

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

CALCUL DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET DE L'ABSORPTION EN
HYDROGÈNE À PARTIR DE SIMULATIONS DFT

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
OLIVIER NADEAU

JANVIER 2023

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Ce mémoire a été dirigé par :

Gabriel Antonius,

Université du Québec à Trois-Rivières

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Gabriel Antonius,

Université du Québec à Trois-Rivières

Maxime Charlebois,

Université du Québec à Trois-Rivières

Alain Rochefort,

Polytechnique Montréal

Mémoire accepté le : 27 Janvier 2023

Résumé

L'objectif de ce mémoire est d'utiliser les méthodes de simulation *ab initio* dans le but d'étudier les phénomènes de conduction et d'absorption. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera le point de départ de ces recherches. Puisque les deux sujets sont différents, ils seront traités dans des sections séparées lorsque possible.

En ce qui a trait à la conduction, l'objectif est de déterminer la conductivité électrique sans employer de paramètre empirique et d'obtenir des résultats proches des valeurs expérimentales pour le cuivre à température pièce. Ceci implique que les interactions électron-phonon représentent le terme dominant pour la conductivité électrique et que la contribution des impuretés peut être négligée. Une attention particulière est portée aux différentes approximations utilisées dans la littérature.

Dans le cas de l'étude des phénomènes d'absorption, l'objectif est de prédire l'enthalpie, l'énergie de Gibbs et l'entropie d'absorption d'hydrures métalliques. Puisque les sites d'absorption des structures étudiées ne sont pas documentés dans la littérature, une méthode naïve d'ajout aléatoire de molécules d'hydrogène sera utilisée. Ensuite, chaque atome sera relaxé à un minimum local à partir de la force perçue par chacun des atomes. Ces propriétés seront comparées avec des résultats expérimentaux. L'optique de ces recherches est d'ouvrir la porte à des méthodes *ab initio* plus efficaces dans de futures études.

Mots clés : Matière condensée, absorption, conductivité électrique, théorie de la fonctionnelle de la densité, hydrures métalliques, théorie des perturbations à N corps, couplage électron-phonon

Abstract

This thesis deals with *ab initio* simulation method to study conduction and absorption phenomena. The density functional theory (DFT) is the starting point of this project. Since conduction and absorption are vastly different, they will be treated separately when possible.

The first objective is to predict the electrical conductivity without using empirical parameters and to obtain result close to experimental value for copper at room temperature. This means that we will neglect the contribution of impurity and only look at the contribution of phonons. For this topic, a special regard will be put toward the various approximation commonly used in the literature.

The second goal of this thesis is to determine the enthalpy, the Gibbs free energy and the entropy of absorption of metal hydrides. To do so, since the absorption sites are not known for these structures, a naive method will be used where hydrogen molecule is randomly added into the structure. Then, every atom will be relaxed to a local minimum by iteratively calculating the force applied on each of them. These results will be compared to experimental values. The optic of this research is to open the door to a clear and efficient methodology for future *ab initio* absorption study.

Keywords : Condensed matter, absorption, electrical conductivity, density functional theory, metal hydrides, many-body perturbation theory, electron-phonon coupling

Table des matières

Résumé	III
Abstract	IV
Liste des tableaux	VII
Liste des figures	VIII
Liste des sigles et des abréviations	IX
Remerciements	XII
Introduction	1
Conductivité électrique	2
Absorption de l'hydrogène dans les hydrures métalliques	3
Contexte technologique	3
Stockage solide	4
Chapitre 1. Fondements	8
1.1. Base théorique	8
1.1.1. Principe variationnel	8
1.1.2. Le problème à N corps	10
1.1.3. Échange et corrélation	12
1.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité et théorie de la fonctionnelle de la densité perturbative	14
1.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	14
1.2.2. Théorie harmonique des cristaux	18
1.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité perturbative	20
1.2.4. Vecteurs d'ondes \mathbf{k} et \mathbf{q}	21
1.2.5. Relaxation des structures	23
1.3. Méthodes computationnelles	24

1.3.1. Ensemble de base de fonctions	24
1.3.2. Pseudopotentiels.....	24
1.3.3. Interpolation des grilles de points \mathbf{k} et points \mathbf{q}	25
Chapitre 2. Conductivité électrique	27
2.1. Calcul de la conductivité électrique	27
2.2. Implémentation de la conductivité électrique dans Abinit.....	30
2.3. Résultats cuivre	32
Chapitre 3. Absorption de l'hydrogène	34
3.1. Théorie : Absorption de l'hydrogène	34
3.1.1. Moyenne thermodynamique.....	34
3.1.2. Enthalpie d'absorption et énergie libre de Gibbs.....	35
3.1.3. Entropie.....	36
3.1.4. Énergie du point zéro.....	38
3.2. Résultats : Absorption de l'hydrogène.....	40
3.2.1. Structures étudiées	40
3.2.2. Méthodologie.....	42
3.2.3. Études de convergence.....	44
3.2.4. Enthalpie d'absorption.....	47
3.2.5. Génération d'une structure par symétrie	50
3.2.6. Densité d'états des phonons.....	52
3.2.7. Entropie d'absorption et énergie du point zéro	53
Conclusion	57
Références bibliographiques	59
Annexe A. Valeur attendue d'un opérateur quantique.....	63
Opérateur de densité	63
Fonction de partition	64
Annexe B. Dérivée des orbitales de Kohn-Sham.....	66

Liste des tableaux

1	Propriétés de l'absorbant idéal pour les applications mobiles	5
2.1	Conductivité électrique du cuivre selon la température déterminée expérimentalement, à partir d'une simulation test et à partir d'une simulation convergée.	33
3.1	Coordonnées atomiques réduites de la phase 2H de la structure contenant du Nd et de groupe d'espace P6 ₃ mc (n°186). $a = b = 4.9975 \text{ \AA}$, $c = 24.1473 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	41
3.2	Coordonnées atomiques réduites de la phase 3R de la structure contenant du Nd et de groupe d'espace R3m (n°160). $a = b = 5.0025 \text{ \AA}$, $c = 12.3549 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 78.3197^\circ$, $\gamma = 60^\circ$	42
3.3	Convergence sur l'énergie maximale des ondes planes (ecut) sur les phases 3R avec une valeur de référence établie à 78 Ha.	45
3.4	Convergence sur l'échantillonnage de la grille de points k (ngkpt) pour le Nd ₃ MgNi ₁₄ avec une valeur de référence sur une grille 12x12x3.	46
3.5	Convergence sur la distribution des niveaux électroniques autour du niveau de Fermi (tsmear) pour le Nd ₃ MgNi ₁₄ avec une valeur de référence établie à 0.001 Ha.	47
3.6	Enthalpie d'absorption moyenne, énergie libre de Gibbs d'absorption moyenne et température de désorption moyenne des structures étudiées	50
3.7	Enthalpie d'absorption moyenne, énergie libre de Gibbs d'absorption moyenne et température de désorption moyenne du Nd ₃ MgNi ₁₄ H _X en phase 2H avec 1 atome et 2 atomes où le deuxième a été généré par symétrie.....	51
3.8	Énergie du point zéro et correction associée pour le Nd ₃ MgNi ₁₄ en phase 2H contenant différentes concentrations d'hydrogène.	54
3.9	Entropie des phonons et des configurations en électronvolt par kelvin pour une cellule unitaire.....	55
3.10	Entropie totale d'absorption en joules par kelvin mol.....	55

Liste des figures

1.1	Méthode du champ auto-cohérent (SCF) et procédure pour calculer les propriétés du système à partir d'une estimation naïve de la densité électronique.....	18
1.2	Cellule unitaire et zone de Brillouin du cuivre.....	23
1.3	Structure de bandes électroniques et DOS électronique du cuivre autour du niveau de Fermi	23
2.1	Série de simulations permettant de calculer la conductivité électrique à l'aide d'Abipy.....	31
3.1	Cellule unitaire pour les phases 3R et 2H de la structure A_3MgNi_{14} où A correspond à des atomes de Nd ou de La. Les atomes de A, Mg et Ni sont respectivement représenté en orange, vert et gris.	41
3.2	Convergence sur l'énergie maximale des ondes planes (ecut) sur les phases 3R avec une valeur de référence établie à 78 Ha.....	45
3.3	Convergence sur l'échantillonnage de la grille de points k (ngkpt) pour le Nd_3MgNi_{14} avec une valeur de référence sur une grille 12x12x3.	46
3.4	Convergence sur la distribution des niveaux électroniques autour du niveau de Fermi (tsmear) pour le Nd_3MgNi_{14} avec une valeur de référence établie à 0.001 Ha.....	47
3.5	Histogramme de l'énergie d'absorption de chaque configuration pour chacune des structures étudiées. L'énergie d'absorption correspond à la différence d'énergie durant le processus d'absorption, et une énergie négative signifie que l'absorption est énergétiquement favorable.	49
3.6	VDOS et VDOS intégrée pour le Nd_3MgNi_{14} , $Nd_3MgNi_{14}H_{0.5}$ et le $Nd_3MgNi_{14}H$	53
3.7	Contribution de chaque état d'énergie à l'entropie pour le Nd_3MgNi_{14} , $Nd_3MgNi_{14}H_{0.5}$ et le $Nd_3MgNi_{14}H$	54

Liste des sigles et des abréviations

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité de l'anglais <i>Density Functional Theory</i>
PEMFC	Piles à combustible à membrane échangeuse de protons de l'anglais <i>Proton-Exchange Membrane Fuel Cell</i>
DOS	Densité d'états de l'anglais <i>Density of states</i>
KS	Kohn-Sham
SCF	Méthode du champ auto-cohérent, de l'anglais <i>Self-Consistent Field method</i>
xc	Échange Corrélation de l'anglais <i>eXchange Correlation</i>
LDA	Approximation de densité locale de l'anglais <i>Local-Density Approximation</i>
GGA	Approximation des gradients généralisés de l'anglais <i>Generalized Gradient Approximations</i>
PBE	Perdew, Burke, Ernzerhof
DFPT	Théorie de la fonctionnelle de la densité perturbative de l'anglais <i>Density Functional Perturbation Theory</i>
VDOS	Densité d'états vibrationnels

BZ	Zone de Brillouin de l'anglais <i>Brillouin Zone</i>
MRTA	<i>Momentum Relaxation Time Approximation</i>
SERTA	<i>Self Energy Relaxation Time Approximation</i>
NSCF	Méthode du champ non auto-cohérente de l'anglais <i>Non-Self-Consistent Field method</i>

The truth always turns out to be simpler than you thought.

- Richard P. Feynman

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier mon directeur de recherche professeur Gabriel Antonius. À travers ses précieux conseils et son enseignement rigoureux, Gabriel m'a transmis son intuition scientifique, sa patience et surtout sa passion pour la physique. Je suis particulièrement reconnaissant de la confiance qu'il m'a accordée au cours de ma maîtrise.

Je dois aussi exprimer ma gratitude aux professeurs Pierre Bénard qui par son esprit exceptionnel m'a initié à la recherche et Maxime Charlebois qui a enrichi mon bagage scientifique par son expérience et ses connaissances. Je veux aussi remercier toute l'équipe de développement d'Abinit notamment Jean-Michel Beuken et Matteo Giantomassi de m'avoir accueilli et intégré au groupe.

Je tiens à souligner le support que mes collègues de travail m'ont apporté, particulièrement Samuel Lemay qui a agi comme un mentor tout au long de mes études, Benoit Laurent toujours prêt à échanger sur la physique et sa beauté intrinsèque, William Gauthier avec sa bonne humeur contagieuse, Alexandre Duguay pour nos nombreuses conversations enrichissantes et Nesrine Boussadounne pour son soutien constant.

Je me dois de remercier l'organisation des Patriotes pour leur appui durant ma carrière sportive universitaire et pour m'avoir inculqué leur valeur d'excellence académique. Finalement, je tiens à remercier le Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT) et le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) pour leurs soutiens financiers à différentes étapes de mes études ainsi que l'alliance de recherche numérique du Canada et Calcul Québec pour m'avoir donné accès aux ressources computationnelles nécessaires pour mener à bien mes recherches.

Introduction

Les méthodes de calcul *ab initio* (à partir des premiers principes) permettent de résoudre les équations de la mécanique quantique dans les matériaux réels. Ce mémoire se consacre à l'analyse et le développement de logiciels de simulation *ab initio* se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Deux sujets très différents seront traités : la conductivité électrique et l'absorption de l'hydrogène.

Mes recherches dans le domaine de la DFT ont débuté au cours d'un stage d'été dans lequel j'ai généré et étudié les propriétés électriques du $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ sous forme bidimensionnelle. Au cours de ce stage, il a été constaté que le logiciel utilisé effectuait une distinction significative entre les propriétés des électrons et des trous. Bien que justifié dans le cas de semi-conducteurs, cette distinction n'est pas bien définie dans le cas de métaux et ainsi le logiciel de simulation ne permettait pas de déterminer de façon rigoureuse les propriétés électriques d'un métal. J'ai poursuivi ce projet de recherche durant ma dernière année de baccalauréat en me familiarisant avec la théorie de la conductivité électrique et en commençant l'implémentation d'une interface de calcul de la conductivité électrique dans les métaux. Finalement, durant les 9 premiers mois de ma maîtrise, j'ai finalisé ce projet en complétant l'implémentation, en ajoutant des tests, des exemples et des valeurs de références.

Pour la conductivité électrique, seule la contribution des phonons sera considérée. Cette approximation est valide pour des températures assez élevées (de l'ordre d'environ 200 K et plus, en fonction des matériaux). À des températures plus basses, les impuretés du matériau ne sont pas négligeables et une différence significative est attendue par rapport aux résultats expérimentaux. Comme il sera vu au chapitre 2, la théorie et les équations sont relativement bien établies pour ce domaine. L'objectif a été d'implémenter une interface de calculs de la conductivité électrique limitée par les phonons pour les métaux dans le logiciel Abinit [1] et de prouver sa fiabilité. Non seulement l'interface de calcul de la conductivité électrique a été retravaillée, mais j'ai aussi ajouté une série de tests automatisée à la suite de tests d'Abinit. Finalement, j'ai aussi ajouté des exemples et des fonctions facilitant la création de calcul dans l'interface de calcul de haut niveau d'Abinit et j'ai effectué une

série d'étude sur le cuivre afin de prouver la précision, la fiabilité et les limites de mon implémentation.

Après avoir complété cet aspect de mes recherches, j'ai continué ma maîtrise en étudiant les phénomènes d'absorption dans les hydrures métalliques de type A_2B_7 . Bien que la modélisation des phénomènes d'absorption de l'hydrogène à l'aide de simulations numériques est un sujet d'étude relativement commun [2–5], peu emploient des méthodes DFT. Mon objectif est de définir une méthode précise et efficace permettant de prédire les propriétés d'absorption d'hydrures métalliques à l'aide de la DFT et sans paramètre empirique. Les hydrures métalliques de type A_2B_7 ont été étudiés en générant une centaine de configurations où des atomes d'hydrogène sont aléatoirement positionnés dans la structure. Notons que l'étude des phénomènes d'absorption à l'aide de la DFT est beaucoup plus complexe qu'initialement envisagée et sera poursuivie au cours de mon doctorat à l'aide d'une méthode plus efficace basée sur des potentiels interatomiques générés par apprentissage machine.

Conductivité électrique

La conductivité électrique est une propriété fondamentale qui indique la capacité d'un matériau à transmettre un courant électrique sans dissiper son intensité. L'étude des propriétés électriques est un sujet important, non seulement au niveau des semi-conducteurs dans des applications électroniques, mais aussi dans les métaux.

Originellement, l'étude des propriétés électriques de matériaux s'est basée presque exclusivement sur des travaux expérimentaux et des modèles empiriques. De récentes avancées ont permis de révolutionner le domaine en offrant un cadre théorique précis utilisant la DFT afin d'étudier la conductivité électrique sans utiliser de paramètre empirique [6, 7]. Ceci ouvre la porte à une méthode générale permettant l'étude de la conductivité électrique d'un grand nombre de matériaux sans avoir à les synthétiser à priori.

Entre autres, les matériaux bidimensionnels présentent des propriétés électriques très intéressantes et significativement différentes des matériaux tridimensionnels. Depuis l'engouement mondial sur le graphène, les matériaux bidimensionnels sont au cœur de la recherche en physique de l'état solide.

Par exemple, les MXènes [8] sont une classe de matériaux très prometteurs pour un grand nombre d'applications, notamment pour leurs propriétés électriques qui permettraient de faire de bons supercondensateurs [9]. Ceux-ci sont composés de $n + 1$ atomes d'un métal

de transition, de n atomes de carbone ou de fluor et d'une terminaison de surface. La synthèse de ce type de matériaux est complexe et est encore un sujet de recherche important. Une trentaine de ces matériaux ont été synthétisés et étudiés expérimentalement alors que plus d'une soixantaine ont été étudiées numériquement [10, 11]. Une étude préalable des propriétés des MXènes permettrait de sélectionner les plus prometteurs afin de concentrer les efforts de synthèse sur ces matériaux.

Mes travaux consistent à implémenter une interface de calcul de la conductivité électrique limité par les phonons dans le logiciel Abinit. Pour bonifier cette implémentation, des calculs ont été effectués sur le cuivre afin d'estimer la précision et les limites des résultats obtenus. Une série de tests a été ajoutée afin d'assurer la fiabilité des résultats. Finalement, des exemples ont été ajoutés à l'interface haut niveau d'Abinit afin de faciliter l'exécution de calculs de conductivité électrique. Ce mémoire est consacré à présenter le cadre théorique permettant le calcul de la conductivité électrique, l'implémentation de cette interface de calcul dans Abinit et les résultats obtenus sur le cuivre. Notons que l'implémentation dans Abinit a été faite dans le but d'étudier les propriétés électriques des MXènes. Toutefois, cette étude a été effectuée par d'autres chercheurs de mon groupe de recherche et un article scientifique est en cours de rédaction afin de présenter les résultats obtenus grâce aux nouvelles fonctionnalités d'Abinit. Par contre, les propriétés électriques des MXènes ne seront pas présentées dans le cadre de ce mémoire.

Absorption de l'hydrogène dans les hydrures métalliques

Contexte technologique

La dépendance aux énergies non renouvelables mène à des crises environnementales, économiques et politiques. Pour solutionner ces problématiques et faire face à l'épuisement des réserves mondiales, le Canada a établi la Stratégie Canadienne pour l'Hydrogène [12]. Dans celle-ci, l'hydrogène est mis de l'avant comme vecteur énergétique. Mes travaux s'insèrent dans l'aspect de recherche et développement de cet appel à l'action.

Afin d'utiliser l'hydrogène comme vecteur énergétique, les piles à combustible sont utilisées. Les piles à combustible permettent de transformer l'énergie contenue sous forme moléculaire en énergie électrique. Pour être précis, l'oxydation d'un combustible réducteur sur une électrode couplée à la réduction d'un oxydant sur une autre électrode permet de générer un courant électrique [13, 14]. Dans notre cas, le dihydrogène est utilisé comme combustible alors que l'oxygène est utilisé comme oxydant. Cette réaction chimique est verte puisque le seul produit est de l'eau. Il existe plusieurs types de piles à combustible

effectuant cette réaction et ces piles ont une gamme d'utilisation variée.

Une application prometteuse de l'hydrogène est dans les applications mobiles. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont les principaux candidats pour ce type d'application. Elles fonctionnent à des températures entre 50 °C et 100 °C et ont un rendement énergétique entre 50 et 60%. Dans les PEMFC à hydrogène, le combustible entrant est le H_2 . Cette molécule est ionisée pour produire 2 protons et 2 électrons. Les protons traversent le milieu électrolytique alors que les électrons traversent un circuit électrique. Les électrons traversant le circuit génèrent une puissance électrique qui peut être utilisée afin d'effectuer un travail. Finalement, l'oxygène est combiné avec les protons et les électrons afin de former du H_2O .

Bien que l'hydrogène sous forme diatomique, qui est nécessaire au fonctionnement de piles à combustible, ne soit pas accessible directement dans la nature, il est possible d'en former à l'aide de reformage à la vapeur d'hydrocarbures, d'électrolyse ou de photocatalyse [15]. Puisque la combustion de l'hydrogène produit seulement de la vapeur d'eau, l'impact environnemental de l'hydrogène provient principalement de sa méthode de production. L'hydrogène possède une densité massique d'énergie très élevée, ce qui en fait un vecteur énergétique très prometteur.

Stockage solide

Pour que l'hydrogène soit viable, il faut réussir à le stocker efficacement. C'est un enjeu majeur à cause de sa masse volumique qui est très basse aux conditions ambiantes (0.089 g/L) [16]. Il est possible de le stocker sous forme moléculaire (e.g. BH_3NH_3), dans des bonbonnes hautes pressions entre 350 et 700 atm sous forme gazeuse, dans des bonbonnes cryogéniques à des températures de l'ordre de 20 K sous forme liquide et dans des adsorbants ou des absorbants sous forme solide [17]. Dans ce mémoire, l'absorption de l'hydrogène à travers les hydrures métalliques sera analysée.

En 2009, Yang et al. [16] ont fait une liste de propriétés importantes pour l'utilisation de l'hydrogène dans des applications mobiles. Notons que ces propriétés dépendent de l'efficacité des piles à combustible et peuvent être revues à la baisse. Dans cet article, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont considérées. Les critères présentés au Tableau 1 permettraient à l'hydrogène d'être utilisé dans des automobiles standards et d'obtenir une autonomie de 805 km. D'autres facteurs comme

Paramètres	Objectifs
Absorption par masse	7.5 wt% H ₂
Absorption par volume	70 g H ₂ /L
Température d'opération	233 K à 368-378 K
Pression d'opération	Entre 0.3 MPa et 1.2 MPa
Cinétique	0.02 (g H ₂ /s)/kW
Cycle	1500

Tableau 1. Propriétés de l'absorbant idéal pour les applications mobiles

la pureté de l'hydrogène relâché, la stabilité face à d'autres contaminants, l'efficacité de stockage et le coût doivent aussi être pris en compte bien qu'il n'y ait pas d'objectifs précis pour ceux-ci.

La température d'opération minimale de 233 K permet aux véhicules de fonctionner dans des régions nordiques et la température d'opération maximale entre 368-378 K correspond aux températures maximales qu'une pile à combustible peut atteindre. Pour l'utilisation dans les piles à combustible, on vise une pression entre 0.3 et 0.5 MPa. La pression maximale de 1.2 MPa correspond à un ordre de grandeur pour ne pas avoir à grandement réduire la pression avant de l'utiliser dans la pile à combustible. La cinétique du système correspond à la vitesse que l'hydrogène doit être relâché pour alimenter la pile. Finalement, on cherche un absorbant capable de résister à 1500 cycles avant que ses propriétés commencent à se dégrader. Un tel absorbant pourrait ainsi être efficace durant toute la durée de vie du véhicule.

Les hydrures métalliques de type A₂B₇ sont de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène et sont le sujet de nos recherches. Ce type de structure est l'objet d'un intérêt scientifique marqué et la connaissance actuelle de leurs propriétés thermodynamique découle d'un grand nombre d'études antérieures [18–22]. Les principales références de nos recherches sont présentées ci-dessous. Celles-ci introduisent les hydrures de type A₂B₇, leurs propriétés d'absorption et une méthode afin de modéliser le phénomène d'absorption.

