leurs positions peuvent varier à l'étape A, mais ceux-ci ne bougent pas. Ceci indique que les atomes sont aux bons endroits dès le début, et ce pour les 5 structures étudiées. Les positions correspondent à une structure de type cubique à face centrée.

## 5.3 Résultats

### 5.3.1 Structures obtenues

Le Tableau 5.3 présente les valeurs obtenues pour les 5 structures étudiées. Les valeurs diffèrent légèrement des valeurs expérimentales, mais ceci était attendu. Les valeurs suivent bien la tendance attendue. L'ajout d'atomes de cuivre tend à faire diminuer le paramètre de maille.

L'atome de cuivre tend également à augmenter l'énergie totale du système. Par contre, cet effet est relativisé par la diminution du volume. Globalement, l'énergie par volume diminue très faiblement avec l'ajout de cuivre, sauf pour le cuivre pur.

### 5.3.2 Temps de calcul

Les temps de calcul des structures initiales sont présentés dans le Tableau 5.4. Les calculs ont été effectués sur un processeur Intel® Core™ i7-2600 tournant à 3500.406 MHz

Structures	Paramètre de maille [Å]		Énergie libre [eV]	$\frac{\text{Énergie libre}}{\text{volume}}$ [eVÅ <sup>-3</sup> ]
	Calculé	Expérimental		
Pd	3.9427	3.8903	-20.8721	-0.3405
Pd <sub>3</sub> Cu	3.8749	-	-19.7838	-0.3400
PdCu	3.8734	-	-18.4872	-0.3366
PdCu <sub>3</sub>	3.7116	-	-16.9471	-0.3314
Cu	3.6280	3.6146	-14.9542	-0.3131

TABLE 5.3 – Résultats des calculs des structures initiales

et le logiciel Vasp 5.3.3 compilé avec le compilateur Intel® ifort 13.0.1 et la librairie mathématique MKL™ accompagnant les compilateurs. Le programme roulait en parallèle à l'aide de OpenMPI 1.6.3.

Structure	A - Relaxation des ions [s]	B - Relaxation du volume [s]	C - Calcul de l'énergie [s]	Total
Pd	7.32	55.69	20.86	83.87
Pd <sub>3</sub> Cu	12.75	140.81	35.56	189.13
PdCu	86.67	121.48	42.88	251.03
PdCu <sub>3</sub>	10.68	183.49	22.54	216.70
Cu	5.59	25.42	16.14	47.14

TABLE 5.4 – Temps de calcul des structures initiales. Les valeurs sont en secondes.

Le calcul des structures initiales est rapide et ne constitue pas une part majeure de l'effort de calcul nécessaire. Les paramètres de VASP pour obtenir ces résultats sont présentés dans l'Annexe A.



## Sites interstitiels

### 6.1 Trouver les sites interstitiels

#### 6.1.1 Les sites interstitiels

Les sites interstitiels correspondent à des minimums locaux d'énergies pour l'atome d'hydrogène. En pratique, il est possible de connaître leurs positions exactes en plaçant une particule d'hydrogène test à proximité et en laissant relaxer la position d'hydrogène. L'algorithme de relaxation déplacera l'atome vers ce site.

Les sites interstitiels sont importants pour la simulation de dynamique Monte-Carlo. Ils correspondent aux sites autour desquels oscille l'atome d'hydrogène entre deux sauts. Les sauts s'effectuant entre les sites interstitiels. Il est donc nécessaire de connaître l'endroit précis où se situent ces sites afin d'en évaluer les énergies correctement.

#### 6.1.2 Relaxation simple

Afin de trouver les sites interstitiels, il est possible d'utiliser les conséquences de la relaxation *Ab Initio*. Si l'on place un atome d'hydrogène test dans la structure cristalline, l'algorithme de relaxation déplacera l'atome vers le site interstitiel le plus prêt. On possède ainsi une méthode pour trouver les sites interstitiels. En effectuant suffisamment d'essais, couvrant au maximum l'espace, on espère trouver tous les sites.

Afin de s'assurer que tous les sites ont été trouvés, il est nécessaire d'effectuer un grand nombre d'essais. Pour limiter le temps nécessaire à ces calculs, seulement l'atome d'hydrogène est libre de se déplacer durant ces relaxations. La structure et le volume sont gardés fixes. La précision des calculs est également beaucoup diminuée pour alléger les calculs. Malgré ces précautions, cette étape des calculs reste longue. La Figure 6.1 présente un histogramme des temps de calcul et le Tableau 6.1 un sommaire. Il s'agit des temps de calcul pour une méthode de recherche aléatoire (Section 6.1.4). On s'attend que les temps

de calcul soient similaires pour une méthode de recherche systématique (Section 6.1.3). Ces temps de calcul sont pour une cellule unitaire contenant 4 atomes + 1 atome d'hydrogène (1x1x1). Le temps de calcul total pour une cellule contenant 32 atomes + 1 atome d'hydrogène (2x2x2) passe de 3 jours à plus de 3 mois. La progression du temps de calcul n'est pas linéaire avec le nombre d'atomes.

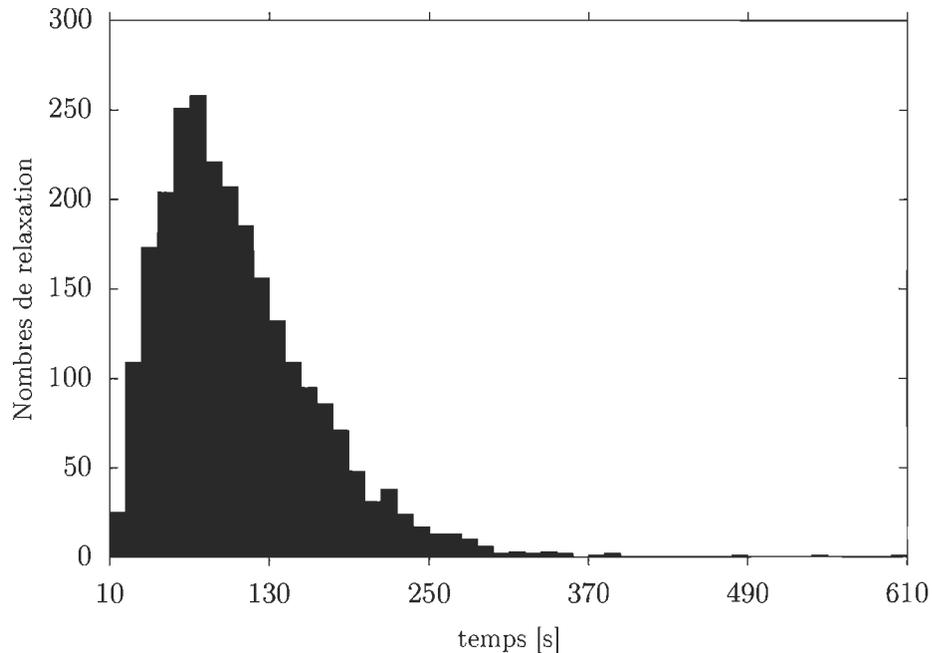


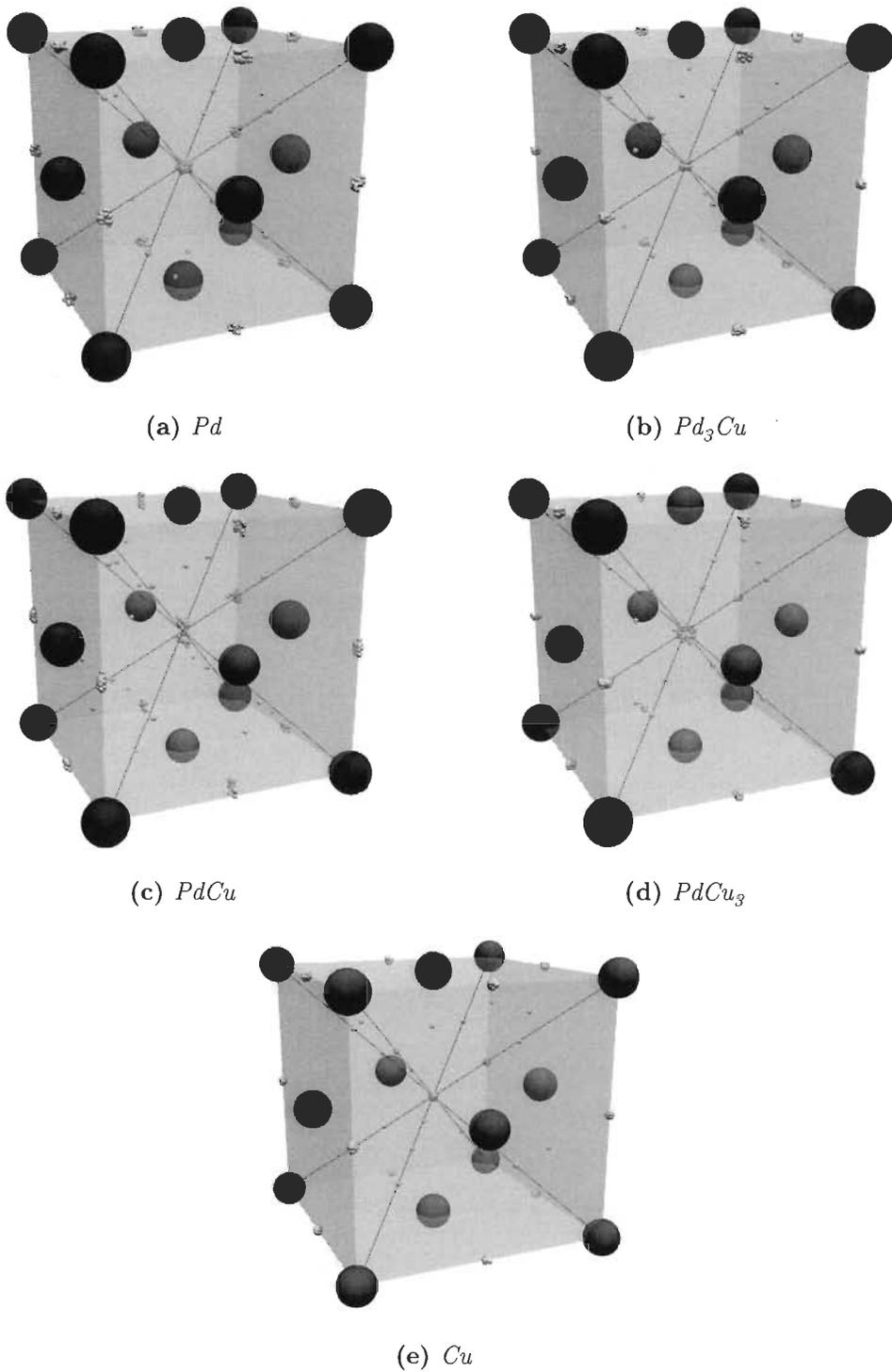
FIGURE 6.1 – Histogramme du temps de calcul de la recherche de sites interstitiels

### 6.1.3 Recherche systématique

Dans le but de trouver tous les sites interstitiels, une première approche simple est de quadriller l'espace en plaçant des atomes d'hydrogène test. Plus le réseau sera serré, plus on pourra espérer avoir trouvé tous les sites.

