

---

# Rapport projet PILES

Etude de la diffusion d'un proton dans un solide

---

*Réalisé par le groupe PILES :*

Pierre GONOT

Lorenzo DE BROCA

David HOURI

Encadrant : Hichem DAMMAK

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Contexte et objectif . . . . .	1
1.2	État de l'art . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Piles à hydrogène</b>	<b>2</b>
2.1	Le fonctionnement d'une pile à hydrogène . . . . .	2
2.2	Le mécanisme de la diffusion du proton . . . . .	2
2.3	Les différents types de piles à combustible . . . . .	2
2.4	Les avantages des piles à hydrogène . . . . .	3
2.5	Les inconvénients . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Méthode DM</b>	<b>4</b>
3.1	Implémentation de la méthode . . . . .	4
3.2	Illustration . . . . .	5
<b>4</b>	<b>Coefficient de diffusion</b>	<b>8</b>
4.1	Décalage de l'origine . . . . .	8
<b>5</b>	<b>Méthode RPMD</b>	<b>13</b>
5.1	Introduction et motivations . . . . .	13
5.2	Mise en oeuvre . . . . .	13
5.3	Mise en place de l'algorithme . . . . .	14
5.4	Effets quantiques . . . . .	15
5.5	Compromis algorithmiques et théoriques . . . . .	16
5.6	Limites de la méthode et motivations du projet . . . . .	16
<b>6</b>	<b>QTB (Quantum Thermal Bath)</b>	<b>18</b>
6.1	Principe de la QTB . . . . .	18
6.2	Implémentation . . . . .	19
6.3	Fuites des niveaux d'énergie . . . . .	19
<b>7</b>	<b>QTB modifiée</b>	<b>22</b>
7.1	Principe et objectif . . . . .	22
7.2	Mise en oeuvre . . . . .	22
7.3	Vérification de la solution . . . . .	23
<b>8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>24</b>

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Contexte et objectif

L'état s'est fixé pour objectif d'atteindre la neutralité carbone d'ici 2050. Pour cela, il faut envisager une transformation majeure de notre société, notamment dans notre façon de produire et consommer de l'énergie. C'est pourquoi l'état cherche à développer massivement les énergies renouvelables, notamment l'éolien et le solaire. Cependant, ces énergies sont intermittentes, c'est à dire qu'elles ne produisent pas de l'énergie en continu. Il est donc très difficile de prévoir et contrôler leur production. Cela pose un réel problème d'intégration d'énergie sur le réseau car il faut que l'énergie produite corresponde à tout instant à l'énergie consommée sur le réseau.

Une solution pour répondre à ce problème est de stocker l'énergie produite lorsque l'on produit plus que ce que l'on consomme. Or, on sait très mal stocker l'énergie électrique. C'est pourquoi, on peut utiliser cette énergie électrique produite en excès pour produire de l'hydrogène par hydrolyse de l'eau que l'on stocke dans une pile à combustible. Ensuite, on produit de l'énergie électrique au besoin avec cette pile à combustible.

Ainsi, les piles peuvent être un moyen de stockage efficace qui est en outre très simple à transporter. Cependant, les piles à hydrogène sont encore peu efficace et peu connues. C'est pourquoi on se propose d'étudier la diffusion du proton hydrogène dans un solide et l'appliquer à la diffusion dans les piles à hydrogène. Si on arrive à contrôler et augmenter cette diffusion, on peut augmenter l'intensité et le rendement de la pile. C'est pourquoi il est nécessaire de réussir à simuler le mouvement du proton dans un matériaux pour être capable de calculer son coefficient de diffusion. On peut se demander : Comment simuler efficacement le mouvement d'un atome d'hydrogène ?

### 1.2 État de l'art

Il existe plusieurs méthodes de simulation numérique pour simuler des ensembles statistiques. On peut penser notamment à la Dynamique Moléculaire (DM) qui est très efficace pour simuler des systèmes classique comprenant un grand nombre de particules ( $\simeq 10^6$  atomes). Concernant la simulation d'effets quantiques à l'échelle des atomes, il existe la méthode Ring Polymer Molecular Dynamics (RPMD) qui peut-être en théorie exacte, mais infiniment longue. Enfin, il existe aussi des méthodes approximatives qui permettent de simuler les effets quantiques pour un temps de simulation raisonnable telles que le thermostat quantique (QTB). Ses limites sont bien connues, notamment le *Zero Point Energy Leakage* (ZPEL) et nous allons essayé de les résoudre en implémentant une nouvelle version de la QTB proposée par notre encadrant.

Nous avons implémenter de ces méthodes et nous vous les présenterons par la suite dans ce rapport.

# Chapitre 2

## Piles à hydrogène

### 2.1 Le fonctionnement d'une pile à hydrogène

Une pile est constituée d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte. Dans une pile à hydrogène, l'anode reçoit de l'hydrogène et la cathode de l'oxygène. L'anode oxyde l'hydrogène qui libère des électrons que l'électrolyte forcera à passer par le circuit extérieur, générant ainsi un courant électrique. Des protons (hydrogène oxydé) migrent de l'anode vers la cathode pour conserver la neutralité. Du côté de la cathode, l'oxygène est réduit par lesdits électrons et cette réduction produit de la chaleur et de l'eau grâce aux protons.

### 2.2 Le mécanisme de la diffusion du proton

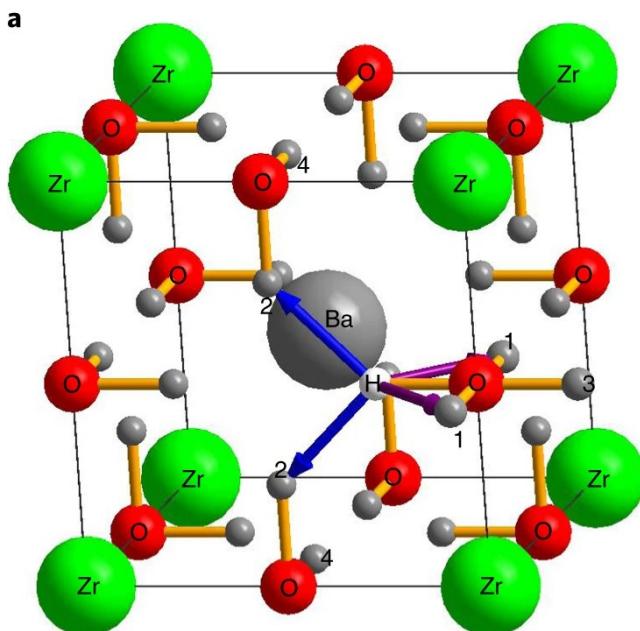


FIGURE 2.1 – Structure cristallographique du  $BaZrO_3$

Chaque hydrogène occupe un site, est lié à un oxygène et peut se déplacer de deux façons différentes : soit en faisant une rotation (flèche violette) autour de son oxygène, soit en créant une liaison hydrogène (flèche bleue) avec un autre oxygène en sautant une barrière de potentiel par effet tunnel.

### 2.3 Les différents types de piles à combustible

Il y en six actuellement :

- ◊ **AFC (Alkaline Fuel Cells)** : ces piles alcalines fonctionnent à une température très limitée comprise entre 65 et 90 degrés Celsius. Utilisées dans le cadre des missions Apollo, elles offrent un rendement de 50

- ◊ **PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)** : ces piles à membranes échangeuses de protons bénéficiant d'un démarrage rapide et puissant. Fonctionnant à faible température (entre 20 et 100 degrés Celsius), elles servent généralement à alimenter des véhicules ou des installations de petites dimensions.
- ◊ **DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)** : ces piles sont alimentées par du méthanol. Celui-ci est injecté sur leur anode grâce à de l'eau. Son oxydation suite à la catalyse génère des ions H+, ainsi que du gaz carbonique.
- ◊ **PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)** : issues d'une technologie récente, ces piles à acide phosphorique peuvent fonctionner jusqu'à 210 degrés Celsius. La chaleur très importante qu'elles produisent permet de les utiliser pour une cogénération. Elles alimentent généralement des structures stationnaires dotées d'une puissance de plusieurs dizaines de mégawatts.
- ◊ **MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)** : ces piles à carbonates de potassium et de lithium fondus fonctionnent à des températures supérieures comprises entre 600 et 700 degrés Celsius. Leur rendement va de 60 à 80.
- ◊ **SOFC (Solid Oxyde Fuel Cells)** : ces piles à oxydes solides fonctionnent à une température encore plus forte que la catégorie précédente (entre 800 et 1000 degrés Celsius). Démarrant lentement et nécessitant des composants pouvant résister à des températures très élevées, elles permettent de générer de l'électricité stationnaire.

## 2.4 Les avantages des piles à hydrogène

Elle ne produisent que de l'eau comme émission et permettent de produire de l'énergie propre. Elles offrent également des rendements meilleurs que ceux des moteurs thermiques, sont silencieuses supportent des températures allant jusqu'à 1000 degrés Celsius (dans le cas des piles SOFC) et peuvent être utilisées pour des applications très variées.

## 2.5 Les inconvénients

Le coût est le principal inconvénient de la pile à combustible. Comme expliqué plus haut, l'usage de matériaux chers et les volumes de production encore limités ne permettent pas de diminuer les prix de façon suffisante. A cela s'ajoutent la problématique de la durée de vie, jugée encore insuffisante pour des applications larges. Sur le volet environnemental, la question de la source énergétique doit aussi être posée. Si une pile à combustible affiche un fonctionnement "zéro émission", la source d'énergie en amont doit être évidemment prise en compte. Gris, bleu, vert... selon sa couleur, l'hydrogène est plus ou moins émetteur en  $CO_2$ .