Denys et al. [18] ont étudié expérimentalement les propriétés d'absorption du La₃MgNi₁₄. Le La₂Ni₇, bien que prometteurs en absorbant 20 atomes d'hydrogène par formule chimique (1.45 wt%), n'est pas efficace puisqu'il libère seulement 10 atomes d'hydrogène (0.73 wt%) dans un cycle d'absorption et désorption. Afin d'augmenter l'efficacité de ce type de structure, Denys et al. ont prouvé qu'une substitution partielle du La pour du Mg réduit légèrement le nombre d'atomes d'hydrogène absorbé à 9 par formule chimique (1.43 wt%), mais permet d'en relâcher 90% (1.28 wt%) dans un cycle d'absorption et désorption. Ils ont

trouvé une enthalpie d'absorption de -30.4 ± 0.9 kJ/(mol H₂) et une entropie d'absorption de -92 ± 3.7 J/(mol·K).

Pour faire suite à ces travaux, Zhang et al. [19] ont expérimentalement étudié l'absorption en hydrogène du Nd₃MgNi₁₄, c'est-à-dire un hydrure métallique de type A₂B₇ où un des atomes de La a été substitué pour un atome de Mg. Cette substitution favorise le cycle réduit légèrement l'absorption totale de l'hydrure, mais permet de relâcher une plus grande quantité d'hydrogène lors de la désorption. À l'aide de diffractions à rayons X, ils ont rapporté que cet hydrure métallique de type est un mélange de deux phases : une phase hexagonale (2H) et une phase trigonale (3R)¹. Les deux phases ont des énergies et une densité très proche, ce qui explique la coexistence de ces phases. Ils ont respectivement trouvé une absorption de 1.2 wt% à 298 K. Une enthalpie d'absorption de -29.4 kJ/mol et une entropie d'absorption de -100.7 J/ (mol·K) pour le Nd₃MgNi₁₄. Plusieurs substitutions atomiques ont été étudiées dans cette structure afin d'augmenter et de réduire le rayon atomique des atomes de types A et B. Ainsi, le NdLa_{0.5}Mg_{0.5}Ni₇, le NdY_{0.5}Mg_{0.5}Ni₇, le Nd_{1.5}Mg_{0.5}Ni₆Co et le NdLa_{0.5}Mg_{0.5}Ni₆Cu ont été synthétisés. Le La et le Y correspondent respectivement à des substitutions du Nd pour des rayons atomiques plus grand et plus petit alors que le Co et le Cu correspondent à des substitutions du Ni pour des rayons atomiques plus grands.

Liu et al. [20] ont analysé expérimentalement un alliage contenant de La_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.65}. Cet alliage contient principalement des phases de (La,Mg)₂Ni₇ du (La,Mg)₅Ni₁₉ et LaNi₅, c'est-à-dire des hydrures métalliques de type A₂B₇, A₅B₁₉ et AB₅. Afin d'optimiser les propriétés du système, une deuxième substitution du La par plusieurs éléments est considérée. Dans cette étude, une substitution par du (Sm_{0.75}Mg_{0.25}) est considérée afin d'obtenir des alliages de La_{0.85-x}(Sm_{0.75}Mg_{0.25})_xMg_{0.15}Ni_{3.65} où x varie de 0 à 0.25. À 303 K et 0.157 MPa, ils ont reporté une absorption de 1.353 wt% pour $x = 0$ et une absorption maximale de 1.462 wt% pour $x = 0.2$.

Une méthode *ab initio* permettant de simuler les propriétés d'absorptions pour une structure arbitraire permettrait de faire avancer significativement le domaine. Non seulement elle permettrait d'obtenir une meilleure compréhension théorique du processus d'absorption, mais cette méthode permettrait d'analyser un grand nombre de substitutions atomiques sans avoir à synthétiser chacun de ces matériaux.

Finalement, Hu et al. [23] ont étudié l'absorption en hydrogène du TiZrHfScMo, un alliage à haute entropie (HEA) à l'aide de la DFT. Dans cet article, ils étudient en détail le processus d'absorption de l'hydrogène dans les HEA à l'aide de la DFT pour établir

¹Le chiffre indique le nombre de formules chimiques par cellule cristalline

une compréhension théorique du phénomène. Pour effectuer leurs simulations, ils utilisent 100 configurations différentes et gardent la plus stable suite à une relaxation des positions atomiques. Ils analysent notamment les paramètres du réseau cristallin par rapport à la quantité d'hydrogène absorbée. Ils étudient aussi la densité d'états (DOS) projetée pour trouver les éléments qui interagissent plus fortement avec l'hydrogène. La méthode de simulation utilisée dans ce mémoire sera basée sur leur méthode.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ et le $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ popularisé par les travaux de Denys et al. [18] et de Zhang et al. [19] à l'aide de la théorie de la DFT par une méthode semblable à celle utilisée par Hu et al. [23]. Le but est de développer une meilleure compréhension théorique du phénomène d'absorption dans les hydrures métalliques de type A_2B_7 et d'établir une méthode permettant de généraliser ce calcul pour un hydrure arbitraire. Pour confirmer nos résultats, on veut prédire l'enthalpie et l'entropie d'absorption et les comparer aux résultats expérimentaux. L'enthalpie est une quantité importante puisqu'elle détermine si une réaction est exothermique ou endothermique alors que l'entropie est importante puisqu'elle est utilisée afin de déterminer l'énergie libre de Gibbs qui correspond au sens de réaction.

Chapitre 1

Fondements

Cette section contient beaucoup de théories essentielles pour la suite du mémoire. La section 1.1 offre une base théorique. Cette base théorique est utilisée afin de décrire la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et quelques concepts reliés à celle-ci dans la section 1.2. Finalement, la section 1.3 introduit différentes méthodes computationnelles afin d'effectuer les simulations.

1.1. Base théorique

Cette section contient des concepts théoriques essentiels afin de bien comprendre la DFT. La section 1.1.1 présente le principe variationnel et démontre que si la dérivée d'un état quantique est nulle, alors celui-ci est un état propre de l'hamiltonien. La sous-section 1.1.2 dérive l'énergie de Kohn-Sham (KS) à partir de l'hamiltonien à N corps. Finalement, la sous-section 1.1.3 décrit ce que représente la fonctionnelle d'échange-corrélation.

1.1.1. Principe variationnel

Dans cette section, le principe variationnel sera utilisé pour prouver que si la dérivée première de $\langle \psi | H | \psi \rangle$ est nulle par rapport à une variation du vecteur d'onde $|\psi\rangle$, alors celui-ci est un état propre de l'hamiltonien. Pour faire cette preuve, les deux théorèmes suivants seront utilisés [24] :

(1) Toutes les énergies sont supérieures ou égales à l'énergie du niveau fondamental.

(2) Si un système a l'énergie du niveau fondamental, alors il est dans l'état fondamental.

La méthode des multiplicateurs de Lagrange se base sur le fait qu'il est équivalent de trouver les extrema d'une fonction $L(\psi, \lambda)$ et les extrema de $f(\psi)$ avec la condition $g(\psi) = 0$ [25]. La fonction lagrangienne $L(\psi, \lambda)$ est définie comme :

$$L(\psi, \lambda) = f(\psi) - \lambda g(\psi), \tag{1.1.1}$$

où λ est nommé multiplicateur de Lagrange. La fonction lagrangienne est stable sur les extrema au premier ordre pour une variation des paramètres :

$$\nabla_{\psi,\lambda}L(\psi,\lambda) = 0. \quad (1.1.2)$$

Soit H représentant l'hamiltonien. Pour $f(\psi) = \langle \psi|H|\psi \rangle$ et $g(\psi) = \langle \psi|\psi \rangle - 1$, on obtient :

$$L(\psi,\lambda) = \langle \psi|H|\psi \rangle - \lambda(\langle \psi|\psi \rangle - 1). \quad (1.1.3)$$

Notons que la condition $g(\psi) = 0$ implique seulement que les états $|\psi\rangle$ sont normalisés. Il faut trouver les extrema de L par rapport à une variation au premier ordre des fonctions d'ondes et de λ qui sera représenté par $\delta_{\psi,\lambda}$:

$$\delta_{\psi,\lambda}L(\psi,\lambda) = \delta_{\psi,\lambda}[\langle \psi|H|\psi \rangle - \lambda(\langle \psi|\psi \rangle - 1)] = 0. \quad (1.1.4)$$

Pour évaluer la dérivée première par rapport à une variation de $|\psi\rangle$, définissons une fonction arbitraire Ψ et α un nombre réel qui tend vers 0 pour obtenir une variation au premier ordre de la fonction d'onde $|\psi + \alpha\Psi\rangle$ telle que :

$$\delta_{\psi,\lambda}L(\psi,\lambda) = \delta_{\psi}L(\psi,\lambda) + \frac{\partial L(\psi,\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\partial L(\psi + \alpha\Psi,\lambda)}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=0} + \frac{\partial L(\psi,\lambda)}{\partial \lambda}. \quad (1.1.5)$$

Cette méthode correspond au principe variationnel. En définissant E comme l'énergie de l'état $|\psi\rangle$, on obtient au premier ordre :

$$\begin{aligned} \frac{\partial L(\psi + \alpha\Psi,\lambda)}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=0} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} [\langle \psi + \alpha\Psi|H|\psi + \alpha\Psi \rangle - \lambda \langle \psi + \alpha\Psi|\psi + \alpha\Psi \rangle - \lambda] \Big|_{\alpha=0} \\ &= \left[\langle \Psi|H|\psi + \alpha\Psi \rangle + \langle \psi + \alpha\Psi|H|\Psi \rangle - \lambda \langle \Psi|\psi + \alpha\Psi \rangle - \lambda \langle \psi + \alpha\Psi|\Psi \rangle \right] \Big|_{\alpha=0} \\ &= E \langle \Psi|\psi \rangle + E \langle \psi|\Psi \rangle - \lambda \langle \Psi|\psi \rangle - \lambda \langle \psi|\Psi \rangle \\ &= (E - \lambda) \langle \Psi|\psi \rangle + (E - \lambda) \langle \psi|\Psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

Pour la dérivée par rapport à λ , on obtient :

$$\frac{\partial L(\psi,\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \psi|\psi \rangle - 1 = 0, \quad (1.1.7)$$

et ainsi,

$$\delta_{\psi,\lambda}L(\psi,\lambda) = (E - \lambda) \langle \Psi|\psi \rangle + (E - \lambda) \langle \psi|\Psi \rangle = 0. \quad (1.1.8)$$

Cette expression doit être vraie pour n'importe quelle valeur de $|\Psi\rangle$, ce qui implique $E = \lambda$. Ensuite, on peut réécrire l'équation 1.1.4 au premier ordre comme :

$$\begin{aligned} \delta_{\psi,\lambda} L(\psi, \lambda) &= \left. \frac{\partial}{\partial \alpha} [\langle \psi + \alpha \Psi | H - E | \psi + \alpha \Psi \rangle] \right|_{\alpha=0} \\ &= [\langle \Psi | H - E | \psi + \alpha \Psi \rangle + \langle \psi + \alpha \Psi | H - E | \Psi \rangle] \Big|_{\alpha=0} \\ &= [\langle \Psi | H - E | \psi \rangle + \langle \psi | H - E | \Psi \rangle]. \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

Cette équation doit être respectée pour n'importe quelle valeur de Ψ d'où l'on déduit que les états $|\psi\rangle$ doivent respecter l'équation aux valeurs propres :

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (1.1.10)$$

impliquant que $|\psi\rangle$ est un état propre de l'hamiltonien. Ceci complète la preuve que si la dérivée première de l'hamiltonien par rapport à un état normalisé $|\psi\rangle$ est nulle, alors $|\psi\rangle$ est un état propre de l'hamiltonien.

1.1.2. Le problème à N corps

Pour commencer, nous négligerons les effets relativistes, les effets de champs magnétiques et d'électrodynamique quantique. Comme défini dans le livre *Electronic structure: basic theory and practical methods* [26], l'hamiltonien d'un système de noyau et d'électrons est :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (1.1.11)$$

où les électrons sont notés par une lettre minuscule et les noyaux par une lettre majuscule tel que Z_I est la charge du noyau, M_I sa masse et \mathbf{R}_I sa position, \hbar correspond à la constante de Planck réduite, e à la charge d'un électron divisée par la racine de $4\pi\epsilon_0$ où ϵ_0 correspond à la permittivité du vide et ∇ à la quantité de mouvement. Les sommations s'effectuent sur les ions I ou les électrons i . Les termes 1 et 4 représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les termes 3 et 5 représentent les interactions électriques électron-électron et noyau-noyau. Finalement, le terme 2 représente les interactions entre électrons et noyaux. Pour résoudre ce problème, il faut tenir compte de la corrélation des électrons avec une assez grande précision.

Pour simplifier ce problème, il est commun de négliger le terme 4. L'approximation est justifiée d'un point de vue adiabatique ou du point de vue de l'approximation de Born-Oppenheimer. Le premier point de vue consiste à dire que dans un solide, les vitesses électroniques typiques sont de l'ordre d'environ 10^8 cm/s tandis que la vitesse des noyaux est au maximum 10^5 cm/s [27]. Le deuxième point de vue consiste à approximer la masse

d'un noyau comme infini puisque celle-ci est beaucoup plus élevée que celle d'un électron.

Pour simplifier la discussion, le terme 1 représentant l'énergie cinétique sera écrit T , le terme 2 représentant le potentiel agissant sur l'électron dû au noyau sera écrit V_{ext} , le terme 3 représentant les interactions électron-électron sera écrit V_{int} et le terme 5 représentant les interactions noyau-noyau sera écrit V_{II} . Sous cette forme, il est aisé de tenir compte d'autres phénomènes. On obtient ainsi :

$$H = T + V_{\text{ext}} + V_{\text{int}} + V_{\text{II}}. \quad (1.1.12)$$

L'énergie est définie comme la valeur attendue¹ de H , c'est-à-dire :

$$E \equiv \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V_{\text{ext}} \rangle + \langle V_{\text{int}} \rangle + E_{\text{II}}. \quad (1.1.13)$$

On peut exprimer la valeur attendue du potentiel externe V_{ext} comme :

$$\langle V_{\text{ext}} \rangle = \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n(r), \quad (1.1.14)$$

où $n(\mathbf{r})$ est la densité électronique. Pour simplifier la notation, on définit l'énergie de Coulomb classique E_{CC} :

$$E_{\text{CC}} = E_{\text{Hartree}} + \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n(r) + E_{\text{II}}, \quad (1.1.15)$$

où E_{Hartree} est l'énergie d'interaction entre deux densités électroniques $n(\mathbf{r})$ qui sont traitées comme des charges classiques. L'énergie d'Hartree s'exprime comme :

$$E_{\text{Hartree}} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}. \quad (1.1.16)$$

On peut réécrire l'équation 1.1.13 comme :

$$E_{\text{KS}} = \langle T \rangle + E_{\text{CC}} + (\langle V_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}), \quad (1.1.17)$$

où cette façon d'exprimer l'énergie est appelée l'énergie de Kohn-Sham E_{KS} . On a trois termes : l'énergie cinétique $\langle T \rangle$, l'énergie de Coulomb classique E_{CC} et l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} . E_{xc} est défini comme :

$$E_{\text{xc}} \equiv \langle V_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}. \quad (1.1.18)$$

Le terme d'échange-corrélation est défini comme la différence entre l'énergie coulombienne d'électrons V_{int} et l'énergie coulombienne de distribution de charge classique et continue de densité $n(\mathbf{r})$. Ce terme tient notamment compte de l'antisymétrie d'échange des fermions et de la corrélation entre les électrons. Ce terme correspond à la différence entre la vraie valeur d'énergie et celle d'une approximation classique. Évidemment, ce terme est difficile à calculer et la prochaine section sera consacrée à ce terme. Notons que celui-ci ne peut être qu'évalué empiriquement, excepté dans quelques rares cas.

¹Voir annexe A pour une description de la valeur attendue

1.1.3. Échange et corrélation

Comme vu dans la section précédente, le terme d'échange-corrélation correspond à la différence d'énergie entre l'énergie coulombienne d'électrons de densité $n(r)$ interagissant, corrélées et celle d'une distribution de charge classique de même densité. Ce dernier terme est appelé énergie d'Hartree ou énergie d'Hartree-Fock lorsque l'antisymétrie des électrons est prise en compte. Ce terme doit notamment tenir compte de la corrélation des électrons, de la symétrie d'échange du système, des effets quantiques et des effets relativistes.

Pour décrire le terme d'échange, commençons en définissant l'opérateur d'échange P tel que [28] :

$$P(|\phi\rangle|\psi\rangle) = |\psi\rangle|\phi\rangle. \quad (1.1.19)$$

De façon triviale, $P^2 = 1$ et ainsi les valeurs propres de P sont ± 1 . À partir de ceci, on peut définir des états symétriques S et des états antisymétriques A :

$$P|n_1, n_2; S\rangle = +|n_1, n_2; S\rangle, \quad (1.1.20)$$

$$P|n_1, n_2; A\rangle = -|n_1, n_2; A\rangle. \quad (1.1.21)$$

La symétrie d'échange des particules dépend seulement de leur espèce. Ainsi, on définit les bosons comme les particules symétriques sous l'action de l'opérateur d'échange et les fermions comme antisymétriques sous l'action de l'opérateur d'échange. Les électrons sont des fermions. Finalement, le principe d'exclusion de Pauli, disant que deux fermions ne peuvent pas être dans le même état, est justifié puisque ceux-ci sont indistinguables et doivent être antisymétriques sous échange.

La corrélation des électrons décrit l'interaction entre les électrons dans une structure. Plus précisément, l'énergie d'échange-corrélation mesure à quel point un électron est influencé par la présence des autres électrons. Pour décrire ce terme, commençons en définissant le déterminant de Slater $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ pour décrire la fonction d'onde d'un système de N fermions :

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (1.1.22)$$

où χ_i est une fonction d'onde représentant la position et le spin du fermion i et \mathbf{x}_i correspond à la position et au spin du fermion i . Cette expression respecte l'antisymétrie puisque par définition le déterminant d'une matrice est antisymétrique sous échange de deux lignes ou deux colonnes. Le principe d'exclusion de Pauli est aussi respecté puisque dans le cas de

deux états χ_i et χ_j linéairement dépendants, le déterminant est nul.

La méthode d’Hartree-Fock consiste à approximer la fonction d’onde antisymétrique par un seul déterminant de Slater. En général, il faudrait plutôt utiliser une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater pour obtenir une meilleure approximation comme dans l’approximation d’interaction de configuration (CI) [29] ou dans l’approximation de champ multi-configurationnel auto-cohérent (MCSCF) [30].

Pour faire un récapitulatif, l’énergie de corrélation doit tenir compte de la différence entre la vraie énergie du système et l’énergie obtenue en approximant les fonctions d’ondes à l’aide d’un seul déterminant de Slater. Cette différence correspond entre autres à l’énergie de corrélation entre les électrons due à la répulsion de Coulomb, à l’énergie de corrélation reliée à la symétrie totale du système et au spin des électrons. Quant à elle, l’énergie d’échange correspond à la différence d’énergie entre un système respectant l’antisymétrie des fermions et le même système où on ne tient pas compte de l’antisymétrie des fermions.

Après avoir défini conceptuellement le terme d’échange-corrélation, il est naturel de définir comment on peut l’approximer. Il existe plusieurs classes d’approximations, notamment les approximations de densité locale (LDA), les approximations des gradients généralisées (GGA) ou les approximations de fonctionnelle hybride [31]. Puisque les approximations LDA sont utilisées pour construire des approximations plus complexes comme les approximations GGA qui sont utilisées dans ce mémoire, celles-ci seront d’abord présentées. Dans la classe d’approximation LDA, la fonctionnelle de l’énergie d’échange-corrélation est calculée comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r, \quad (1.1.23)$$

où $\rho(r)$ correspond à la densité électronique et ε_{xc} correspond à l’énergie d’échange-corrélation par particule d’un gas d’électron homogène [32, 33]. Le terme ε_{xc} peut tenir compte des densités de spins up ρ_\uparrow et down ρ_\downarrow séparément auquel cas on obtient l’expression :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] d^3r. \quad (1.1.24)$$

Il est important de noter que l’énergie E_{xc}^{LSDA} dépend seulement de la densité au point où l’on veut calculer la densité. Ce type d’énergie d’échange-corrélation a tendance à sous-estimer l’énergie d’échange et surestimer l’énergie de corrélation [34]. Ainsi, elles donnent de bons résultats pour des atomes isolés, mais surestiment d’environ 30 kcal/mol l’énergie d’atomisation des molécules [35]. Dans l’intention de réduire cette source d’imprécision, les approximations de gradient généralisé GGA sont utilisées. Celles-ci tiennent aussi compte du gradient de la densité d’où provient leur nom. Dans cette approximation, on obtient une

énergie d'échange-corrélation de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow})\rho(r)d^3r. \quad (1.1.25)$$

L'approximation utilisée dans ce mémoire correspond à la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [36], qui est un type de GGA. Cette paramétrisation est couramment utilisée dans la littérature et son efficacité a été prouvée à maintes reprises. Celle-ci s'exprime comme :

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_X^{\text{unif}}[\rho(r)] F_X(s), \quad (1.1.26)$$

où $\varepsilon_X^{\text{unif}}$ est un terme de densité de l'énergie d'échange-corrélation uniforme dans l'espace et s'exprime comme :

$$\varepsilon_X^{\text{unif}} = -3e^2 k_F / 4\pi, \quad (1.1.27)$$

avec k_F étant le rayon de la sphère de Fermi. La dépendance par rapport au gradient est encapsulée dans le terme $F_X(s)$ où :

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}, \quad (1.1.28)$$

et,

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (1.1.29)$$

avec les coefficients empiriques $\mu \approx 0.21951$ et $\kappa = 0.804$.

1.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité et théorie de la fonctionnelle de la densité perturbative

Cette section décrit le cadre théorique permettant d'effectuer nos simulations. D'abord, la section 1.2.1 décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'étude de systèmes perturbés harmoniquement est traité d'un point de vue général à la section 1.2.2 et dans le formalisme de la DFT à la section 1.2.3. La section 1.2.4 décrit ce que représentent les points \mathbf{k} et les points \mathbf{q} . Finalement, la section 1.2.5 présente le processus de relaxation des positions atomiques, une partie essentielle de nos calculs.

1.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT est une branche de la physique de l'état solide permettant de calculer la structure électronique de solides périodiques de façon *ab initio* (depuis les premiers principes), c'est-à-dire sans paramètre empirique². La DFT moderne se base sur les deux théorèmes d'Hohenberg-Kohm.

²Certains scientifiques considèrent la DFT comme semi-empirique puisque la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend de paramètres empiriques.

Théorème 1 : La fonctionnelle de la densité électronique détermine de façon unique la fonction d'onde du système.

Théorème 2 : La fonctionnelle de la densité électronique décrit l'état fondamental d'un système si et seulement si cette densité minimise l'énergie totale du système.

À partir de ces théorèmes, on déduit qu'il suffit de trouver la densité électronique qui minimise l'énergie pour trouver les fonctions d'ondes du système. Les minimas sont obtenus à l'aide de la méthode des multiplicateurs de Lagrange présentée aux équations 1.1.1 et 1.1.2. La fonction à minimiser est $f(\psi) = E_{\text{KS}}$ et les contraintes sont $g_i = (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)$ c'est-à-dire la condition de normalisation des orbitales de Kohn-Sham. On obtient ainsi :

$$\nabla_{\psi_0^*, \lambda_0, \dots, \psi_N^*, \lambda_N} E_{\text{KS}} = \nabla_{\psi_0^*, \lambda_0, \dots, \psi_N^*, \lambda_N} \left[\sum_i^N \lambda_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \right], \quad (1.2.1)$$

où l'énergie de Kohn-Sham E_{KS} est présentée à l'équation 1.1.17, la sommation est effectuée sur les bandes électroniques et λ_i correspond à un multiplicateur de Lagrange. En séparant la contribution à l'énergie de chaque orbitale, on obtient :

$$\frac{\delta E_{\text{KS}}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta [\lambda_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)]}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})}, \quad (1.2.2)$$

où T_s correspond à l'énergie cinétique de particules indépendantes et $\psi_i(\mathbf{r})$ correspond aux orbitales électroniques de Kohn-Sham (KS). Comme précédemment, E_{ext} correspond à l'énergie d'interaction due au noyau et aux autres potentiels extérieurs, E_{Hartree} correspond à l'énergie d'interaction coulombienne entre les densités de charges électroniques, E_{xc} correspond à l'énergie d'échange et corrélation et $n(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique du système.