### 6.1.4 Recherche aléatoire

Une seconde approche, qui est celle utilisée dans les présents travaux, consiste à placer les atomes d'hydrogène test à des positions aléatoires dans la structure cristalline. Cette ap-



**FIGURE 6.2** – Résultats de la recherche des sites interstitiels. Chaque structure a été soumise à 500 positionnements aléatoires d'atomes d'hydrogène, suivi d'une relaxation. Durant la relaxation, seul l'atome d'hydrogène pouvait bouger. Les résultats présentent la position finale de l'atome d'hydrogène (en blanc). Le palladium est en turquoise et le cuivre en orange.

Nombre de tests	2500	tests
Le plus court	9.377	secondes
Le plus long	604.52	secondes
Temps moyen	104.91	secondes
Variance	59.05	secondes
Temps médian	93.37	secondes
Temps total	72.86	heures

**TABLE 6.1** – *Statistiques des temps de calcul pour la recherche des sites interstitiels.*

proche apporte certains avantages comparativement à l'approche systématique, mais comporte également certains inconvénients.

Avec une approche aléatoire, la parallélisation est plus facile. Étant donné que les positions sont choisies aléatoirement, il est possible de lancer plusieurs programmes effectuant des essais sur plusieurs machines et rassembler les données par la suite. Les différentes instances du programme n'ont pas besoin de communiquer entre elles ou de se synchroniser. Avec une approche systématique, les différentes instances du programme devraient communiquer ou se faire attribuer une plage de recherche manuellement.

L'approche aléatoire comporte aussi l'avantage de faciliter l'ajout d'essais. Par exemple, si l'on veut doubler le nombre d'essais afin de s'assurer d'avoir trouvé tous les sites, il suffit de laisser rouler les programmes plus longtemps jusqu'à doubler le nombre d'essais. Avec une approche systématique, il faut séparer l'espace de façon à ne pas effectuer des tests à partir des mêmes endroits.

Les résultats des recherches des sites interstitiels sont présentés à la Figure 6.2. On y remarque que les positions des atomes y sont bien regroupées. Ceci est particulièrement vrai pour les sites sur les diagonales, où tous les atomes se chevauchent et où l'on ne distingue qu'un seul atome. Les atomes sur les arêtes et le centre sont plus dispersés. Les 5 structures donnent des positions similaires.

La dispersion des atomes d'hydrogène dans le même plan que les atomes de cuivre dans la Figure 6.2c laisse penser que les atomes de cuivre exercent une répulsion plus faible que les atomes de palladium.

## 6.2 Définir les sites à partir des essais

### 6.2.1 Regroupement hiérarchique

Placer des atomes tests à l'intérieur de la structure permet d'obtenir une série de positions où l'hydrogène est stable. Ces essais devant être nombreux, plusieurs résultats correspondent à un seul et même site. On doit donc regrouper les points afin de savoir lesquels correspondent au même site, c'est-à-dire trouver les points qui sont proches les uns des autres. Il serait possible de faire ce travail manuellement, mais on désire automatiser le plus possible la recherche des sites. Pour ce faire, on utilise un algorithme de regroupement hiérarchique.

Le regroupement hiérarchique associe une donnée à un groupe si celle-ci est à une distance inférieure à une valeur  $r_0$  d'au moins un élément appartenant à ce groupe. En d'autres termes, une position  $\mathbf{r}$  appartient au groupe  $G^i = \{\mathbf{r}_j^i\}$  si  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^i| < r_0$  pour au moins une valeur de  $j$ . La façon de calculer la distance entre deux éléments peut varier et le regroupement hiérarchique peut s'appliquer à d'autres ensembles que des positions spatiales.

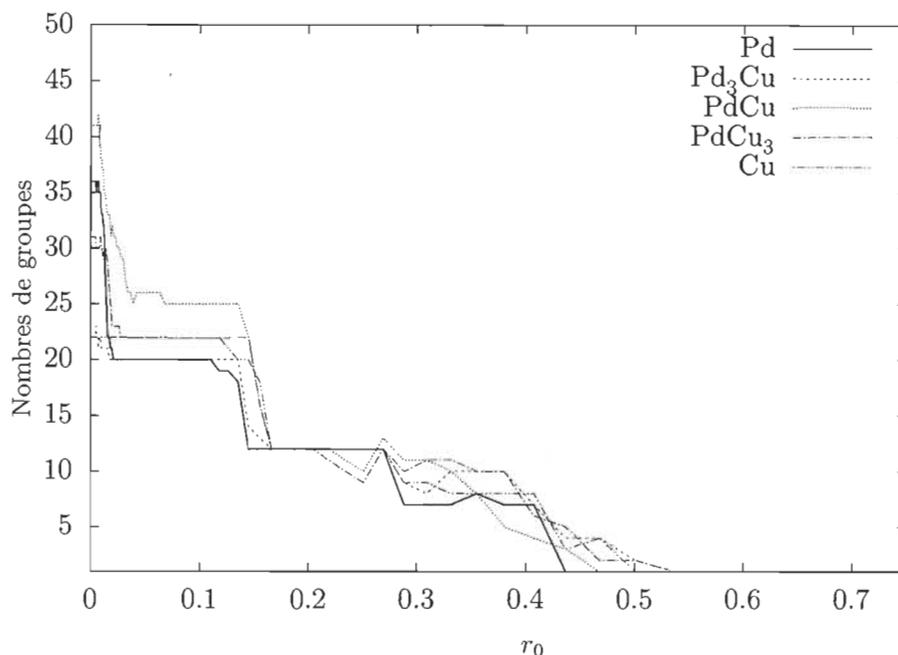
Dans les présents travaux, les données sont des positions dans un espace tridimensionnel et donc la distance euclidienne est utilisée comme critère de regroupement. À la Figure 6.3 on voit qu'une valeur de  $r_0$  entre 0.1 et 0.3 semble appropriée. La valeur  $r_0 = 0.1$  est utilisée pour la suite des travaux.

### 6.2.2 Tenir compte des symétries

La nature périodique de la structure et des résultats fournis par VASP doit être considérée avant d'effectuer le regroupement hiérarchique. Si l'on utilise les résultats bruts les groupes se situant sur ou proche des limites de la cellule unitaire auront tendance à dévier vers l'intérieur. Ceci est causé par le repositionnement des atomes à l'intérieur de la cellule unitaire si, lors des calculs, ils se retrouvent en dehors de la cellule unitaire. Par exemple, un atome situé à  $(-0.1, 0.5, 0.5)$  sera indiqué comme étant à  $(0.9, 0.5, 0.5)$ .

On doit aussi considérer la périodicité de la structure. Par exemple, si un atome est indiqué comme se trouvant sur une des faces de la cellule unitaire, un atome identique doit se trouver sur la surface opposée.

Il est possible de tenir compte de ces deux effets simultanément en dupliquant chaque atome test dans les 26 cellules entourant la cellule unitaire centrale. Par la suite, afin de



**FIGURE 6.3** – Nombres de groupes créés en fonction du paramètre  $r_0$ . n.b. Le nombre de groupes créés augmente à certains endroits même si le paramètre  $r_0$  augmente. Ceci est causé par l'algorithme qui ne gère pas la fusion de deux groupes. Ceci ne crée pas de problèmes si le paramètre  $r_0$  est suffisamment petit.

limiter l'effort de calcul nécessaire, seulement les atomes tests se trouvant dans un cube de 0.4 unité autour de la cellulaire unitaire sont conservés. Donc les atomes se trouvant dans un cube de 1.8 unité de côté, centré sur la cellule unitaire sont conservés pour le regroupement hiérarchique.

### 6.3 Relaxation des sites

Une fois les groupes trouvés, utiliser leurs positions moyennes et leurs énergies moyennes serait mal avisé. Effectivement, afin d'accélérer les calculs, les valeurs sont calculées avec une précision faible et elles ne peuvent être utilisées directement. On utilise les positions moyennes de chacun des groupes pour placer un atome d'hydrogène à cette position et effectuer une relaxation en trois étapes (voir Section 5.2). Ceci permet d'obtenir des résultats plus fiables des énergies et des positions.

## 6.4 Énergie de liaison

Une valeur intéressante à observer est l'énergie de liaison. Il s'agit de l'énergie qui lie un atome au cristal. Cette valeur peut être interprétée comme l'intensité avec laquelle est lié l'atome à la structure. Une valeur négative indique que la présence de cet atome dans la structure rend plus stable la structure. Donc, plus l'énergie de liaison est basse, plus l'atome sera lié fortement et aura tendance à rester à cet endroit. Inversement, une valeur positive indique une instabilité de la structure.

Pour évaluer l'énergie de liaison, on compare la somme de l'énergie de la structure et d'un atome d'hydrogène à l'énergie de la structure avec un atome d'hydrogène à l'intérieur de la structure. Avec  $E_{\text{metal+H}}$  comme l'énergie de la structure avec l'atome d'hydrogène dans sa structure,  $E_{\text{metal}}$  l'énergie de la structure seule et  $E_{\text{H}_2}$  l'énergie du dihydrogène gazeux, on peut écrire l'énergie de liaison comme

$$E_L = E_{\text{metal+H}} - \left( E_{\text{metal}} + \frac{1}{2} E_{\text{H}_2} \right). \quad (6.1)$$

Dans certaines situations, lorsque les différences d'énergies sont faibles, il peut être nécessaire d'effectuer une correction quantique en tenant compte de l'énergie du point zéro de l'hydrogène[KS03]. En notant l'énergie du point zéro comme  $E^{\text{ZP}}$  cette énergie avec correction s'écrit comme

$$E_L^{\text{czp}} = (E_{\text{metal+H}} - E_{\text{metal+H}}^{\text{ZP}}) - \left( E_{\text{metal}} + \frac{1}{2} (E_{\text{H}_2} - E_{\text{H}_2}^{\text{ZP}}) \right). \quad (6.2)$$

Dans le contexte de la théorie des états de transition, cette correction n'est pas nécessaire. Étant donné que la différence d'énergie entre les sites interstitiels et les états de transition sont considérés, la correction s'annule, tout comme la valeur de l'énergie de l'hydrogène libre et de la structure sans hydrogène.

