

Simulation de l'absorption de l'hydrogène dans les composés intermétalliques

Simulation of hydrogen absorption in intermetallic compounds

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay et de l'Université du Québec à Trois-Rivières

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et
biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux n°1732
Département de chimie, biochimie et physique.

Thèse préparée dans les unités de recherche **Laboratoire Matière sous conditions extrêmes**
(Université Paris-Saclay, CEA) et **Institut de Recherche sur l'Hydrogène** (Université du Québec
à Trois-Rivières), sous la direction de **Grégory GENESTE** (Interne-CEA, équivalent professeur
HDR, Université Paris-Saclay), la direction de **Gabriel ANTONIUS** (Professeur, Université du
Québec à Trois-Rivières), et le co-encadrement de **François BOTTIN** (Interne-CEA).

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 12 Décembre 2025, par

Olivier NADEAU

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Mihai-Cosmin MARINICA Interne-CEA, équivalent professeur HDR, Université Paris-Saclay	Président
Claudiane OUELLET-PLAMONDON Professeure, École de Technologie Supérieure, Montréal	Rapporteuse et examinatrice
Julien LAM Chargé de recherche CNRS, équivalent professeur HDR, Université de Lille	Rapporteur et examinateur
Laurent Karim BÉLAND Professeur, Queen's University, Kingston	Examineur
Pierre BÉNARD Professeur, Université du Québec à Trois-Rivières	Examineur

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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 ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

THÈSE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

**SIMULATION DE L'ABSORPTION DE L'HYDROGÈNE DANS LES COMPOSÉS
INTERMÉTALLIQUES**

**THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
ET
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (UQTR)**

**PAR
OLIVIER NADEAU**

JANVIER 2026

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (Ph. D.)

Direction de recherche :

Gabriel Antonius Directeur de recherche

Grégory Geneste Directeur de recherche

François Bottin Co-encadrant de thèse

Jury d'évaluation :

Mihai-Cosmin Marinica Président du jury

Claudiane Ouellet-Plamondon Rapporteuse et examinatrice

Julien Lam Rapporteur et examinateur

Laurent Karim Béland Examineur

Pierre Bénard Examineur

Thèse soutenue le 12/12/2025

Titre : Simulation de l'absorption de l'hydrogène dans les composés intermétalliques

Mots clés : hydrure, *ab initio*, hydrogène, potentiel d'apprentissage machine, absorption, Monte Carlo

Résumé : L'hydrogène est un vecteur énergétique prometteur en raison de sa densité énergétique gravimétrique élevée, de son abondance et de la possibilité de l'utiliser sans émettre de carbone. Parmi les matériaux de stockage, les alliages de type A_2B_7 suscitent un intérêt scientifique considérable, puisqu'ils combinent une capacité d'absorption élevée et réversible avec une cinétique favorable et une stabilité sur de nombreux cycles d'absorption-désorption. Ce travail vise à prédire, à partir des premiers principes et sans paramètres empiriques, les propriétés d'absorption de l'hydrogène de ces alliages.

Une approche Monte Carlo Grand canonique basée sur des potentiels harmoniques est d'abord développée pour prédire l'isotherme d'absorption complète du Nd_3MgNi_{14} , conduisant à la création du logiciel GAMMON. À notre connaissance, il s'agit du premier travail produisant une isotherme d'absorption complète exclusivement à partir de calculs *ab initio*. Il met aussi en évidence l'importance cruciale des fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides ainsi que des effets nucléaires quantiques pour reproduire fidèlement les résultats expérimentaux. La méthodologie est générale et robuste, fournissant un outil pour étudier l'impact des sub-

stitutions atomiques sur la thermodynamique d'hydrures complexes.

Par la suite, une méthode d'échantillonnage Grand canonique a été implémentée dans le logiciel *Machine Learning Assisted Sampling* (MLAS), établissant une boucle auto-cohérente dans laquelle un potentiel d'apprentissage machine (MLIP) est entraîné activement. Le MLIP est ajusté pour reproduire les énergies, forces et contraintes issues de calculs DFT pour les configurations échantillonnées dans l'ensemble Grand canonique. Il est important de noter que le MLIP est uniquement utilisé pour générer de nouvelles configurations décorrélatées, alors que les propriétés thermodynamiques sont obtenues directement à partir des calculs DFT, ce qui assure la précision des résultats. Après une étude approfondie, la famille de MLIP GrACE a été sélectionnée pour sa stabilité et sa transférabilité exceptionnelles. Cette approche a été validée sur le MgH_2 , où elle a permis d'effectuer une simulation Monte Carlo Grand canonique avec une précision proche de la DFT, ce qui était jusqu'alors inaccessible. La méthodologie est désormais prête à être appliquée aux alliages de type A_2B_7 , ouvrant la voie à des simulations précises et efficaces de l'absorption d'hydrogène dans les hydrures.

Title : Simulation of hydrogen absorption in intermetallic compounds

Keywords : Hydride, *ab initio*, hydrogen, machine learning interatomic potential, absorption, Monte Carlo

Abstract : Hydrogen is a promising energy vector due to its high gravimetric energy density, abundance and potential for carbon-free utilization. Among various storage materials, A_2B_7 -type alloys have received considerable scientific attention as they combine high and reversible hydrogen absorption capacity with favorable kinetics and stability over multiple absorption-desorption cycles. This work aims to predict their hydrogen absorption properties from first principles without relying on empirical parameters.

A Grand Canonical Monte Carlo approach based on harmonic potentials is first developed to reproduce the full absorption isotherm of Nd_3MgNi_{14} , which led to the creation of the GAMMON software. To the best of our knowledge, this constitutes the first work to report a complete absorption isotherm derived exclusively from *ab initio* calculations. It further demonstrates the critical importance of hybrid exchange-correlation functionals and quantum nuclear effects in accurately reproducing experimental results. The framework established here is general and applicable to a wide range of materials, provi-

ding a robust computational tool to investigate the influence of atomic substitutions on the thermodynamics of complex hydrides.

Subsequently, a Grand Canonical sampling scheme is implemented in the Machine Learning Assisted Sampling (MLAS) software, enabling a self-consistent workflow in which a machine learning interatomic potential (MLIP) is actively trained during the simulation. The MLIP is fitted to reproduce DFT energies, forces and stresses for configurations sampled in the Grand canonical ensemble. Crucially, the MLIP is used solely to generate new, uncorrelated configurations, while the thermodynamic properties are computed directly from DFT calculations, ensuring high predictive accuracy. After careful consideration, the GrACE family of MLIPs was selected for its exceptional stability and transferability. This approach is validated on MgH_2 , where it enables previously inaccessible Grand Canonical Monte Carlo simulation with near-DFT accuracy. The methodology is now ready to be used on A_2B_7 alloys, paving the way toward accurate and efficient simulations of hydrogen absorption in hydrides.

« Un bon sujet de thèse est un sujet que l'on n'a pas le temps de compléter. »

— Anonyme

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers les chercheurs qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce doctorat. J'ai énormément appris de mes directeurs de recherche, qui ont été pour moi des modèles d'accomplissement tant sur le plan professionnel que personnel :

- Gabriel Antonius, dont l'intuition et la rigueur scientifique ainsi que son soutien constant ont permis de façonner mon identité de chercheur.
- François Bottin, dont la direction, la curiosité scientifique ainsi que sa disponibilité ont su orienter mes travaux.
- Grégory Geneste, dont les qualités d'enseignant, son amour de la recherche et sa patience m'ont permis de surmonter les nombreuses impasses rencontrées au fil de ce travail.

Je tiens tout particulièrement à souligner leur implication pour surmonter les nombreux obstacles administratifs qui ont marqué ce projet de recherche international.

Un grand merci à Romuald Béjaud, nos collaborations ont été à la fois stimulantes et essentielles à mes travaux, ainsi qu'à Lucas Baguet dont l'expertise et la disponibilité ont grandement facilité leur avancement. Je tiens aussi à remercier Pauline Richard, dont le rire contagieux et la bonne humeur ont su illuminer les lundis matin et Clément Duval pour nos nombreuses discussions enrichissantes qui ont considérablement approfondi mes connaissances. Ma gratitude va également à Marc Torrent, dont la vision de la recherche et l'engagement ont été une source d'inspiration pour mes recherches. Je souhaite aussi exprimer mes remerciements à mes collègues de l'UQTR : Hoan Tran Van pour nos riches échanges scientifiques, Nesrine Boussadoun pour sa collaboration précieuse, ainsi qu'à Samuel Lemay pour son soutien et sa présence bienveillante.

Je tiens ensuite à remercier la grande famille du CEA qui a créé un environnement de travail fantastique. J'ai eu le privilège de partager mon quotidien avec des personnes formidables, que ce soit autour d'un café ou d'un verre. Je remercie également l'équipe de développement d'ABINIT, qui m'a chaleureusement accueilli et intégré. Je souhaite exprimer ma gratitude aux équipes de badminton des Patriotes de l'UQTR et d'Avanti du 13^e, qui ont joué un rôle important dans ma vie au cours de ces dernières années. Un grand merci à toutes ces personnes qui ont marqué mon parcours et à qui une simple page de remerciements ne saurait rendre pleinement justice.

Enfin, je remercie ma famille et mes proches pour leur soutien constant tout au long de ce doctorat.

Table des matières

Introduction	18
1 Base théorique	25
1.1 Calcul <i>ab initio</i>	25
1.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	25
1.1.2 Énergie d'échange-corrélation	29
1.1.3 Fréquences de vibrations ioniques	31
1.1.4 Prise en compte des effets quantiques	33
1.2 Potentiel interatomique par apprentissage automatique	35
1.2.1 Formulation des MLIP	35
1.2.2 Création d'une base de données	37
1.2.3 Entraînement d'un MLIP	38
1.3 Échantillonnage statistique	40
1.3.1 L'entropie	40
1.3.2 Ensemble microcanonique	41
1.3.3 Ensembles canonique et grand-canonique	43
1.3.4 Théorie Monte Carlo	46
1.3.5 Probabilité d'acceptation dans l'ensemble grand-canonique	49
1.3.6 Dynamique moléculaire	56
1.3.7 Caractérisation d'un échantillonnage	58
2 MLAS : un code pour échantillonner efficacement des configurations atomiques	61
2.1 Théorie	62
2.2 Implémentation	65
2.3 Contribution sur les poids	67
2.3.1 Politique de pondération MLAS	67

2.3.2	Critère d'acceptation multi-états de Bennett (MBAR)	68
2.3.3	Résolution de bugs et restructuration des fichiers	70
2.4	MLIP utilisé dans MLAS	72
2.4.1	Descripteurs de l'environnement atomique	72
2.5	Test sur l'or	79
2.5.1	Constitution de bases d'entraînement sur l'or	79
2.5.2	Entraînement des potentiels à 300 K	81
2.5.3	Résultats des dynamiques moléculaires à 300 K	83
2.5.4	Isotherme de l'or à 6000 K	87
3	GAMMON : un code grand-canonique pour l'absorption de l'hydrogène	91
3.1	Méthodologie	91
3.1.1	Présentation de GAMMON	91
3.1.2	Opérations Monte Carlo	93
3.1.3	Calcul du potentiel microscopique	95
3.1.4	Approximation sous-jacentes	99
3.1.5	Tests choisis	103
3.2	Sites d'absorption du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$	106
3.2.1	Présentation du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$	106
3.2.2	Paramètres de simulation	107
3.2.3	Identification des sites d'absorption	110
3.2.4	Obtention des matrices de constantes de forces interatomiques par une méthode de différences finies	116
3.2.5	Corrections quantiques	118
3.2.6	Correction due à l'utilisation d'une fonctionnelle hybride	120
3.2.7	Rayon de coupure des sites d'absorption	122
3.3	Hydrogénation du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$	124
3.3.1	Simulations GAMMON	124
3.3.2	Occupations des sites	128
3.3.3	Rayon d'exclusion entre les atomes d'hydrogène	130
3.3.4	Étude DFT de la configuration finale	131
3.4	Conclusion	133
4	GcMlas : un code pour échantillonner efficacement l'ensemble grand-canonique	135
4.1	Introduction du code	135

4.2	Implémentation	138
4.3	Tests sur le MgH_2	141
4.4	Échantillonnage canonique du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$	145
4.5	Échantillonnage grand-canonique du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{-3R}$	146
4.6	Perspectives	150
A	Détermination des coefficients ajustables dans MLAS	156
B	Résultats complets des tests sur l'or	161

Table des figures

1	Schéma d'une PEMFC. Source : traduction par l'auteur à partir de l'œuvre originale de Mattuci, Diagram of a PEM fuel cell, CC0, via Wikimedia Commons.	19
2	Les différentes couleurs de l'hydrogène selon leur méthode de production.	20
1.1	Présentation de la méthode SCF avec les trois étapes de la boucle. La boucle est initialisée à partir d'une estimation grossière de la densité électronique.	29
1.2	Comparaison de l'énergie moyenne classique, de l'énergie moyenne quantique et ZPE d'un oscillateur harmonique 3D en fonction de la température. La température caractéristique ($\hbar\omega k_B^{-1}$) définissant le passage du régime quantique au régime classique est en pointillé noir.	34
1.3	Représentation schématique d'un MLIP avec les différentes étapes importantes lors de l'obtention de propriétés physiques.	36
2.1	Schéma d'exécution de MLAS. Cette Figure ne comprend pas les modifications effectuées au programme dans le cadre de ma thèse, mais comprend les modifications effectuées par d'autres développeurs durant cette période. MLAS avec mes modifications sera présenté à la Figure 4.1.	66
2.2	Simulation de l'uranium proche de sa température de fusion (1200 K) tirée de [46]. (a) Poids statistiques MBAR. (b) Forces des configurations prédites en DFT et à l'aide d'un SNAP.	70
2.3	Exemple du bug de redémarrage MBAR. (a) Énergie des configurations générées par chaque dynamique moléculaire. (b) Poids MBAR calculés avec et sans redémarrage.	71
2.4	Descripteurs GrACE, repris de [112].	78
2.5	Diagramme de phases de l'or tirée de [47]	80
2.6	Bases de données choisies pour l'entraînement d'un potentiel global	81
2.7	RDF et fréquences de phonons à partir de la BD1	84
2.8	RDF et fréquences de phonons à partir de la BD2	85
2.9	RDF et fréquences de phonons à partir de la BD3	86
2.10	RDF et fréquences de phonons à partir de la BD4	88
2.11	RDF et fréquences de phonons à partir de la base de données à 6000 K	89

3.1	Test de GAMMON : Hydrogénation du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ avec le calculateur harmonique dans le modèle classique utilisant les énergies d'absorption HSE et sans rayon d'exclusion entre les hydrogènes.	105
3.2	Cellule unitaire pour les phases 2H et 3R du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Les atomes de Nd, Mg et Ni sont respectivement représentés en orange, vert et gris.	108
3.3	Convergence sur l'énergie de la structure pour 13 des 32 sites d'absorption étudiés par rapport à un calcul avec l'énergie maximale des ondes planes (ecut) de 1088 eV et un maillage de la grille de points $\mathbf{k}$ (kpt) de $4 \times 4 \times 1$.	109
3.4	Cellule unitaire du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ -2H avec les positions atomiques du Nd (orange), du Mg (vert) et du Ni (gris) du Tableau 3.1, ainsi que la numérotation et les positions atomiques de l'hydrogène (beige) du Tableau 3.2.	112
3.5	Énergie d'absorption de l'hydrogène dans les 32 sites d'absorption irréductibles identifiés calculés à l'aide de la fonctionnelle GGA-PBE (Équation 3.1), de la fonctionnelle HSE06 (Équation 3.2) ou de la fonctionnelle HSE06 avec correction ZPE (Équation 3.2 et 3.8).	114
3.6	Force en x (rouge), y (vert) et z (bleu) associée à un déplacement dans chaque direction cartésienne.	118
3.7	Énergies harmoniques des 32 sites d'absorption irréductibles en fonction du déplacement de l'atome d'hydrogène. Les sites s3 et s28 ont les modes vibratoires les plus mous.	124
3.8	Hydrogénation du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ simulée avec GAMMON à partir des énergies d'absorption et des constantes de forces interatomiques issues de calculs <i>ab initio</i> , comparée aux résultats expérimentaux obtenus par Zhang <i>et al.</i> [26] et Li <i>et al.</i> [27]. Un rayon d'exclusion de 1.9 Å est utilisé entre les atomes d'hydrogène. a) Simulation avec la fonctionnelle PBE et un rayon de coupure des sites d'absorption de 0.4 Å (Équations 3.1 et 3.4). b) Simulation avec la fonctionnelle HSE06 et un rayon de coupure des sites d'absorption de 0.4 Å (Équations 3.2 et 3.4). c) Simulation avec la fonctionnelle HSE06 dans le formalisme quantique (Équations 3.2 et 3.7).	126
3.9	Absorption d'hydrogène de chacun des sites prédéfinis (empilée par ordre croissant) a) Modèle classique avec fonctionnelle HSE b) Modèle quantique avec fonctionnelle HSE et correction ZPE.	129
3.10	Isothermes d'absorption du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ à $T=298$ K avec différents rayons d'exclusion entre les atomes d'hydrogène dans le modèle quantique avec les énergies d'absorption HSE et un rayon de coupure des sites d'absorption de 0.4 Å. Les résultats sont comparés aux expériences de Zhang <i>et al.</i> [26] et Li <i>et al.</i> [27].	130
3.11	eDOS du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_x$ pour $x = 0, 30, 30$. a) Cristal sans hydrogène, b) Cristal non relaxé avec hydrogène, c) Cristal relaxé avec hydrogène.	133
4.1	Schéma d'exécution d'une simulation MLAS avec mes contributions en rouge.	136

4.2	Trois trajectoires GCMC avec les MLIP GrACE sur le MgH_2 avec le calculateur de référence EAM tiré de [156]. Les configurations initiales sont le Mg_2H_3 , Mg_2H_4 et Mg_2H_5 , qui sont comparées à trois trajectoires EAM directement dans LAMMPS.	143
4.3	Simulation GCMC avec les GrACE sur le MgH_2 avec le calculateur de référence ABINIT. Les configurations initiales sont le Mg_2H_3 , Mg_2H_4 et Mg_2H_5	145
4.4	Énergie potentielle en excès du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ et du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14} \text{H}_{0.5}$ pendant une dynamique moléculaire MLAS ou AIMD.	146
4.5	RDF du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ et du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14} \text{H}_{0.5}$ pendant une dynamique moléculaire MLAS ou AIMD.	146
4.6	Évolution de la concentration en hydrogène et du potentiel microscopique à chaque étape GcMlas-PBE en fonction de l'étape de calcul à 298 K.	148
4.7	Absorption d'hydrogène prédite par GcMlas-PBE et par le potentiel GrACE final, comparée aux résultats Gammon-PBE et aux données expérimentales à 298 K.	149

Liste des tableaux

2	Objectifs de performance pour les systèmes de stockage d'hydrogène destinés aux véhicules légers du Department of Energy (DOE) [9].	21
2.1	Précision des SNAP, MTP, ACE et des GrACE sur les différentes bases d'entraînement.	82
3.1	Coordonnées atomiques réduites et sites de Wyckoff des phases 2H et 3R. Pour la phase 2H, la cellule unitaire appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (n°186) et $a = b = 4.9975 \text{ \AA}$, $c = 24.1473 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Pour la phase 3R, la cellule unitaire appartient au groupe d'espace $R3m$ (n°160) et $a = b = 5.0025 \text{ \AA}$, $c = 12.3549 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 78.3197^\circ$, $\gamma = 60^\circ$	108
3.2	Positions théoriques (DFT) des 32 sites d'absorption irréductibles du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 2H : nom du site, position de Wyckoff, voisinage atomique et coordonnées réduites.	112
3.3	Propriétés DFT des 32 sites d'absorption irréductibles du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ -2H : énergie d'absorption PBE (Eq. 3.1) et HSE06 (Eq. 3.2), correction ZPE (Eq. 3.8), correction quantique à 298 K (Eq. 3.19) et température de Debye (Eq. 3.20).	113
3.4	Énergie d'absorption PBE (Équation 3.1) et HSE (Équation 3.2) des 14 sites d'absorption du Nd_2Ni_7 obtenu avec VASP dans la cellule unitaire contenant 36 atomes ainsi que les coordonnées réduites de chaque site relaxé. Cinq sites du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ sont manquants : s2, s3, s13, s14 et s30.	116
3.5	Énergie d'absorption de l'hydrogène dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ obtenu avec VASP. Un atome d'hydrogène est placé dans la cellule primitive (36 atomes) du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Les sites testés sont listés dans la première colonne. $E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{full opt}}$ est l'énergie d'absorption du site λ obtenu suite à une relaxation structurale complète avec la fonctionnelle HSE06 jusqu'à l'atteinte des critères ($F_{\text{max}} < 0.05 \text{ eV/\AA}$ et $\sigma_{\text{max}} < 1 \text{ kbar}$). $E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{SP}}$ est l'énergie d'absorption du site λ obtenue à partir d'une relaxation structurale PBE suivie d'un seul calcul HSE06.	123
B.1	Figures générées pour la base de données DB1	162
B.2	Figures générées pour la base de données DB2	163
B.3	Figures générées pour la base de données DB3	164

B.4	Figures générées pour la base de données DB4	165
-----	---	-----

Liste des sigles et abréviations

2H	Phase hexagonale du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$
ACE	Potentiels d'expansion en amas atomiques
AIMD	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>
ASE	<i>Atomic simulation environment</i>
BCC	Cubique centré
BD	Base de données
DFPT	Théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DM	Dynamique moléculaire
eDOS	Densité d'états électronique
FCC	Cubique à faces centrées
FS	Potentiel de Finnis–Sinclair
GAMMON	Gas absorption in materials by Monte Carlo
GAP	Potentiels d'approximation gaussienne
GC	Grand-canonique
GCMC	Monte Carlo grand-canonique
GcMlas	<i>Grand canonical machine learning assisted sampling</i>
GGA	Approximation du gradient généralisé
GPU	Processeur graphique
GrACE	Potentiels d'expansion en arbre d'amas atomiques
HCP	Hexagonal compacte
HEA	Alliage à haute entropie
HF	Hartree–Fock
HSE	Heyd–Scuseria–Ernzerhof
KS	Kohn–Sham

LAMMPS	<i>Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator</i>
LDA	Approximation de la densité locale
MACE	<i>Message passing atomic cluster expansion</i>
MBAR	Critère d'acceptation multi-états de Bennett
MLACS	<i>Machine learning assisted canonical sampling</i>
MLAS	<i>Machine learning assisted sampling</i>
MLIP	Potentiel interatomique d'apprentissage machine
MTP	Potentiels en tenseur de moments
NEB	<i>Nudged elastic band</i>
PAFI	<i>Projected average force integrator</i>
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
PIMD	<i>Path integral molecular dynamics</i>
RDF	Fonction de distribution radiale
RMSE	Racine de l'erreur quadratique moyenne
SCF	Champ auto-cohérent
SNAP	Potentiels d'analyse spectrale des voisins
TDEP	<i>Temperature dependent effective potential</i>
VASP	<i>Vienna ab initio simulation package</i>
vDOS	Densité d'états vibrationnels
ZBL	Potentiel de Ziegler–Biersack–Littmark
ZPE	Énergie du point zéro

Introduction

Utilisation de l'hydrogène

La dépendance aux énergies non renouvelables entraîne des crises environnementales, économiques et politiques. Pour résoudre ces problématiques et faire face à l'épuisement des réserves mondiales, le Canada a mis en place la Stratégie Canadienne pour l'Hydrogène [1]. Quant à la France, la *stratégie de l'hydrogène pour une Europe climatiquement neutre* a été mise en place [2, 3]. Ces deux stratégies positionnent l'hydrogène comme un vecteur énergétique clé. L'hydrogène est un combustible renouvelable, avec une haute densité énergétique massique et permet un stockage à long terme. De plus, il est possible de produire de l'hydrogène vert, ce qui réduit pratiquement à zéro son impact environnemental. Mes travaux de recherche s'inscrivent dans le volet de recherche et développement de cette initiative.

La transformation de l'hydrogène pur en eau est une réaction exothermique. Si elle n'est pas contrôlée, l'énergie produite sera principalement relâchée sous forme thermique, la rendant inutilisable dans beaucoup de contextes. Les piles à combustible permettent d'effectuer cette réaction chimique en transformant une partie de cette énergie en électricité. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont les plus prometteuses pour la majorité des applications, offrant un rendement énergétique de l'ordre de 50 à 60 % et fonctionnant à des températures de 50 °C à 100 °C [4].

Les PEMFC effectuent une réaction d'oxydo-réduction où le combustible (H_2) est ionisé sur l'anode afin de produire deux protons et deux électrons. Les protons traversent un milieu électrolytique pour atteindre la cathode (O_2), tandis que les électrons traversent un circuit électrique. Ce transfert d'électrons de l'anode vers la cathode génère un courant électrique utilisable dans diverses applications. Enfin, l'oxygène se combine avec les protons et les électrons pour former de l'eau (H_2O). La Figure 1 illustre le fonctionnement des PEMFC.

Un usage prometteur de l'hydrogène concerne les applications mobiles. Toutefois, deux défis subsistent pour une utilisation efficace de l'hydrogène : sa méthode de production et son stockage.

L'hydrogène sous forme diatomique, nécessaire au fonctionnement des piles à combustible, est très peu disponible dans la nature. Étant donné que la combustion de l'hydrogène ne produit que de la vapeur d'eau, l'impact environnemental de l'hydrogène provient de sa méthode de production. Pour mieux refléter cet im-

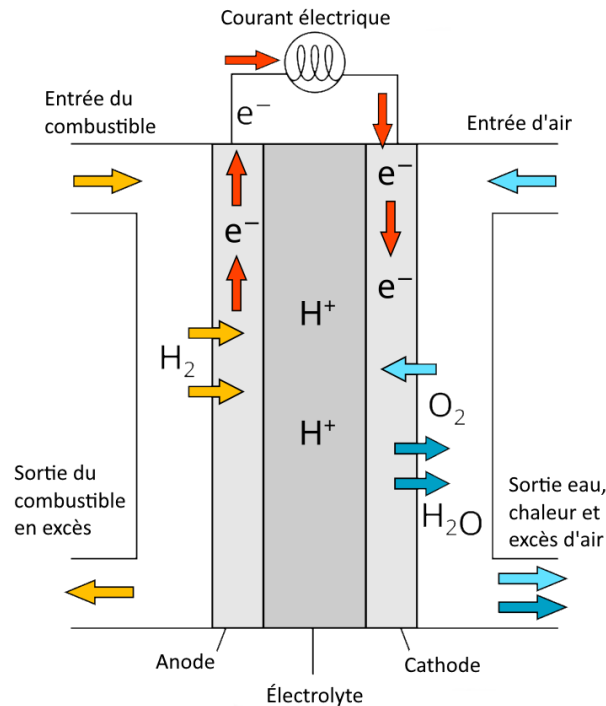


Figure 1 – Schéma d'une PEMFC.

Source : traduction par l'auteur à partir de l'œuvre originale de Mattuci, Diagram of a PEM fuel cell, CC0, via Wikimedia Commons.

pact, chaque méthode de production est associée à une couleur [5]. L'hydrogène gris est produit par reformage à la vapeur d'hydrocarbures, une méthode très peu coûteuse en industrie. De façon similaire, l'hydrogène bleu est également produit par reformage à la vapeur d'hydrocarbures, mais avec l'intégration de systèmes de capture et de stockage du carbone dans le processus. L'hydrogène vert est produit par électrolyse ou photocatalyse de l'eau, avec de l'électricité d'origine renouvelable. L'hydrogène rose est semblable, mais avec de l'électricité d'origine nucléaire. L'hydrogène blanc désigne celui extrait des quelques gisements exploités dans le monde. Enfin, l'hydrogène brun ou noir est produit par gazéification du charbon. La production de l'hydrogène est un sujet fascinant, encore au cœur de la recherche scientifique [6]. La Figure 2 résume les différents modes de productions abordés dans cette section. Toutefois, mes recherches se concentrent sur le deuxième défi pour utiliser efficacement l'hydrogène, son stockage.

Stockage de l'hydrogène

Pour utiliser efficacement l'hydrogène comme vecteur énergétique, il est crucial de trouver une méthode de stockage adéquate. C'est un défi majeur en raison de sa faible densité massique aux conditions ambiantes (0.089 g/L) [7]. Plusieurs méthodes de stockage ont été explorées telles que sous forme moléculaire (e.g. BH_3NH_3), dans des réservoirs à haute pression sous phase gazeuse (350 à 700 atm), dans des réservoirs cryo-

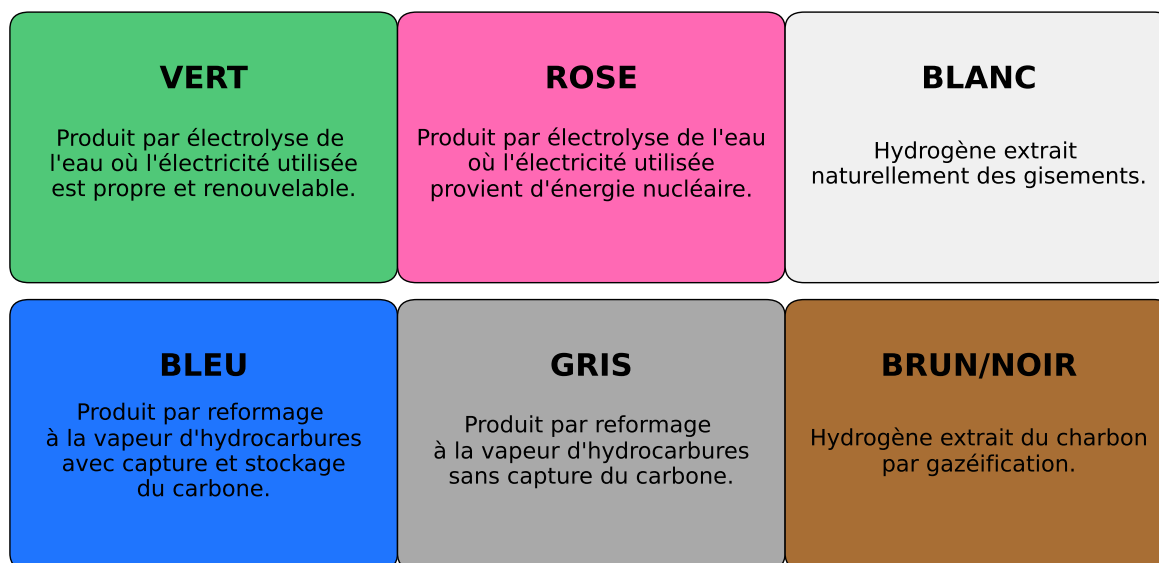


Figure 2 – Les différentes couleurs de l'hydrogène selon leur méthode de production.

géniques sous phase liquide (20 K) et dans des matériaux adsorbants ou absorbants sous phase solide [8]. Dans le cadre de ce doctorat, le stockage de l'hydrogène pour les applications mobiles sera étudié. Les applications mobiles offrent beaucoup de contraintes et l'étude de méthodes de stockage adaptées à ces usages est un bon point de départ pour la majorité des applications.

En 2025, le *Department of Energy* des États-Unis (DOE) [9] a établi une liste de propriétés importantes pour l'utilisation de l'hydrogène dans les applications mobiles. Il convient de noter que ces propriétés dépendent de l'efficacité des piles à combustible et peuvent être ajustées à la baisse. Les critères présentés au Tableau 2 permettraient à l'hydrogène d'être utilisé dans des véhicules standards et d'atteindre une autonomie comparable à celle des véhicules utilisant des combustibles fossiles. D'autres facteurs, tels que la pureté de l'hydrogène libéré, la stabilité face à d'autres contaminants, la toxicité et le coût, doivent également être pris en compte bien qu'ils ne soient pas explicités ici.

La température d'opération minimale de 233 K permettrait aux véhicules de fonctionner dans des régions nordiques, tandis que la température d'opération maximale de 358 K correspond aux températures maximales qu'une pile à combustible peut atteindre. Pour une utilisation dans les piles à combustible, une pression minimale de l'ordre de 0.5 MPa est visée, ce qui permet une utilisation directe dans les PEMFC. La pression maximale de 1.2 MPa permet d'éviter une réduction significative avant l'utilisation de l'hydrogène dans une pile à combustible. La cinétique du système fait référence au débit d'hydrogène nécessaire pour alimenter la pile. Enfin, il est souhaitable que l'absorbant puisse effectuer 1500 cycles avant que ses propriétés commencent à

Paramètres	2025	Objectifs
Capacité gravimétrique	1.8 kWh/kg	2.2 kWh/kg
Capacité volumique	1.3 kWh/L	1.7 kWh/L
Température d'opération	233 à 358 K	233 à 358 K
Pression d'opération	5 à 12 bar	5 à 12 bar
Cinétique minimale	0.02 (g H ₂ /s)/kW	0.02 (g H ₂ /s)/kW
Durée de vie	1500 cycles	1500 cycles

Tableau 2 – Objectifs de performance pour les systèmes de stockage d'hydrogène destinés aux véhicules légers du Department of Energy (DOE) [9].

se dégrader ce qui assure son efficacité tout au long de la durée de vie d'un véhicule typique.

À partir de ces critères, le stockage liquide peut être exclu à cause de sa température d'opération. Le stockage moléculaire est peu prometteur puisque les liaisons chimiques forment une barrière d'énergie nécessitant un apport externe pour libérer l'hydrogène, ce qui limite également sa cinétique. Pour éviter les très hautes pressions, le stockage solide, qui est intrinsèquement sécuritaire, est privilégié par rapport à l'hydrogène gazeux, bien que ce dernier demeure une alternative envisageable. Dans cette étude, l'absorption dans les composés intermétalliques est considérée bien que la méthodologie soit aussi applicable à l'adsorption.

Revue de littérature

Plusieurs familles d'hydrures métalliques ont été étudiées comme solutions potentielles pour le stockage de l'hydrogène. D'abord, les composés présentant une forte affinité avec l'hydrogène, tels que le MgH₂ ou les alliages à haute entropie (HEA), sont considérés. Bien que ceux-ci puissent atteindre une capacité massique élevée d'hydrogène, allant jusqu'à 7.5 wt% H, leur hydrogénation n'est généralement pas réversible aux conditions ambiantes : la majorité des HEA doivent être chauffés à 700 K pour induire la désorption [10-13] et à 573 K pour le MgH₂ [14-16]. Cette irréversibilité de l'hydrogénation est due aux enthalpies d'absorption qui sont très négatives, de l'ordre de -0.7 eV dans le MgH₂. De plus, l'hydrogénation du Mg entraîne un changement de la phase cristalline cubique à face centrée (FCC) vers la phase hydrogénée hexagonale compacte (HCP). Cette transition rend la cinétique d'hydrogénation peu favorable dans le MgH₂. Une substitution partielle avec des éléments ayant une plus petite affinité pour absorber l'hydrogène peut aider, mais une réversibilité complète demeure hors de portée à température ambiante [13, 16-18]. Dans ce contexte, l'enthalpie de formation des hydrures binaires constitue un premier indicateur pour orienter les substitutions chimiques prometteuses [19].

Une stratégie alternative consiste à étudier des alliages dont l'enthalpie d'hydrogénation se situe dans l'intervalle de réversibilité ($\Delta H \approx -25 - 35 \text{ kJ mol}^{-1}$). Le TiFe en est un bon exemple, capable d'absorber jusqu'à 1.9 wt% H à conditions ambiantes [19-21]. Cependant, ce matériau est extrêmement sensible aux contaminations de surface, il favorise la formation d'oxydes de surface qui bloquent l'hydrogénation et limite ses usages

pratiques. Une étape d'activation est nécessaire pour enlever les oxydes de surface de ce matériau, et celui-ci demeure susceptible de se désactiver s'il est exposé à de l'oxygène ou de l'eau.

Le LaNi_3 et le CeNi_3 présentent d'excellentes réversibilités et sont résistants aux contaminants. Le LaNi_3 peut absorber jusqu'à 1.26 wt% H et le CeNi_3 jusqu'à 0.88 wt% H [22-24]. Toutefois, ces composés présentent une dilatation importante lors de l'hydrogénation (respectivement 32 % et 30.7 % d'augmentation selon l'axe c), ce qui induit des défauts structuraux et entraîne une perte graduelle de sa capacité d'absorption au fil des cycles d'absorption-désorption.

Ces limitations ont conduit à l'exploration des alliages de type A_2B_7 , où A désigne généralement une terre rare ayant une basse enthalpie de formation d'hydruure binaire et B désigne un métal de transition, typiquement le Ni ou le Co ayant une plus faible affinité pour former un hydruure binaire. Ces composés offrent une absorption réversible, une stabilité face aux contaminants et sur un grand nombre de cycles d'absorption-désorption. Des études expérimentales à 232 K montrent que le Nd_2Ni_7 absorbe 1.58 wt% H à 2.0 MPa et désorbe jusqu'à 0.88 wt% H à 0.002 MPa [25].

Pour améliorer la réversibilité du processus, une substitution partielle du Nd par du Mg ($\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$) permet une absorption de 0.09 wt% H à 0.008 MPa jusqu'à 1.1 wt% H à 3.5 MPa à température ambiante [26, 27]. Des études expérimentales ont exploré la substitution complète de l'élément A (Nd, La, Ce, Er, Gd, Y), la substitution partielle de A (Mg, Pr, Ce), la substitution complète de l'élément B (Ni, Co) ainsi que la substitution partielle de B (Cu, Al, Mn, Sn) [24, 26-34]. Dans ce contexte, une approche numérique capable d'étudier systématiquement ces substitutions représenterait un outil puissant pour mieux comprendre et optimiser les mécanismes d'hydrogénation dans les alliages de type A_2B_7 .

Avant le début de cette thèse, une seule étude avait exploré l'absorption de l'hydrogène dans les hydruures de type A_2B_7 avec une approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : mon mémoire de maîtrise [35]. Plusieurs sites d'absorption y avaient été identifiés, mais un seul s'était révélé stable avec une enthalpie d'absorption négative. L'approche adoptée, centrée sur la localisation et l'évaluation énergétique des sites d'absorption à partir d'une méthode aléatoire, n'avait pas permis d'obtenir un panorama complet du processus d'absorption. Une difficulté majeure provenait de la précision requise : les énergies de liaison entre l'hydrogène et la maille cristalline sont significativement plus faibles que dans les autres systèmes étudiés par DFT comme le MgH_2 ou les HEAs, ce qui rend les résultats particulièrement sensibles aux paramètres de convergence numériques et aux approximations utilisées.

Un second obstacle à l'étude des propriétés d'absorption est que les calculs DFT ne permettent pas d'accéder directement à une courbe d'absorption en fonction de la pression, car ils ne permettent pas à la concentration en hydrogène de varier librement. Pour permettre une telle variation, il faut échantillonner l'espace de configurations dans l'ensemble grand-canonique, échantillonnage qui nécessite un nombre d'évaluation énergétique bien au-delà de ce qui est possible par DFT. Diverses solutions ont été proposées pour surmonter cette

limite : utiliser les énergies de liaison DFT pour chaque atome d'hydrogène indépendamment [36, 37], utiliser des modèles basés sur des paramètres empiriques pour approximer l'énergie [38, 39] ou encore employer des modèles physiques simplifiés pour évaluer l'énergie des configurations [40, 41].

Les récentes avancées dans le domaine des potentiels interatomiques d'apprentissage machine (MLIP) ouvrent la voie à des simulations combinant une précision proche de celle de la DFT avec un coût computationnel bien plus faible. Une présentation détaillée des MLIP sera donnée à la section 1.2. Toutefois, leur intégration dans les simulations Monte Carlo grand-canonique (GCMC) représente encore un défi méthodologique majeur. Le choix des descripteurs, ainsi que leur transformation en propriétés physiques constituent un point critique. Il est notablement difficile d'entraîner un modèle qui conserve une bonne précision sur un large éventail de concentrations dans un mélange binaire [42]. La construction d'une base de données représentative et complète constitue un autre enjeu fondamental, qui nécessite une attention particulière.

Une approche fréquemment adoptée pour construire une base de données est l'apprentissage actif. Cette méthode repose sur une boucle auto-cohérente : un premier MLIP est entraîné, puis utilisé pour générer de nouvelles configurations dont la pertinence est évaluée à l'aide de critères statistiques. Ces configurations et leur poids sont ensuite ajoutés à la base de données pour entraîner l'itération suivante du potentiel. Plusieurs programmes permettent d'automatiser cette boucle d'apprentissage jusqu'à convergence du potentiel [43-45]. Le MLIP ainsi obtenu peut alors être utilisé pour simuler divers phénomènes tels qu'une dynamique moléculaire, les fréquences de vibration atomique, les diffusions atomiques ou encore les transitions de phase.

Objectifs

L'objectif principal de ce projet de recherche est de reproduire la courbe d'absorption expérimentale du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ à l'aide d'une méthode numérique qui ne nécessite aucune connaissance des propriétés d'absorption expérimentales du système. Pour simuler le processus d'absorption, une méthode de Monte Carlo grand-canonique sera utilisée. Afin d'obtenir une excellente précision tout en ayant un faible coût de calcul, des potentiels interatomiques en apprentissage-machine seront entraînés par apprentissage actif.

Ainsi mes recherches poussent les frontières de la science dans plusieurs directions. Notamment, puisque j'étudie le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, je dois obtenir une excellente précision sur les énergies de liaison. Dans les HEA et le MgH_2 , les énergies de liaison sont très élevées et une erreur de 100 meV ne cause pas de différences qualitatives dans les propriétés d'absorption. Avec ses énergies de liaison beaucoup plus basses, le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ est beaucoup plus sensible à ces erreurs sur l'énergie. Il sera vu qu'une différence de 100 meV peut causer des erreurs significatives sur l'absorption de l'hydrogène.

Ensuite, le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ est une structure complexe. Il faut avoir un MLIP qui représente bien les interactions cristallines, l'énergie des atomes d'hydrogène dans chaque site d'absorption et les interactions entre hydro-

gènes. Encore plus difficile, il doit représenter différentes concentrations d'hydrogène et être stable en dehors des zones où il a été entraîné.

Le logiciel *Machine Learning Assisted Sampling* (MLAS) sera adapté pour permettre un échantillonnage grand-canonique et permettra de générer activement une base d'entraînement [43, 46, 47]. L'ensemble grand-canonique sera échantillonné à l'aide d'une méthode Monte Carlo couplée à un MLIP. Cette approche est très récente dans la littérature, car elle nécessite un MLIP stable et généralisable. Ce n'est que grâce à de récents développements que les MLIP ont atteint une précision suffisante pour être utilisés dans les simulations Monte Carlo.

Chapitre 1

Base théorique

1.1 Calcul *ab initio*

1.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Tirant ses origines du modèle de Thomas-Fermi publié en 1927 [48, 49], la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une branche de la physique quantique permettant l'étude de la structure électronique, aussi bien utilisée pour traiter l'état solide que les molécules. Développée théoriquement dans les années 60 par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham [50, 51], la DFT a ensuite été popularisée grâce aux avancées numériques de John Pople. Pour souligner l'importance de leurs avancées, le prix Nobel de chimie fut attribué à Pople et Kohn en 1998.

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème établit que la densité électronique de l'état fondamental du gaz d'électrons définit de façon univoque le potentiel externe du système et, par conséquent, l'hamiltonien, la fonction d'onde et tous les états du système, fondamentaux ou excités. Ce théorème permet ainsi de définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique, $E[n]$, correspondant à l'énergie de l'état fondamental du système qui possède cette densité électronique. Le deuxième théorème, basé sur le principe variationnel, énonce que la densité électronique de l'état fondamental s'obtient en minimisant la fonctionnelle d'énergie totale du système à potentiel externe fixé. Ainsi, il suffit de trouver la densité électronique minimisant l'énergie du système afin de déterminer toutes les propriétés du système.

L'énergie d'un système à N corps peut être obtenue à partir de l'hamiltonien H :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_{\text{el}}} - \underbrace{\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{\hat{V}_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{\text{int}}} - \underbrace{\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2}_{\hat{T}_{\text{I}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{\hat{V}_{\text{II}}}, \quad (1.1)$$

où les électrons sont notés par une lettre minuscule et les noyaux par une lettre majuscule tels 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 $-i\hbar\nabla$ à l'opérateur de quantité de mouvement. Les sommations s'effectuent sur les ions I ou les électrons i . Les termes $\hat{T}_{\text{el}}$ et $\hat{T}_{\text{I}}$ représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les termes $\hat{V}_{\text{int}}$ et $\hat{V}_{\text{II}}$ représentent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons et noyaux-noyaux. Finalement, le terme $\hat{V}_{\text{ext}}$ représente les interactions entre électrons et noyaux ainsi que tout potentiel externe appliqué sur le système.