À partir de l'expression du moment cinétique :

$$T_s = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int d^3r |\nabla \psi_i|^2, \quad (1.2.3)$$

on trouve :

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.2.4)$$

L'occupation de Fermi-Dirac f_i représente le nombre moyen de fermions dans un état d'énergie ε_i pour un système à l'équilibre. Cette distribution est définie comme :

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)\beta} + 1}, \quad (1.2.5)$$

où μ le potentiel chimique du système [37], ε est l'énergie du système et $\beta = 1/k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann et T correspond à la température. La densité électronique s'exprime comme :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.2.6)$$

où la sommation est effectuée sur toutes les orbitales électroniques. On trouve que la dérivée fonctionnelle est :

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = f_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.2.7)$$

On obtient ainsi :

$$\frac{\delta E_{\text{KS}}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \left[\frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] f_i \psi_i(\mathbf{r}) = \frac{\delta[\lambda_i(\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)]}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})}. \quad (1.2.8)$$

À partir de l'équation 1.1.9 et 1.1.10, on peut réécrire l'équation sous forme d'équation aux valeurs propres,

$$(H_{\text{KS}} - \varepsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.2.9)$$

où H_{KS} correspond à l'hamiltonien de KS et le multiplicateur de Lagrange λ_i est renommé ε_i . Suivant les conventions présentes dans la littérature, cet hamiltonien est séparé en partie cinétique et en potentiel V_{KS} :

$$H_{\text{KS}} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + f_i V_{\text{KS}}, \quad (1.2.10)$$

où,

$$V_{\text{KS}} = \left[\frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] = V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})], \quad (1.2.11)$$

ce qui permet de réécrire l'équation 1.2.8 comme l'équation de KS :

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \left[V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.2.12)$$

Avant de présenter la méthode du champ auto-cohérent (SCF), il est important d'éclaircir certaines subtilités qui peuvent mener à la confusion. Pour simplifier le problème, le potentiel extérieur V_{ext} est représenté à l'aide d'un pseudopotentiel³ qui est séparé en partie locale V_{loc} et en partie non locale V_{nl} :

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{\text{nl}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.2.13)$$

³La section 1.3.2 introduit les pseudopotentiels.

Le potentiel auto-cohérent $V_{\text{SCF}}(\mathbf{r})$ est défini comme la partie locale du potentiel de KS⁴ :

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \underbrace{[V_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{loc}}(\mathbf{r})]}_{V_{\text{SCF}}(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{\text{nl}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.2.14)$$

La méthode SCF, présentée à la Figure 1.1, consiste à débiter avec une estimation grossière de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Par exemple, on peut débiter avec les orbitales atomiques où il n'y a aucune interaction entre les atomes. À partir de cette densité électronique, il est aisé de trouver le potentiel auto-cohérent V_{SCF} à l'aide de l'équation 1.2.15. Avec l'équation 1.2.16, on peut ensuite trouver la fonction d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$. Cette fonction d'onde permet de déterminer une meilleure valeur de densité électronique $n(\mathbf{r})$ à l'aide de l'équation 1.2.17. En effet, cette densité électronique tient compte de l'interaction des orbitales atomiques avec les autres orbitales atomiques. Avec cette meilleure valeur de densité électronique, on peut trouver une meilleure valeur pour le potentiel auto-cohérent V_{SCF} . Ensuite, à partir de ce nouveau potentiel, on peut recalculer les fonctions d'onde. En répétant ce processus, les valeurs obtenues vont converger vers un point stable, où les valeurs d'entrées seront les mêmes que les valeurs de sortie, d'où le caractère "auto-cohérent" de la méthode. L'estimation initiale de densité électronique permet seulement de réduire le nombre d'étapes avant d'obtenir la convergence, la valeur convergée ne dépend pas de la valeur initiale. Ainsi, on peut établir la boucle auto-cohérente comme trois étapes qui sont répétées jusqu'à ce qu'on obtienne une convergence sur le critère voulu. Les critères de convergence communément utilisés sont l'énergie totale, le résiduel du potentiel ou le résiduel des fonctions d'ondes au carré.

⁴Dans le logiciel Abinit qui est utilisé dans ce mémoire, la convergence n'est pas effectuée sur la partie locale du pseudopotential, seulement sur le potentiel d'Hartree $V_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})]$ et sur le potentiel d'échange-corrélation $V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$. Toutefois, pour respecter les conventions de la littérature, celui-ci sera tout de même écrit dans les prochaines équations.

Cycle SCF

- **Pre-SCF** : Valeur initiale de $n(\mathbf{r})$

- **SCF1** : Calcul de V_{SCF}

$$V_{\text{SCF}} = V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (1.2.15)$$

- **SCF2** : Résolution de l'équation de KS

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{SCF}} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.2.16)$$

- **SCF3** : Calcul de la nouvelle densité électronique

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.2.17)$$

- **Post-SCF** : Calcul des quantités voulues : énergies, forces, ...

Figure: 1.1. Méthode du champ auto-cohérent (SCF) et procédure pour calculer les propriétés du système à partir d'une estimation naïve de la densité électronique

1.2.2. Théorie harmonique des cristaux

Dans cette section, l'approximation selon laquelle le terme d'énergie cinétique des ions est nul à l'équation 1.1.11 sera réduite pour permettre de calculer des propriétés physiques d'intérêt comme le tenseur diélectrique, la conductivité électrique ou l'entropie. C'est-à-dire, la connaissance de la fonction d'onde du système dans l'état fondamental n'est pas suffisante, il faut connaître la réponse du système face à une perturbation provenant d'un phonon. La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbative (DFPT) permet de trouver les termes harmoniques de cette réponse. Cette section introduit les concepts importants pour la théorie des systèmes perturbés, notamment la matrice dynamique et les phonons, dans un système classique. Commençons avec 2 suppositions :

- (1) Chaque atome se déplace autour d'un point d'équilibre.
- (2) La distance par rapport au point d'équilibre est relativement petite.

Ces approximations sont faites par nécessité analytique, on n'a pas de forte conviction que celles-ci fonctionnent pour un système arbitraire. Toutefois, elles permettent de représenter le déplacement des atomes à l'aide d'un modèle harmonique et donnent généralement de bons résultats. Bien que ce modèle permet aux ions de se déplacer, il ne permet aucune diffusion ionique. En suivant la dérivation présentée dans *Solid state physics* [27], ces approximations permettent de représenter la position d'un atome $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ comme :

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}), \quad (1.2.18)$$

où \mathbf{R} correspond à la position du point d'équilibre et $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ correspond au vecteur d'excursion par rapport à ce point. En prenant un potentiel interatomique ϕ , on obtient le potentiel du système :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')). \quad (1.2.19)$$

On fait l'expansion en série de Taylor de U autour du point $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ pour obtenir :

$$U = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(3). \quad (1.2.20)$$

où le terme linéaire disparaît puisque ce terme correspond à la force qu'un atome subit lorsque tous les atomes sont à leur position d'équilibre. Les termes anharmoniques, c'est-à-dire d'ordre 3 et supérieur, seront négligés suite à la supposition initiale que la distance d'un atome par rapport à sa position d'équilibre est petite.

La matrice $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ est introduite telle que U_{harm} soit le terme harmonique et les indices μ et ν représente les coordonnées cartésiennes :

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mu\nu} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}'). \quad (1.2.21)$$

Ainsi, on peut déduire que la matrice $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ est :

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_{\mu} \partial r_{\nu}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_{\mu} \partial r_{\nu}}. \quad (1.2.22)$$

Soit l'équation du mouvement avec M la masse :

$$M \ddot{u}_{\mu}(\mathbf{R}) = - \frac{\partial U_{\text{harm}}}{\partial u_{\mu}(\mathbf{R})} = - \sum_{\mathbf{R}'\nu} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}'). \quad (1.2.23)$$

On peut exprimer une solution sous forme d'ondes planes correspondant à des phonons. Un phonon est un quanta d'énergie vibrationnelle dans un solide cristallin et peut être représenté comme une quasi-particule ayant des propriétés semblables à un photon. Cette solution pour $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$ s'exprime comme :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\varepsilon} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R} - \omega t)}, \quad (1.2.24)$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}$ est le vecteur de polarisation, \mathbf{q} le vecteur d'onde et ω la fréquence de l'onde. En faisant cette substitution, on obtient :

$$M\omega^2 \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{D}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (1.2.25)$$

où $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ est la matrice dynamique définie comme :

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}. \quad (1.2.26)$$

Ainsi, on peut définir les fréquences vibrationnelles possibles comme les valeurs propres $C_{\kappa\mu,\lambda\nu}$ de la matrice dynamique divisées par la masse du système :

$$D_{\kappa\mu,\lambda\nu}(\mathbf{q}) = \frac{C_{\kappa\mu,\lambda\nu}}{(M_\kappa M_\lambda)^{1/2}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}, \quad (1.2.27)$$

où les atomes κ , λ et les coordonnées cartésiennes μ , ν ont été écrits explicitement. M_α correspond à la masse de l'atome α . La matrice dynamique contient les modes de phonons du système et ceux-ci sont obtenus en diagonalisant la matrice dynamique. Les valeurs de \mathbf{q} correspondent aux vecteurs d'ondes des phonons. En intégrant les modes de phonons sur l'énergie, on obtient la densité d'états vibrationnels (VDOS), une quantité nécessaire pour le calcul de l'énergie du point zéro, de la conductivité électrique et de l'entropie. Les modes d'énergie, la densité d'états (DOS) et leurs intérêts seront décrits plus en détail à la section 1.2.4.

1.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité perturbative

La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbative (DFPT) est utilisée afin de calculer la matrice dynamique dans le cadre de la DFT. Comme à l'équation 1.2.26, celle-ci est calculée comme [38, 39] :

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}, \quad (1.2.28)$$

où

$$\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \nabla^2 E(\mathbf{r})(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \nabla^2 E(\mathbf{r}). \quad (1.2.29)$$

Dans le cadre de la DFT, on définit la dérivée seconde de l'énergie comme :

$$\nabla^2 E(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} [\langle \psi_i | \nabla_{\mathbf{q}\nu} V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{q}\nu} \psi_j \rangle] + \sum_i \langle \psi_i | \nabla_{\mathbf{q}\nu} \nabla_{\mathbf{q}'\nu'} V_{\text{SCF}} | \psi_i \rangle, \quad (1.2.30)$$

où i et j sont des indices définissant les orbitales de Kohn-Sham, V_{SCF} correspond au potentiel auto-cohérent défini à l'équation 1.2.14, et la dérivée est effectuée sur les vecteurs d'ondes \mathbf{q} et les branches de phonons ν . La variation du potentiel auto-cohérent $\nabla_{\mathbf{q}\nu} V_{\text{SCF}}$ se calcule en effectuant la dérivée de l'équation 1.2.15 par rapport à une variation due aux phonons:

$$\nabla_{\mathbf{q}\nu} V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{q}\nu} V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\nabla_{\mathbf{q}\nu} n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + \left. \frac{dv_{\text{xc}}(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \nabla_{\mathbf{q}\nu} n(\mathbf{r}). \quad (1.2.31)$$

En effectuant la dérivée de l'équation 1.2.17 par rapport à une variation due à un phonon, on obtient la dérivée de la densité électronique par rapport à un phonon :

$$\nabla_{\mathbf{q}\nu} n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^N \text{Re} [\psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{q}\nu} \psi_i(\mathbf{r})], \quad (1.2.32)$$

où on a considéré que le système est initialement dans son état fondamental et où N correspond au nombre d'électrons. À partir d'ici, il faut calculer la dérivée des orbitales de

KS $|\nabla_{\mathbf{q}\nu}\psi_i(\mathbf{r})\rangle$. La dérivation pour obtenir cette équation est présentée à l'annexe B. On obtient :

$$\nabla_{\mathbf{q}\nu}\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} \psi_j(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_j(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{q}\nu} V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (1.2.33)$$

où la sommation est effectuée sur toutes les orbitales inoccupées sauf $\psi_i(\mathbf{r})$ pour éviter les divergences⁵.

Ces trois équations forment un système d'équations auto-cohérentes. Comme dans le cas de la boucle auto-cohérente présentée à la Figure 1.1, on peut débiter avec une valeur initiale naïve de $\nabla_{\mathbf{q}\nu}n(\mathbf{r})$ et calculer la variation du potentiel et la dérivée des fonctions d'ondes. Ensuite, on recalcule la variation de la densité électronique et on répète jusqu'à ce que les valeurs convergent.

À partir de cette méthode, on obtient la valeur de la matrice dynamique dans le cadre de la DFT. Ce type de calcul s'appelle un calcul DFPT et sera utilisé afin de calculer la matrice de couplage électron-phonon définie à la section 2 et de trouver la densité d'état vibrationnel de l'hydrogène à la section 3.2.6.

1.2.4. Vecteurs d'ondes \mathbf{k} et \mathbf{q}

À partir des dernières sections, on peut expliciter ce que représente les vecteurs d'ondes \mathbf{k} et \mathbf{q} , leur importance et justifier le changement d'appellation pour des points plutôt que des vecteurs d'ondes. Les points \mathbf{k} sont une quantité centrale pour tout calcul DFT et les points \mathbf{q} sont tout aussi importants dans le cas de calcul avec perturbations.

En solutionnant l'équation de Schrödinger avec les conditions périodiques de Born-von Karman pour une cellule cubique de dimension L [27]⁶, on obtient que les fonctions d'onde doivent satisfaire aux conditions :

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1. \quad (1.2.34)$$

C'est-à-dire, la composante \mathbf{k} qui correspond au vecteur d'onde des électrons doit avoir la forme :

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad (1.2.35)$$

où n_i est un entier. On a un ensemble de vecteurs d'ondes \mathbf{k} possibles. Les fonctions d'ondes dépendent du vecteur \mathbf{k} et pour calculer une grandeur observable d'un cristal, il faut intégrer sur toutes les valeurs de vecteurs d'ondes \mathbf{k} possibles. Par exemple, la densité d'états (DOS)

⁵Dans le cas de valeurs propres dégénérées, tous les états propres d'énergies ε_i sont exclus de la sommation.

⁶Cette démarche se généralise pour une cellule de forme arbitraire

$g_n(\varepsilon)$ pour le niveau électronique n s'écrit :

$$g_n(\varepsilon) = \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(k)), \quad (1.2.36)$$

où ε correspond à l'énergie et $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ se calcule comme :

$$\varepsilon_{n,\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (1.2.37)$$

Pour effectuer numériquement l'intégrale sur les vecteurs d'ondes \mathbf{k} , on transforme l'intégrale en une sommation. La sommation nécessite toutefois un bon échantillonnage sur toutes les valeurs possibles. Pour réduire le nombre de vecteurs \mathbf{k} nécessaire, on utilise le théorème de Bloch qui s'écrit comme :

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}), \quad (1.2.38)$$

où \mathbf{R} correspond à un vecteur qui change de cellule unitaire et \mathbf{r} à la position dans la cellule unitaire. En d'autres mots, le théorème de Bloch établit que les vecteurs \mathbf{k} sur une seule cellule unitaire contiennent la même information que les vecteurs \mathbf{k} sur plusieurs cellules unitaires à un facteur de phase près. Pour obtenir la valeur générale d'une observable, il faut intégrer sur toutes les phases possibles et chaque phase correspond à un point \mathbf{k} .

Plutôt que de représenter le problème dans l'espace réel, on représente le problème dans l'espace réciproque⁷ où chaque fréquence correspond à un point de l'espace. La cellule unitaire dans l'espace réciproque s'appelle la zone de Brillouin (BZ). Finalement, les vecteurs d'ondes \mathbf{k} sont habituellement nommés points \mathbf{k} puisque le formalisme des simulations numériques est effectué dans l'espace réciproque.

Pour consolider cette section, la Figure 1.2 présente la cellule unitaire et la BZ du cuivre sous forme cubique. Un parcours dans la BZ passant par plusieurs points de haute symétrie est aussi présenté. Chaque point sur ce parcours correspond à un vecteur d'ondes \mathbf{k} différent. Ensuite, la Figure 1.3 présente une structure de bande à la gauche et la DOS correspondante à la droite. La structure de bandes représente l'énergie des électrons sur le parcours présenté dans la BZ. Chaque ligne correspond à une bande électronique et une interpolation est effectuée pour connaître l'énergie entre les points \mathbf{k} connus⁸. La DOS correspond à la densité de bandes présente à chaque valeur d'énergie.

De façon semblable, certaines grandeurs physiques nécessitent une intégrale sur tous les vecteurs d'ondes de phonons possibles. Dans ce cas, les vecteurs d'ondes sont nommés points \mathbf{q} dans l'espace réciproque.

⁷L'espace réciproque correspond à la transformée de Fourier de l'espace réel.

⁸Cette interpolation cause des problèmes lorsque 2 bandes électroniques se croisent.

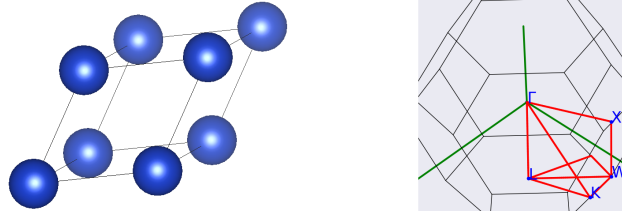


Figure: 1.2. Cellule unitaire et zone de Brillouin du cuivre

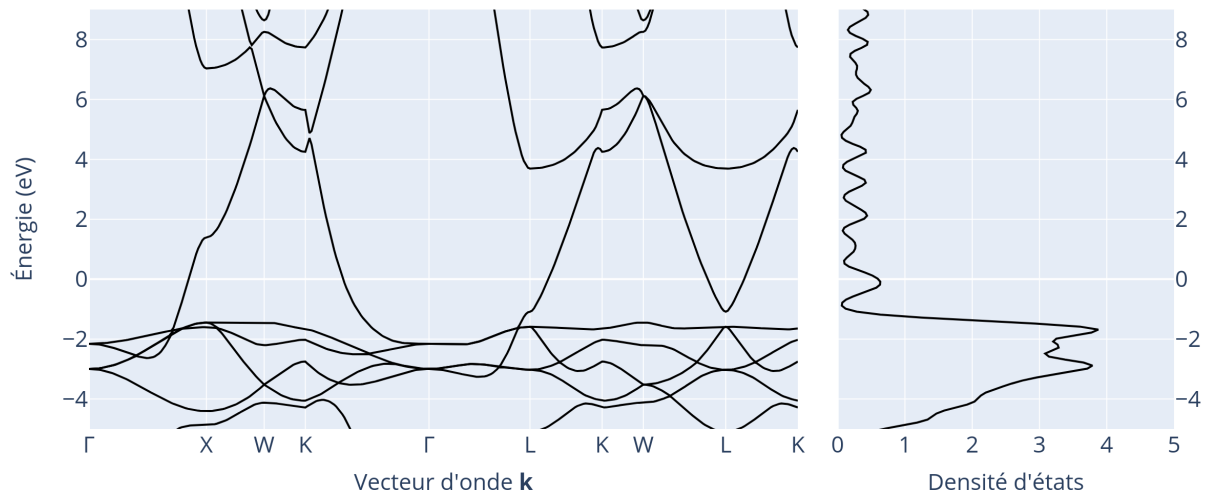


Figure: 1.3. Structure de bandes électroniques et DOS électronique du cuivre autour du niveau de Fermi

1.2.5. Relaxation des structures

Les coordonnées atomiques et les dimensions de la cellule unitaire d'un cristal provenant de mesures expérimentales ou même de mesures d'autres simulations peuvent varier. En effet, elles dépendent des pseudopotentiels utilisés⁹ et des différents paramètres de simulations. Pour obtenir des résultats fiables, il est important de faire une relaxation des positions atomiques et des paramètres de la cellule unitaire. Pour faire la relaxation des positions atomiques, on applique une méthode itérative pour changer les degrés de liberté du système c'est-à-dire les positions atomiques, les dimensions et les angles de la cellule unitaire en tenant compte des symétries. Ceci permet de calculer la matrice hessienne et l'algorithme de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [40] est utilisé pour obtenir le minimum local d'énergie.

⁹Les pseudopotentiels sont décrits à la section 1.3.2.

1.3. Méthodes computationnelles

Pour évaluer les équations présentées dans les sections précédentes, certaines méthodes doivent être utilisées pour respecter les limitations d'un ordinateur. Cette section est dédiée à décrire quelques approximations et méthodes utilisées dans le logiciel Abinit. La section 1.3.1 décrit une façon de représenter dans la mémoire d'un ordinateur une bonne approximation d'une fonction arbitraire. Ensuite, la section 1.3.2 décrit l'utilisation de pseudopotentiels permettant de réduire le nombre de particules du système. Finalement, la section 1.3.3 décrit les méthodes utilisées afin d'interpoler la grille de points \mathbf{k} et la grille de points \mathbf{q} .

1.3.1. Ensemble de base de fonctions

En simulation numérique, il est très commun de vouloir représenter une fonction arbitraire à partir de coefficients. De façon similaire à représenter un vecteur arbitraire comme une combinaison linéaire d'un ensemble de vecteurs de bases, il est possible de représenter une fonction arbitraire comme une combinaison linéaire d'un ensemble de fonctions de bases. Lorsqu'on utilise le terme ensemble de bases, on veut dire que chaque élément de la base est orthonormal et que l'ensemble est complet. Dans le cas d'un espace fini, chacune de ces conditions est facile à remplir. Par contre, l'espace des fonctions est de dimension infinie, c'est-à-dire qu'il faut une infinité de fonctions de bases pour représenter exactement une fonction arbitraire. En utilisant seulement une partie finie de l'ensemble de bases, on peut représenter une bonne approximation d'une fonction arbitraire.

Dans Abinit, on utilise un ensemble discret d'ondes planes ce qui correspond à représenter une fonction arbitraire comme une série de Fourier en trois dimensions. Pour ne pas avoir un ensemble infini de coefficients, on définit un paramètre de convergence correspondant à l'énergie maximale des ondes planes utilisées pour représenter les fonctions d'ondes. La variable correspondante à cette énergie maximale est `ecut` dans Abinit.

1.3.2. Pseudopotentiels

Pour représenter exactement un atome contenant N électrons, il faut le représenter comme un système de $N + 1$ particules. Cette modélisation n'est pas efficace, les électrons de cœur réagissent très peu et il faudrait des phénomènes très énergétiques pour que ceux-ci réagissent de façon non triviale. L'idée des pseudopotentiels consiste à former un potentiel effectif représentant le noyau et les électrons de cœur pour réduire le nombre de particules dans le système. Pour les pseudopotentiels à norme conservée qui sont utilisés dans le cadre de ce mémoire, il y a 2 conditions pour que le système soit correctement représenté. Premièrement, la norme des pseudofonctions d'ondes à l'intérieur d'un rayon critique r_c doit être la même que la norme de la fonction d'ondes du noyau et des électrons à l'intérieur de

r_c . Cette condition s'exprime comme :

$$\int_{r < r_c} d^3r \phi_{R,i}(r) \phi_{R,j}(r) = \int_{r < r_c} d^3r \tilde{\phi}_{R,i}(r) \tilde{\phi}_{R,j}(r), \quad (1.3.1)$$

où $\phi_{R,i}(\mathbf{r})$ et $\tilde{\phi}_{R,i}(\mathbf{r})$ correspondent respectivement aux états du système sans pseudopotentiel et avec pseudopotentiel.