## 6.5 Résultats

Les résultats complets du calcul des sites interstitiels sont disponibles dans l'annexe B. Des représentations visuelles des sites dans les structures sont présentées aux Figures 6.5, 6.6 et 6.7.

### 6.5.1 Précision des résultats

Il est compliqué d'évaluer la précision de résultats obtenus à l'aide de calculs numériques. Généralement, les calculs sont précis mais divergent des valeurs expérimentales à cause des approximations utilisées. La précision des calculs est limitée par la précision finie des calculs inhérent à la représentation numérique des nombres.

Lors d'une simulation numérique plusieurs paramètres vont influencer directement la précision des calculs et il serait théoriquement possible d'effectuer les calculs avec la précision maximale théoriquement possible. Par contre, ceci se ferait au coup d'un temps de calcul très long et généralement on limitera la précision des résultats tout en s'assurant que ceux-ci restent significatif.

Dans les présents travaux, il est raisonnable de considérer la précision comme correspondant au dernier chiffre indiqué.

### 6.5.2 Sites octaédriques

Le Tableau 6.2 compile les sites calculés pour les 5 structures. Seulement 4 sites sont présentés, car les sites identiques par translation sur les arêtes ont été combinés en une seule valeur. Le paramètre  $R$  correspond à la distance entre le centre de la cellule unitaire et le site interstitiel et permet de regrouper facilement les sites équivalents par symétrie. Nb est un identifiant unique pour un site et une structure donnée. La Probabilité correspond au pourcentage d'essais fait lors de la recherche de sites qui ont convergé vers ce site. Il s'agit donc d'un indicateur sur l'étendue d'un site, ou la grandeur de "l'attracteur" d'un site.

Les sites octaédriques, dans une structure cristalline de type cubique à face centrée, se trouvent au centre de la cellule unitaire et au centre de chaque arête du cube définissant la cellule unitaire. D'après les résultats expérimentaux de Rowe et al.[Row+72], les sites octaédriques correspondent aux lieux de résidence de l'hydrogène dans le palladium. On peut donc conclure que l'hydrogène passe la majeure partie de son temps autour des sites présentant la plus grande probabilité.

Si l'on compare ces résultats avec les résultats pour les sites tétraédriques (Tableau 6.3), on remarque que la probabilité pour les sites tétraédriques est plus basse, mais que l'énergie de liaison est également plus basse, ce qui indique que l'hydrogène y ait plus fortement lié. Ainsi, la seule valeur de l'énergie de liaison n'est pas suffisante pour déterminer les sites interstitiels ayant le plus d'importance, il faut également prendre en compte la probabilité.

L'ajout de cuivre dans le réseau cristallin fait augmenter rapidement l'énergie de liaison.

Même dans le cas de l'ajout de 25% de cuivre, soit la structure Pd<sub>3</sub>Cu, il ne reste plus qu'un seul site ayant une énergie négative. Il s'agit du site le plus éloigné de l'atome de cuivre (voir Figure 6.5b). L'atome de cuivre fait donc augmenter l'énergie de liaison des sites environnants.

Ces résultats laissent à penser que l'ajout d'une petite quantité de cuivre dans la membrane pourrait augmenter la vitesse de la dynamique de l'hydrogène sans diminuer de façon significative la capacité d'adsorption de la structure. En augmentant l'énergie du site interstitiel, on diminue la barrière de potentiel à franchir pour effectuer un saut. L'atome d'hydrogène passera donc plus rapidement d'un site à l'autre. Par contre, une trop grande quantité de cuivre pourrait devenir problématique, car l'atome d'hydrogène pénétrera difficilement la structure.

### 6.5.3 Sites tétraédriques

Les sites tétraédriques sont situés sur les diagonales du cube. Leurs énergies de liaison sont plus basses que celle des sites octaédriques, mais expérimentalement les atomes d'hydrogène ne semblent pas y passer beaucoup de temps. On observe d'ailleurs que la probabilité qu'un atome placé aléatoirement dans le réseau s'y trouve attiré est faible.

Bien que les atomes d'hydrogène ne restent pas longtemps autour de ces sites, Kamakoti et Sholl observèrent numériquement[KS05] qu'ils semblent jouer un rôle lors de la diffusion en étant un site transitoire entre deux sites octaédriques. L'ajout de cuivre dans la structure fait augmenter rapidement l'énergie de ces sites et pourrait encore une fois augmenter la dynamique.

### 6.5.4 Autres sites

Lors de la recherche, certains sites ont été trouvés à des endroits inattendus. La plupart de ces sites n'ont été trouvés qu'à une seule reprise sur 500 essais. Il s'agit donc de site à très faible probabilité. À l'exception du palladium, leurs énergies sont positives.

Plus d'investigation serait nécessaire pour déterminer s'il s'agit d'erreurs de calculs ou de sites interstitiels réels. Leurs positions dans le réseau cristallin sont similaires pour les 5 structures, même si certains sites manquent. Plus d'essai permettrait probablement de trouver tout ces sites en concordance à la symétrie du problème. Ceci laisse croire qu'il s'agit bel et bien de sites interstitiels. Si c'est le cas, ceux-ci pourraient avoir un impact sur la diffusion en étant des sites transitoires rapides.

### 6.5.5 Temps de calcul

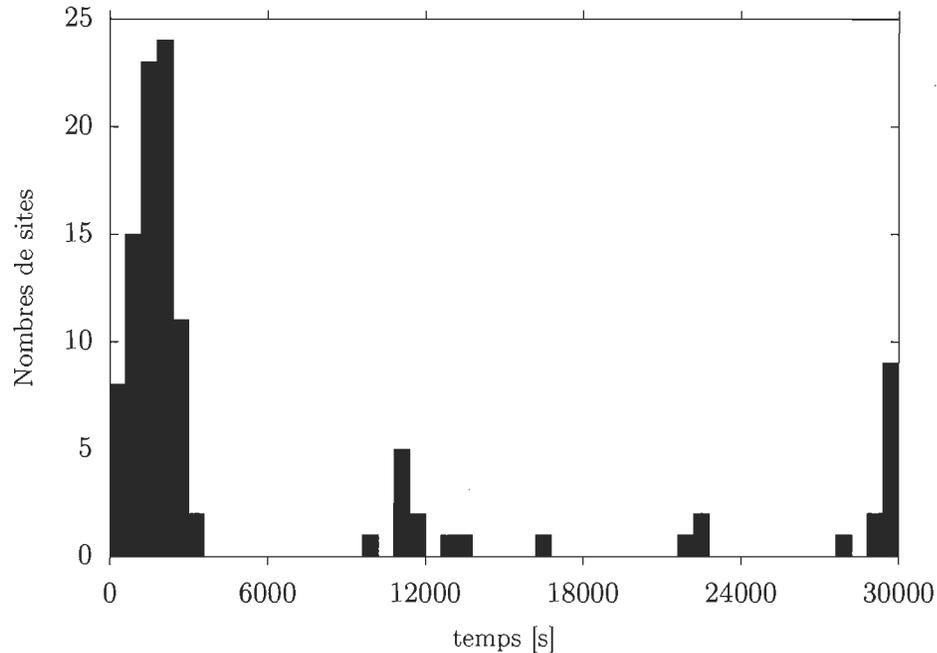


FIGURE 6.4 – Histogramme du temps de calcul de la relaxation des sites interstitiels.

Le temps de calcul pour la relaxation des sites est près de trois fois plus long que la recherche des sites et beaucoup plus long que le calcul des structures simples. Une grande disparité dans les temps de calcul existe. Certains calculs ne prennent que quelques dizaines de minutes, alors que d'autres prennent plus de huit heures.

L'ajout d'un atome d'hydrogène fait augmenter significativement le temps de calcul, comparativement au même calcul sans l'hydrogène. Ceci est causé par la brisure des symétries de la structure. Effectivement, afin de minimiser le temps de calcul, VASP utilise grandement les symétries des systèmes. En ajoutant un atome dans la structure, on lui enlève la possibilité d'utiliser un grand nombre de ces simplifications.

La relaxation des sites interstitiels est l'un des principaux efforts de calcul. En se basant sur le temps de calcul de structures  $2 \times 2 \times 2$ , on peut estimer le temps de calcul des sites interstitiels d'une cellule unitaire de 32 atomes à plus de 6 mois. Il est donc nécessaire d'effectuer ces calculs sur superordinateurs.

Structure	Nb	Énergie de liaison [eV]	Probabilité [%]	R
Pd	00	-0.16266	16.2	0.707
	01	-0.16266	19.2	0.002
	02	-0.16267	16.2	0.706
	03	-0.16267	15.6	0.706
Pd <sub>3</sub> Cu	00	-0.11982	17.0	0.707
	01	0.02379	16.6	0.000
	02	0.02369	16.6	0.707
	03	0.02352	14.2	0.707
PdCu	00	0.01334	18.0	0.707
	01	0.01336	13.0	0.707
	02	0.21729	17.8	0.702
	03	0.21709	15.4	0.003
PdCu <sub>3</sub>	00	0.40377	14.4	0.707
	01	0.40375	17.4	0.707
	02	0.40374	17.2	0.707
	11	0.64140	17.6	0.001
Cu	00	0.43946	16.8	0.707
	01	0.43947	18.0	0.707
	02	0.43945	11.2	0.707
	03	0.43945	15.4	0.000

TABLE 6.2 – Sites octaédriques pour les 5 structures.