Dans un premier temps, l'approximation de Born–Oppenheimer est appliquée. Celle-ci consiste à considérer les noyaux comme immobiles en raison de leur masse bien supérieure à celle des électrons et permet ainsi de résoudre le problème électronique pour des noyaux fixés. Par conséquent, le terme cinétique des noyaux $\hat{T}_{\text{I}}$ est nul, tandis que le terme d'interaction noyau-noyau $\hat{V}_{\text{II}}$ devient une constante qui sera nommée E_{II} . L'équation aux valeurs propres associée s'écrit alors :

$$H\Psi = E\Psi = [\hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{V}_{\text{ext}} + E_{\text{II}}]\Psi \quad (1.2)$$

Afin d'utiliser les théorèmes d'Hohenberg et Kohn, cette équation est réécrite sous la forme de la fonctionnelle d'énergie dans laquelle la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 se déduit de la densité électronique n de l'état fondamental. Ainsi, la décomposition de l'hamiltonien en ses différents termes peut être utilisée pour décomposer la fonctionnelle d'énergie totale $E[n]$ en différentes contributions :

$$E[n] = T[n] + V_{\text{int}}[n] + V_{\text{ext}}[n] + E_{\text{II}}. \quad (1.3)$$

L'énergie potentielle externe prend la forme :

$$V_{\text{ext}}[n] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.4)$$

L'étape suivante consiste à introduire l'ansatz de Kohn–Sham. Le principe est de remplacer le système d'électrons interagissants par un système fictif d'électrons de même densité dans l'état fondamental, et sans interaction entre eux. Ils sont plongés dans un potentiel effectif appelé potentiel de Kohn–Sham $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$, qui est le potentiel unique générant la densité en question dans l'état fondamental du gaz d'électrons non interagissants. Cette substitution permet de remplacer la fonctionnelle d'énergie cinétique d'un système d'électrons interagissants, qui est inconnue, par l'énergie cinétique des électrons sans interactions dans leur état fondamental notée telle que :

$$T_{\text{S}}[\psi] = T_{\text{S}}[n] = -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{e}}} \sum_i \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (1.5)$$

où m_e est la masse d'un électron, la somme est effectuée sur les orbitales occupées de l'état fondamental et les ψ_i sont les fonctions d'onde monoélectroniques du système d'électrons non interagissants. Ici, il faut noter un point important sur la notation utilisée : T_S dépend explicitement des orbitales ψ . Toutefois, à l'aide des théorèmes d'Hohenberg et Kohn, cette dépendance est équivalente à une dépendance sur la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Pour la suite de cette section, seule la dépendance en densité électronique sera écrite. Cette distinction mènera à l'utilisation de l'algorithme de Rayleigh–Ritz [52] lors de la résolution de l'équation aux valeurs propres comme il sera vu plus loin. Ainsi, la fonctionnelle d'énergie peut être écrite seulement avec une dépendance sur la densité électronique selon :

$$E[n] = T_S[n] + V_{\text{int}}[n] + V_{\text{ext}}[n] + (T_{\text{el}}[n] - T_S[n]). \quad (1.6)$$

L'interaction entre les électrons V_{int} est séparée en deux contributions : l'énergie de Hartree et un terme de correction. Le terme de correction contient les interactions électroniques au-delà de l'approximation classique selon :

$$V_{\text{int}}[n] = \underbrace{\int \frac{1}{2} \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}_{V_H} + V_{\text{corr}}[n]. \quad (1.7)$$

La correction au potentiel et la différence entre les énergies cinétiques sont regroupées dans un terme appelé l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{\text{xc}}[n] = T_{\text{el}}[n] - T_S[n] + V_{\text{corr}}[n]. \quad (1.8)$$

La forme exacte du terme E_{xc} étant inconnue, celui-ci est approximé à l'aide de modèles basés sur la théorie et sur les simulations du gaz d'électrons homogène ou sur l'expérience. Une discussion approfondie sur l'échange-corrélation est présentée à la section 1.1.2.

Ainsi, on obtient le système d'équations aux valeurs propres suivant, appelées équations de Kohn–Sham :

$$\left[T_S[n] + \underbrace{V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})}_{V_{\text{KS}}} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (1.9)$$

où les ε_i correspondent aux valeurs propres de l'équation de Kohn–Sham, où le potentiel d'Hartree prend la forme suivante :

$$v_H(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}'} \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.10)$$

et le potentiel d'échange-corrélation :

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n}. \quad (1.11)$$

Cette équation se résout à l'aide de la méthode de Rayleigh–Ritz [52], permettant de déterminer l'énergie ε_i et

les orbitales de Kohn–Sham ψ_i pour la densité électronique actuelle. Cette expression est directement utilisée dans les codes “*all-electron*” pour obtenir les propriétés du système à l’aide de la boucle auto-cohérente. Avant de décrire cette boucle, les pseudopotentiels seront introduits afin de réduire le nombre de particules du système, concept qui est utilisé dans la majorité des logiciels DFT.

Un atome contenant N électrons est représenté à l’aide d’un système de $N + 1$ particules. Puisque les électrons de cœur ont peu d’influence directe sur la majorité des propriétés du système (chimiques, magnétiques, vibrationnelles, élastiques, ...), ceux-ci peuvent être regroupés avec le noyau pour former l’approximation du cœur gelé “*frozen-core*”. Un potentiel effectif est ainsi formé, plus complexe puisqu’il a une partie non-locale, mais qui agit sur moins de particules. En pratique, les pseudopotentiels réduisent significativement le temps de calcul. Dans le cadre de mes travaux, les pseudopotentiels à norme conservée sont utilisés. Ainsi, en séparant le potentiel externe en une partie locale et une partie non-locale :

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v_{\text{loc}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + v_{\text{nl}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.12)$$

Un pseudopotentiel à norme conservée est construit de façon à respecter deux conditions :

1. À l’intérieur d’un rayon critique prédéfini r_c , la norme des pseudofonctions d’onde doit être identique à la norme de la fonction d’onde du système “*all-electron*”. En définissant les états du système utilisant des pseudopotentiels par $\tilde{\phi}_{R,i}(r)$ et les états du système sans pseudopotentiels par $\phi_{R,i}(\mathbf{r})$, cette condition s’écrit :

$$\int_{r < r_c} d^3r \phi_{R,i}(r) \phi_{R,j}(r) = \int_{r < r_c} d^3r \tilde{\phi}_{R,i}(r) \tilde{\phi}_{R,j}(r). \quad (1.13)$$

2. À l’extérieur du rayon critique, les pseudofonctions d’onde doivent être identiques aux fonctions d’onde “*all-electron*”.

En pratique, seule la partie locale est incluse dans la boucle auto-cohérente pour simplifier la résolution du système d’équations. Ainsi, le potentiel de Kohn–Sham devient :

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \underbrace{[v_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + v_{\text{loc}}(\mathbf{r})]}_{V_{\text{SCF}}(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + v_{\text{nl}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.14)$$

Le potentiel effectif V_{SCF} permet d’obtenir la densité électronique via les théorèmes d’Hohenberg–Kohn. Dans la méthode *Self-Consistent Field* (SCF) utilisée pour résoudre numériquement les équations de Kohn–Sham, on débute par une estimation initiale de la densité électronique $n(r)$. Avec celle-ci, le potentiel de Kohn–Sham est construit. Ce potentiel permet de résoudre l’équation aux valeurs propres afin d’obtenir les fonctions d’onde du système. Avec les fonctions d’onde, une meilleure estimation de la densité électronique est obtenue. Ce processus est itérativement répété jusqu’à convergence, c’est-à-dire jusqu’à ce que la densité d’entrée et

Cycle SCF

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

— **SCF1** : Calcul de V_{SCF}

$$V_{\text{SCF}} = V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (1.15)$$

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

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{SCF}} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} 2|\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.17)$$

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

Figure 1.1 – Présentation de la méthode SCF avec les trois étapes de la boucle. La boucle est initialisée à partir d'une estimation grossière de la densité électronique.

la densité recalculée soient indiscernables, d'où le terme de "champ auto-cohérent". La qualité de l'estimation initiale influence uniquement la rapidité de convergence, mais n'a aucun impact sur la solution finale. La boucle SCF peut ainsi être décrite comme une séquence de trois étapes répétées jusqu'à satisfaction d'un critère de convergence. Parmi les critères les plus couramment utilisés figurent la variation de l'énergie totale ou des forces, le résidu du potentiel ou encore des fonctions d'onde au carré. La Figure 1.1 illustre le fonctionnement de cette boucle.

1.1.2 Énergie d'échange-corrélation

L'énergie d'échange-corrélation regroupe deux contributions fondamentales absentes des autres termes de l'hamiltonien : l'effet de l'antisymétrie de la fonction d'onde sous permutation des électrons (principe de Pauli) et l'effet des corrélations électroniques. Bien que la formulation de Kohn-Sham de la DFT soit exacte en théorie, le remplacement du système réel d'électrons interagissants par un système fictif d'électrons non interagissants est une simplification qui néglige les probabilités conditionnelles, c'est-à-dire la probabilité de trouver un électron en r_i dépend de la position de tous les autres électrons. Cette simplification peut causer des problèmes lorsque E_{xc} , dont la forme mathématique exacte est inconnue, est approximée.

Après cette introduction conceptuelle, il convient de s'intéresser à la manière dont ce terme est approximé en pratique. Plusieurs classes de fonctionnelles ont été développées, parmi lesquelles figurent les approxima-

tions de la densité locale (LDA) [53, 54], les approximations du gradient généralisé (GGA) [55] et les fonctionnelles hybrides [56]. Comme les LDA constituent la base des formulations plus avancées, elles seront d'abord abordées.

Dans la classe des approximations LDA, on suppose que la densité électronique varie lentement dans l'espace. Ces fonctionnelles donnent généralement de bons résultats pour les systèmes métalliques, mais tendent à surestimer d'environ 30 kcal mol⁻¹ l'énergie d'atomisation des molécules [57]. Dans ce cadre, l'énergie d'échange-corrélation s'exprime comme :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (1.18)$$

où $n(\mathbf{r})$ est la densité électronique et ε_{xc} correspond à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. Il est important de souligner que dans l'approche LDA, l'énergie ε_{xc}^{LDA} dépend uniquement de la densité au point considéré.

Pour améliorer la précision de cette approche, les approximations GGA ont été développées. Celles-ci tiennent à la fois compte de la densité locale et de son gradient. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation prend la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.19)$$

Il existe plusieurs paramétrisations des fonctionnelles GGA, qui sont créés de façon à reproduire les résultats "*all-electron*". La paramétrisation de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [55] est l'une de plus utilisée dans la littérature. Son efficacité a été démontrée à de nombreuses reprises dans la littérature.

Une proposition pour augmenter leur précision est d'utiliser les fonctionnelles hybrides. Celles-ci sont une combinaison linéaire de l'échange exact d'Hartree–Fock avec des fonctionnelles d'échange-corrélation issues des approches LDA ou GGA. L'échange exact d'Hartree–Fock est défini comme :

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.20)$$

Parmi ces fonctionnelles hybrides, on peut citer Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) [58] qui utilise l'échange exact seulement pour les interactions à courte portée. Elle est définie comme :

$$E_{xc}^{HSE06}(\omega) = 0.25E_x^{HF,SR}(\omega) + 0.75E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}, \quad (1.21)$$

où E_x^{PBE} et E_c^{PBE} désignent respectivement l'échange et la corrélation de la fonctionnelle PBE, et $\omega = 0.2$ est un paramètre empirique définissant la séparation entre les interactions de courte portée (SR) et de longue portée

(LR) selon :

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{LR}} \quad (1.22)$$

où erf désigne la fonction d'erreur.

1.1.3 Fréquences de vibrations ioniques

Dans les structures cristallines, les atomes vibrent selon des modes de vibration bien définis. Plutôt que de supposer une énergie cinétique nulle des noyaux dans l'équation 1.1, il est possible et plus réaliste de permettre aux atomes de vibrer autour de leur position d'équilibre, notamment pour modéliser les effets de température. Ces vibrations sont souvent modélisées comme harmoniques, une approximation justifiée pour de faibles déplacements autour de la position d'équilibre. Toutefois, cette hypothèse est motivée par nécessité analytique, elle n'est pas nécessairement valide pour un système arbitraire surtout à température élevée. Ainsi, il est important de vérifier la validité de cette approximation pour chaque système étudié.

Dans un cristal, la position d'un atome $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ peut être exprimée comme la somme de sa position d'équilibre et d'un petit déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{R})$:

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}). \quad (1.23)$$

Soit un potentiel interatomique différentiable U , l'énergie potentielle du cristal s'écrit :

$$U = U(\mathbf{r}(\mathbf{R})). \quad (1.24)$$

Un développement de Taylor harmonique de cette expression autour du point $\mathbf{u}(\mathbf{R}) = 0$ donne :

$$U(\mathbf{r}(\mathbf{R})) = U^{\text{eq}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mu, \nu} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R}')} \right)_{\text{eq}} u_\mu(\mathbf{R}) u_\nu(\mathbf{R}')}_{U^{\text{harm}}} + O(u^3), \quad (1.25)$$

où le terme linéaire disparaît puisqu'il n'y a pas de force nette entre les atomes lorsqu'ils sont dans leur position d'équilibre et μ et ν désignent les directions cartésiennes. Ce développement repose sur l'hypothèse que les déplacements relatifs entre atomes ayant une interaction non-négligeable sont petits. Deux atomes éloignés et interagissant peu entre eux peuvent avoir un déplacement relatif élevé sans nuire à ce développement. L'énergie du cristal à l'équilibre est une constante qui peut être négligée lors de l'étude des modes de vibration. On définit la matrice des constantes de forces interatomiques de second ordre suivant :

$$\Phi_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R}')} \right)_{\text{eq}} = \Phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (1.26)$$

où la dernière égalité est due au fait que le cristal est invariant sous translation. L'équation du mouvement d'un noyau de masse M s'écrit :

$$M\ddot{u}_\mu(\mathbf{R}, t) = -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_\mu(\mathbf{R}, t)} = -\sum_{\mathbf{R}'\nu} \Phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\mu_\nu(\mathbf{R}', t). \quad (1.27)$$

Les modes propres de vibration du système sont les solutions de ce système d'équations qui prennent la forme d'une onde plane monochromatique de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ et de pulsation ω [59]. Le facteur de phase $\exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}]$ peut changer entre les cellules voisines, ce qui correspondrait à un déphasage des vibrations atomiques entre cellules voisines. Par exemple, pour une cellule de taille a par b par c , une valeur de $\mathbf{q} = (\pi/a, \pi/b, \pi/c)$ correspondrait à des modes de vibration en opposition entre deux cellules voisines. Pour être rigoureux, la solution exacte serait de faire l'intégrale sur tous les vecteurs d'onde de la maille réciproque ou, de façon équivalente grâce à la symétrie de translation du cristal, de la première zone de Brillouin. Dans un exemple unidimensionnel, ceci correspondrait à toutes les phases allant de 0 à $2\pi/a$. Ainsi, le déplacement par rapport à la position d'équilibre s'exprime :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\varepsilon} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} - \omega t)} \quad (1.28)$$

où ω est la pulsation du mode de vibration et $\boldsymbol{\varepsilon}$ est un vecteur de polarisation qui décrit la direction des déplacements atomiques. Soit $\mathbf{G}$ un vecteur du réseau réciproque, alors une substitution de $\mathbf{q}$ par $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ ne change pas l'équation 1.28. La matrice $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ est définie à partir des constantes de forces interatomiques Φ selon :

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \quad (1.29)$$

En pratique, cette matrice dynamique peut s'obtenir à partir d'un calcul de différence finie, de la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [60] ou à partir d'une approximation de la matrice des constantes de force de second ordre [61-63]. L'équation aux valeurs propres de la matrice dynamique pour un cristal monoatomique s'écrit :

$$M\omega^2 \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{D}(\mathbf{q})\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (1.30)$$

Avec les valeurs propres de la matrice dynamique $\phi_i(\mathbf{q})$, les fréquences de vibrations ω_i des modes normaux i s'expriment :

$$\omega_i(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\phi_i(\mathbf{q})}{M}}. \quad (1.31)$$

Enfin, ces fréquences de vibrations permettent d'inclure les effets quantiques à température finie, sujet qui sera abordé dans la sous-section suivante.

1.1.4 Prise en compte des effets quantiques

Dans le régime classique et dans l'approximation harmonique, l'énergie vibrationnelle moyenne d'un système est donnée par le théorème d'équipartition et dépend du nombre de degrés de liberté L et de la température T selon :

$$\langle E \rangle_c = \frac{L}{2} k_B T. \quad (1.32)$$

Ainsi, pour un oscillateur harmonique linéaire, l'énergie vibrationnelle moyenne est $k_B T$ puisqu'il y a un degré de liberté quadratique sur la position et un sur l'impulsion. De façon similaire, un oscillateur harmonique 3D aura une énergie vibrationnelle moyenne de $3 k_B T$.

Dans le régime quantique, il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour obtenir l'énergie moyenne à température finie et appliquer les lois de la physique statistique. Bien que cette résolution soit impossible pour des systèmes complexes, on peut l'effectuer pour un oscillateur harmonique à température finie [64] :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_Q &= \sum_i \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \right), \\ &= \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega_i}{2} \right). \end{aligned} \quad (1.33)$$

À température nulle, en tenant compte de chaque mode de vibrations, modélisé comme un oscillateur harmonique unidimensionnel indépendant, on obtient la contribution des effets quantiques à température nulle, aussi appelée énergie du point zéro (ZPE) :

$$E_{\text{ZPE}}(\omega) = \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{2}, \quad (1.34)$$

où la somme est effectuée sur tous les modes de vibration. La Figure 1.2 compare l'énergie moyenne classique, l'énergie moyenne quantique en fonction de la température et présente aussi la contribution ZPE. Dans la limite des hautes températures, l'énergie classique et l'énergie quantique sont identiques, appelée l'approximation classique. Dans cette limite, l'énergie thermique $k_B T$ est beaucoup plus grande que l'écart entre les niveaux d'énergie vibrationnelle ($\hbar \omega$) et l'ensemble des niveaux d'énergie se comporte comme un continuum. Dans la limite des basses températures, l'énergie moyenne est égale à la ZPE.

Ainsi, il est possible de capturer les effets quantiques à température finie à partir des fréquences de vibration en supposant que les atomes vibrent de façon purement harmonique autour de leur position d'équilibre.

Pour des systèmes complexes, il peut être nécessaire de dépasser ces deux approximations, mais une résolution analytique de l'équation de Schrödinger serait impossible. Plusieurs méthodes permettent de capturer les effets quantiques au-delà de l'approximation des oscillateurs harmoniques indépendants. Parmi elles, la dynamique moléculaire par intégrale de chemin (PIMD) [65] permet d'inclure rigoureusement les effets quan-

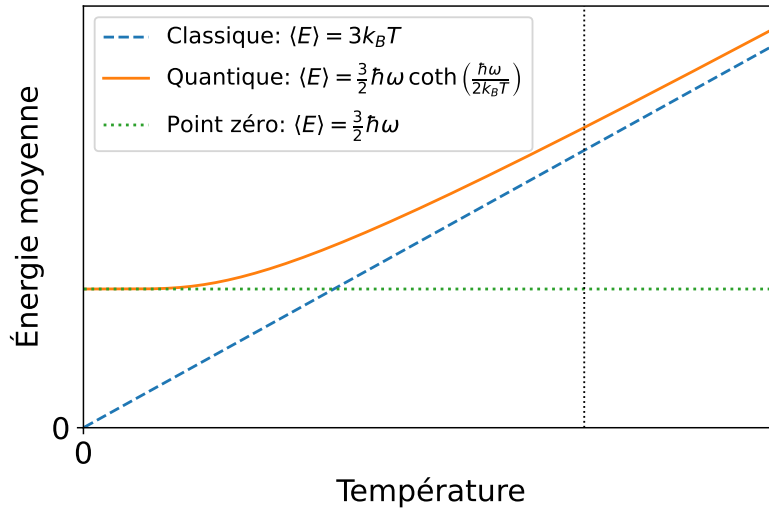


Figure 1.2 – Comparaison de l'énergie moyenne classique, de l'énergie moyenne quantique et ZPE d'un oscillateur harmonique 3D en fonction de la température. La température caractéristique ($\hbar\omega k_B^{-1}$) définissant le passage du régime quantique au régime classique est en pointillé noir.

tiques et anharmoniques à température finie. Dans ce formalisme, le système quantique n'explore pas un unique chemin, mais l'ensemble des chemins possibles en temps imaginaire τ pouvant aller de 0 à $\beta\hbar$. La matrice densité s'écrit alors :

$$\langle x|D|x'\rangle = \langle x|e^{-\beta\hat{H}}|x'\rangle = \int_{x(0)=x}^{x(\beta\hbar)=x'} e^{-\frac{1}{\hbar}S_E[x(\tau)]}\mathcal{D}[x(\tau)], \quad (1.35)$$

où l'action euclidienne est donnée par :

$$S_E[x] = \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left[\frac{m}{2}\dot{x}(\tau)^2 + V(x(\tau)) \right]. \quad (1.36)$$

Pour évaluer numériquement cette expression, l'intégrale est discrétisée en P *beads*, chacun correspondant à une valeur du temps imaginaire entre 0 et $\beta\hbar$. La trajectoire $x(\tau)$ est alors discrétisée sur l'ensemble des P positions :

$$x(\tau) \longrightarrow \{x_1, x_2, \dots, x_P\}, \quad (1.37)$$

Chaque *bead* est relié à ses voisins par un ressort harmonique, provenant du terme $m\dot{x}(\tau)^2/2$. Il est essentiel d'utiliser un nombre suffisant de *beads*, qui est déterminé à l'aide d'une étude de convergence. En pratique, la plupart des simulations utilisent entre 8 et 512 *beads* selon l'ampleur des effets quantiques, ce qui augmente proportionnellement le coût computationnel de la méthode. Les basses températures, où les effets quantiques sont plus importants, requièrent davantage de *beads* pour être bien convergé. En discrétisant l'in-

tégrale de l'équation 1.36, l'équation prend la forme de la fonction de partition classique du système contenant P *beads*. Chaque *bead* interagit par un potentiel contenant le potentiel physique (divisé par P) et les interactions harmoniques entre *beads* adjacents. Ainsi, ce système classique équivalent peut être simulé à l'aide de méthodes numériques comme la PIMD ou la méthode *Path Integral Monte Carlo* (PIMC). La PIMD permet d'obtenir les propriétés thermodynamiques à l'équilibre du système quantique, mais ne permet pas de simuler d'évolution temporelle car le système classique construit avec des *beads* reliés par des ressorts harmoniques ne correspond pas à la dynamique réelle du système. Les fonctions de corrélations temporelles comme le coefficient de diffusion ne sont donc pas accessibles en PIMD standard.

La *centroid molecular dynamics* (CMD) [66] se base sur le formalisme des intégrales de chemin en ne faisant évoluer en temps réel que le centroïde des *beads*, ce qui permet de simuler l'évolution temporelle réelle du système, contrairement à la PIMD standard. Le centroïde est défini comme $\bar{x} = \frac{1}{P} \sum_i x_i$ et représente la position moyenne d'un paquet d'ondes quantiques, ce qui permet d'intégrer les effets quantiques dans une dynamique classique. Cependant, cette méthode est très coûteuse en temps de calcul et reste une approximation de la dynamique quantique réelle.

1.2 Potentiel interatomique par apprentissage automatique

1.2.1 Formulation des MLIP

Les MLIP sont des modèles avec des coefficients ajustables utilisés pour reproduire les interactions atomiques avec une précision proche de celle des calculs de structure électronique, mais à un coût computationnel bien moindre. Ils rendent ainsi possibles des simulations de dynamique moléculaire sur des systèmes de grande taille et des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde [67-71]. L'entraînement d'un MLIP consiste à ajuster ses paramètres pour minimiser une fonction de coût mesurant l'écart entre les propriétés prédites par le MLIP et les valeurs de référence issues de calculs *ab initio*. Les propriétés typiquement ciblées sont l'énergie potentielle, les forces interatomiques et, parfois, le tenseur de contraintes du réseau puisqu'elles permettent de reproduire fidèlement la dynamique d'un système.

Plusieurs critères permettent d'évaluer la qualité d'un MLIP. Quatre d'entre eux sont particulièrement importants et devraient toujours être considérés lors du choix d'un potentiel : la stabilité, la précision, la généralisabilité et la transférabilité. La stabilité est la capacité du modèle à maintenir des prédictions physiquement cohérentes sans introduire de divergences ou de puits artificiels qui déstabiliseraient les simulations. La précision reflète la justesse des prédictions sur les propriétés physiques par rapport aux données de référence. La généralisabilité correspond à la capacité du potentiel à couvrir un vaste ensemble de configurations et de phénomènes physiques, au sein du domaine pour lequel il a été entraîné. Enfin, la transférabilité correspond

à sa faculté à prédire de manière fiable des comportements qui n'ont pas été explicitement inclus dans la base d'entraînement. Par exemple, un modèle entraîné sur un hydrure contenant un hydrogène dans un site d'absorption A fera preuve de transférabilité s'il peut aussi correctement représenter l'hydrure avec un hydrogène dans un site d'absorption B .

Un MLIP est composé de deux parties : un ensemble de descripteurs $\mathbf{D}$ représentant efficacement une configuration atomique en réduisant la dimensionnalité du problème et un ensemble de paramètres ajustables γ , également appelé modèle, à partir desquels les propriétés physiques sont obtenues. Ainsi, dans sa forme la plus simple, une propriété physique P s'exprime à partir d'un MLIP selon :

$$P = \sum_k \gamma_k D_k. \quad (1.38)$$

On suppose ainsi que les propriétés d'un système sont entièrement déterminées par ses descripteurs. Il existe de nombreuses familles de descripteurs, conçues pour respecter les symétries sous rotation, translation, inversion et permutation. Certaines familles de descripteurs peuvent ne pas distinguer deux configurations différentes, ce qui limite leur applicabilité dans des contextes généraux. La Figure 1.3 résume le fonctionnement d'un MLIP, de la structure atomique jusqu'aux propriétés physiques ciblées.

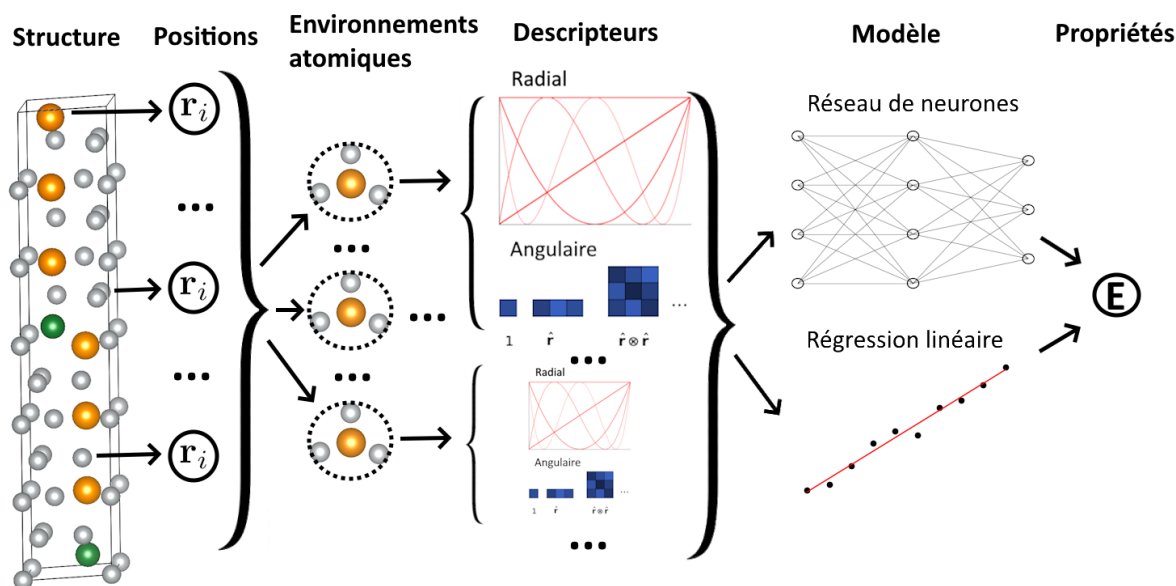


Figure 1.3 - Représentation schématique d'un MLIP avec les différentes étapes importantes lors de l'obtention de propriétés physiques.

La qualité d'un descripteur repose principalement sur sa sensibilité aux variations physiques : un bon descripteur doit varier progressivement avec les changements physiques du système. De faibles variations physiques doivent induire de faibles variations des descripteurs, tandis que des changements importants doivent

se traduire par des variations marquées. Le processus de construction d'une base de données est détaillé à la sous-section 1.2.2, l'entraînement des coefficients à la sous-section 1.2.3, et les familles de descripteurs et de MLIP utilisées dans ce travail sont présentées à la section 2.4.

1.2.2 Création d'une base de données

L'un des aspects critiques dans la construction d'un potentiel interatomique par apprentissage automatique est la génération de la base d'entraînement. Dans la grande majorité des cas, les valeurs de référence sont issues de simulations DFT. Les simulations DFT offrent un bon compromis entre précision et coût de calcul, permettant de traiter des systèmes de l'ordre d'une centaine d'atomes.

Il est important d'avoir des configurations atomiques de cette taille pour capturer certains phénomènes physiques. Un MLIP a une portée d'interaction entre 4 et 7 Å. Des artefacts peuvent apparaître lorsqu'un atome voit plusieurs images d'un même voisin dû aux conditions aux limites périodiques. Pour éliminer ces erreurs, il faut que la cellule de simulation soit, au minimum, deux fois plus grande que le rayon d'interaction pour qu'il y ait une seule image de chaque voisin dans la sphère d'interaction des atomes. Ainsi, pour des petits systèmes, il est nécessaire de créer une supercellule pour augmenter la taille de la cellule de simulation. À défaut d'utiliser une cellule assez grande, certaines propriétés physiques comme des modes de vibration de bord de zone peuvent être mal représentées.

Il est essentiel d'avoir une bonne précision sur les propriétés de la base de données. On ne peut pas s'attendre à ce qu'un MLIP ait une meilleure précision que les données ayant permis de le générer. Afin de ne pas créer de discontinuité, il faut aussi que les données soient obtenues avec les mêmes paramètres de simulation. Le cas contraire mènerait à une simulation instable. L'erreur semi-aléatoire entre deux simulations due à la précision finie des paramètres de convergence en DFT limite la précision maximale atteignable lors de l'ajustement. Bien que ce phénomène ait été soulevé précédemment dans la littérature [72], il n'y a pas de consensus sur l'effet de ce bruit.

Le choix des données à ajouter est aussi un processus délicat nécessitant beaucoup d'expérience, de compréhension et de tests. Un potentiel ajusté sur une base d'entraînement explorant un volume de l'espace des configurations beaucoup plus large que le domaine d'intérêt aura une précision réduite puisqu'il devra décrire des configurations atomiques qui ne sont pas importantes pour l'application visée. Au contraire, il faut s'assurer que les résultats que l'on tente d'obtenir ne soient pas à l'extérieur du domaine d'entraînement. Bien que fiable pour interpoler des données, il est beaucoup plus ardu de prédire la précision qu'aura un MLIP en extrapolation. Ainsi, il est recommandé de toujours rester dans le domaine d'applicabilité, c'est-à-dire le volume de l'espace des configurations exploré dans la base d'entraînement. Il est important de mettre l'accent sur ce point, on ne peut pas prédire la précision qu'un MLIP aura sur un sous-espace de l'espace des configurations

où il n'a pas été entraîné. La taille de la base de données nécessaire dépend de l'espace des configurations que l'on explore et du nombre de coefficients ajustables choisis.

1.2.3 Entraînement d'un MLIP

L'entraînement d'un potentiel interatomique par apprentissage automatique consiste à ajuster ses coefficients libres à partir d'une base de données représentative de l'espace des configurations ciblées. L'approche la plus simple repose sur un ajustement linéaire, où chaque descripteur est associé à un unique coefficient ajustable. Ces coefficients sont alors déterminés en minimisant une fonction de coût qui dépend généralement de l'erreur quadratique moyenne sur les propriétés physiques ciblées. L'ajustement peut aussi être quadratique, où un coefficient est associé à chaque combinaison de deux descripteurs. Pour modéliser des interactions d'ordre plus élevé entre les descripteurs, les réseaux de neurones sont fréquemment employés.

Pour continuer cette section, quatre stratégies seront présentées, chacune visant à améliorer une qualité particulière du MLIP. Il est important de noter que ces qualités sont fortement interdépendantes. Par exemple, il peut être nécessaire d'augmenter la généralisabilité du potentiel pour améliorer sa transférabilité ou d'accroître sa précision pour améliorer sa stabilité. Ainsi, une attention doit être portée à chacune des stratégies présentées et de son effet sur les qualités du potentiel.

Le premier concept est le nombre de coefficients ajustables, qui influence directement la stabilité du potentiel. Pour améliorer la stabilité, il convient d'utiliser le plus petit nombre de descripteurs et de coefficients tout en atteignant la précision désirée sur le système étudié. Par exemple, un MLIP capable de décrire adéquatement une base d'entraînement avec un modèle linéaire ne devrait pas utiliser des coefficients quadratiques ou un réseau de neurones. De même, si un ensemble de K descripteurs permet de représenter correctement l'environnement atomique, il n'est pas recommandé de l'augmenter. Une méthode pour contrôler le surajustement, c'est-à-dire une situation où le modèle dispose de trop de coefficients par rapport à l'application visée, consiste à diviser la base de données en une base d'entraînement et une base de tests. Alors que l'erreur sur la base d'entraînement tend à diminuer, une augmentation de l'erreur sur la base de tests indique généralement un surajustement. Toutefois, cette tendance n'est pas absolue, il a été rapporté dans la littérature que même dans des cas de surajustements extrêmes, où il y a plus de paramètres que de données, l'erreur sur la base de tests peut rester stable [73]. Un potentiel comportant un trop grand nombre de paramètres libres reste néanmoins beaucoup plus vulnérable à des problèmes de stabilité, notamment lorsqu'il est confronté à des configurations en dehors du sous-espace sur lequel il a été entraîné. Par conséquent, une longue dynamique moléculaire peut être un meilleur indicateur de surajustement.

Les deuxième et troisième stratégies sont fortement liées et visent respectivement à améliorer la précision et à améliorer la généralisabilité du potentiel. Pour améliorer la précision, il est question de réduire la base de

données, ou plus précisément de réduire le volume de l'espace des configurations explorées dans la base de données. Par exemple, comme il sera montré à la section 2.5, un potentiel entraîné uniquement sur la phase FCC de l'or à 0 GPa sera plus précis pour décrire cette phase qu'un potentiel entraîné sur les phases FCC, BCC, HCP et liquide, sur une plage de pressions allant de 0 à 1000 GPa. À l'inverse, pour accroître la généralisabilité, c'est-à-dire la capacité du modèle à représenter des configurations variées, il faut augmenter le volume de l'espace des configurations couvert par la base d'entraînement.

Pour augmenter la transférabilité d'un potentiel, la stratégie est généralement d'injecter plus de physique dans le modèle. Cela peut d'abord se refléter dans la forme des descripteurs et la forme optimale qu'ils devraient avoir est encore ouverte au débat. Ensuite, il est essentiel de s'assurer que l'architecture du modèle permet de capturer les interactions pertinentes. Par exemple, modéliser un transfert de charges nécessite un transfert d'informations entre les descripteurs atomiques. Une autre idée est de rassembler les descripteurs sous la forme d'un potentiel connu plutôt que d'utiliser une simple régression. C'est-à-dire, l'équation 1.38 se réécrirait à partir d'une fonction $\mathcal{F}$ inspirée d'un potentiel physique suivant :

$$P = \mathcal{F} \left(\sum_{k_1} \gamma_{k_1} D_{k_1}, \dots, \sum_{k_P} \gamma_{k_P} D_{k_P} \right) \quad (1.39)$$

$$P_{\text{FS}} = \sum_{k_1} \gamma_{k_1} D_{k_1} + \sqrt{\sum_{k_2} \gamma_{k_2} D_{k_2}},$$

où la deuxième ligne donne l'exemple du potentiel de Finnis–Sinclair.

Une autre façon d'introduire des éléments physiques dans l'architecture est d'utiliser un potentiel analytique auquel on ajoute un MLIP ayant pour objectif de corriger ses erreurs. Cette approche, couramment appelée *delta learning* dans la littérature, repose sur l'idée que le potentiel analytique capture une partie importante de la physique du système, tandis que le MLIP fait une petite correction des écarts restants afin d'obtenir les résultats *ab initio*. Par exemple, le potentiel de Ziegler–Biersack–Littmark (ZBL) [74] est fréquemment utilisé pour modéliser les interactions à courte portée, et un MLIP vient représenter les interactions à moyenne portée [75, 76]. D'autres exemples incluent l'ajout d'une interaction de Coulomb explicite [77], sur laquelle un MLIP représente les autres interactions atomiques.

Une idée semblable est le réglage fin "*finetuning*" utilisé avec les réseaux de neurones. L'approche consiste à débiter la simulation avec un modèle préentraîné statique, auquel on ajoute une ou plusieurs couches supplémentaires. Ces couches supplémentaires sont ensuite entraînées pour reproduire une base de données choisie. Ce type d'entraînement est particulièrement efficace avec les modèles fondamentaux. Ces derniers, entraînés sur des millions de configurations atomiques, atteignent une précision de l'ordre de 50 meV/at sur un ensemble de 215000 structures prototypes aux compositions variées [78]. Ces modèles sont réputés pour leur grande stabilité et représentent ainsi un excellent point de départ pour des simulations numériques.

Avec l'amélioration continue de ces modèles, ils constituent une piste de développement particulièrement prometteuse pour le futur des MLIP.

En résumé, plusieurs qualités interdépendantes permettent de juger de la valeur d'un MLIP : la stabilité, la précision, la généralisabilité et la transférabilité. Chacune de ces qualités peut être améliorée par des stratégies spécifiques, qu'il s'agisse du choix de l'architecture du modèle, de la sélection des données d'entraînement ou de l'intégration de principes physiques dans le modèle. La conception d'un potentiel robuste et fiable repose sur un choix réfléchi de ces différentes considérations.

1.3 Échantillonnage statistique

1.3.1 L'entropie

Afin d'établir une base théorique solide en thermodynamique, il est essentiel de définir comment obtenir la valeur attendue d'une propriété physique d'un système macroscopique à l'équilibre. Plusieurs mesures d'une propriété A sur les systèmes microscopiques constituant le système macroscopique peuvent mener à des valeurs différentes. Cette variabilité peut être attribuée à deux facteurs :

1. **Mélange statistique** : Un système macroscopique à l'équilibre est un mélange statistique de plusieurs états microscopiques distincts.
2. **Indéterminisme quantique** : Une mesure de la même propriété sur deux systèmes quantiques identiques peut produire des résultats différents en raison de l'indéterminisme intrinsèque des états quantiques.

Un état macroscopique est défini par l'ensemble des états microscopiques visités $|\psi_\alpha\rangle$ affectés d'une probabilité q_α d'être visités. La moyenne statistique d'une grandeur A s'obtient en moyennant sur ces états microscopiques la moyenne quantique $\langle\psi_\alpha|A|\psi_\alpha\rangle$ avec la loi de probabilité q_α :

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle &= \sum_{\alpha} q_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | A | \psi_{\alpha} \rangle, \\
 &= \sum_{k, k', \alpha} q_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | u_k \rangle \langle u_k | A | u_{k'} \rangle \langle u_{k'} | \psi_{\alpha} \rangle, \\
 &= \sum_{k, k'} \langle u_{k'} | D | u_k \rangle \langle u_k | A | u_{k'} \rangle, \\
 &= \sum_{k'} \langle u_{k'} | D A | u_{k'} \rangle, \\
 &= \text{Tr}[DA],
 \end{aligned} \tag{1.40}$$

où la relation de fermeture a d'abord été utilisée, puis l'opérateur densité D introduit. Les $|u_k\rangle$ sont les états propres de l'opérateur A . Celui-ci est défini comme :

$$D = \sum_{\alpha} q_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}|. \quad (1.41)$$

À partir de l'opérateur densité, l'entropie d'un système quantique, aussi appelée entropie de Von Neumann, est définie par :

$$S(D) = -k_B \text{Tr}[D \ln D]. \quad (1.42)$$

Avant de dériver les quantités thermodynamiques pour les ensembles canonique et grand-canonique qui sont traités dans ce manuscrit, l'ensemble microcanonique sera traité. Cet ensemble permet de dériver des quantités thermodynamiques importantes.

1.3.2 Ensemble microcanonique

Considérons tout d'abord un système microscopique simple où l'énergie, le volume et le nombre de particules sont constants. Ce système est décrit par l'ensemble microcanonique (NVE). Dans celui-ci et en vertu du postulat fondamental de la physique statistique, tous les micro-états sont de même énergie et donc équiprobables. En notant M comme le nombre de micro-états accessibles, l'équation 1.41 permet d'exprimer la matrice densité comme :

$$D = \frac{1}{M} \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}|. \quad (1.43)$$

Ainsi, l'entropie peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Tr}[D \ln D], \\ &= -k_B \ln \left[\frac{1}{M} \right] \text{Tr}[D], \\ &= k_B \ln M. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Pour un système macroscopique, on peut approximer le spectre d'énergie comme continu, ce qui permet d'exprimer M par rapport au spectre d'énergie $\rho(E)$ selon :

$$M = \rho(E) dE. \quad (1.45)$$

La densité d'états d'énergie $\rho(E)$ est définie telle que le nombre total de micro-états à l'énergie E s'écrit $M = \rho(E) dE$. Une deuxième fonction $\Omega(E) = \rho(E) \delta E$ est introduite, représentant le nombre d'états accessibles à l'énergie E et δE désigne l'incertitude macroscopique sur la valeur de l'énergie. Contrairement à la densité,

cette deuxième fonction est sans dimension, ce qui permet d'écrire :

$$M = \Omega(E) \frac{dE}{\delta E}. \quad (1.46)$$

L'entropie du système s'exprime à partir du nombre d'états accessibles comme :

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \left[\Omega(E) \frac{dE}{\delta E} \right], \\ &= k_B \left(\ln [\Omega(E)] + \ln \left[\frac{dE}{\delta E} \right] \right), \\ &= k_B \ln [\Omega(E)]. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Dans ce développement, le second terme ($\frac{dE}{\delta E}$) est négligeable par rapport au premier (Ω). Une certaine attention doit être portée au terme qui est négligé puisqu'il contient des unités d'énergie. Suivant la discussion présente dans *Éléments de physique statistique* [79], le logarithme de la densité d'états d'un système macroscopique est de l'ordre de N , c'est-à-dire du nombre d'Avogadro. Si on pose une valeur arbitraire de 1 mJ pour δE , une unité adaptée pour l'étude des systèmes macroscopiques, alors le second terme vaut -6.9. En transformant les unités en eV, le terme est augmenté et vaut maintenant 36, ce qui est encore négligeable par rapport à 10^{23} . Peu importe le changement d'unités, ce second terme est négligeable pour un système macroscopique et le système doit être macroscopique pour permettre de traiter le spectre d'énergie comme continu. Cette expression de l'entropie, valable seulement pour les systèmes macroscopiques, est appelée entropie de Boltzmann.

En dérivant cette fonction par rapport à l'énergie, on obtient :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B \frac{\partial \ln[\Omega(E)]}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad (1.48)$$

où $\beta = (k_B T)^{-1}$ est appelé bêta thermodynamique ou température statistique. La température thermodynamique apparaît dans cette relation et est définie comme :

$$T := \left[k_B \frac{\partial \ln[\Omega(E)]}{\partial E} \right]^{-1}. \quad (1.49)$$

Pour continuer l'analyse, on assouplit la contrainte initiale du problème en permettant au volume de varier. Cet ensemble est équivalent à deux systèmes isolés séparés par un piston. Le volume total est fixe, mais le volume des systèmes individuels peut fluctuer : $V_1 + V_2 = V$. L'équilibre est atteint lorsque le nombre total de micro-états $\Omega(E_1, V_1)\Omega(E_2, V_2)$ est maximal en vertu du postulat fondamental appliqué à l'ensemble des deux sous-systèmes. En dérivant l'entropie par rapport au volume tout en gardant l'énergie constante, on

peut obtenir une deuxième variable thermodynamique importante, la pression P qui est définie comme :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \left(k_B \frac{\partial \ln[\Omega(E, V)]}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \quad (1.50)$$

L'équilibre est atteint lorsque les pressions des deux systèmes sont égales. Comme dans le cas de la température, cette équation est la définition de la pression.

Enfin, on peut permettre un échange de particules entre les deux systèmes. Cet ensemble correspond à l'ensemble précédent, mais avec une paroi poreuse entre les systèmes. Cet échange de particules se fait en conservant l'énergie et le volume total constants. Ce nouvel ensemble permet d'introduire une troisième quantité essentielle, le potentiel chimique μ défini comme :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = \left(k_B \frac{\partial \ln[\Omega(E, V, N)]}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (1.51)$$

L'équilibre est atteint lorsque les potentiels chimiques des deux systèmes sont égaux. Ces définitions de la température, de la pression et du potentiel chimique sont des fondements de la théorie de la thermodynamique. Ces quantités seront réutilisées dans les ensembles canonique et grand-canonique.

1.3.3 Ensembles canonique et grand-canonique

L'entropie est une grandeur thermodynamique fondamentale qui doit être maximisée pour un système isolé sous les contraintes imposées par le système macroscopique. Dans l'ensemble microcanonique, chaque état est équiprobable, ce qui limite la forme de la matrice densité D . Dans l'ensemble canonique, le système échange de l'énergie avec un réservoir extérieur. Dans l'ensemble grand-canonique, le système échange de l'énergie et des particules avec ce réservoir extérieur. Puisque le système n'est plus isolé, il existe deux méthodes afin d'obtenir l'entropie et l'opérateur densité, qui décrit la loi de probabilité sur les micro-états dans ce nouvel ensemble statistique :

1. Il faut maximiser l'entropie totale de l'ensemble contenant un système et un réservoir. Cet ensemble est considéré comme isolé.
2. L'entropie du système peut être maximisée sous contraintes.