Deuxièmement, les électrons à l'extérieur du rayon critique ne doivent pas entrer dans le rayon critique, ce qui consiste à dire qu'il ne doit pas y avoir de phénomènes trop énergétiques. Lorsqu'on calcule le potentiel effectif à l'extérieur d'un atome pour générer le pseudopotentiel de cet atome, il est possible de tenir compte d'effets relativistes qui peuvent être importants pour les électrons de cœur puisqu'ils ont beaucoup d'énergie. De plus, à cause de leur haute énergie, les électrons de cœur nécessitent des ondes planes de très hautes énergies pour être représentées dans une base d'ondes planes.

Bref, l'utilisation de pseudopotentiels permet 3 améliorations majeures dans les simulations.

- (1) Réduire le nombre de particules du système
- (2) Réduit l'énergie maximale des ondes planes
- (3) Inclure des effets relativistes

Les pseudopotentiels permettent d'exprimer l'interaction électron-noyau V_{int} . Ceux-ci sont séparés en partie locale et non locale comme présenté à l'équation 1.2.13 et répété ici pour accommoder le lecteur :

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{\text{nl}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.3.2)$$

1.3.3. Interpolation des grilles de points \mathbf{k} et points \mathbf{q}

Comme décrits à la section 1.2.4, l'évaluation de plusieurs quantités physiques nécessite une intégrale sur la grille de points \mathbf{k} ou de points \mathbf{q} .

Une façon de réduire les ressources computationnelles est d'utiliser une grille de points \mathbf{k} plus large¹⁰ durant la boucle auto-cohérente et d'ajouter un tour à la fin de la boucle auto-cohérente dans laquelle on utilise une grille de points \mathbf{k} plus fine. Comme expliqué à la section 1.2.4, pour obtenir la valeur réelle d'une grandeur physique, il faut faire une intégration sur toutes les phases de vecteurs d'ondes possibles. Il est commun d'utiliser une grille n'étant pas assez fine pour obtenir la valeur de cette intégrale avec le degré de précision voulu durant la boucle auto-cohérente. Une fois la convergence obtenue, on utilise la densité électronique finale pour calculer des points \mathbf{k} supplémentaires et obtenir une

¹⁰C'est-à-dire contenant moins de points \mathbf{k} .

meilleure valeur pour l'intégrale sur les points \mathbf{k} . Ceci s'appelle un calcul non auto-cohérent (NCSF). Cette procédure permettant d'ajouter des points \mathbf{k} est aussi utilisée afin de tracer la structure de bandes électroniques. C'est-à-dire, on fait un calcul NSCF avec des points \mathbf{k} sur le parcours voulu dans la BZ.

Dans le cas du calcul de la conductivité électrique qui sera présenté à l'équation 2.1.9, la méthode du champ non auto-cohérent (NSCF) n'est pas assez efficace. La multiplication par la dérivée de la fonction d'occupation de Fermi-Dirac implique que seuls les points \mathbf{k} proches du niveau de Fermi ont une importance sur la conductivité électrique. Du même coup, il faut effectuer un échantillonnage très fin autour du niveau de Fermi. Dans ce cas, on utilise une interpolation basée sur les *Star-functions* [41]. Avec cette méthode, on calcule une grille particulièrement fine, mais seulement pour les points \mathbf{k} ayant une énergie proche du niveau de Fermi.

Il est commun de faire une interpolation sur la grille de points \mathbf{q} , notamment, lors du calcul du temps de vie des électrons qui sera présenté aux équations 2.1.11 et 2.1.12. Pour obtenir de bons résultats pour cette quantité, il faut avoir une grille de points \mathbf{k} fine, mais aussi une grille de points \mathbf{q} fine. L'interpolation de la grille de points \mathbf{q} s'effectue en 2 étapes et est décrite en détail dans l'article suivant [6]. D'abord, pour les N_q points connus initialement, on effectue la transformée de Fourier de la variation au premier ordre du potentiel périodique SCF $\partial_{\kappa\alpha,\mathbf{q}}V_{\text{SCF}}$:

$$W_{\kappa\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) = \frac{1}{N_q} \sum_j e^{-i\mathbf{q}_j \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{r})} \partial_{\kappa\alpha,\mathbf{q}} V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}), \quad (1.3.3)$$

où $W_{\kappa\alpha}$ correspond à $\partial_{\kappa\alpha,\mathbf{q}}V_{\text{SCF}}$ dans l'espace réel, α est un indice sur les coordonnées cartésiennes, κ est un indice sur les atomes, \mathbf{R}_p correspond aux vecteurs unitaires de la cellule et \mathbf{r} correspond à la position dans la cellule unitaire. Ensuite, il suffit de faire la transformée inverse pour trouver la valeur d'un point arbitraire $\tilde{\mathbf{q}}$,

$$\partial_{\kappa\alpha,\tilde{\mathbf{q}}} V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mathbf{R}_p} e^{i\tilde{\mathbf{q}} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{r})} W_{\kappa\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p). \quad (1.3.4)$$

Cette méthode donne de bons résultats puisque la matrice de couplage électron-phonon varie doucement dans l'espace de Fourier. Toutefois, c'est une approximation et il faut avoir une grille de points \mathbf{q} initiale assez fine pour que l'interpolation soit précise.

Chapitre 2

Conductivité électrique

Au cours de ma maîtrise, j'ai contribué au logiciel Abinit et à son interface de haut niveau Abipy. J'ai retravaillé l'interface de calcul de la conductivité électrique afin qu'elle puisse traiter rigoureusement les métaux. D'abord, les concepts théoriques sont présentés à la section 2.1. Ensuite, une discussion technique de mon apport à Abinit est présentée à la section 2.2. Afin de prouver sa fiabilité, une série de tests a été effectuée et les résultats obtenus sur le cuivre sont présentés à la section 2.3. Notons toutefois que cette interface de calcul permet seulement de calculer la contribution des phonons à la conductivité électrique. Cette approximation est généralement valide pour des métaux à température pièce.

2.1. Calcul de la conductivité électrique

À partir de l'énergie et des fréquences de phonon calculées à chaque point \mathbf{k} et point \mathbf{q} à l'aide de la théorie présentée aux sections 1.2 et 1.3.3, on peut décrire les phénomènes de conduction. Le lecteur est amené à se référer aux articles [6, 42–45] pour une dérivation plus complète et rigoureuse de la matrice de couplage électron-phonon. Dans ce mémoire, seule la contribution des phonons à la conductivité électrique c'est-à-dire la contribution des impuretés à la conductivité électrique est négligée.

La conduction correspond à un électron qui gagne de l'énergie pour accéder à des états au-dessus du niveau de Fermi. Ce changement d'énergie correspond à une variation du potentiel auto-cohérent V_{SCF} qui permet aux électrons d'atteindre les bandes de conduction. Dans cette section, seule la variation du potentiel au premier ordre est considérée. Pour décrire les phénomènes de conduction, on crée une matrice représentant la probabilité qu'un électron passe d'un état $|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle$ à un état $|\psi_{m,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle$ par absorption d'un phonon et la probabilité qu'un électron passe d'un état $|\psi_{m,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle$ à un état $|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle$ par émission d'un phonon. La matrice présentant ces probabilités est appelée la matrice de couplage

électron-phonon $g_{m\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ et est exprimé comme :

$$g_{m\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \langle \psi_{m, \mathbf{k}+\mathbf{q}} | \Delta_{\mathbf{q}\nu} V_{\text{SCF}} | \psi_{n, \mathbf{k}} \rangle, \quad (2.1.1)$$

où la variation du potentiel SCF est obtenu à l'aide de l'équation 1.2.31. Notons que la matrice de couplage-électron phonon nécessite une grille de k-point et de q-point très fine pour obtenir de bons résultats de conductivité électrique. Cette matrice est communément interpolée et la procédure d'interpolation est décrite à la section 1.3.3.

À partir de la matrice de couplage électron-phonon, il est possible de calculer la conductivité électrique. Toutefois, la dérivation de ces équations est longue, ardue et sort du cadre de ce mémoire. Le lecteur intéressé est amené à lire l'article suivant [7] pour voir une dérivation détaillée. La densité de courant $J(\mathbf{r}, t)$ peut être décrite de façon générale dans la représentation de Schrödinger par l'opérateur :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{ie\hbar}{2m} \left\{ \psi^\dagger(\mathbf{r}) [\nabla \psi(\mathbf{r})] - [\nabla \psi^\dagger(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) \right\}, \quad (2.1.2)$$

où $\psi(\mathbf{r})$ représente l'opérateur de champ électronique, e représente la charge élémentaire et m représente la masse de l'électron. En effectuant une série d'approximations et de manipulations algébriques, on peut exprimer la densité de courant sous la forme :

$$\mathbf{J}_M(\mathbf{E}) = \frac{-e}{V_{\text{uc}}} \sum_n \int \frac{d^3k}{\Omega_{\text{BZ}}} \mathbf{v}_{n, \mathbf{k}} f_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{E}), \quad (2.1.3)$$

où V_{uc} correspond au volume de la cellule unitaire, $\mathbf{v}_{n, \mathbf{k}}$ correspond aux éléments diagonaux de la matrice de vitesse, $f_{n, \mathbf{k}}$ correspond à la fonction d'occupation, \mathbf{E} au champ électrique appliqué sur le système et Ω_{BZ} au volume de la première zone de Brillouin. La conductivité électrique $\boldsymbol{\sigma}$ est définie comme la variation de la densité de courant par rapport au champ électrique. Pour des champs électriques faibles, on peut se restreindre à la réponse linéaire de la densité de courant, ce qui permet d'obtenir :

$$\sigma_{\alpha, \beta} = \left. \frac{\partial \mathbf{J}_{M, \alpha}}{\partial E_\beta} \right|_{E=0} = \frac{-e}{V_{\text{uc}}} \sum_n \int \frac{d^3k}{\Omega_{\text{BZ}}} v_{n, \mathbf{k}}^\alpha \left(\left. \frac{\partial f_{n, \mathbf{k}}}{\partial E_\beta} \right) \right|_{E=0}, \quad (2.1.4)$$

où α et β sont des indices sur les directions cartésiennes. La matrice de vitesse se calcule à partir de :

$$\mathbf{v}_n = \frac{1}{\hbar} \nabla \epsilon_n. \quad (2.1.5)$$

La quantité difficile à calculer est la dérivée de la fonction d'occupation par rapport au champ électrique. Il est possible de solutionner itérativement l'équation de Boltzmann pour trouver cette dérivée. L'équation de Boltzmann permet d'exprimer le taux de collision d'un électron dans l'état $|n, \mathbf{k}\rangle$ noté comme $\mathbf{\Gamma}_{n, \mathbf{k}}$, c'est-à-dire la différence entre le taux d'électron allant de l'état $|n, \mathbf{k}\rangle$ vers un état intermédiaire $|m, \mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ et le taux d'électron allant d'un

état intermédiaire $|m, \mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ vers l'état $|n, \mathbf{k}\rangle$. Cette équation s'exprime comme :

$$\begin{aligned} \Gamma_{n,\mathbf{k}} \approx & \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m,\nu} \int \frac{d^3q}{\Omega_{\text{BZ}}} |g_{m\nu}(\mathbf{k},q)|^2 \\ & \cdot [f_{n,\mathbf{k}}(1 - f_{m,\mathbf{k}+\mathbf{q}})\delta(\Delta\varepsilon_{\mathbf{k},q}^{nm} + \hbar\omega_{q\nu})n_{q\nu} \\ & + f_{n,\mathbf{k}}(1 - f_{m,\mathbf{k}+\mathbf{q}})\delta(\Delta\varepsilon_{\mathbf{k},q}^{nm} - \hbar\omega_{q\nu})(n_{q\nu} + 1) \\ & - (1 - f_{n,\mathbf{k}})f_{m,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\delta(-\Delta\varepsilon_{\mathbf{k},q}^{nm} + \hbar\omega_{q\nu})n_{q\nu} \\ & - (1 - f_{n,\mathbf{k}})f_{m,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\delta(-\Delta\varepsilon_{\mathbf{k},q}^{nm} - \hbar\omega_{q\nu})(n_{q\nu} + 1)], \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

où $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{n,m}$ représente la différence d'énergie de deux électrons dans les états $|n, \mathbf{k}\rangle$ et $|m, \mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$:

$$\Delta\varepsilon_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{n,m} = \varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon_{m,\mathbf{k}+\mathbf{q}}. \quad (2.1.7)$$

Dans l'équation de Boltzmann, les deux premiers termes représentent la probabilité qu'un électron sorte de l'état $|n, \mathbf{k}\rangle$ et les deux derniers termes la probabilité qu'un électron entre dans l'état $|n, \mathbf{k}\rangle$. Les termes 1 et 3 sont dus à l'absorption de phonon et les termes 2 et 4 sont dus à l'émission de phonon. À partir d'ici, il est possible de résoudre itérativement l'équation de Boltzmann pour trouver la fonction d'occupation et sa dérivée par rapport à un champ électrique infinitésimal.

Toutefois, il est commun d'utiliser l'approximation suivante pour calculer la fonction d'occupation sans utiliser la méthode itérative :

$$\left(\frac{\partial f_{n,\mathbf{k}}}{\partial E_\beta} \right) \Big|_{\mathbf{E}=0} \approx e \mathbf{v}_{n\mathbf{k}}^\beta \left(\frac{\partial f_{n,\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{n,\mathbf{k}}} \right) \tau_{n,\mathbf{k}}, \quad (2.1.8)$$

où $f_{n,\mathbf{k}}^0$ correspond à la fonction d'occupation de Fermi-Dirac et celle-ci est dérivée par rapport à l'énergie ε . Cette dérivée est considérée comme nulle partout sauf proche du niveau de Fermi. À partir d'ici, on peut écrire la conductivité électrique comme :

$$\boldsymbol{\sigma} = -e^2 \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \tau_n(\varepsilon_{n,k}) (\mathbf{v}_n(k) \otimes \mathbf{v}_n(k)) \left(\frac{\partial f_{n,k}^0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_{n,k}}, \quad (2.1.9)$$

où l'élément $\sigma_{\alpha,\beta}$ représente le courant électrique en direction α dû à un champ électrique appliqué dans la direction β . Finalement, le problème consiste à évaluer de façon précise le temps de vie des électrons $\tau_{n,\mathbf{k}}$ autour du niveau de Fermi. On peut le calculer à partir de la partie imaginaire de l'énergie propre de Fan Migdal $\text{Im}[\Sigma_{n,\mathbf{k}}^{\text{FM}}(\varepsilon_{n,\mathbf{k}})]$,

$$\tau_{n,\mathbf{k}}^{-1} = 2 \cdot \text{Im}[\Sigma_{n,\mathbf{k}}^{\text{FM}}(\varepsilon_{n,\mathbf{k}})]. \quad (2.1.10)$$

Pour évaluer l'inverse du temps de vie des électrons, on peut utiliser la *Momentum Relaxation Time Approximation* (MRTA) ou la *Self Energy Relaxation Time Approximation* (SERTA).

Dans l'approximation MRTA, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \tau_{n,\mathbf{k}}^{-1} \stackrel{\text{MRTA}}{=} & 2\pi \sum_{m,\nu} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3q}{\Omega_{\text{BZ}}} |g_{m\nu}(\mathbf{k},q)|^2 \left(1 - \frac{\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{m,\mathbf{k}+q}}{|\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}}|^2} \right) \\
 & \cdot [(n_{q\nu} + f_{m,\mathbf{k}+q})\delta(\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon_{m,\mathbf{k}+q} + \omega_{q\nu})] \\
 & \cdot [(n_{q\nu} + 1 - f_{m,\mathbf{k}+q})\delta(\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon_{m,\mathbf{k}+q} - \omega_{q\nu})].
 \end{aligned} \tag{2.1.11}$$

Notons la présence d'un facteur géométrique à la fin de la première ligne qui approxime la probabilité qu'un électron dans un état différent de $|n,\mathbf{k}\rangle$ soit diffusé dans l'état $|n,\mathbf{k}\rangle$. L'approximation SERTA consiste à ignorer ce facteur, d'où on obtient :

$$\begin{aligned}
 \tau_{n,\mathbf{k}}^{-1} \stackrel{\text{SERTA}}{=} & 2\pi \sum_{m,\nu} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3q}{\Omega_{\text{BZ}}} |g_{m\nu}(\mathbf{k},q)|^2 \\
 & \cdot [(n_{q\nu} + f_{m,\mathbf{k}+q})\delta(\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon_{m,\mathbf{k}+q} + \omega_{q\nu})] \\
 & \cdot [(n_{q\nu} + 1 - f_{m,\mathbf{k}+q})\delta(\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon_{m,\mathbf{k}+q} - \omega_{q\nu})].
 \end{aligned} \tag{2.1.12}$$

Ceci conclut la section sur la conductivité électrique maintenant que les trois façons de calculer la conductivité électrique sont présentées : la solution itérative de l'équation de Boltzmann, l'approximation MRTA et l'approximation SERTA.

2.2. Implémentation de la conductivité électrique dans Abinit

Abinit [1] est un logiciel implémentant la DFT et la théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT) [46] afin de trouver, à partir des premiers principes, un grand nombre de propriétés incluant l'énergie totale du système, la structure électronique, vibrationnelle, et un grand nombre de propriétés thermodynamiques de matériaux ou nanostructures. Ce programme est écrit en Fortran et une interface de calcul de haut niveau Abipy écrite en Python est disponible.

D'abord, présentons les changements effectués dans le logiciel Abinit. L'interface de calcul de la mobilité des porteurs de charges a initialement été conçue dans l'optique de travailler avec des semi-conducteurs. Celle-ci calculait séparément la mobilité des trous et des électrons. Or, dans le cas de métaux, la distinction entre les trous et les électrons est mal définie. Mon premier apport a été d'étendre cette interface pour qu'elle fonctionne bien dans le cas de métaux en enlevant cette distinction. Ensuite, puisque l'on ne peut pas doper un métal, il est plus pertinent de présenter la conductivité électrique que la mobilité des porteurs de charges. Pour compléter ces changements, j'ai ajouté 4 tests à la suite de tests d'Abinit. Ces tests présentent un exemple de calcul simple pour permettre à l'utilisateur moyen de calculer la conductivité électrique sans avoir à regarder le code source et n'ont

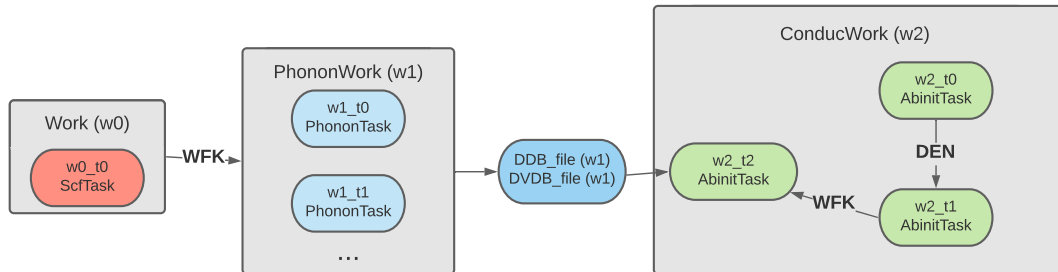


Figure: 2.1. Série de simulations permettant de calculer la conductivité électrique à l’aide d’Abipy.

aucun calcul prérequis. Ils permettent aussi de s’assurer qu’une modification ultérieure ne changera pas l’interface de calculs de façon à donner des résultats erronés. Deux calculs présentant la fiabilité et la précision de cette interface sont présentés à la section 2.3.

Pour ce qui est de l’interface Abipy, j’ai ajouté la classe **ConducWork**, quelques fonctions facilitant la création de cet objet et un exemple utilisant cette classe dans Abipy pour finaliser mes travaux sur la conductivité. La classe **ConducWork** est un objet permettant de calculer les propriétés de transport. La Figure 2.1 présente la structure d’une série de simulations permettant de calculer la conductivité électrique à l’aide d’Abipy. Cet exemple a été ajouté à la galerie d’exemples d’Abipy.

Afin de bien comprendre la Figure 2.1, définissons d’abord ce qu’est un **flow**, un **work** et un **task**. Un **flow** représente un ensemble de simulations permettant d’obtenir les propriétés voulues. La figure complète représente un **flow** permettant de calculer la conductivité électrique. Un **work** correspond à un ensemble logique de simulations menant à un résultat concret. Dans le flow de conductivité électrique, on a 3 **work**. Un **task** correspond à une simulation Abinit. Le premier **work** permet d’obtenir les fonctions d’ondes du système et nécessite seulement une simulation. À partir de ces fonctions d’ondes, le deuxième **work** permet d’obtenir la dérivée de l’énergie (DDB) et du potentiel (DVDB) par rapport à trois types de perturbations soit dû à un phonon, à un stress sur la cellule unitaire et à un champ électrique. Il y a trois simulations par q-point et par atome. Les résultats sont ensuite fusionnés afin d’obtenir les fichiers DDB et DVDB complets. À partir de ces fichiers, le troisième **work** permet de calculer la conductivité électrique à partir de 3 simulations. La première est un calcul SCF afin d’obtenir la densité électronique du système, le deuxième est un calcul NSCF afin d’interpoler la grille de points **k** et la

troisième simulation calcule la conductivité électrique. Dans le cas où une interpolation sur les *Star-functions*¹ est voulue, cette seconde interpolation est effectuée après le calcul NSCF.

2.3. Résultats cuivre

Afin de tester l'interface de calcul de la conductivité électrique pour les métaux dans Abinit, une série de calculs a été effectuée pour déterminer la conductivité électrique du cuivre à des températures de 73 K, 273 K et 373 K. Le cuivre a été choisi puisque celui-ci est bien documenté dans la littérature. Le lecteur est amené à se référer aux sections 2.1 et 1.3.3 pour bien comprendre cette section.

Pour vérifier la fiabilité des résultats, deux simulations ont été faites. La première est un test que j'ai rajouté à la suite de tests d'Abinit avec des paramètres non convergés pour limiter les ressources computationnelles. La seconde est un calcul avec des paramètres convergés pour montrer que cette interface permet d'avoir des résultats très proches des expériences lorsqu'on utilise des paramètres convergés malgré les approximations utilisées. Pour ces deux simulations, un pseudopotentiel de type PBE [47] a été utilisé. La cellule unitaire et la BZ du cuivre sont présentées à la Figure 1.2. La structure de bandes électronique et la DOS du cuivre sont présentées à la Figure 1.3.

Pour la simulation test, l'énergie cinétique maximale des ondes planes utilisées est de 20 Ha. La grille de points \mathbf{k} est de 4x4x4 pour la boucle auto-cohérente et il n'y a pas de calcul NSCF. L'interpolation utilisant des Star-functions utilise 5 fonctions par point \mathbf{k} pour obtenir une grille 16x16x16 dans un intervalle de 0.2 eV autour du niveau de Fermi. Finalement, la grille de points \mathbf{q} initiale est de 2x2x2 et a été interpolée à l'aide des équations 1.3.3 et 1.3.4 afin d'obtenir une grille fine de 16x16x16.

Pour la simulation convergée, l'énergie cinétique maximale des ondes planes utilisées est de 50 Ha. La grille de points \mathbf{k} est de 16x16x16 pour la boucle auto-cohérente et un calcul NSCF a été effectué afin d'obtenir une grille 32x32x32. L'interpolation basée sur les Star-functions utilise 5 fonctions par point \mathbf{k} pour obtenir une grille 64x64x64 dans un intervalle de 0.3 eV autour du niveau de Fermi. Finalement, la grille de points \mathbf{q} initiale est de 8x8x8 et a été interpolée afin d'obtenir une grille fine de 64x64x64.