Structure	Énergie de liaison moyenne [eV]	Probabilité [%]
Pd	-0.17793	31.0
Pd <sub>3</sub> Cu	0.02132	33.8
PdCu	0.10996	33.0
PdCu <sub>3</sub>	0.41286	30.6
Cu	0.46809	36.4

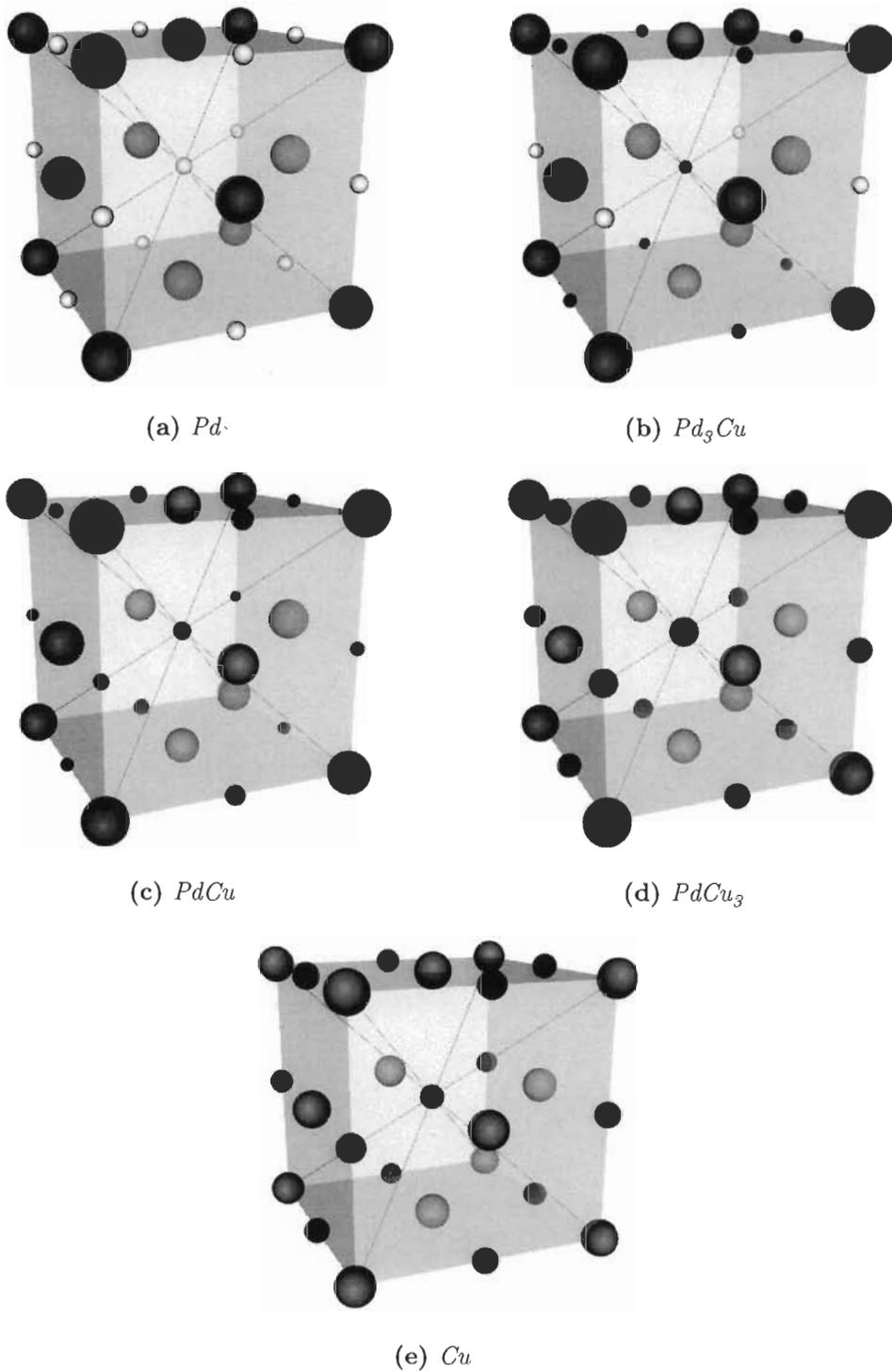
TABLE 6.3 – Résumé des valeurs des sites tétraédriques.

---

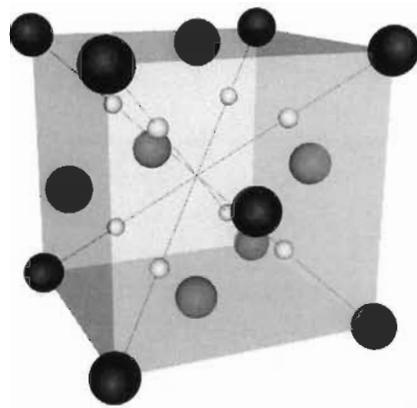
Nombre de sites	109	sites
Le plus court	0.307	heures
Le plus long	8.209	heures
Temps moyen	1.961	heures
Variance	2.451	heures
Temps médian	0.823	heures
Temps total	8.9	jours

---

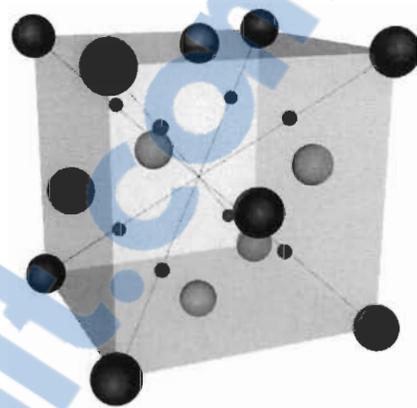
TABLE 6.4 – *Statistiques des temps de calcul de la relaxation des sites interstitiels*



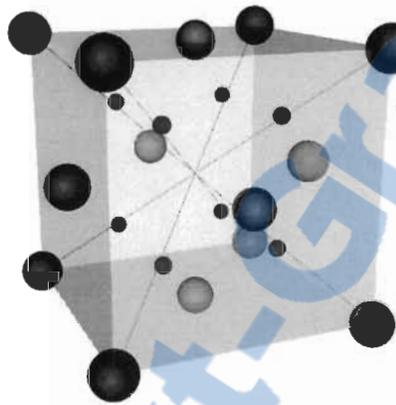
**FIGURE 6.5** – Sites octaédriques pour les 5 structures étudiées. Les résultats présentent la position finale de l'atome d'hydrogène après relaxation. Le palladium est en turquoise et le cuivre en orange. Les sites avec une énergie de liaison négative sont en blanc, ceux avec une énergie positive en noir. Le rayon des sphères des sites interstitiels est proportionnel à la valeur absolue de leur énergie de liaison.



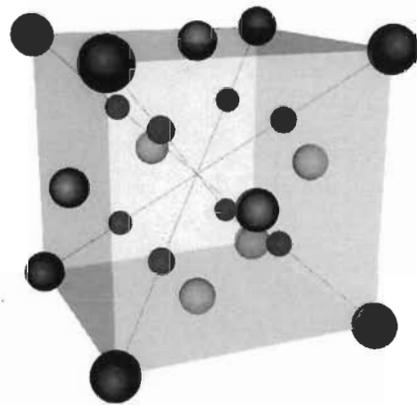
(a) Pd



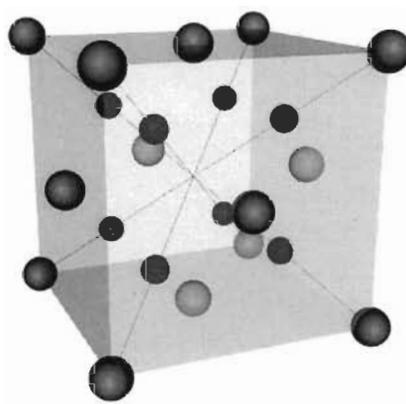
(b) Pd<sub>3</sub>Cu



(c) PdCu

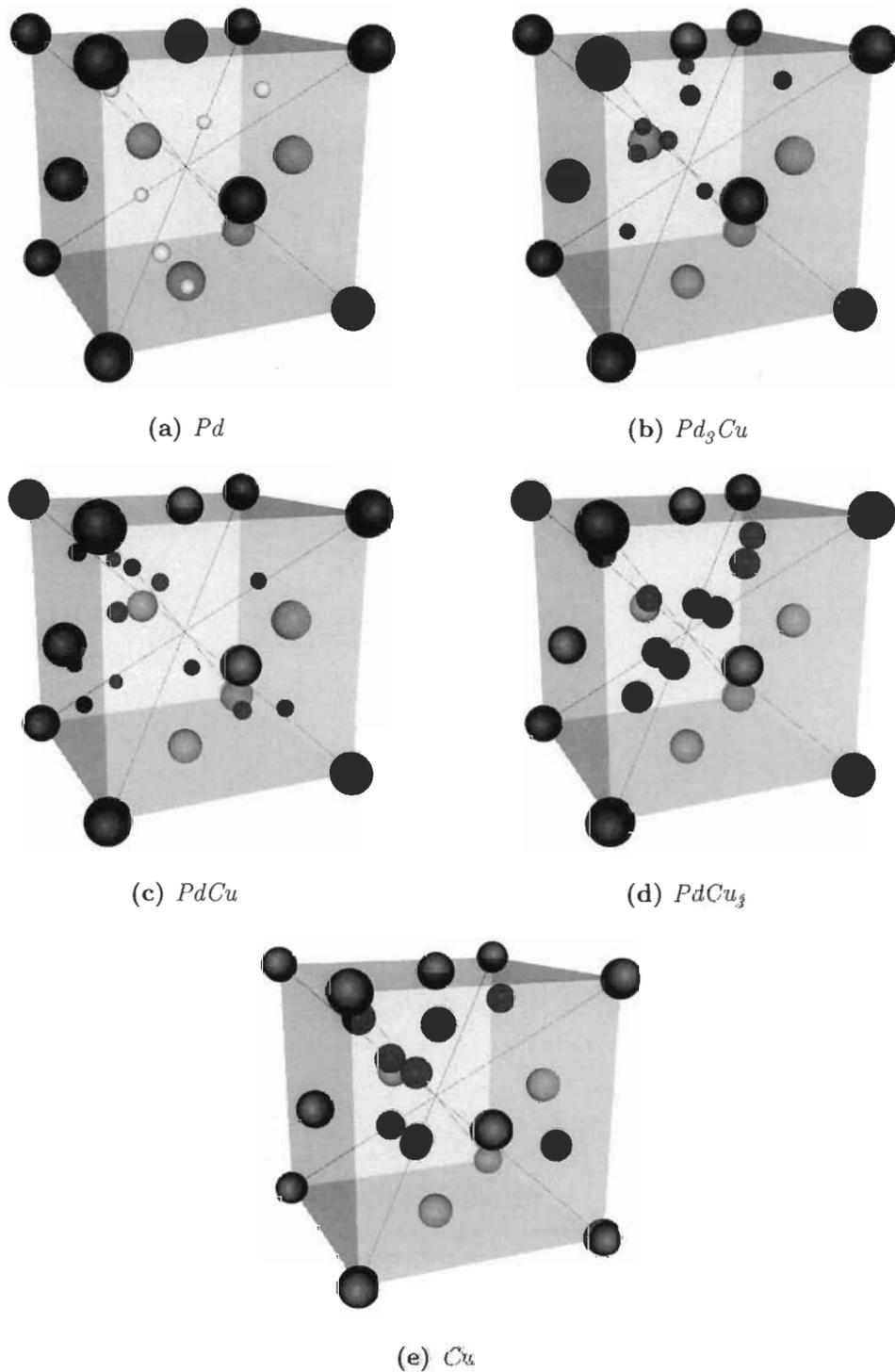


(d) PdCu<sub>3</sub>



(e) Cu

**FIGURE 6.6** – Sites tétraédriques pour les 5 structures étudiées. Les résultats présentent la position finale de l'atome d'hydrogène après relaxation. Le palladium est en turquoise et le cuivre en orange. Les sites avec une énergie de liaison négative sont en blanc, ceux avec une énergie positive en noir. Le rayon des sphères indiquant des sites interstitiels est proportionnel à la valeur absolue de leur énergie de liaison.