# Chapitre 3

## Méthode DM

Dans l'objectif de calculer le coefficient de diffusion du proton dans divers matériaux, il est nécessaire de modéliser le mouvement de ces protons afin d'étudier leurs trajectoire et comprendre leur comportement. La méthode de la dynamique moléculaire est une méthode algorithmique qui consiste à simuler l'évolution temporelle d'un système à N corps. Pour cela, le seul paramètre qu'il faut rentrer dans le modèle pour la simulation est le potentiel qui décrit le plus fidèlement l'interaction du système avec milieu d'étude. Il est donc primordiale d'avoir un potentiel précis si l'on veut que la dynamique ait du sens, mais cela est un autre sujet de recherche. Nous utiliserons des potentiels approchés que nous justifieront.

### 3.1 Implémentation de la méthode

Dans un premier lieu, on considère un cas général d'un système isolé à N particules de masse  $m$ . Chacunes d'entre elles est soumises à une force  $\vec{f}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i}$  qui dérive du potentiel interatomique autrement dit de l'énergie potentielle d'interaction entre les particules. Ainsi chaque particule  $i$  a pour équation du mouvement :

$$m\ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i \quad (3.1)$$

#### Algorithme de Verlet

Pour résoudre numériquement cette équation on utilise alors l'algorithme de Verlet énoncé ci-dessous. Ces dernières relations se trouvent après manipulation des développement en série de Taylor de la position de la particule  $i$  aux instant  $t + \delta t$ ,  $t - \delta t$  et  $t - 2\delta t$  par rapport à la position à l'instant  $t$ .

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + (\delta t)^2 \frac{\vec{f}_i}{m} + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (3.2)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{3\vec{r}_i(t) - 4\vec{r}_i(t - \delta t) + \vec{r}_i(t - 2\delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (3.3)$$

Ainsi en discréétisant le temps de notre simulations avec un certain pas, l'algorithme de Verlet donne en sortie une liste des positions et des vitesses de la particule aux instants multiples du pas de temps défini au préalable.

#### Thermostat de Langevin

Pour notre étude nous utilisons le modèle du thermostat de Langevin qui consiste en l'ajout de 2 forces. Une force aléatoire  $\vec{R}(t) = \sqrt{\frac{2m\gamma k_b T}{\delta t}} X(t)$  et une force de viscosité  $-m\gamma \vec{v}(t)$  simulant respectivement la source chaude et froide.

Ce thermostat permet de simuler l'agitation thermique des particules. On constate que  $\gamma$  est homogène à une fréquence. On peut ainsi l'interpréter comme la fréquence d'échange entre le système et le thermostat. Enfin,  $X(t)$  est une variable aléatoire qui suit une loi normale centrée réduite  $\mathcal{N}(0, 1)$ . Elle traduit le caractère aléatoire des fluctuations thermiques.

#### Résolution des équations du mouvement

L'équation du mouvement pour une particule  $i$  devient donc :

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i - m_i \gamma \vec{v}_i + \vec{R}_i \quad (3.4)$$

Pour simuler informatiquement, on se restreint à une dimension en considérant un mouvement unidimensionnel selon un axe noté  $x$  de l'espace et l'on prend compte différents potentiels :

- On peut tout d'abord considérer le cas le plus simple, celui d'un mouvement Brownien, autrement dit le cas où le potentiel est nul. Ainsi, l'équation du mouvement devient simplement :

$$m_i \ddot{r}_i = -m_i \gamma v_i + R_i$$

- On peut également considérer un potentiel dit "double puit" d'équation  $V(x) = V_0((\frac{x}{a})^2 - 1)^2$  où  $a$  est défini comme étant une solution de l'équation  $V(a) = 0$
- Dans un cas un peu plus pratique même si limité, on peut considérer un potentiel sinusoïdale. En effet, on considère qu'entre deux positions possibles pour un hydrogène il y a une barrière de potentiel qui tend à maintenir l'atome dans sa position. Les valeur pour la hauteur et la barrière de potentiel sont choisies de telle sorte à modéliser la barrière dans un cristal  $BaZrO_3$ . Le potentiel est donc de la forme  $V_0 \sin(\frac{2\pi x}{a})^2$  ainsi la force dérivant du potentiel interatomique s'écrit donc  $f_i = -\frac{8\pi V_0 \sin(\frac{2\pi x}{a}) \cos(\frac{2\pi x}{a})}{a}$

Pour discréteriser efficacement l'échelle temporelle, il faut que l'on arrive à suivre les oscillations de période  $T_0$  du système autour de ses points d'équilibre. Pour cela, on fixe un pas de discréétisation  $\delta t \ll T_0$ . Cela représente une limite pour simuler l'évolution de notre système pendant une longue durée.

#### Valeur des paramètres de simulation

On a choisi  $V_0 = 0,3\text{eV} = 4,8 \times 10^{-20}\text{J}$ ;  $a = 0,3\text{\AA} = 3 \times 10^{-11}\text{m}$  et  $\delta t = 10^{-17}\text{s}$

Puisque l'on étudie la diffusion d'un proton, on a :  $m_p = 1,67 \times 10^{-5}\text{kg}$

#### Validation du modèle

Il faut tout de même vérifier que l'algorithme est bien implémenté et que les résultats fournis ne sont pas erronés. Pour cela, il faut donc que l'énergie cinétique moyenne soit égale à l'énergie interne  $U = \frac{k_b T}{2}$ . On définir l'énergie cinétique moyenne par  $E_c = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}$

## 3.2 Illustration

Appliquons désormais cet algorithme pour résoudre les équations du mouvement dans certains potentiels présentés ci-dessus pour comprendre la diffusion d'une particule selon un axe horizontal.

#### Mouvement Brownien

Le mouvement Brownien correspond à l'étude de la diffusion de particules en l'absence de potentiel. On a donc une propagation aléatoire de la particule qui est due aux fluctuations d'énergie dues à la température.

Ainsi, en résolvant les équations du mouvement pour un potentiel nul,  $\gamma = 1 \times 10^{14} \text{ Hz}$  et  $T = 2000\text{K}$ , on obtient :

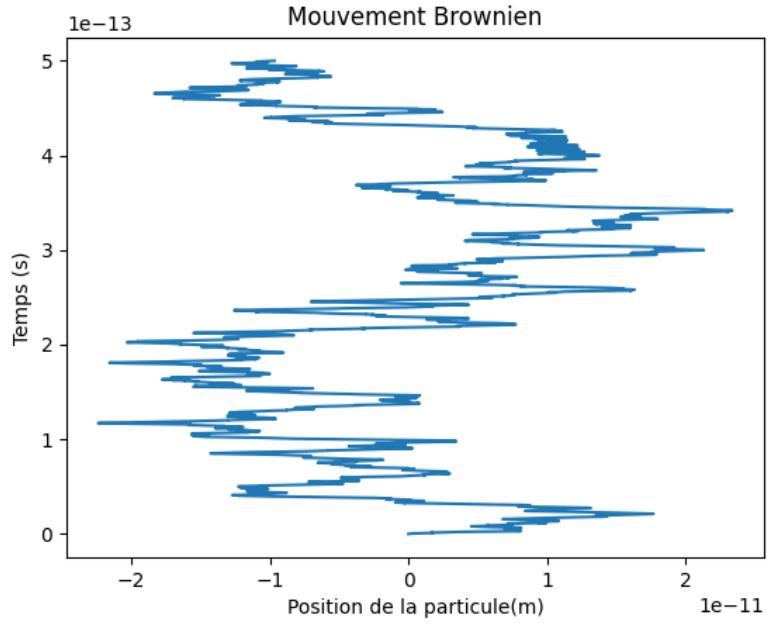


FIGURE 3.1 – Évolution de la particule dans un potentiel libre.

On observe ainsi que la particule se meut de manière complètement aléatoire dans l'espace.

#### Potentiel sinusoïdale

Le potentiel sinusoïdal permet de bien modéliser dans une première approche le potentiel interatomique dans lequel se trouve un atome d'hydrogène dans une pile à combustible. Il est donc nécessaire de savoir le résoudre. En outre, comparer la diffusion du proton dans un milieu avec et sans potentiel permet de bien comprendre l'impact du potentiel (et donc du milieu) sur le déplacement (et donc la diffusion) du proton.

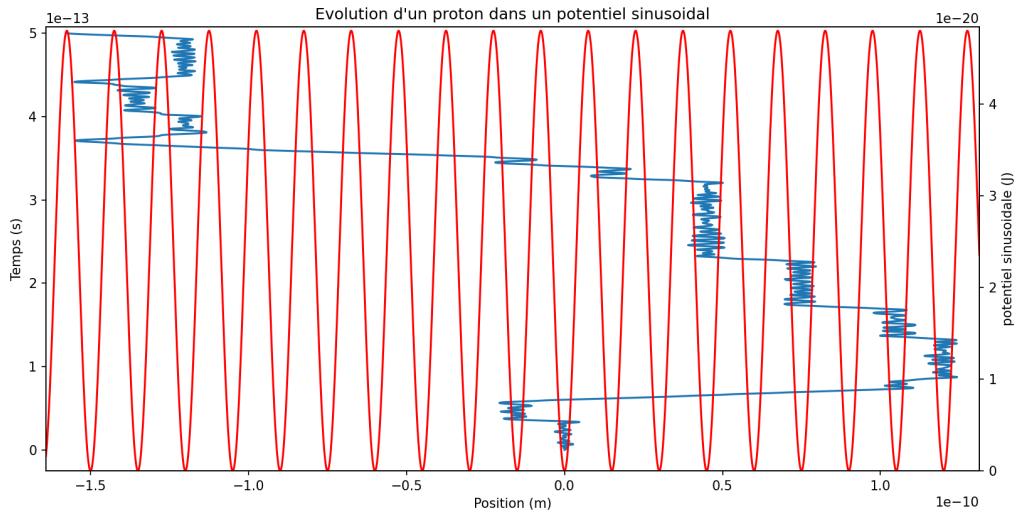


FIGURE 3.2 – Évolution de la particule dans un potentiel libre.