Dans ce calcul convergé, les grilles SCF, NSCF et autour du niveau de Fermi contiennent respectivement 145, 897 et 6273 points \mathbf{k} non équivalents par symétrie. Toutefois, la dernière grille ne conserve que les points \mathbf{k} dans un intervalle de 0.3 eV autour du niveau de Fermi

¹Comme présenté à la section 1.3.3

ce qui laisse 547 points \mathbf{k} .

À partir de ces deux simulations, on peut comparer la conductivité avec les résultats expérimentaux cités dans le Ashcroft & Mermin [27]

T(K)	Expérimental $(\mu\Omega\text{cm})^{-1}$	Test $(\mu\Omega\text{cm})^{-1}$	Convergée $(\mu\Omega\text{cm})^{-1}$
73-77 ²	5.00	1.80	1.80
273	0.64	0.50	0.63
373	0.45	0.37	0.46

Tableau 2.1. Conductivité électrique du cuivre selon la température déterminée expérimentalement, à partir d'une simulation test et à partir d'une simulation convergée.

À une température de 73K, il y a peu de phonons et on s'attend à ce que la conductivité électrique soit principalement régie par les impuretés présentes dans le matériau. Dans les équations utilisées, on suppose un cristal sans impureté. Ainsi, on ne s'attend pas à avoir de bons résultats à ce régime de température. Comme de fait, il y a une différence de 94% entre les résultats de simulations et les résultats expérimentaux. Par contre, à 273K et 373K, les phonons sont les principaux contributeurs à la conductivité électrique. Pour les résultats tests, on obtient une différence de 25% à 273K et une différence de 20% à 373K. Pour les résultats convergées, on obtient des résultats très proches des résultats expérimentaux avec une différence de 2% à 273K et à 373K. Ces résultats prouvent la robustesse et la fiabilité de l'interface pour un calcul convergé et montre aussi qu'il est possible d'obtenir le bon ordre de grandeur à partir d'une simulation s'effectuant en quelques minutes sur un ordinateur personnel.

²Les simulations ont été effectuées à 73K alors que le résultat expérimental est à 77K.

Chapitre 3

Absorption de l'hydrogène

3.1. Théorie : Absorption de l'hydrogène

Dans cette section, plusieurs quantités d'intérêt pour mieux comprendre les processus d'absorption seront présentées. D'abord, la sous-section 3.1.1 présente la moyenne thermodynamique d'une propriété. La moyenne thermodynamique sera utilisée pour obtenir la valeur moyenne des propriétés à partir d'une centaine de cellules unitaires différentes. Ensuite, la sous-section 3.1.2 présente comment calculer l'enthalpie d'absorption, l'énergie libre de Gibbs d'absorption et la température de désorption. L'énergie libre de Gibbs d'absorption est une quantité importante puisqu'elle dicte le sens de réaction et permet de prédire si une structure absorbe ou désorbe l'hydrogène. Ensuite, la sous-section 3.1.3 présente la théorie nécessaire pour calculer numériquement les différentes contributions à l'entropie. Les différentes contributions considérées sont l'entropie des phonons, l'entropie configurationnelle et l'entropie d'un gaz de H₂. Finalement, la sous-section 3.1.4 présente la correction en énergie du point zéro due aux phonons.

3.1.1. Moyenne thermodynamique

La moyenne d'une grandeur thermodynamique $\langle A \rangle$ [48] peut être exprimée comme :

$$\langle A \rangle = \sum_i \left(\frac{e^{-\sum_i \zeta_i A_i} A_i}{Z} \right), \quad (3.1.1)$$

où la sommation est effectuée sur l'espace d'état du système et Z correspond à la fonction de partition. ζ_i correspond à un multiplicateur de Lagrange et est la variable conjuguée à A_i . Dans le cas de $A_i = E_i$, on obtient $\zeta_i = 1/(k_B T)$. Une dérivation détaillée de cette expression est présentée à l'annexe A.

L'idée d'approximer la moyenne thermodynamique comme une sommation sur plusieurs configurations représentatives de l'espace d'états est utilisée entre autres dans les simulations Monte Carlo [49] et permet d'obtenir de bons résultats pour les propriétés d'absorption de l'hydrogène [4]. Cette expression est valide dans le cas où les états i échantillonnés donnent un portrait représentatif du système sur l'entièreté de son espace d'états.

3.1.2. Enthalpie d'absorption et énergie libre de Gibbs

L'énergie d'absorption E_{abs} d'un matériau M ayant absorbé X molécules de H_2 est définie comme :

$$E_{\text{abs}} = E^{\text{MH}_2X} - (E^{\text{M}} + X E^{\text{H}_2}), \quad (3.1.2)$$

où E^{MH_2X} est l'énergie du matériau avec X molécules de H_2 , E^{M} est l'énergie du matériau sans hydrogène et E^{H_2} est l'énergie d'une molécule de H_2 . À partir des équations 3.1.1 et 3.1.2, on peut définir l'énergie d'absorption moyenne $\langle E_{\text{abs}} \rangle$. On peut tenir compte du changement de volume du cristal et du volume d'hydrogène absorbé pour calculer l'enthalpie d'absorption moyenne $\langle \Delta H_{\text{abs}} \rangle$:

$$\langle \Delta H_{\text{abs}} \rangle = \langle E_{\text{abs}} + \underbrace{P_{\text{atm}} \Delta V}_{\text{cristal}} - \underbrace{X k_B T}_{\text{H}_2} \rangle, \quad (3.1.3)$$

où P_{atm} correspond à la pression atmosphérique, ΔV correspond au changement de volume du cristal, k_B à la constante de Boltzmann et T à la température du système.

On peut continuer l'analyse avec l'énergie libre de Gibbs G qui dicte le sens de réaction. Pour obtenir cette quantité, on prend l'enthalpie auquel on enlève l'énergie entropique du système puisque celle-ci correspond à l'énergie inutilisable pour effectuer un travail. Pour un système fermé, la seconde loi de la thermodynamique implique que l'entropie doit rester constante pour un système réversible et augmenter pour un système non réversible :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0. \quad (3.1.4)$$

L'énergie libre de Gibbs G correspond à une transformée de Legendre de l'enthalpie :

$$G = H - T S_{\text{sys}}. \quad (3.1.5)$$

Par exemple, lorsqu'on analyse un processus d'absorption d'hydrogène, le système absorbe lorsque l'énergie libre de Gibbs est négative, désorbe lorsqu'elle est positive et le système est à l'équilibre lorsque l'énergie libre de Gibbs est nulle.

Finalement, on peut définir une température de désorption T_{des} qui correspond à la température où l'énergie libre de Gibbs est nulle, c'est-à-dire une température où le système

est à l'équilibre. Cette température est définie comme :

$$T_{\text{des}} = \frac{H}{S_{\text{sys}}}. \quad (3.1.6)$$

Ces propriétés seront les principales propriétés étudiées pour étudier les processus d'absorption avec l'entropie qui est décrite à la section 3.1.3.

3.1.3. Entropie

L'entropie est séparée en contributions qui sont calculées séparément. Dans ce mémoire, on considère 3 contributions soit l'entropie configurationnelle due aux différents sites d'absorptions que les atomes d'hydrogène peuvent occuper, l'entropie des phonons et l'entropie d'un gaz d'hydrogène. Notons que pour un système contenant plusieurs phases, il y a une quatrième contribution à l'entropie due au mélange des phases. Par contre, cette contribution sera ignorée puisqu'on s'intéresse seulement au changement d'entropie dû à l'absorption d'hydrogène et il n'y a aucune mention dans la littérature que le phénomène d'absorption provoquerait un changement de phase.

Soit l'entropie S étant une quantité proportionnelle à l'énergie d'un système qui ne peut pas être utilisé pour effectuer un travail. Pour un système microcanonique contenant Ω micro-états, l'entropie s'exprime comme :

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (3.1.7)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. On peut étendre la définition pour un système ayant des états d'énergies différentes. Dans ce cas, on définit q_λ comme la probabilité d'être dans l'état λ et on utilise la formule de l'entropie de Gibbs :

$$S = -k_B \sum_{\lambda=1}^M q_\lambda \ln q_\lambda. \quad (3.1.8)$$

Afin d'obtenir de bons résultats, il est important d'effectuer un échantillonnage représentatif des états possibles. Pour être exact, il existe une infinité d'états possibles et une intégrale sur l'espace de phase est nécessaire en théorie. Les états de basse énergie occupent un plus grand volume de l'espace de phases puisque notre système a une plus grande probabilité d'être dans ces états. Toutefois, l'intégrale est approximée en une sommation. Afin que la sommation sur les états soit représentative de l'intégrale sur l'espace de phases, chaque terme dans la sommation doit avoir un poids proportionnel à son énergie. Ce poids correspond à la moyenne thermodynamique. Avec beaucoup d'états considérés dans la sommation, l'intégrale et la sommation convergent vers la même valeur.

Dans la limite où on est capable de faire un très bon échantillonnage des états j

possibles et où il n'y a pas de phénomènes extérieurs changeant la probabilité q_λ d'être dans l'état λ , alors q_λ dépend seulement de l'énergie des états et de la température à travers :

$$q_\lambda = \frac{e^{-\beta E_\lambda}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}, \quad (3.1.9)$$

où β correspond à $1/k_B T$ avec k_B la constante de Boltzmann et T la température¹ et E_i à l'énergie du système dans l'état i . Dans ce cas, l'entropie s'écrit comme :

$$S_{conf} = -k_B \sum_\lambda \left\{ \frac{e^{-\beta E_\lambda}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \ln \left[\frac{e^{-\beta E_\lambda}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \right] \right\}. \quad (3.1.10)$$

où S_{conf} correspond à l'énergie des différentes configurations possibles. Comme précédemment, cette expression nécessite un échantillonnage représentatif de l'espace d'états.

Pour calculer l'entropie due aux phonons, la relation de Maxwell suivante est utilisée :

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right). \quad (3.1.11)$$

En isolant l'entropie et en considérant seulement les phonons,

$$S_{ph} = \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} E_{ph}(T', V) + k_B C_0. \quad (3.1.12)$$

En évaluant la dérivée de l'énergie par rapport à la température :

$$\frac{\partial E_{ph}}{\partial T'} = \frac{1}{V N_q} \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu} \frac{\partial n_B(\omega_{\mathbf{q}\nu}, T')}{\partial T'}, \quad (3.1.13)$$

où ν est un indice sur les branches de phonons, ω correspond à la fréquence des phonons, N_q correspond au nombre de points \mathbf{q} , V au volume de la cellule unitaire et n_B correspond à la distribution de Bose-Einstein qui est égale à :

$$n_B(\omega, T) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \quad (3.1.14)$$

On obtient ainsi :

$$S_{ph} = \frac{1}{V N_q} \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu} \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} \left[\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu}} - 1} \right] + k_B C_0. \quad (3.1.15)$$

Après quelques manipulations algébriques, on peut réécrire l'entropie des phonons comme :

$$S_{ph} = \frac{1}{V N_q} \frac{1}{T} \sum_{\mathbf{q}\nu} \left[\hbar \omega_{\mathbf{q}\nu} n_B(\omega_{\mathbf{q}\nu}, T) - k_B T \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu}}) \right], \quad (3.1.16)$$

où les constantes d'intégration ont disparu suite à la condition :

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{ph} = 0. \quad (3.1.17)$$

¹Pour alléger la notation, la dépendance de β en température n'est pas explicitement écrite dans ce mémoire.

Il est commun de remplacer la sommation sur les points \mathbf{q} par une intégrale sur l'énergie. D'abord, la sommation sur les points \mathbf{q} est transformée en une intégrale sur la BZ :

$$S_{\text{ph}} = \frac{1}{T} \sum_{\nu} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left[\hbar\omega_{\nu}(q) n_B(\omega_{\nu}(q), T) - k_B T \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\nu}(q)} \right) \right], \quad (3.1.18)$$

où un élément de volume $\Delta q = (2\pi)^3/(VN_q)$. À partir de la définition de la distribution de Dirac,

$$S_{\text{ph}} = \frac{1}{T} \sum_{\nu} \int d(\hbar\omega) \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left[\hbar\omega n_B(\omega, T) - k_B T \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right) \right] \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\nu}(q)). \quad (3.1.19)$$

Avec la définition de la densité d'états $g(\hbar\omega)$ (DOS),

$$g(\hbar\omega) = \sum_{\nu} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\nu}(q)), \quad (3.1.20)$$

sachant que l'énergie ε d'un phonon correspond à $\hbar\omega$ et en utilisant directement l'énergie pour le calcul de la distribution de Bose-Einstein :

$$S_{\text{ph}} = \frac{1}{T} \sum_{\nu} \int d\varepsilon g(\varepsilon) \left[\varepsilon n_B(\varepsilon, T) - k_B T \ln \left(1 - e^{-\beta\varepsilon} \right) \right]. \quad (3.1.21)$$

Durant le processus d'absorption, les molécules libres de dihydrogène sont absorbées dans la maille cristalline. L'entropie d'un gaz parfait monoatomique peut se calculer à l'aide de l'équation de Sackur-Tetrode. Dans le cas de molécules diatomiques, cette équation n'est plus adéquate puisqu'il faut tenir compte de degrés de liberté rotationnels et vibrationnels additionnels. Pour simplifier ce problème et obtenir une meilleure précision, la valeur de référence de 130.68 J/(mol K) [50] obtenue expérimentalement sera utilisée comme entropie du gaz d'hydrogène $S_{\text{gaz}}^{\text{H}_2}$.

Finalement, l'entropie d'absorption correspond à la différence entre l'entropie des produits et l'entropie des réactifs,

$$S_{\text{abs}} = (S_{\text{conf}}^{\text{MH}_2\text{X}} + S_{\text{ph}}^{\text{MH}_2\text{X}}) - (S_{\text{ph}}^{\text{M}} + X S_{\text{gaz}}^{\text{H}_2}), \quad (3.1.22)$$

où M fait référence au cristal, H à l'hydrogène et correspond X au nombre de molécules de H_2 absorbées.

3.1.4. Énergie du point zéro

L'état fondamental d'un système quantique de n particules a une énergie non nulle définit comme :

$$E_{\text{zpe}} = \frac{1}{VN_q} \sum_{n,\alpha,\mathbf{q}} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{2}, \quad (3.1.23)$$

où \hbar correspond à la constante de Planck réduite, $\omega_{\mathbf{q}}$ à la fréquence de vibration du mode \mathbf{q} et α aux trois directions cartésiennes. Dans un système de N atomes, il y a $3N - 6$ modes de vibrations pour un système non linéaire et il y a $3N - 5$ modes de vibrations dans un système linéaire². L'énergie fondamentale, aussi appelée énergie du point zéro, correspond à la moitié de l'énergie de ces modes de vibrations. De façon semblable au traitement de l'entropie des phonons de la section 3.1.3, on peut transformer la sommation sur les points \mathbf{q} en intégrale sur l'énergie tel que :

$$E_{\text{zpe}} = \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha} \int d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon. \quad (3.1.24)$$

Sachant que les fréquences de phonons admises changent durant le processus d'absorption, une correction à l'énergie d'absorption peut être faite. En effectuant la différence de l'énergie du point zéro de chaque mode de phonons des produits et des réactifs, on obtient la correction ΔE_{zpe} définie comme :

$$\Delta E_{\text{zpe}} = E_{\text{zpe}}^{\text{MH}_2\text{X}} - (E_{\text{zpe}}^{\text{M}} + X \cdot E_{\text{zpe}}^{\text{H}_2}), \quad (3.1.25)$$

où X correspond au nombre de molécules de H_2 absorbés. Cette correction peut être appliquée aux énergies d'absorptions pour obtenir une valeur plus proche des résultats trouvés expérimentalement tel que l'équation 3.1.2 devient :

$$E_{\text{abs}} = (E^{\text{MH}_2\text{X}} + E_{\text{zpe}}^{\text{MH}_2\text{X}}) - (E^{\text{M}} + E_{\text{zpe}}^{\text{M}} + X (E^{\text{H}_2} + E_{\text{zpe}}^{\text{H}_2})). \quad (3.1.26)$$

²Où N est plus grand que 1

3.2. Résultats : Absorption de l'hydrogène

Dans cette section, les résultats d'absorption du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ et du $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ seront présentés. D'abord, la section 3.2.1 présente les phases trigonales et hexagonales de ces structures et leur méthode de génération. Ensuite, la section 3.2.2 présente les différentes étapes de notre méthodologie. La section 3.2.3 présente les trois études de convergences effectuées pour nos matériaux. Finalement, les sections 3.2.4, 3.2.6 et 3.2.7 présentent les différentes propriétés d'absorptions.

3.2.1. Structures étudiées

L'absorption de l'hydrogène sera étudiée dans des hydrures métalliques de type A_2B_7 où A fait référence à une terre rare et B à un métal de transition. Ce type d'hydrures a des propriétés d'absorption intéressante et est actuellement un sujet de recherche important [19–21]. Toutefois, ces études sont principalement expérimentales d'où l'intérêt de nos recherches qui permettent d'obtenir une compréhension théorique du phénomène à partir des premiers principes.

Dans les simulations effectuées à l'aide d'Abinit, deux compositions chimiques seront étudiées soit le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ et le $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$. C'est-à-dire, il y a un des atomes de type A qui a été substitué pour un atome de magnésium. Ces compositions se présentent sous deux phases, la phase 2H et la phase 3R qui sont présentées à la Figure 3.1. La phase 2H contient deux formules chimiques par cellule unitaire alors que la phase 3R contient une formule chimique par cellule unitaire. Les résultats obtenus à l'aide de simulations numériques seront comparés aux résultats expérimentaux obtenus dans la littérature [19]. Expérimentalement, le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ contient des proportions de 35% pour la phase 2H, de 51% pour la phase 3R et 14% de cristallites (NdNi_5 et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$). La différence d'énergie entre les deux phases est de moins de 0.4 meV, ce qui explique la présence des deux phases. Lors d'une substitution du Nd pour un atome avec un rayon atomique plus large comme le La, la phase 2H est favorisée. Les deux phases ont une densité proche avec un volume de 517 \AA^3 pour la phase 2H et de 260 \AA^3 pour la phase 3R. Les deux phases peuvent être distinguées expérimentalement par une mesure de diffraction des rayons X.

Les structures ont initialement été générées à partir des positions atomiques rapportées par Zhang et al. [19] et une relaxation atomique a ensuite été effectuée pour obtenir les meilleures positions atomiques par rapport aux approximations et aux pseudopotentiels utilisés. Les pseudopotentiels de type PBE [47] ont été utilisés pour ces calculs.

Pour la phase 2H, le groupe d'espace est $\text{P6}_3\text{mc}$ sous la notation de Hermann-Mauguin et

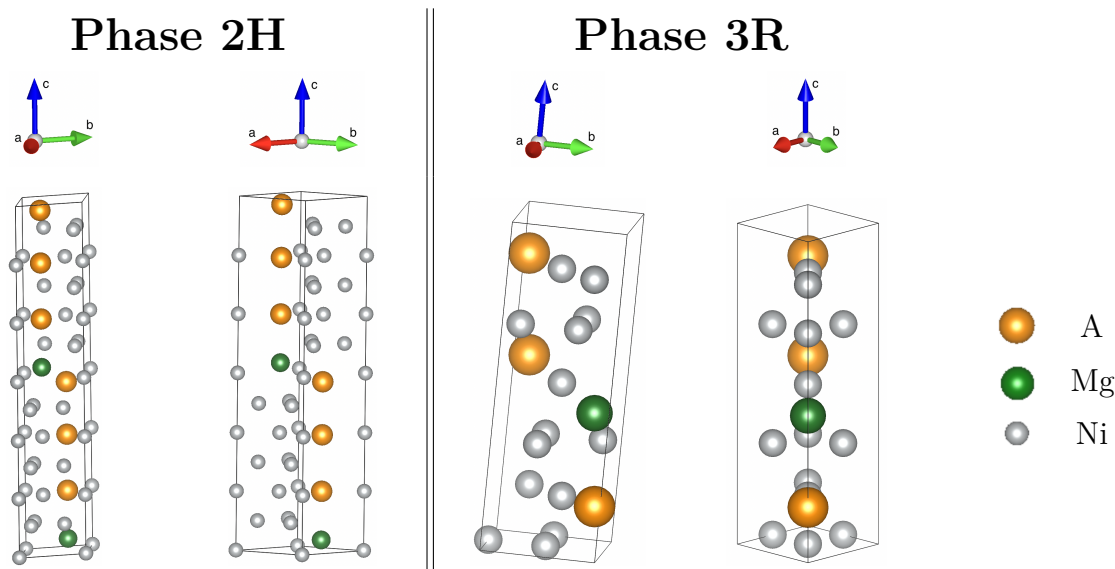


Figure: 3.1. Cellule unitaire pour les phases 3R et 2H de la structure A_3MgNi_{14} où A correspond à des atomes de Nd ou de La. Les atomes de A, Mg et Ni sont respectivement représenté en orange, vert et gris.

Atome	Site de Wyckoff	x	y	z
A1	2b	2/3	1/3	0.9765
A2	2b	1/3	2/3	0.1674
A3	2b	2/3	1/3	0.8267
Mg1	2b	1/3	2/3	0.0300
Ni1	2a	0	0	0.0009
Ni2	2a	0	0	0.1678
Ni3	2a	0	0	0.8330
Ni4	2b	1/3	2/3	0.8328
Ni5	2b	2/3	1/3	0.1670
Ni6	6c	0.8332	0.6664	0.2497
Ni7	6c	0.8338	0.6677	0.0845
Ni8	6c	0.1673	0.3346	0.9151

Tableau 3.1. Coordonnées atomiques réduites de la phase 2H de la structure contenant du Nd et de groupe d'espace $P6_3mc$ (n°186). $a = b = 4.9975 \text{ \AA}$, $c = 24.1473 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

son numéro est 186 en suivant la notation de l'Union internationale de cristallographie. Les dimensions de la cellule unitaire et les coordonnées atomiques sont présentées au Tableau 3.1 pour la cellule contenant du Nd. Les coordonnées atomiques de la structure contenant du La ne sont pas présentées puisque celles-ci diffèrent de la structure contenant du Nd de seulement quelques centièmes d'angström. Notons que la phase 2H contient 2 fois la formule chimique par cellule unitaire.

Atome	Site de Wyckoff	x	y	z
A1	1a	0.1509	0.1509	0.5474
A2	1a	0.0510	0.0510	0.8471
A3	1a	0.9448	0.9448	0.1657
Mg1	1a	0.8530	0.8530	0.4410
Ni1	1a	0.5006	0.5006	0.4981
Ni2	1a	0.2780	0.2780	0.1661
Ni3	1a	0.7219	0.7219	0.8342
Ni4	1a	0.3888	0.3888	0.8335
Ni5	1a	0.6119	0.6119	0.1643
Ni6	3b	0.0005	0.4995	0.0004
Ni7	3b	0.6110	0.1087	0.6693
Ni8	3b	0.3901	0.8887	0.3311

Tableau 3.2. Coordonnées atomiques réduites de la phase 3R de la structure contenant du Nd et de groupe d'espace R3m (n°160). $a = b = 5.0025 \text{ \AA}$, $c = 12.3549 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 78.3197^\circ$, $\gamma = 60^\circ$.

Pour la phase 3R, le groupe d'espace est R3m sous la notation de Hermann-Mauguin et son numéro est 160 en suivant la notation de l'Union internationale de cristallographie. Les dimensions de la cellule unitaire et les coordonnées atomiques sont présentées au Tableau 3.2 pour la cellule contenant du Nd. Comme précédemment, les coordonnées atomiques pour le La ne sont pas présentées puisqu'elles diffèrent de seulement quelques centièmes d'angström par rapport à la cellule contenant du Nd. Notons que la phase 3R contient 1 seule fois la formule chimique par cellule unitaire. Le nom 3R provient du fait qu'expérimentalement, les cellules unitaires sont regroupées par paquet de 3.