La deuxième méthode est utilisée ici, et ainsi l'entropie est maximisée à l'aide de la méthode des multiplicateurs de Lagrange [80] tout en respectant les contraintes imposées par le système macroscopique. Sachant que la fonction à maximiser $f(x)$ est l'entropie $S(D)$ et que les i contraintes $g_i(x)$ sont :

$$\sum_i \lambda_i g_i(x) = \sum_i \lambda_i \text{Tr}[DA_i] + \lambda_0 \text{Tr}[D], \quad (1.52)$$

où le dernier terme impose la normalisation de l'opérateur densité. Alors, l'entropie peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned} L(x, \lambda) &= f(x) - \sum_i \lambda_i g_i(x), \\ S(D, \lambda) &= S(D) - \sum_i \lambda_i \text{Tr}[DA_i] - \lambda_0 \text{Tr}[D]. \end{aligned} \quad (1.53)$$

Sachant que l'entropie est à un maximum par rapport à une variation de la matrice densité D :

$$\begin{aligned} \frac{\delta S(D, \lambda)}{\delta D} &= -k_B (\ln D)^T - k_B - \sum_i \lambda_i A_i^T - \lambda_0, \\ 0 &= \ln D + 1 + \sum_i \frac{\lambda_i A_i}{k_B} + \frac{\lambda_0}{k_B}. \end{aligned} \quad (1.54)$$

En isolant D , on obtient :

$$\begin{aligned} D &= e^{-\sum_i \frac{\lambda_i A_i}{k_B}} e^{-\left(1 + \frac{\lambda_0}{k_B}\right)}, \\ &= \frac{e^{-\sum_i \frac{\lambda_i A_i}{k_B}}}{e^{\left(1 + \frac{\lambda_0}{k_B}\right)}}, \\ &= \frac{e^{-\sum_i \frac{\lambda_i A_i}{k_B}}}{Z}. \end{aligned} \quad (1.55)$$

Sachant que $\text{Tr}(D) = 1$, le dénominateur peut être exprimé comme une constante de normalisation Z . Cette constante de normalisation a une grande importance en physique et est nommée fonction de partition. Elle est définie comme :

$$Z = \text{Tr} \left[e^{-\sum_i \frac{\lambda_i A_i}{k_B}} \right]. \quad (1.56)$$

Dans l'ensemble canonique, la contrainte est que l'énergie moyenne doit être constante. Dans l'ensemble grand-canonique, les contraintes sont que l'énergie moyenne et le nombre de particules moyen doivent être constants. Les multiplicateurs de Lagrange λ_i correspondent aux variables conjuguées des opérateurs A_i . En multipliant des variables conjuguées, on obtient des unités d'énergie. En utilisant les équations 1.40 et 1.55, la valeur moyenne d'un opérateur peut s'exprimer à partir de la fonction de partition comme :

$$\begin{aligned} \langle A_i \rangle &= \text{Tr}[DA_i], \\ &= \sum_{\alpha} \left(\frac{e^{-\sum_i \frac{\lambda_i A_i}{k_B}} A_{\alpha}}{Z} \right), \\ &= \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} \right). \end{aligned} \quad (1.57)$$

L'entropie peut être réécrite comme :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Tr} D \ln D, \\ &= k_B \ln Z + \sum_i \lambda_i \langle A_i \rangle. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Par conséquent, la dérivée de l'entropie par rapport à la valeur moyenne d'un observable donne les multiplicateurs de Lagrange :

$$\frac{\partial S}{\partial \langle A_i \rangle} = \lambda_i. \quad (1.59)$$

Ainsi, il est dit que les variables naturelles de Z sont les multiplicateurs de Lagrange λ_i qui sont des grandeurs intensives. Les variables naturelles de l'entropie S sont les valeurs moyennes $\langle A_i \rangle$ qui sont des grandeurs extensives. Les grandeurs intensives ne dépendent pas de la taille du système, contrairement aux grandeurs extensives qui croissent avec celle-ci.

Avec ces outils mathématiques, la forme précise des λ_i dans les ensembles canonique et grand-canonique peuvent être définis. Ces définitions permettront également d'évaluer la stabilité relative de différentes configurations. Dans l'ensemble canonique, le système est maintenu à température, volume et nombre de particules constants (NVT). Ainsi, la seule grandeur extensive susceptible de changer entre les micro-états est l'énergie. D'après l'équation 1.56, on peut écrire la fonction de partition comme :

$$Z_{\text{can}} = \text{Tr} [e^{-\beta H}], \quad (1.60)$$

où H est l'hamiltonien du système. En utilisant Z et les équations 1.58 et 1.48, l'entropie s'exprime comme :

$$S_{\text{can}} = k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln[Z_{\text{can}}]. \quad (1.61)$$

Pour simplifier cette expression, il est courant d'isoler la fonction de partition et de simplifier le terme en énergie, ce qui permet d'introduire l'énergie libre de Helmholtz F définie selon :

$$F := -k_B T \ln[Z_{\text{can}}] = \langle E \rangle - TS, \quad (1.62)$$

où l'énergie moyenne contient une contribution potentielle et une contribution cinétique. Cette énergie libre permet de définir la stabilité relative de différentes configurations macroscopiques, par exemple de différentes phases d'un système. De façon analogue, en permettant des fluctuations du nombre de particules N , on passe à l'ensemble grand-canonique. Dans cet ensemble, l'entropie est définie comme :

$$S_{\text{GC}} = k_B \beta \langle E \rangle - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} + k_B \ln[Z_{\text{GC}}]. \quad (1.63)$$

Son potentiel est le grand potentiel Ω_{GC} qui est défini comme :

$$\Omega_{GC} = -k_B T \ln[Z_{GC}] = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle. \quad (1.64)$$

Comme dans le cas canonique, le potentiel permet de déterminer la stabilité relative de différentes configurations. Pour compléter l'analyse, il serait possible de permettre des fluctuations de volume, auquel cas l'ensemble statistique serait μPT et l'entropie serait définie comme :

$$S_{\mu PT} = k_B \beta \langle E \rangle + \frac{P \langle V \rangle}{T} - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} + k_B \ln[Z_{\mu PT}], \quad (1.65)$$

et son potentiel serait :

$$\Omega_{\mu PT} = -k_B T \ln[Z_{\mu PT}] = \langle E \rangle - TS + P \langle V \rangle - \mu \langle N \rangle. \quad (1.66)$$

Les différents potentiels définis dans les ensembles permettent de définir la stabilité relative des différentes configurations. Ces potentiels sont une quantité centrale nécessaire aux simulations Monte Carlo, un type de simulation qui sera vu à la section 1.3.4.

1.3.4 Théorie Monte Carlo

Une simulation Monte Carlo est une méthode numérique permettant d'estimer des grandeurs physiques à l'aide d'un processus stochastique. Elle repose sur la génération d'un grand nombre de configurations reproduisant une distribution de probabilité donnée et permet notamment de traiter des systèmes complexes pour lesquels une solution analytique est inatteignable. Une sous-catégorie des simulations Monte Carlo est celle utilisant les chaînes de Markov. Dans une chaîne de Markov, le système évolue de façon stochastique et la probabilité de transition vers un nouvel état dépend seulement de l'état actuel. Cette probabilité est déterminée par l'algorithme de Metropolis–Hastings qui dépend des potentiels thermodynamiques présentés à la sous-section 1.3.3.

Avant de présenter cet algorithme, il est important d'introduire le concept d'échantillonnage d'importance sur lequel repose les fondements du formalisme Monte Carlo. L'échantillonnage d'importance consiste à privilégier l'échantillonnage des configurations selon leur importance statistique. Chaque configuration est échantillonnée avec une probabilité dépendant de son volume dans l'espace des configurations de façon à ce que la moyenne des valeurs d'une propriété P sur L configurations échantillonnées converge vers la moyenne thermodynamique définie à l'équation 1.57. Lorsque L tend vers l'infini, on obtient alors l'expression :

$$\langle P \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L P_i. \quad (1.67)$$

L'algorithme de Metropolis–Hastings permet d'effectuer un échantillonnage respectant cette condition, même dans le cas de systèmes complexes comme des solides cristallins dans les ensembles thermodynamiques introduits à la sous-section 1.3.3.

Pour bien comprendre cet algorithme, il faut définir deux autres notions : la matrice de transition π et la distribution limite ρ . La matrice de transition π dicte l'évolution du système telle que l'élément π_{mn} représente la probabilité de passer de l'état initial m vers un état final n . La distribution limite ρ décrit l'équilibre stationnaire du système et elle doit être invariante sous l'application de la matrice de transition :

$$\rho\pi = \rho. \quad (1.68)$$

Pour bien illustrer ces notions, considérons un exemple simple inspiré de [81]. Considérons un système à deux états : $\uparrow$ et $\downarrow$. Chaque jour, une mesure est effectuée afin de déterminer l'état du système. Si le système est dans l'état $\uparrow$, il a une probabilité de 75 % d'être dans l'état $\uparrow$ le lendemain. Si le système est dans l'état $\downarrow$, alors il a une probabilité de 60 % d'être dans l'état $\downarrow$ le lendemain. En utilisant la méthode Monte Carlo, il est possible de déterminer le nombre moyen de mesures où le système est dans chacun des deux états. Dans cet exemple, la matrice de transition est définie selon :

$$\pi = \begin{pmatrix} 0.75 & 0.25 \\ 0.4 & 0.6 \end{pmatrix}. \quad (1.69)$$

On débute le calcul en supposant une chance égale d'être dans les deux états, bien que cela ne soit pas nécessaire puisqu'un système ergodique convergera vers la distribution limite peu importe le point de départ. À la première étape, la distribution de probabilité est alors :

$$\rho^{(1)} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \end{pmatrix}. \quad (1.70)$$

L'évolution du système est obtenue par l'application itérative de la matrice de transition π telle que :

$$\begin{aligned} \rho^{(2)} &= \rho^{(1)}\pi = \begin{pmatrix} 0.575 & 0.425 \end{pmatrix}, \\ \rho^{(3)} &= \rho^{(2)}\pi = \begin{pmatrix} 0.6012 & 0.3988 \end{pmatrix}, \\ &\vdots \\ \rho &= \rho\pi = \begin{pmatrix} 0.6154 & 0.3846 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.71)$$

L'état stationnaire obtenu après un grand nombre d'itérations correspond à la distribution limite ρ . L'hypothèse d'ergodicité est généralement effectuée dans les simulations Monte Carlo.

Bien que l'exemple précédent ait permis d'introduire des concepts importants, celui-ci était particulièrement simple puisqu'il ne comportait que deux états. Comme mentionné dans la discussion associée à l'équation 1.47, il y a un nombre démesuré de micro-états dans un solide cristallin. Même avec des conditions aux limites périodiques, il est impossible de représenter explicitement l'ensemble des états accessibles. Pour contourner cette difficulté, la condition d'équilibre est d'abord exprimée localement par :

$$\sum_m \rho_m \pi_{mn} = \rho_n \quad \forall n. \quad (1.72)$$

Toutefois, la condition d'équilibre locale nécessite de connaître toutes les transitions menant à l'état final n , ce qui est irréaliste pour un système macroscopique. Pour remédier à ce problème, on impose la condition de réversibilité microscopique, ou bilan détaillé dans le contexte des simulations Monte Carlo. La réversibilité microscopique garantit que la condition d'équilibre est respectée sans nécessiter une connaissance de tous les états du système, au prix d'être plus restrictive que cette dernière. Elle définit que chaque transition est en équilibre avec sa transition inverse et s'exprime comme :

$$\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm}. \quad (1.73)$$

La méthode de Metropolis permet de réexprimer la matrice de transition π à l'aide d'une matrice sous-jacente α_{mn} et de la distribution limite ρ_n de façon à effectuer un échantillonnage stochastique convergeant vers une distribution visée [82]. La matrice sous-jacente α exprime la probabilité d'essayer une transition. Dans le cas de systèmes dans l'ensemble canonique où l'échantillonnage n'est pas biaisé, cette matrice est symétrique. Dans l'ensemble grand-canonique, α n'est généralement pas symétrique. La matrice de transition s'exprime alors comme :

$$\begin{aligned} \pi_{mn} &= \alpha_{mn} & \text{si } \alpha_{nm}\rho_n \geq \alpha_{mn}\rho_m, \quad m \neq n, \\ \pi_{mn} &= \alpha_{mn} \left(\frac{\alpha_{nm}\rho_n}{\alpha_{mn}\rho_m} \right) & \text{si } \alpha_{nm}\rho_n < \alpha_{mn}\rho_m, \quad m \neq n. \end{aligned} \quad (1.74)$$

Le rapport entre les éléments de α est essentiel pour respecter l'entropie lors de l'échantillonnage. En pratique, l'application de la matrice de transition sur une configuration initiale se divise en deux étapes : la proposition d'une nouvelle configuration et l'acceptation ou le refus de cette configuration.

La matrice sous-jacente α a pour rôle de proposer une nouvelle configuration. La probabilité d'accepter cette configuration dépend des distributions limites et de α , lorsque cette dernière n'est pas symétrique. Pour échantillonner un solide cristallin, l'étape de proposition dépend fortement du système physique, de l'ensemble thermodynamique et du phénomène étudié. Chaque logiciel utilise ses propres stratégies de génération. Dans le cadre de ce travail, le code GAMMON, que j'ai entièrement conçu et développé, est utilisé. Le fonctionnement de ce code et l'algorithme de proposition des configurations sont présentés en détail au

chapitre 3. La suite de cette section est dédiée à la deuxième étape du processus : la détermination des probabilités d'acceptation.

Enfin, il convient de noter qu'il n'y a pas de notion de temps dans le formalisme Monte Carlo. Celui-ci ne vise pas à reproduire la dynamique du système, mais seulement à générer des configurations représentatives de la distribution visée. Ainsi, la méthode ne peut être utilisée que pour simuler des systèmes à l'équilibre.

1.3.5 Probabilité d'acceptation dans l'ensemble grand-canonique

Dans la méthode de Metropolis, une configuration proposée n est générée en appliquant un élément de la matrice sous-jacente α_{mn} sur une configuration initiale m . L'élément de la matrice sous-jacente est déterminé de façon stochastique. La configuration finale n est ensuite acceptée ou rejetée de façon stochastique à partir du rapport des distributions limites de la configuration finale et initiale. Lorsque la matrice sous-jacente α est asymétrique, c'est-à-dire dans le cas d'un échantillonnage biaisé, la probabilité d'acceptation doit être corrigée à l'aide du rapport α_{mn}/α_{nm} pour garantir la convergence vers la distribution cible. Ce rapport permet de tenir compte de l'entropie entre les différentes configurations.

Cette section dérive les probabilités d'acceptation pour une simulation d'absorption de l'hydrogène dans un solide cristallin en trois étapes. D'abord, le rapport entre les éléments de α et leur élément inverse sera calculé. Ensuite, le rapport des distributions limites sera dérivé à partir de la fonction de partition. Enfin, les probabilités d'acceptation seront obtenues et l'algorithme général sera présenté avec les considérations techniques nécessaires à leur mise en œuvre dans un cas pratique.

Matrice sous-jacente

La matrice α est construite à partir des opérations définies à la section 3.1.2. Trois types d'opérations sont considérés : le déplacement d'un atome, l'insertion d'un atome et la suppression d'un atome. L'opération de déplacement contient son inverse, tandis que la suppression est l'inverse de l'insertion.

Lors d'une simulation dans l'ensemble grand-canonique, la probabilité de tenter une insertion ou une suppression est contrôlée par un hyperparamètre C , qui sera considéré égal entre les deux types d'opérations. Dans un cadre quantique, les éléments de α sont des probabilités, car l'espace des états possède généralement une base dénombrable d'états propres. Dans un cadre classique, l'espace des configurations est continu et les éléments de α sont des densités de probabilité. On ne peut plus parler de matrice au sens propre, mais plutôt d'un ensemble.

Dans le cas d'un déplacement, un atome i parmi les N présents est déplacé dans le volume V . La densité de probabilité d'effectuer un déplacement est divisée en trois contributions : la probabilité de proposer un déplacement $1/C_D$, la probabilité de sélectionner l'atome i et la densité de probabilité de sélectionner le point

d'arrivée dans le volume V . La quantité de mouvement de l'atome suit la distribution de Maxwell-Boltzmann afin de respecter la température macroscopique T du système. La densité de probabilité de proposer un déplacement de la configuration m vers la configuration n s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\alpha_{mn} = \alpha_{nm} &= h^3 \frac{1}{C_D} \frac{1}{N} \left[\int d\mathbf{r} \right]^{-1}, \\ &= \frac{1}{C_D N V}.\end{aligned}\tag{1.75}$$

où h est la constante de Planck. L'opération inverse α_{nm} a exactement la même probabilité, ce qui confirme que α est symétrique pour les opérations de déplacement.

Pour une insertion, un élément de α est séparé en deux contributions : la probabilité d'essayer une insertion $1/C$ et la densité de probabilité d'insérer l'atome à une position dans V . Ainsi, les éléments de α s'expriment comme :

$$\begin{aligned}\alpha_{mn} &= \frac{h^3}{C} \left[\int d\mathbf{r} \right]^{-1}, \\ &= \frac{1}{C V},\end{aligned}\tag{1.76}$$

Pour une suppression, l'état initial n contient $N + 1$ atomes et l'état final m contient N atomes, ce qui permet de la comparer directement à l'opération d'ajout. Un élément de α se sépare en deux facteurs : la probabilité d'essayer une suppression $1/C$ et la probabilité de sélectionner un atome à retirer. Ainsi :

$$\alpha_{nm} = \frac{1}{C(N + 1)}.\tag{1.77}$$

Le rapport des éléments de α entre insertion et suppression exprime l'asymétrie de α qui s'écrit comme :

$$\text{Ajout cas général : } \frac{\alpha_{nm}}{\alpha_{mn}} = \frac{V}{(N + 1)}.\tag{1.78}$$

Il est possible d'optimiser la simulation en restreignant les déplacements et les insertions à un sous-ensemble du volume total de la cellule. On suppose alors que toute transition menant à une configuration où un atome se trouve à l'extérieur de ce sous-volume sera rejetée en raison du rapport des distributions limites. Cette approximation doit être justifiée pour chaque système étudié et à chaque point thermodynamique. Dans le cadre de l'absorption de l'hydrogène, les atomes d'hydrogène sont restreints à des sites d'absorption prédéfinis, chacun sphérique et de même rayon. Chaque site est de volume V_s et peut accueillir au plus un atome. Pour que ce formalisme soit valide, il ne doit pas y avoir de chevauchement entre les sites. Dans le cas où ces conditions sont respectées, les éléments de α restent symétriques pour une opération de déplacement et conservent la même forme que précédemment pour une suppression.

Pour une opération d'insertion, les éléments de α doivent être recalculés. La densité de probabilité se décompose alors en quatre facteurs : la probabilité de proposer une insertion, la probabilité de choisir un site parmi les $N_s - N$ sites disponibles, la densité de probabilité de sélectionner une position dans le voisinage du site et la densité de probabilité associée au choix de sa quantité de mouvement. On obtient alors :

$$\begin{aligned}\alpha_{mn} &= \frac{h^3}{C} \frac{1}{(N_s - N)} \left[\int_{V_s} d\mathbf{r} \right]^{-1}, \\ &= \frac{1}{C V_s (N_s - N)},\end{aligned}\tag{1.79}$$

où N_s est le nombre total de sites d'absorption et l'intégrale sur les positions est effectuée sur tous les sites d'absorption accessibles. Si aucun site d'absorption n'est disponible, α_{mn} est par définition nul. Le rapport entre insertion et suppression devient alors :

$$\text{Ajout cas site : } \frac{\alpha_{nm}}{\alpha_{mn}} = \frac{V_s (N_s - N)}{(N + 1)}.\tag{1.80}$$

Un troisième cas est celui où les atomes sont restreints à l'énergie minimale des sites d'absorption. Ce cas est utilisé pour conserver un formalisme quantique dans les simulations grand-canoniques Monte Carlo puisque l'espace d'état reste discret. Encore une fois, les opérations de déplacement sont symétriques dans la matrice sous-jacente et la probabilité de proposer une suppression conserve la même forme. L'insertion se divise désormais en trois facteurs : la probabilité de proposer une insertion, la probabilité de choisir un site parmi les $N_s - N$ sites disponibles et la probabilité d'occuper le niveau d'énergie quantique. Comme les simulations sont effectuées à 300 K, il est supposé que les atomes restent dans leur état fondamental durant toute la simulation. Cette approximation sera justifiée au chapitre 3. On obtient alors :

$$\alpha_{mn} = \frac{1}{C(N_s - N)}.\tag{1.81}$$

et l'asymétrie de α devient :

$$\text{Ajout cas quantique : } \frac{\alpha_{nm}}{\alpha_{mn}} = \frac{(N_s - N)}{(N + 1)}.\tag{1.82}$$

Pour conclure cette section, on remarque que les cas 1 et 2 permettent d'échantillonner le système dans un cadre classique, tandis que le cas 3 adopte une approche quantique. Dans un cadre classique, la position et la quantité de mouvement sont deux quantités indépendantes. Pour accélérer la convergence des propriétés thermodynamiques, l'échantillonnage est seulement effectué sur les positions. À partir du théorème d'équipartition, l'énergie cinétique de $3/2 k_B T$ est ajoutée après l'échantillonnage afin d'estimer l'énergie totale du système. À l'inverse, dans un cadre quantique, il n'est pas possible de séparer l'énergie en contributions potentielle et cinétique. Ainsi, l'énergie totale du système est échantillonnée dans le cas 3.

Distribution limite

Une fois un déplacement proposé, celui-ci est accepté de façon stochastique proportionnellement au volume, ou à la densité de volume, de l'espace d'état occupé par chaque configuration. Cette quantité est déterminée à partir du rapport entre les distributions limites des configurations finales et initiales. Ces distributions limites sont dérivées à partir de la fonction de partition Z .

Dans l'ensemble canonique, la fonction de partition s'écrit :

$$Z_{\text{can}} = \text{Tr} [e^{-\beta H}] \approx \left[\prod_s \frac{1}{N_s!} \frac{1}{h^{3N_s}} \int d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_{N_s} e^{-\beta E_k(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_s}, m_s)} \right] \left[\int \prod_s d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_s} e^{-\beta \Omega_{\text{can}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_s})} \right], \quad (1.83)$$

où s désigne les différentes espèces atomiques, N_s le nombre d'atomes de type s et h la constante de Planck. La limite continue (système classique) a été appliquée. Les divisions par $N_s!$ sont dues à l'indiscernabilité entre les particules. L'énergie cinétique $E_k(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_s}, m_s)$ dépend des quantités de mouvement $\mathbf{p}_i$ de chaque atome i de chaque configuration de l'espace de phases et de la masse des atomes m_s alors que l'énergie potentielle dans l'ensemble canonique $\Omega_{\text{can}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_s}) = E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_s})$ dépend de leurs positions $\mathbf{r}_i$. Les intégrales sont effectuées sur toutes les positions $\mathbf{r}$ et toutes les quantités de mouvement $\mathbf{p}$ de chaque configuration n de l'espace de phases.

Il est important de distinguer le potentiel thermodynamique, qui s'écrit dans l'ensemble canonique comme $\Omega_{\text{can}} = F$, et le potentiel d'une configuration, qui s'exprime dans l'ensemble canonique comme $\Omega_{\text{can},n}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_s}) = E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_s})$. L'application de la trace dans un cadre quantique ou d'intégrales sur les positions et les quantités de mouvement dans un cadre classique permet de passer du potentiel d'une configuration au potentiel thermodynamique. C'est-à-dire, dans un cadre quantique, la relation entre ces deux quantités s'écrit comme :

$$\text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}}] = e^{-\beta F}, \quad (1.84)$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien du système. Dans un cadre classique, l'hamiltonien est remplacé par l'énergie totale.

Dans le cadre des simulations Monte Carlo ou de dynamique moléculaire classiques, chaque particule est étiquetée tout au long de sa trajectoire. Ainsi, les particules sont discernables, ce qui implique que le facteur de correction $1/N!$ disparaît. Pour expliciter cette subtilité, considérons un système de deux particules nommé $S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ faisant référence à leur position. En physique statistique, $S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ et $S(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ correspondent au même micro-état et ne doivent donc intervenir qu'une seule fois dans la fonction de partition. Au contraire, dans une simulation, ces deux systèmes sont considérés comme différents, tel que l'échantillonnage n'est pas effectué sur le même espace en physique statistique et en simulation. C'est-à-dire, un échantillonnage effectué à l'aide d'une simulation n'échantillonne pas de façon ergodique un système de particules indiscernables. Pour

corriger ce surcomptage, la fonction de partition est modifiée pour s'exprimer comme :

$$Z_{\text{can}} = \text{Tr} [e^{-\beta H}] \approx \left[\prod_s \frac{1}{h^{3N_s}} \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_{N_s} e^{-\beta E_k(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_s}, m_s)} \right] \left[\int \prod_s d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_s} e^{-\beta \Omega_{\text{can}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_s})} \right]. \quad (1.85)$$

Dans la fonction de partition, une intégrale sur les quantités de mouvement est présente. Celle-ci s'évalue selon :

$$\prod_s \frac{1}{h^{3N_s}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_{N_s} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_s} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_s}} = \prod_s \frac{1}{\Lambda_s(T)^{3N_s}}, \quad (1.86)$$

où la longueur d'onde thermique de de Broglie $\Lambda(T)$ a été introduite :

$$\Lambda_s(T) = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_s k_B T}}, \quad (1.87)$$

avec m_s la masse d'un atome de l'élément s . Pour alléger la notation, la dépendance en température de Λ ne sera pas écrite explicitement dans la suite du manuscrit.

La distribution limite ρ_n correspond à la probabilité d'occuper un micro-état n . Dans le cadre Monte Carlo classique, ce micro-état correspond à une configuration n , qui suit une distribution de Boltzmann telle que :

$$\rho_n = \left[\prod_s \frac{1}{\Lambda_s^{3N_s}} \right] \frac{e^{-\beta \Omega_{\text{can},n}}}{Z_{\text{can}}}. \quad (1.88)$$

Il est à noter que cette équation est seulement valide dans le cadre classique. Dans un cadre quantique, le potentiel microscopique Ω contiendrait l'énergie potentielle et cinétique, tel que les intégrales ne pourraient pas être évaluée indépendamment. Avec le potentiel microscopique quantique, le terme entre crochet disparaîtrait, ce qui donnerait la probabilité d'occuper un micro-état dans le régime quantique.

Dans le cadre classique et quantique, le rapport entre les distributions limites s'exprime de la même façon, où le potentiel microscopique inclut (classique) ou n'inclut pas (quantique) l'énergie cinétique, tel que :

$$\begin{aligned} \frac{\rho_n}{\rho_m} &= e^{-\beta(\Omega_{\text{can},n} - \Omega_{\text{can},m})}, \\ &= e^{-\beta \Delta \Omega_{\text{can},nm}}. \end{aligned} \quad (1.89)$$

Dans l'ensemble grand-canonique, le potentiel thermodynamique s'écrit :

$$\Omega_{\text{GC}} = F - \mu \langle N \rangle. \quad (1.90)$$

Le potentiel microscopique grand-canonique associé à une configuration devient :

$$\Omega_{\text{GC},n} = E - \mu N. \quad (1.91)$$

où seul le nombre de particule d'un type d'atomique N peut varier selon son potentiel chimique μ . La fonction de partition grand-canonique peut s'écrire en termes de la fonction de partition canonique comme :

$$Z_{GC} = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_{can}(N, V, T). \quad (1.92)$$

Dans l'ensemble grand-canonique, la distribution limite d'une configuration n s'écrit :

$$\rho_n = \left[\prod_s \frac{1}{\Lambda_s^{3N_s}} \right] \frac{e^{-\beta\Omega_{GC,n}}}{Z_{GC}}. \quad (1.93)$$

Comme dans le cas canonique, cette expression correspond au cas classique où le potentiel microscopique ne contient pas l'énergie cinétique. Dans le cas quantique, le potentiel microscopique contient l'énergie cinétique et le terme entre crochet disparaît. Le rapport entre les distributions limites s'écrit alors comme :

$$\begin{aligned} \frac{\rho_n}{\rho_m} &= \left[\frac{\Lambda^{3M}}{\Lambda^{3N}} \right] e^{-\beta(\Omega_{GC,n} - \Omega_{GC,m})}, \\ &= \left[\frac{\Lambda^{3M}}{\Lambda^{3N}} \right] e^{-\beta\Delta\Omega_{GC,nm}}, \end{aligned} \quad (1.94)$$

où M et N désigne le nombre d'atome de l'élément chimique qui varie dans les configurations m et n . Encore une fois, dans le cas quantique, le terme entre crochet disparaît et le potentiel microscopique contient l'énergie cinétique.

Probabilité d'acceptation

Maintenant que les rapports des éléments de α et de la distribution limite ont été calculés, il est possible d'exprimer la matrice de transition π en fonction d'une probabilité de proposer une configuration et une probabilité de l'accepter. Soit le résultat de l'équation 1.74 :

$$\begin{aligned} \pi_{mn} &= \alpha_{mn} & \text{si } \alpha_{nm}\rho_n \geq \alpha_{mn}\rho_m, \quad m \neq n, \\ \pi_{mn} &= \alpha_{mn} \left(\frac{\alpha_{nm}\rho_n}{\alpha_{mn}\rho_m} \right) & \text{si } \alpha_{nm}\rho_n < \alpha_{mn}\rho_m, \quad m \neq n. \end{aligned}$$

Dans cette expression, la probabilité de proposer une configuration est α_{mn} et la probabilité d'accepter la configuration est le terme en parenthèses. La probabilité d'acceptation est égale à 1 si $\alpha_{nm}\rho_n \geq \alpha_{mn}\rho_m$, ce qui reviendrait à avoir une probabilité supérieure à 100 % dans le rapport de la deuxième ligne. Cette équation peut s'écrire explicitement en séparant les probabilités d'acceptation selon le type d'opération. À partir de

l'équation 1.78 et 1.94, les probabilités d'acceptation dans le cas général s'écrivent :

$$\begin{aligned}
N \text{ constant} : \mathcal{P} &= \min \left[1, e^{-\beta(\Omega_{GC,n} - \Omega_{GC,m})} \right], \\
\text{Insertion} : \mathcal{P} &= \min \left[1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta(\Omega_{GC,n} - \Omega_{GC,m})} \right], \\
\text{Suppression} : \mathcal{P} &= \min \left[1, \frac{\Lambda^3 N}{V} e^{-\beta(\Omega_{GC,n} - \Omega_{GC,m})} \right].
\end{aligned} \tag{1.95}$$

Pour le cas de sites d'absorption prédéfinis, le rapport des éléments est obtenu avec l'équation 1.80, menant aux équations :

$$\begin{aligned}
N \text{ constant} : \mathcal{P}_{\text{site}} &= \min \left[1, e^{-\beta(\Omega_{GC,n} - \Omega_{GC,m})} \right], \\
\text{Insertion} : \mathcal{P}_{\text{site}} &= \min \left[1, \frac{V_s(N_s - N)}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta(\Omega_{GC,n} - \Omega_{GC,m})} \right], \\
\text{Suppression} : \mathcal{P}_{\text{site}} &= \min \left[1, \frac{N\Lambda^3}{V_s(N_s - N + 1)} e^{-\beta(\Omega_{GC,n} - \Omega_{GC,m})} \right].
\end{aligned} \tag{1.96}$$

Finalement, dans le cas quantique où les atomes sont restreints au minimum du puits de potentiel, le rapport des matrices sous-jacentes est obtenu à partir de l'équation 1.82, ce qui amène aux probabilités d'acceptation définies selon :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{\text{ZPE}}^{\text{Mov}} &= \min \left[1, e^{-\beta\Delta\Omega_{\text{ZPE}}} \right], \\
\mathcal{P}_{\text{ZPE}}^{\text{Ins}} &= \min \left[1, \frac{(N_s - N)}{(N + 1)} e^{-\beta\Delta\Omega_{\text{ZPE}}} \right], \\
\mathcal{P}_{\text{ZPE}}^{\text{Sup}} &= \min \left[1, \frac{N}{(N_s - N + 1)} e^{-\beta\Delta\Omega_{\text{ZPE}}} \right].
\end{aligned} \tag{1.97}$$

Pour tenir compte d'un critère d'exclusion sur les atomes absorbés, ce n'est plus l'ensemble du volume des sites d'absorption inoccupés qui est accessible à l'absorption, mais seulement une fraction. Par exemple, ce critère pourrait être celui de Switendick, qui impose une distance minimale de 2.1 Å entre chaque atome d'hydrogène. Plutôt que de changer α pour seulement tenir compte des configurations respectant ce critère, toutes les transitions où les atomes sont dans le volume de sites d'absorption libres sont proposées. Le respect du critère est alors imposé en attribuant une énergie fictive tendant vers l'infini aux configurations qui le violent. Ainsi, une opération menant à une configuration finale interdite peut être proposée, mais elle sera systématiquement rejetée par la distribution limite.

Avant de conclure cette section, il est important de définir précisément l'expression du potentiel chimique. Dans l'approximation du gaz parfait, le potentiel chimique dépend de la température et de la pression du réservoir selon [79] :

$$\mu_{\text{H}_2}(P, T) = \mu_{\text{H}_2}^0(T) + k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right), \tag{1.98}$$

où P est la pression du réservoir, P_0 est la pression atmosphérique et $\mu_{\text{H}_2}^0$ est un potentiel chimique de référence. Ce potentiel chimique de référence est déterminé à partir de l'enthalpie standard H^0 et de l'entropie standard S^0 pour une molécule de dihydrogène selon :

$$\mu_{\text{H}_2}^0 = 2\mu_{\text{H}}^0 = H^0 - TS^0 + 3.5k_{\text{B}}(T - T^0), \quad (1.99)$$

où les valeurs sont tirées de [83] de façon à reproduire les données expérimentales. Les valeurs $H^0=8.468$ kJ/mol et $S^0=130.680$ J/(K mol) sont utilisées. Les températures sont de $T = T^0 = 298.15$ K. En convertissant en électrons-volts, on obtient alors $\mu_{\text{H}}^0 = -0.159$ eV. Ainsi, il est possible d'obtenir le potentiel chimique en fonction de la pression du réservoir.

En conclusion, l'algorithme de Monte Carlo permet de reproduire exactement la distribution d'équilibre d'un ensemble statistique dans la limite d'un nombre infini de pas. Pour un nombre de pas fini, le choix de la configuration initiale devient crucial : débiter la simulation avec une configuration probable dans l'ensemble choisi accélère significativement la convergence des propriétés physiques. De ce fait, une simulation Monte Carlo se sépare en deux phases : l'équilibration, où le système atteint l'équilibre thermodynamique sans collecter les données, et l'échantillonnage, où les propriétés physiques sont recueillies. Cette seconde phase se termine lorsque les quantités d'intérêt ont convergé par rapport au nombre de pas de la simulation.

1.3.6 Dynamique moléculaire

Afin d'échantillonner les états accessibles proportionnellement à leur probabilité d'occurrence, il est possible d'utiliser une méthode Monte Carlo ou une méthode de dynamique moléculaire. La simulation de dynamique moléculaire peut être couplée avec un thermostat pour fixer la température, un barostat pour fixer la pression ou les deux. Cette section se consacre à la dynamique moléculaire alors que la méthode Monte Carlo est présentée à la sous-section 1.3.4.

Dans une simulation de dynamique moléculaire, le temps est discrétisé en pas Δt , chacun suffisamment petit par rapport aux périodes des vibrations atomiques afin de capturer adéquatement le mouvement des atomes décrit par les équations de la mécanique classique. À chaque pas, les forces sont recalculées, les quantités de mouvement ajustées et les atomes déplacés en fonction de leur vitesse.

Divers algorithmes permettent de faire évoluer le système dans le temps. L'un des plus utilisés en raison de sa précision, de sa vitesse et de sa stabilité est l'algorithme de vélocité de Verlet. Cet algorithme se divise en trois étapes qui sont répétées à chaque pas de temps :

1. Calcul des positions : $x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2$.
2. Calcul des accélérations : $a(t + \Delta t)$ à partir des forces à $x(t + \Delta t)$.

3. Mise à jour des vitesses : $v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t + \Delta t)]\Delta t$.

Afin de contrôler la température dans les simulations de dynamique moléculaire (DM), il est commode d'utiliser un thermostat, ce qui correspond à faire de la DM dans l'ensemble canonique. Deux thermostats sont présentés ici : le thermostat de Nosé-Hoover [84-87] et le thermostat de Langevin [88, 89].

La méthode de Nosé redéfinit l'Hamiltonien pour décrire l'évolution temporelle du système tout en explorant des micro-états représentatifs de l'espace des phases. Pour un système simple composé d'une énergie cinétique et d'un potentiel d'interaction de paires dépendant uniquement de la position relative entre les atomes i et j , l'Hamiltonien modifié d'un système de N particules s'exprime :

$$H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, p_s, s) = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2ms^2} + \frac{1}{2} \sum_{i>j}^N U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \underbrace{\frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s)}_{\text{Bain thermique de Nosé}}, \quad (1.100)$$

où s est un degré de liberté additionnel décrivant le réservoir, p_s est sa quantité de mouvement, g correspond au nombre de degrés de liberté du système et Q est un paramètre qui définit le couplage entre le système et le bain thermique. Ainsi, le premier terme de la méthode de Nosé correspond à l'énergie cinétique du bain thermique et le deuxième correspond à son énergie potentielle. Pour bien interpréter les résultats obtenus par cette méthode, il faut corriger les quantités de mouvement et le temps selon :

$$\text{Nosé : } \mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s}, \quad t' = \int dt/s. \quad (1.101)$$

Le symbole prime indique que ce sont les quantités réelles alors que le temps et la quantité de mouvement sans prime indiquent les quantités fictives.

Suite aux travaux de Nosé, William G. Hoover a démontré que la méthode pouvait être interprétée en termes d'équations du mouvement en temps réel en introduisant un coefficient de friction ξ et en enlevant le degré de liberté s . Ceci permet d'écrire les équations du mouvement de Hoover :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{p}'_i - \mathbf{p}'_0}{m}, \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \mathbf{F}_i - \xi(\mathbf{p}'_i - \mathbf{p}'_0), \\ \frac{d\xi}{dt} &= \frac{1}{Q} \left[\sum \frac{(\mathbf{p}'_i - \mathbf{p}'_0)^2}{m} - 3(N-1)k_B T \right], \end{aligned} \quad (1.102)$$

où le paramètre de couplage entre le système et le bain thermique est défini par :

$$Q = 3(N-1)k_B T \tau^2. \quad (1.103)$$

Dans cette équation, τ est un hyperparamètre déterminant le taux à partir duquel les équations du mouvement

amortissent les fluctuations de l'énergie cinétique.

Le thermostat de Langevin, quant à lui, modifie directement les forces appliquées sur les atomes de façon à simuler une interaction avec un bain thermique de manière stochastique. Deux termes sont ajoutés : un coefficient de friction γ_i et une force aléatoire f_i tirée d'une distribution gaussienne de variance :

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{2m_i\gamma_i k_B T}{\Delta t}}. \quad (1.104)$$

La force subie par une particule est redéfinie selon :

$$F'_i = F_i - \underbrace{\gamma_i p_i + f_i}_{\text{Langevin}}. \quad (1.105)$$

De manière générale, l'utilisation d'un thermostat ajoute des suppléments aux forces dans les équations de Newton. Ces forces additionnelles sont là pour maintenir le système à la température souhaitée. On peut utiliser les trajectoires thermalisées pour calculer n'importe quelle grandeur thermodynamique statique (énergie moyenne, pression, etc.). Cependant, même si ces suppléments de forces sont généralement faibles par rapport aux forces physiques, la dynamique du système peut s'en trouver modifiée. Les fonctions de corrélation temporelle, par exemple le coefficient de diffusion, peuvent être modifiées par l'ajout de ce thermostat.

1.3.7 Caractérisation d'un échantillonnage

Les simulations atomistiques génèrent un grand nombre de données. Pour s'assurer de la validité des résultats, il est important de caractériser les simulations à l'aide d'observables physiques capturant l'essentiel de l'échantillonnage effectué. Cette comparaison s'avérera très importante pour comparer la qualité d'un échantillonnage effectué avec un MLIP et d'un issu de calculs DFT. Pour s'assurer que deux échantillonnages issus de méthodes ou de paramètres numériques différents sont équivalents, il est nécessaire de caractériser les données obtenues. Dans le cadre de ce travail, trois quantités principales seront utilisées à cette fin : la fonction de distribution radiale (RDF), la structure de bandes des phonons et la densité d'états vibrationnels (vDOS). Ces observables permettent d'évaluer la qualité et la convergence des simulations effectuées.

La RDF décrit la probabilité de trouver un atome d'un type donné à une distance r d'un autre atome de type donné. Contrairement aux deux autres méthodes de caractérisation présentées, la RDF s'applique à tout type de système, qu'il soit cristallin, amorphe, liquide ou même gazeux. À chaque pas de simulation, les distances interatomiques sont calculées entre chaque atome et tous les autres atomes en incluant leurs images périodiques dans les cellules adjacentes jusqu'à un rayon de coupure. Pour faire cette représentation à partir de configurations discrètes, la RDF est discrétisée à l'aide d'un histogramme, chaque intervalle ayant

une largeur Δr . En exprimant l'histogramme à l'aide de fonctions de Heaviside Θ , la RDF s'exprime comme :

$$g(r) = \frac{1}{C} \sum_k^{N_{\text{conf}}} \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j \neq i}^{N_k} \Theta(r_{ij} - r) \Theta(r + \Delta r - r_{ij}), \quad (1.106)$$

où N_{conf} correspond au nombre de configurations échantillonnées, N_k au nombre d'atomes dans la configuration k et C à un facteur de normalisation. L'histogramme obtenu est ensuite lissé par des gaussiennes centrées sur chaque intervalle afin d'obtenir une fonction lisse et continue. La largeur des gaussiennes est choisie empiriquement en fonction du nombre de données. Il est courant de calculer la RDF séparément pour chaque paire de types atomiques. Elle constitue un premier critère pour évaluer la validité d'un échantillonnage par rapport à une simulation de référence.

Un descripteur plus fin est la structure de bandes des phonons. Comme introduit à la section 1.1.3, les atomes d'un cristal vibrent selon des modes d'excitation collectifs. Ces phonons peuvent être calculés à 0 K au moyen de différences finies ou de la DFPT [60].

Pour capturer les effets de température, il est possible de faire l'approximation quasi-harmonique (QHA) dans laquelle les effets de température sont capturés implicitement à travers la variation de volume [90]. Pour prendre explicitement en compte les effets de température, la méthode *temperature-dependent effective potential* (TDEP) [61-63] peut être utilisée. Cette méthode reproduit les forces interatomiques simulées à partir d'une matrice de forces interatomiques effectives de second ordre de façon à minimiser le carré de la différence entre les forces prédites et échantillonnées. Contrairement à un développement de Taylor pur, cette approche reproduit la somme des termes harmoniques et anharmoniques de manière effective à l'aide d'une matrice harmonique, ce qui permet de mieux capturer les effets anharmoniques du système et d'explicitement prendre en compte la température du système. Cette matrice de constantes de forces interatomiques effectives peut ensuite être utilisée afin de trouver les fréquences de vibration angulaire comme démontré à la sous-section 1.1.3. Pour résumer les trois méthodes :

$$\begin{aligned} \text{DFPT / FD} : & \omega(\mathbf{q}), \\ \text{QHA} : & \omega(\mathbf{q}, V(T)), \\ \text{TDEP} : & \omega(\mathbf{q}, T). \end{aligned} \quad (1.107)$$

Un système de N atomes possède $3N$ modes de vibration, ce qui peut rapidement devenir difficile à interpréter lorsque N augmente. Pour faciliter l'analyse de la structure de bandes des phonons, celle-ci est généralement tracée le long d'un chemin reliant des points de haute symétrie du réseau réciproque. Cette approche permet de mettre en évidence le comportement dynamique du système tout en utilisant les symétries du système, ce qui induit une dégénérescence entre les bandes. Les bandes formées par la fréquence de vibration

en fonction du déphasage donnent un critère beaucoup plus sensible sur la qualité de l'échantillonnage que la RDF et permettent notamment de déterminer :

- La thermodynamique du système [91].
- La vitesse du son et les constantes élastiques du système.
- L'équation d'état du système et le paramètre de Grüneisen.
- La conductivité thermique ionique.

Il faut aussi noter que les modes de vibration décrits par la structure de bandes des phonons ont un effet important sur la conductivité électrique à travers les interactions électrons-phonons. Pour résumer, la structure de bandes de phonons permet d'illustrer les vibrations atomiques dans le cristal, ce qui intervient dans plusieurs propriétés physiques et peut être utilisée pour caractériser si deux échantillonnages sont équivalents.