On constate ici que le potentiel contrôle grandement le mouvement du proton. En effet, on peut voir que le proton (en bleu) oscille dans un puits de potentiel (en rouge) et qu'il arrive à passer d'un puits à l'autre de manière aléatoire grâce aux fluctuations d'énergies dues à l'agitation thermique. Cependant, la propagation du proton reste ici aléatoire. Ainsi, si on arrive à appliquer un gradient de potentiel, on pourra contrôler le mouvement du proton.

#### Potentiel composé

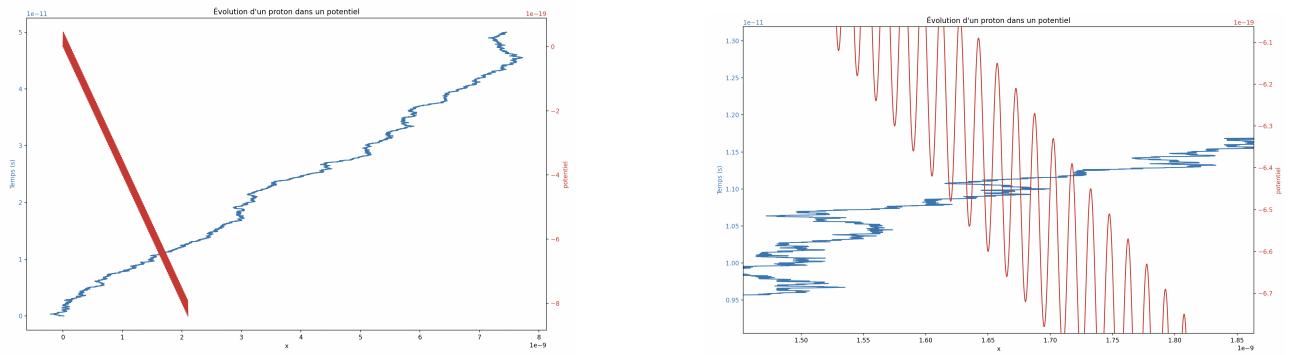


FIGURE 3.3 – Évolution de la particule dans un potentiel composé  $\beta = 4 \cdot 10^{-10}$

Il peut donc être intéressant de chercher une forme de potentiel qui favorise une direction de propagation. Ainsi nous avons remarqué que le potentiel de forme  $V_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)^2 - \beta x$  (sinusoïdale plus linéaire) permettait de favoriser la direction de propagation du proton vers les  $x$  positifs comme illustré sur la figure 3.3.

# Chapitre 4

## Coefficient de diffusion

Dans cette partie, nous expliquons comment calculer un coefficient de diffusion dans un matériau suite à la résolution des équations du mouvement présentée ci-dessus.

### 4.1 Décalage de l'origine

#### Méthode

La première méthode consiste à calculer l'écart quadratique moyen de la position de la particule entre deux instants séparés d'un temps  $t$ . En effet, on sait que le coefficient de diffusion  $D$  vérifie la relation :

$$\langle [x(t_0 + t) - x(t_0)]^2 \rangle_{t_0} = 2Dt \quad (4.1)$$

La valeur moyenne est obtenue en calculant l'écart quadratique pour tous les  $t_0$  de notre simulation.

La méthode semble simple en apparence, mais elle pose une forte contrainte technique. Elle est très longue à calculer. En effet, il faut calculer cette valeur moyenne pour  $n$  différents intervalles de temps  $t$  pour pouvoir tracer une droite et calculer son coefficient directeur. Or, cela signifie qu'il faut parcourir  $n$  fois la liste contenant la position de la particule à tout instant  $t_0$  (où  $n$  est le nombre de points sur la droite).

En outre, on constate que le coefficient de diffusion  $D$  dépend du coefficient  $\gamma$ . Même si on peut donner un sens physique à ce coefficient qui permet de traduire la fréquence d'échange entre le système et le thermostat, on ne peut lui donner de valeur car il n'existe pas réellement. C'est un artifice numérique qui permet de réaliser la simulation.

#### Valeur de $\gamma$

L'idée c'est donc de trouver une plage de valeur de  $\gamma$  pour laquelle  $D$  ne varie pas. Pour cela, on trace  $D = f(\gamma)$ . Mais une fois de plus, cela n'est pas aussi simple que ce qu'il y paraît. En effet,  $\gamma$  représente la fréquence d'échange entre le système et le thermostat. Ainsi, si on diminue trop la valeur de  $\gamma$ , alors, le système n'est plus thermalisé. Ainsi, pour que le système soit à l'équilibre thermique, il faut qu'il reste plus longtemps en contact avec le thermostat, et donc que la simulation soit plus longue. Pour cela, on peut augmenter soit le nombre de points de notre simulation, soit l'intervalle  $\delta t$  entre deux points. Or, l'intervalle de temps  $\delta t$  est fixé, comme vu précédemment. Ainsi, on ne peut qu'augmenter le nombre de points ce qui augmente considérablement le temps de calcul.

#### Calcul du coefficient de diffusion du mouvement Brownien

Puisque la méthode est laborieuse, appliquons la tout d'abord sur un exemple assez simple, le mouvement Brownien.

Pour le mouvement Brownien, on connaît l'expression du coefficient de diffusion  $D$  en fonction de  $\gamma$  :

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma} \quad (4.2)$$

On cherche donc à vérifier cette formule en calculant la valeur du coefficient de diffusion par méthode de décalage de l'origine pour différentes valeurs de gamma. On obtient le graphique suivant :

Ainsi, comme indiqué sur le graphique ci dessous, on retrouve bien une dépendance du coefficient de diffusion en  $\gamma^{-1}$ . De plus, on retrouve bien le facteur de proportionnalité  $\frac{k_B T}{m} = 1,7 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  puisque numériquement on obtient :  $D = 1,81 \times 10^7 \gamma^{-1}$

Cela confirme donc que cette méthode de calcul du coefficient de diffusion par décalage de l'origine fonctionne.

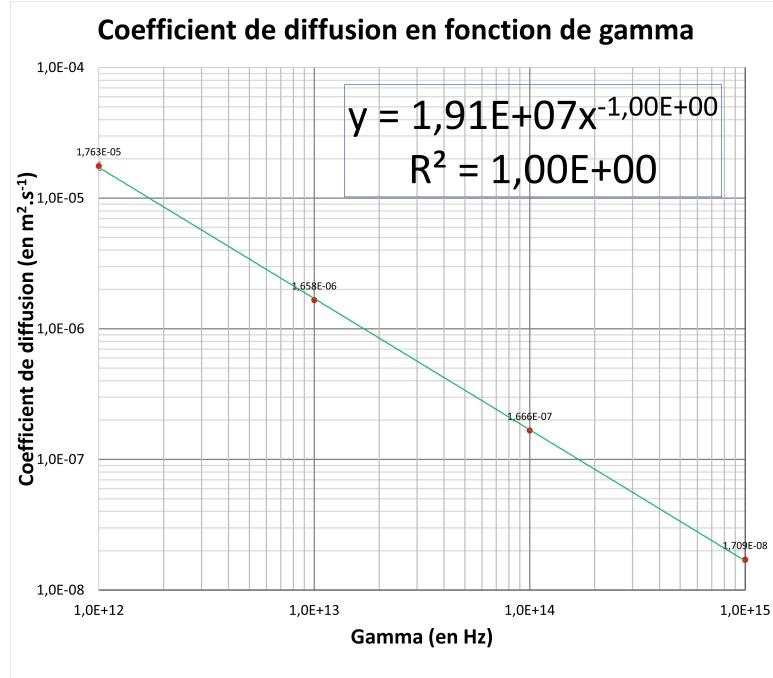


FIGURE 4.1 – Mouvement Brownien

#### Calcul du coefficient de diffusion pour un potentiel sinusoïdal

Contrairement au mouvement Brownien, on ne connaît pas l'expression du coefficient de diffusion en fonction de  $\gamma$ . On calcule  $D$  pour différentes valeurs de  $\gamma$ . Les calculs ont été réalisés avec les paramètres suivants :  $T = 2000\text{K}$  et  $P = 1$

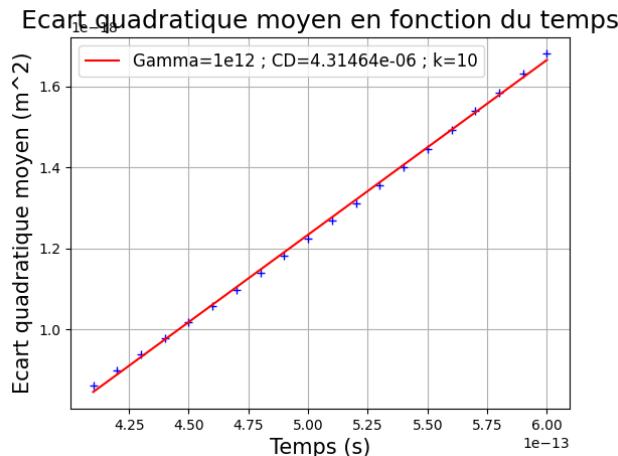


FIGURE 4.2

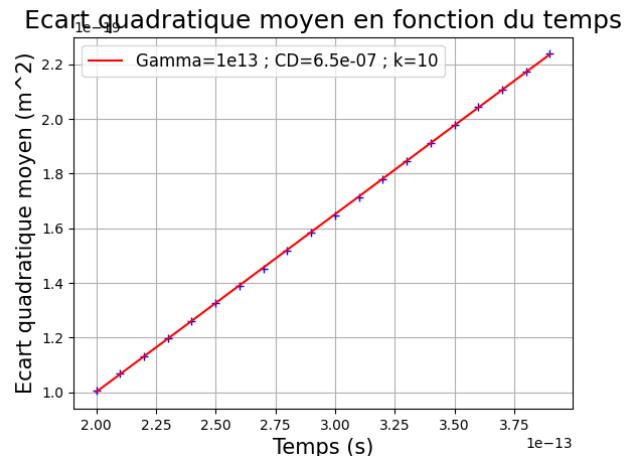


FIGURE 4.3

Pour obtenir ces courbes, on a générée  $k = 10$  trajectoires. Pour chacune d'entre elles on a calculé  $n = 20$  fois l'écart quadratique moyen pour obtenir  $k$  fois  $n$  points espacés de  $t$ . On a ensuite calculé la moyenne de tous les résultats pour chaque point pour obtenir les points affichés sur les figures. Enfin, on a utilisé la méthode des moindres carrés pour effectuer la régression linéaire. On réalise la moyenne sur plusieurs trajectoires différentes car, même si elles sont différentes, le coefficient de diffusion doit être le même sur toutes les trajectoires. On peut expliquer cela car le coefficient de diffusion est un processus statistique qui dépend principalement de la température. Enfin, pour vérifier que le système est bien à l'équilibre thermique, on répète plusieurs fois (3 ou 4) cette opération et on vérifie qu'on obtient le quasiment le même coefficient de diffusion à  $\gamma$  fixé. On peut ensuite faire la moyenne de tous les coefficients de diffusion obtenus et on obtient  $D$  en fonction de  $\gamma$ .