Notons que la position du magnésium est bien définie dans la littérature. Il occupe soit le site actuel, soit le site qui lui est équivalent par symétrie. Ainsi, il n'est pas nécessaire de considérer une substitution sur les 4 (2) autres sites de la phase 2H (3R) pour explorer les différentes structures possibles.

3.2.2. Méthodologie

Pour étudier l'absorption en hydrogène, il faut d'abord générer les structures sans hydrogène, effectuer une série d'études de convergence et relaxer les positions atomiques. Ensuite, on ajoute des molécules d'hydrogène aléatoirement dans la structure et on effectue une seconde relaxation. Une fois cette seconde relaxation effectuée, il est possible de calculer l'enthalpie d'absorption. Ensuite, un calcul DFPT permettra de calculer la densité d'états vibrationnels (VDOS) et ainsi obtenir l'entropie et l'énergie du point zéro.

Pour la première étape, on génère les structures selon les positions atomiques rapportées dans la littérature et on effectue trois études de convergence respectivement sur les paramètres de simulations **ecut**, **ngkpt** et **tsmear**. Ces trois paramètres seront décrits plus en détail à la section 3.2.3.

La deuxième étape est de relaxer les positions atomiques et les dimensions de la cellule unitaire. En utilisant les positions atomiques rapportées expérimentalement, on est proche du minimum global d'énergie du système. Ainsi, on peut supposer que le minimum local d'énergie obtenu durant la relaxation correspond au minimum global de la phase. Pour ce calcul, on veut que la force perçue par chacun des atomes soit de moins de $1e-5$ Ha/bohr.

La troisième étape est d'ajouter l'hydrogène dans les structures. Puisque les sites d'absorptions en hydrogène de cette structure ne sont pas connus, une molécule de H_2 est ajoutée à une position aléatoire dans la cellule. On génère le $Nd_3MgNi_{14}H$, $Nd_3MgNi_{14}H_4$ et le $Nd_3MgNi_{14}H_8$ en phase 2H, en phase 3R et les structures équivalentes contenant du lanthane. Dans le cas des structures dans la phase 2H, ceci correspond respectivement à 2, 8 et 16 atomes d'hydrogène. Pour les structures en phase 3R, il y a respectivement 1, 4 et 8 atomes d'hydrogène pour garder la même concentration d'hydrogène en wt%. Ces concentrations d'hydrogène correspondent à 0.08%, 0.32% et 0.63% du poids total. Expérimentalement, la structure absorbe jusqu'à 1.2% de son poids total en hydrogène. Contrairement à la relaxation du cristal sans hydrogène, on ne peut pas supposer que le minimum local correspond à un minimum global du système. Ainsi, il est important d'avoir un grand nombre de configurations³ différentes pour trouver les différents minima locaux de la structure. Dans notre cas, 100 configurations différentes ont été générées par structure, par phase et pour chaque concentration d'hydrogène. Pour générer ces structures, des molécules de H_2 ont été ajoutées à des positions aléatoires dans la structure.

La quatrième étape est de relaxer chacune des configurations de façon à obtenir les minima locaux. Cette relaxation est plus complexe et est séparée en quatre afin de s'assurer que le processus de relaxation s'effectue correctement. En un premier temps, les atomes d'hydrogène sont les seuls atomes pouvant se déplacer dans la structure et une relaxation grossière est effectuée avec des forces de $1e-2$ Ha/bohr. En un deuxième temps, tous les atomes de la cellule peuvent se déplacer et la relaxation est de $1e-3$ Ha/bohr. En un troisième temps, tous les atomes de la cellule peuvent se déplacer et les dimensions de la cellule unitaire peuvent augmenter, phénomène qui est attendu durant l'absorption et les positions atomiques sont relaxées à l'ordre de $1e-4$ Ha/bohr. En un quatrième temps, les

³Dans le cadre de ce mémoire, une configuration est définie comme une structure auquel l'hydrogène a été ajouté aléatoirement.

positions atomiques sont relaxées à l'ordre de $1e-5$ Ha/bohr et les dimensions de la cellule unitaire sont aussi relaxées⁴. Cette approche est semblable à celle utilisée par Hu et al. [23].

Finalement, une fois les relaxations effectuées, l'énergie du système peut être directement obtenue à l'aide d'une simulation DFT. L'énergie d'absorption correspond à la différence entre l'énergie de la configuration en question et l'énergie des différents réactifs séparés (i.e. les molécules de H_2 et le cristal sans hydrogène) et l'équation est présentée à l'équation 3.1.2. Ensuite, l'enthalpie d'absorption, l'énergie libre de Gibbs et la température de désorption sont calculées en suivant la théorie présentée à la section 3.1.2 et une valeur de référence de -100.7 J/(K mol H_2) pour l'entropie d'absorption est utilisée. Cette valeur provient de résultats expérimentaux [19].

Pour calculer l'entropie et l'énergie du point zéro à partir de simulations, il faut calculer la VDOS et ainsi la dérivée seconde de l'énergie par rapport à des déplacements atomiques. C'est-à-dire, il faut calculer la matrice dynamique $D_{\mu\nu}$ comme établi à la section 1.2.3. Seulement deux des trois contributions à l'entropie sont calculées à l'aide de simulations : l'entropie des phonons et l'entropie configurationnelle. La valeur expérimentale de 130.68 J/(mol K) [50] est utilisée pour l'entropie du gaz de H_2 .

3.2.3. Études de convergence

Pour obtenir une bonne précision dans des simulations *ab initio*, il est important d'effectuer des études de convergences sur les paramètres de simulation **ecut**, **ngkpt** et **tsmear**. Pour nos calculs, une précision de 0.1 Ha par formule chimique sera visée. **Ec** correspond à l'énergie maximale des ondes planes pour modéliser les fonctions d'ondes électroniques comme présentée à la section 1.3.1. **Ngkpt** correspond à trois chiffres représentant le nombre de points **k** divisant la cellule dans chacune des trois directions comme présenté aux sections 1.2.4 et 1.3.3. Finalement, **tsmear** indique le degré de distribution des électrons sur les différents niveaux électroniques autour du niveau de Fermi. C'est-à-dire, cette variable correspond à la température des électrons ce qui permet à un électron d'avoir une occupation fractionnaire sur plusieurs états. Sans celle-ci, les électrons seraient complètement localisés dans leur état respectif et un électron pourrait complètement changer d'état entre deux étapes de la boucle auto-cohérente⁵. Si un électron change constamment d'état entre les différentes étapes auto-cohérente, c'est-à-dire s'il y a plusieurs états disponibles proches du niveau de Fermi, alors il peut y avoir un changement d'énergie important entre les cycles auto-cohérents et la convergence devient très difficile à

⁴Les étapes 3 et 4 sont séparées puisqu'Abinit doit débiter la simulation avec des dimensions de cellule proche du vrai résultat pour bien relaxer ce paramètre.

⁵La boucle auto-cohérente est décrite en détail dans la section 1.2.1

Ecut (Ha)	ΔE Nd (Ha)	ΔE La (Ha)	Ecut (Ha)	ΔE Nd (Ha)	ΔE La (Ha)
30	2.6e+00	2.6e+00	54	3.8e-04	4.7e-04
32	1.4e+00	1.4e+00	56	3.1e-04	4.0e-04
34	6.6e-01	6.7e-01	58	2.6e-04	3.4e-04
36	3.0e-01	3.1e-01	60	2.1e-04	3.0e-04
38	1.3e-01	1.3e-01	62	1.8e-04	2.6e-04
40	4.8e-02	4.9e-02	64	1.5e-04	2.3e-04
42	1.6e-02	1.7e-02	66	1.3e-04	2.0e-04
44	4.7e-03	5.2e-03	68	1.1e-04	1.7e-04
46	1.3e-03	1.6e-03	70	8.0e-05	1.4e-04
48	5.5e-04	7.1e-04	72	6.0e-05	1.0e-04
50	4.5e-04	5.7e-04	74	4.0e-05	7.0e-05
52	4.3e-04	5.3e-04	76	2.0e-05	4.0e-05

Tableau 3.3. Convergence sur l'énergie maximale des ondes planes (**ecut**) sur les phases 3R avec une valeur de référence établie à 78 Ha.

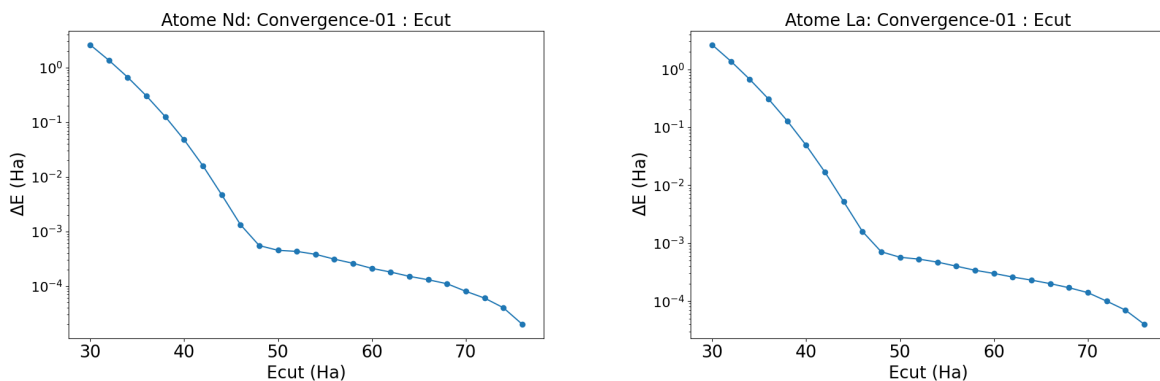


Figure: 3.2. Convergence sur l'énergie maximale des ondes planes (**ecut**) sur les phases 3R avec une valeur de référence établie à 78 Ha.

atteindre. **Tsmear** est, donc, nécessaire lorsque l'on simule des métaux. Ce paramètre de simulation correspond à l'énergie cinétique des électrons.

L'étude de convergence sur l'énergie maximale des ondes planes est présentée à la Figure 3.2 et les valeurs sont présentées au Tableau 3.3. Cette étude de convergence dépend principalement du type d'atome utilisé. Ainsi, la convergence sur l'énergie maximale des ondes planes a été effectuée sur le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 3R et le $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 3R. À partir de ces valeurs, on conclut que 40 Ha soit environ 1088 eV permet d'obtenir une précision de 0.1 Ha sur l'énergie totale du système par formule chimique. Cette valeur est dorénavant utilisée pour les prochaines simulations.

L'étude de convergence sur la grille de points **k** est présentée à la Figure 3.3 et les valeurs sont présentées au Tableau 3.4. Cette étude de convergence dépend principalement des

Ngkpt	ΔE 2H (Ha)	ΔE 3R (Ha)
1 1 1	8.3e-01	4.1e-01
2 2 1	1.8e-02	7.6e-03
3 3 1	6.4e-03	2.4e-03
4 4 1	3.2e-03	9.4e-04
5 5 1	4.1e-04	4.9e-04
6 6 2	6.0e-05	1.0e-05
7 7 2	5.0e-05	9.0e-05

Tableau 3.4. Convergence sur l'échantillonnage de la grille de points **k** (**ngkpt**) pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ avec une valeur de référence sur une grille 12x12x3.

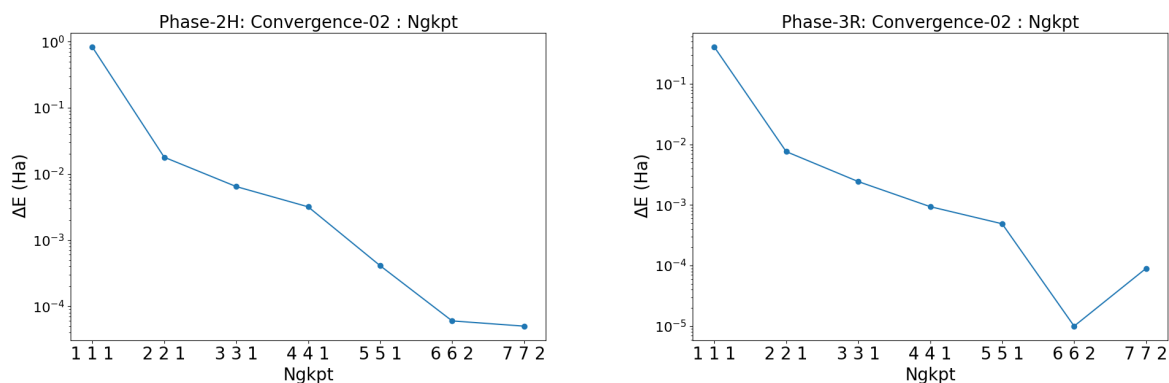


Figure: 3.3. Convergence sur l'échantillonnage de la grille de points **k** (**ngkpt**) pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ avec une valeur de référence sur une grille 12x12x3.

dimensions de la cellule. Ainsi, la convergence a été effectuée sur le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 2H et le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 3R. La valeur d'énergie de référence a été obtenue avec une grille 12x12x3. Bien qu'une grille 2x2x1 offre une précision de 0.1 Ha par formule chimique, la convergence sur la distribution des niveaux électroniques nécessite aussi une grille assez fine. Ainsi, une grille 3x3x1 a été choisie pour faciliter la convergence sur **tsmear**. Notons qu'une plus grande cellule dans l'espace réelle nécessite moins de points **k** pour obtenir une bonne convergence. Ainsi, le nombre de points **k** est différent dans la direction du vecteur \vec{c} puisque celui-ci est respectivement 2.5 fois et 5 fois plus long que \vec{a} pour les phases 3R et 2H. Une grille de points **k** de 3x3x1 est dorénavant utilisée.

L'étude de convergence sur la distribution des niveaux électroniques est présentée à la Figure 3.4 et les valeurs sont présentées au Tableau 3.5. La convergence sur la distribution des niveaux électroniques a été effectuée sur le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 2H et le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 3R. Comme mentionné ci-haut, cette convergence dépend de la grille de point **k**. Pour s'assurer d'avoir de bonnes valeurs, une grille de points **k** de 12x12x3 a été choisie pour calculer la valeur de référence de 0.001 Ha alors qu'une grille 3x3x1 a été choisie pour

tsmear (Ha)	ΔE 2H (Ha)	ΔE 3R (Ha)
0.5	1.2e+02	5.9e+01
0.25	4.8e+01	2.4e+01
0.1	1.2e+01	6.2e+00
0.05	3.9e+00	1.9e+00
0.025	1.1e+00	5.4e-01
0.01	1.9e-01	9.2e-02
0.005	4.9e-02	2.4e-02
0.0025	1.2e-02	5.9e-03

Tableau 3.5. Convergence sur la distribution des niveaux électroniques autour du niveau de Fermi (**tsmear**) pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ avec une valeur de référence établie à 0.001 Ha.

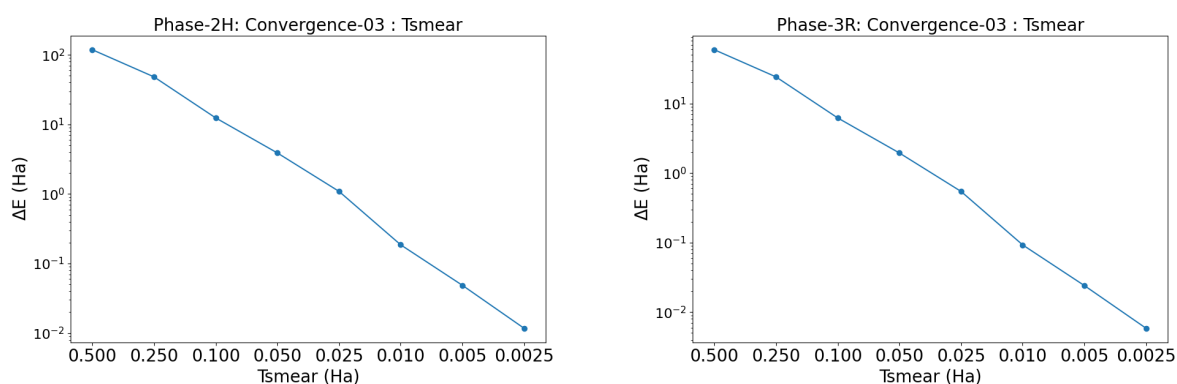


Figure: 3.4. Convergence sur la distribution des niveaux électroniques autour du niveau de Fermi (**tsmear**) pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ avec une valeur de référence établie à 0.001 Ha.

les autres valeurs de **tsmear**. À partir de ces valeurs, on conclut qu'une valeur de **tsmear** de 0.01 Ha offre une précision de 0.1 Ha sur l'énergie totale de la cellule unitaire par formule chimique⁶. 0.01 Ha correspond à une température électronique d'environ 3157.73 K. Cette valeur est dorénavant utilisée pour les prochaines simulations.

3.2.4. Enthalpie d'absorption

Un histogramme présentant l'énergie de chacune des configurations est présenté à la Figure 3.5. La méthodologie permettant d'obtenir les énergies d'absorption de chaque configuration est présentée à la section 3.2.2. Cette figure ne tient pas compte du poids relatif de chaque configuration, elle présente seulement l'énergie d'absorption pour les 100 configurations générées aléatoirement. L'axe des y représente le nombre de configurations dans l'intervalle d'énergie. Le zéro est défini comme l'énergie des réactifs avant le processus d'absorption. Une enthalpie d'absorption négative signifie que le système libère de l'énergie durant l'absorption alors qu'une enthalpie d'absorption positive signifie que le système

⁶La phase 2H contient 2 formules chimiques par cellule unitaire.

absorbe de l'énergie durant le processus d'absorption.

Dans la Figure 3.5, on voit des énergies d'absorption avec des valeurs minimums d'environ -0.18 eV pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 2H et de -0.25 eV pour le $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 2H. Ainsi, on voit une absorption légèrement meilleure pour la structure contenant du La, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Les énergies d'absorption sont semblables pour les structures en phase 3R à l'exception de celles avec un seul atome d'hydrogène. Pour celles-ci, on voit quelques configurations ayant une énergie d'absorption significativement plus basse, avec des valeurs d'environ -0.35 et -0.45 eV. Ceci nous porte à croire que certains sites d'absorptions absorbent très bien l'hydrogène, mais ne sont pas remplis ou sont trop remplis dans le cas où il y a plusieurs atomes d'hydrogène. Une analyse plus poussée sera faite plus loin dans cette section et à la section 3.2.5.

Pour chaque histogramme, l'énergie moyenne des 100 configurations est calculée à l'aide de la moyenne thermodynamique présentée à l'équation 3.1.1 et inscrit sur les histogrammes. Une température de 300K a été choisie pour ce calcul. Dû à la moyenne thermodynamique, la grande majorité des configurations ont une contribution négligeable à 300 K. Seulement la configuration d'énergie la plus stable et les quelques configurations ayant une petite différence par rapport à celles-ci ont une contribution appréciable. Pour mettre ceci en perspective, pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}$ en phase 2H à 300 K, une configuration ayant une énergie d'absorption de -0.20 eV/atome H a un poids d'environ 15% dans la moyenne thermodynamique alors qu'une configuration ayant une énergie d'absorption de -0.03 eV/atome H a un poids de seulement 0.02%. Ce poids est maximal pour des valeurs basses d'énergies d'absorption et diminue pour des énergies d'absorption plus élevées.

À partir de la moyenne thermodynamique de l'énergie d'absorption, on peut calculer l'enthalpie d'absorption, l'énergie libre de Gibbs et la température de désorption, qui sont respectivement définies aux équations 3.1.3, 3.1.5 et 3.1.6. L'énergie libre de Gibbs représente le sens de réaction, c'est-à-dire une valeur négative indique que le système absorbe l'hydrogène alors qu'une valeur positive indique que le système désorbe l'hydrogène. La température de désorption correspond à la température où le système est à l'équilibre. La valeur d'entropie d'absorption utilisée pour ces calculs est de -100.7 J/(K mol H_2) et provient de résultats expérimentaux [19]. Finalement, la température de désorption est calculée à l'aide de l'équation 3.1.6. Ces résultats sont présentés au Tableau 3.6.

D'abord, si on regarde l'énergie libre de Gibbs d'absorption, on se rend compte que l'absorption est favorisée seulement dans le cas d'un seul atome d'hydrogène dans les phases 3R. Ceci n'est pas en accord avec les expériences où on rapporte une absorption

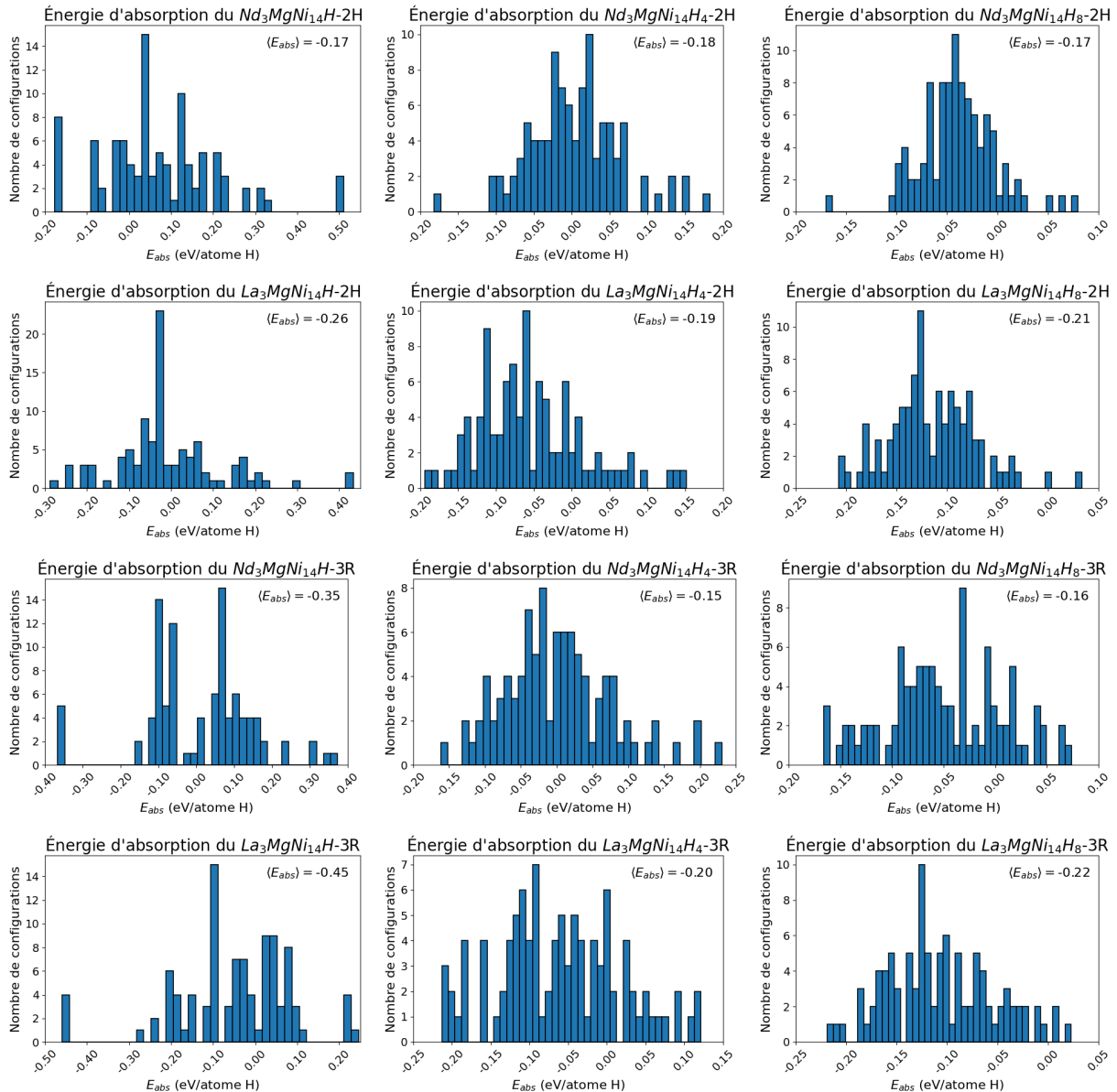


Figure: 3.5. Histogramme de l'énergie d'absorption de chaque configuration pour chacune des structures étudiées. L'énergie d'absorption correspond à la différence d'énergie durant le processus d'absorption, et une énergie négative signifie que l'absorption est énergétiquement favorable.

de H_2 correspondant à 1.2 wt%, soit une formule chimique de $A_3MgNi_{14}H_{16}$. On s'attend ainsi à ce que l'énergie libre de Gibbs d'absorption de chacune de ces structures soit négative.