Toutefois, dans le cas de systèmes ayant peu de symétrie, la structure de bandes des phonons demeure difficile à interpréter, même lorsqu'elle est restreinte aux chemins de haute symétrie. Pour résumer les propriétés vibrationnelles tout en facilitant leur interprétation, la vDOS peut être utilisée. Celle-ci a l'avantage de prendre en compte les modes de vibration sur l'ensemble du réseau réciproque, plutôt que sur un chemin spécifique. Elle est définie comme :

$$g(\omega) = \sum_i \int d\mathbf{q} \delta(\omega - \omega_i(\mathbf{q})),$$

$$\approx \sum_{\mathbf{q}, i} \delta(\omega - \omega_i(\mathbf{q})),$$
(1.108)

où ω_i défini la fréquence angulaire du $i^{\text{ème}}$ mode au point q du réseau réciproque. La vDOS peut être exprimée en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ et permet de capturer de l'information importante sur la dynamique du système. Elle intervient dans le calcul de nombreuses grandeurs physiques associées aux vibrations telles que l'entropie vibrationnelle ou la capacité thermique.

Chapitre 2

MLAS : un code pour échantillonner efficacement des configurations atomiques

Les méthodes d'échantillonnage présentées à la section 1.3, bien qu'adaptées à des systèmes simples, deviennent rapidement inefficaces lorsqu'elles sont appliquées à des systèmes complexes décrits par des calculs *ab initio* tels que la DFT. L'échantillonnage de structures contenant plusieurs centaines d'atomes, sensibles aux effets de spin, aux corrélations électroniques, présentant des événements rares devient alors un défi majeur. Pour un système d'une centaine d'atomes, une dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) ne permet généralement que quelques milliers de pas de temps, même sur un supercalculateur. Cela est insuffisant pour explorer un espace des configurations riche ou pour capturer des événements rares dans la dynamique du système. Les simulations Monte Carlo *ab initio*, quant à elles, sont hors de portée : elles nécessitent des centaines de milliers, voire des millions d'évaluations énergétiques pour obtenir un échantillonnage statistique significatif.

Ce grand nombre de calculs s'explique par la forte corrélation entre les configurations successives générées par ces méthodes *ab initio*. À chaque pas de temps, seul le voisinage immédiat de la configuration précédente est exploré, limitant l'information nouvelle acquise à chaque calcul. Pour expliciter ce fait, la majorité des calculs DFT ne servent qu'à perturber légèrement une configuration connue pour tenter de s'approcher d'une configuration statistiquement indépendante. Cette observation suggère un changement de paradigme : serait-il possible de passer d'une configuration décorrélée à la prochaine sans effectuer des dizaines, voire même des centaines de calculs *ab initio*? Une telle approche permettrait de maximiser les informations obtenues à chaque simulation. Bien qu'elle soit simple en théorie, cette idée nécessite un véritable tour de force puisque toutes les configurations décorrélées doivent être représentatives de l'espace échantillonné. Le logi-

ciel MLAS propose une solution à ce problème en s'appuyant sur les MLIP pour explorer efficacement l'espace des configurations.

2.1 Théorie

MLAS repose sur l'utilisation en tandem de deux méthodes de calcul : une méthode peu coûteuse pour générer de nouvelles configurations et une méthode plus précise pour évaluer les propriétés des configurations sélectionnées. Dans la première implémentation de MLAS, aussi appelée MLACS pour faire référence à l'échantillonnage canonique, des configurations atomiques décorréliées sont produites à partir d'une dynamique moléculaire classique. Dans cette dynamique, les interactions interatomiques sont décrites par un MLIP, permettant de bien reproduire l'énergie et les forces des configurations atomiques à un coût bien inférieur à celui de la DFT. Avec de nouveaux développements, MLAS peut maintenant effectuer un échantillonnage pour accélérer des relaxations atomiques ou l'étude de chemins de transition à l'aide des méthodes *nudged elastic band* (NEB) [92, 93] ou *projected average force integrator* (PAFI) [94]. Même pour des systèmes complexes présentant de fortes anharmonicités, ces potentiels peuvent atteindre des précisions d'un à quelques meV/atome sur les énergies et de quelques dizaines à une centaine de meV/Å sur les forces. Pour générer une base d'entraînement adéquate, MLAS s'appuie sur une stratégie d'apprentissage actif : le potentiel est continuellement amélioré à partir des propriétés issues des calculs *ab initio* sur les configurations qu'il a lui-même générées. Cette méthode permet aussi d'évaluer et de garantir la précision du potentiel tout au long de la simulation.

Pour évaluer dans quelle mesure la distribution échantillonnée par le MLIP, notée $\tilde{q}_\gamma$, se rapproche de la distribution cible des calculs *ab initio*, notée p , deux quantités sont introduites : la divergence de Kullback-Leibler $\mathcal{D}_{\text{KL}}(\tilde{q}_\gamma||p)$ et la divergence de Fisher $\mathcal{D}_{\text{F}}(\tilde{q}_\gamma||p)$. La divergence $\mathcal{D}_{\text{KL}}$ mesure l'écart entre deux distributions tandis que la divergence de Fisher $\mathcal{D}_{\text{F}}$ permet de comparer l'écart entre les gradients de deux distributions. Elles sont définies comme :

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{\text{KL}}(\tilde{q}_\gamma||p) &= \iint d\mathbf{R}d\epsilon \tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \ln \left(\frac{\tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}{p(\mathbf{R}, \epsilon)} \right), \\ \mathcal{D}_{\text{F}}(\tilde{q}_\gamma||p) &= \iint d\mathbf{R}d\epsilon \tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \left| \nabla_\eta \ln \left(\frac{\tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}{p(\mathbf{R}, \epsilon)} \right) \right|^2,\end{aligned}\tag{2.1}$$

où $\mathbf{R}$ désigne les coordonnées atomiques, ϵ les vecteurs de base de la cellule unitaire et η la variable par rapport à laquelle on évalue le gradient. Ces divergences sont toujours positives lorsque les distributions diffèrent et sont nulles lorsque les distributions sont identiques.

Les distributions sont définies par la probabilité d'être dans un état thermodynamique qui est défini par

le potentiel $\Omega(\mathbf{R}, \epsilon)$ et normalisé par la fonction de partition selon :

$$\tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) = \frac{e^{-\beta\tilde{\Omega}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}}{\tilde{Z}_\gamma}, \quad p(\mathbf{R}, \epsilon) = \frac{e^{-\beta\Omega(\mathbf{R}, \epsilon)}}{Z}, \quad (2.2)$$

où les quantités sans tilde font référence aux valeurs *ab initio* alors que les quantités avec tilde font référence aux valeurs approximées par le MLIP. Les potentiels MLIP sont généralement entraînés sur trois propriétés physiques : les énergies (E), les forces ($\mathbf{F}$) et les contraintes mécaniques ($\mathbf{C}$). Le potentiel des MLIP $\tilde{\Omega}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)$ s'obtient à partir des descripteurs et des coefficients ajustables définis à l'équation 1.38 comme :

$$\tilde{\Omega}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) = \sum_k \gamma_k D_k. \quad (2.3)$$

Ainsi, les divergences s'expriment sur ces trois quantités comme :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\text{KL}}(\tilde{q}_\gamma \| p) &= \iint d\mathbf{R} d\epsilon \tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \ln \left(\frac{\tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}{p(\mathbf{R}, \epsilon)} \right), \\ \mathcal{D}_{\text{F}}^{\mathbf{F}}(\tilde{q}_\gamma \| p) &= \iint d\mathbf{R} d\epsilon \tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \left| \nabla_{\mathbf{R}} \ln \left(\frac{\tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}{p(\mathbf{R}, \epsilon)} \right) \right|^2, \\ \mathcal{D}_{\text{F}}^{\mathbf{C}}(\tilde{q}_\gamma \| p) &= \iint d\mathbf{R} d\epsilon \tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \left| \nabla_{\epsilon} \ln \left(\frac{\tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}{p(\mathbf{R}, \epsilon)} \right) \right|^2, \end{aligned} \quad (2.4)$$

En introduisant les coefficients α représentant l'importance relative attribuée à chaque propriété, une fonction de coût global tenant compte des trois divergences simultanément peut être écrite comme :

$$\Delta(\tilde{q}_\gamma \| p) = \alpha_{\text{E}} \mathcal{D}_{\text{KL}}(\tilde{q}_\gamma \| p) + \alpha_{\text{F}} \mathcal{D}_{\text{F}}^{\mathbf{F}}(\tilde{q}_\gamma \| p) + \alpha_{\text{C}} \mathcal{D}_{\text{F}}^{\mathbf{C}}(\tilde{q}_\gamma \| p). \quad (2.5)$$

Pour continuer le développement, l'espace des configurations est discrétisé en un ensemble de N configurations, qui sont représentées à l'aide de trois objets tensoriels : la matrice des descripteurs atomiques $\mathbf{X}_N$, le vecteur colonne des valeurs de référence issues de calculs *ab initio* $\mathbf{Y}_N$ et la matrice diagonale des poids $\mathbf{W}_N$. Ces tenseurs permettent d'estimer les coefficients ajustables optimaux. Ils dépendent du nombre d'atomes des configurations atomiques N_{at} et des descripteurs du MLIP $\tilde{D}$.

Il convient de souligner que chaque dérivée $\nabla_{\mathbf{R}} \tilde{D}_{i,k}(\mathbf{R}, \epsilon)$ et $\nabla_{\mathbf{R}} \Omega_i(\mathbf{R}, \epsilon)$ contient $3N_{\text{at}}$ composantes, correspondant aux trois directions cartésiennes pour chaque atome. De même, les dérivées par rapport aux contraintes ($\nabla_{\epsilon} \tilde{D}_{i,k}(\mathbf{R}, \epsilon)$ et $\nabla_{\epsilon} \Omega_i(\mathbf{R}, \epsilon)$) sont exprimées dans la convention de Voigt et contiennent six éléments. Ainsi, pour K le nombre de descripteurs par environnement atomique, la matrice $\mathbf{X}_N$ est de dimension $N(3N_{\text{at}} + 7) \times K$ et le vecteur colonne $\mathbf{Y}_N$ de dimension $N(3N_{\text{at}} + 7)$. Les tenseurs sont définis de la manière

suivante :

$$\mathbf{X}_N = \begin{bmatrix} \frac{\tilde{D}_1(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_E} & \dots & \frac{\tilde{D}_K(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_E} \\ \frac{\nabla_{\mathbf{R}} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_F} & \dots & \frac{\nabla_{\mathbf{R}} \tilde{D}_K(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_F} \\ \frac{\nabla_{\epsilon} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_C} & \dots & \frac{\nabla_{\epsilon} \tilde{D}_K(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_C} \\ \frac{\tilde{D}_1(\mathbf{R}_2, \epsilon_2)}{\sigma_E} & \dots & \frac{\tilde{D}_K(\mathbf{R}_2, \epsilon_2)}{\sigma_E} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\nabla_{\epsilon} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_C} & \dots & \frac{\nabla_{\epsilon} \tilde{D}_K(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_C} \end{bmatrix}, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{Y}_N = \left[\frac{\Omega(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_E}, \frac{\nabla_{\mathbf{R}} \Omega(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_F}, \frac{\nabla_{\epsilon} \Omega(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_C}, \dots, \frac{\Omega(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_E}, \frac{\nabla_{\mathbf{R}} \Omega(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_F}, \frac{\nabla_{\epsilon} \Omega(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_C} \right]^T, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{W}_N = \text{diag} \left\{ \alpha_E w_1, \frac{\alpha_F w_1}{3N_{\text{at},1}}, \frac{\alpha_C w_1}{6}, \dots, \alpha_E w_N, \frac{\alpha_F w_N}{3N_{\text{at},N}}, \frac{\alpha_C w_N}{6} \right\},$$

où les écarts types du MLIP respectivement sur les énergies σ_E , les forces σ_F et les contraintes σ_C sont introduits pour conserver une invariance sous changement d'unité. Dans cette formulation, les facteurs α qui pondèrent l'importance des énergies, forces et contraintes sont divisés par le nombre d'éléments. α_F est de dimension $3N_{\text{at}}$ et α_C est de dimension 6. L'ajustement est réalisé à partir de N configurations atomiques distinctes, où chaque configuration peut avoir un poids w_i spécifique. Il est important de noter que le choix des poids détermine la distribution que le MLIP cherchera à reproduire. Un choix inadéquat de ces poids peut entraîner l'apprentissage d'une distribution distincte de celle visée. Deux méthodes de pondération sont généralement recommandées : les poids uniformes et les poids obtenus du critère d'acceptation multi-états de Bennett (MBAR) [95-97] présentés à la section 2.3.2. Ces deux méthodes permettent d'entraîner le MLIP de façon à reproduire la distribution visée. La méthode MBAR a l'avantage de filtrer la base de données des configurations peu représentatives et du biais introduit par de mauvais MLIP.

Suivant la dérivation de l'annexe A, les coefficients γ qui minimisent la fonction de coût de l'équation 2.5 et, ce faisant, réduisent l'écart entre les deux distributions sont :

$$\gamma = \left(\frac{\mathbf{X}_N^T \mathbf{W}_N \mathbf{Y}_N}{\mathbf{X}_N^T \mathbf{W}_N \mathbf{X}_N} \right). \quad (2.7)$$

Ainsi, les coefficients ajustables respectant cette expression minimisent l'écart entre la distribution générée par le MLIP et la distribution générée par un calcul *ab initio*.

Pour conclure cette section, il convient de souligner une limitation de la version actuelle de MLAS : chaque calcul *ab initio* doit être effectué à la même température électronique. Cette contrainte découle du fait que la température électronique est un paramètre qui influence directement l'énergie du système, mais qui ne fait pas partie des descripteurs du système. Ainsi, deux configurations identiques calculées à des températures électroniques différentes produiront des résultats différents. Ces différences introduiraient des discontinuités qui nuiraient significativement à la stabilité du potentiel. En d'autres mots, les MLIP utilisés actuellement dans

MLAS ne permettent d'échantillonner qu'une surface de Born–Oppenheimer à la fois.

2.2 Implémentation

Débuté en 2020, le code MLAS a connu une évolution considérable depuis sa création. Le projet compte aujourd'hui plus de 50000 lignes de code, incluant des tests automatisés et des tutoriels, ce qui témoigne de son ampleur. Plusieurs articles présentant des résultats obtenus avec MLAS ont déjà été publiés dans la littérature [43, 46, 47, 98-100]. Initialement conçu pour la dynamique moléculaire, MLAS a progressivement intégré de nombreuses fonctionnalités supplémentaires, telles que la relaxation atomique, l'étude des chemins de transition à température nulle via la méthode NEB [92, 93] et des transitions de phase à température finie à l'aide de la méthode PAFI [94]. Mes principales contributions au projet sont détaillées aux sections 2.3, 2.4 ainsi qu'au chapitre 4.

Avant d'aborder ces développements, un survol général de l'architecture de MLAS est nécessaire. Le code repose sur l'infrastructure de *Atomic Simulation Environment* (ASE) [101], principalement pour la gestion des configurations atomiques et pour la communication avec les calculateurs *ab initio*. MLAS remplit trois fonctions principales :

1. Entraîner un MLIP.
2. Lancer des calculs *ab initio*.
3. Générer de nouvelles configurations atomiques.

Le schéma d'exécution de MLAS est présenté à la Figure 2.1. Pour démarrer une simulation MLAS, une structure atomique initiale doit être fournie. L'utilisateur peut également spécifier une base d'entraînement contenant des propriétés *ab initio* précalculées, afin de fournir un point de départ plus robuste à l'entraînement du MLIP. En l'absence de base d'entraînement, MLAS génère une première configuration d'entraînement en appliquant de légères perturbations aux positions atomiques de la structure initiale. Les propriétés *ab initio* de la configuration initiale et, si nécessaire, de la configuration d'entraînement sont calculées à l'aide d'un calculateur *ab initio*.

Le **calculateur** *ab initio* est un objet chargé de fournir les propriétés de référence que le MLIP doit apprendre à reproduire. Plusieurs types de calculateurs peuvent être utilisés. Le plus courant repose sur le logiciel de DFT ABINIT [102], mais des potentiels empiriques tels que EAM [103] ou EMT [104] peuvent également être employés, notamment à des fins de tests ou de prototypage. Dans le cadre de mes travaux, j'ai contribué à corriger certains bogues dans le calculateur ABINIT, à améliorer sa parallélisation, à le tester sur diverses architectures et à valider sa récente implémentation sur processeurs graphiques (GPU) avec MLAS. Par héritage de l'architecture ASE, l'interface calculateur de MLAS est compatible avec d'autres logiciels de DFT tels que

Quantum ESPRESSO [105] ou VASP [106].

Une fois les premières données obtenues, un MLIP est entraîné pour les reproduire fidèlement. Les MLIP s'appuient sur deux éléments clés : les **descripteurs** représentant efficacement les configurations atomiques et le **modèle** correspondant aux coefficients ajustables. Chaque configuration peut se voir attribuer un poids individuel via une méthode de pondération.

L'échantillonnage permet ensuite de faire évoluer le système en générant de nouvelles configurations atomiques, dont leur propriétés seront calculées à l'aide du **calculateur** *ab initio* puis ajoutées à la base d'entraînement. Le MLIP est réentraîné avec ces nouvelles données et ce cycle est répété jusqu'à la convergence des propriétés ciblées, qui peuvent être *ab initio* ou classiques.

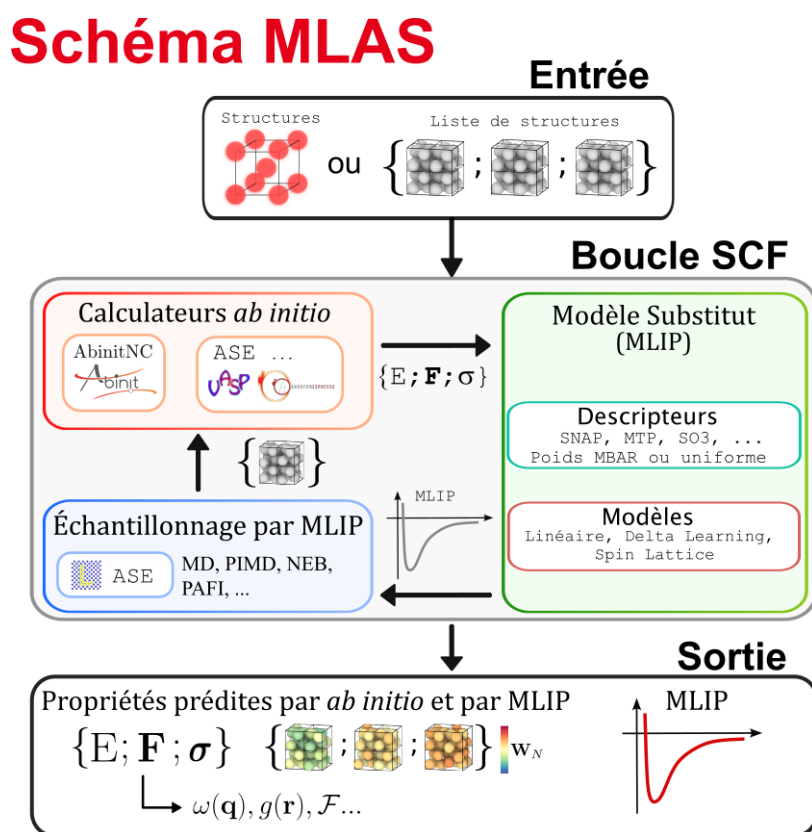


Figure 2.1 – Schéma d'exécution de MLAS. Cette Figure ne comprend pas les modifications effectuées au programme dans le cadre de ma thèse, mais comprend les modifications effectuées par d'autres développeurs durant cette période. MLAS avec mes modifications sera présenté à la Figure 4.1.

Les **descripteurs** jouent un rôle fondamental en traduisant une structure atomique en une représentation numérique adaptée à l'apprentissage automatique. Ils sont généralement conçus pour être invariants (ou équivariants) sous translation, rotation et permutation atomique. MLAS supporte plusieurs familles de descripteurs : les potentiels d'analyse spectrale des voisins (SNAP) [107], les potentiels en tenseur de moments (MTP) [72, 108], les descripteurs basés sur le spectre de puissance (SO3) [109], ainsi que les potentiels d'ex-

pansion en amas atomiques (ACE local) [110, 111] et leur extension graphique (GrACE) [112].

Le **modèle** transforme ensuite ces descripteurs en prédictions physiques à l'aide de coefficients ajustables. MLAS peut réaliser un ajustement par moindres carrés pour les modèles linéaires ou quadratiques SNAP. Pour des modèles plus complexes comme les réseaux de neurones, MLAS délègue l'entraînement à des codes spécialisés.

L'objet **WeightingPolicy** attribue un poids à chaque configuration. Il peut simplement s'agir d'une pondération uniforme, ou de stratégies plus sophistiquées comme MBAR, qui est présenté à la section 2.3.2. D'autres méthodes de pondération, par exemple basées sur l'énergie relative à l'état fondamental, permettent de créer des MLIP plus généraux, adaptés à une variété d'applications, mais moins précis qu'une pondération MBAR pour décrire un système donné dans l'ensemble canonique. Certaines stratégies de pondération sont également particulièrement efficaces pour des tâches spécifiques : par exemple, des poids qui croissent exponentiellement donnent d'excellents résultats pour les relaxations atomiques ou de géométries à température nulle effectuées par MLAS.

Enfin, le **state**, communiquant avec ASE ou *Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator* (LAMMPS) [113], permet de générer de nouvelles configurations atomiques, que ce soit par une dynamique moléculaire, par une relaxation ou par des méthodes plus sophistiquées telles que NEB ou PAFI.

Une simulation MLAS est typiquement divisée en deux phases distinctes : une phase d'entraînement et une phase d'échantillonnage. Durant la phase d'entraînement, il est possible de restreindre l'évolution du **state** pour éviter qu'il ne s'éloigne trop de la configuration initiale. Les configurations générées lors de cette phase ne sont pas utilisées pour l'échantillonnage final du système. Ensuite, la phase d'échantillonnage permet de produire des configurations décorrélatées et représentatives de l'espace ciblé, assurant un échantillonnage rapide, efficace et thermodynamiquement pertinent.

2.3 Contribution sur les poids

2.3.1 Politique de pondération MLAS

Bien que les poids uniformes et MBAR aient déjà été implémentés dans MLAS lorsque j'ai pris en main le code, ces méthodes manquaient d'une interface. J'ai donc conçu une interface permettant de généraliser la gestion des poids, ce qui a rendu l'implémentation plus modulaire. Grâce à cette nouvelle interface, j'ai ajouté deux stratégies supplémentaires : l'une basée sur l'énergie et l'autre sur des poids fixes. L'interface a également facilité l'ajout de nouvelles stratégies de poids par d'autres développeurs, notamment les poids exponentiels, particulièrement efficaces pour les relaxations atomiques.

À partir de l'interface de pondération des poids, il suffit de définir deux fonctions pour obtenir et gérer les

poids dans MLAS. La première fonction reçoit des configurations atomiques, filtre l'information pertinente et conserve en mémoire les données nécessaires au calcul des poids. La deuxième utilise les données en mémoire pour calculer les poids normalisés de chaque configuration. Cette interface a nécessité une réorganisation du code ainsi qu'une refonte de l'implémentation de MBAR afin de respecter cette nouvelle structure.

La stratégie de poids basée sur l'énergie est adaptée de la littérature [111]. Elle permet d'attribuer un poids à chaque configuration selon son énergie. Cette approche est capable de représenter un espace des configurations plus général que MBAR tout en réduisant l'impact des configurations peu représentatives. Elle est particulièrement avantageuse lorsqu'une base d'entraînement est disponible avant le début d'une simulation MLAS. Soit E_n^{ref} l'énergie de la configuration et $E_{\text{GS}}^{\text{ref}}$ l'énergie de l'état fondamental de la structure, alors le poids de la configuration n est :

$$\omega_n = \frac{\omega_E}{(E_n^{\text{ref}} - E_{\text{GS}}^{\text{ref}} + \Delta_E)^2}, \quad (2.8)$$

où Δ_E est un décalage appliqué pour ne pas donner une trop grande importance aux configurations de l'état fondamental et ω_E est un facteur de normalisation. Les énergies sont exprimées par atome. Il convient de noter que l'implémentation actuelle n'est pas conçue pour gérer une enveloppe convexe couvrant plusieurs concentrations atomiques ; elle a été implémentée pour une concentration fixe.

Une autre stratégie repose sur l'utilisation de poids fixes. Cette stratégie consiste à donner une liste de poids spécifiques, ainsi qu'une méthode de pondération une fois que tous les poids prédéfinis ont été utilisés. Cela permet la construction de MLIP plus avancés dans MLAS. Par exemple, pour un hydrure ayant quatre sites d'absorption et permettant la diffusion entre ceux-ci, on pourrait d'abord exécuter cinq échantillonnages MLAS courts : une sur la structure vide et une pour chacune des structures contenant un atome d'hydrogène dans un site distinct. Des calculs NEB MLAS entre les sites peuvent également être effectués. Une base d'entraînement contenant ces calculs peut ensuite être utilisée pour lancer une simulation MLAS sur la structure complètement hydrogénée. Dans ce cadre, les poids fixes permettraient d'assigner un poids de 30 % aux échantillonnages, un poids de 20 % aux NEB et 50 % des poids seraient assignés à la simulation en cours avec des poids calculés dynamiquement via MBAR.

2.3.2 Critère d'acceptation multi-états de Bennett (MBAR)

Un aspect crucial du processus d'apprentissage actif est l'utilisation de poids statistiques. Puisque le potentiel évolue au cours de la simulation, il est commun que les premières itérations du potentiel génèrent des configurations incorrectes qui ne sont pas représentatives de l'échantillonnage visé. Toutefois, étant donné le coût élevé des calculs DFT nécessaires pour construire une base de données, il n'est pas envisageable de ne conserver que les configurations issues du dernier potentiel. Parmi les méthodes de pondération disponibles pour définir les poids statistiques dans MLAS, l'utilisation des poids MBAR [95-97] est généralement

recommandée.

Cette méthode permet d'évaluer la distribution d'équilibre canonique pour chaque configuration n en fonction du potentiel construit à chaque étape N . Le poids w_n^N utilisant le potentiel de l'itération N est défini par :

$$w_n^N = \frac{\tilde{q}_{\gamma_N}(\mathbf{R}_n, \varepsilon_n)}{\sum_{k=0}^N \tilde{q}_{\gamma_k}(\mathbf{R}_n, \varepsilon_n)}, \quad (2.9)$$

Autrement dit, chaque itération du potentiel k évalue toutes les configurations obtenues. C'est ce processus d'évaluation systématique des configurations par tous les potentiels qui fait toute la complexité et le génie de MBAR. Supposons qu'un potentiel k contraigne la dynamique à explorer uniquement un sous-espace restreint de l'espace des configurations. Ce potentiel introduit alors un biais en échantillonnant seulement des configurations dans ce sous-espace. Si le potentiel final représente adéquatement l'espace des configurations, alors il peut être utilisé pour juger de la pertinence de toutes les configurations précédentes. En évaluant toutes les configurations avec le potentiel k , le biais du potentiel qui sous-estime la pertinence des configurations en dehors de son sous-espace d'intérêt apparaît. En divisant les poids par la somme des distributions canoniques, le biais d'échantillonnage introduit par le potentiel k est enlevé.

Pour illustrer l'efficacité des poids MBAR, on peut se référer aux résultats de [46] qui portent sur un système hautement anharmonique : l'uranium à proximité de sa température de fusion (1200 K). Comme point de départ, un potentiel a été entraîné uniquement sur deux configurations : l'état fondamental et une configuration d'entraînement où les atomes ont été déplacés aléatoirement. Une dynamique moléculaire a ensuite été effectuée avec ce potentiel rudimentaire, de laquelle 20 configurations décorréliées ont été extraites. En raison de la trop petite base d'entraînement, le premier potentiel a prédit l'uranium en phase liquide. Après le calcul *ab initio* des 20 nouvelles configurations, de leur ajout à la base d'entraînement et de l'ajustement du potentiel, celui-ci a prédit une phase amorphe. Ce n'est qu'à la troisième itération que le potentiel a correctement prédit la phase BCC. Comme attendu, les poids MBAR ont attribué un poids nul à toutes les configurations antérieures à la 42^e comme vu à la Figure 2.2 (a). Ce filtrage améliore significativement l'ajustement du potentiel. En termes techniques, les poids statistiques ont réduit l'espace des configurations en ne conservant que le sous-volume de l'espace compatible avec une dynamique moléculaire à 1200 K selon le dernier MLIP. Comme illustré à la Figure 2.2 (b), on remarque que les configurations présentant de fortes forces interatomiques ont des poids nuls. Un MLIP reproduisant parfaitement la DFT alignerait toutes les prédictions sur la droite rouge. La racine quadratique de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) est de 240.7 meV/at, ce qui indique que le MLIP a certaines difficultés à bien représenter les valeurs DFT.

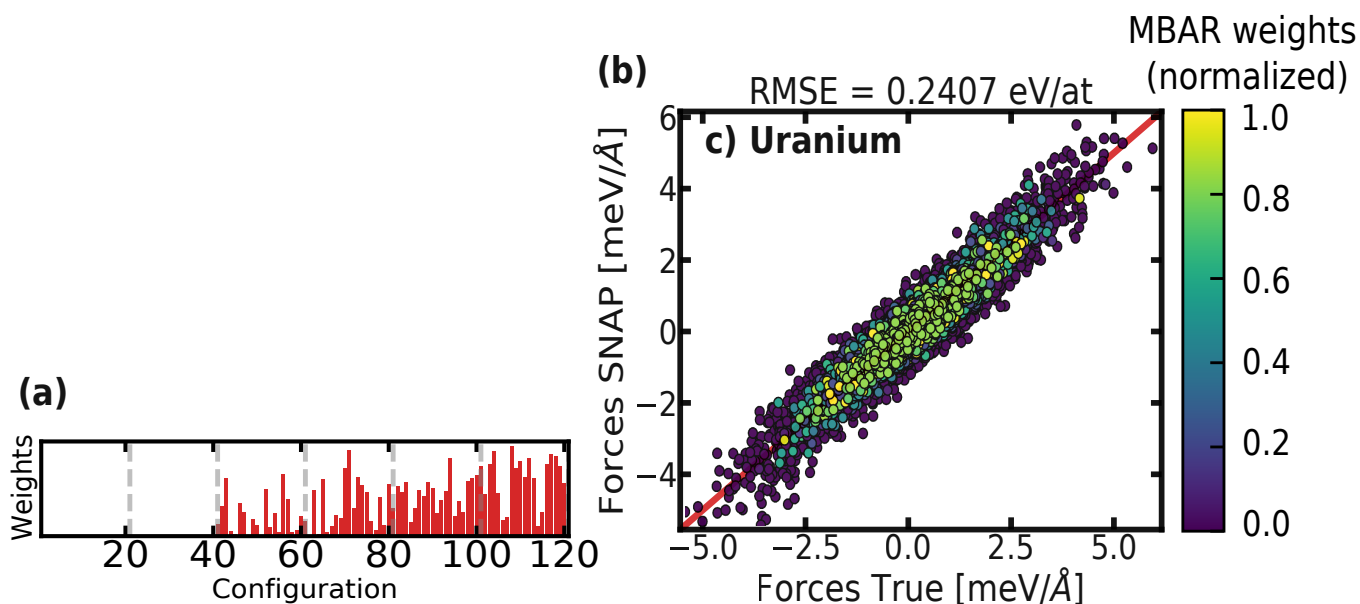


Figure 2.2 – Simulation de l'uranium proche de sa température de fusion (1200 K) tirée de [46]. (a) Poids statistiques MBAR. (b) Forces des configurations prédites en DFT et à l'aide d'un SNAP.

2.3.3 Résolution de bugs et restructuration des fichiers

Dans la version de MLAS utilisée au début de mes recherches, les potentiels intermédiaires n'étaient pas sauvegardés. Autrement dit, l'algorithme de MBAR fonctionnait comme prévu, tant que la simulation n'était pas interrompue. Cependant, en cas de redémarrage, MBAR considérait que toutes les configurations antérieures ont été générées par le dernier potentiel. Ainsi, une erreur était introduite dans le calcul du biais introduit par ces potentiels. Cette limitation technique était due au fait que la sauvegarde systématique des potentiels aurait nécessité une refonte complète du système de gestion des fichiers et de la procédure de redémarrage.

Lors de mes premières dynamiques moléculaires MLAS sur le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, j'ai rencontré quelques problèmes techniques : les potentiels n'arrivaient pas à représenter les trois éléments chimiques simultanément. Toutefois, j'ai obtenu une simulation intéressante comportant 3 dynamiques en parallèle. À l'étape 17, marquant la fin de la phase d'équilibration, le début de l'échantillonnage a causé une transition brutale avec des dynamiques trop longues pour la stabilité du potentiel. Deux des trois structures se sont alors détruites puis sont restées dans de mauvais minima locaux. La troisième structure est toutefois restée dans un état thermodynamique stable. Chaque dynamique a généré 36 configurations. Grâce à un prototype rapide, les poids MBAR ont été recalculés a posteriori pour la simulation complète comme s'il n'y avait jamais eu de redémarrage. Ces nouveaux poids sont comparés aux poids ayant subi plusieurs redémarrages et sont présentés à la Figure 2.3. On observe que les poids calculés avec redémarrage ne parviennent pas à filtrer les configurations incorrectes ayant une énergie très élevée. À l'inverse, les poids sans redémarrage identifient correctement la première dynamique moléculaire comme beaucoup plus pertinente à l'échantillonnage canonique à 300 K. On

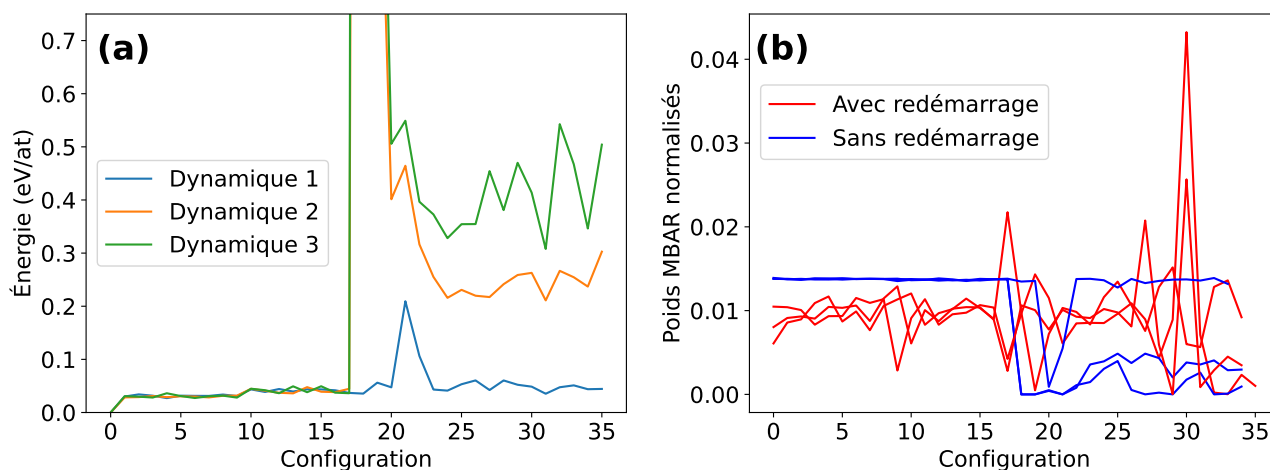


Figure 2.3 – Exemple du bug de redémarrage MBAR. (a) Énergie des configurations générées par chaque dynamique moléculaire. (b) Poids MBAR calculés avec et sans redémarrage.

peut même observer un pic d'énergie à la configuration 22, accompagné d'une chute significative de ses poids, ce qui confirme le bon fonctionnement de la pondération.

Suite à cette découverte, j'ai procédé à une refonte de l'interface de gestion des fichiers de MLAS et mis à jour le mécanisme de redémarrage. Désormais, les dossiers MLAS sont organisés en trois couches. La première couche est le dossier principal de simulation, contenant notamment la comparaison sur les énergies, forces et contraintes entre le potentiel de référence et le MLIP. La deuxième couche est le dossier MLIP, qui contient les informations inchangées au cours de la simulation, comme les paramètres du potentiel. Pour faciliter l'utilisation, il contient un lien symbolique vers la dernière itération du potentiel. La troisième couche contient les dossiers *coefN*, chacun correspondant à une itération spécifique du potentiel.

Lors d'un redémarrage avec la pondération MBAR, MLAS lit désormais les fichiers de chaque dossier de coefficients et recalcule l'énergie de toutes les configurations, permettant à la politique de pondération de retrouver un état identique à celui qui aurait été obtenu sans interruption de la simulation.

Cette méthode de recalcul a soulevé quelques problèmes techniques, qui ont été résolus par la suite. Notamment, les fichiers d'entrée des dynamiques moléculaires ont été réécrits de façon à lancer toutes les configurations d'un coup. Lors du démarrage d'un processus parallèle, le système d'exploitation doit préparer l'environnement, ce qui prend environ une seconde pour un environnement de travail typique. Pour un calcul MLAS contenant 100 configurations et un potentiel par configuration, cela correspond à 10000 secondes, c'est-à-dire presque 3 heures. Pour une instance de LAMMPS utilisant Tensorflow, le démarrage est encore bien plus coûteux, pouvant durer jusqu'à une minute. Pour régler ce problème, le système d'écriture des fichiers a été refait pour faire une boucle sur toutes les configurations, nécessitant une simulation par potentiel. Il faut noter que le calcul des propriétés d'une configuration a un coût beaucoup plus faible que le démarrage de LAMMPS.

Ainsi, on peut approximer que le temps total d'évaluation des configurations par chaque itération du potentiel est réduit d'un facteur correspondant au nombre de configurations.

2.4 MLIP utilisé dans MLAS

Pour effectuer une simulation dans l'ensemble grand-canonique, un MLIP doit avoir une erreur sur l'énergie d'au plus quelques meV/at. Des différences d'énergie plus grandes pourraient significativement changer l'échantillonnage du système et les propriétés d'absorption. La différence de potentiel chimique entre deux pressions du réservoir est définie par une fonction logarithmique selon :

$$p_{\text{H}_2} = p_0 e^{\beta \mu_{\text{H}_2}}. \quad (2.10)$$

Ainsi, un facteur deux entre les pressions à 300 K correspond à une différence de potentiel chimique de seulement 17 meV/at H, ce qui justifie le besoin d'une grande précision pour reproduire une courbe d'absorption. De plus, il faut un potentiel hautement généralisable pour représenter les atomes d'hydrogène dans plusieurs sites d'absorption différents et à différentes concentrations. Cela revient à dire que le potentiel doit couvrir un espace des configurations très large dont des sites d'absorption qu'il n'a pas encore explorés. Ceci est nécessaire pour reproduire de façon précise le système au cours d'une simulation où la concentration d'hydrogène évolue. Finalement, les simulations Monte Carlo introduisent des changements discrets et importants à la structure atomique, ce qui nécessite un MLIP particulièrement stable. Ainsi, il faut un potentiel précis, stable, généralisable et transférable.

Pour effectuer le processus d'échantillonnage et d'apprentissage actif, le logiciel MLAS, présenté à la section 2, est utilisé. Son efficacité a été prouvée dans l'ensemble canonique avec les SNAP. Pour des systèmes plus complexes, il est possible d'utiliser les MTP qui étaient déjà implémentés dans MLAS. Toutefois, il est beaucoup plus ardu de bien représenter un système dont la concentration chimique peut changer comme le souligne la littérature [42]. Ainsi, j'ai implémenté les ACE locaux puis les GrACE, tous deux plus complexes que les MTP.

Dans cette section, un survol théorique de ces quatre types de descripteurs sera effectué. Ensuite, des tests sur l'or seront présentés pour déterminer la précision, la capacité à représenter un espace des configurations variées, la stabilité et la transférabilité de chaque famille de potentiels.

2.4.1 Descripteurs de l'environnement atomique

L'approche classique pour construire des descripteurs transférables et généralisables consiste à décomposer l'énergie totale en une somme de contributions centrées sur chaque atome. Ces descripteurs doivent

respecter, par invariance ou équivariance, les symétries de translation, de permutation, d'inversion et de rotation. Les trois premières sont généralement respectées intrinsèquement par la structure des descripteurs, tandis que la symétrie sous rotation peut nécessiter une transformation explicite. La distinction entre les descripteurs atomiques et le modèle, qui contient les coefficients ajustables, n'est pas toujours bien établie dans la littérature. Toutefois, cette distinction permet une compréhension plus riche des MLIP et sera mise en évidence dans ce manuscrit lorsque c'est possible.

Les descripteurs SNAP reposent sur une expansion en harmoniques hypersphériques. Les descripteurs MTP projettent la densité atomique sur des produits tensoriels de vecteurs angulaires. La contraction de ces tenseurs fournit un ensemble de descripteurs capable de capturer des interactions à N corps, où N peut être choisi arbitrairement. Les descripteurs ACE, quant à eux, couplent des harmoniques sphériques de façon à obtenir une expression générale pouvant se simplifier notamment en SNAP ou en MTP. Tout comme les MTP, ils capturent les interactions interatomiques jusqu'à un degré arbitraire. Les GrACE sont une extension des ACE qui tiennent compte du réseau d'environnements atomiques dans leurs descripteurs, permettant de mieux représenter les topologies complexes des matériaux.

Potentiel d'analyse spectrale des voisins

Empiriquement les SNAP [107] donnent des résultats précis et fiables malgré leur simplicité. Toutefois, ce type de MLIP, tout comme les potentiels d'approximation gaussienne (GAP) [114], peut attribuer les mêmes descripteurs à deux systèmes distincts [115]. Ainsi, leur transférabilité est réduite. Ces configurations problématiques peuvent entraîner des discontinuités lors de l'entraînement du potentiel.

Les descripteurs SNAP sont généralement couplés à un ensemble de coefficients linéaires, bien que des coefficients quadratiques soient utilisés à l'occasion. L'énergie, les forces et les contraintes s'expriment à partir de l'environnement atomique d'un atome i et de coefficients ajustés selon :

$$\begin{aligned} E_{\text{SNAP}}(\tilde{\mathbf{D}}) &= \sum_i^{N_{\text{at}}} \left(\gamma_0^{\alpha_i} + \sum_{k=1}^K \gamma_k^{\alpha_i} D_k^i \right), \\ \mathbf{F}_{\text{SNAP}}^j &= -\nabla_j E_{\text{SNAP}}, \\ \mathbf{C}_{\text{SNAP}} &= -\sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} \mathbf{r}_j \otimes \nabla_j E_{\text{SNAP}}. \end{aligned} \tag{2.11}$$

où α correspond à l'espèce chimique et K au nombre de descripteurs choisis. $\gamma_0^{\alpha_i}$ correspond à une constante ajoutée à l'énergie. Une attention particulière doit être apportée à l'espèce chimique α de l'atome central i dans cette expression. Il existe un ensemble de coefficients ajustables γ pour chaque espèce chimique de l'atome central. Toutefois, le même ensemble de coefficients ajustables doit être capable de représenter l'interaction

entre l'atome central et tous ses voisins même s'ils sont de différentes espèces chimiques. Comme avec la majorité des MLIP, la complexité réside dans le choix des descripteurs.

La densité $\rho_i(\mathbf{r})$ des voisins j autour de l'atome i est définie comme :

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) + \sum_{r_{ij} < R_{\text{cut}}} f_c(r_{ij}) \omega_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}). \quad (2.12)$$

ω_j est un poids sans dimension permettant de différencier les atomes et est couramment défini en fonction du nombre de protons de l'élément chimique Z_{α_j} :

$$\omega_j = \frac{Z_{\alpha_j}}{\sum_{\alpha_{i'}} Z_{\alpha_{i'}}}. \quad (2.13)$$

Afin de réduire le nombre de coefficients, il y a un seul ensemble de coefficients γ représentant tous les types d'atomes voisins. Les différents types sont seulement différenciés à l'aide d'un poids proportionnel au nombre de protons de chaque élément chimique¹. La fonction de transition f_c est définie comme :

$$\begin{aligned} f_c(r) &= \frac{1}{2} \left\{ \cos \left(\frac{\pi r}{R_{\text{cut}}} \right) + 1 \right\} \quad \text{pour } r \leq R_{\text{cut}}, \\ &= 0 \quad \text{pour } r > R_{\text{cut}}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

où R_{cut} correspond à la portée maximale des interactions.

Afin de décrire la densité en un ensemble minimal de coefficients, on utilise la généralisation d'une projection stéréographique pour transformer $\rho(r, \theta, \phi)$ en $\rho(\theta_0, \theta, \phi)$ tel que :

$$\theta_0 = \theta_0^{\text{max}} \frac{r}{R_{\text{cut}}}, \quad (2.15)$$

où les points en dessous de la latitude θ_0^{max} sont exclus afin d'éviter les erreurs numériques dues à la compression de l'espace de phases près du pôle Sud². Ensuite, la densité est décomposée dans la base des harmoniques hypersphériques 4D $U_{m,m'}^j(\theta_0, \theta, \phi)$ tel que :

$$\rho(\theta_0, \theta, \phi) = \sum_{j=0, \frac{1}{2}, \dots}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \sum_{m'=-j}^j u_{m,m'}^j U_{m,m'}^j(\theta_0, \theta, \phi), \quad (2.16)$$

où les coefficients d'expansion $u_{m,m'}^j$ sont déterminés par un produit scalaire entre U et ρ , alors que j correspond au moment angulaire maximal des harmoniques hypersphériques considérées dans la discrétisation de

1. Les coefficients peuvent explicitement dépendre de l'élément chimique des voisins. Cette fonctionnalité est peu utilisée et augmente exponentiellement le nombre de coefficients à ajuster. Pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_x$, ça correspond à 64 fois plus de coefficients.