On obtient :

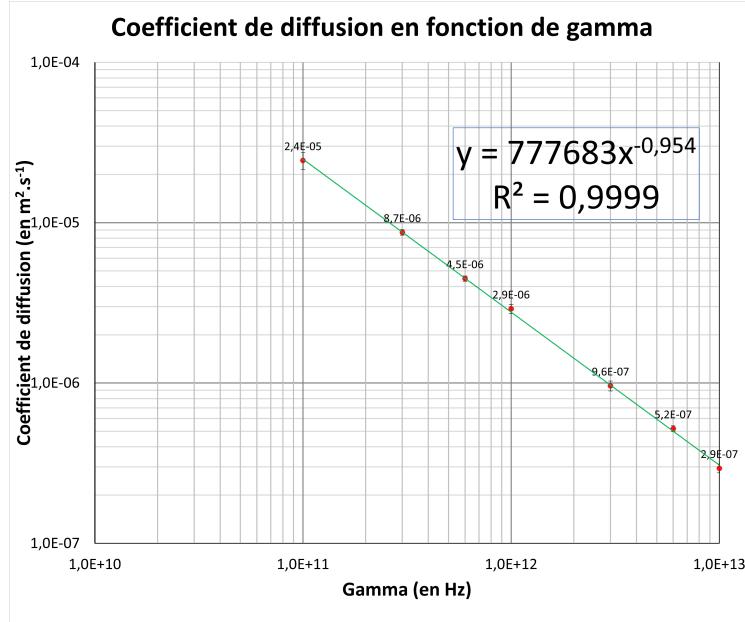


FIGURE 4.4 –  $D = f(\gamma)$

On constate que pour de fortes valeurs de gamma, on a un comportement en  $\gamma^{-0.95}$  soit presque comme pour le mouvement brownien. Cela est attendu car si la valeur de  $\gamma$  est trop élevée, alors la force dérivant du potentiel devient négligeable devant les fluctuations thermiques et on retrouve donc un comportement analogue au mouvement Brownien. Cependant, on s'attendait à observer un plateau ou le coefficient de diffusion ne dépendrait plus du paramètre gamma, mais l'on a jamais trouvé ce plateau. Il est possible que puisque l'on simule le système à forte température, il faille étudier le système pour une très faible valeur de gamma. Cependant, cela rendrait le calcul très long.

#### Etude de l'énergie cinétique

Puisque  $\gamma$  est la fréquence d'échange avec le thermostat, c'est donc le paramètre qui permet de thermaliser notre système, il semble cohérent d'étudier l'énergie cinétique pour fixer le paramètre  $\gamma$ . En effet, on étudie un système statistique de l'ensemble canonique et la loi d'équipartition de l'énergie nous dit que pour un potentiel harmonique, on devrait avoir :  $E_c = \frac{k_B T}{2}$ .

On trace donc l'énergie cinétique du système en fonction de gamma :

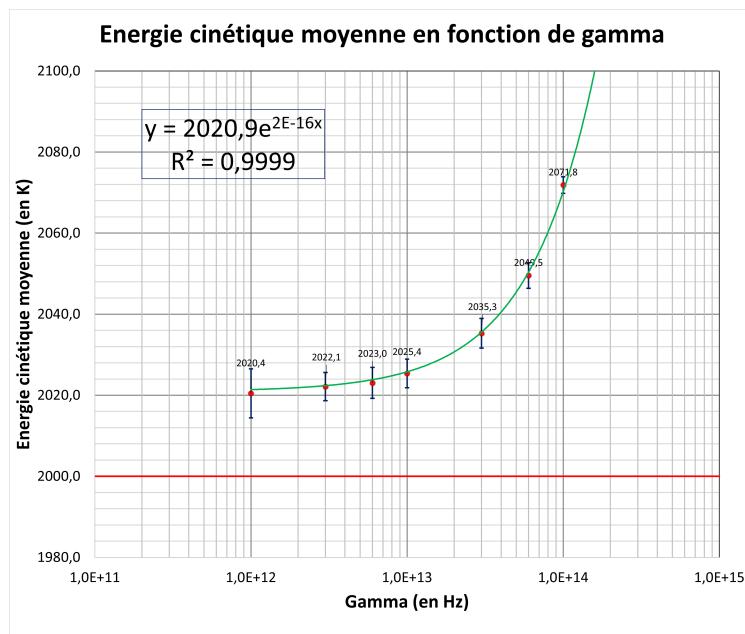


FIGURE 4.5 –  $D = f(\gamma)$

Ainsi, a partir de  $\gamma = 1 \times 10^{13}$ , l'énergie cinétique diverge. Elle semble se stabiliser aux alentours de 2020K pour  $\gamma \leq 10^{12}$ . La valeur de la température utilisée pour la simulation est  $T = 2000$  K. Ainsi, la valeur de la température calculée via l'énergie cinétique ( $T = \frac{2E_c}{k_B}$ ) y est supérieur. Cela peut s'expliquer par le fait que le potentiel, étant sinusoïdal n'est pas harmonique et donc la loi d'équipartition de l'énergie n'est pas parfaitement valide. Cela donne tout de même une borne supérieur de la valeur de  $\gamma$  que l'on peut utiliser pour nos simulations.

Puisque l'on étudie un système dans l'ensemble canonique, on pourrait également étudier les fluctuations de l'énergie cinétique. En effet, on pourrait chercher à vérifier la loi :

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} \text{Var}(E_c) \quad (4.3)$$

Or, il nous a semblé difficile d'estimer  $C_v$  et nous avons préféré nous concentré sur la suite du projet et l'implémentation de la QTB.

#### Loi d'Arrhénius, coefficient de diffusion en fonction de la température

Etant donnée que nous cherchons à étudier le coefficient de diffusion pour différentes températures et notamment aux basses température pour considérer les effets quantiques, il peut être intéressant de tracer  $D$  en fonction de  $T$  avec  $\gamma = 2 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$  :

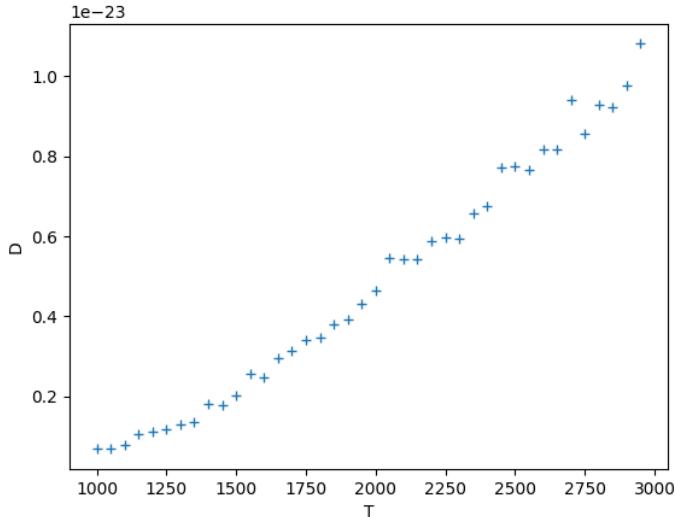


FIGURE 4.6 –  $D=f(T)$ .

On remarque ainsi que  $D$  varie exponentiellement en fonction de  $T$ . A priori on devrait avoir  $D = D_0 \exp(-\frac{E_a}{k_B T})$ . Ainsi pour corroborer cela, on trace  $\log(D)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  :

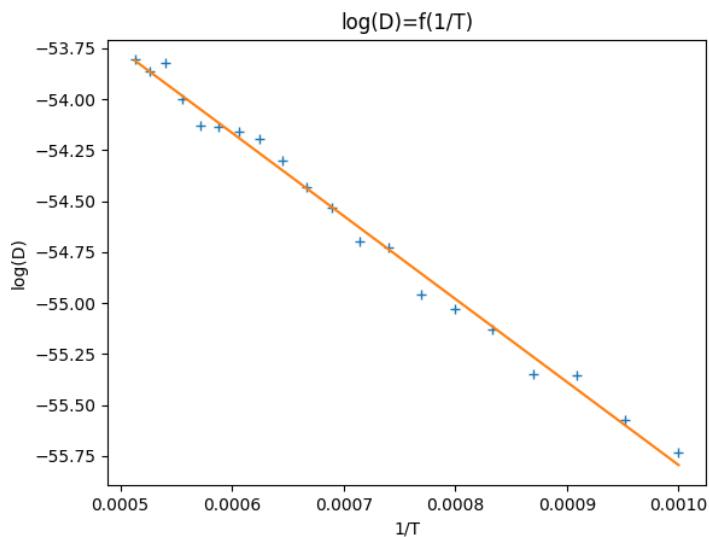


FIGURE 4.7 –  $\log(D)=f(1/T)$

Ainsi, on obtient bien une droite, donc  $D$  suit bien une loi d'Arrhénius. La régression linéaire nous permet également de déterminer  $E_a = 5,8 \cdot 10^{-20} J$  qui est du même ordre de grandeur que  $V_0 = 4, \cdot 10^{-20} J$

# Chapitre 5

## Méthode RPMD

### 5.1 Introduction et motivations

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents la diffusion des protons joue un rôle central dans les performances des piles à hydrogène. Cependant, les mécanismes de diffusion des protons dans ces systèmes présentent des aspects quantiques complexes qui nécessitent des approches théoriques appropriées pour être étudiés en détail. Dans ce contexte, nous nous proposons d'étudier la méthode RPMD (Ring Polymer Molecular Dynamics) qui est une technique de simulation permettant de prendre en compte les effets quantiques dans l'étude de la diffusion des protons.