Pour comprendre la différence entre les résultats de simulations et les résultats expérimentaux de la littérature [19], on peut regarder les enthalpies d'absorption ΔH . Dans l'article de Zhang et al. [19], une enthalpie de -29.4 kJ/mol a été rapportée pour un mélange contenant 35% de phase 2H, 51% de phase 3R et 14% de cristallites ($NdNi_5$

Propriétés du $A_3MgNi_{14}H_X$

A	phase	X	$\langle H_{abs} \rangle$ (kJ/H ₂ mol)	$\langle G_{abs} \rangle$ à 300K (kJ/mol H ₂)	T désorption (K)
Nd	2H	1	-18.7 ± 1.8	14.0	161
Nd	2H	4	-20.0 ± 1.4	12.7	174
Nd	2H	8	-18.9 ± 1.0	13.8	163
La	2H	1	-27.9 ± 1.6	4.8	252
La	2H	4	-21.0 ± 1.8	11.7	184
La	2H	8	-22.4 ± 1.4	10.3	197
Nd	3R	1	-36.6 ± 1.0	-3.9	339
Nd	3R	4	-17.2 ± 1.1	15.5	146
Nd	3R	8	-18.2 ± 1.2	14.5	156
La	3R	1	-45.6 ± 0.9	-12.9	428
La	3R	4	-22.2 ± 1.2	10.5	196
La	3R	8	-23.2 ± 1.1	9.5	206

Tableau 3.6. Enthalpie d'absorption moyenne, énergie libre de Gibbs d'absorption moyenne et température de désorption moyenne des structures étudiées

et Nd₅Ni₁₉) sur la masse totale du système. À l'aide de notre méthode de simulation, il est seulement envisageable de travailler avec des phases pures. Ainsi, on ne tient pas compte des phases cristallites et une légère différence entre les résultats expérimentaux et les résultats computationnels est attendue. Pour les matériaux contenant du Nd, seule la phase 3R contenant 1 atome d'hydrogène donne des résultats plausibles avec une enthalpie d'absorption de -36.6 ± 1.0 kJ/mol H₂.

Pour le La, il est rapporté dans la littérature que l'enthalpie d'absorption est meilleure que dans le cas du Nd avec une valeur de -30.4 ± 0.9 kJ/(mol H₂). Ainsi, les simulations fonctionnent correctement seulement dans le cas où il y a un seul atome d'hydrogène⁷. Le problème est dû au fait que l'hydrogène est ajouté sous forme de molécule plutôt que sous forme atomique. Ceci est une erreur dans la méthodologie. À cause de cette erreur, on n'obtient pas de configurations où tous les atomes d'hydrogène sont situés dans de bons sites d'absorptions lorsqu'il y a plusieurs atomes d'hydrogène. Ce problème est exploré plus en détail à la section 3.2.5.

3.2.5. Génération d'une structure par symétrie

Pour confirmer l'analyse des résultats, deux configurations du Nd₃MgNi₁₄ en phase 2H avec un seul atome d'hydrogène ont été générées. Selon notre analyse, il serait possible de trouver de bons sites d'absorption pour la phase 2H tout comme il a été possible pour les configurations en phase 3R contenant un seul atome, si on considère un assez grand nombre de structures.

⁷Rappelons que le A₃MgNi₁₄H en phase 2H contient 2 atomes d'hydrogène.

Propriétés d'absorption du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_X$ en phase 2H

A	phase	X	ΔH (kJ/H ₂ mol)	ΔG à 300K (kJ/mol H ₂)	T désorption (K)
Nd	2H	1/2	-36.6 ± 1.0	-3.9	339
Nd	2H	1	-37.6 ± 2.0	-4.9	349

Tableau 3.7. Enthalpie d'absorption moyenne, énergie libre de Gibbs d'absorption moyenne et température de désorption moyenne du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_X$ en phase 2H avec 1 atome et 2 atomes où le deuxième a été généré par symétrie.

Seulement avec ces deux configurations générées aléatoirement, on a trouvé un site absorbant l'hydrogène. C'est-à-dire, après avoir effectué la relaxation atomique, une de ces configurations a une énergie libre de Gibbs négative, la configuration absorbe mieux que toutes les autres structures en phase 2H générées précédemment.

Pour valider la deuxième partie de notre analyse, on a supposé qu'aucune configuration avec plusieurs atomes d'hydrogène n'a bien absorbé l'hydrogène parce que celui-ci est ajouté sous forme moléculaire plutôt que sous forme atomique. Pour confirmer cette hypothèse, il suffit de trouver une configuration contenant plusieurs atomes où l'énergie libre de Gibbs prédite par nos simulations est négative⁸.

La configuration présentant une énergie libre de Gibbs négative a un atome d'hydrogène aux coordonnées réduites (0.672, 0.332, 0.448). Ce site est très proche d'un site de symétrie (2/3, 1/3, z) présent dans les structures ayant le groupe d'espace $P6_3mc$ (n°186) et a une multiplicité de 2. Un deuxième atome d'hydrogène a été ajouté au site de symétrie équivalent (1/3, 2/3, z+1/2). Après une seconde relaxation de la structure, nos simulations déterminent une énergie libre de Gibbs négative, ce qui prouve que cette configuration absorbe bien l'hydrogène et que la DFT permet d'obtenir de bons résultats d'absorption avec plusieurs atomes d'hydrogène. Pour mettre l'accent sur ce résultat, cette structure absorbe mieux que n'importe quelle autre structure contenant plusieurs atomes d'hydrogène, que ce soit pour la phase 2H, 3R et avec du Nd ou du La. Notons que dans cette dernière structure, les atomes d'hydrogène sont séparés d'une grande distance. Ainsi, on peut conclure que l'erreur provient de notre méthode d'ajout des atomes d'hydrogène. Les propriétés d'absorptions pour ces deux structures sont présentées au Tableau 3.7.

Il est très peu probable que cette structure soit générée par notre méthode d'ajout aléatoire de molécules de H_2 puisque les atomes sont très éloignés. Ceci est une erreur dans notre méthodologie. Idéalement, les calculs auraient dû être refaits avec cette erreur corrigée.

⁸Théoriquement, ceci pourrait aussi être dû au fait qu'il n'y a pas assez de configurations qui ont été générées. On suppose que les 100 configurations générées sont suffisantes et qu'il y a un problème dans la méthode d'ajout des atomes d'hydrogène.

Toutefois, dû aux ressources computationnelles limitées, il n'a pas été possible de refaire l'étude en ajoutant l'hydrogène sous forme atomique⁹. Bref, la méthode employée favorise fortement les structures où les atomes d'hydrogène sont proches. La prochaine section traite de la densité d'états des phonons. Afin de continuer nos recherches tout en utilisant des structures où l'hydrogène a été ajouté sous forme atomique, la suite de nos recherches sera effectuée exclusivement sur les deux structures en phase 2H présenté dans cette section.

3.2.6. Densité d'états des phonons

Pour commencer l'analyse des propriétés perturbatives du système, il faut calculer la densité d'états vibrationnels (VDOS), une propriété essentielle pour le calcul de l'entropie d'absorption et de l'énergie du point zéro. Ce calcul est demandant en ressource computationnelle puisqu'il est nécessaire d'effectuer trois simulations par atome pour chaque point \mathbf{q} ¹⁰. Seulement deux configurations ont été étudiées : le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{0.5}$ en phase 2H présentant la meilleure enthalpie d'absorption et le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}$ en phase 2H généré à l'aide de symétries comme présenté à la section 3.2.5.

Les modes de phonons sont calculées pour une grille de points \mathbf{q} $3 \times 3 \times 1$. Cette grille contient 5 points \mathbf{q} non symétriques. Ainsi, on doit respectivement faire 555 et 570 simulations pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{0.5}$ et le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}$. Ces grilles de points \mathbf{q} sont ensuite interpolées comme présenté à la section 1.3.3. Cette nouvelle grille fine permet de trouver la densité d'états des phonons par rapport à l'énergie $g(\varepsilon)$ dans les équations 3.1.21 et 3.1.24. La Figure 3.6 compare la VDOS du cristal avec 0, 1 et 2 atomes d'hydrogène. Notons que les bandes d'hydrogène de haute énergie ne sont pas montrées dans cette figure. Cette figure permet de visualiser le changement d'entropie associé à l'absorption d'hydrogène. On voit que l'ajout d'un atome d'hydrogène dans le cristal a l'effet général de réduire l'énergie de chaque mode de vibrations. En effet, il y a une nette différence entre la VDOS du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{0.5}$ et du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, différence qui est explicitée par la VDOS intégrée. Par contre, il y a très peu de différence entre la VDOS avec 1 et 2 atomes d'hydrogène. Ceci n'est pas attendu, on s'attend à ce qu'elle continue de descendre avec l'ajout d'un deuxième atome tel que l'entropie des phonons calculée à l'aide de l'équation 3.1.21 soit constante par rapport au nombre d'atomes d'hydrogène. Une discussion approfondie sur les possibles causes d'erreurs est présentée en même temps que les résultats découlant de la VDOS à la section 3.2.7.

⁹La suite de ce projet comprend 3 aspects majeurs : ajouter l'hydrogène sous forme atomique, utiliser des potentiels interatomiques générés par apprentissage machine afin d'augmenter l'efficacité des calculs, analyser les anharmonicités de l'hydrogène, sujet qui sera traité à la section 3.2.6.

¹⁰Normalement, il est possible de réduire le nombre de simulations nécessaires à l'aide des symétries. Pour nos structures, l'ajout de l'hydrogène brise les symétries du système.

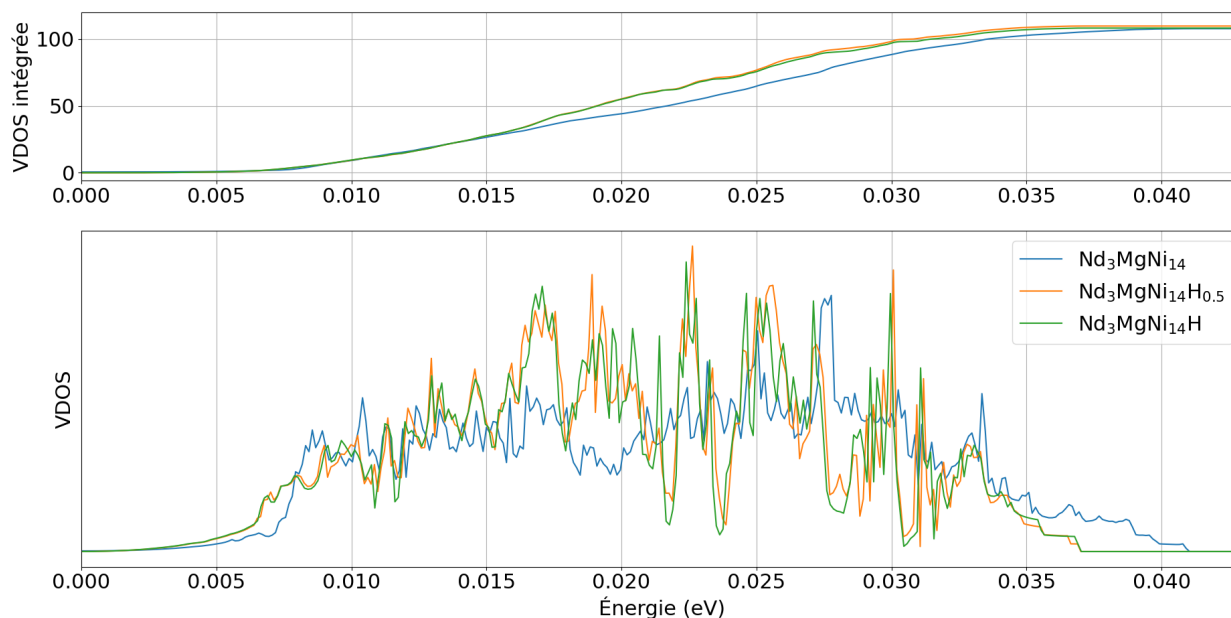


Figure: 3.6. VDOS et VDOS intégrée pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{0.5}$ et le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}$.

3.2.7. Entropie d'absorption et énergie du point zéro

Pour la molécule de H_2 , le seul mode de vibration non nul correspond aux deux atomes qui se rapprochent et s'éloignent simultanément. Ceci fait que le H_2 est un cas particulier. En utilisant Abinit, il est possible de trouver ce mode de vibration qui est de 534 meV. Ensuite, à l'aide de la formule 3.1.23, on peut conclure que l'énergie du point zéro d'une molécule de H_2 est de 267 meV. Pour les structures cristallines, les énergies du point zéro ont été calculées à l'aide de l'équation 3.1.24 et la méthode des tétraèdres [51] a été utilisée afin d'effectuer l'intégrale sur l'énergie.

Les résultats pour l'énergie du point zéro et la correction en énergie sont présentés au Tableau 3.8. Puisque les corrections sont de l'ordre de quelques meV, on conclut qu'elles ont un effet négligeable pour les structures étudiées.

Les résultats pour l'entropie de configuration et l'entropie des phonons sont présentés au Tableau 3.9 et sont obtenus à l'aide des équations 3.1.10 et 3.1.21. La contribution de chaque énergie vibrationnelle à l'entropie des phonons, c'est-à-dire l'intégrande, est présentée à la Figure 3.7. Le lecteur est amené à comparer cette figure avec la Figure 3.6 afin de déterminer la contribution de chaque état phononique à l'entropie. Les états de

Structure	E_{zpe} (meV)	ΔE_{zpe} (meV)
H ₂	267	—
Nd ₃ MgNi ₁₄	1187	—
Nd ₃ MgNi ₁₄ H _{0.5}	1312	-9
Nd ₃ MgNi ₁₄ H ₁	1458	3

Tableau 3.8. Énergie du point zéro et correction associée pour le Nd₃MgNi₁₄ en phase 2H contenant différentes concentrations d'hydrogène.

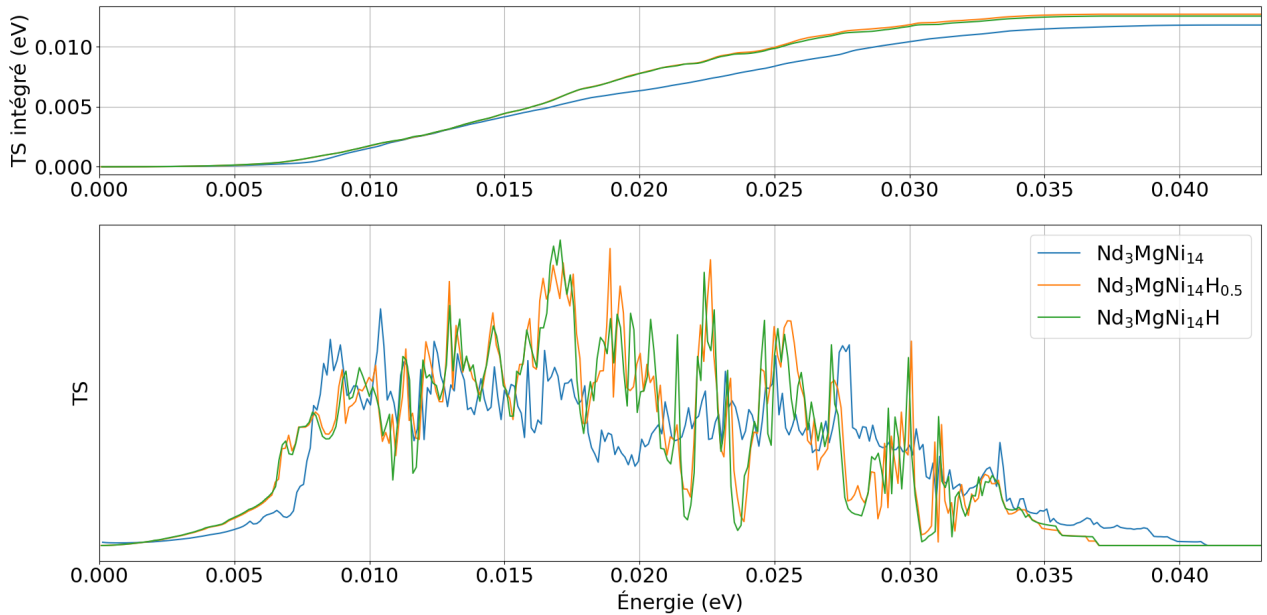


Figure: 3.7. Contribution de chaque état d'énergie à l'entropie pour le Nd₃MgNi₁₄, Nd₃MgNi₁₄H_{0.5} et le Nd₃MgNi₁₄H.

basse énergie ont une contribution plus importante à l'entropie du cristal. Ainsi, puisque l'ajout de l'hydrogène réduit l'énergie de chaque mode vibrationnel du cristal, celui-ci augmente aussi l'entropie des phonons. Notons que comme mentionné à la section 3.1.3, l'entropie du gaz de H₂ est évaluée expérimentalement à 130.68 J/(mol K) [50] et sera la valeur utilisée pour nos calculs. Les résultats d'entropie totale calculés à l'aide de l'équation 3.1.22 sont présentés au Tableau 3.10. Les résultats ne correspondent pas aux résultats expérimentaux. Aussi, il y a une différence importante entre l'entropie par atome entre la structure cristalline avec 1 et 2 atomes d'hydrogène alors qu'on s'attend à ce qu'elle demeure constante.

Pour expliquer ces résultats, il faut remettre en question les différentes approximations utilisées et les sources d'erreurs. Puisqu'une valeur expérimentale a été utilisée

Structure	S_{conf} (eV/(K uc))	S_{ph} (eV/(K uc))	ΔS_{ph} (eV/(K uc))
Nd ₃ MgNi ₁₄	—	1.180e-2	—
Nd ₃ MgNi ₁₄ H _{1/2}	2.146e-7	1.272e-2	9.15e-4
Nd ₃ MgNi ₁₄ H ₁	3.360e-6	1.258e-2	7.77e-4

Tableau 3.9. Entropie des phonons et des configurations en électronvolt par kelvin pour une cellule unitaire

Nd ₃ MgNi ₁₄ H _{2X}	S_{tot} (J/(K mol H ₂))
1/4	46.016
1/2	-55.370
Exp	-100.7

Tableau 3.10. Entropie totale d'absorption en joules par kelvin mol

pour l'entropie du gaz de H₂ plutôt qu'une équation théorique comme celle de Sackur-Tétrode, on peut négliger l'erreur provenant de ce terme. Toutefois, il a plusieurs causes d'erreurs possibles lors du calcul de l'entropie configurationnelle et de l'entropie des phonons.

Pour ce qui est de l'entropie des configurations, il faut remettre en question la méthodologie utilisée. En effet, cette méthodologie n'est pas basée sur de précédentes études dans la littérature. D'abord, l'hydrogène a été ajouté sous forme de molécules plutôt que sous forme d'atomes. Ceci réduit grandement l'espace de phases et on s'attend ainsi à ce que notre valeur d'entropie configurationnelle soit une sous-estimation de la valeur réelle. Il est difficile d'estimer les valeurs d'entropie de configurations puisque l'ajout d'hydrogène sous forme atomique aurait ajouté beaucoup de configurations possibles. Aussi, pour réduire le nombre de configurations nécessaires, on a effectué une relaxation des positions atomiques plutôt que d'utiliser directement chaque position générée aléatoirement. Cette approximation peut être justifiée puisqu'on s'attend à ce que les positions atomiques non relaxées aient une énergie beaucoup plus élevée que les positions relaxées. Ainsi, la probabilité d'être dans un état où les positions atomiques ne sont pas relaxées est très faible et, de ce fait, négligeable. Finalement, on a seulement utilisé 100 configurations, ce qui permet seulement d'avoir un portrait approximatif de l'espace de phases. Par contre, il est peu probable que la différence entre la valeur attendue et obtenue soit due à ces causes d'erreurs puisque l'entropie configurationnelle est plusieurs ordres de grandeurs plus petites que l'entropie des phonons. Ainsi, on suppose que celle-ci n'est pas la cause principale d'erreurs dans notre calcul d'entropie.

Pour l'entropie des phonons, la densité d'états vibrationnels (VDOS) peut être remise en question. Bien que la DFPT repose sur un cadre théorique solide et offre de bons résultats pour la grande majorité des systèmes, le point de départ de cette théorie

est l'approximation harmonique. Pour de faibles perturbations, c'est-à-dire où les atomes demeurent proche de leur point d'équilibre, cette approximation est justifiée. Toutefois, à cause de sa faible masse, l'hydrogène peut se déplacer significativement autour de son point d'équilibre. Le terme cubique ne peut pas être négligé dans l'équation 1.2.20. Dans la littérature, il est rapporté que les effets anharmoniques de l'hydrogène peuvent causer des différences allant jusqu'à 180 cm^{-1} (0.022 eV) dans les cristaux [52]. Puisque l'erreur apparaît lorsque l'hydrogène est ajouté dans le système, on est porté à croire que les effets anharmoniques sont la cause d'erreur principale. De plus, le processus d'absorption implique une diffusion ionique. Le cadre de la DFPT ne permet pas de considérer les diffusions ioniques. Une étude ultérieure de la VDOS en tenant compte des effets anharmoniques et possiblement des diffusions ionique devra être faite pour tenter d'obtenir de meilleurs résultats pour l'entropie d'absorption des structures étudiées et lever cette source d'erreurs. Un calcul de dynamique moléculaire serait envisageable afin de calculer la VDOS de façon plus précise [53].

Conclusion

Nous avons vu que la théorie de la DFPT permet de prédire la conductivité électrique à des températures proches de la température pièce. Le coût numérique associé à ce calcul est substantiel, mais peut être réduit en négligeant les points \mathbf{k} éloignés du niveau de Fermi. Cette procédure permet d'obtenir des résultats très proche des résultats expérimentaux pour le cuivre et peut être généralisée à un grand nombre de structures, notamment les MXènes.

L'absorption de l'hydrogène est un phénomène complexe et il est difficile d'obtenir des résultats fiables et précis avec la DFT dus aux différentes approximations nécessaires pour effectuer ces calculs sans utiliser une quantité démesurée de ressources computationnelles. Nous avons étudié séparément les deux phases d'un alliage de $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Ce type de structure présente une bonne absorption et peut supporter plusieurs centaines de cycles. Pour simuler numériquement le processus d'absorption, des molécules d'hydrogènes ont été ajoutées aléatoirement dans la structure de façon à obtenir 100 configurations de $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}$, $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_4$ et de $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_8$. La même méthodologie a été répétée pour le $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$.