2. Ces points correspondent à de très petites distances interatomiques et ne sont pas physiques. Un potentiel ZBL est souvent ajouté au SNAP pour s'assurer qu'aucun atome ne se retrouve à ces distances comme mentionné à la sous-section 1.2.3.

ρ . Ces coefficients d'expansion ne sont pas de bons descripteurs : ils peuvent avoir une partie imaginaire et ne sont pas invariants sous rotation. Afin de régler ces deux problèmes, on définit les descripteurs SNAP comme le bispectre $B_{j_1, j_2, j}$ de ces coefficients d'expansion selon l'équation suivante :

$$\tilde{\mathbf{D}} = B_{j_1, j_2, j} = \sum_{m_1, m'_1 = -j_1}^{j_1} \sum_{m_2, m'_2 = -j_2}^{j_2} \sum_{m, m' = -j}^j (u_{m, m'}^j)^* H_{j_1 m_1 m'_1}^{j m m'} u_{m_1, m'_1}^{j_1} u_{m_2, m'_2}^{j_2}. \quad (2.17)$$

$H_{j_1 m_1 m'_1}^{j m m'}$ correspond aux coefficients de couplage sur la 3-sphère, analogues aux coefficients de Clebsch-Gordan sur la 2-sphère. Ce bispectre constitue le descripteur atomique invariant utilisé dans les potentiels SNAP. Les coefficients γ sont ensuite ajustés pour reproduire les quantités physiques à partir de ces descripteurs.

Potentiel en tenseur de moments

Les MTP [72, 108] utilisent des descripteurs invariants sous translation, rotation, permutation et inversion construits à partir de moments tensoriels, généralement combinés à des coefficients linéaires ajustables. On obtient ainsi un MLIP exprimant les propriétés selon :

$$\begin{aligned} E_{\text{MTP}}(\tilde{\mathbf{D}}) &= \sum_i^{N_{\text{at}}} \left(\sum_{k=1}^K \gamma_k^{\alpha_i} D_k^i \right), \\ \mathbf{F}_{\text{MTP}}^j &= -\nabla_j E_{\text{MTP}}, \\ \mathbf{C}_{\text{MTP}} &= -\sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} \mathbf{r}_j \otimes \nabla_j E_{\text{MTP}}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Dans le cas des MTP, les fonctions de base sont séparées en partie radiale f_μ et une partie angulaire $r_{ij} \otimes \dots \otimes r_{ij}$:

$$M_{\mu, \nu} = \sum_j f_\mu(|r_{ij}|, z_i, z_j) \underbrace{r_{ij} \otimes \dots \otimes r_{ij}}_{\nu \text{ termes}} \quad (2.19)$$

où les moments sont multipliés ν fois. Cette multiplication permet de traiter les interactions d'ordre supérieur tout en gardant un nombre de coefficients raisonnable. Le niveau maximal définit les fonctions de base incluses dans un MTP. Ainsi, toutes les fonctions de base ayant un niveau plus petit ou égal au niveau maximal sont incluses dans le potentiel. Le niveau, noté lev , d'une fonction de base est défini par :

$$\text{lev} M_{\mu, \nu} = 2 + 4\mu + \nu, \quad (2.20)$$

où les coefficients permettant de calculer le niveau ont été déterminés comme optimaux sur une série de tests. On peut créer de nouveaux descripteurs en fusionnant plusieurs moments ensemble à l'aide d'une multiplica-

tion, d'un produit scalaire $\cdot$ ou d'un produit de matrices $\bullet$. Le niveau de ces nouveaux descripteurs correspond à la somme des niveaux individuels. Ainsi, on peut définir un ensemble de descripteurs D à partir de ces moments. Par exemple, on obtient neuf fonctions de base en définissant un niveau maximal de huit :

$$\begin{aligned}
D_1 &= M_{0,0}, & \text{lev}D_1 &= 2; \\
D_2 &= M_{1,0}, & \text{lev}D_2 &= 6; \\
D_3 &= M_{0,0}^2, & \text{lev}D_3 &= 4; \\
D_4 &= M_{0,1} \cdot M_{0,1}, & \text{lev}D_4 &= 6; \\
D_5 &= M_{0,2} \bullet M_{0,2}, & \text{lev}D_5 &= 8; \\
D_6 &= M_{0,0}M_{1,0}, & \text{lev}D_6 &= 8; \\
D_7 &= M_{0,0}^3, & \text{lev}D_7 &= 6; \\
D_8 &= M_{0,0}(M_{0,1} \cdot M_{0,1}), & \text{lev}D_8 &= 8; \\
D_9 &= M_{0,0}^4, & \text{lev}D_9 &= 8.
\end{aligned} \tag{2.21}$$

La partie radiale est définie à partir d'une fonction polynomiale $\varphi^{(\beta)}$ (par exemple les polynômes de Chebyshev) et de coefficients ajustés c_{μ, z_i, z_j} :

$$f_{\mu}(|r_{ij}|, z_i, z_j) = \sum_{\beta=1}^N c_{\mu, z_i, z_j}^{(\beta)} \varphi^{(\beta)}(R_{\text{cut}} - |r_{ij}|)^2, \tag{2.22}$$

où $\varphi^{(\beta)}$ est définie sur l'intervalle $[R_{\text{min}}, R_{\text{cut}}]$ et vaut 0 pour $r > R_{\text{cut}}$. R_{min} correspond à la distance minimale entre deux atomes dans la base de données fournie.

Potentiel d'expansion en amas atomiques

Le troisième type de descripteurs abordé est les ACE [110, 111, 116-118]. Ceux-ci sont reconnus pour leur grande polyvalence et peuvent notamment être équivalents à des potentiels SNAP, MTP, ou GAP avec un choix de paramètres appropriés. Le potentiel issu d'un ajustement directement sur les environnements atomiques est parfois appelé ACE locaux ou ACE^(l) pour le différencier de ses variantes qui utilisent une stratégie plus élaborée pour obtenir les propriétés à partir des environnements atomiques.

Contrairement à SNAP ou MTP, les ACE introduisent des propriétés intermédiaires φ calculées à partir des descripteurs, avant de les convertir en observables physiques via une fonction de couplage $\mathcal{F}$:

$$\varphi_i^{(p)} = \sum_k \gamma_k^{(p)} D_k^i. \tag{2.23}$$

Deux caractéristiques permettent aux potentiels ACE de se démarquer et d'être parmi les descripteurs les plus utilisés dans la littérature. Premièrement, les descripteurs ACE couplent la densité de voisins atomiques présents dans les différentes orbitales harmoniques de l'atome central, ce qui a pour effet de capturer une

réalité physique. Deuxièmement, une fonction arbitraire $\mathcal{F}$ permet de combiner les différentes propriétés φ en observable selon :

$$E_i = \mathcal{F}(\varphi_i^{(1)}, \dots, \psi_i^{(P)}). \quad (2.24)$$

Cette fonction peut représenter une fonction linéaire ou une fonction plus complexe, par exemple, le potentiel de type Finnis–Sinclair :

$$\begin{aligned} E_i^{\text{lin}} &= \mathcal{F}(\varphi_i^{(1)}) = \varphi_i^{(1)}, \\ E_i^{\text{FS}} &= \mathcal{F}(\varphi_i^{(1)}, \psi_i^{(2)}) = \varphi_i^{(1)} + \sqrt{\varphi_i^{(2)}}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Les descripteurs D_k^i sont assez complexes à obtenir. Une nouvelle fois, on obtient le descripteur $A_{i\mathbf{v}}$ d'un atome i en projetant la densité ρ_i des voisins autour de l'atome i sur une fonction de base $\phi_{\mathbf{v}}$:

$$A_{i\mathbf{v}} = \sum_{\mu_k} \langle \phi_{\mathbf{v}} | \rho_{i\mu_k} \rangle, \quad (2.26)$$

où, comme dans la littérature, l'indice compressé $\mathbf{v}$ fait référence aux espèces chimiques μ_i de l'atome central, μ_j de l'atome voisin et aux nombres quantiques nlm . La somme sur μ_k est effectuée sur toutes les espèces chimiques du système. L'ensemble de fonctions de base est obtenu à partir de $\phi_{\mathbf{v}}$:

$$\phi_{\mathbf{v}} = R_{nl}^{\mu_i, \mu_j}(r_{ji}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{ji}), \quad (2.27)$$

où R est une fonction radiale, par exemple un polynôme de Chebyshev, et Y_{lm} est une harmonique sphérique. La densité ρ_i est obtenue à l'aide de :

$$\rho_{i\mu_k} = \sum_{j \neq i} \delta_{\mu_k \mu_j} \delta(r - r_{ji}). \quad (2.28)$$

Comme dans le cas des MTP, on traite les interactions d'ordre supérieur en couplant les densités atomiques autour des différents atomes à l'aide d'un produit tensoriel. Toutefois, dans le cas des ACE, on garde une forme générale en couplant directement les fonctions de base $A_{i\mathbf{v}}$ plutôt que seulement la composante angulaire :

$$\mathbf{A}_{i\mathbf{v}} = \prod_{t=1}^{\nu} A_{i\mathbf{v}_t}. \quad (2.29)$$

La forme générale de $\mathbf{A}_{i\mathbf{v}}$ n'est pas invariante sous rotation ou inversion. Grâce à une généralisation des coefficients de Clebsch–Gordan $G_{\mathbf{m}}$, on obtient les descripteurs invariants sous rotations et inversions qui sont utilisés dans l'équation 2.23 :

$$D_{\mathbf{v}}^i = \sum_{\mathbf{m}} G_{l\mathbf{m}} A_{i\mathbf{v}}. \quad (2.30)$$

Finalement, pour suivre la notation des autres MLIP, l'indice $\mathbf{v}$ est contracté pour obtenir D_k^i . Les invariances par permutations et translations sont directement incluses dans la formulation des ACE. Les symétries d'inversion

et de rotation sont respectées à l'aide de la multiplication par la généralisation des coefficients de Clebsch-Gordan. Ainsi, les descripteurs respectent les symétries attendues.

La complexité des descripteurs ACE dépend des fonctions de base choisies ainsi que de la complexité des potentiels de la fonction de couplage $\mathcal{F}$ et du nombre de propriétés $\varphi^{(p)}$.

Potentiel graphique d'expansion en amas atomiques

Le quatrième type de descripteurs est les GrACE [112]. En 2022, le formalisme des potentiels *Message passing atomic cluster expansion* (MACE) [119] a été introduit, dans lequel un réseau neuronal à propagation de messages prédit les propriétés physiques à partir des environnements atomiques ACE. Il a été observé que les interactions locales ne suffisent pas toujours à représenter fidèlement des configurations atomiques très différentes. Par exemple, un réarrangement de charge électronique peut engendrer des effets à plus longue portée que les rayons de coupure habituels (4 à 7 Å). Pour capturer ces interactions sans recourir à un réseau neuronal à propagation de messages, le formalisme GrACE a été proposé en juin 2024 [112].

Les GrACE construisent des descripteurs à partir d'un réseau de voisinage atomique basé sur les environnements atomiques ACE. On fixe d'abord un ordre de corps maximal, puis on répertorie tous les voisins dans le rayon de coupure de l'atome central. Pour chacun de ces voisins, on identifie leurs propres voisins, et ce processus itératif est répété jusqu'à atteindre l'ordre de corps maximal. Chaque ensemble de voisins constitue une branche et l'ensemble des branches définit l'arbre autour d'un atome. Une somme est ensuite effectuée sur toutes les branches topologiquement identiques. On répète ce processus pour chaque atome central, en éliminant l'information redondante³.

La Figure 2.4, reprise de [112], illustre la construction de ces descripteurs. La structure atomique complète est représentée dans la partie supérieure, en gris figurent les descripteurs d'ordre un à six du formalisme ACE local, tandis qu'en blanc sont les descripteurs supplémentaires introduits par le formalisme GrACE.

À partir de ces descripteurs, le code Python *gracemaker* [120] propose actuellement trois modèles pour prédire les propriétés physiques : un potentiel de type Finnis-Sinclair, un réseau de neurones à une couche ou un réseau de neurones à deux couches.

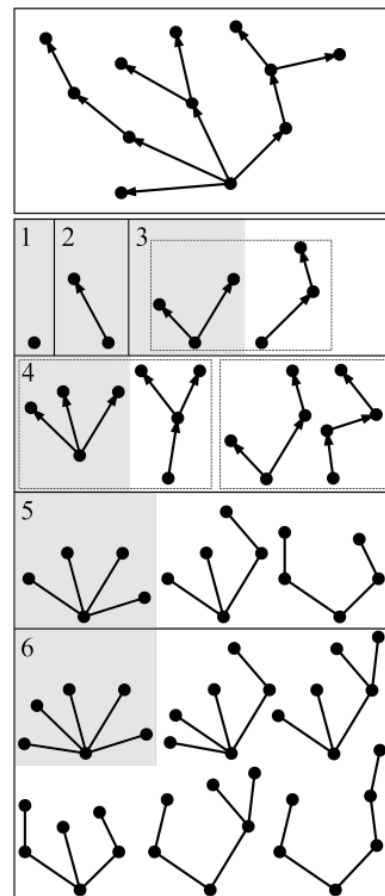


Figure 2.4 – Descripteurs GrACE, repris de [112].

3. Les règles de tri étant complexes, elles ne sont pas détaillées ici.

2.5 Test sur l'or

2.5.1 Constitution de bases d'entraînement sur l'or

Afin de tester la précision, la stabilité et la généralisabilité des MLIP, une étude comparative a été réalisée sur quatre candidats prometteurs : SNAP, MTP, ACE local et GrACE. L'objectif de cette étude est d'identifier le MLIP le plus adapté à une simulation dans l'ensemble grand-canonique.

Pour réduire les coûts computationnels liés à cette étude test, une base de données préexistante sur l'or a été utilisée. Celle-ci a servi à construire le diagramme de phase de l'or présenté à la Figure 2.5 tirée de [47]. La base de données contient les énergies, forces et contraintes obtenues par DFT pour les phases FCC, HCP et BCC de l'or, couvrant un large éventail de conditions thermodynamiques. Plus précisément, les données incluent, entre autres, ces trois phases à des pressions allant de 0 à 1000 GPa (par pas de 200 GPa) et à des températures de 300, 2000, 4000, 6000, 8000 et 10000 K. Pour chaque point thermodynamique, entre 60 et 200 configurations DFT sont disponibles. Ce nombre a été déterminé en utilisant un critère d'arrêt sur les spectres de phonons en température. La boucle MLAS a été arrêtée lorsque la variation des fréquences de phonons était inférieure à 0.2 meV entre deux itérations. À l'aide de la méthode TDEP présentée à la section 1.3.7, l'échantillonnage effectué par les calculs *ab initio* est comparé à l'échantillonnage obtenu par une dynamique moléculaire avec le potentiel SNAP local pour s'assurer que les deux sont semblables. Par potentiel local, on entend un modèle entraîné sur une seule phase à un unique point thermodynamique. La base de données est ainsi suffisamment riche pour reproduire fidèlement la physique locale de chaque état thermodynamique. Il convient de noter que certaines configurations, notamment à haute température et basse pression, sont dans la partie liquide du diagramme de phase en raison de leur instabilité dynamique, ce qui augmente significativement l'espace des configurations à représenter par le potentiel. Dans cette section, l'objectif est de déterminer si un même MLIP peut reproduire simultanément l'ensemble des phases de l'or sur l'ensemble des points thermodynamiques considérés. Lors de l'ajustement des potentiels, chaque configuration est pondérée de manière égale.

Afin d'évaluer les différents types de MLIP et faire un choix éclairé pour la suite de ce projet de recherche, un ajustement sera effectué sur des bases de données prédéfinies. À la suite de cet ajustement, une dynamique moléculaire de 15 ps sera réalisée à un point thermodynamique donné. La RDF et les fréquences de phonons seront comparées à celles obtenues par un SNAP local de référence. Quatre bases de données distinctes, illustrées à la Figure 2.6, seront utilisées. La première contient 60 configurations de la phase FCC à 0 GPa et 300 K, représentant un total de 6480 environnements atomiques, chacun associé à trois composantes de force. Ainsi, il y a 60 valeurs d'énergie et 19440 valeurs de forces dans la première base de données. La deuxième base contient 1178 configurations (127224 atomes) et correspond à une isotherme de la phase

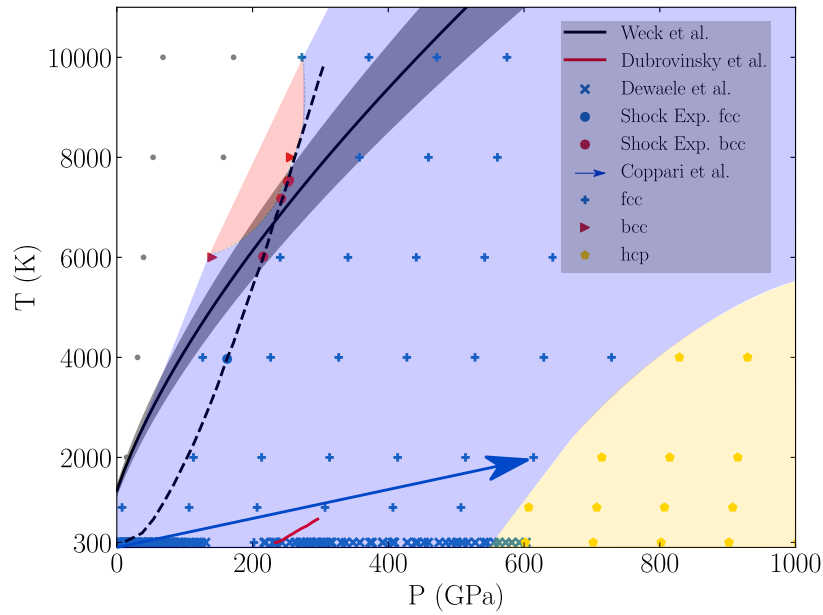


Figure 2.5 – Diagramme de phases de l'or tirée de [47]

FCC à 300 K. Cette isotherme couvre toute la gamme de pressions étudiée allant de 0 à 1000 GPa. La troisième contient 3786 configurations (461048 atomes) correspondant à une isotherme à 300 K pour toute la gamme de pression et les trois phases cristallines. Toutefois, les données sur la phase BCC entre 0 et 400 GPa ont été exclues. Celle-ci est dynamiquement instable et représente plutôt un solide amorphe. Bien que ce soit déjà un défi d'avoir un potentiel apte à représenter les phases cristallines pour des pressions de 0 à 1000 GPa, l'ajout de configurations liquides augmente considérablement la complexité de la base d'entraînement. Finalement, la quatrième base de données contient 4765 configurations (586360 atomes) correspondant à une isotherme à 300 K sur toutes les pressions et les trois phases, incluant aussi les configurations amorphes.

Il convient de noter qu'aucune isobare n'est incluse dans les bases d'entraînement. Dans les simulations DFT utilisées pour générer les données, la température électronique est égale à la température ionique. Sachant que la température électronique n'est pas encodée dans les descripteurs des MLIP, inclure dans la même base de données des configurations calculées à des températures électroniques différentes induirait des discontinuités dans les propriétés physiques du système. Ainsi, la stratégie actuelle ne permet pas de représenter une isobare. Pour mettre l'accent sur ce problème, les mêmes descripteurs pourraient avoir des valeurs différentes selon la température électronique choisie. Pour valider le type de potentiel choisi, un ajustement supplémentaire sera réalisé sur un cas extrême : l'isotherme de l'or à 6000 K incluant toutes les phases et toutes les pressions.

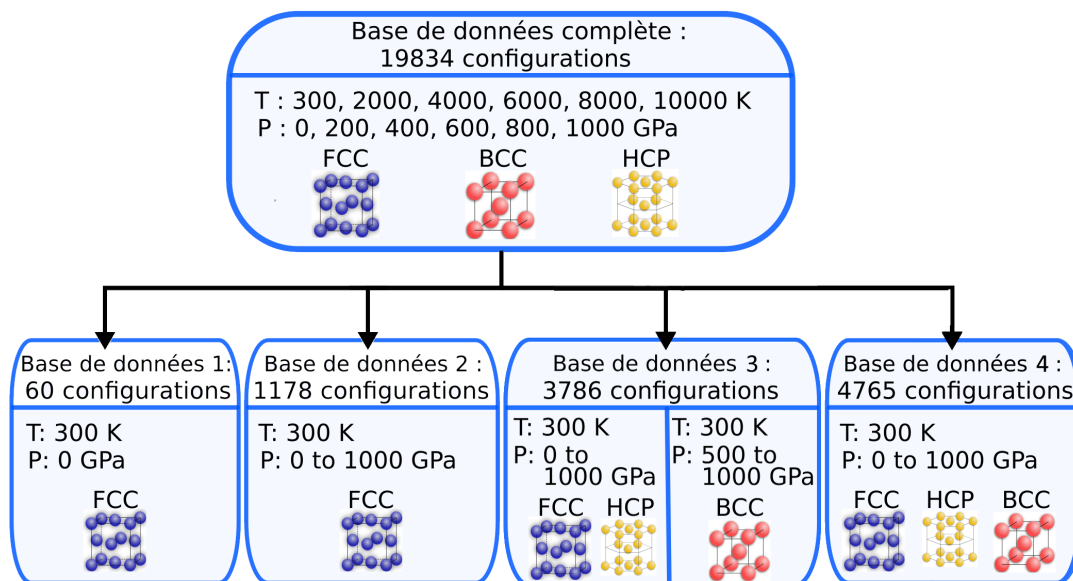


Figure 2.6 – Bases de données choisies pour l'entraînement d'un potentiel global

2.5.2 Entraînement des potentiels à 300 K

L'écart entre les valeurs de référence et celles prédites par les MLIP sur les énergies, forces et contraintes des bases de données respectives est présenté au Tableau 2.1 pour chaque base de données. L'erreur est assez élevée pour tous les potentiels sur la dernière base de données. Toutefois, cette erreur n'est pas problématique si elle provient de quelques configurations qui ne sont pas représentatives de l'espace des configurations ciblé. Ce peut être le cas pour des configurations générées par MLAS lors des premières étapes, où le potentiel est mal entraîné. La méthode de pondération permet d'exclure ces configurations pour les SNAP, les MTP et les ACE. Toutefois, les GrACE, dans leur implémentation actuelle, ne permettent pas d'utiliser des poids prédéfinis lors de l'entraînement. Ainsi, il est nécessaire de continuer l'analyse pour déterminer si ces potentiels produiront un bon échantillonnage.

Chaque potentiel est évalué selon quatre critères : stabilité, précision, généralisabilité et transférabilité. La **stabilité** est testée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire de 15 ps. Un potentiel est considéré comme stable s'il ne présente pas d'instabilité numérique ou de diffusion atomiques dans les phases cristallines. La **précision** est mesurée par l'écart entre les valeurs d'énergie et de forces prédites par le potentiel et celles présentes dans la base d'entraînement. La **généralisabilité** est évaluée à l'aide des quatre bases de données (BD1 à BD4) contenant un espace des configurations de plus en plus complexe. Même la deuxième base de données couvre une large gamme de pressions (0 à 1000 GPa), ce qui constitue un défi pour la plupart des potentiels. La troisième base de données augmente significativement la complexité puisqu'elle demande de prédire correctement trois phases cristallines différentes. Enfin, la quatrième base de données pousse encore plus la complexité de l'espace des configurations en incluant des configurations liquides. La **transférabilité** est

	BD1	BD2	BD3	BD4
SNAP				
RMSE(E) (meV/at)	0.1	15.8	15.5	80.6
RMSE(F) (meV/Å)	17.3	68.7	105.6	680.8
MTP				
RMSE(E) (meV/at)	0.2	35.5	189.5	217.2
RMSE(F) (meV/Å)	21.0	17.9	307.0	268.5
ACE				
RMSE(E) (meV/at)	0.1	0.1	0.2	1.8
RMSE(F) (meV/Å)	14.2	32.9	47.8	295.9
GrACE				
RMSE(E) (meV/at)	0.1	1.1	1.4	219.5
RMSE(F) (meV/Å)	11.3	15.5	48.5	287.0

Tableau 2.1 – Précision des SNAP, MTP, ACE et des GrACE sur les différentes bases d'entraînement.

évaluée à partir de deux métriques. La première métrique, plus simple, consiste à simuler l'or à 500 GPa, bien que cette pression ne soit pas présente dans la base d'entraînement. La deuxième métrique, plus exigeante, consiste à simuler les phases BCC et HCP à partir des potentiels entraînés sur les bases de données BD1 et BD2. Ces simulations sont particulièrement difficiles puisque la phase FCC (empilement compact ABC) a des environnements atomiques très différents de la phase HCP (empilement compact AB) et de la phase BCC, qui n'est pas un empilement compact comme les deux autres phases. Il est à noter qu'il y a seulement une base d'entraînement, pas de base de tests puisque comme indiqué à la section 1.2.3, la stabilité sur une DM est un meilleur indicateur de surajustement du potentiel.

Pour déterminer la forme exacte des potentiels, plusieurs tests ont été effectués. L'idée est de trouver un ensemble de paramètres donnant, d'abord, des simulations stables puis des simulations précises. Les interactions interatomiques sont négligeables au-delà de 5 Å, ainsi, pour chaque potentiel, cette valeur est utilisée comme rayon de coupure. Pour accélérer la vitesse de calcul, le potentiel le plus simple satisfaisant ces critères a été cherché. Pour les potentiels SNAP, des harmoniques sphériques ayant une valeur de J égale ou inférieure à 4 ont été utilisées. Ce choix donne 56 paramètres ajustables et est considéré comme optimal pour les bases de données considérées. Une relation linéaire entre les paramètres ajustables et les descripteurs a été utilisée. L'utilisation d'un J plus grand ne rend pas le potentiel plus stable ou plus précis. Pour le potentiel MTP, un niveau de 22 donnant un total de 508 paramètres ajustables a été considéré comme optimal.

Un potentiel ACE avec 835 paramètres ajustables a été utilisé. Plusieurs tests ont été effectués afin de trouver les différents paramètres pour le potentiel ACE. D'abord, bien que la fonction de couplage de Finnis-Sinclair soit la plus utilisée, il s'est avéré qu'une fonction linéaire fonctionne mieux pour les différentes bases d'entraînement sur l'or. Aussi, tenant compte que le but final est d'utiliser ce potentiel dans un processus d'apprentissage actif, il est judicieux d'avoir une fonction de couplage simple. La dépendance radiale a été reproduite à l'aide de fonction de Chebyshev exponentialisée avec 15, 5, 4, 3 et 1 termes correspondant aux

ordres de corps allant respectivement de 2 à 6 corps. Une fonction cosinus a été utilisée pour conserver la continuité au rayon de coupure. La dépendance angulaire a été capturée avec 3, 2 et 2 termes correspondant respectivement à des interactions de 3 à 5 corps. L'énergie des atomes d'or isolés a été soustraite à l'énergie totale du système.

Bien que le potentiel GrACE offre les mêmes choix que les potentiels ACE sur les descripteurs en plus de permettre un ordre maximum entre les différents environnements atomiques, celui-ci offre aussi le choix entre un ensemble de descripteurs petit, moyen ou large. Dans le cadre de ce test, un ensemble de descripteurs moyen a été choisi, ce qui correspond à une fonction de Chebyshev exponentialisée avec 20, 20, 15, 10 termes et des paramètres angulaires de 5, 5, 4 et 3 pour les ordres de corps 2 à 5. Une fonction de Finnis–Sinclair a été utilisée pour coupler les descripteurs.

2.5.3 Résultats des dynamiques moléculaires à 300 K

Dans cette section, les potentiels SNAP, MTP, ACE locaux et GrACE seront entraînés sur quatre bases de données. Certains résultats seront choisis et présentés dans cette section. L'annexe B contient toutes les figures des tests sur l'or.

Pour la première base de données, qui contient seulement 60 configurations, les quatre potentiels donnent de bons résultats sur la phase FCC à 0 GPa, comme observé à la Figure 2.7. Toutefois, on observe une différence entre les points expérimentaux provenant de Lynn *et al.* [121] et les courbes obtenues à partir des potentiels. Cette différence n'est pas une faiblesse des potentiels d'apprentissage automatique, mais résulte plutôt d'une imprécision dans les résultats DFT de la base de données : l'échantillonnage des points $\mathbf{k}$ était trop grossier pour représenter correctement les résultats expérimentaux. En augmentant le maillage de la grille de points $\mathbf{k}$ de $2 \times 2 \times 1$ à $4 \times 4 \times 1$, on obtient un meilleur accord avec les données expérimentales comme montré dans le matériel complémentaire de [47]. Cela soulève le premier point crucial des tests : les potentiels d'apprentissage automatique peuvent reproduire les données avec un bon degré de précision, même si ces données sont incorrectes. Il est donc essentiel de vérifier la précision des résultats DFT pour s'assurer que les potentiels ne sont pas entraînés sur des données erronées. En ce qui concerne la transférabilité vers la phase HCP et une pression de 500 GPa, on pourrait s'attendre à ce que le potentiel SNAP, avec son nombre réduit de paramètres, reproduise le mieux la phase HCP. Cependant, c'est le potentiel MTP qui s'avère le plus transférable pour ce test. Au contraire, le potentiel GrACE est le moins transférable avec des dynamiques complètement incorrectes. Cette difficulté est due à la base de données qui est trop petite pour un MLIP complexe avec beaucoup de paramètres. Puisqu'il est possible de définir un potentiel ACE ou MTP avec un GrACE avec un choix de paramètres simplifiés, la même transférabilité pourrait être atteinte. Il est également à noter qu'un plus petit nombre de paramètres améliore l'extrapolation pour les potentiels MTP et ACE tout en maintenant une

précision comparable pour la phase FCC. Les paramètres ne sont pas réduits pour conserver la cohérence entre les différentes bases de données.

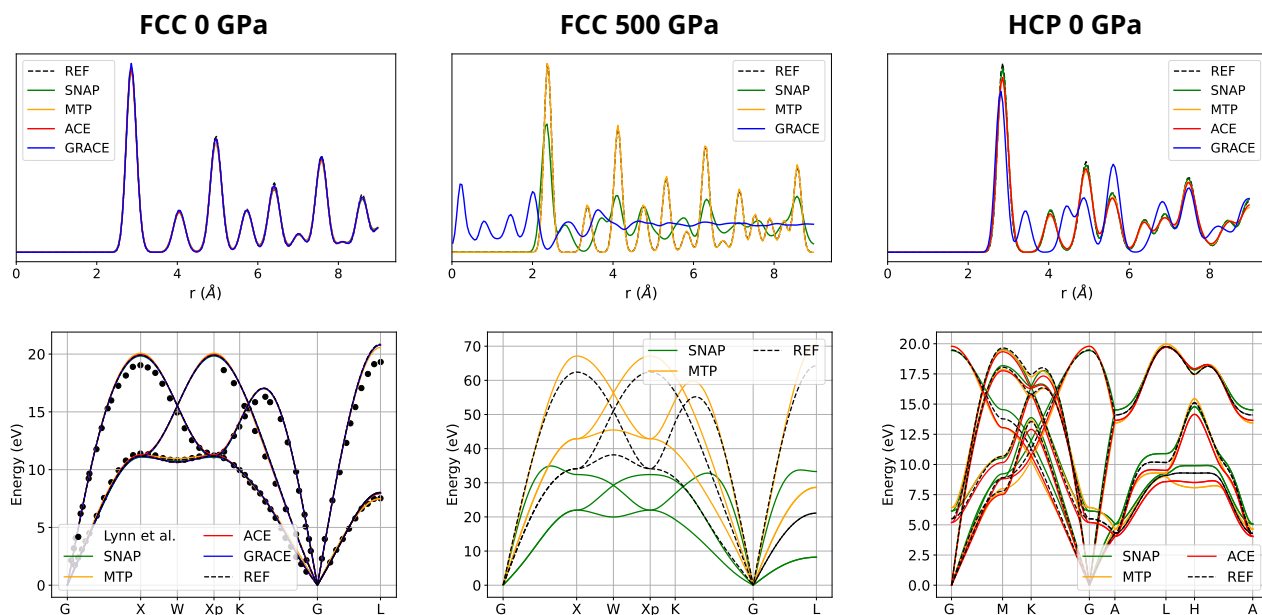


Figure 2.7 – RDF et fréquences de phonons à partir de la **BD1**

La deuxième base de données contient 1178 configurations à des pressions allant de 0 à 1000 GPa. Comme présenté à la Figure 2.8, les quatre potentiels reproduisent correctement les phases à 1000 GPa, ce qui est attendu puisqu'à cette pression l'amplitude des vibrations ioniques diminue fortement. Ainsi, l'espace des configurations accessibles est fortement réduit et les effets anharmoniques sont moins importants. Par conséquent, les potentiels n'ont pas besoin de modéliser des écarts importants par rapport au point d'équilibre, ce qui facilite la reproduction des résultats ab initio. Ainsi, à partir de maintenant, seuls les résultats à 0 et 500 GPa seront présentés dans les figures. À 0 GPa, le potentiel SNAP présente une dynamique légèrement incorrecte pour la phase FCC. Malgré l'ajout de plus d'informations sur le comportement de la phase FCC à différentes pressions, le potentiel SNAP devient moins performant pour représenter correctement la phase à 0 GPa. Cette famille de potentiel étant la plus simple, il est moins généralisable. Il est possible qu'un ajustement des poids d'entraînement, mettant davantage l'accent sur les structures à 0 GPa, améliore les résultats et les rende comparables à ceux obtenus avec la première base de données.

Le nombre de paramètres de chaque potentiel a été limité au minimum nécessaire pour obtenir la meilleure dynamique moléculaire possible. Bien qu'il soit possible d'améliorer la précision du SNAP sur la base d'entraînement en ajoutant davantage de paramètres, une augmentation de J dans ce potentiel ne garantit pas nécessairement une meilleure dynamique moléculaire et peut même réduire la stabilité du potentiel. Cela illustre un point crucial des potentiels d'apprentissage automatique : une augmentation du nombre de paramètres et une réduction de l'erreur sur la base d'entraînement ne se traduisent pas toujours par un meilleur potentiel.

Les potentiels MTP, ACE et GrACE donnent de bons résultats pour la phase FCC. Aucun des potentiels n'arrive à transférer son apprentissage de la phase FCC sur la phase BCC à 0 GPa de façon à bien reproduire les fréquences de phonons.

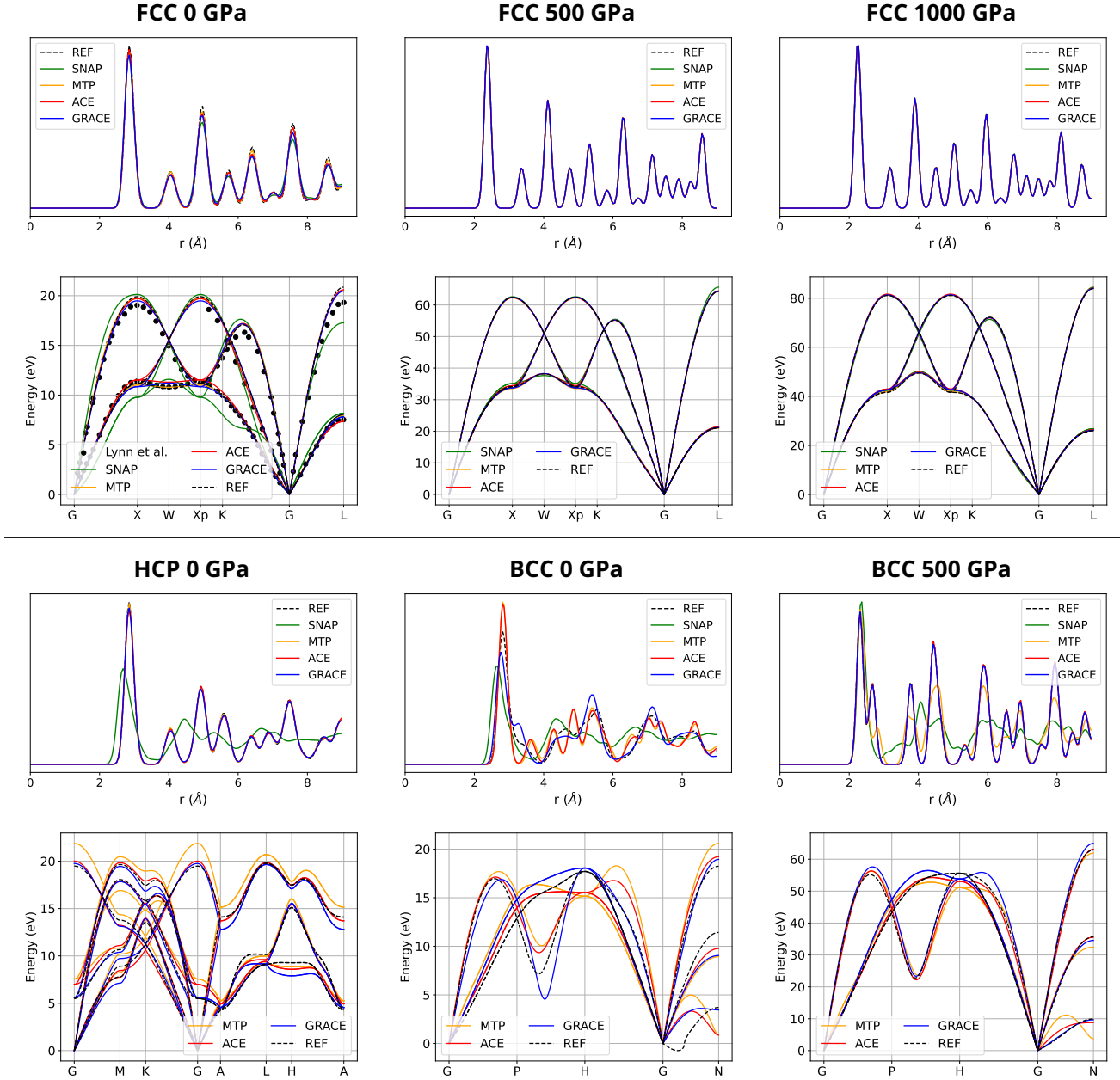


Figure 2.8 – RDF et fréquences de phonons à partir de la **BD2**

La troisième base de données contient 3786 configurations des phases FCC, HCP et BCC, dynamiquement stables, pour des pressions allant de 0 à 1000 GPa. La Figure 2.9 montre que le potentiel ACE s'avère particulièrement performant, représentant avec précision l'or à 300 K pour des pressions allant de 0 à 1000 GPa pour les trois phases simultanément. En observant la structure de bandes des phonons, un critère très restrictif, la phase BCC à 0 GPa n'est pas très bien décrite, l'instabilité dynamique n'est pas capturée par le potentiel ACE.

Le potentiel GrACE fonctionne pour toutes les phases à l'exception de la phase BCC à basse pression. Bien que l'étude des plans de glissement et de la transition de phase sous pression de FCC vers HCP soit un sujet d'intérêt, cela dépasse le cadre de ces recherches. Toutefois, il serait intéressant de voir si les potentiels arrivent à bien décrire les configurations intermédiaires.

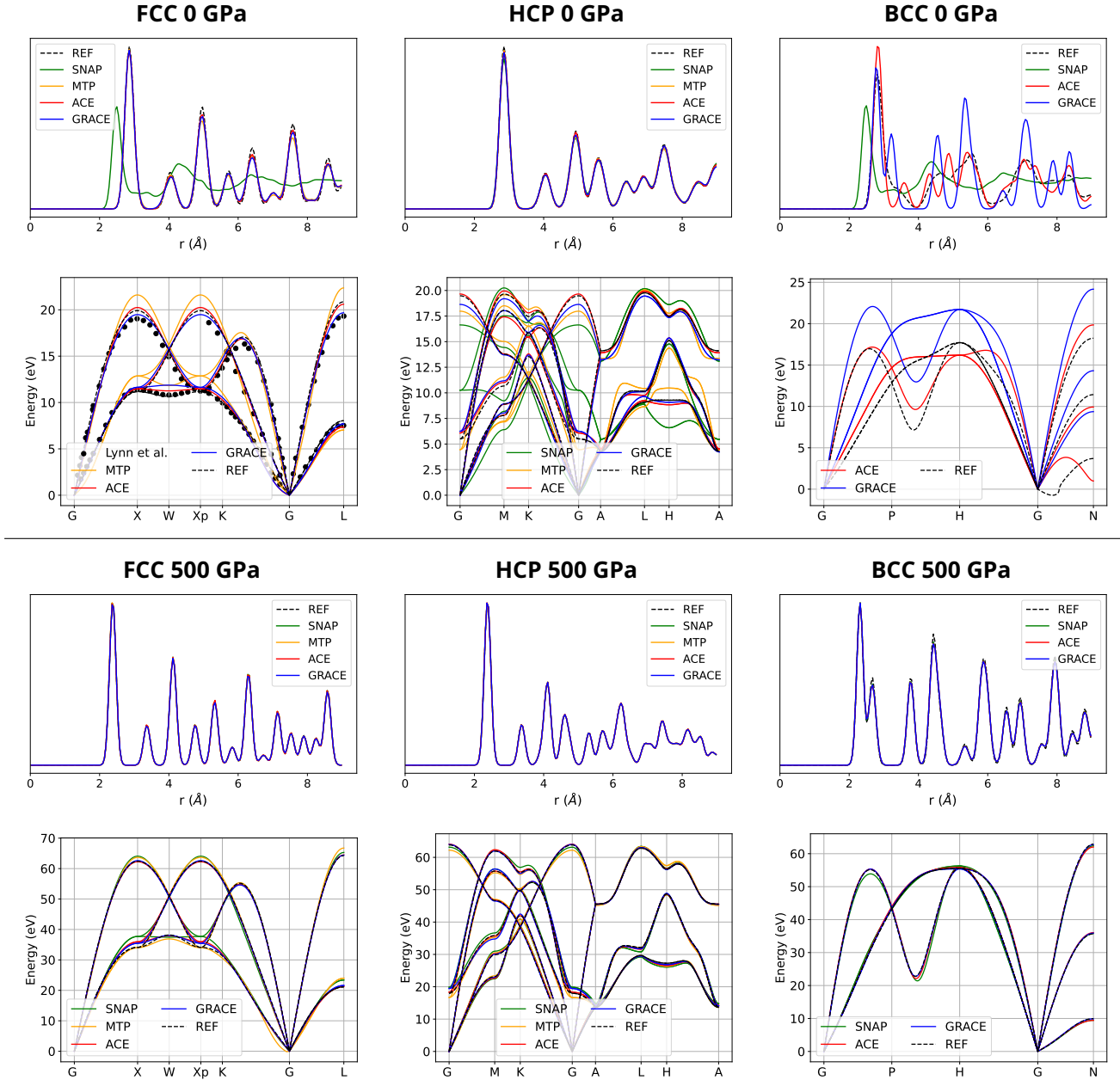


Figure 2.9 – RDF et fréquences de phonons à partir de la **BD3**

Finalement, la quatrième base de données contient 4765 configurations des phases FCC, BCC et HCP, pour des pressions allant de 0 à 1000 GPa. À haute pression, chaque potentiel représente relativement bien l'espace des phases des structures comme montré à la Figure 2.10. Cependant, à 0 GPa, les potentiels SNAP et ACE

échouent complètement et le potentiel MTP a aussi des difficultés majeures, notamment pour la phase BCC. Seul le potentiel GrACE parvient à bien représenter la dynamique des structures. Il capture même l'instabilité dynamique de la phase BCC à 0 GPa. Malgré cela, il a tout de même une erreur quadratique moyenne de 219.5 meV/at sur l'énergie et de $287 \text{ meV } \text{\AA}^{-1}$ sur les forces par rapport à la base d'entraînement comme montré au Tableau 2.1. On peut conclure que les configurations que le GrACE n'arrive pas à bien décrire ne sont pas importantes pour la dynamique du système. Celles-ci pourraient probablement être enlevées de la base d'entraînement.

Cela soulève un troisième point crucial : l'utilisation de poids statistiques pour filtrer les configurations non désirées afin d'éviter qu'elles n'affectent négativement le potentiel pour les phases que l'on souhaite représenter. Dans le logiciel MLAS, l'utilisation de MBAR, présenté à la section 2.3.2, est recommandé pour cette raison. Ainsi, le potentiel GrACE semble être le meilleur choix pour une simulation Monte Carlo grand-canonique, puisqu'il est le plus généralisable. Avec assez de données, il arrive à bien représenter toutes les phases de l'or.