**FIGURE 6.7** – Les autres sites pour les 5 structures étudiées. Les résultats présentent la position finale de l'atome d'hydrogène après relaxation. Le palladium est en turquoise et le cuivre en orange. Les sites avec une énergie de liaison négative sont en blanc, ceux avec une énergie positive en noir. Le rayon des sphères indiquant des sites interstitiels est proportionnel à la valeur absolue de leur énergie de liaison.



## Conclusion

Les membranes métalliques à base de palladium possèdent de nombreuses propriétés intéressantes pour la purification par filtration de gaz d'hydrogène. À l'aide de calcul numérique, on désire approfondir la connaissance des processus physiques à l'origine de la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur des membranes. L'objectif du présent travail est de faire une première étude des théories et méthodes permettant la simulation de la diffusion au niveau moléculaire, d'effectuer les premières étapes des simulations et d'évaluer les besoins en puissance à des recherches plus approfondies. L'étude numérique s'attarde aux alliages simples de palladium-cuivre.

L'étude théorique comprend la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la théorie des états de transitions (TST) et la dynamique Monte-Carlo. La DFT permet de simuler les structures et de calculer les forces et énergies. L'utilisation d'une dynamique Monte-Carlo permet d'alléger grandement l'effort de calcul nécessaire, mais nécessite de connaître les taux de réactions. Ceux-ci peuvent être obtenus à l'aide de la théorie des états de transitions.

Afin d'obtenir une précision suffisante lors des calculs DFT, le calcul des énergies est effectué en trois étapes. On commence par l'optimisation de la position des ions, par la suite on optimise le volume et finalement on calcule l'énergie. Cette approche permet d'obtenir une structure minimisant les erreurs dues à la DFT et aux calculs numériques. Les résultats obtenus concordent avec les résultats expérimentaux et ceux obtenus par d'autres études. Cette relaxation en trois étapes est utilisée pour calculer les structures initiales et les sites interstitiels.

L'algorithme de dynamique Monte-Carlo fut codé et testé. Son implémentation est simple et le calcul est rapide.

Les sites interstitiels furent trouvés en utilisant un algorithme de recherche aléatoire suivi d'un regroupement hiérarchique. Les positions approximatives des sites interstitiels furent ainsi trouvées. Une relaxation fut ensuite effectuée sur les positions trouvées afin de déterminer avec précision la position et l'énergie des sites interstitiels. Les résultats de ces

calculs concordent avec les résultats expérimentaux disponibles. Il fut déterminé que les sites octaédriques constituent les principaux sites par leurs rayons d'attraction, mais que les sites tétraédriques ont une énergie de liaison plus basse, donc plus stable. Certains sites ont été trouvés à des endroits inattendus. L'impact de l'ajout de cuivre dans la structure tend à augmenter l'instabilité des sites interstitiels et pourrait ainsi permettre d'augmenter la vitesse de la dynamique de diffusion. Par contre, les structures contenant beaucoup de cuivre lient très peu l'hydrogène et une trop grande quantité de cuivre limiterait l'adsorption de l'hydrogène.

La théorie autour des étapes suivantes de la modélisation de la diffusion fut présentée. Il s'agit de la recherche des états de transitions en utilisant soit la méthode "nudged elastic band" ou la méthode "dimer". Les taux de réaction peuvent être calculés à l'aide de la TST. Celle-ci nécessite de calculer la différence d'énergies entre le site interstitiel et l'état de transition et d'obtenir les fréquences de vibration de l'hydrogène à ces endroits. La différence d'énergie peut être calculée à l'aide de la DFT et les fréquences de vibration à partir de la matrice hessienne (elle-même calculée avec la DFT). L'algorithme de dynamique Monte-Carlo peut ensuite être appliqué et le coefficient de diffusion calculé à partir de la relation d'Einstein.

L'effort de calcul nécessaire se situe principalement au niveau du calcul et de la relaxation des sites interstitiels et des états de transitions. L'étude sur des structures complexes et plus larges nécessitera l'utilisation de supercalculateurs. La puissance d'un ordinateur de bureau ne sera pas suffisante, car le temps de calcul se comptera alors en mois et années.

De futures recherches pourront s'attarder à l'effet du désordre sur la diffusion de l'hydrogène, l'importance des sites autres qu'octaédriques et tétraédriques, à effectuer des calculs sur des structures plus grandes et étudier des alliages différents et ternaires.

À des fins d'optimisation, il serait intéressant de développer un algorithme de recherche des sites excluant les espaces déjà explorés ou d'utiliser les symétries des systèmes pour éviter de faire des calculs redondants.

## Appendice A : Paramètres pour VASP

### A.1 INCAR

Le fichier INCAR est un fichier d'entrée de VASP qui permet de configurer le type de simulation, les algorithmes utilisés et les paramètres. Dans le Tableau A.1 sont consignés les paramètres utilisés dans les différentes étapes du calcul. Une discussion approfondie de la signification des paramètres peut être consultée sur le site du manuel de VASP[KMJ].

#### A.1.1 PREC

Le paramètre PREC influe sur plusieurs valeurs internes liées à la précision des calculs. Afin d'avoir une précision plus grande lors du calcul d'énergie, PREC est à 'Accurate'. Pour les autres simulations, le paramètre est à sa valeur par défaut de 'Normal'.

#### A.1.2 IBRION

Le paramètre IBRION contrôle la façon dont les ions sont déplacés et le type de calcul effectué. Pour la relaxation on utilise IBRION=1, et pour la recherche des sites on utilise IBRION=2. IBRION=1 utilise un algorithme de type quasi newtonien pour relaxer les ions dans leurs positions de moindre énergie [APJ92]. Cet algorithme est rapide et efficace lorsque les ions sont proches de leurs positions d'équilibre. Lors de la recherche des sites interstitiels, le positionnement aléatoire peut placer l'atome d'hydrogène dans des positions qui sont loin d'un minimum d'énergie. Dans ces conditions, la méthode du gradient conjugué est plus efficace et donc on utilise IBRION=2 pour cette partie du calcul.

#### A.1.3 ISIF

Le paramètre ISIF contrôle les parties du système pouvant être modifiées : les ions, la forme de la cellule unitaire ou son volume. Dans la première étape de la relaxation, on

Paramètre	A - Relaxation des ions	B - Relaxation du volume	C - Calcul de l'énergie	Recherche des sites
PREC	'Normal'	'Normal'	'Accurate'	'Normal'
IBRION	1	1	1	2
ISIF	4	7	2	2
ENCUT	630	630	630	300
EDIFF	5E-5	5E-5	1E-5	5E-3
EDIFFG	-1E-5	-1E-5	-1E-5	-1E-1
ISMEAR	2	2	-5	2
POTIM	0.425	0.425	0.425	1.5
MAXMIX	60	60	60	80
NFREE	20	20	20	-
VOSKOWN	1	1	1	1

TABLE A.1 – Paramètre dans le fichier INCAR de VASP utilisés pour les différents calculs.

permet aux ions de bouger et de modifier la forme de la cellule unitaire (ISIF=4). Ensuite, on effectue une relaxation en permettant seulement au volume de changer (ISIF=7). Finalement, pour le calcul d'énergie, on permet seulement aux ions de bouger (ISIF=2), mais ceux-ci ne bougeront pas, car bloqués dans le fichier POSCAR (voir Section A.2). Pour la recherche de sites interstitiels, on permet aux ions de bouger (ISIF=2), mais seulement l'atome d'hydrogène sera libre de bouger dans le fichier POSCAR.

#### A.1.4 ENCUT

La valeur de ENCUT correspond à l'énergie maximale (en eV) considérée dans la sommation du jeu de fonction de base (voir Section 3.5). Plus la valeur est élevée, plus les calculs seront précis, mais plus que le temps de calcul sera long. C'est l'un des principaux facteurs jouant sur le temps de calcul. Il est conseillé d'utiliser la même valeur pour un ensemble de simulation afin que les comparaisons d'énergies soient significatives.

Il est possible d'effectuer une convergence sur ce paramètre. C'est-à-dire effectuer une série de calculs similaires en ne variant que ce paramètre afin de trouver la valeur minimale où une augmentation de la valeur de ENCUT ne permet pas d'obtenir une plus grande précision sur l'énergie calculée.

Ce paramètre peut être omis, car une valeur raisonnable est fournie dans les fichiers

POTCAR (voir Section A.3), mais afin d'avoir une cohérence entre les différentes simulations, limiter l'effet des forces de Pulay et obtenir une grande précision sur l'énergie calculée le paramètre ENCUT est fixé à 630. Pour la recherche des sites, seulement la position approximative des sites est nécessaire et afin de diminuer le temps de calcul, cette valeur est à 300.

#### A.1.5 EDIFF, EDIFFG

Les conditions d'arrêts des algorithmes de minimisation de l'énergie sont déterminées par les paramètres EDIFF et EDIFFG. Plus ces paramètres sont petits, plus l'énergie calculée est précise. EDIFF est associé aux itérations de la structure électrique, EDIFFG aux itérations pour minimiser les forces agissant sur les atomes libres. Les boucles sont arrêtées lorsque la variation d'énergie entre deux itérations est plus petite que la valeur de EDIFF (ou EDIFFG). Si la valeur de EDIFFG est négative, les itérations arrêtent lorsque toutes les forces sont plus petites que  $|\text{EDIFFG}|$ .

Les paramètres EDIFF et EDIFFG sont plus élevés pour la recherche de sites ( $5 \cdot 10^{-3}$  et 0.1). Pour plus de précision, ces valeurs sont plus basses pour les relaxations ( $5 \cdot 10^{-5}$  et  $-10^{-5}$ ). Pour encore plus de précision lors du calcul d'énergie, le paramètre EDIFF est  $-10^{-5}$ .

#### A.1.6 ISMEAR

Le paramètre ISMEAR indique comment est déterminée l'occupation partielle des orbitales. Les valeurs utilisées suivent les recommandations faites dans le manuel de VASP.