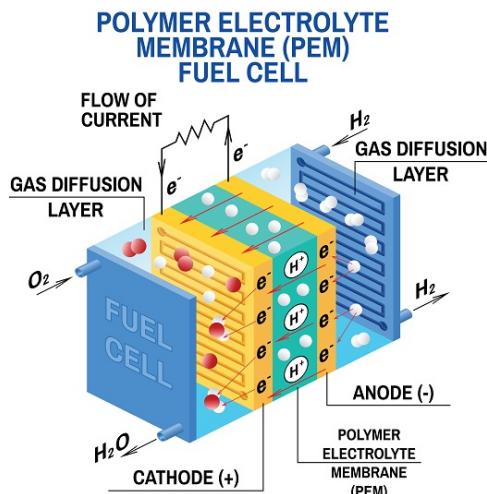


FIGURE 5.1 – Schéma d'une pile à membrane échangeuse de protons.

En effet pour que la pile fonctionne, sous l'effet d'un potentiel électrique, la membrane échangeuse électrolyte doit conduire les ions hydrogène, mais pas les électrons pour éviter un court-circuit dans la pile à combustible. La membrane ne doit pas non plus permettre le passage de gaz d'un côté à l'autre de la cellule. Celle-ci est en général constituée d'un cristal ionique présentant des sites négatifs (dopage N). Lorsqu'ils se déplacent de site en site, les protons rencontrent une barrière d'énergie potentielle associée à chaque site. Grâce à l'effet tunnel quantique, les protons peuvent franchir ces barrières, même si leur énergie est inférieure à celle requise classiquement pour les franchir. Cela permet une diffusion plus rapide et plus efficace des protons à travers la membrane. Par conséquent, il est essentiel de tenir compte des effets quantiques dans notre étude.

### 5.2 Mise en oeuvre

La méthode RPMD repose sur l'approximation d'un système quantique par un polymère de  $P$  répliques du système à étudier, où  $P$  est appelé "Trotter number" qui interagissent entre elles de manière classique. On va alors décrire le comportement d'une particule avec le barycentre de ce polymère virtuel. Cette approche permet de capturer les mouvements quantiques collectifs des protons tout en utilisant une dynamique moléculaire

classique pour les particules virtuelles. On va alors utiliser les mêmes équations que précédemment en ajoutant une force élastique entre tous les protons virtuels du polymère de raideur K qui vaut :

$$K = P^2 \frac{mk_b^2 T^2}{\hbar^2} \quad (5.1)$$

On réécrit alors les équation de la dynamique moléculaire en ajoutant cette force élastique au système.

$$m\vec{a} = \vec{\nabla}U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \vec{F}_{\text{PI,s}} + \vec{F}_{\text{TL,s}}(t) \quad (5.2)$$

$$\vec{F}_{\text{PI,s}} = -K(m, T)(2\vec{r}_s - \vec{r}_{s+1} - \vec{r}_{s-1}) \quad (5.3)$$

$$\vec{F}_{\text{TL,s}} = \sqrt{2m\gamma k_b P T} \vec{X}(t) - m\gamma \dot{\vec{r}}_s \quad (5.4)$$

Où  $\vec{X}(t)$  désigne une force aléatoire Gaussienne centrée réduite.

Cette méthode est basée sur les intégrales de chemins, c'est à dire qu'on approxime les quantités physiques en moyennant l'ensemble des chemins possibles. Cela permet d'obtenir des résultats quantique avec des outils de la mécanique classique. Théoriquement, on doit faire tendre P vers l'infini pour reproduire de façon exacte les phénomènes quantiques. On cherchera à optimiser le "trotter number" en choisissant une valeur  $P_{opt}$  à partir duquel les grandeurs physiques n'évoluent pas de manière significative.

### 5.3 Mise en place de l'algorithme

On commence par fixer P et appliquer la méthode de Verlet sur le polymère de la même manière que précédemment. Sur python, cela revient à intégrer les équations du mouvement dans un potentiel et une température donnés. Pour améliorer la visibilité on se place en une dimension et on trace la trajectoire de la particule au cours du temps. Dans toute la suite, le potentiel sera un double puit de la forme  $V(x) = V_0(1 - (\frac{x}{a})^2)^2$  avec  $a = 0.3\text{A}$ . On présente ainsi les résultats de nos simulations pour la méthode RPMD. Dans la suite du chapitre on prendra  $\gamma = 1 \times 10^{14}$  et un pas d'intégration  $\delta t = 1 \times 10^{-17}$

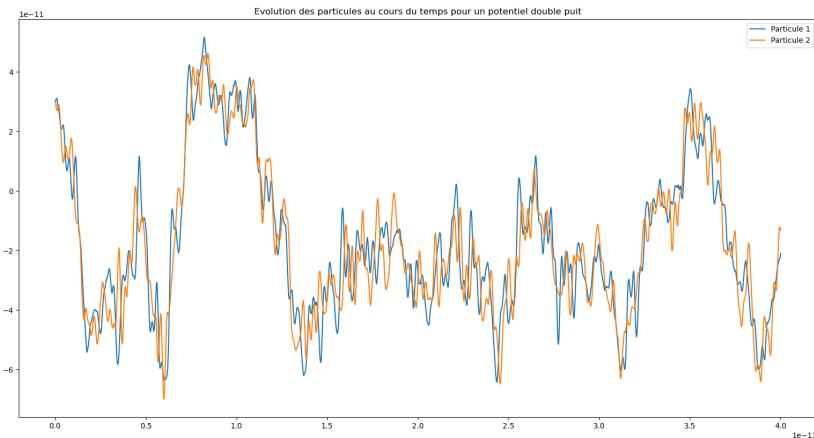


FIGURE 5.2 – Evolution de deux protons couplés dans un potentiel double puit de barrière  $V_0=0.3$  eV à une température  $T=2000\text{K}$  avec la méthode RPMD ( $P=20$ ). Abscisse en secondes, ordonnée en mètres

La Figure 5.2 présente l'évolution des particules au fil du temps. Lorsque la barrière de potentiel est suffisamment faible, les particules parviennent à la franchir. Cela est dû à la fois à la force aléatoire de l'agitation thermique et à l'effet tunnel, comme nous le verrons ultérieurement.

On peut également observer dans la Figure 5.3 que les particules ont des comportements similaires en raison du couplage élastique, mais différents en raison de la force aléatoire.

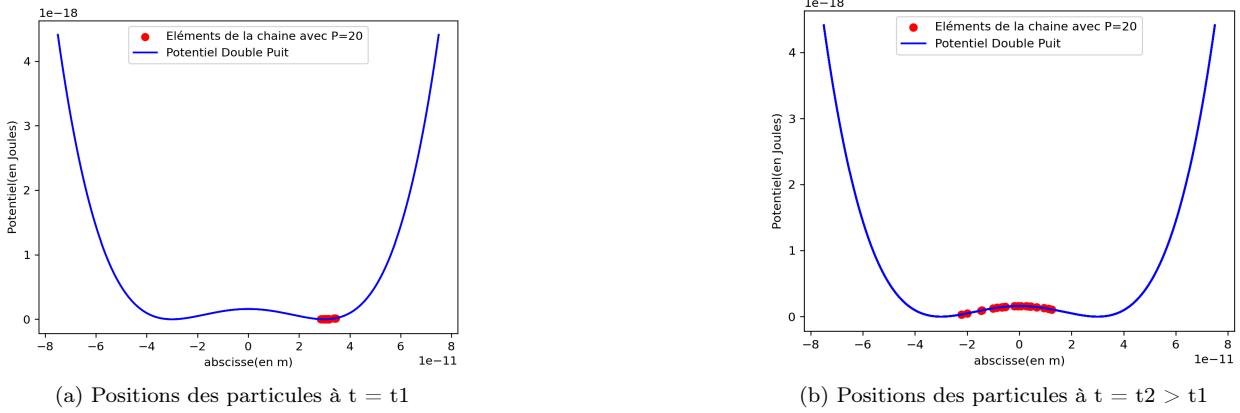


FIGURE 5.3 – Evolution des particules dans le double puit entre les instants  $t_1$  et  $t_2$

## 5.4 Effets quantiques

La méthode RPMD permet d'approximer les effets quantiques lorsque  $P$  est suffisamment grand. Dans notre exemple simple en une dimension, elle met en évidence l'effet tunnel, ce qui permet de comprendre l'intérêt de cette méthode. Afin de mettre en évidence cet effet, nous proposons d'augmenter la hauteur de la barrière de potentiel et d'étudier le mouvement de la particule initialement en position  $x = a$ .