Cette section a mis en évidence plusieurs points cruciaux pour l'entraînement d'un modèle de potentiel interatomique basé sur l'apprentissage automatique, qui devront être appliqués dans le cas du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Tout d'abord, il est impératif d'assurer la validité de la base d'entraînement. Un MLIP peut reproduire des résultats erronés sans laisser de signe apparent de défaillance, ce qui rend la qualité des données d'entraînement primordiale. Le choix des descripteurs est un aspect central du processus. Il est nécessaire de disposer d'un ensemble de descripteurs suffisamment riche pour bien différencier les différentes configurations, tout en évitant un excès qui pourrait compromettre la stabilité des simulations. Le choix des descripteurs doit donc être fait avec soin. Ce compromis est particulièrement difficile à atteindre dans le cas de l'absorption du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, puisqu'il comporte quatre éléments chimiques distincts. Le nombre de descripteurs peut rapidement exploser et il faut un potentiel capable de représenter différentes concentrations d'hydrogène. Enfin, l'utilisation de poids statistiques s'avère essentielle pour filtrer les données, en ne conservant que les configurations pertinentes à la dynamique dans la base d'entraînement.

2.5.4 Isotherme de l'or à 6000 K

Afin d'explorer un cas limite particulièrement complexe, une base de données composée de 2772 configurations et 330916 atomes a été construite pour représenter une isotherme de l'or à 6000 K, de 0 à 1000 GPa. Dans cette étude, seul le potentiel GrACE est entraîné. Cette base de données contient beaucoup de configurations liquides : toutes les configurations sont liquides à 0 GPa. En comparant le potentiel GrACE à un potentiel SNAP de référence, entraîné sur un seul point thermodynamique, on observe un excellent accord, tant sur la RDF des configurations liquides que sur la structure de bandes de phonons des phases cristallines, comme illustré à la Figure 2.11.

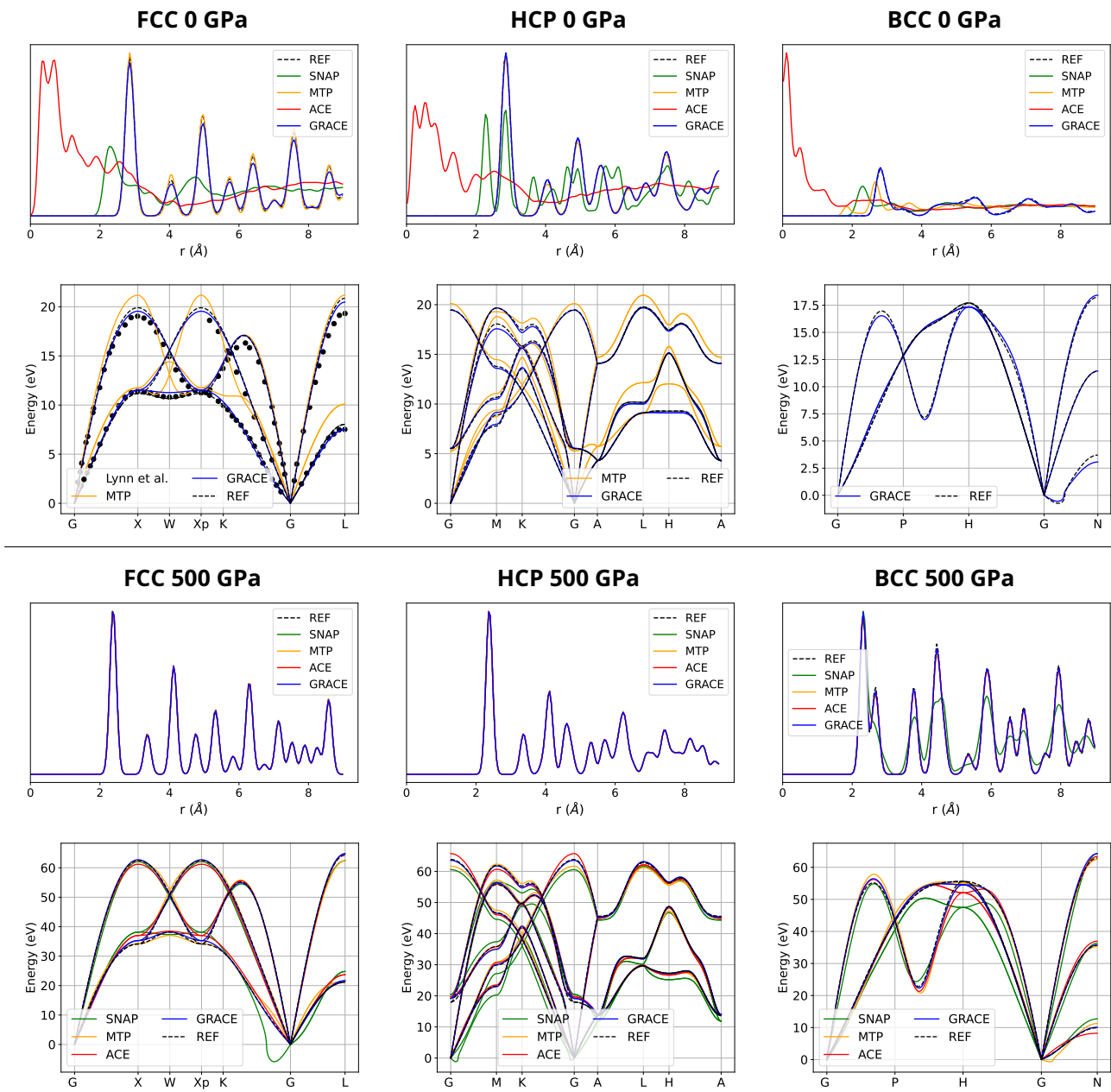


Figure 2.10 – RDF et fréquences de phonons à partir de la BD4

Cette série de tests sur l'or, dans laquelle des MLIP ont représenté les propriétés de l'or aux conditions ambiantes (300 K) et en conditions extrêmes (6000 K). Ces tests ont permis d'illustrer les principes fondamentaux qui sous-tendent l'entraînement de MLIP. Lors de l'utilisation des MLIP pour la suite de ces recherches, il sera question de vérifier la qualité des données DFT, le choix des descripteurs et le choix des poids statistiques. Parmi les quatre familles de MLIP étudiées, les GrACE ont démontré la plus grande stabilité et généralisabilité en reproduisant aisément les propriétés des systèmes, bien qu'il ne soit pas strictement exclu que d'autres MLIP puissent effectuer un échantillonnage équivalent avec un choix minutieux de paramètres. Même s'il n'a pas été explicité dans cette sous-section, il est montré que l'approche MLAS permet de créer activement une base de données et ainsi d'entraîner efficacement un potentiel. Ces résultats constituent une base solide sur laquelle seront bâtis les travaux sur le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$.

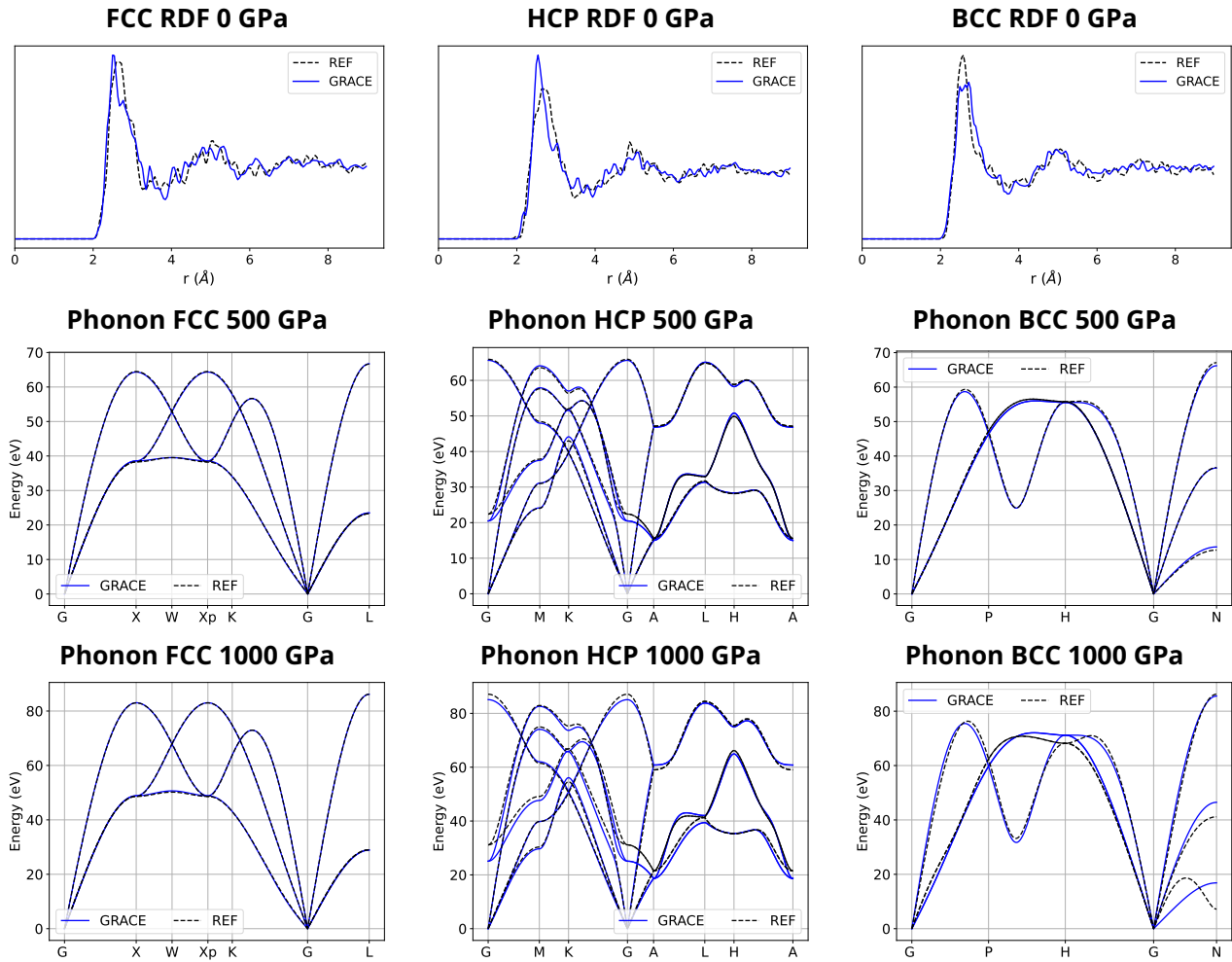


Figure 2.11 – RDF et fréquences de phonons à partir de la base de données à 6000 K

Chapitre 3

GAMMON : un code grand-canonique pour l'absorption de l'hydrogène

3.1 Méthodologie

3.1.1 Présentation de GAMMON

Afin de simuler l'absorption de l'hydrogène dans une matrice hôte, j'ai écrit, conçu et développé le code "*Gas Absorption in Materials by Monte Carlo*" (GAMMON). Ce programme, écrit en Python, repose sur une approche Monte Carlo par chaînes de Markov, où les probabilités d'acceptation sont déterminées par l'algorithme de Metropolis–Hastings. Les simulations sont menées dans l'ensemble μVT et permettent de modéliser l'absorption d'une structure à partir de sites d'absorption prédéfinis.

GAMMON génère une série de configurations atomiques dans lesquelles un nombre variable d'atomes de gaz peuplent les sites d'absorption d'un matériau hôte. Dans le contexte de ce chapitre, l'hydrogène sera utilisé pour faire référence au gaz absorbé. Au cours d'une simulation GAMMON, les atomes d'hydrogène sont toujours restreints à ces sites. Le code s'appuie sur l'environnement ASE [101] pour la gestion des configurations atomiques à l'aide de l'objet `Atoms` et la gestion des méthodes de calcul *ab initio* à l'aide de l'objet `Calculator`. Ces fonctionnalités offrent une grande flexibilité au code.

GAMMON permet de redémarrer une simulation à tout moment, permettant ainsi de prolonger une simulation pour obtenir une meilleure convergence. De plus, il est entièrement déterministe : deux exécutions avec les mêmes paramètres produisent toujours les mêmes résultats, indépendamment du nombre de redémarrages. L'écriture dans les fichiers est gérée via une liste d'attente et un système de threads. La robustesse du code est assurée par une suite complète de tests unitaires et intégrés. Deux de ces tests sont présentés à

la sous-section 3.1.5.

Pour démarrer une simulation, une liste de paramètres physiques, d'informations sur les sites d'absorption et d'hyperparamètres de simulations sont nécessaires :

Paramètres physiques :

- La maille cristalline sous format *.cif,
- La température de simulation,
- Une liste de potentiels chimiques de l'hydrogène.

Informations sur les sites d'absorption :

- Leur position,
- Leur énergie,
- Leur rayon,
- La matrice des constantes de forces de deuxième ordre.

Hyperparamètres de simulation :

- La probabilité d'essayer chacun des types d'opération,
- Le nombre d'étapes de simulation,
- La graine de l'état pseudo-aléatoire.

Les simulations pour chaque potentiel chimique sont effectuées en parallèle. Il est fortement recommandé d'avoir autant de processeurs disponibles que de potentiels chimiques pour assurer l'efficacité du code. Il peut être avantageux de séparer les simulations en plusieurs exécutions pour alléger l'interface d'écriture, dont la file d'attente peut devenir surchargée lorsqu'il y a beaucoup de processeurs.

L'architecture du code sépare l'exécution principale de l'analyse : très peu de sorties sont produites pendant la simulation, tandis que les résultats sont obtenus en post-traitement à l'aide de scripts intégrés en ligne de commande. L'exécution principale génère uniquement un fichier donnant les paramètres d'entrée, un fichier de structure, un ensemble de fichiers d'état aléatoire pour redémarrer la simulation et un fichier de simulation. Le fichier de simulation contient les informations de l'opération essayée, l'énergie totale et le nombre d'atomes d'hydrogène à chaque étape. L'analyse est effectuée via la commande `gammon` suivie par le nom du fichier de résultats. L'analyse permet d'obtenir :

- Le taux d'essai et d'acceptation des opérations grand-canoniques,
- Le nombre d'atomes d'hydrogène dans le système et l'énergie moyenne du système en fonction du pas de temps,
- Une estimation du nombre d'étapes de thermalisation,

- L'absorption en fonction du potentiel chimique μ .

En lançant plusieurs simulations en parallèle à différents potentiels chimiques, GAMMON permet d'obtenir une courbe d'absorption complète en un seul lancement.

Pour effectuer des millions d'évaluations énergétiques à un coût computationnel raisonnable, un calculateur harmonique modélise les sites d'absorption comme des puits harmoniques, ce qui permet de déterminer efficacement l'énergie de différentes configurations hydrogénées à partir de l'énergie et des constantes de forces de second ordre de chaque site d'absorption. La section 3.1.3 introduit en détail son fonctionnement. D'autres types de calculateurs implémentés dans GAMMON sont survolés à la section 3.1.4.

Deux formalismes permettent de calculer l'énergie des configurations dans GAMMON : un formalisme classique et un formalisme quantique. Dans le formalisme classique, les atomes d'hydrogène sont à des positions bien définies dans les sites d'absorption. Dans le formalisme quantique, les atomes d'hydrogène sont dans l'état fondamental du site, mais une correction en énergie du point zéro est ajoutée à l'énergie. Le calcul de l'énergie dans ces deux formalismes est détaillé à la section 3.1.3.

3.1.2 Opérations Monte Carlo

Quatre types d'opérations sont définis dans le formalisme classique de GAMMON, alors que seulement trois sont présents dans son formalisme quantique ; l'opération de déplacement est inutile dans ce dernier. D'abord, un résumé de ces opérations est présenté puis celles-ci seront décrites plus en détails :

- **Déplacement** : déplacement d'un atome d'hydrogène dans le site qu'il occupe ;
- **Insertion** : ajout d'un atome d'hydrogène dans un site aléatoire ;
- **Suppression** : suppression d'un atome d'hydrogène ;
- **Saut** : saut d'un atome d'hydrogène d'un site à un autre.

Chaque type d'opération a son propre taux d'essais, bien que le taux d'ajout doive être égal au taux de suppression pour respecter le bilan détaillé. Les considérations propres au bilan détaillé seront présentées plus loin dans cette section.

L'opération de déplacement permet à un atome d'hydrogène choisi aléatoirement de se repositionner dans son site d'absorption. La nouvelle position est choisie aléatoirement autour du site, sans considération pour la position initiale. L'opération de déplacement n'est pas incluse dans le formalisme quantique puisque les atomes d'hydrogène n'ont pas de position définie autour du site.

Les opérations d'ajout et de suppression d'un atome sont présentes dans les deux formalismes. Dans le formalisme classique pour l'opération d'ajout, un site d'absorption vide est choisi de façon stochastique, puis un atome est ajouté à une position générée aléatoirement dans ce site, suivant la même procédure que l'opération de déplacement. Dans le formalisme quantique, la position n'est pas choisie et l'atome est placé dans

l'état fondamental du site. Pour l'opération de suppression, l'atome à supprimer est choisi aléatoirement avec une probabilité uniforme pour chaque atome d'hydrogène.

L'opération d'échange déplace un atome d'un site d'absorption vers un autre. Elle est équivalente à un ajout suivi d'une suppression. En regroupant ces deux opérations en une seule, la convergence des propriétés thermodynamiques est accélérée particulièrement pour des systèmes à haute concentration. Ceci est dû au fait qu'il est peu probable d'accepter une opération de suppression lorsqu'un atome est dans un site stable. Or, il est possible que l'atome se déplace de son site vers un autre site proche ayant une énergie encore plus basse. Si les deux sites sont mutuellement exclusifs, par exemple avec le rayon d'exclusion entre hydrogène tel que le critère de Switendick [122], alors la convergence serait très lente avec seulement des opérations d'ajout et de suppression.

Bilan détaillé

Le bilan détaillé est un principe qui garantit que les transitions entre deux états ($m \rightarrow n$ et $n \rightarrow m$) sont proposées de manière équilibrée. L'algorithme de Metropolis–Hastings assure ensuite que la probabilité d'accepter une transition dépend des probabilités relatives d'être dans ces états. Ces concepts sont définis rigoureusement dans la section 1.3.4, d'où émergent la matrice de transition π , la distribution limite ρ et la matrice sous-jacente α . Le bilan détaillé est exprimé à l'équation 1.73 comme :

$$\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm}. \quad (1.73)$$

En utilisant ces concepts, il est possible de vérifier la validité des opérations utilisées dans GAMMON.

Dans le contexte de l'absorption d'hydrogène dans un solide cristallin, il n'est pas envisageable de construire explicitement la matrice de transition π reliant entre eux tous les micro-états accessibles, ni même d'énumérer de façon exhaustive tous les micro-états du système. Le problème est donc reformulé en termes d'opérations élémentaires, choisies de manière stochastique, tout en respectant deux conditions fondamentales :

1. L'ensemble des opérations doit permettre d'explorer tout l'espace des configurations accessibles.
2. Les éléments de la matrice α associés à ces opérations doivent être symétriques ($\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$), ou leurs probabilités d'acceptation doivent être modifiées suivant les principes de l'échantillonnage biaisé afin de respecter le bilan détaillé.

Les considérations relatives à l'espace accessible seront détaillées à la sous-section 3.1.4. Ici, les opérations seront examinées plus en détail pour garantir qu'elles respectent le bilan détaillé, tout en mettant en lumière certaines subtilités dans leur implémentation.

Dans l'opération de déplacement, la nouvelle position est générée selon une distribution uniforme dans le volume du site. Chaque transition inclut nécessairement son opération inverse, ce qui assure le bilan détaillé.

Toutefois, une attention particulière doit être portée à la méthode de génération d'une position aléatoire autour d'un site d'absorption sphérique. Une sélection naïve d'un rayon, d'un angle polaire et d'un angle azimutal à partir d'une distribution aléatoire ne générerait pas un point aléatoire selon une distribution uniforme dans l'espace cartésien. Pour éviter ce biais, une valeur aléatoire pour les trois coordonnées cartésiennes (x, y, z) entre 0 et le rayon de coupure du site est générée. Ensuite, la distance par rapport au site d'absorption est calculée. Si la position est à l'extérieur du site, le processus est répété, et ce jusqu'à obtenir une position à l'intérieur du site.

L'ajout et la suppression sont des opérations opposées, mais la matrice sous-jacente n'est pas symétrique pour ces opérations *a priori*. Pour respecter le bilan détaillé, les probabilités d'acceptation sont modifiées selon les principes de l'échantillonnage biaisé. La dérivation des probabilités d'acceptation est effectuée à la sous-section 1.3.5. Les probabilités d'acceptation ainsi trouvées, présentées à l'équation 1.96 :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{\text{acc}}^{\text{INS}} &= \min \left[1, \frac{V_s(N_s - N)}{\Lambda^3(N + 1)} e^{-\beta(\Omega_{\text{GC},n} - \Omega_{\text{GC},m})} \right], \\ \mathcal{P}_{\text{acc}}^{\text{SUP}} &= \min \left[1, \frac{N\Lambda^3}{V_s(N_s - N + 1)} e^{-\beta(\Omega_{\text{GC},n} - \Omega_{\text{GC},m})} \right].\end{aligned}\tag{1.96}$$

L'opération d'échange choisit de façon stochastique un atome d'hydrogène et le déplace vers un site d'absorption vide. Afin de respecter le bilan détaillé, tous les atomes d'hydrogène ont la même probabilité d'être choisi et tous les sites d'absorption vide ont la même probabilité d'être choisi. Finalement, dans le formalisme classique, une position aléatoire, générée comme dans le cas de l'opération de déplacement est déterminée, ce qui respecte aussi le bilan détaillé.

Pour compléter, notons qu'il est possible d'ajuster le taux d'essai de chacune des opérations Monte Carlo. Dans une structure à haute concentration, il est généralement plus efficace d'effectuer davantage d'opérations de déplacement et d'échange. Au contraire, dans une structure à faible concentration, les opérations d'ajout et de suppression devraient être favorisées par rapport aux opérations de déplacement et d'échange. Ces ajustements ne changent pas les propriétés d'équilibre du système, mais permettent d'accélérer la convergence de ses propriétés.

3.1.3 Calcul du potentiel microscopique

Afin de déterminer si une opération Monte Carlo est acceptée ou refusée, il faut calculer le potentiel de la configuration proposée. Celui-ci repose sur un calculateur qui reçoit les positions atomiques et retourne le potentiel du système. Le potentiel correspond à l'énergie potentielle dans l'ensemble canonique, mais une contribution dépendante du potentiel chimique doit être incluse dans l'ensemble grand-canonique. Dans ce cadre, un calculateur modélisant chaque site d'absorption comme un puits harmonique et héritant des pro-

priétés du **Calculator** défini dans ASE est utilisé pour obtenir le potentiel des configurations atomiques. Cette modélisation repose sur des résultats *ab initio* préalables, dont l'obtention est détaillée à la section 3.2.

Dans son implémentation actuelle, l'interaction entre les atomes d'hydrogène est modélisée seulement à l'aide d'un rayon d'exclusion. Ce rayon d'exclusion est de 0 Å dans les tests intégrés de la sous-section 3.1.5 pour permettre la dérivation d'équations analytiques, de 1.9 Å dans la section 3.3 et des valeurs de 1.8 à 2.1 Å sont testées à la sous-section 3.3.3. Une valeur tendant vers l'infini est donnée à l'énergie d'une configuration ne respectant pas le rayon d'exclusion.

Pour chaque site d'absorption λ , deux quantités sont requises : l'énergie minimale d'absorption du site E_{abs}^λ et la matrice des constantes de forces interatomiques de second ordre $3 \times 3 \Phi^\lambda$. L'énergie minimale d'un site λ est définie par :

$$E_{\text{abs}}^\lambda = E_{\text{MH}_\lambda} - \left(E_{\text{M}} + \frac{1}{2} E_{\text{H}_2} \right), \quad (3.1)$$

où les énergies E_{MH_λ} , E_{M} et E_{H_2} correspondent respectivement à la structure contenant un hydrogène dans le site λ , à la structure sans hydrogène et à une molécule de H_2 . Ces énergies sont obtenues à la suite d'une optimisation structurale complète.

L'utilisation de fonctionnelles hybrides mène généralement à un meilleur accord sur l'énergie de formation d'hydrures avec l'expérience [123, 124]. Les fonctionnelles hybrides sont très coûteuse computationnelle et seront introduites dans les simulations sous la forme d'une correction $\Delta E_{\text{HSE}}^\lambda$ telle que :

$$E_{\text{abs,HSE}}^\lambda = E_{\text{abs}}^\lambda + \Delta E_{\text{HSE}}^\lambda, \quad (3.2)$$

où les simulations avec une fonctionnelle hybride seront effectuées avec le logiciel de simulation VASP. La correction HSE est définie comme :

$$\Delta E_{\text{HSE}}^\lambda = E_{\text{abs,HSE,VASP}}^\lambda - E_{\text{abs,PBE,VASP}}^\lambda. \quad (3.3)$$

où les fonctionnelles utilisées pour le calcul des différentes énergies sont précisées en indice. Cette équation permet d'introduire une correction aux énergies d'absorption tout en s'appuyant sur les calculs PBE d'ABINIT pour le reste du traitement. La méthode d'obtention de cette correction sera détaillée à la section 3.2.6.

Dans le formalisme classique, le potentiel microscopique d'une configuration contenant N_s sites d'absorption s'exprime à partir de la matrice des constantes de forces interatomiques de second ordre $\Phi_{\alpha\beta}^\lambda$ selon :

$$\Omega_{\text{conf,C}}^j = \sum_{\lambda}^{N_s} n_{\lambda,j} \left(E_{\text{abs}}^\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}^\lambda u_{\alpha}^\lambda u_{\beta}^\lambda - \mu_{\text{H}} \right), \quad (3.4)$$

où u_{α}^λ est le déplacement de l'atome d'hydrogène par rapport à la position d'équilibre du site λ dans une

direction cartésienne α , μ_H est le potentiel chimique de l'hydrogène dans la simulation et $n_{\lambda,j}$ est un facteur d'occupation qui vaut 0 pour les sites vides et 1 pour les sites occupés de la configuration j . Il est à noter que l'énergie d'absorption dans cette équation peut être $E_{\text{abs,PBE}}^\lambda$ ou $E_{\text{abs,HSE}}^\lambda$. Le potentiel microscopique est la quantité utilisée pour déterminer les probabilités d'acceptation. Le potentiel chimique d'un atome d'hydrogène dans la simulation μ_H peut s'obtenir à partir du potentiel chimique du H_2 sous forme gazeuse selon :

$$\mu_{H_2} = 2\mu_H. \quad (3.5)$$

La forme exacte de μ_{H_2} et sa dépendance à la pression du système seront présentées à la fin de cette section.

Une fois la simulation complétée, une moyenne sur les L configurations peut être effectuée pour analyser les propriétés du système. Dans le modèle classique, l'énergie cinétique est ajoutée de façon à ce que l'énergie moyenne sur L configurations soit :

$$\Omega_C = \sum_j \frac{1}{L} \left(\Omega_{\text{conf,C}}^j + \frac{3N_j}{2} k_B T \right), \quad (3.6)$$

où N_j est le nombre d'atomes d'hydrogène dans la configuration j . Le second terme représente l'énergie cinétique moyenne des atomes d'hydrogène à partir du théorème d'équipartition. Cette quantité n'est pas le potentiel thermodynamique puisqu'il ne contient pas le terme entropique. Afin d'obtenir ce terme, une méthode plus avancée comme l'intégration thermodynamique doit être utilisée.

Dans le formalisme quantique, chaque atome d'hydrogène est associé à un site précis, mais sa position dans celui-ci n'est pas définie. Le potentiel microscopique d'une configuration j est divisé en trois termes : l'énergie d'absorption des sites E_{abs}^λ , le potentiel chimique de l'hydrogène sous forme de gaz μ_H et une différence d'énergie quantique $\Delta E_{\text{ZPE}}^\lambda$. Cette différence d'énergie correspond à la différence de ZPE entre le H dans son site d'absorption et dans la molécule H_2 . Le potentiel microscopique d'une configuration s'exprime alors comme :

$$\Omega_{\text{conf,Q}}^j = \sum_{\lambda}^{N_s} n_{\lambda,j} (E_{\text{abs}}^\lambda + \Delta E_{\text{ZPE}}^\lambda - \mu_H). \quad (3.7)$$

Comme il sera vu dans la sous-section 3.2.5, l'énergie quantique des atomes, définie selon l'équation 1.33 peut être approximée comme la ZPE, c'est-à-dire, chaque atome est approximé dans son état vibrationnel fondamental. À partir des trois valeurs propres ϕ_i^λ de Φ^λ , cette correction quantique s'exprime :

$$\Delta E_{\text{ZPE}}^\lambda = \left[\left(\sum_i^3 \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\phi_i^\lambda}{m}} \right) - \frac{\hbar \omega^{H_2}}{4} \right]. \quad (3.8)$$

La fréquence de vibration ω^{H_2} est 4401 cm^{-1} dans l'approximation harmonique [125, 126]. Dans l'équation 3.7, il est approximé que l'insertion d'atomes d'hydrogène dans les sites d'absorption ne change pas les fréquences

de vibration de la maille cristalline. La validité de cette approximation est prouvée à la sous-section 3.2.5.

Dans le modèle quantique, l'énergie cinétique est déjà incluse dans le potentiel microscopique, ce qui permet d'obtenir l'énergie moyenne des configurations avec :

$$\Omega_Q = \sum_j^L \frac{1}{L} \Omega_{\text{conf},Q}^j. \quad (3.9)$$

Cette énergie moyenne peut être comparée avec l'énergie moyenne classique afin de déterminer plus en détail l'impact des effets quantiques sur les propriétés d'absorption du système. Comme dans le cas classique, cette quantité n'est pas le potentiel thermodynamique puisqu'il ne contient pas le terme entropique.

Le potentiel chimique de l'hydrogène dans la phase absorbée μ_H est relié au potentiel chimique du gaz μ_{H_2} par l'équation 3.5. Le potentiel chimique μ_{H_2} s'exprime selon l'équation 1.98 et elle est répétée ici pour faciliter la lecture :

$$\mu_{H_2}(P, T) = \mu_{H_2}^0(T) + k_B T \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_0} \right). \quad (1.98)$$

Dans GAMMON, le potentiel chimique de l'hydrogène est un paramètre d'entrée des simulations. Pour comparer les simulations aux valeurs expérimentales, le potentiel chimique de simulation est converti en pression partielle de l'hydrogène dans le réservoir selon :

$$P_{H_2} = P_0 e^{\beta(\mu_{H_2} - \mu_{H_2}^0)}, \quad (3.10)$$

où μ_{H_2} correspond au potentiel chimique de la simulation et les dépendances en température n'ont pas été écrites pour alléger la notation.

Pour compléter cette section sur le calculateur harmonique, un dernier point important de ce calculateur doit être expliqué : la transformation des propriétés d'un site d'absorption irréductible vers tous ses sites images. L'énergie d'absorption d'un site image est invariante sous les opérations de symétrie du groupe d'espace, mais la matrice Φ^λ nécessite l'application des opérations de symétrie. Dans le cas du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, les rotations de $2\pi/3$ rad nécessitent ce traitement délicat pour le potentiel approximé comme harmonique.

D'abord, le programme identifie automatiquement l'ensemble des symétries du groupe d'espace du cristal. Celles-ci sont appliquées à chaque site d'absorption irréductible. Pour chaque site irréductible A , toutes les opérations de symétrie sont appliquées afin d'obtenir des sites images B . Les opérations de symétrie menant au même site B sont regroupées en sous-ensemble S . La matrice des constantes de forces interatomiques Φ_A autour du site A est transformée afin d'obtenir la matrice Φ_B selon :

$$\Phi_B = \mathbf{S}_i \Phi_A \mathbf{S}_i^{-1}. \quad (3.11)$$

Une vérification est effectuée pour s'assurer que toutes les opérations menant au même site B produisent la même matrice des constantes de forces interatomiques Φ_B , ce qui assure la fiabilité des matrices des constantes de forces interatomiques calculées.

3.1.4 Approximation sous-jacentes

Cette sous-section complète la discussion sur le bilan détaillé de la sous-section 3.1.2 en délimitant l'espace des configurations accessibles par les opérations définies dans GAMMON. Une distinction est effectuée entre les limitations inhérentes à l'échantillonnage GCMC et de celles qui proviennent de la modélisation des sites d'absorption comme des puits harmoniques. Enfin, l'impact de ces approximations sur les propriétés simulés du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ sera discuté.

Limitations inhérentes à GAMMON

(1) Équilibre thermodynamique

On suppose que le système est à l'équilibre thermodynamique tel que la chaîne de Markov converge vers la distribution limite. Cette hypothèse est intrinsèque aux méthodes Monte Carlo : l'échantillonnage reproduit la distribution limite définie par la fonction de partition.

(2) Approximation classique

Le système est décrit dans l'approximation classique, de telle sorte que les atomes occupent des positions et ont une énergie bien définies. Cette approximation est seulement effectuée dans le formalisme classique, où le calcul des énergies d'absorption et des fréquences de vibration de l'hydrogène est déterminée de façon classique. L'échantillonnage est, ainsi, effectué sur l'espace des configurations plutôt que sur l'espace des états. Le formalisme quantique permet de s'affranchir de cette approximation en ajoutant une correction aux énergies d'absorption et en ne définissant plus explicitement la position des atomes. Dans ce formalisme, le potentiel est approximé comme harmonique et le système est restreint à son état fondamental, ce qui permet une description purement quantique du système.

(3) Nombre d'atomes de la maille constant

Le nombre d'atomes du réseau cristallin est fixe : seul le nombre d'atomes d'hydrogène fluctue au cours d'une simulation GCMC. À température ambiante, la création/diffusion de défauts métalliques est beaucoup plus lente que l'insertion ou la suppression d'hydrogène. La méthode GCMC ne permet pas de simuler des échelles de temps où un nombre significatif de défauts apparaîtrait dans la maille et, de par leur rareté, ils sont considérés comme négligeables. La fonction de partition grand-canonique se décompose en une somme de fonctions de partition canoniques pour différents nombres d'atomes d'hydrogène, alors que la stœchiométrie de la maille est figée.

(4) Cellule et échantillonnage finis

Les simulations utilisent des cellules de taille finie et un nombre fini de configurations. Les intégrales sur les positions, moments et paramètres de maille sont remplacées par des moyennes sur les configurations échantillonnées, qui sont considérées comme représentatives du système. En d'autres mots, l'espace des configurations continu est discrétisé. Les valeurs analytiques utilisées dans les tests de GAMMON (Équations 3.14 et 3.15) ne font pas cette approximation.

Ces hypothèses définissent l'espace des configurations accessibles dans les simulations et la nature des phénomènes qui peuvent être observés dans les simulations. Elles doivent être prises en compte lors de l'analyse des résultats et pourraient être relâchées à l'aide d'un modèle permettant des évaluations énergétiques plus générales.

Limitations du modèle énergétique harmonique

Les trois approximations suivantes ne sont pas inhérentes à GAMMON, ce sont des limites du modèle énergétique basé sur des puits harmoniques qui pourraient être levées par un modèle plus riche pour décrire l'énergie d'une configuration.

(5) Volume constant

L'ensemble simulé passe de μPT à μVT . Avec un potentiel harmonique pour modéliser les sites d'absorption, il n'est pas possible de représenter la dilatation ou l'expansion de la maille cristalline. Des termes quadratiques pourraient donner une première approximation des effets de volume. Toutefois, cela complexifierait significativement le modèle puisque les constantes de forces des sites d'absorption changeraient selon le volume. Dans ce premier modèle, les effets de volume sont donc négligés.

(6) Réseau cristallin rigide

Dans cette approximation, les atomes cristallins ne vibrent pas. La géométrie de la maille cristalline influence la position des sites, leur énergie et les fréquences de vibration de l'hydrogène dans ceux-ci. Pour représenter les sites d'absorption comme des puits harmoniques, il n'est alors pas possible de considérer les vibrations de la maille cristalline.

(7) Sites d'absorption prédéfinis

Chaque site d'absorption est modélisé par un puits harmonique de rayon fini, et les atomes d'hydrogène sont confinés à ces sites. Cette contrainte est nécessaire pour permettre l'évaluation énergétique des configurations. Elle est aussi présente dans le formalisme quantique : la particule reste associée à un site donné, bien que sa position dans celui-ci ne soit pas déterminée. Les recouvrements entre sites ne sont pas traités dans GAMMON : chaque site est un volume sphérique indépendant. Cela entraîne un double

comptage du volume lorsque deux sites se chevauchent. Un message d'avertissement est écrit en début de simulation lorsqu'un chevauchement est détecté dans GAMMON.

Validité pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$

Pour continuer cette sous-section, plusieurs phénomènes physiques ne sont pas capturés par GAMMON dans sa forme actuelle, en raison des approximations énumérées ci-dessus. Les plus notables sont le processus d'activation, la coexistence de phases, l'expansion volumique lors de l'hydrogénation et la présence d'hydrogène entre les sites. Un bref aperçu de leur nature et leur impact est présenté ici.

Dans la littérature, les processus d'activation améliorent les propriétés thermodynamiques et la cinétique d'absorption des hydrures. Ils consistent à enchaîner plusieurs cycles d'absorption-désorption afin d'optimiser les propriétés d'hydrogénation de l'alliage. Cette amélioration est attribuée à trois mécanismes [127] : l'élimination des oxydes de surface qui gênent l'absorption, la fragmentation du matériau en particules plus fines et un changement dans la composition chimique ou structurale du matériau. Ce dernier mécanisme pourrait être étudié par simulation et présente un intérêt scientifique majeur. Par exemple, une étude sur les chemins de diffusion de l'hydrogène dans un hydrure pourrait être couplée à une étude des défauts pour trouver ceux qui abaissent les barrières d'énergie lors de la diffusion de l'hydrogène. Ce cadre permettrait de proposer des modifications structurales plausibles lors de l'activation de l'hydrure. Une telle analyse serait complémentaire à l'étude de la cinétique et de la diffusion, mais requiert des méthodes comme la NEB qui sortent du cadre de cette étude.

Bien que l'activation joue un rôle significatif sur les propriétés d'absorption, ce phénomène ne peut pas être traité directement par les simulations Monte Carlo à cause de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique. C'est-à-dire, le système est amené dans un état métastable présentant de meilleures propriétés d'absorption, qui ne correspond pas au minimum global et n'est donc pas décrit par une fonction de partition qui dépend uniquement de la distribution de Boltzmann. Lors de comparaisons entre les simulations et les expériences, l'effet de l'activation doit donc être pris en compte pour permettre une comparaison adéquate. Il est toutefois possible, en pratique, qu'une simulation GCMC avec un nombre fini de pas reste piégée dans un minimum local et échantillonne ainsi le système "activé". Malgré l'importance et l'intérêt scientifique de ce phénomène, l'activation sort du cadre de cette étude.

Une deuxième caractéristique expérimentale du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ est la coexistence de phases. Expérimentalement, le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ est synthétisé en chauffant à plus de 1000 K les alliages composant la structure, suivi d'une trempe, qui correspond à un refroidissement très rapide du système. Ce processus amène le système dans des minima locaux qui ne sont pas nécessairement les minima globaux du système. Il en résulte un mélange de différentes phases : 35 % de phase 2H, 51 % de phase 3R, 5 % de NdNi_5 et 9 % de $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$ [26]. Ces diffé-

rentes phases et leurs interfaces ne sont pas représentées dans les simulations, seule la phase hexagonale 2H est choisie.

En théorie, l'équilibre thermodynamique impliquerait un mélange statistique des phases au cours de la simulation puisque celles-ci diffèrent de moins de 4 meV en énergie [26]. En pratique, à cause du nombre fini d'étapes Monte Carlo, il est très peu probable de s'échapper d'un minimum local. De plus, les simulations sont initialisées à partir de la cellule unitaire hexagonale qui contient 2 formules chimiques (36 atomes), tandis que la cellule unitaire trigonale contient une seule formule chimique (18 atomes) et s'assemble par triplets (54 atomes) dans la structure. Pour permettre les transitions de phase, il faudrait soit avoir un nombre d'atomes cristallins variable, soit une cellule de simulation suffisamment grande, ainsi que des temps de simulation tendant vers l'infini.

Une troisième propriété expérimentale des alliages de type A_2B_7 est la variation de volume lors de l'absorption. Bien qu'il n'existe pas de données publiées pour l'expansion du Nd_3MgNi_{14} , une expansion de 7.63 % selon l'axe a et de 9.77 % selon l'axe c a été rapportée au cours de l'hydrogénation du La_3MgNi_{14} [24]. Cette dilatation offre un plus grand volume disponible pour l'hydrogène et peut augmenter la teneur maximale en hydrogène. En effectuant les simulations dans l'ensemble μVT , l'expansion volumique est négligée.

Un quatrième phénomène expérimental négligé dans les simulations est la présence d'hydrogène entre les sites d'absorption. Les phénomènes de diffusion ne sont pas modélisés explicitement dans GAMMON : les atomes d'hydrogène sautent d'un site à l'autre sans passer par des états intermédiaires. Cette approximation supprime la connexion entre les sites. Cette simplification empêche d'étudier rigoureusement la position des atomes d'hydrogène dans la cellule. Notamment, il est possible que certaines régions instables à basse concentration se stabilisent à haute concentration d'hydrogène. D'autres approches permettraient d'étudier plus rigoureusement les mécanismes de diffusion entre sites, notamment la méthode NEB, le Monte Carlo cinétique ou même de longues dynamiques moléculaires.

Évaluation énergétique par MLIP

Pour clore cette sous-section, il est à noter que des calculateurs basés sur des MLIP sont disponibles dans l'implémentation actuelle de GAMMON : **SnapCalculator**, **AceCalculator**, **MaceCalculator** et **GraceCalculator**. Avec ces calculateurs, GAMMON permet les vibrations de la maille cristalline et les opérations de changement de volume. Toutefois, GAMMON est plus lent que d'autres codes, notamment LAMMPS, pour effectuer des simulations GCMC. Cette différence de vitesse s'explique principalement par trois facteurs : l'absence de listes de voisins dans GAMMON, le langage de programmation (C++ est généralement plus efficace que Python) et, simplement, par les ressources investies dans l'optimisation du code. Ainsi, même en restreignant les opérations d'ajout aux sites d'absorption, LAMMPS demeure plus efficace pour effectuer des simulations

GCMC avec MLIP. Bien qu'ils ne soient pas optimisés, le bon fonctionnement de ces calculateurs est assuré par la suite de tests de GAMMON.

Pour effectuer des simulations GCMC avec des MLIP, il est essentiel d'utiliser de bons MLIP. Ce type d'entraînement n'est pas simple, puisque le MLIP doit représenter un espace de configurations très vaste, en raison de la diversité des configurations. Il est donc indispensable d'avoir une base d'entraînement représentative et un MLIP très généralisable pour lancer ces simulations GCMC représentatives. L'utilisation de MLIP dans le cadre de simulations GCMC sera le sujet du chapitre 4.

3.1.5 Tests choisis

Dans cette section, deux tests intégrés effectués sur le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase hexagonale seront présentés pour attester du bon fonctionnement du programme. Les simulations utilisent le calculateur harmonique présenté à la section 3.1.3. Dans les deux tests, le modèle classique et les énergies d'absorption HSE sont utilisés avec les données obtenues à la section 3.2. Un rayon d'exclusion nul entre les atomes d'hydrogène est utilisé pour permettre la dérivation d'équations analytiques et ainsi valider le bon fonctionnement de GAMMON.

Test 1 : Énergie d'absorption et matrice des constantes de forces nulles

Ce premier test consiste à enlever les constantes de forces des sites harmoniques et à donner une énergie nulle à tous les sites d'absorption. Pour permettre la dérivation d'une équation analytique, le rayon d'exclusion entre les atomes d'hydrogène est désactivé dans ce test. Cette stratégie permet d'enlever l'effet du calculateur harmonique, ce qui permet de vérifier que l'échantillonnage grand-canonique utilise correctement les principes de l'échantillonnage biaisé et respecte le bilan détaillé, indépendamment des calculs d'énergie. À l'équilibre thermodynamique, la probabilité de transition d'une insertion (INS) doit être égale à celle d'une suppression (SUP). La probabilité de transition est séparée en deux facteurs : la probabilité d'essai P_{ess} et la probabilité d'acceptation P_{acc} . À l'équilibre thermodynamique, le nombre de particules insérées et supprimées doit être égal tel que :

$$P_{\text{ess}}^{\text{SUP}} P_{\text{acc}}^{\text{SUP}} = P_{\text{ess}}^{\text{INS}} P_{\text{acc}}^{\text{INS}}. \quad (3.12)$$

Puisque les probabilités d'essai sont identiques pour les deux types d'opérations, il suffit de comparer les probabilités d'acceptation P_{acc} données par l'équation 1.96 et répétées ici :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{acc}}^{\text{INS}} &= \min \left[1, \frac{V_s(N_s - N)}{\Lambda^3(N + 1)} e^{-\beta(\Omega_{\text{GC},n} - \Omega_{\text{GC},m})} \right], \\ \mathcal{P}_{\text{acc}}^{\text{SUP}} &= \min \left[1, \frac{N\Lambda^3}{V_s(N_s - N + 1)} e^{-\beta(\Omega_{\text{GC},n} - \Omega_{\text{GC},m})} \right], \end{aligned} \quad (1.96)$$

où le potentiel grand-canonique Ω_{GC} est donnée par les équations 3.4 ou 3.7. À l'équilibre thermodynamique, ces deux probabilités d'acceptation sont égales à 1. Pour une petite fluctuation autour de cet équilibre, le système tendra naturellement à rétablir l'équilibre en diminuant l'une des deux probabilités d'acceptation jusqu'à un retour à l'équilibre. Ainsi, les deux termes de droite valent 1, ce qui permet de trouver le nombre moyen de particules absorbées. Puisque l'énergie d'absorption et la matrice des constantes de forces interatomiques sont nulles, la différence d'énergie suite à une insertion est $e^{\beta\mu}$ et $e^{-\beta\mu}$ suite à une suppression. On obtient ainsi l'équation suivante donnant le nombre moyen de particules à l'équilibre :

$$\left(\frac{V_s}{\Lambda^3} e^{\beta\mu}\right)^2 = \frac{N(N+1)}{(N_s - N)(N_s - N + 1)}. \quad (3.13)$$

En utilisant les positions et les énergies d'absorption de la section 3.2 pour les propriétés des sites d'absorption et en utilisant un volume par site de 0.27 Å, un potentiel chimique de -25 meV et une température de 298 K, il est possible d'effectuer un premier test. Le nombre moyen de particules est alors $\langle N \rangle = 13.17$. Une simulation GCMC utilisant GAMMON sur 500 000 pas de simulation où chacune des opérations est équiprobable donne un nombre moyen de particules de $N = 13.17$, en excellent accord avec le résultat analytique. Ce test confirme donc la cohérence du formalisme utilisé et la validité de l'échantillonnage biaisé.