#### A.1.7 POTIM

Dans les calculs avec IBRION=1,2 ou 3, le paramètre POTIM correspond à un facteur multiplicateur pour les forces. Une valeur plus faible diminue la longueur des déplacements effectués par les algorithmes de minimisation et permet d'obtenir une plus grande précision sur la position, mais augmente le temps de calcul. Une valeur trop faible peut faire arrêter les algorithmes de minimisation hâtivement (voir Section A.1.5).

La valeur utilisée pour les relaxations et le calcul d'énergie est le résultat d'un calcul tel que proposé dans le manuel VASP. Pour la recherche des sites interstitiels, la valeur a été grandement augmentée afin d'accélérer les calculs.

### A.1.8 MAXMIX

MAXMIX est un paramètre qui n'existe que dans les versions de VASP 4.4 et les suivantes. Il permet de déterminer le nombre de vecteurs gardés en mémoire durant le mélangeur Pulay ou Bruyén. Augmenter ce paramètre rend la simulation plus exigeante en mémoire, mais diminue le nombre d'itérations nécessaire pour les relaxations. On dispose de beaucoup de mémoire vive pour les calculs et ainsi ce paramètre est à une valeur élevée.

### A.1.9 NFREE

NFREE permet de définir le nombre de degrés de liberté pour les simulations faites avec IBRION=1. La valeur de 20 est utilisée. Le manuel de VASP indique qu'une valeur supérieure à 20 n'est pas nécessaire.

### A.1.10 VOSKOWN

En définissant le paramètre VOSKOWN à 1, on indique à VASP d'utiliser l'interpolation de Vosko, Wilk et Nusair pour la fonction d'échange et de corrélation[VWN80]. Ceci permet d'augmenter la précision sur le moment magnétique et l'énergie magnétique.

## A.2 POSCAR

Le fichier POSCAR contient les informations concernant la structure de la cellule unitaire, la position des atomes et leurs types. Il indique également les atomes pouvant bouger.

La Figure A.1 présente un exemple de fichier POSCAR pour la recherche des sites interstitiels. La ligne 1 est un nom donné à la simulation qui n'a aucun impact sur les calculs. La ligne 2 est un facteur d'échelle qui multiplie les valeurs définissant la cellule unitaire. Les lignes 3-5 sont la matrice de la cellule unitaire. La ligne 6 est la liste des éléments tels qu'apparaissant dans le fichier POTCAR et dans la liste de positions. La ligne 7 est le nombre d'atomes de chaque élément. La ligne 8 indique qu'on détermine individuellement si chaque atome peut bouger ou non. La ligne 9 indique que les positions sont relatives à la cellule unitaire. Les lignes suivantes sont la liste des positions des atomes en concordance avec les lignes 6 et 7. Sur chaque ligne de position, les trois premiers chiffres indiquent la position, les 3 lettres indiquent si l'atome peut se déplacer dans cette direction (F=False, T=True).

```

1 Recherche de sites
2 1.0000000000000000
3 3.9329860080779091 0.0000000000000000 0.0000000000000000
4 0.0000000000000000 3.9329860080779091 0.0000000000000000
5 0.0000000000000000 0.0000000000000000 3.9329860080779091
6 Pd H
7 4 1
8 Selective dynamics
9 Direct
10 0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
11 0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.0000000000000000 F F F
12 0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000 F F F
13 0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000 F F F
14 0.1070530918662201 0.0745705205891647 0.4772698601699497 T T T

```

FIGURE A.1 – Exemple de fichier POSCAR

Dans les relaxations A et B, tous les atomes peuvent bouger, dans le calcul de l'énergie aucun atome ne peut bouger, dans la recherche des sites, seulement l'atome d'hydrogène peut bouger.

### A.3 POTCAR

Le fichier POTCAR contient les pseudopotentiels des atomes. Il est créé à partir des fichiers POTCAR de base fournis avec le logiciel VASP. Ces POTCAR sont de volumineux fichiers précalculés contenant le potentiel pour un élément. Le fichier POTCAR qu'on doit fournir à VASP est créé en concaténant les fichiers POTCAR de base dans le même ordre que les éléments du fichier POSCAR (ligne 6).

Les créateurs de VASP demandent de citer [Blö94] lorsqu'on utilise leurs potentiels précalculés PAW ("projector augmented-wave").

**Rapport-Gratuit.com**

## Appendice B : Résultats pour les sites interstitiels

Cet appendice contient un sommaire des résultats du calcul des sites interstitiels.

La colonne "Nb" est un nombre permettant d'identifier facilement un site à des fins de discussion. Il n'a d'autres significations que d'être un nombre donné de façon séquentielle aux groupes créés lors du regroupement hiérarchique et classés selon l'énergie libre avant relaxation. L'énergie est peu variée après la relaxation du site.

L'énergie libre est exprimée en angström. Il s'agit d'une valeur fournie directement par VASP lors d'un calcul.

L'énergie de liaison est calculée à partir de l'Équation 6.1 et des énergies libres de la structure initiale (Table 5.3). L'énergie libre du dihydrogène fut calculée à  $-6.773 \text{ \AA}$ . Kamakoti et Sholl ont calculé  $-6.67 \text{ \AA}$  [KS03].

La probabilité correspond à la portion des essais correspondant à ce site. Cette valeur est donc la probabilité qu'un atome d'hydrogène placer aléatoirement dans la structure et relaxé se retrouve à cette position. La probabilité est donc proportionnelle au "rayon d'attraction" du site.

"X", "Y" et "Z" sont les positions, relativement à la cellule unitaire, du site interstitiel.

"R" correspond à la distance euclidienne entre le centre de la cellule unitaire et la position du site. Cette valeur permet de repérer plus facilement les sites équivalents par symétrie.

La colonne "Site type" indique si le site appartient à la catégorie des sites octaédriques (O), tétraédriques (T) ou qu'il s'agit d'un autre site (A).

Nb	Énergie libre [eV]	Énergie de liaison [eV]	Probabilité [%]	X	Y	Z	R	Site type
00	-24.42127	-0.16266	16.2	1.000	0.501	1.000	0.707	O
01	-24.42127	-0.16266	19.2	0.502	0.500	0.498	0.002	O
02	-24.42128	-0.16267	16.2	0.499	0.001	1.000	0.706	O
03	-24.42128	-0.16267	15.6	1.000	0.999	0.500	0.706	O
04	-24.43621	-0.17760	3.4	0.750	0.748	0.250	0.432	T
05	-24.43661	-0.17800	3.8	0.249	0.750	0.250	0.433	T
06	-24.43660	-0.17799	3.4	0.750	0.749	0.750	0.433	T
07	-24.43661	-0.17800	4.6	0.250	0.250	0.750	0.433	T
08	-24.43669	-0.17808	4.4	0.251	0.750	0.750	0.433	T
09	-24.43647	-0.17786	4.8	0.750	0.249	0.250	0.434	T
10	-24.43657	-0.17796	4.6	0.750	0.250	0.750	0.433	T
11	-24.43659	-0.17798	2.0	0.249	0.250	0.250	0.433	T
12	-24.32731	-0.06870	0.2	0.643	0.857	0.857	0.524	A
13	-24.32706	-0.06845	0.2	0.357	0.357	0.643	0.248	A
14	-24.32721	-0.06860	0.2	0.855	0.144	0.645	0.523	A
15	-24.32718	-0.06858	0.4	0.356	0.644	0.356	0.249	A
16	-24.32724	-0.06864	0.2	0.145	0.355	0.857	0.524	A
17	-24.32743	-0.06882	0.2	0.856	0.856	0.356	0.523	A
18	-24.32716	-0.06855	0.2	0.144	0.856	0.644	0.523	A
19	-24.42767	-0.16907	0.2	0.757	0.250	0.710	0.416	A

TABLE B.1 – Sites interstitiels pour le Pd

Nb	Énergie libre [eV]	Énergie de liaison [eV]	Probabilité [%]	X	Y	Z	R	Site type
00	-23.29015	-0.11982	17.0	1.000	0.500	1.000	0.707	O
01	-23.14654	0.02379	16.6	0.500	0.500	0.500	0.000	O
02	-23.14664	0.02369	16.6	0.500	1.000	0.000	0.707	O
03	-23.14681	0.02352	14.2	0.000	0.000	0.500	0.707	O
04	-23.14900	0.02133	4.4	0.253	0.245	0.255	0.431	T
05	-23.14898	0.02134	4.0	0.255	0.753	0.255	0.429	T
06	-23.14900	0.02133	4.0	0.747	0.755	0.745	0.431	T
07	-23.14896	0.02136	3.8	0.253	0.245	0.745	0.431	T
08	-23.14904	0.02129	5.0	0.255	0.754	0.747	0.431	T
09	-23.14900	0.02133	4.4	0.745	0.245	0.746	0.431	T
10	-23.14903	0.02130	4.2	0.745	0.754	0.255	0.429	T
11	-23.14901	0.02132	4.0	0.745	0.246	0.255	0.429	T
12	-22.96937	0.20096	0.2	0.638	0.854	0.152	0.515	A
13	-22.96935	0.20098	0.2	0.153	0.136	0.649	0.524	A
14	-22.97010	0.20023	0.2	0.642	0.652	0.644	0.253	A
15	-22.96987	0.20046	0.4	0.358	0.348	0.357	0.253	A
16	-22.98349	0.18684	0.2	0.359	0.651	0.643	0.251	A
17	-22.97023	0.20010	0.2	0.849	0.857	0.641	0.519	A
18	-22.98412	0.18621	0.2	0.150	0.857	0.359	0.519	A
19	-23.05540	0.11493	0.2	0.837	0.664	0.836	0.503	A

TABLE B.2 – Sites interstitiels pour le  $Pd_3Cu$

Nb	Énergie libre [eV]	Énergie de liaison [eV]	Probabilité [%]	X	Y	Z	R	Site type
00	-21.86033	0.01334	18.0	0.000	0.501	0.000	0.707	O
01	-21.86032	0.01336	13.0	0.498	1.000	1.000	0.707	O
02	-21.65638	0.21729	17.8	0.005	0.003	0.500	0.702	O
03	-21.65659	0.21709	15.4	0.503	0.501	0.500	0.003	O
04	-21.76374	0.10994	5.0	0.750	0.750	0.730	0.422	T
05	-21.76372	0.10995	4.8	0.250	0.750	0.730	0.422	T
06	-21.76372	0.10996	4.2	0.250	0.250	0.731	0.422	T
07	-21.76375	0.10993	3.0	0.750	0.750	0.270	0.422	T
08	-21.76367	0.11001	4.8	0.250	0.250	0.270	0.422	T
09	-21.76372	0.10996	3.8	0.250	0.750	0.270	0.422	T
10	-21.76374	0.10994	4.2	0.750	0.250	0.730	0.422	T
11	-21.76367	0.11000	3.2	0.750	0.250	0.270	0.422	T
12	-21.67012	0.20356	0.2	0.767	0.234	0.366	0.400	A
13	-21.67051	0.20317	0.2	0.266	0.267	0.363	0.358	A
14	-21.76368	0.11000	0.4	0.734	0.735	0.292	0.391	A
15	-21.67047	0.20321	0.2	0.267	0.733	0.637	0.357	A
16	-21.76373	0.10995	0.2	0.235	0.234	0.710	0.430	A
17	-21.76368	0.10999	0.2	0.765	0.765	0.709	0.429	A
18	-21.76371	0.10997	0.2	0.235	0.765	0.709	0.430	A
19	-21.68463	0.18905	0.2	0.319	0.181	0.881	0.529	A
20	-21.69018	0.18349	0.2	0.690	0.810	0.893	0.536	A
21	-21.68354	0.19014	0.2	0.181	0.319	0.880	0.528	A
22	-21.68704	0.18663	0.2	0.816	0.684	0.886	0.532	A
23	-21.68290	0.19077	0.2	0.681	0.181	0.121	0.528	A
24	-21.68698	0.18670	0.2	0.317	0.817	0.886	0.532	A