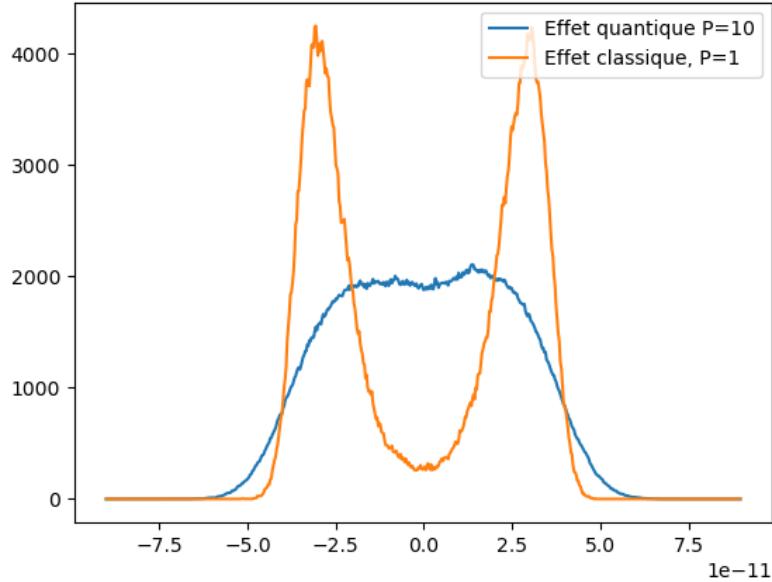


FIGURE 5.4 – Histogramme des positions (en m) pour  $P = 1$  et  $P = 10$ , avec  $V = 0.3eV$ .

On peut observer dans la Figure 5.4 l'histogramme des positions des particules. On remarque que dans le cas classique ( $P = 1$ ), l'histogramme reproduit bien la barrière de potentiel. Les particules restent globalement autour de leur position d'équilibre, mais réussissent à traverser la barrière de potentiel grâce aux fluctuations statistiques dues à la température. D'autre part, lorsque l'on prend en compte les effets quantiques, le système se comporte comme si la barrière était beaucoup plus faible, et les particules parviennent à la traverser beaucoup plus facilement.

## 5.5 Compromis algorithmiques et théoriques

En théorie le principe de la méthode RPMD est de faire tendre  $P$  vers  $+\infty$  pour reproduire parfaitement les effets quantiques. Dans la pratique, pour limiter le temps de calcul on commence par fixer la température et calculer l'énergie moyenne du système pour  $P$  fixé avec la formule suivante pour un grand nombre de pas d'intégration.

$$U_{moy}(P) = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P U(\vec{r}_s) \quad (5.5)$$

$$U(\vec{r}_s) = \sum_{k=1}^n \frac{V(k\delta t)}{n} \quad (5.6)$$

On peut alors tracer  $U_{moy}(P)$  en fonction de  $P$  et on peut observer que pour  $P$  suffisamment grand l'énergie moyenne du système converge vers une valeur  $U_\infty$ . On peut alors choisir  $P_{opt}$  tel que l'énergie moyenne soit suffisamment proche de sa valeur limite par exemple  $P_{opt} = \min \{ P, U_{moy}(P) > 95\% P_{inf} \}$ . Dans l'exemple de la Figure 5.5 on peut voir par exemple que  $P_{opt} = 12$ .

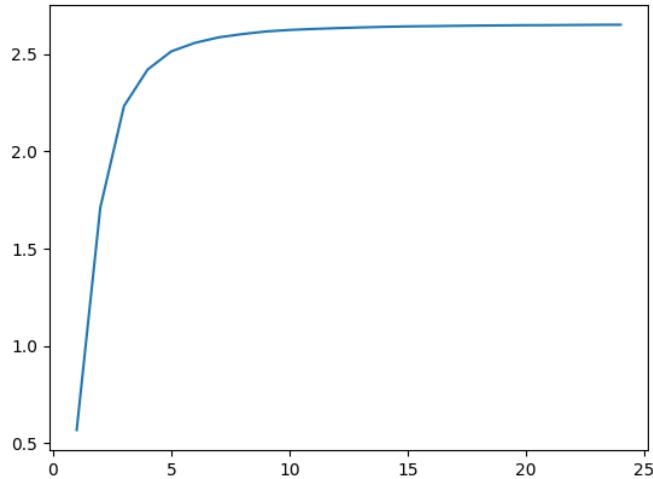


FIGURE 5.5 – Evolution de l'énergie potentielle moyenne d'un proton (en J/kbT ) dans une barrière de potentiel  $V_0=0,3$  ev et  $T=2000K$  (en eV) en fonction de  $P$  ( $\gamma = 1 \times 10^{+17}$ )

On a alors théoriquement une relation général entre  $P_{opt}$  et  $T$  de la forme  $P_{opt}T = C_{ste}$ . Cette relation permet de fixer une valeur de  $P_{opt}$  pour toutes les températures afin de réaliser nos simulations.

## 5.6 Limites de la méthode et motivations du projet

On a vu que ces simulations simples sont possibles en un temps de calcul raisonnable. Cependant sur un système plus complexe on va chercher à étudier un nombre  $N$  élevé de protons qui devront chacun posséder  $P$  répliques fictives. Cela multiplie donc le temps de calcul de l'algorithme de Verlet par un facteur  $N \times P$ .

De plus, comme nous l'avons vu dans la section 5.5 le nombre de répliques  $P_{opt}$  du système évolue comme l'inverse de la température. Cela s'explique par le fait que les effets quantiques sont prédominants à basse température. Ainsi le temps d'intégration des équations du mouvement augmente fortement avec la température.

Enfin, on peut s'intéresser au pas de temps d'intégration. En effet on sait que dans le cadre de la méthode de Verlet, on prend un pas de temps  $\delta t$  très faible devant les temps caractéristiques d'évolution du système. Ainsi on veut avoir :

$$\delta t \ll \min \left( \frac{1}{\nu_{PI}}, \frac{1}{\nu_U} \right) \quad (5.7)$$

Donc comme  $\nu_U$  (la fréquence caractéristique du potentiel), ne dépend pas de la température, on s'intéresse à l'évolution de  $\nu_{PI}$ , la fréquence caractéristique du ressort quantique. On sait que la fréquence caractéristique de l'oscillateur harmonique vaut :

$$\nu_{PI} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (5.8)$$

On en déduit d'après l'équation 5.1 que le pas de temps d'intégration est pour les faibles températures proportionnel à  $P$  donc est proportionnel à l'inverse de la température.

En conclusion la méthode RPMD a pour limite principale le temps de calcul lors de la résolution numérique des équations du mouvement. En particulier pour les faibles températures (comme celles d'une pile à hydrogène), cette méthode semble particulièrement inadaptée pour étudier un grand nombre de particules dans des potentiels plus complexes. Il s'agit donc de prendre en compte de nouvelles méthodes plus approchées afin de pouvoir tenir compte des effets quantiques ce qui est indispensable à notre modélisation tout en étant moins couteuses algorithmiquement.

# Chapitre 6

## QTB (Quantum Thermal Bath)

### 6.1 Principe de la QTB

La méthode QTB est une méthode approximative inspirée par le thermostat de Langevin qu'on a vu dans le chapitre 3. Cependant on induit une corrélation dans la force aléatoire due aux fluctuations quantiques. En effet pour le thermostat de Langevin, la force aléatoire  $R(t)$  suit une loi gaussienne ce qui signifie que :

$$\langle R(t_0)R(t_0 + t) \rangle = 2m\gamma k_b T \delta(t) \quad (6.1)$$

Ainsi la force aléatoire est "décorréllée" et ne dépend pas de la force aléatoire d'agitation thermique aux instants précédents. Dans le cadre de la méthode QTB, le théorème de fluctuation-dissipation donne la forme de cette force aléatoire. Elle est donc remplacée par une force qui vérifie la relation suivante où  $i,j$  appartiennent à  $x,y,z$  :

$$\langle R_i(t)R_j(t + \tau) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I_{ij}(\omega) \exp(-i\omega\tau) \frac{d\omega}{2\pi} \quad (6.2)$$

$$I_{ij}(\omega) = 2m\gamma\delta_{ij}\theta(|\omega|, T) \quad (6.3)$$

Où  $\Theta$  est une fonction  $L^1$  qui correspond à l'énergie de l'oscillateur harmonique quantique d'équation

$$\Theta(\omega, T) = \frac{\hbar}{2\pi}\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2\pi}} - 1}\right) \quad (6.4)$$

Ainsi, la force aléatoire est désormais corrélée, la force générée à un instant donné dépend des forces aléatoires générées dans le passé. Cela a pour effet de rendre cette force continue comme on peut le voir sur la figure 6.2

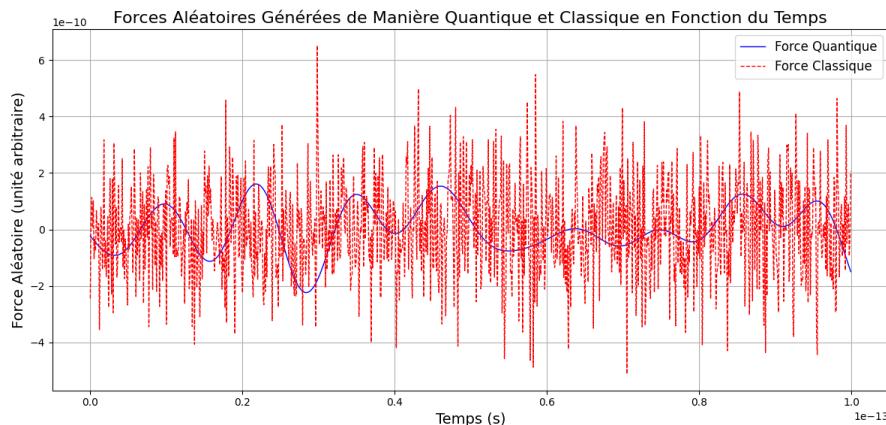


FIGURE 6.1 – Évolution de la force aléatoire due aux agitations thermiques modélisés dans le cadre de la DM (en rouge) et la QTB (en bleu) pour  $T = 60K$

## 6.2 Implémentation

L'avantage de la méthode qtb par rapport à la RPMD est qu'il suffit de générer la force aléatoire avec une complexité en  $O(N \log N)$  et de générer une trajectoire sur une particule unique. De plus si l'on trace le profil des température thermodynamique du système étudié on peut se rendre compte que la méthode qtb reproduit fidèlement le comportement quantique à basse température. Ainsi pour des faibles températures, étant donné que la RPMD demande un nombre de particules  $P$  très élevé, on peut constater l'avantage de la méthode QTB sur le temps de calcul.