Test 2 : Énergie d'absorption et matrice des constantes de forces non nulles

Tout comme dans le premier test, le rayon d'exclusion entre les atomes d'hydrogène est désactivé pour ce test. Une expression analytique pour le nombre de particules moyen et l'énergie moyenne d'un système peut être dérivée pour un potentiel harmonique autour de chaque site d'absorption. Ce deuxième test permet d'étendre le premier test en vérifiant le bon fonctionnement du calculateur harmonique et que l'échantillonnage est cohérent pour des sites ayant des propriétés différentes. En désactivant le rayon d'exclusion entre les atomes d'hydrogène, les sites deviennent indépendants, de sorte que la fonction de partition grand-canonique Ξ peut s'écrire à partir de la fonction de partition d'un site ξ comme :

$$\Xi = \prod_{\lambda}^{N_s} \xi_{\lambda}. \quad (3.14)$$

En définissant $\mathbf{r}_{\lambda}$ comme la position du site d'absorption λ et en prenant comme référence nulle l'énergie d'un site vide, la fonction de partition d'un site s'écrit comme :

$$\xi_{\lambda} = 1 + \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp \left\{ -\beta \left(E_{\text{abs}}^{\lambda} - \mu + \frac{\Phi_{\lambda}(\mathbf{r}_{\lambda} - \mathbf{r})^2}{2} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right) \right\}, \quad (3.15)$$

où h est la constante de Planck. La matrice des constantes de forces interatomiques de second ordre Φ et l'énergie des sites d'absorption utilisées sont celles obtenues à la section 3.2. Cette expression se simplifie comme :

$$\xi_\lambda = 1 + \underbrace{\left(\frac{2\pi}{\beta h} \right)^3 \sqrt{\frac{m^3}{\det[\Phi_\lambda]}} \exp \left\{ -\beta \left(E_{\text{abs}}^\lambda - \frac{\mu_{H_2}}{2} \right) \right\}}_{x_\lambda}. \quad (3.16)$$

Alors, le nombre moyen de particules et l'énergie moyenne sont :

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right), \\ &= \sum_{\lambda}^{N_s} \frac{x_\lambda}{1 + x_\lambda}, \\ \langle E \rangle &= - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \mu \langle N \rangle, \\ &= \sum_{\lambda}^{N_s} \frac{x_\lambda}{1 + x_\lambda} \left[E_{\text{abs}}^\lambda - \mu + \frac{3}{\beta} \right]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Pour cet exemple, plutôt que de calculer l'absorption à potentiel chimique fixe, la courbe d'absorption complète a été calculée et est présentée à la Figure 3.1. Un demi-million d'étapes Monte Carlo a été effectué à chaque point thermodynamique. Il faut noter que l'énergie cinétique n'est pas explicitement prise en compte dans les simulations Monte Carlo classiques. Celle-ci a été ajoutée avec le théorème d'équipartition ($1.5\beta^{-1}$) à la fin de la simulation, de façon à obtenir l'expression de l'équation 3.17. L'accord entre les simulations et l'équation

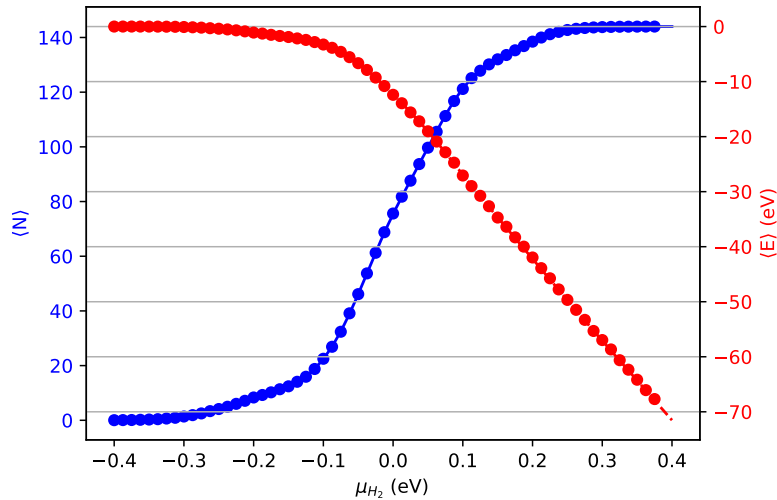


Figure 3.1 – Test de GAMMON : Hydrogénation du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ avec le calculateur harmonique dans le modèle classique utilisant les énergies d'absorption HSE et sans rayon d'exclusion entre les hydrogènes.

analytique est presque parfait.

Pour conclure, il est important de souligner que GAMMON comporte un ensemble de tests beaucoup plus étendu que les deux exemples ici, dont certains vérifient le bon fonctionnement du rayon d'exclusion entre les atomes d'hydrogène ou des MLIP. Toutefois, l'activation de ce critère introduit un couplage entre les sites d'absorption, ce qui empêche l'évaluation analytique de la fonction de partition. Puisque les deux tests présentés ont pour objectif de montrer le fonctionnement global du programme et de prouver que l'on obtient les résultats analytiques, il n'était pas possible de l'activer.

3.2 Sites d'absorption du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$

3.2.1 Présentation du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$

Dans ce projet de recherche, les propriétés d'absorption du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ sont étudiées. Dans cet alliage, deux phases coexistent : la phase hexagonale (2H) et la phase trigonale (3R). La phase hexagonale fait partie du groupe d'espace $P6_3mc$ en suivant la notation d'Hermann-Mauguin et son numéro est 186 en suivant la notation de l'union internationale de cristallographie. La phase trigonale fait partie du groupe d'espace $R3m$ et son numéro est 160. Ces deux phases sont présentées à la Figure 3.2. La phase 2H contient deux formules chimiques par cellule unitaire, tandis que la phase 3R contient une formule chimique par cellule unitaire¹. Les résultats obtenus à l'aide de simulations numériques seront comparés aux résultats expérimentaux obtenus dans la littérature. Deux études expérimentales existent sur les propriétés d'absorption du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Dans la première étude publiée en 2012, l'alliage est composé à 35 % de phase 2H, à 51 % de phase 3R et à 14 % de cristallites (NdNi_5 et $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}$) [26]. Dans la deuxième étude publiée en 2022, l'alliage est composé à 59 % de phase 2H, à 32 % de phase 3R et à 8 % de cristallites [27]. La différence de composition entre les deux études s'explique par un processus de synthèse légèrement différent. L'étude de Zhang sera utilisée comme référence principale en raison de différences dans les processus d'activation. Les implications du processus d'activation seront explicitées lors de l'analyse des résultats à la section 3.3. La différence d'énergie entre les phases 2H et 3R est inférieure à 0.4 meV, ce qui explique la présence des deux phases à température et pression ambiante. Les deux phases ont des densités très proches avec un volume de $522 \text{ \AA}^3$ pour la phase 2H et de $260 \text{ \AA}^3$ pour la phase 3R. Elles peuvent être distinguées expérimentalement par une mesure de diffraction des rayons X.

Expérimentalement, la synthèse du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ a été réalisée par Zhang *et al.* en enchaînant les étapes suivantes lors de la synthèse. Tout d'abord, des quantités appropriées de métaux purs ont été fondues, avec un excès de 3 wt% pour le Nd et 16 wt% pour le Mg afin de compenser les pertes pendant la fusion. Ce processus s'est déroulé sous une atmosphère d'argon à une pression de 0.1 MPa. Puis, les lingots obtenus ont été enveloppés dans du papier de tantale et chauffés à 1273 K pendant 10 heures sous une atmosphère d'argon

1. Le nom 3R provient du fait qu'expérimentalement, les cellules unitaires trigonales sont regroupées par groupes de 3.

de 1 MPa. Ensuite, les lingots ont été refroidis à 973 K et maintenus à cette température pendant dix heures supplémentaires. Enfin, ils ont été rapidement refroidis jusqu'à atteindre la température ambiante. Li *et al.* ont utilisé une méthode semblable, avec des différences mineures sur les proportions en excès, les températures et la durée de chacune des étapes.

À partir des positions atomiques expérimentales mesurées par diffraction des rayons X par Zhang *et al.*, les structures atomiques sur lesquelles les simulations sont effectuées ont été générées. À partir de ces positions, une relaxation atomique a été effectuée pour optimiser les positions atomiques et les paramètres de maille par rapport aux approximations, aux pseudopotentiels et aux paramètres de simulations utilisés. Les paramètres utilisés pour la relaxation sont présentés à la sous-section 3.2.2. Les positions atomiques et les paramètres de mailles ainsi obtenues sont présentés au Tableau 3.1. Dans ce chapitre, seule la phase hexagonale sera étudiée. Toutefois, la méthodologie développée demeure applicable à la phase trigonale.

3.2.2 Paramètres de simulation

Les calculs de structure électronique ont été réalisés à l'aide des codes ABINIT [102, 128] et "*Vienna Ab Initio Simulation Package*" (VASP) [129], tous deux fondés sur un développement des fonctions d'onde électroniques sur une base d'ondes planes. ABINIT est utilisé pour la majorité des calculs, tandis que VASP est réservé à l'évaluation des corrections liées aux fonctionnelles hybrides qu'il traite plus efficacement qu'ABINIT, ainsi qu'aux optimisations destinées à l'identification des sites interstitiels.

Le protocole de convergence afin de déterminer les paramètres de simulation s'est déroulé en deux étapes. Une première étude de convergence a été conduite sur le cristal sans hydrogène afin d'avoir une première estimation des paramètres à utiliser. Avec ces paramètres, une relaxation atomique a été effectuée sur le cristal sans hydrogène. Ces paramètres ont ensuite été utilisés pour identifier les sites d'absorption d'hydrogène dans la structure suivant la procédure présentée à la sous-section 3.2.3. À partir de l'équation 3.1, la validité de ces paramètres de simulations a été confirmée.

L'énergie maximale des ondes planes utilisées pour représenter les fonctions d'onde électroniques est de 1088 eV (40 Ha) et le maillage en points $\mathbf{k}$ de $4 \times 4 \times 1$ sur la cellule unitaire. L'énergie maximale des ondes planes est lissée sur 13.6 eV (0.5 Ha) afin de ne pas introduire de discontinuités numériques dans les simulations lors de l'optimisation des paramètres de maille au cours de l'optimisation structurale. Les occupations électroniques sont lissées à l'aide d'une gaussienne, correspondant au polynôme d'Hermite d'ordre 0 de la technique de Methfessel-Paxton avec un paramètre d'élargissement de 0.27 eV (0.01 Ha), ce qui assure la stabilité numérique. La technique de Methfessel-Paxton pour représenter les états électroniques offre une meilleure convergence qu'une occupation de Fermi-Dirac. Les électrons de cœur sont modélisés par des pseudopotentiels de type Vanderbilt à norme conservée (ONCV) [130], générés suivant le cadre GGA-PBE [55] pour

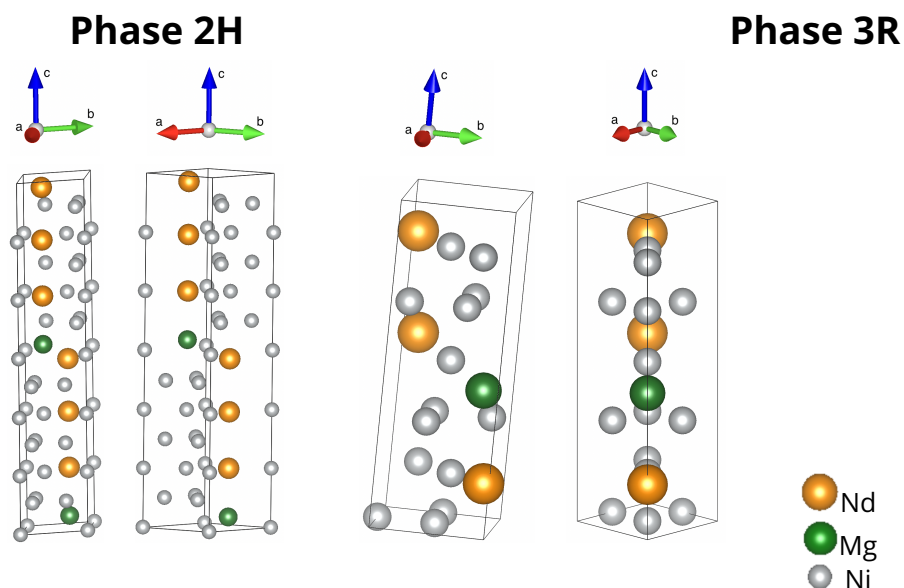


Figure 3.2 – Cellule unitaire pour les phases 2H et 3R du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Les atomes de Nd, Mg et Ni sont respectivement représentés en orange, vert et gris.

2H					3R				
Atome	Site	x	y	z	Atome	Site	x	y	z
Nd1	2b	2/3	1/3	0.9765	Nd1	1a	0.1509	0.1509	0.5474
Nd2	2b	1/3	2/3	0.1674	Nd2	1a	0.0510	0.0510	0.8471
Nd3	2b	2/3	1/3	0.8267	Nd3	1a	0.9448	0.9448	0.1657
Mg1	2b	1/3	2/3	0.0300	Mg1	1a	0.8530	0.8530	0.4410
Ni1	2a	0	0	0.0009	Ni1	1a	0.5006	0.5006	0.4981
Ni2	2a	0	0	0.1678	Ni2	1a	0.2780	0.2780	0.1661
Ni3	2a	0	0	0.8330	Ni3	1a	0.7219	0.7219	0.8342
Ni4	2b	1/3	2/3	0.8328	Ni4	1a	0.3888	0.3888	0.8335
Ni5	2b	2/3	1/3	0.1670	Ni5	1a	0.6119	0.6119	0.1643
Ni6	6c	0.8332	0.6664	0.2497	Ni6	3b	0.0005	0.4995	0.0004
Ni7	6c	0.8338	0.6677	0.0845	Ni7	3b	0.6110	0.1087	0.6693
Ni8	6c	0.1673	0.3346	0.9151	Ni8	3b	0.3901	0.8887	0.3311

Tableau 3.1 – Coordonnées atomiques réduites et sites de Wyckoff des phases 2H et 3R. Pour la phase 2H, la cellule unitaire appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (n°186) et $a = b = 4.9975 \text{ \AA}$, $c = 24.1473 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Pour la phase 3R, la cellule unitaire appartient au groupe d'espace $R3m$ (n°160) et $a = b = 5.0025 \text{ \AA}$, $c = 12.3549 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 78.3197^\circ$, $\gamma = 60^\circ$.

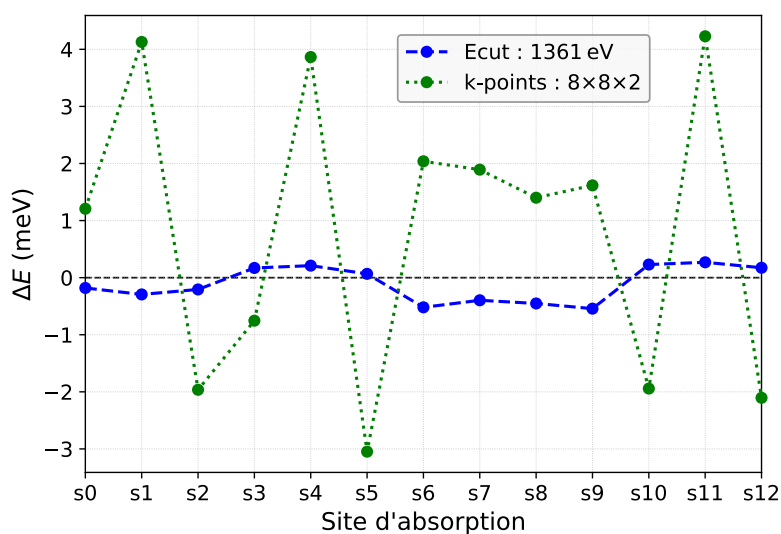


Figure 3.3 – Convergence sur l'énergie de la structure pour 13 des 32 sites d'absorption étudiés par rapport à un calcul avec l'énergie maximale des ondes planes (ecut) de 1088 eV et un maillage de la grille de points $\mathbf{k}$ (kpt) de $4 \times 4 \times 1$.

chacun des éléments de l'hydrure (Nd, Mg, Ni, H).

Pour confirmer la validité des énergies d'absorption obtenus, les s0 à s12 ont été recalculés avec une énergie maximale des ondes planes de 1361 eV (50 Ha), puis avec une grille de points $\mathbf{k}$ $8 \times 8 \times 2$. Une erreur inférieure à 5 meV sur les énergies d'absorption des sites a été trouvée pour tous ces sites. Il est supposé que la convergence des autres sites d'absorption suivrait la même tendance que ceux étudiés. Ainsi, les paramètres sont considérés bien convergés et sont utilisés pour la suite des simulations. Les études de convergence sont illustrées à la Figure 3.3.

Dans VASP, la même grille de points $\mathbf{k}$ et le même lissage des occupations électroniques sont utilisés. Toutefois, les données atomiques PAW-PBE de VASP sont significativement différents des pseudopotentiels utilisés dans ABINIT. D'abord, la méthode *Projector-augmented Wave* (PAW) [131, 132] divise les ondes planes utilisées en deux domaines. Le premier domaine est éloigné des noyaux atomiques et a une énergie de coupure relativement petite alors que le deuxième permet de capturer les interactions plus énergétiques autour des noyaux avec une énergie de coupure plus élevée. VASP offre des paramètres par défaut, auxquels la précision maximale a été choisie, ce qui correspond à une coupure à 650 eV à l'extérieur des zones d'augmentation. Les pseudopotentiels offerts avec VASP sont généralement plus doux car, d'une manière générale, la méthode PAW permet d'avoir une bonne convergence à plus basse coupure d'ondes planes par rapport aux pseudopotentiels à norme conservée. En utilisant les pseudopotentiels les plus durs offerts par VASP, le Nd, le Mg et le Ni contiennent respectivement 11 ($5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$), 10 ($2s^2 2p^6 3s^2$) et 16 ($3p^6 3d^9 4s^1$) électrons de valence. Ces paramètres sont utilisés lors des calculs VASP. Les pseudopotentiels ONCVSP d'ABINIT contiennent les

mêmes électrons de valence pour le Nd et le Mg, mais en contiennent deux de plus pour le Ni ($3s^2 3p^6 3d^9 4s^1$).

Le cas du Nd nécessite une discussion plus approfondie liée à la présence d'électrons fortement corrélés (4f). Ces électrons ont la propriété de conserver un caractère atomique et de ne pas participer à la liaison chimique à cause de leur forte localisation près du noyau. De plus, les fonctionnelles d'échange-corrélation locales et semi-locales ne parviennent pas à reproduire cette forte corrélation, nécessitant l'emploi de méthodes telles que la DFT+U. Dans cette étude, cette difficulté est contournée en gelant les électrons 4f dans le cœur du pseudopotentiel. Dans les deux codes, la configuration utilisée pour générer le pseudopotentiel du Nd est : $[\text{Kr } 4d^{10} 4f^3] 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Ainsi, les électrons 4f ne peuvent pas participer à la liaison chimique.

Après relaxation de la cellule unitaire avec ABINIT, les paramètres de maille obtenus sont $a = b = 4.997 \text{ \AA}$ et $c = 24.147 \text{ \AA}$, soit une erreur inférieure à 0.5 % par rapport aux mesures expérimentales $a_{\text{exp}} = b_{\text{exp}} = 4.978 \text{ \AA}$ et $c_{\text{exp}} = 24.097 \text{ \AA}$. Ces résultats montrent un excellent accord, ce qui laisse présager que les pseudopotentiels PBE représentent bien la géométrie du cristal.

Certains composés à base de Nd ou de Ni présentent des effets magnétiques importants. Pour évaluer l'importance de ces effets, des calculs spin-polarisés ont été effectués sur le cristal dans son état fondamental ainsi que sur la cellule contenant un atome d'hydrogène dans le site s0. Dans les deux cas, la magnétisation totale du système² est inférieure à $10^{-3} \mu_B$ et la variation d'énergie est inférieure à $1 \mu\text{eV}$. Ces résultats indiquent que le magnétisme est négligeable dans ce système, ce qui justifie une approche ne tenant pas compte de la polarisation de spin dans la suite de cette étude. Bien qu'aucun effet magnétique n'ait été observé dans les simulations effectuées, une étude plus approfondie serait nécessaire pour évaluer le comportement magnétique du système réel. En particulier, les électrons 4f du Nd, susceptibles d'induire un magnétisme, sont gelés dans le cœur du pseudopotentiel.

L'usage de fonctionnelles hybrides est connu pour avoir un effet important sur les énergies d'absorption de l'hydrogène, notamment dans le MgH_2 , avec des corrections typiques de l'ordre de 100 meV par rapport à la fonctionnelle PBE [123, 124]. Dans une récente étude sur les hydrures A_2BH_6 ($\text{A}=\text{Li, Na, K}$; $\text{B}=\text{Al, Si}$), une correction allant de +0.12 eV à -0.10 eV a été observée sur l'énergie de formation entre les fonctionnelles GGA-PBE et HSE06, [133]. La section 3.2.6 investigate l'effet de la fonctionnelle hybride HSE06 par rapport à la fonctionnelle PBE dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$.

3.2.3 Identification des sites d'absorption

La première étape de cette étude consiste à identifier la position des sites d'absorption de l'hydrogène dans la structure cristalline. Dans la cellule primitive, la région $0.5 \leq z \leq 1$ est une image symétrique de la

2. Où μ_B correspond à un magnéton de Bohr

région $0.0 \leq z \leq 0.5$ qui peut être obtenue à l'aide des opérations de symétrie du cristal. Ainsi, seule la moitié inférieure de la cellule, soit la région où $z \leq 0.5$, a été analysée pour identifier les sites irréductibles.

Pour ce faire, tous les espaces interstitiels présentant une distance minimale fixée par rapport aux atomes cristallins ont été systématiquement identifiés à l'aide d'un algorithme. Cette procédure est répétée pour plusieurs distances afin de visualiser les espaces vides situés à une distance minimale de tous les atomes d'une espèce chimique donnée. Les distances utilisées sont de 2.20 à 2.23 Å (Nd), 2.12 à 2.15 Å (Mg) et 1.40 à 1.48 Å (Ni). À l'aide des opérations de symétrie du cristal, cette première liste a été réduite afin de ne considérer que les sites d'absorption irréductibles, c'est-à-dire ceux qui ne sont pas équivalents par symétrie.

Pour chacun de ces sites, un atome d'hydrogène a été inséré au centre du site puis une relaxation atomique a été effectuée à l'aide du logiciel VASP dans la cellule primitive. Les paramètres de simulation utilisés pour ces relaxations sont présentés à la section 3.2.2. À partir des positions finales obtenues après relaxation, les sites équivalents ont été éliminés afin de ne conserver que les configurations uniques par symétrie. Un total de 32 sites d'absorption irréductibles ont ainsi été identifiés dans la cellule unitaire. Cette procédure d'identification des sites d'absorption a aussi été effectuée dans le Nd_2Ni_7 afin de mieux comprendre l'impact de la substitution partielle du Mg et est présentée à la fin de cette sous-section.

La majorité des sites identifiés sont tétraédriques, c'est-à-dire qu'ils sont entourés de quatre atomes voisins. Ces tétraèdres sont composés des espèces chimiques suivantes : Nd_2Ni_2 , NdMgNi_2 , NdNi_3 , MgNi_3 ou Ni_4 . Toutefois, les sites s20, s21, s27, s28 et s31 sont triangulaires avec des voisinages atomiques composés de Ni_3 et de MgNi_2 . En appliquant l'ensemble des opérations de symétrie du cristal à ces 32 sites, un total de 144 sites d'absorption sont obtenus dans la cellule unitaire. Chaque site est numéroté de s0 à s31.

Pour atteindre l'absorption maximale expérimentale de 1.20 wt% H_2 , la cellule unitaire doit contenir en moyenne 30.8 atomes d'hydrogène, ce qui indique que 21.4 % des sites doivent être occupés. La position des sites d'absorption irréductibles, leur multiplicité et la composition chimique de leurs voisins sont présentés au Tableau 3.2. La Figure 3.4 présente les sites irréductibles de la cellule unitaire, un seul site étant représenté parmi chaque ensemble de sites équivalents afin d'en améliorer la lisibilité.

La Figure 3.5 et le Tableau 3.3 présentent les propriétés d'absorption de l'ensemble des sites identifiés. Ces données incluent les constantes de forces interatomiques, dont la méthode d'obtention est décrite à la sous-section 3.2.4, les corrections quantiques présentées plus en détail à la sous-section 3.2.5, ainsi que les énergies d'absorption HSE, détaillées à la sous-section 3.2.6.

Sur le plan structural, les sites les plus stables présentent des environnements atomiques variés, alternant entre MgNi_3 , NdNi_3 et Ni_4 . En revanche, les sites entourés par des environnements MgNdNi_2 et Nd_2Ni_2 sont nettement moins favorables à l'absorption d'hydrogène. Du point de vue de l'affinité chimique des éléments avec l'hydrogène [19], on note que le Mg et le Nd présentent une forte affinité pour former des liens avec l'hydrogène, contrairement au Ni. Ces résultats suggèrent que l'hydrogène privilégie les sites où un seul ou

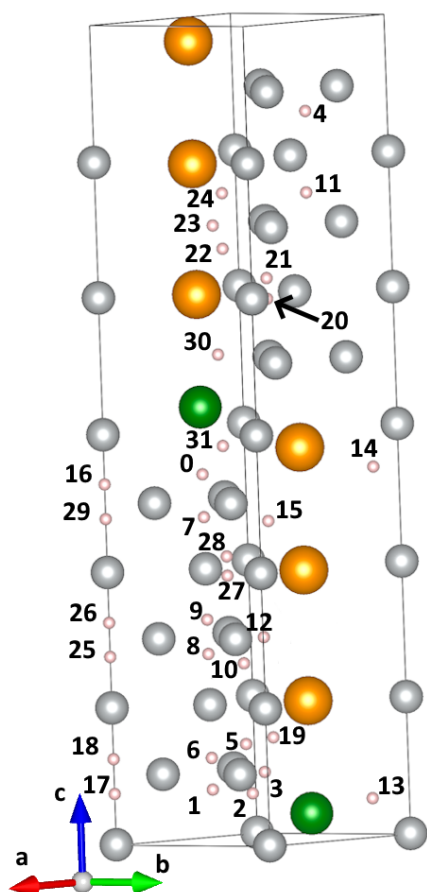


Figure 3.4 – Cellule unitaire du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{-2H}$ avec les positions atomiques du Nd (orange), du Mg (vert) et du Ni (gris) du Tableau 3.1, ainsi que la numérotation et les positions atomiques de l'hydrogène (beige) du Tableau 3.2.

Nom	Site	Voisins	x	y	z
s0	2b	MgNi_3	2/3	1/3	0.4481
s1	2b	NdNi_3	2/3	1/3	0.0635
s2	6c	MgNdNi_2	0.5315	0.4685	0.0571
s3	6c	MgNdNi_2	0.4886	0.5114	0.0827
s4	6c	NdNi_3	0.0782	0.5391	0.8827
s5	6c	NdNi_3	0.5486	0.4514	0.1175
s6	2b	Ni_4	2/3	1/3	0.1022
s7	2b	Ni_4	2/3	1/3	0.3958
s8	2b	Ni_4	2/3	1/3	0.2290
s9	2b	Ni_4	2/3	1/3	0.2708
s10	6c	NdNi_3	0.5468	0.4532	0.2159
s11	6c	NdNi_3	0.1045	0.5522	0.7837
s12	6c	Nd_2Ni_2	0.4765	0.5235	0.2469
s13	6c	MgNi_3	0.1252	0.8748	0.0456
s14	6c	NdNi_3	0.0862	0.9138	0.4495
s15	6c	NdNi_3	0.1284	0.2569	0.3831
s16	2a	Ni_4	0.0000	0.0000	0.4403
s17	2a	Ni_4	0.0000	0.0000	0.0628
s18	2a	Ni_4	0.0000	0.0000	0.1052
s19	6c	NdNi_3	0.1164	0.2327	0.1189
s20	6c	Ni_3	0.3305	0.1654	0.1546
s21	6c	Ni_3	0.3312	0.1656	0.1798
s22	6c	NdNi_3	0.1205	0.2411	0.2165
s23	6c	Nd_2Ni_2	0.1912	0.3823	0.2471
s24	6c	NdNi_3	0.1111	0.2221	0.2840
s25	2a	Ni_4	0.0000	0.0000	0.2299
s26	2a	Ni_4	0.0000	0.0000	0.2715
s27	6c	Ni_3	0.3304	0.1652	0.3192
s28	6c	Ni_3	0.3317	0.1658	0.3428
s29	2a	Ni_4	0.0000	0.0000	0.3980
s30	6c	MgNdNi_2	0.1825	0.3650	0.0894
s31	6c	MgNi_2	0.3354	0.1677	0.4775

Tableau 3.2 – Positions théoriques (DFT) des 32 sites d'absorption irréductibles du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ en phase 2H : nom du site, position de Wyckoff, voisinage atomique et coordonnées réduites.

Nom	$E_{\text{abs,PBE}}^{\lambda}$ (meV)	$E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda}$ (meV)	$\Delta E_{\text{ZPE}}^{\lambda}$ (meV)	$\Delta E_{\text{Q},298\text{ K}}^{\lambda}$ (meV)	Θ_D^{λ} (K)
s0	-189.1	-413.9	45.9	49.2	1566
s1	-86.4	-362.0	103.1	104.1	1933
s2	99.2	-71.1	84.7	88.2	2265
s3	117.6	-55.1	68.0	73.7	2190
s4	-0.4	-217.5	85.9	87.6	1921
s5	-15.8	-228.1	93.1	94.5	1975
s6	-36.2	-354.5	103.2	104.3	1972
s7	30.3	-373.1	110.6	111.5	1949
s8	78.1	-154.1	105.2	106.1	1923
s9	76.6	-152.6	104.0	104.9	1929
s10	38.3	-89.3	93.1	94.4	1958
s11	72.6	-50.0	98.4	99.6	1992
s12	105.6	75.5	74.8	77.2	1978
s13	15.9	-170.7	73.7	75.6	1787
s14	48.7	-205.4	96.0	98.2	2209
s15	81.6	-106.2	77.9	80.0	1879
s16	-22.1	-376.3	88.4	89.9	2030
s17	47.7	-283.3	104.6	105.5	1928
s18	70.7	-236.2	102.5	103.4	1875
s19	50.9	-183.0	90.8	92.2	1920
s20	-67.8	-152.6	45.7	51.2	2079
s21	-74.1	-145.5	48.8	54.0	2081
s22	55.6	-46.0	92.9	94.3	1942
s23	102.3	48.7	75.6	77.9	1973
s24	64.7	-70.4	97.8	98.9	1955
s25	104.4	-117.3	105.7	106.6	1886
s26	67.5	-159.1	101.5	102.5	1952
s27	-87.8	-159.0	52.4	56.9	2043
s28	-56.5	-140.0	36.6	43.9	2123
s29	134.2	-209.9	98.4	99.5	1882
s30	175.3	-64.1	73.7	77.6	2090
s31	-40.5	-151.0	69.9	73.3	2026

Tableau 3.3 – Propriétés DFT des 32 sites d'absorption irréductibles du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{-2H}$: énergie d'absorption PBE (Eq. 3.1) et HSE06 (Eq. 3.2), correction ZPE (Eq. 3.8), correction quantique à 298 K (Eq. 3.19) et température de Debye (Eq. 3.20).

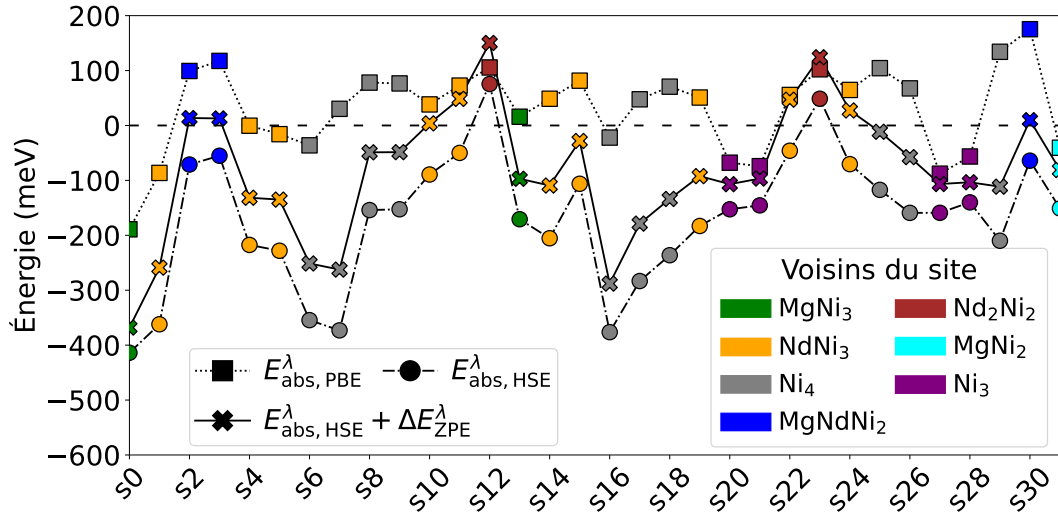


Figure 3.5 – Énergie d'absorption de l'hydrogène dans les 32 sites d'absorption irréductibles identifiés calculés à l'aide de la fonctionnelle GGA-PBE (Équation 3.1), de la fonctionnelle HSE06 (Équation 3.2) ou de la fonctionnelle HSE06 avec correction ZPE (Équation 3.2 et 3.8).

aucun des atomes voisins présente une affinité pour former un lien. Une analyse plus complète de l'hybridation des orbitales moléculaires à l'aide des charges de Mulliken [134] ou des charges de Bader [135] offrirait une meilleure compréhension de ce phénomène.

Comparaison avec les sites d'absorption expérimentaux

Ces sites interstitiels ont ensuite été comparés aux sites d'absorption de l'hydrogène rapportés dans la littérature pour les alliages de type A_2B_7 hydrogénés. Guzik *et al.* [136] ont identifié cinq sites d'absorption pour le deutérium dans le $La_{1.64}Mg_{0.36}Ni_7D_{7.19}$ et un site dans le $La_{1.64}Mg_{0.36}Ni_7D_{0.56}$. Yartys *et al.* [137] et Denys *et al.* [24] ont respectivement identifié 4 et 9 sites d'absorption dans le La_2Ni_7 . Dans le Ce_2Ni_7 , Denys *et al.* [29] et Filinchuk *et al.* [138] ont respectivement identifié 9 et 8 sites d'absorption, correspondant aux stœchiométries $Ce_2Ni_7H_{4.7}$ et $Ce_2Ni_7H_{\sim 4}$.

Dans les cas où un site d'absorption mentionné dans la littérature ne correspondait à aucun des sites identifiés dans notre étude, une optimisation structurale utilisant la fonctionnelle PBE avec un atome d'hydrogène placé dans le site en question a été effectuée sur la cellule primitive du Nd_3MgNi_{14} . Dans tous ces cas, l'hydrogène a relaxé vers un site déjà listé dans le Tableau 3.2, à l'exception du site D5 de Guzik *et al.* [136] qui a relaxé dans la cellule primitive à un site aux coordonnées réduites (0.2888, 0.1444, 0.0287) qui sera nommé s32. Toutefois, dans la supercellule $2 \times 2 \times 1$, un atome d'hydrogène placé dans le site s32 diffuse jusqu'au site s13. Ainsi, ce site n'est pas ajouté dans la liste des sites d'absorption du Nd_3MgNi_{14} , mais il est probable qu'il se stabilise à haute pression. Cette situation a déjà été rapportée dans la littérature dans le composé YFe_2H_7 sous pression [139], dans lequel certains atomes d'hydrogène occupent des sites triangulaires au lieu des sites

tétraédriques observés à faible concentration. L'exclusion de s32 n'a pas de conséquence physique puisque son énergie d'absorption est beaucoup plus élevée que les autres sites, avec une énergie de +0.294 eV en PBE et +0.134 eV en HSE. Ce site ne sera donc pas occupé dans les simulations.

Comparaison avec les sites d'absorption du Nd_2Ni_7

L'effet de la substitution partielle du Nd par du Mg est analysé en effectuant une relaxation structurale de tous les sites d'absorption identifiés dans le composé parent (Nd_2Ni_7). Le Nd_2Ni_7 dans sa phase hexagonale fait partie du groupe d'espace $P6_3/mmc$ en suivant la notation d'Hermann-Mauguin et son numéro est 194 en suivant la notation de l'Union internationale de cristallographie. Le groupe d'espace 194 contient 24 opérations de symétrie tandis que le groupe d'espace 186 n'en contient que 12. En particulier, le groupe d'espace $P6_3/mmc$ contient un plan de symétrie en $z=0.25$, ce qui signifie que les sites d'absorption peuvent être regroupés par paires de sites équivalents. Dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}-2\text{H}$, cette opération de symétrie est supprimée par l'insertion du Mg (Figure 3.2), mais la position des sites interstitiels ne devrait pas être modifiée significativement, et cette correspondance par paires devrait subsister. Pour déterminer l'effet de la substitution sur les sites interstitiels, les 32 sites d'absorption ont été optimisés à l'aide de VASP dans le Nd_2Ni_7 en utilisant une cellule identique à la cellule primitive du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Il a été trouvé que les sites d'absorption s2, s3, s13, s14 et s30 sont instables dans le Nd_2Ni_7 , ce qui signifie que l'ajout de Mg stabilise des sites d'absorption pour l'hydrogène. Ainsi, un effet important de la substitution du Nd par du Mg est mis en évidence : Mg stabilise des sites d'absorption qui ne sont pas stables dans le Nd_2Ni_7 . Ces sites instables correspondent à des positions de Wyckoff 6c dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Au contraire, le site s32 qui était considéré instable dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ est stable dans le Nd_2Ni_7 . Le Tableau 3.4 présente les propriétés des sites d'absorption et les désigne selon la nomenclature du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$.

Ce phénomène est surprenant puisque le NdH_2 a une enthalpie de formation de -106 kJ/mol H avec l'hydrogène, alors que le MgH_2 a une enthalpie de formation de -37 kJ/mol H [140]. Ces enthalpies laisseraient présager que le Nd a une plus forte affinité pour absorber l'hydrogène et qu'il devrait y avoir plus de sites d'absorption dans le Nd_2Ni_7 que dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Néanmoins, sachant qu'un atome de Mg a un rayon de covalence de 1.41 ± 0.07 Å tandis que le Nd a un rayon de covalence de 2.01 ± 0.05 Å, on peut supposer que l'espace interstitiel supplémentaire offert par le Mg permet à l'hydrogène de se loger plus facilement dans la structure.

Pour confirmer que les sites d'absorption sont instables, huit relaxations supplémentaires ont été effectuées sur les sites s2, s13 et s30. Dans ces relaxations, l'atome d'hydrogène est déplacé d'environ 0.1 Å dans les différentes directions cartésiennes pour identifier si le site est présent à une position légèrement différente. Toutes ces optimisations confirment que les sites sont instables, où l'atome d'hydrogène se déplace jusqu'à un autre site stable déjà identifié.

Nom	Site équivalent	x	y	z	$E_{\text{abs,PBE}}^{\lambda}$ (meV)	$E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda}$ (meV)
s0	s1	0.6667	0.3333	0.4401	-244.5	-465.1
s2	s3	—	—	—	—	—
s4	s5	0.0748	0.5374	0.8809	-61.6	-211.6
s6	s7	0.6667	0.3333	0.1057	-34.2	-322.7
s8	s9	0.6667	0.3333	0.2283	-9.7	-323.4
s10	s11	0.5523	0.4477	0.2169	-4.6	-155.0
s12	s23	0.4830	0.5170	0.2496	43.8	-0.5
s13	s14	—	—	—	—	—
s15	s19	0.1306	0.2611	0.3806	-12.8	-174.1
s16	s17	0.0000	0.0000	0.4403	-85.5	-329.2
s18	s29	0.0000	0.0000	0.1075	53.1	-207.7
s20	s28	0.3306	0.1650	0.1582	-73.8	-114.3
s21	s27	0.3319	0.1645	0.1828	-116.7	-199.7
s22	s24	0.1142	0.2284	0.2170	-8.9	-8.9
s25	s26	0.0000	0.0000	0.2289	-6.2	-6.2
s30	—	—	—	—	—	—
s31	s32	0.3034	0.1517	0.4707	15.9	-65.3

Tableau 3.4 – Énergie d'absorption PBE (Équation 3.1) et HSE (Équation 3.2) des 14 sites d'absorption du Nd_2Ni_7 obtenu avec VASP dans la cellule unitaire contenant 36 atomes ainsi que les coordonnées réduites de chaque site relaxé. Cinq sites du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ sont manquants : s2, s3, s13, s14 et s30.

3.2.4 Obtention des matrices de constantes de forces interatomiques par une méthode de différences finies

Comme détaillé à la section 1.1.3, les fréquences vibrationnelles peuvent être déterminées par la méthode des différences finies, par la DFPT ou en ajustant par la méthode des moindres carrés les forces issues d'une dynamique moléculaire. La méthode TDEP (voir 1.3.7) permettrait d'approximer les forces effectives à partir d'un ensemble de configurations atomiques représentatives de l'ensemble échantillonné. Dans cette méthode, les constantes de forces obtenues capturent de façon effective les degrés d'ordre supérieur dans le développement de Taylor de l'énergie potentielle en fonction des déplacements atomiques. Toutefois, les dynamiques moléculaires nécessitent plusieurs milliers de pas de temps pour chacun des 32 sites d'absorption et imposent qu'aucun phénomène de diffusion ne se produise durant celles-ci. La méthode des différences finies et la DFPT présentent un coût similaire, à condition de restreindre la DFPT à l'atome d'hydrogène et à un unique point $\mathbf{q}$. Dans cette étude, la méthode des différences finies a été retenue.

Dans le formalisme de GAMMON, il est approximé que tous les atomes d'hydrogène sont indépendants, ce qui permet d'extraire les constantes de forces de chacun des sites séparément. Seuls quatre calculs par site d'absorption sont requis, le point d'équilibre et un déplacement dans chaque direction cartésienne. Pour valider les résultats, un calcul supplémentaire dans la direction opposée est réalisé dans chaque direction, portant le total à sept calculs par site, soit 224 pour l'ensemble des sites.

Les forces perçues par l'atome d'hydrogène dans la structure dans le minimum du site λ sont d'abord

évaluées. L'atome est ensuite déplacé de 0.0013 Å selon chacune des trois directions cartésiennes puis de -0.0013 Å. En notant $f_{0,\beta}$ la force dans la direction β à l'équilibre et $f_{\alpha,\beta}$ celle obtenue après un déplacement de $\Delta\alpha$, la matrice des constantes de forces harmoniques s'écrit :

$$\Phi_{\alpha,\beta} = \frac{f_{\alpha,\beta} - f_{-\alpha,\beta}}{2\Delta\alpha}. \quad (3.18)$$

Sous l'approximation harmonique, les constantes de forces obtenues pour un déplacement positif et négatif doivent être opposées. Il est important de noter que les calculs de l'atome dans son minimum d'énergie doivent être effectués sans tenir compte des symétries du cristal. Ceci est dû à la taille finie de la grille d'échange-corrélation, qui brise l'invariance sous translation du système en introduisant une oscillation de l'énergie. Les forces à l'équilibre peuvent alors être non nulles, ce phénomène est bien documenté dans la littérature scientifique et est nommé "eggbox effect" [141, 142] en référence à la forme de l'énergie totale d'un cristal sous translation. Pour valider la méthode, la corrélation entre les forces issues des deux déplacements et celles à l'équilibre est évaluée dans chaque direction et pour chaque site.

Sur une grille d'ondes planes de 1061 eV (40 Ha), la variation en énergie est de l'ordre de quelques meV. Cet artefact numérique peut générer des forces résiduelles même dans une configuration relaxée. Or, en exploitant les symétries comme le fait ABINIT, ces forces sont artificiellement enlevées en utilisant les symétries du système pour accélérer le calcul. Lorsque le déplacement de 0.0013 Å enlève ces symétries du système, il est possible d'avoir un saut discret dans les forces, puisque les forces provenant de l'effet "eggbox" ne peuvent plus être enlevées artificiellement. Ainsi, il est essentiel d'enlever les symétries du système dans le minimum d'énergie.