TABLE B.3 – Sites interstitiels pour le PdCu

Nb	Énergie libre [eV]	Énergie de liaison [eV]	Probabilité [%]	X	Y	Z	R	Site type
00	-19.92981	0.40377	14.4	1.000	1.000	0.500	0.707	O
01	-19.92982	0.40375	17.4	1.000	0.500	0.000	0.707	O
02	-19.92984	0.40374	17.2	0.500	1.000	1.000	0.707	O
03	-19.92061	0.41296	2.8	0.265	0.265	0.736	0.407	T
04	-19.92081	0.41276	3.2	0.735	0.265	0.736	0.408	T
05	-19.92081	0.41277	4.8	0.735	0.264	0.264	0.408	T
06	-19.92084	0.41274	3.0	0.736	0.735	0.735	0.408	T
07	-19.92049	0.41308	4.2	0.265	0.264	0.265	0.407	T
08	-19.92081	0.41276	4.6	0.735	0.736	0.265	0.408	T
09	-19.92059	0.41298	4.4	0.265	0.735	0.736	0.407	T
10	-19.92073	0.41285	3.6	0.264	0.735	0.265	0.407	T
11	-19.69217	0.64140	17.6	0.501	0.500	0.500	0.001	O
12	-19.62032	0.71326	0.2	0.594	0.596	0.406	0.164	A
13	-19.61996	0.71361	0.4	0.404	0.593	0.408	0.162	A
14	-19.62034	0.71324	0.2	0.595	0.407	0.593	0.162	A
15	-19.62044	0.71313	0.2	0.407	0.404	0.593	0.163	A
16	-19.75120	0.58237	0.2	0.853	0.387	0.840	0.503	A
17	-19.91382	0.41976	0.2	0.754	0.711	0.756	0.418	A
18	-19.72831	0.60527	0.4	0.371	0.855	0.140	0.522	A
19	-19.77838	0.55520	0.4	0.824	0.824	0.409	0.467	A
20	-19.77866	0.55492	0.4	0.176	0.824	0.591	0.467	A
21	-19.77821	0.55536	0.2	0.410	0.825	0.824	0.467	A

TABLE B.4 – Sites interstitiels pour le  $PdCu_3$

Nb	Énergie libre [eV]	Énergie de liaison [eV]	Probabilité [%]	X	Y	Z	R	Site type
00	-17.90124	0.43946	16.8	0.000	0.500	0.000	0.707	O
01	-17.90123	0.43947	18.0	0.500	0.000	1.000	0.707	O
02	-17.90124	0.43945	11.2	1.000	0.000	0.500	0.707	O
03	-17.90125	0.43945	15.4	0.500	0.500	0.500	0.000	O
04	-17.87261	0.46809	3.2	0.251	0.251	0.251	0.432	T
05	-17.87262	0.46808	3.4	0.251	0.749	0.251	0.432	T
06	-17.87261	0.46809	5.8	0.251	0.249	0.751	0.433	T
07	-17.87262	0.46808	5.0	0.751	0.749	0.751	0.434	T
08	-17.87263	0.46807	5.2	0.749	0.751	0.249	0.433	T
09	-17.87262	0.46807	4.6	0.751	0.249	0.251	0.433	T
10	-17.87250	0.46819	5.2	0.750	0.249	0.750	0.433	T
11	-17.87262	0.46807	4.0	0.249	0.749	0.751	0.433	T
12	-17.67874	0.66196	0.2	0.626	0.377	0.624	0.215	A
13	-17.67871	0.66199	0.2	0.861	0.861	0.639	0.529	A
14	-17.67877	0.66192	0.2	0.360	0.860	0.140	0.527	A
15	-17.67862	0.66208	0.2	0.639	0.861	0.861	0.529	A
16	-17.67870	0.66199	0.2	0.361	0.361	0.639	0.241	A
17	-17.67866	0.66204	0.2	0.640	0.639	0.639	0.242	A
18	-17.67892	0.66178	0.2	0.860	0.360	0.140	0.528	A
19	-17.67874	0.66196	0.2	0.359	0.640	0.640	0.243	A
20	-17.67873	0.66196	0.4	0.640	0.860	0.140	0.528	A
21	-17.67888	0.66182	0.2	0.640	0.361	0.639	0.242	A

TABLE B.5 – Sites interstitiels pour le Cu

## Appendice C : Système d'unités atomique de Hartree

Le système international d'unités (SI) est un standard très utile pour communiquer des résultats sur une base commune. Lorsque vient le temps de calcul, dans de nombreux domaines, les ordres de grandeurs du standard SI ne conviennent pas. De plus, il est possible de fixer les constantes fondamentales du système à des valeurs simplifiées, comme l'unité, afin de simplifier l'écriture et la compréhension des équations et résultats.

Le système d'unités atomique(UA) proposé par Hartree[Har28] est bâti en fixant les valeurs de la constante de Plank réduite, la masse de l'électron, la valeur absolue de la charge de l'électron et la constante de Coulomb à l'unité.

$$\hbar = m_e = -e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (\text{C.1})$$

Ceci aura pour principale conséquence la simplification de l'Hamiltonien et des potentiels associés. Ainsi l'énergie cinétique  $\hat{T}$  s'écrit comme

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \rightarrow \frac{1}{2m} \nabla^2 \quad (\text{C.2})$$

et en particulier, dans le cas de l'électron

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \rightarrow \frac{1}{2} \nabla^2 \quad (\text{C.3})$$

Pour le potentiel de Coulomb, la constante de proportionnalité devient

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \rightarrow 1 \quad (\text{C.4})$$

L'utilisation d'un système d'unités naturel au système a des avantages. Par contre, il faudra porter une plus grande attention aux unités, car elles ne sont plus incluses dans les

TABLE C.1 – Principales unités du système d'unité atomique de Hartree.

Unité	Expression	Valeur <sup>a</sup>
Énergie <sup>b</sup>	$E_h = m_e e^4 / (4\pi\epsilon_0 \hbar)^2$	$4.359\,744\,34(19) \times 10^{-18}$ J
Longueur <sup>c</sup>	$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$	$0.529\,177\,210\,92(17) \times 10^{-10}$ m
Temps	$\hbar / E_h$	$2.418\,884\,326\,502(12) \times 10^{-17}$ s
Vitesse	$a_0 E_h / \hbar$	$2.187\,691\,263\,79(71) \times 10^6$ m s <sup>-1</sup>
Force	$E_h / a_0$	$8.238\,722\,78(36) \times 10^{-8}$ N

a. Valeurs et incertitudes du NIST (16 septembre 2013).

b. Énergie de Hartree. Autre valeur pratique <sup>a</sup> : 27.211 385 05(60) eV.

c. Rayon de Bohr

constantes des équations. Par exemple, dans le cas du potentiel de Coulomb, la constante multiplicative devient 1, mais ce 1 à des unités de [Énergie × Longueur].

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \rightarrow 1 [E_h \cdot a_0] \quad (\text{C.5})$$

De plus, il faudra faire attention lors de l'implémentation logicielle et lors de l'interprétation des données d'utiliser les bonnes unités.

Le Tableau C.1 contient les conversions et comment sont calculé les principales unités du système. La valeur des unités de base peut être calculée en utilisant l'analyse dimensionnelle. Par exemple, le potentiel d'interaction entre électrons s'écrit dans le système SI comme

$$\hat{V}_{e-e}^{\text{si}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (\text{C.6})$$

et se simplifie comme

$$\hat{V}_{e-e}^{\text{ua}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (\text{C.7})$$

dans le système UA. Pour passer de la notation UA à la notation SI, on égalise les unités des deux côtés de l'équation C.7. À gauche, on trouve des unités d'énergie et à droite l'inverse d'une distance. On multiplie donc le côté de droite par l'équivalent SI de l'énergie et de la

longueur.

$$\hat{V}_{e-e}^{\text{si}} = E_h a_0 \hat{V}_{e-e}^{\text{ua}} \quad (\text{C.8})$$

$$= \left( \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right) \left( \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \right) \hat{V}_{e-e}^{\text{ua}} \quad (\text{C.9})$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (\text{C.10})$$

On retrouve ainsi l'équation de la répulsion Coulombienne entre deux électrons en valeur SI.

**Rapport-Gratuit.com**

## Bibliographie

- [Alv+13] Helton José ALVES et al. « Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.13 (1<sup>er</sup> mai 2013), p. 5215–5225. ISSN : 0360-3199. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2013.02.057.
- [APJ92] T. A. ARIAS, M. C. PAYNE et J. D. JOANNOPOULOS. « Ab initio molecular dynamics : Analytically continued energy functionals and insights into iterative solutions ». In : *Physical Review Letters* 69.7 (17 août 1992), p. 1077–1080. DOI : 10.1103/PhysRevLett.69.1077.
- [Blö+93] Peter E. BLÖCHL et al. « First-principles calculations of self-diffusion constants in silicon ». In : *Physical Review Letters* 70.16 (19 avr. 1993), p. 2435–2438. DOI : 10.1103/PhysRevLett.70.2435.
- [Blö94] P. E. BLÖCHL. « Projector augmented-wave method ». In : *Physical Review B* 50.24 (15 déc. 1994), p. 17953–17979. DOI : 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [BO27] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie der Molekeln ». In : *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457–484. ISSN : 1521-3889. DOI : 10.1002/andp.19273892002.
- [BOZ02] Heike BARLAG, Lutz OPARA et Harald ZÜCHNER. « Hydrogen diffusion in palladium based f.c.c. alloys ». In : *Journal of Alloys and Compounds*. Proceedings of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2000) 330–332 (17 jan. 2002), p. 434–437. ISSN : 0925-8388. DOI : 10.1016/S0925-8388(01)01459-1.
- [CE61] C. T. CHUDLEY et R. J. ELLIOTT. « Neutron Scattering from a Liquid on a Jump Diffusion Model ». In : *Proceedings of the Physical Society* 77.2 (1<sup>er</sup> fév. 1961), p. 353. ISSN : 0370-1328. DOI : 10.1088/0370-1328/77/2/319.