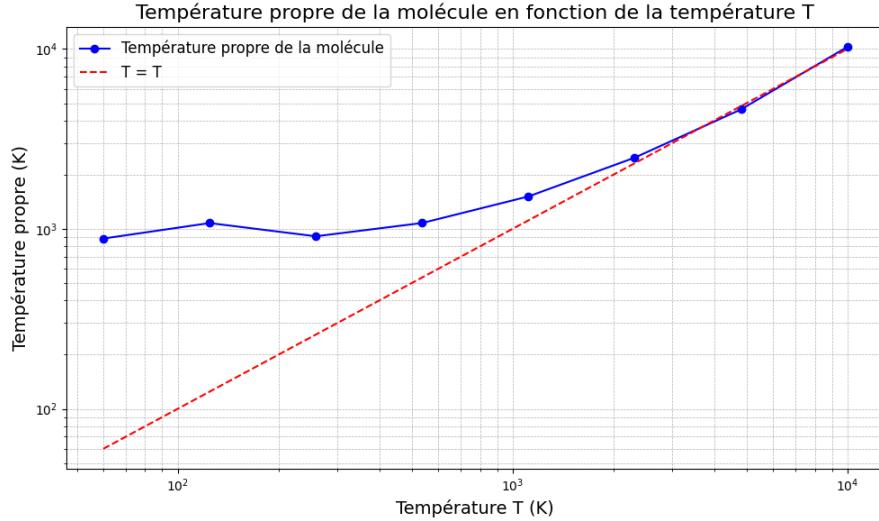


FIGURE 6.2 – Évolution de la température thermodynamique d'un proton avec la température (en bleu)

## 6.3 Fuites des niveaux d'énergie

Nous allons ici appliquer la QTB à deux oscillateurs harmoniques uni-dimensionnels couplés pour étudier leur comportement et si ce dernier est bien en accord avec la théorie. Nous modéliserons le système par l'hamiltonien :

$$H = \frac{1}{2}m\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m\omega_1^2x_1^2 + \frac{1}{2}m\dot{x}_2^2 + \frac{1}{2}m\omega_2^2x_2^2 + C_3(x_1 - x_2)^3 + C_4(x_1 - x_2)^4 \quad (6.5)$$

Avec  $x_1$  et  $x_2$  la position des deux osculateurs de même masse  $m$ ,  $\omega_1$  et  $\omega_2$  leur pulsation spécifique, ainsi que  $C_3$  et  $C_4$  les deux coefficient de couplage. Dans notre cas, nous nous restreignons à un couplage cubique en considérant donc  $C_4 = 0$ .

En adimensionnant l'équation, on définit  $c_3$  comme un paramètre de contrôle du couplage des oscillateurs. Nous allons donc examiner l'influence de ce paramètre sur l'énergie cinétique moyenne des deux oscillateurs.

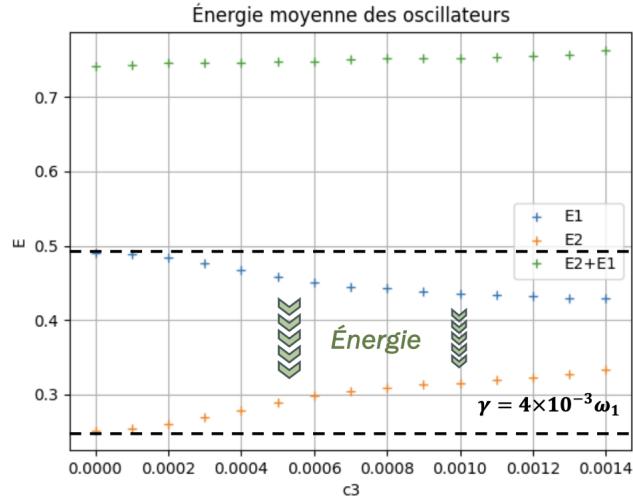


FIGURE 6.3  
Influence du couplage sur l'énergie moyenne des oscillateurs

La figure 6.3 montre que les énergies cinétiques des oscillateurs varient. Plus précisément, l'énergie cinétique de l'oscillateur 1 diminue et semble tendre vers une valeur limite. L'oscillateur 2 quant à lui gagne en énergie cinétique plus le couplage est important. Ainsi, on observe une "fuite" d'énergie, de l'oscillateur de plus haute énergie vers celui de plus basse énergie. Cette fuite est non physique, théoriquement, le couplage de oscillateurs harmoniques ne devrait pas modifier les énergies cinétiques de ceux-ci. Ainsi, théoriquement, on devrait observer seulement deux droites constantes. Cela illustre donc les limites physiques de la QTB, cette dernière manque de précision et donc nécessite une correction. Pour pallier ce problème nous devons instaurer une autre méthode nous permettant d'éliminer cette fuite d'énergie.

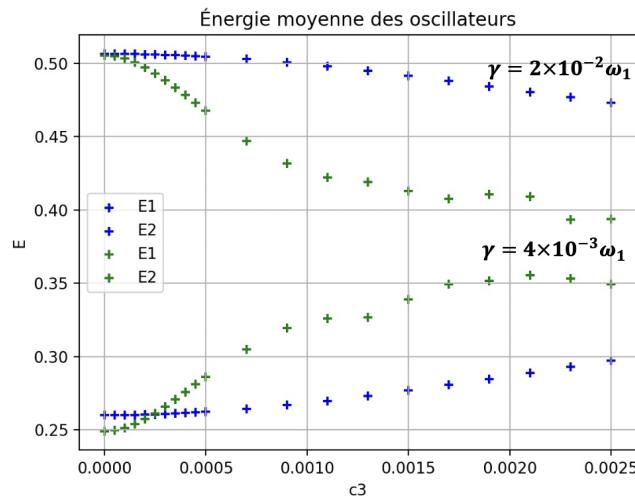


FIGURE 6.4  
Variation de la fuite d'énergie en fonction de  $\gamma$

Regardons maintenant l'influence de  $\gamma$  sur notre système à deux oscillateurs.  $\gamma$  étant la fréquence d'échange entre le système et le thermostat, ce dernier doit influer sur le comportement du système. La 6.4 illustre cette influence. Nous pouvons ainsi remarquer que plus  $\gamma$  est grand, moins la fuite d'énergie est importante.  $\gamma$  tend à limiter les fuites. Il serait donc cohérent de considérer  $\gamma$  pour corriger le problème de la QTB. Cependant, même si en augmentant la valeur de  $\gamma$  on peut corriger la fuite d'énergie, on perd en réalité toute la physique du système. En effet, la fréquence d'échange entre le système et le thermostat ne possède aucune réalité physique, il correspond seulement à un paramètre de simulation. Ainsi en augmentant artificiellement ce paramètre,

on modifie la dynamique moléculaire de nos particules jusqu'à leur donner un comportement incohérent et non physique. Il est donc important de considérer des valeurs de  $\gamma$  ne modifiant pas ou peu la dynamique moléculaire.

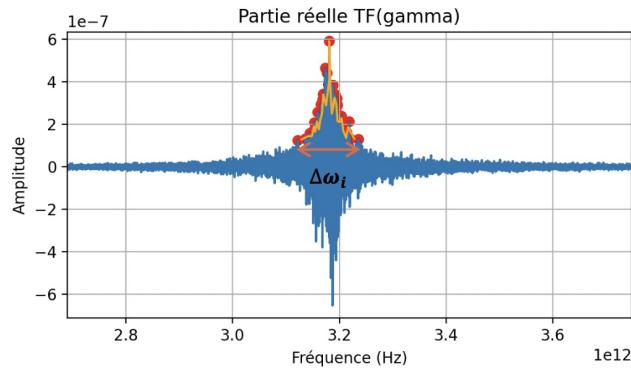


FIGURE 6.5  
Étalement d'un pic de la partie réelle de la transformée de Fourier de la vitesse de la particule

Pour ce faire, on considère la transformée de Fourier de la vitesse de l'un ou l'autre des oscillateurs. Plus précisément, on cherche à comprendre l'influence de  $\gamma$  sur la dynamique moléculaire et donc sur la vitesse. L'objectif ici est donc de tracer la courbe de  $\Delta\omega = f(\gamma)$  où  $\Delta\omega$  est l'étalement d'un pic de la partie réel de la transformée de Fourier de la vitesse. On le définit comme étant la différence entre les deux abscisses ayant pour ordonnée 20% de la valeur maximale.

Nous n'avons pas pu obtenir des résultats satisfaisants mais théoriquement nous souhaitions essayer de trouver une plage de valeur de  $\gamma$  pour laquelle la valeur de l'étalement serait globalement constante. Ainsi ces valeurs ne modifieraient pas la dynamique du système.