Une fois les configurations générées, elles sont relaxées de façon à ce que chaque atome atteigne un minimum local d'énergie. Cette méthode prédit qu'aucune des configurations n'absorbe plus d'un atome d'hydrogène par cellule unitaire. Expérimentalement, environ 32 atomes d'hydrogène peuvent être absorbés par cellule unitaire. On a conclu que ce problème est dû au fait que l'hydrogène est ajouté en molécule plutôt que par atome. Une autre façon de régler ce problème, bien qu'elle nécessite plus de ressources computationnelles, serait d'effectuer un calcul de dynamique moléculaire à température finie. Dans la méthodologie employée pour ce mémoire, même si un des atomes d'hydrogène est dans un bon site d'absorption, il y a de très fortes chances que le deuxième atome d'hydrogène de la molécule soit dans un minimum local n'étant pas un bon site d'absorption ou du moins dans le même minimum local que le premier atome. Contrairement à la DFT qui considère des systèmes à température nulle, la dynamique moléculaire considère une température finie et

il est attendu que pour certaines configurations où un atome d'hydrogène est pris dans un minimum local, celui-ci puisse s'échapper grâce à l'énergie cinétique typique d'un atome à 300 K. Bref, les deux solutions proposées pour régler ce problème sont de générer plus de configurations où les atomes d'hydrogène sont ajoutés sous forme atomique ou d'effectuer un calcul de dynamique moléculaire afin que les atomes d'hydrogènes puissent s'éloigner au cours de la simulation.

Toutefois, même en appliquant ce changement, le calcul ne serait pas efficace. Pour simuler un calcul avec 16 ou 32 atomes d'hydrogène, cette méthode nécessite un nombre démesuré de configurations pour en obtenir une où tous les atomes sont dans un bon site d'absorption. Pour améliorer cette méthode, on pourrait ajouter itérativement les atomes d'hydrogène. À chaque ajout d'un atome, quelques configurations seraient testées jusqu'à ce qu'une des configurations présente de bonnes propriétés d'absorption et soit sauvegardée. De façon plus rigoureuse, chaque configuration aurait un poids qui lui serait attribué [54, 55]. Ils seraient même possible d'ajouter des atomes dans tous les sites symétriques aux sites d'absorptions. Cette méthode a le potentiel de réduire significativement le temps de calcul et de modéliser correctement plusieurs atomes d'hydrogène.

Finalement, une structure présentant une bonne absorption pour 2 atomes d'hydrogène a été générée à l'aide de symétries. La VDOS a été calculée pour cette structure et pour une structure contenant un atome d'hydrogène. Il a été conclu que la correction en énergie du point zéro est négligeable alors que l'entropie d'absorption donne des résultats qui semblent incorrects. On a conclu en attribuant l'erreur à la VDOS. Comme il a été rapporté dans la littérature, l'approximation harmonique n'est pas suffisante pour calculer les perturbations des structures cristallines contenant de l'hydrogène.

Pour faire suite à ces recherches, il serait pertinent d'évaluer la VDOS à partir de la dynamique moléculaire afin de tenir en compte des effets anharmoniques [53] et même de diffusion ionique. Toutefois, pour obtenir un coût computationnel raisonnable dans ces simulations, il faudra trouver une alternative à la DFT. Bien que précise, la DFT n'est pas assez efficace pour étudier les systèmes d'intérêts sur un temps suffisamment long afin d'obtenir des résultats significatifs. Pour une future étude, il est proposé d'utiliser la méthode MLACS [56–58] et les potentiels interatomiques MLIP [59] générés par apprentissage machine afin d'effectuer les calculs de dynamiques moléculaires. Bien que complexes, ces améliorations pourraient être la base d'un projet de doctorat très intéressant et permettraient de pousser plus loin la compréhension des phénomènes d'absorption.

Références bibliographiques

- [1] Xavier Gonze, Bernard Amadon, Gabriel Antonius, Frédéric Arnardi, Lucas Baguet, Jean-Michel Beuken, Jordan Bieder, François Bottin, Johann Bouchet, Eric Bousquet, Nils Brouwer, Fabien Bruneval, Guillaume Brunin, Théo Cavignac, Jean-Baptiste Charraud, Wei Chen, Michel Côté, Stefaan Cottelier, Jules Denier, Grégory Geneste, Philippe Ghosez, Matteo Giantomassi, Yannick Gillet, Olivier Gingras, Donald R. Hamann, Geoffroy Hautier, Xu He, Nicole Helbig, Natalie Holzwarth, Yongchao Jia, François Jollet, William Lafargue-Dit-Hauret, Kurt Lejaeghere, Miguel A. L. Marques, Alexandre Martin, Cyril Martins, Henrique P. C. Miranda, Francesco Naccarato, Kristin Persson, Guido Petretto, Valentin Planes, Yann Pouillon, Sergei Prokhorenko, Fabio Ricci, Gian-Marco Rignanese, Aldo H. Romero, Michael Marcus Schmitt, Marc Torrent, Michiel J. van Setten, Benoit Van Troeye, Matthieu J. Verstraete, Gilles Zerah, and Josef W. Zwanziger. The Abinit project: Impact, environment and recent developments. *Comput. Phys. Commun.*, 248:107042, 2020.
- [2] Jinmoo Nam, Johan Ko, and Hyunchul Ju. Three-dimensional modeling and simulation of hydrogen absorption in metal hydride hydrogen storage vessels. *Applied Energy*, 89(1):164–175, 2012. Special issue on Thermal Energy Management in the Process Industries.
- [3] Olaitan Akanji and Andrei Kolesnikov. Modeling of hydrogen absorption/desorption in a metal hydride bed reactor — a theoretical study. In Jianjun Liu, editor, *Advanced Materials for Renewable Hydrogen Production, Storage and Utilization*, chapter 4. IntechOpen, Rijeka, 2015.
- [4] David Durette, Pierre Bénard, Renju Zacharia, and Richard Chahine. Investigation of the hydrogen adsorbed density inside the pores of MOF-5 from path integral grand canonical Monte Carlo at supercritical and subcritical temperature. *Science Bulletin*, 61(8):594–600, 2016.
- [5] Sudarsan Karki and Somendra Nath Chakraborty. A monte carlo simulation study of hydrogen adsorption in slit-shaped pores. *Microporous and Mesoporous Materials*, 317:110970, 2021.
- [6] Guillaume Brunin, Henrique Miranda, Matteo Giantomassi, Miquel Royo, Massimiliano Stengel, Matthieu Verstraete, X. Gonze, G.-M Rignanese, and Geoffroy Hautier. Phonon-limited electron mobility in Si, GaAs and GaP using plane waves and Bloch states. 02 2020.
- [7] Samuel Poncé, Wenbin Li, Sven Reichardt, and Feliciano Giustino. First-principles calculations of charge carrier mobility and conductivity in bulk semiconductors and two-dimensional materials. *Reports on Progress in Physics*, 83(3):036501, feb 2020.
- [8] Yury Gogotsi and Babak Anasori. The rise of MXenes. *ACS Nano*, 13:8491–8494, 08 2019.
- [9] Minmin Hu, Hui Zhang, Tao Hu, Bingbing Fan, Xiaohui Wang, and Zhenjiang Li. Emerging 2D MXenes for supercapacitors: Status, challenges and prospects. *Chemical Society Reviews*, 49, 08 2020.
- [10] Babak Anasori, Maria Lukatskaya, and Yury Gogotsi. 2d metal carbides and nitrides (mxenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2:16098, 01 2017.

- [11] Jin-Cheng Lei, Xu Zhang, and Zhen Zhou. Recent advances in mxene: Preparation, properties, and applications. *Frontiers of Physics*, 10:276–286, 06 2015.
- [12] Zen and the Art of Clean Energy Solutions (Zen). Hydrogen strategy for Canada. "https://www.nrcan.gc.ca/sites/nrcan/files/environment/hydrogen/NRCan_Hydrogen-Strategy-Canada-na-en-v3.pdf", 2020. ISBN : 978-0-660-36760-6.
- [13] Karishma Maheshwari, Sarita Sharma, Ashok Sharma, and Sanjay Verma. Fuel cell and its applications: A review. 06 2018.
- [14] Energy and Environmental Solutions. Fuel cell handbook, fifth edition. 10 2000.
- [15] Abdalla Abdalla, Shahzad Hossain, Ozzan Nisfindy, Atia Azad, Mohamed Dawood, and Abul Azad. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*, 165:602 – 627, 06 2018.
- [16] Jun Yang, Andrea Sudik, Christopher Wolverton, and Donald Siegel. High capacity hydrogen storage materials: Attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chemical Society reviews*, 39:656–75, 02 2010.
- [17] Evangelos Tzimas, C. Filiou, Stathis Peteves, and J.-B. Veyret. Hydrogen storage: State of the art and future perspective. 01 2003.
- [18] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, Masashi Sato, and R.G. Delaplane. Mg substitution effect on the hydrogenation behaviour, thermodynamic and structural properties of the $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{-h(d)}_2$ system. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(4):812–821, 2008.
- [19] Qingan Zhang, Bin Zhao, Miaohui Fang, Chaoren Liu, Qing-Miao Hu, Fang Fang, Dalin Sun, Liuzhang Ouyang, and M. Zhu. $(\text{Nd}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Ni}_7$ -based compounds: Structural and hydrogen storage properties. *Inorganic chemistry*, 51:2976–83, 03 2012.
- [20] Jingjing Liu, Shumin Han, Yuan Li, Xin Zhao, and Yumeng Zhao. Cooperative effects of Sm and Mg on electrochemical performance of La–Mg–Ni-based alloys with A2B7- and A5B19-type super-stacking structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 01 2015.
- [21] Huizhong Yan, Wei Xiong, Li Wang, Baoquan Li, Jin Li, and Xin Zhao. Investigations on AB3-, A2B7- and A5B19-type LaYNi system hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4):2257–2264, 2017.
- [22] Lu Zhang, Yanqiao Ding, Yumeng Zhao, Wenkai Du, Yuan Li, Shuqin Yang, and Shumin Han. Phase structure and cycling stability of a2b7 superlattice $\text{La}_{0.60}\text{Sm}_{0.15}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.4}$ metal hydride alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3):1791–1800, 2016.
- [23] Jutao Hu, Huahai Shen, Ming Jiang, Hengfeng Gong, Haiyan Xiao, Zijiang Liu, Guangai Sun, and Xiaotao Zu. A DFT study of hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrHfScMo. *Nanomaterials*, 9(3), 2019.
- [24] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Quantum mechanics; 1st ed.* Wiley, New York, NY, 1977. Trans. of : Mécanique quantique. Paris : Hermann, 1973.
- [25] James Stewart. *Multivariable calculus*. Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA, sixth edition, 2008.
- [26] R. M. Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2004.
- [27] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976.
- [28] C. Aslangul. *Mécanique quantique 2: Développements et application à basse énergie*. Number v. 2 in LMD Physique. De Boeck Supérieur, 2015.

- [29] C. David Sherrill and Henry F. Schaefer. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. volume 34 of *Advances in Quantum Chemistry*, pages 143–269. Academic Press, 1999.
- [30] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006.
- [31] A. V. Arbuznikov. Hybrid exchange correlation functionals and potentials: Concept elaboration. *Journal of Structural Chemistry*, 48(1):S1–S31, Jan 2007.
- [32] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992.
- [33] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54:1703–1710, Jul 1996.
- [34] Axel D. Becke. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, 140:18A301, May 2014.
- [35] Dmitrij Rappoport, Nathan Crawford, Filipp Furche, and Kieron Burke. *Approximate Density Functionals: Which Should I Choose?* 09 2009.
- [36] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [37] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw Hill, Tokyo, 1965.
- [38] Paolo Giannozzi, Stefano de Gironcoli, Pasquale Pavone, and Stefano Baroni. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 43:7231–7242, Mar 1991.
- [39] Gabriel Antonius. *Calculs ab initio de structures électroniques et de leur dépendance en température avec la méthode GW*. PhD thesis, Université de Montréal, 12 2014.
- [40] Roger Fletcher. *Practical Methods of Optimization*. John Wiley & Sons, New York, NY, USA, second edition, 1987.
- [41] Warren E. Pickett, Henry Krakauer, and Philip B. Allen. Smooth Fourier interpolation of periodic functions. *Phys. Rev. B*, 38:2721–2726, Aug 1988.
- [42] Gian-Marco Rignanese. Basics of density functional perturbation theory. CECAM Tutorial : "Dynamical, dielectric and magnetic properties of solids with Abinit", 2014.
- [43] Xavier Gonze and Changyol Lee. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 55:10355–10368, Apr 1997.
- [44] Vladimir Goncharov. *Density Functional Perturbation Theory*, pages 21–34. Springer International Publishing, Cham, 2014.
- [45] Feliciano Giustino. Electron-phonon interactions from first principles. *Rev. Mod. Phys.*, 89:015003, Feb 2017.
- [46] Isao Shimamura. Chapter 4 - quasi-bound states of electronic and positronic few-body systems: Analysis of multichannel scattering information. In Cleanthes A. Nicolaides, Erkki Brändas, and John R. Sabin, editors, *Advances in Quantum Chemistry*, volume 63 of *Advances in Quantum Chemistry*, pages 165–245. Academic Press, 2012.
- [47] M.J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M.J. Verstraete, D.R. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese. The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, 226:39–54, 2018.
- [48] R.K. Pathria. *Statistical Mechanics*. International series of monographs in natural philosophy. Elsevier Science & Technology Books, 1972.

- [49] Nicholas T. Thomopoulos. *Essentials of Monte Carlo simulation statistical methods for building simulation models*. Springer, New York, 2013.
- [50] J. D. Cox, Donald D. Wagman, and V. A. Medvedev. Codata key values for thermodynamics. 1989.
- [51] Peter E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 49:16223–16233, Jun 1994.
- [52] R. Dovesi, A.M. Ferrari, R. Orlando, M. De La Pierre, and Y. Noël. Structure and vibrational spectra. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier, 2015.
- [53] Carlos Escorihuela-Sayalero, Jacek C. Wojdeł, and Jorge Íñiguez. Efficient systematic scheme to construct second-principles lattice dynamical models. *Physical Review B*, 95(9), mar 2017.
- [54] Michael R. Shirts and John D. Chodera. Statistically optimal analysis of samples from multiple equilibrium states. *The Journal of Chemical Physics*, 129(12):124105, 2008.
- [55] Michael R. Shirts. Reweighting from the mixture distribution as a better way to describe the multistate bennett acceptance ratio, 2017.
- [56] Aloïs Castellano. *Étude des effets de la température sur les combustibles nucléaires par une approche ab initio*. PhD thesis, Sorbonne Université, 2022.
- [57] Aloïs Castellano. Ab initio canonical sampling based on variational inference, 2022. Article en préparation.
- [58] Johann Bouchet. Thermodynamic properties at high temperature with machine learning. 2022. March Meeting 2022, Chicago, IL, United States.
- [59] Ivan Novikov, Konstantin Gubaev, Evgeny Podryabinkin, and Alexander Shapeev. The MLIP package: Moment tensor potentials with MPI and active learning. *Machine Learning: Science and Technology*, 2, 11 2020.
- [60] L. Marchildon. *Mécanique quantique*. Bibliothèque des universités. De Boeck Supérieur, 2000.

Annexe A

Valeur attendue d'un opérateur quantique

Opérateur de densité

Soit un opérateur quantique A sur un état $|\psi\rangle$. Plusieurs mesures de A sur différents $|\psi\rangle$ identiquement préparés peuvent donner des valeurs différentes à cause de 2 facteurs.

(1) D'un point de vue classique, le manque d'informations mène à un mélange statistique.

(2) D'un point de vue quantique, l'indéterminisme intrinsèque des états quantiques.

Pour traiter l'ambiguïté due au mélange statistique, on peut redéfinir $|\psi\rangle$ tel que :

$$|\psi\rangle = \sum_{\lambda} q_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle, \quad (\text{A.1})$$

où $|\psi_{\lambda}\rangle$ correspond à un état possible du mélange statistique classique et q_{λ} correspond à sa probabilité.

Pour traiter l'indéterminisme intrinsèque quantique, on peut se servir du quatrième postulat de la mécanique quantique disant que pour un état $|\alpha\rangle$, la valeur moyenne d'un opérateur A est :

$$\langle A \rangle_{\alpha} = \langle \alpha | A | \alpha \rangle. \quad (\text{A.2})$$

Ainsi, la valeur moyenne pour un mélange statistique est :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{\lambda} q_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | A | \psi_{\lambda} \rangle \\ &= \sum_{k,\lambda} q_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | A | u_k \rangle \langle u_k | \psi_{\lambda} \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

où la relation de fermeture est utilisée pour obtenir la seconde expression. À partir de cette expression, on peut introduire l'opérateur de densité D :

$$D \equiv \sum_{\lambda} q_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|, \quad (\text{A.4})$$

d'où,

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \sum_k \langle u_k | DA | u_k \rangle \\ &= \text{Tr}[DA].\end{aligned}\tag{A.5}$$

Cette expression permet de calculer la valeur moyenne d'un opérateur à partir de D . Dans la prochaine sous-section, l'expression sera transformée pour exprimer la valeur moyenne d'un opérateur par rapport à la fonction de partition Z plutôt que par rapport à l'opérateur de densité D .

Fonction de partition

L'entropie S est définie comme :

$$S = -k_B \text{Tr}[D \ln D].\tag{A.6}$$

et on veut maximiser cette fonction. On peut définir les contraintes des multiplicateurs de Lagrange comme les contraintes statistiques associées à l'ensemble thermodynamique utilisé¹. On définit les i contraintes sur ces opérateurs A_i comme :

$$0 = \text{Tr}[DA_i] - K_i,\tag{A.7}$$

auquel on ajoute la condition de normalisation de l'opérateur de densité. Soit la méthode des multiplicateurs de Lagrange :

$$\begin{aligned}L(x, \lambda) &= f(x) - \lambda g(x) \\ &= S(D) - \sum_i (\lambda_i \text{Tr}[DA_i] + K_i) - (\lambda_0 \text{Tr}D + 1).\end{aligned}\tag{A.8}$$

Ensuite, on effectue la dérivée :

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial \text{Tr}[D]} &= 0 = k_B (\ln D)^T + k_B + \sum_i \lambda_i A_i^T + \lambda_0 \\ &= \ln D + 1 + \sum_i \zeta_i A_i + \zeta_0,\end{aligned}\tag{A.9}$$

où $\zeta_j = \lambda_j/k_B$. En isolant la matrice de densité,

$$\begin{aligned}D &= e^{-\sum_i \zeta_i A_i} e^{-(1+\zeta_0)} \\ &= e^{-\sum_i \zeta_i A_i} e^{-\alpha},\end{aligned}\tag{A.10}$$

où $\alpha = 1 + \zeta_0$. Sachant que $\text{Tr}(D) = 1$, on peut redéfinir e^α comme une constante de normalisation qui sera nommé Z :

$$D = \frac{e^{-\sum_i \zeta_i A_i}}{Z},\tag{A.11}$$

¹i.e. Pour un système canonique, $\langle V \rangle$ et $\langle N \rangle$ sont constants.

où,

$$Z = \text{Tr} \left[e^{-\sum_i \zeta_i A_i} \right], \quad (\text{A.12})$$

où Z correspond à la fonction de partition. Avec celle-ci, on peut réécrire la valeur attendue d'un opérateur de l'équation A.5 comme :

$$\langle A \rangle = \sum_i \left(\frac{e^{-\sum_i \zeta_i A_i} A_i}{Z} \right). \quad (\text{A.13})$$

Annexe B

Dérivée des orbitales de Kohn-Sham

Pour calculer la matrice de couplage électron-phonon, il faut connaître la dérivée au premier ordre des fonctions d'ondes $|\Delta\psi\rangle$ par une variation due à un phonon. Dans cette sous-section, la dérivation permettant de calculer cette quantité sera présentée.

Soit l'équation aux valeurs propres [60]

$$H|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle \quad (\text{B.1})$$

où H correspond à l'hamiltonien, ε à l'énergie totale du système et $|\psi\rangle$ à la fonction d'onde du système. En considérant le problème comme N systèmes de 1 électron plutôt que 1 système de N électrons, on sépare l'énergie totale du système ε en énergie provenant de chaque électron dans l'état $n\mathbf{k}$ et les fonctions d'ondes en fonctions d'ondes de chaque état $n\mathbf{k}$. Cette procédure est à la base de la DFT. Notons les états électroniques $n\mathbf{k}$ comme un seul indice i, j ou m . On obtient l'équation aux valeurs propres :

$$H|\psi_i\rangle = (\varepsilon_i \pm \nu\mathbf{q})|\psi_i\rangle, \quad (\text{B.2})$$

où on exprime explicitement l'énergie d'un phonon d'énergie $\nu\mathbf{q}$. En effectuant la dérivée aux premiers ordres de cette équation, on obtient l'équation de Sternheimer :

$$(\varepsilon_i \pm \nu\mathbf{q} - H)|\Delta\psi_i\rangle = [\Delta H - \Delta(\varepsilon_i \pm \nu\mathbf{q})]|\psi_i\rangle. \quad (\text{B.3})$$

En dérivant l'équation 1.2.10 et en tenant seulement compte de la partie locale de V_{KS} et des termes de premier ordre dû aux phonons, on obtient :

$$\Delta_{\mathbf{q}\nu}H = \Delta_{\mathbf{q}\nu}V_{\text{SCF}}. \quad (\text{B.4})$$

On ne peut pas simplement isoler le terme $|\Delta\psi_i\rangle$ de l'équation B.3 puisque par définition de l'équation aux valeurs propres $H - (\varepsilon_i \pm \nu\mathbf{q}) = 0$. Pour résoudre ce problème, on exprime la dérivée au premier ordre de la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de fonctions

d'onde :

$$|\Delta\psi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\psi_j\rangle, \quad (\text{B.5})$$

où la somme sur j correspond à une somme sur les états inoccupés. Dans cette combinaison linéaire, les termes où $\varepsilon_i = \varepsilon_j$ s'annulent puisque H et ε_i de l'équation B.3 deviennent égaux. Pour simplifier la notation, on considère un système où il n'y a pas d'états dégénérés. Ensuite, on projette l'équation de Sternheimer B.3 sur un vecteur $\langle\psi_m|$ où chaque vecteur de base de l'espace vectoriel m est parallèle ou perpendiculaire aux vecteurs d'états $|\psi_j\rangle$ pour obtenir :

$$\sum_{j \neq i} c_{ij} [(\varepsilon_j \pm \nu_j \mathbf{q}_j) - (\varepsilon_i \pm \nu_i \mathbf{q}_i)] \langle\psi_m|\psi_j\rangle = -\langle\psi_m|(\Delta H - \Delta\varepsilon_i)|\psi_i\rangle, \quad (\text{B.6})$$

où les photons peuvent être d'énergie et de fréquence différentes d'où l'ajout d'un indice. Sachant que $\langle\psi_m|\psi_j\rangle = \delta_{mj}$, les termes où les vecteurs d'états $\langle\psi_m|$ sont perpendiculaires à $|\psi_j\rangle$ sont nuls. Sachant que $|\psi_j\rangle$ est perpendiculaire à $|\psi_i\rangle$, on obtient $\langle\psi_m|\Delta\varepsilon_i|\psi_i\rangle = 0$. On obtient ainsi :

$$c_{ij} = \frac{1}{(\varepsilon_j \pm \nu_j \mathbf{q}_j) - (\varepsilon_i \pm \nu_i \mathbf{q}_i)} \langle\psi_j|\Delta_{\mathbf{q}\nu} V_{\text{SCF}}|\psi_i\rangle. \quad (\text{B.7})$$

et ainsi la dérivée des orbitales de KS pour une perturbation dû à un phonon est :

$$|\Delta\psi_i\rangle = \sum_j |\psi_j\rangle \frac{1}{(\varepsilon_j \pm \nu_j \mathbf{q}_j) - (\varepsilon_i \pm \nu_i \mathbf{q}_i)} \langle\psi_j|\Delta_{\mathbf{q}\nu} V_{\text{SCF}}|\psi_i\rangle. \quad (\text{B.8})$$