- [Che+07] Xuan CHENG et al. « A review of PEM hydrogen fuel cell contamination : Impacts, mechanisms, and mitigation ». In : *Journal of Power Sources* 165.2 (mar. 2007), p. 739–756. ISSN : 03787753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.12.012.
- [CP85] R. CAR et M. PARRINELLO. « Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory ». In : *Physical Review Letters* 55.22 (25 nov. 1985), p. 2471–2474. DOI : 10.1103/PhysRevLett.55.2471.
- [Cur03] Lorenzo J. CURTIS. *Atomic Structure and Lifetimes : A Conceptual Approach*. 1 edition. Cambridge, U.K. ; New York : Cambridge University Press, 24 nov. 2003. 282 p. ISBN : 978-0-521-53635-6.
- [Dai10] John DAINTITH. *A Dictionary of Physics*. 6 edition. Oxford ; New York : Oxford University Press, 1<sup>er</sup> avr. 2010. 624 p. ISBN : 978-0-19-923399-1.
- [Eic+99] Andreas EICHLER et al. « Rotational effects in the dissociation of H<sub>2</sub> on metal surfaces studied by ab initio quantum-dynamics calculations ». In : *Chemical Physics Letters* 311.1 (17 sept. 1999), p. 1–7. ISSN : 0009-2614. DOI : 10.1016/S0009-2614(99)00843-X.
- [Eyr35] Henry EYRING. « The Activated Complex in Chemical Reactions ». In : *The Journal of Chemical Physics* 3.2 (1935), p. 107. ISSN : 00219606. DOI : 10.1063/1.1749604.
- [Fic55a] Adolf FICK. « Ueber Diffusion ». In : *Annalen der Physik* 170.1 (1<sup>er</sup> jan. 1855), p. 59–86. ISSN : 1521-3889. DOI : 10.1002/andp.18551700105.
- [Fic55b] Adolph FICK. « V. On liquid diffusion ». In : *Philosophical Magazine Series 4* 10.63 (1855), p. 30–39. ISSN : 1941-5982. DOI : 10.1080/14786445508641925.
- [Fou22] Joseph FOURIER. *Theorie analytique de la chaleur, par M. Fourier*. chez Firmin Didot, pere et fils, 1822. 678 p.
- [GPC83] G. J. GRASHOFF, C. E. PILKINGTON et C. W. CORTI. « The purification of hydrogen ». In : *Platinum Metals Review* 27.4 (1983), p. 157–169.
- [Gro98] Axel GROSS. « Reactions at surfaces studied by ab initio dynamics calculations ». In : *Surface Science Reports* 32.8 (1998), p. 291–340. ISSN : 0167-5729. DOI : 10.1016/S0167-5729(98)00008-9.

- [Har28] D. R. HARTREE. « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.1 (1928), p. 89–110. DOI : 10.1017/S0305004100011919.
- [Hay14] William M. HAYNES, éd. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*. 95 edition. CRC Press, 4 juin 2014. 2704 p. ISBN : 978-1-4822-0867-2.
- [HJ99] Graeme HENKELMAN et Hannes JÓNSSON. « A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives ». In : *The Journal of Chemical Physics* 111.15 (15 oct. 1999), p. 7010–7022. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.480097.
- [HK64] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». In : *Physical Review* 136.3 (9 nov. 1964), B864–B871. DOI : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [HR03] Kenneth HAUG et Gretel RAIBECK. « Kinetic Monte-Carlo Study of Competing Hydrogen Pathways into Connected (100), (110), and (111) Ni Surfaces ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 107.41 (1<sup>er</sup> oct. 2003), p. 11433–11440. ISSN : 1520-6106. DOI : 10.1021/jp030596n.
- [Hua+07] Weiming HUANG et al. « Thermodynamic modelling of the Cu–Pd–H system ». In : *Calphad* 31.3 (sept. 2007), p. 315–329. ISSN : 0364-5916. DOI : 10.1016/j.calphad.2007.02.002.
- [HUU00] Graeme HENKELMAN, Blas P. UBERUAGA et Hannes JÓNSSON. « A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths ». In : *The Journal of Chemical Physics* 113.22 (8 déc. 2000), p. 9901–9904. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.1329672.
- [KMJ] Georg KRESSE, Martijn MARSMAN et Furthmüller JÜRGEN. *VASP manual*. URL : <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html> (visité le 12/04/2015).
- [KS03] Preeti KAMAKOTI et David S. SHOLL. « A comparison of hydrogen diffusivities in Pd and CuPd alloys using density functional theory ». In : *Journal of Membrane Science* 225.1 (1<sup>er</sup> nov. 2003), p. 145–154. ISSN : 0376-7388. DOI : 10.1016/j.memsci.2003.07.008.

- [KS05] Preeti KAMAKOTI et David S. SHOLL. « Ab initio lattice-gas modeling of interstitial hydrogen diffusion in CuPd alloys ». In : *Physical Review B* 71.1 (6 jan. 2005), p. 014301. DOI : 10.1103/PhysRevB.71.014301.
- [KS65] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». In : *Physical Review* 140.4 (15 nov. 1965), A1133–A1138. DOI : 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [Lou00] Marchildon LOUIS. *Mécanique quantique*. Bruxelles : De Boeck, 2000. ISBN : 978-2-8041-3315-3.
- [Mil74] William H. MILLER. « Quantum mechanical transition state theory and a new semiclassical model for reaction rate constants ». In : *The Journal of Chemical Physics* 61.5 (1<sup>er</sup> sept. 1974), p. 1823–1834. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.1682181.
- [Pre+07] William H. PRESS et al. *Numerical Recipes 3rd Edition : The Art of Scientific Computing*. 3<sup>e</sup> édition. Cambridge, UK ; New York : Cambridge University Press, 10 sept. 2007. 1256 p. ISBN : 978-0-521-88068-8.
- [Pul79] Péter PULAY. « An efficient ab initio gradient program ». In : *Theoretica chimica acta* 50.4 (1<sup>er</sup> déc. 1979), p. 299–312. ISSN : 0040-5744, 1432-2234. DOI : 10.1007/BF00551337.
- [Pul80] Péter PULAY. « Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration ». In : *Chemical Physics Letters* 73.2 (15 juil. 1980), p. 393–398. ISSN : 0009-2614. DOI : 10.1016/0009-2614(80)80396-4.
- [Row+72] J. M. ROWE et al. « Neutron Quasielastic Scattering Study of Hydrogen Diffusion in a Single Crystal of Palladium ». In : *Physical Review Letters* 29.18 (30 oct. 1972), p. 1250–1253. DOI : 10.1103/PhysRevLett.29.1250.
- [SS08] Lymarie SEMIDEY-FLECHA et David S. SHOLL. « Combining density functional theory and cluster expansion methods to predict H<sub>2</sub> permeance through Pd-based binary alloy membranes ». In : *The Journal of Chemical Physics* 128.14 (14 avr. 2008), p. 144701. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.2900558.
- [TG84] D G TRUHLAR et B C GARRETT. « Variational Transition State Theory ». In : *Annual Review of Physical Chemistry* 35.1 (1984), p. 159–189. DOI : 10.1146/annurev.pc.35.100184.001111.

- [TGK96] Donald G. TRUHLAR, Bruce C. GARRETT et Stephen J. KLIPPENSTEIN. « Current Status of Transition-State Theory ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 100.31 (1<sup>er</sup> jan. 1996), p. 12771–12800. ISSN : 0022-3654. DOI : 10.1021/jp953748q.
- [Tie+09] Heather L. TIERNEY et al. « Hydrogen Dissociation and Spillover on Individual Isolated Palladium Atoms ». In : *Physical Review Letters* 103.24 (10 déc. 2009), p. 246102. DOI : 10.1103/PhysRevLett.103.246102.
- [Tuc10] Mark TUCKERMAN. *Statistical Mechanics : Theory and Molecular Simulation*. Oxford ; New York : Oxford University Press, 14 fév. 2010. 672 p. ISBN : 978-0-19-852526-4.
- [Tul98] JohnáC TULLY. « Mixed quantum–classical dynamics ». In : *Faraday Discussions* 110 (1998), p. 407–419.
- [UMK91] Shigeyuki UEMIYA, Takeshi MATSUDA et Eiichi KIKUCHI. « Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics ». In : *Journal of Membrane Science* 56.3 (mar. 1991), p. 315–325. ISSN : 0376-7388. DOI : 10.1016/S0376-7388(00)83041-0.
- [VA78] J. VÖLKL et G. ALEFELD. « Diffusion of hydrogen in metals ». In : *Hydrogen in Metals I*. Sous la dir. de Professor Dr Georg ALEFELD et Dr Johann VÖLKL. Topics in Applied Physics 28. Springer Berlin Heidelberg, 1<sup>er</sup> jan. 1978, p. 321–348. ISBN : 978-3-540-08705-2 978-3-540-35892-3.
- [VCM89] Gregory A. VOTH, David CHANDLER et William H. MILLER. « Rigorous formulation of quantum transition state theory and its dynamical corrections ». In : *The Journal of Chemical Physics* 91.12 (15 déc. 1989), p. 7749–7760. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.457242.
- [Vot07] Arthur F. VOTER. « Introduction To The Kinetic Monte-Carlo Method ». In : *Radiation Effects in Solids*. Sous la dir. de Kurt E. SICKAFUS, Eugene A. KOTOMIN et Blas P. UBERUAGA. NATO Science Series 235. Springer Netherlands, 2007, p. 1–23. ISBN : 978-1-4020-5293-4 978-1-4020-5295-8.
- [VWN80] S. H. VOSKO, L. WILK et M. NUSAIR. « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis ». In : *Canadian Journal of Physics* 58.8 (1<sup>er</sup> août 1980), p. 1200–1211. ISSN : 0008-4204. DOI : 10.1139/p80-159.

- [XH08] Lijun XU et Graeme HENKELMAN. « Adaptive kinetic Monte-Carlo for first-principles accelerated dynamics ». In : *The Journal of Chemical Physics* 129.11 (21 sept. 2008), p. 114104. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.2976010.