# Chapitre 7

## QTB modifiée

### 7.1 Principe et objectif

On a pu voir dans la partie précédente que bien que la méthode QTB permet d'accélérer fortement la vitesse des calculs par rapport aux méthodes exactes. Cependant étant une méthode approchée, elle induit des "fuites" d'énergie des hautes fréquences vers les plus basses. On se propose d'étudier cette méthode dans cette partie. L'idée de cette méthode est de modifier la force de frottement dans l'équation du mouvement afin de corriger ces fuites. Ainsi on considère le coefficient de friction  $\gamma$  comme étant dépendant de la fréquence afin de compenser les fuites induites par la QTB. Cela permet de booster certaines fréquences caractéristiques du problème pour ne pas fausser la dynamique du problème.

Pour cela, on remplace la force de friction par un produit de convolution entre la transformée de Fourier de  $\gamma(w)$  que l'on note  $K(t)$  et la vitesse. Ainsi, le second principe de la dynamique s'écrit ainsi :

$$\dot{p}(t) = -\frac{\partial U}{\partial x}(x(t)) - m \int_{-\infty}^t K(t-t')v(t')dt' + R(t) \quad (7.1)$$

Avec,  $\gamma(w) = TF(K(t))$  et  $I_r(w, T) = 2m\gamma(w)\theta(w, T)$

### 7.2 Mise en oeuvre

On continue l'étude sur les ressorts couplés pour essayer de mettre en place cette version modifiée du thermostat quantique et voir si l'on peut corriger la fuite des niveaux d'énergie. Les deux fréquences caractéristiques des ressorts sont les fréquences les plus importantes du problème. Ainsi, on donne ou construit  $\gamma(w)$  comme une somme de gaussiennes centrées en les fréquences caractéristiques du problème. On symétrise cette fonction par rapport à  $\frac{1}{2dt}$  pour annuler la partie imaginaire transformée de Fourier de  $\gamma$

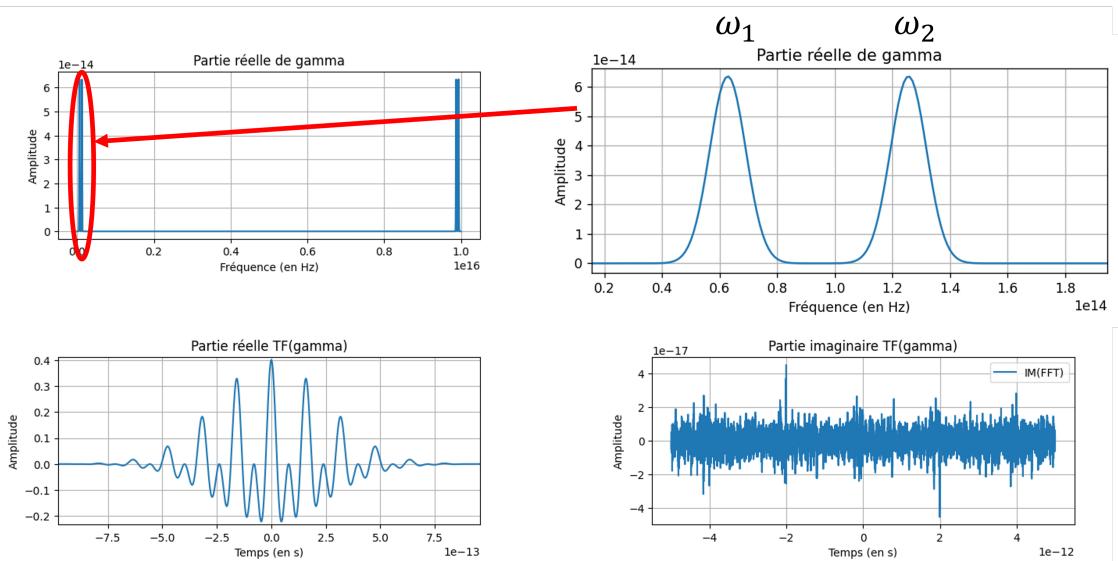


FIGURE 7.1 –  $\Gamma(w)$  et  $K(t)$

Calculer le produit de convolution est une étape longue. Or, on se rend compte sur la figure ci dessus que pour un temps assez élevé,  $K(t)$  s'annule. Ainsi, on tronque le produit de convolution uniquement sur les valeurs non nulles de  $K$  pour diminuer le temps de calcul.

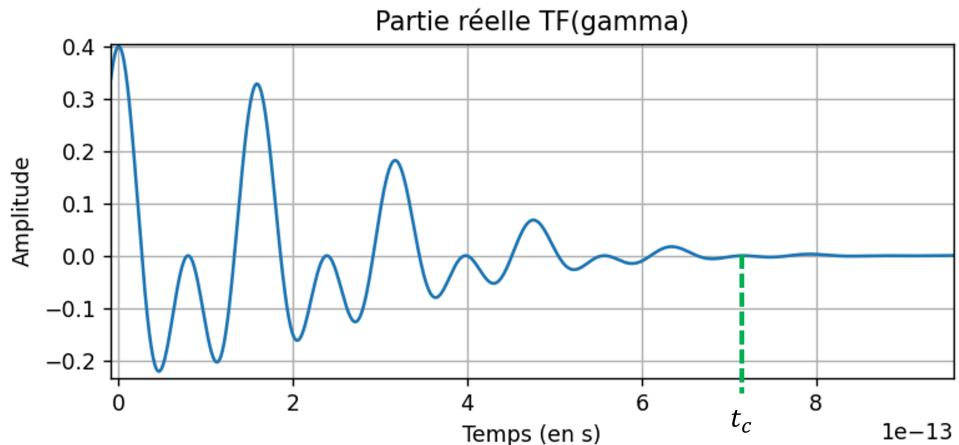


FIGURE 7.2 – Troncature de  $K(t)$

### 7.3 Vérification de la solution

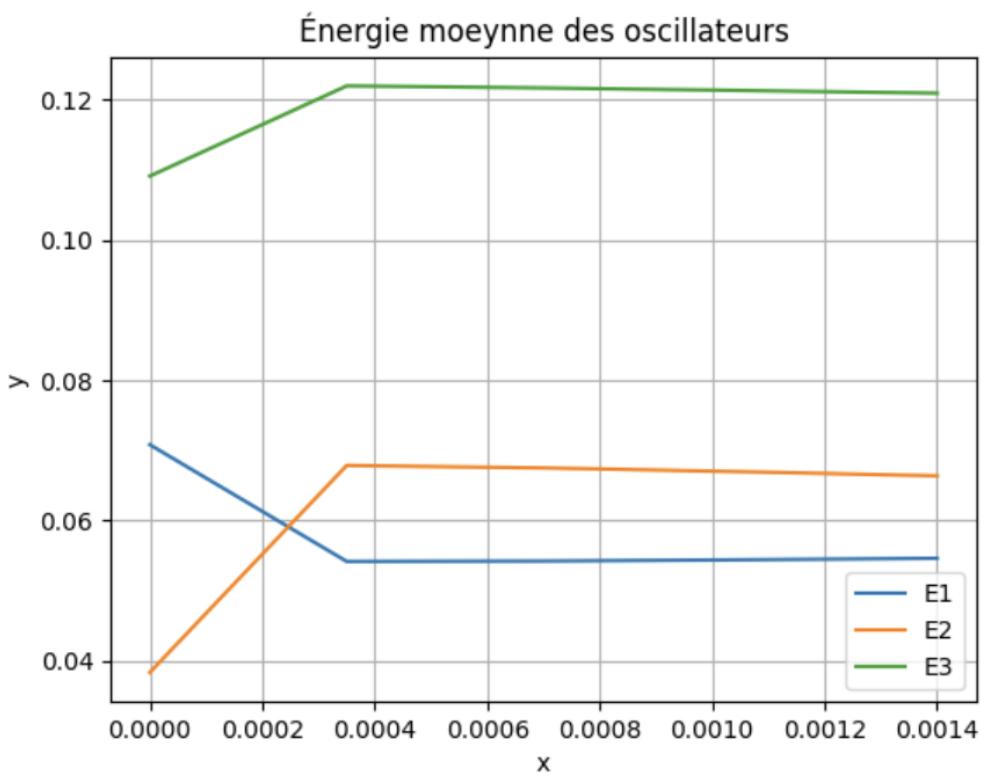


FIGURE 7.3 – Influence du couplage sur l'énergie moyenne des oscillateurs après correction

Ainsi, après avoir fait toutes ces corrections l'objectif est de vérifier que le problème a effectivement été corrigé. Pour ce faire on relance les simulations du système à deux oscillateurs couplés dans le but d'observer une fuite d'énergie inexistante ou au moins négligeable. Cependant, la figure illustre les résultats obtenus. Ces derniers ne sont pas concluant, la fuite d'énergie est toujours présente, l'énergie des oscillateurs n'est pas constante. Cela peut être du au nombre de points de simulation que nous avons considéré ou bien également à une erreur de modélisation ou d'implémentation de la correction.

# Chapitre 8

## Conclusion

Nous avons donc réussi à mettre en oeuvre les méthodes de simulation numérique présentées dans l'introduction. Nous avons mis beaucoup de temps à prendre en main ces algorithmes mais nous sommes désormais plus à l'aise avec ces méthodes de programmation. Nous avons testé différentes méthodes permettant de prendre en compte les effets quantiques de manière plus ou moins fidèle et nous les avons comparés notamment en terme de temps de calcul. Cependant, la dernière méthode implémentée, la QTB modifiée, ne fonctionne pas comme espérée, il faudrait potentiellement revoir l'implémentation et la théorie derrière cette méthode.

# Bibliographie

- [1] Marc Hayoun, Hichem Dammak. *Simulation numérique des ensembles statistiques*. Master de Physique, CentraleSupélec.
- [2] M. Hayoun, H. Dammak, F. Brieuc, G. Geneste. *Nuclear quantum effects in molecular dynamics simulations*.
- [3] H. Jobic. *Diffusion à longue distance*
- [4] <https://www.h2-mobile.fr/dossiers/pile-combustible-fonctionnement-avantages-inconvénients/>