La grille utilisée pour l'échange-corrélation est de taille $120 \times 120 \times 288$, soit des espacements de 0.042 Å ou 0.083 Å entre chaque point de la grille. Les déplacements de 0.0013 Å en différence finie sont nettement inférieurs, ce qui permet d'approximer l'effet "eggbox" comme une constante ajoutée aux forces. Pour confirmer que cet effet agit comme une constante, un troisième point est calculé pour évaluer la corrélation de la courbe. Tous les coefficients de corrélation des éléments diagonaux sont supérieurs à 0.9998, ce qui confirme que l'effet agit comme une constante additive égale pour les trois déplacements.

La Figure 3.6 illustre les composantes de la force en x (rouge), y (vert) et z (bleu) agissant sur un atome d'hydrogène dans le site s0 lors de 3 déplacements différents. Dans ce calcul, trois cas sont observés :

1. Force en x et déplacement en x : les forces s'alignent sur une droite, montrant que les symétries sont brisées dans cette direction et la force de rappel est extraite. Dû à la grille d'échange-corrélation, l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle.
2. Force en y et déplacement en x : la force reste constante, ce qui indique qu'il n'y a pas de symétrie en y suite au déplacement en x . De plus, un déplacement en x n'induit pas de force en y . Ainsi, la pente et

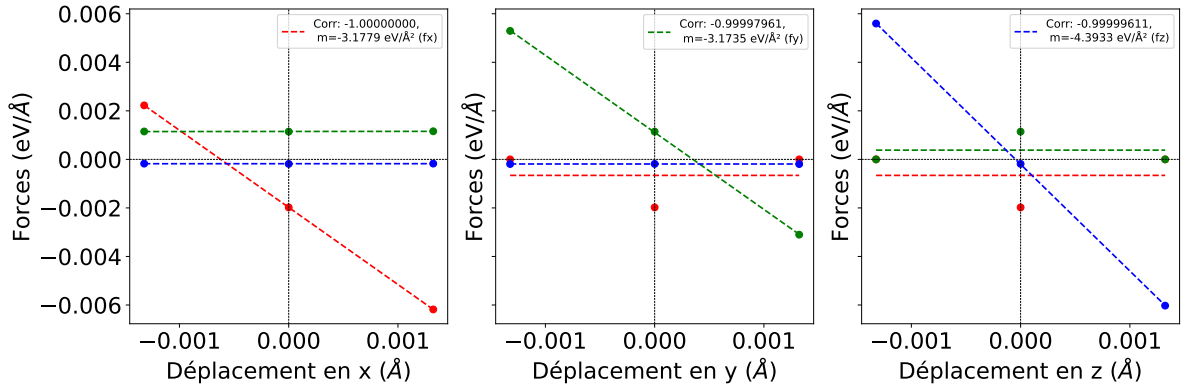


Figure 3.6 – Force en x (rouge), y (vert) et z (bleu) associée à un déplacement dans chaque direction cartésienne.

l'élément Φ_{xy} sont nuls.

- Force en x et déplacement en y : les forces suite aux déplacements sont nulles alors qu'elles sont non nulles pour le système à l'équilibre. Ce comportement est dû à l'effet "eggbox" où les symétries du calcul à l'équilibre sont enlevées, ce qui empêche l'annulation artificielle des forces par symétrie. Dans le cas des deux systèmes perturbés, la symétrie selon x est présente malgré le déplacement en y . Les forces sont alors artificiellement annulées. Si les systèmes perturbés avaient été simulés sans symétrie, on obtiendrait une force constante pour les trois points.

À partir de Φ , les fréquences vibrationnelles peuvent être déterminées selon l'équation 1.31. La diagonalisation de cette matrice permet d'obtenir les fréquences propres des modes de vibration. Parmi l'ensemble de sites étudiés, le site s3 a le mode de vibration le plus mou, avec une constante de force de $1.10 \text{ eV/\AA}^2$, suivi par le site s28 à $1.44 \text{ eV/\AA}^2$. Ces deux modes sont principalement orientés le long de l'axe c du système. À l'inverse, les sites s2 et s14 ont les modes propres les plus rigides, avec des constantes de forces respectivement de $9.18 \text{ eV/\AA}^2$ et $8.73 \text{ eV/\AA}^2$.

3.2.5 Corrections quantiques

Dans le formalisme quantique de GAMMON, il est nécessaire d'introduire une correction tenant compte des effets quantiques aux énergies d'absorption. En modélisant chaque site d'absorption comme un oscillateur harmonique quantique indépendant, l'équation 1.33 peut être utilisée pour déterminer cette correction à partir des constantes de forces interatomiques. Cette approche conduit à l'ajout d'une correction ΔE_Q^λ aux énergies d'absorption de chaque site, définie par :

$$\Delta E_Q^\lambda = \frac{\hbar}{2} \left[\sum_{i=1}^3 \sqrt{\frac{\phi_i^\lambda}{m}} \coth \left(\frac{\beta \hbar}{2} \sqrt{\frac{\phi_i^\lambda}{m}} \right) - \omega^{\text{H}_2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega^{\text{H}_2}}{2} \right) \right], \quad (3.19)$$

où m correspond à la masse de l'hydrogène, ϕ_i^λ aux valeurs propres de la matrice des constantes de forces de l'hydrogène dans la direction i de l'hydrogène dans le site d'absorption λ du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ et ω^{H_2} à la fréquence vibrationnelle du H_2 dans l'approximation harmonique qui est de 4401 cm^{-1} [125, 126].

Cette correction peut être approximée par la ZPE puisque la température de simulation (298 K) est nettement inférieure à la température de Debye Θ_D , qui caractérise la transition entre les régimes quantique et classique. Cette température s'exprime comme :

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (3.20)$$

où ω_D désigne la plus haute fréquence vibrationnelle de l'atome parmi les trois fréquences de vibrations propres. Pour les sites étudiés, Θ_D varie entre 1500 et 2200 K selon la rigidité des sites d'absorption, confirmant que le système est dans un régime purement quantique à température ambiante.

Dans ce régime, la correction aux énergies d'absorption pour un site λ peut directement être exprimée en fonction des ZPE selon l'équation 3.8. Les données du Tableau 3.3, qui rassemblent les propriétés des sites d'absorption, montrent que l'énergie thermique des oscillateurs harmoniques quantiques est de moins de 6 meV. Cette faible différence avec l'état fondamental justifie l'utilisation des corrections basées sur la ZPE dans GAMMON.

Parmi tous les sites étudiés, le site s28 a la plus faible correction ZPE, avec 36.6 meV, ce qui reflète la plus petite somme des racines des valeurs propres de la matrice des constantes de force, qui sont de $8.07 \text{ eV/\AA}^2$, $1.77 \text{ eV/\AA}^2$ et $1.44 \text{ eV/\AA}^2$. À l'inverse, le site s7 a la correction ZPE la plus élevée de 110.6 meV, associée à des constantes de forces de $6.80 \text{ eV/\AA}^2$, $6.80 \text{ eV/\AA}^2$ et $6.04 \text{ eV/\AA}^2$.

À partir du théorème d'équipartition, il est possible d'anticiper l'effet général des corrections ZPE sur les simulations GAMMON. L'énergie associée à un atome d'hydrogène correspond à la somme de l'énergie d'absorption du site occupé, du potentiel chimique de l'hydrogène et d'une troisième contribution. Dans le modèle classique, cette dernière correspond à l'énergie totale qui, étant un système harmonique, est en moyenne $3 k_B T = 77.0 \text{ meV}$ à 298 K. Cette énergie inclue l'énergie potentielle en excès et l'énergie cinétique. Au contraire, dans le modèle quantique, les atomes sont restreints aux minimums des sites d'absorption et cette troisième contribution est remplacée par la correction ZPE. À partir du Tableau 3.3, on détermine alors que les effets quantiques stabiliseront certains sites, comme le site s0, dont la correction ZPE (45.9 meV) est inférieure à l'énergie thermique classique et en déstabiliseront d'autres comme s1 (104.1 meV).

Influence de l'hydrogène sur les fréquences de vibration de la maille cristalline

Dans l'équation 3.7, il a été supposé que l'insertion d'un atome d'hydrogène ne change pas les fréquences de vibration du réseau cristallin. Afin d'évaluer la validité de cette approximation, la ZPE a été calculée en tenant

compte de la contribution de tous les atomes de la cellule primitive à l'aide de la DFPT [60].

En sommant sur les n_ν branches de phonons et en effectuant la moyenne sur les n_q points $\mathbf{q}$, la ZPE d'une configuration donnée peut être évaluée selon l'expression :

$$E_{\text{ZPE}} = \frac{1}{n_q} \sum_{\mathbf{q}, \nu}^{n_q, n_\nu} \frac{\hbar \omega_{\nu, \mathbf{q}}}{2}, \quad (3.21)$$

où $\omega_{\mathbf{q}, \nu}$ est la fréquence angulaire de vibration du mode ν au vecteur d'onde $\mathbf{q}$.

Cette quantité a été calculée pour la structure contenant un atome d'hydrogène dans le site s0, ainsi que pour le réseau sans hydrogène, dans les deux cas avec une grille de points- $\mathbf{q}$ de taille $(3 \times 3 \times 1)$. La correction due à la ZPE est alors donnée par :

$$\Delta E_{\text{ZPE, DFPT}} = E_{\text{ZPE}}^{\text{s0}} - \left(E_{\text{ZPE}}^{\text{M}} + \frac{E_{\text{ZPE}}^{\text{H}_2}}{2} \right), \quad (3.22)$$

où $E_{\text{ZPE}}^{\text{s0}}$ est la ZPE de la structure contenant un atome d'hydrogène dans le site s0, $E_{\text{ZPE}}^{\text{M}}$ celle du réseau sans hydrogène et $E_{\text{ZPE}}^{\text{H}_2}$ celle d'une molécule de H_2 isolée.

En raison de la perte de symétrie induite par l'insertion de l'hydrogène, l'évaluation de la configuration avec un atome d'hydrogène par DFPT a nécessité 555 calculs auto-cohérents. Les résultats obtenus concordent très bien avec la correction ZPE obtenue avec l'équation 3.8 avec une différence de seulement 0.9 meV. À cause du coût computationnel de cette méthode, seule la correction ZPE du site s0 a été évaluée en considérant tous les atomes de la maille cristalline. L'excellent accord entre les deux méthodes confirme toutefois que l'hydrogène a un effet négligeable sur la dynamique du cristal.

3.2.6 Correction due à l'utilisation d'une fonctionnelle hybride

Dans cette étude, la fonctionnelle hybride HSE06 [58] est employée. Celle-ci tire ses origines de la fonctionnelle hybride PBE0 [143], qui incorpore une fraction de l'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock E_{x}^{HF} et s'écrit :

$$E_{\text{xc}}^{\text{PBE0}} = a E_{\text{x}}^{\text{HF}} + (1 - a) E_{\text{x}}^{\text{PBE}} + E_{\text{c}}^{\text{PBE}}, \quad (3.23)$$

où x désigne la contribution d'échange, c la contribution de corrélation et PBE la fonctionnelle PBE. La différence avec la fonctionnelle PBE réside dans l'inclusion de l'échange exact de Hartree-Fock. Le coefficient de mélange $a = 1/4$ est issu de la théorie des perturbations.

Dans la formulation HSE, le terme d'échange PBE0 est séparé en contributions à courte (SR) et à longue

portée (LR) :

$$E_x^{\text{PBE0}} = aE_x^{\text{HF,SR}}(\omega) + aE_x^{\text{HF,LR}}(\omega) + (1-a)E_x^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_x^{\text{PBE,LR}}(\omega) - aE_x^{\text{PBE,LR}}(\omega), \quad (3.24)$$

où $\omega = 0.2$ est un paramètre ajustable définissant la portée des interactions à courte distance. Les termes d'échange longue portée de PBE et de Hartree–Fock sont de faible amplitude et tendent à s'annuler, permettant de les négliger. Ceci conduit à l'expression finale de la fonctionnelle HSE06 :

$$E_{xc}^{\text{HSE}} = aE_x^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1-a)E_x^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_x^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_c^{\text{PBE}}. \quad (3.25)$$

Dans ce travail, cette fonctionnelle sera utilisée dans les simulations DFT lorsque l'emploi d'une fonctionnelle hybride est indiqué.

Cette fonctionnelle peut être intégrée dans GAMMON, aussi bien dans son formalisme classique que quantique, comme discuté aux sous-sections 3.1.3 et 3.2.2. Pour simplifier la notation, elle prend la forme d'une correction à l'énergie d'absorption, notée $\Delta E_{\text{HSE}}^\lambda$. En reprenant l'équation 3.2, l'énergie d'absorption s'écrit :

$$E_{\text{abs,HSE}}^\lambda = E_{\text{abs,PBE}}^\lambda + \Delta E_{\text{HSE}}^\lambda,$$

où HSE et PBE désignent les fonctionnelles utilisées. Cette approche permet d'ajouter la différence entre les deux fonctionnelles calculées avec VASP aux énergies d'absorption, tout en conservant les calculs PBE réalisés avec ABINIT pour le reste du traitement, bien qu'une différence de moins de 1 % soit attendue sur les propriétés obtenues entre les deux logiciels [144].

En notant par l'indice "VASP" les valeurs obtenues avec ce code et en suivant la forme de l'équation 3.1, la correction associée à la fonctionnelle hybride HSE06 est définie par :

$$\Delta E_{\text{HSE}}^\lambda = E_{\text{abs,HSE,VASP}}^\lambda - E_{\text{abs,PBE,VASP}}^\lambda, \quad (3.26)$$

où VASP est utilisée pour ce calcul en raison de son traitement plus efficace des fonctionnelles hybrides, dont le coût computationnel est particulièrement élevé. Les énergies d'absorption PBE et HSE sont obtenues à partir de structures préalablement relaxées avec la fonctionnelle PBE. L'impact de l'utilisation de la fonctionnelle HSE lors de la relaxation sera évalué plus loin dans cette sous-section.

L'utilisation d'une fonctionnelle hybride HSE, plutôt que PBE, apporte une correction très significative de l'ordre de quelques centaines de meV comme observé au Tableau 3.3. À titre d'exemple, le site s7 subit une correction excédant 400 meV, devenant ainsi le troisième site le plus stable avec une énergie de -373.1 meV, derrière les sites s0 (-413.9 meV) et s16 (-376.3 meV). Viennent ensuite les sites s1 (-362.0 meV), s6 (-354.5 meV),

s17 (-283.3 meV) et s18 (-236.2 meV), tous ces sites ayant une multiplicité de deux. Ce n'est qu'après que les sites de multiplicité six commencent à apparaître, notamment s4, s5, s14, s19 et s13.

Relaxation des sites d'absorption avec la fonctionnelle HSE06

Puisqu'il y a une différence significative entre les énergies d'absorption calculées avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE et la fonctionnelle hybride HSE06, il est pertinent de vérifier si la position des sites d'absorption est affectée par le choix de la fonctionnelle. En raison du coût élevé des calculs hybrides, seules 12 configurations (s0, s1, s2, s3, s4, s6, s7, s8, s9, s10, s13 et s15) ont été optimisées à l'aide du code VASP et de la fonctionnelle HSE06. Les optimisations atomiques et structurales ont été effectuées dans la cellule primitive contenant 36 atomes, jusqu'à ce que la composante maximale des forces soit inférieure à 0.05 eV/Å et que la contrainte sur la cellule primitive soit inférieure à 1 kbar. Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le Tableau 3.5.

La cellule cristalline sans hydrogène a également été optimisée avec HSE06 ($F_{\max} < 0.02$ eV/Å, $\sigma_{\max} < 0.25$ kbar) pour permettre le calcul des énergies d'absorption entièrement optimisées, notées $E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{fullopt}}$. Ces valeurs sont comparées aux énergies d'absorption obtenues avec la fonctionnelle HSE06 sur les géométries optimisées en PBE, notées $E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{SP}}$. Dans les deux cas, l'énergie de la molécule H₂ a été calculée dans une grande boîte à l'aide de la fonctionnelle HSE06.

La plus grande différence d'énergie obtenue est de -11.2 meV pour le site s13. Bien que cet écart dépasse légèrement le seuil de 10 meV, celui-ci demeure relativement faible et réduit de façon importante le coût computationnel de la méthode. Ainsi, les géométries PBE des sites d'absorption seront utilisées pour la suite des calculs pour les sites qui n'ont pas été optimisés avec la fonctionnelle HSE.

3.2.7 Rayon de coupure des sites d'absorption

Le rayon de coupure des sites d'absorption requiert une analyse approfondie afin de déterminer une valeur adéquate. Dans GAMMON, il est supposé que la probabilité d'accepter une configuration où un atome d'hydrogène est à l'extérieur d'un site d'absorption est nulle. Ceci permet de séparer chaque site d'absorption en puits harmonique. Le rayon de coupure doit être suffisamment grand pour réduire la probabilité qu'un atome soit à l'extérieur du rayon de son site. En contrepartie, la position proposée dans un site d'absorption est indépendante des autres sites, ce qui pose problème lorsqu'il y a chevauchement entre les sites voisins.

Pour évaluer la probabilité qu'un atome se trouve à l'extérieur du rayon de coupure de son site d'absorption, la matrice des constantes de forces interatomiques Φ a été diagonalisée afin d'obtenir les modes propres de vibration de l'hydrogène dans chaque site. Cette probabilité est définie comme la probabilité d'acceptation d'un déplacement qui ferait passer un atome d'hydrogène de son énergie moyenne jusqu'à la frontière du site, dans la direction du mode vibratoire le plus mou. Selon le théorème d'équipartition, l'énergie moyenne d'un

Site	$E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{full opt}}$ (meV)	$E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{SP}}$ (meV)	F_{max} (eV/Å)	σ_{max} (kbar)	$E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{full opt}} - E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{SP}}$ (meV)
s0	-436.1	-444.9	0.0261	0.459	8.8
s1	-399.8	-402.3	0.0410	0.477	2.6
s2	-134.9	-130.4	0.0433	0.150	-4.5
s3	-122.7	-113.7	0.0298	0.234	-9.0
s4	-238.4	-244.0	0.0301	0.337	5.6
s6	-368.4	-372.0	0.0417	0.243	3.6
s7	-350.4	-342.3	0.0378	0.149	-8.1
s8	-193.3	-195.8	0.0494	0.106	2.5
s9	-189.6	-192.7	0.0356	0.136	3.1
s10	-126.0	-122.5	0.0418	0.663	-3.6
s13	-199.7	-188.5	0.0310	0.057	-11.2
s15	-135.0	-136.3	0.0324	0.583	1.3

Tableau 3.5 – Énergie d'absorption de l'hydrogène dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ obtenu avec VASP. Un atome d'hydrogène est placé dans la cellule primitive (36 atomes) du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Les sites testés sont listés dans la première colonne. $E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{full opt}}$ est l'énergie d'absorption du site λ obtenu suite à une relaxation structurale complète avec la fonctionnelle HSE06 jusqu'à l'atteinte des critères ($F_{\text{max}} < 0.05$ eV/Å et $\sigma_{\text{max}} < 1$ kbar). $E_{\text{abs,HSE}}^{\lambda, \text{SP}}$ est l'énergie d'absorption du site λ obtenue à partir d'une relaxation structurale PBE suivie d'un seul calcul HSE06.

atome d'hydrogène est de $\frac{1}{2} k_B T$ par degré de liberté. La probabilité qu'un atome d'hydrogène soit à l'extérieur d'un site s'écrit :

$$P_{\text{extérieur}} = 1 - \frac{\int_{-r_{\text{cut}}}^{r_{\text{cut}}} \left[e^{-\beta(\frac{1}{2}\phi_m r^2)} \right] dr}{\int_{-\infty}^{\infty} \left[e^{-\beta(\frac{1}{2}\phi_m r^2)} \right] dr}, \quad (3.27)$$

où ϕ_m est la valeur propre de Φ associée au mode de vibration le plus mou et r_{cut} est le rayon de coupure du site. L'intégrale est effectuée selon le mode de vibration le plus mou pour établir une limite supérieure à la probabilité qu'un atome soit à l'extérieur du rayon de coupure de son site d'absorption. Cette équation permet d'estimer une longueur minimale adéquate pour les sites d'absorption.

À l'inverse, s'il existe une région commune entre deux sites d'absorption, la probabilité d'échantillonner cette zone est artificiellement doublée puisque chaque site propose des positions autour de son centre indépendamment des autres sites d'absorption. De plus, ce chevauchement introduit des discontinuités dans la simulation puisque deux configurations identiques peuvent avoir une énergie différente selon l'attribution des atomes aux sites d'absorption. Le volume de chevauchement entre deux sphères de rayon r séparées par une distance d est donné par :

$$V = \frac{1}{12}\pi(4r + d)(2r - d)^2. \quad (3.28)$$

Ces deux équations permettent d'estimer une longueur maximale adéquate pour les sites d'absorption.

En prenant en compte de ces deux contraintes, un rayon de coupure de 0.4 Å a été retenu. À cette valeur, le volume total occupé par les sites d'absorption est de 37.00 Å³, soit 7.1 % du volume de la cellule unitaire

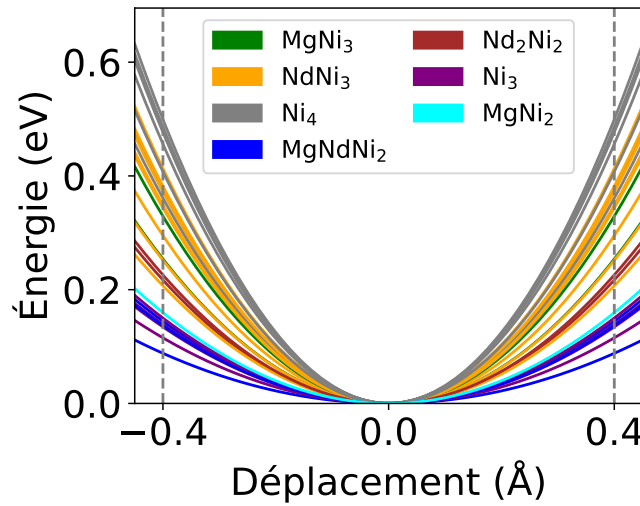


Figure 3.7 – Énergies harmoniques des 32 sites d'absorption irréductibles en fonction du déplacement de l'atome d'hydrogène. Les sites s3 et s28 ont les modes vibratoires les plus mous.

(522.28 Å³). On recense 24 cas de chevauchement parmi les 144 sites d'absorption : 6 paires sont à une distance de 0.569 Å, 6 à 0.609 Å, 6 à 0.721 Å et les 6 dernières à 0.778 Å. Le volume de chevauchement cumulé entre les sites est de 0.33 Å³, ce qui correspond à 0.9 % du volume d'absorption.

Aucun site ne présente une probabilité d'être à l'extérieur du rayon de coupure supérieure à 1 %. Le site s3 a une probabilité de 0.89 % d'être à une distance de 0.4 Å du minimum selon le mode de vibration le plus mou de 1.10 eV/Å². Ce site n'est pas problématique en raison de son énergie d'absorption élevée : même à forte concentration d'hydrogène, il demeure inoccupé comme il sera montré à la Figure 3.9. Le deuxième site avec la probabilité la plus élevée est s28 avec une constante de force de 1.44 eV/Å², ce qui donne une probabilité de 0.28 %. Contrairement à s3, ce site a une énergie d'absorption relativement basse et il est un des sites occupés dans les simulations. Ainsi, il est nécessaire de minimiser la probabilité qu'un atome d'hydrogène soit à l'extérieur du rayon de coupure pour ce site afin de préserver la cohérence du modèle harmonique.

La Figure 3.7 illustre l'énergie de chaque site, modélisée comme un puits harmonique selon le mode de vibration le plus mou.

3.3 Hydrogénation du Nd₃MgNi₁₄

3.3.1 Simulations GAMMON

Dans le cadre d'une première étude de l'absorption de l'hydrogène dans le Nd₃MgNi₁₄ par simulation grand-canonique, le logiciel GAMMON a été utilisé avec le calculateur harmonique. Celui-ci permet d'évaluer les propriétés d'absorption à l'aide d'un modèle simple et de s'assurer que les calculs *ab initio* prédisent des

énergies d'absorption raisonnables avant d'approfondir l'analyse à l'aide de potentiels MLIP. Les simulations sont initialisées à partir de la structure cristalline sans hydrogène. Trois séries de simulations sont effectuées : deux dans le formalisme classique, en utilisant les énergies d'absorption obtenues avec les fonctionnelles d'échange-corrélation PBE et HSE06, alors que la troisième utilise le formalisme quantique intégrant les corrections ZPE avec les énergies HSE06.

La température de simulation est fixée à 298 K afin de permettre une comparaison directe avec les données expérimentales de Zhang *et al.* [26] et Li *et al.* [27]. Pour couvrir l'ensemble de l'isotherme d'absorption, le potentiel chimique varie de -241.0 à 259.0 meV. Cette plage d'énergie correspond à des pressions allant de 8.4×10^{-6} à 2400 MPa. Empiriquement, un pas de 12.5 meV est retenu pour discrétiser le potentiel chimique, ce qui offre un compromis satisfaisant entre la résolution et le coût de calcul. Bien qu'un échantillonnage adaptatif privilégiant les échanges à haute concentration serait plus efficace, une probabilité uniforme est adoptée pour toutes les opérations, ce qui permet d'uniformiser les paramètres de simulations.

Les seules interactions entre atomes d'hydrogène sont modélisées par un critère d'exclusion basé sur une distance minimale entre les atomes d'hydrogène. Le critère de Switendick [122], communément utilisé dans la littérature, impose une distance minimale de 2.1 Å entre les atomes d'hydrogène. Toutefois, plusieurs études expérimentales ont rapporté des distances plus courtes entre atomes de deutérium dans les hydrures de type A_2B_7 . Le deutérium sert souvent de substitut pour l'hydrogène lors de diffraction par rayons X puisque les atomes d'hydrogène sont difficilement détectables. Une distance minimale de 1.8 Å a été rapportée dans le La_2Ni_7 [137], de 1.9 Å dans le Ce_2Ni_7 [29] et le La_3MgNi_{14} [24] et de 1.96 Å dans le $La_{1.63}Mg_{0.37}Ni_7$ [136]. À la lumière de ces observations, un rayon d'exclusion de 1.9 Å a été adopté dans cette étude. L'effet du rayon d'exclusion sur les propriétés d'absorption est étudié à la section 3.3.3 en effectuant des simulations avec des rayons d'exclusion allant de 1.8 Å à 2.1 Å.

Les propriétés d'absorption convergent généralement avec 1.5 million d'étapes Monte Carlo. Néanmoins, un bruit numérique subsiste à forte concentration, en raison de l'ordre de remplissage des sites d'absorption. À haut potentiel chimique, des configurations métastables peuvent persister sur plusieurs millions d'étapes sans transition vers d'autres minima de plus basse énergie. Ainsi, il n'est pas envisageable d'obtenir un échantillonnage statistiquement représentatif à partir d'une longue simulation. De plus, une moyenne sur plusieurs simulations ne représenterait pas la distribution limite, mais plutôt la probabilité d'entrer dans les différentes configurations métastables. Des méthodes plus avancées comme l'échantillonnage multicanonique [145], le calcul des poids statistiques des différentes configurations à l'aide de la méthode BAR [146] ou même la re-normalisation d'un échantillonnage à haute température selon la méthode MBAR [95-97] permettraient une exploration plus représentative des minima locaux. La méthode MBAR est présentée à la section 2.3.2 pour ajuster les poids selon le MLIP utilisé. Toutefois, dans le cadre de GAMMON utilisant un potentiel harmonique, les incertitudes liées à l'expansion volumique et aux interactions H-H à haute concentration ne justifient pas

l'application de ces techniques et ce bruit statistique n'est pas corrigé.

Une fois les simulations complétées, les isothermes obtenues avec GAMMON sont comparées aux données expérimentales, comme illustré à la Figure 3.8. Il est important de rappeler qu'aucun paramètre empirique n'a été utilisé pour obtenir ces courbes d'absorption.

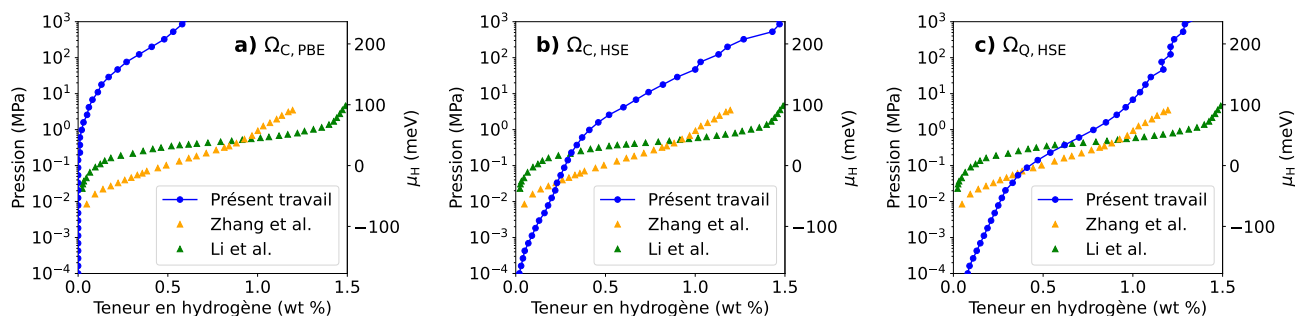


Figure 3.8 – Hydrogénation du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ simulée avec GAMMON à partir des énergies d'absorption et des constantes de forces interatomiques issues de calculs *ab initio*, comparée aux résultats expérimentaux obtenus par Zhang *et al.* [26] et Li *et al.* [27]. Un rayon d'exclusion de 1.9 Å est utilisé entre les atomes d'hydrogène. a) Simulation avec la fonctionnelle PBE et un rayon de coupure des sites d'absorption de 0.4 Å (Équations 3.1 et 3.4). b) Simulation avec la fonctionnelle HSE06 et un rayon de coupure des sites d'absorption de 0.4 Å (Équations 3.2 et 3.4). c) Simulation avec la fonctionnelle HSE06 dans le formalisme quantique (Équations 3.2 et 3.7).

Dans le panneau a) de la Figure 3.8, la fonctionnelle PBE sous-estime significativement l'absorption d'hydrogène dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. L'absorption ne débute qu'à partir d'une pression de 1 MPa, soit deux à trois ordres de grandeur au-delà des valeurs expérimentales. Cet écart continue de croître avec la pression. Bien que la sous-estimation de la stabilité de l'hydrogène dans le MgH_2 avec une fonctionnelle PBE soit déjà bien documentée [123, 124], ce résultat constitue, à notre connaissance, la première démonstration directe de cet effet sur une isotherme d'absorption complète. Ce travail montre par ailleurs que cet écart ne se limite pas au MgH_2 , mais est également présent dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Une récente étude sur les hydrures de type A_2BH_6 a rapporté des corrections plus modestes entre les fonctionnelles GGA-PBE et HSE06 avec des différences d'énergie de formation de l'hydrure allant de 120 meV à -100 meV [133].

L'introduction de la fonctionnelle hybride HSE06 améliore considérablement l'accord entre les simulations et l'expérience comme illustré dans le panneau b) de la Figure 3.8. À faible concentration, le modèle surestime l'absorption, tandis qu'il la sous-estime à concentration plus élevée. À une teneur en hydrogène de 1.14 wt% H, Zhang *et al.* [26] rapportent une pression de 2.46 MPa tandis que la simulation classique utilisant la fonctionnelle HSE prédit la même teneur en hydrogène à 210.5 MPa. D'après l'équation 3.10, cette différence de pression correspond à une erreur de 114.2 meV par atome d'hydrogène. Une telle déviation par rapport à l'expérience est attendue puisque le modèle ne prend pas en compte l'expansion volumique, alors qu'expérimentalement, la maille cristalline s'allonge. Bien que ce phénomène ne soit pas explicitement étudié dans le

$\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, cette expansion est de 7.63 % selon l'axe a et de 9.77 % selon l'axe c dans le $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [24]. De plus, les interactions H-H sont négligées à l'exception du rayon d'exclusion, alors qu'elles sont importantes à forte concentration.

Cependant, même à faible teneur en hydrogène, les isothermes simulées ne parviennent pas à reproduire fidèlement les données expérimentales. Cette différence est surprenante, car le modèle est spécifiquement conçu pour reproduire les énergies DFT à basse concentration. En principe, il devrait y avoir un excellent accord avec l'expérience à basse concentration d'hydrogène. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet écart. D'une part, les effets quantiques pourraient déstabiliser l'hydrogène à faible concentration et l'inclusion de la correction ZPE pourrait ne pas être suffisante pour capturer ce phénomène. D'autre part, la présence de la phase 3R et des phases ternaires dans les échantillons expérimentaux pourrait modifier le profil d'absorption de la structure.

Toutefois, l'explication la plus plausible est la procédure d'activation effectuée sur les échantillons expérimentaux. Zhang *et al.* [26] activent leur échantillon avec quatre cycles d'hydrogénation à 8 MPa pendant une heure, suivis de déshydrogénations à 0.001 MPa pendant une heure, le tout à 353 K. Li *et al.* [27] activent leur échantillon avec 50 cycles d'hydrogénation à 6 MPa jusqu'à atteindre l'équilibre, suivis de déshydrogénations à 0.001 MPa pendant 1 h, le tout à 298 K. Bien que l'effet de ces activations ne soit pas étudié de manière systématique, il est raisonnable de supposer que ces traitements introduisent des défauts structuraux qui modifient les propriétés d'absorption. En comparant les isothermes d'absorption expérimentales, on observe que l'activation sur 50 cycles réduit l'absorption à basse pression tout en aplatissant l'isotherme d'absorption par rapport à l'activation effectuée sur seulement quatre cycles. Les simulations présentées utilisent la structure cristalline idéale sans défauts. Il est donc cohérent qu'elles présentent une absorption plus prononcée à basse concentration et une pente plus abrupte que celles mesurées expérimentalement.

La simulation quantique, illustrée dans le panneau c) de la Figure 3.8, présente l'isotherme d'absorption obtenue avec la fonctionnelle HSE06 dans le cadre quantique. À basse pression, le modèle continue de surestimer l'absorption par rapport à l'expérience, ce qui est encore attribué au processus d'activation. En revanche, l'accord est meilleur à concentration intermédiaire, ce qui est dû aux corrections ZPE qui favorisent l'absorption pour beaucoup de sites d'absorption. Dans le modèle classique, chaque atome d'hydrogène a une énergie thermique (incluant une contribution cinétique et potentielle en excès) de $3 k_B T$. Dans le modèle quantique, cette énergie est remplacée par les corrections ZPE de chaque site, telles que présentées dans le Tableau 3.3. Ces corrections sont généralement inférieures à l'énergie thermique classique pour les sites occupés comme il sera vu plus loin dans cette section. Ainsi, le modèle quantique présente une meilleure absorption que le modèle classique et s'approche ainsi des observations expérimentales.

À haut potentiel chimique, les deux modèles convergent vers des concentrations similaires, car l'absorption devient limitée par l'espace disponible dans la maille cristalline. Cette saturation est décrite par le rayon

d'exclusion de 1.9 Å. Le modèle classique présente une absorption légèrement plus élevée, car les atomes peuvent se déplacer autour du minimum du site d'absorption. Ce déplacement permet à deux sites légèrement plus proches que le rayon d'exclusion d'être occupés simultanément si les atomes sont déplacés. À l'inverse, dans le modèle quantique, le rayon d'exclusion est calculé à partir de la position du minimum de chaque site, interdisant ce type d'occupation. Par exemple, la paire de sites s8 et s21, distants de 1.875 Å, peuvent être occupés simultanément dans le modèle classique, mais pas dans le modèle quantique.

Le comportement de l'hydrogène dans les composés intermétalliques est généralement séparé en deux phases différentes : une phase α où l'hydrogène est dilué et une phase α' où l'hydrogène est concentré [147]. La transition peut être de premier ordre, où un plateau relie les phases, ou de deuxième ordre où la pression augmente de façon continue entre celles-ci. Dans chacune des isothermes de la Figure 3.8, on observe une transition du deuxième ordre bien que les résultats de Li *et al.* soient proches d'un plateau. En l'absence d'interactions H-H pouvant réduire l'énergie du système, GAMMON ne peut pas capturer les transitions du premier ordre pouvant apparaître dans d'autres hydrures ou à d'autres conditions thermodynamiques. Ainsi, un modèle traitant de façon plus robuste les interactions entre hydrogène serait souhaitable pour prédire l'absorption dans une plus grande variété de structures et à différentes conditions thermodynamiques.

Malgré la simplicité du modèle harmonique employé, les simulations reproduisent les tendances observées expérimentalement avec une précision impressionnante. Un atout supplémentaire de GAMMON est sa capacité à générer des configurations atomiques représentatives contenant un grand nombre d'atomes d'hydrogène. Ces configurations peuvent ensuite être analysées directement par calculs DFT. À cet effet, une configuration issue du modèle classique HSE a été sélectionnée pour une analyse plus approfondie présentée à la section 3.3.4. Cette configuration correspond au $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{15}$ qui contient une teneur en hydrogène de 1.17 wt% H.

3.3.2 Occupations des sites

La Figure 3.9 présente l'occupation des 32 sites d'absorption en fonction du potentiel chimique pour les modèles classique et quantique utilisant la fonctionnelle HSE. Les deux approches prédisent un remplissage semblable. À faible potentiel chimique, le site s0 de multiplicité deux est le premier à se remplir et demeure stable durant tout le cycle d'absorption. En augmentant le potentiel chimique, les sites s1 et s16 également de multiplicité deux se remplissent progressivement. Au-delà de ce seuil, le système absorbe rapidement, comme l'indique la montée abrupte de l'isotherme d'absorption. Cette transition est due au remplissage de sites de multiplicité six, notamment s4, s13, s20, s21 et s27. Ces sites absorbent la majorité de l'hydrogène dans les simulations.

Bien que les profils d'occupation des sites soient relativement semblables entre les deux modèles, cer-

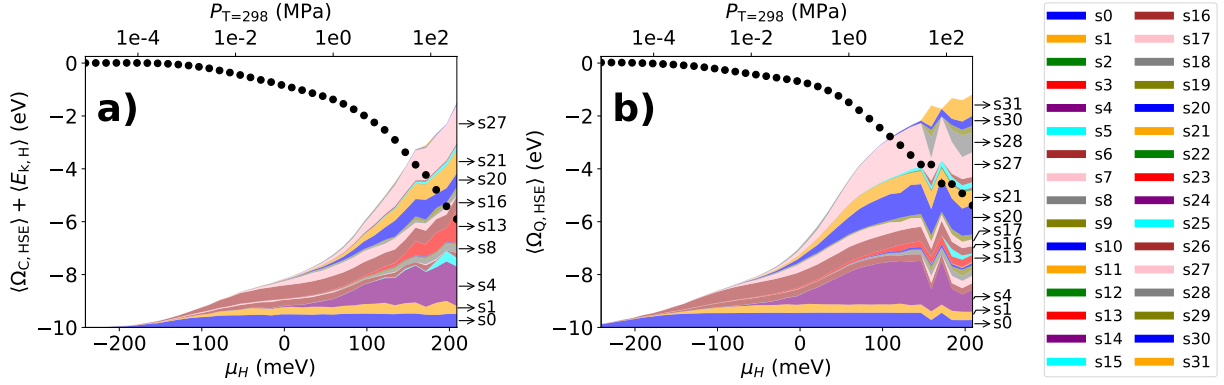


Figure 3.9 – Absorption d'hydrogène de chacun des sites prédéfinis (empilée par ordre croissant)
a) Modèle classique avec fonctionnelle HSE b) Modèle quantique avec fonctionnelle HSE et correction ZPE.

taines différences méritent d'être soulignées. Dans le modèle classique, chaque site a une énergie thermique (énergie potentielle en excès et énergie cinétique) de $3 k_B T$ selon le théorème d'équipartition, ce qui équivaut à une énergie de 77.0 meV à 298 K. Dans le modèle quantique, ces contributions thermiques sont négligées puisque les atomes d'hydrogène sont approximés comme dans leur état fondamental. Une correction à l'énergie, qui correspond à la différence de ZPE illustrée au Tableau 3.3, est toutefois ajoutée à l'énergie d'absorption. Cette substitution stabilise les sites s0 (45.9 meV), s20 (45.7 meV), s21 (48.8 meV) et s28 (36.6 meV). Par conséquent, le site s0 se remplit à plus faible potentiel chimique, tandis que les sites s20, s21 et s28 présentent des occupations plus élevées à forte concentration.

Bien que les sites s6 et s7 présentent des énergies d'absorption relativement basses, ceux-ci demeurent vides même à haut potentiel chimique. En utilisant la fonctionnelle HSE, le site s7 est le troisième plus stable derrière s0 et s16 alors que le site s6 est cinquième, juste après s1. Cependant, le site s6 est à 0.933 Å de s1 et le site s7 est à 1.261 Å de s0. Ainsi, le rayon d'exclusion empêche l'occupation simultanée des sites s0 et s7 (de même que s1 et s6). Étant plus stables, les sites s0 et s1 sont remplis préférentiellement, excluant *de facto* l'occupation des sites s6 et s7. À potentiel chimique élevé, un hydrogène peut s'insérer dans les sites s6 ou s7 avant de s'introduire dans les sites s1 ou s0, générant ainsi une configuration métastable.

À haute teneur en hydrogène, l'analyse de l'occupation des sites dans le modèle quantique révèle une réorganisation des sites occupés : les sites s0, s4 et s27 voient leur occupation diminuer au profit des sites s7, s28 et s31. Cette première réorganisation apparaît à $\mu = 159$ meV. Comme ces sites sont à moins de 1.9 Å de plusieurs autres sites du groupe opposé, il n'est pas possible d'effectuer une telle transition directement avec l'opération d'échange. Il est nécessaire de désorber l'hydrogène pour ensuite permettre de les ajouter dans les nouveaux sites afin de respecter le rayon d'exclusion. À potentiel chimique élevé, ces suppressions sont peu probables, de sorte que les deux arrangements sont des minima métastables dépendants de l'ordre de remplissage. Cette métastabilité émerge à $\mu = 159$ meV, ce qui mène à une plus haute concentration d'hydrogène

comme le montre la Figure 3.8, mais aussi une énergie plus élevée, ce qui indique que la configuration est physiquement instable. Puisque cet arrangement permet une plus grande concentration d'hydrogène, cette configuration est probablement plus stable à un potentiel chimique assez élevée, mais une étude complémentaire serait nécessaire pour déterminer le potentiel chimique de transition.

3.3.3 Rayon d'exclusion entre les atomes d'hydrogène

Afin d'évaluer l'influence du rayon d'exclusion entre les atomes d'hydrogène sur les propriétés d'absorption, les simulations ont été effectuées avec le modèle quantique et la fonctionnelle HSE pour des rayons d'exclusion allant de 1.8 Å à 2.1 Å. Les isothermes d'absorption ainsi obtenues sont présentées à la Figure 3.10.

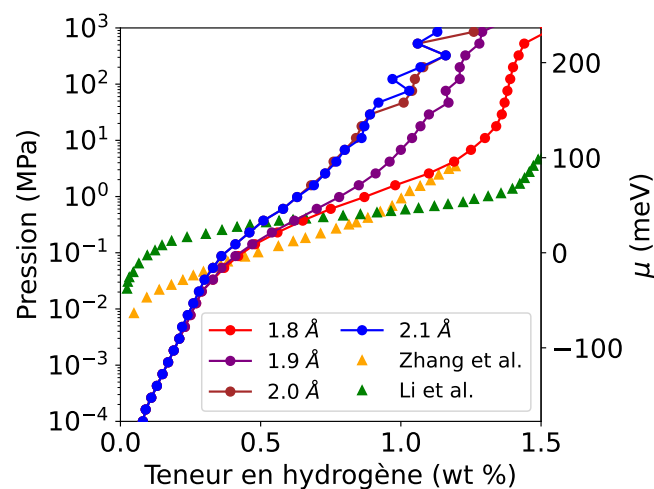


Figure 3.10 – Isothermes d'absorption du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ à $T=298$ K avec différents rayons d'exclusion entre les atomes d'hydrogène dans le modèle quantique avec les énergies d'absorption HSE et un rayon de coupure des sites d'absorption de 0.4 Å. Les résultats sont comparés aux expériences de Zhang *et al.* [26] et Li *et al.* [27].

À basse concentration, le rayon d'exclusion ne limite pas l'absorption et le même comportement est observé jusqu'à l'occupation des sites de multiplicité 6. À haute concentration, les rayons d'exclusion de 2.0 et 2.1 Å présentent la même isotherme d'absorption. Cela s'explique par le fait qu'aucune paire de sites n'est favorable dans cet intervalle de distance. La réduction du rayon à 1.9 Å permet l'occupation du site s4, situé à 1.93 Å du site s0, ce qui accroît significativement l'absorption. Une réduction supplémentaire jusqu'à 1.8 Å favorise l'absorption à haute concentration en rendant accessibles les sites s13 et s18, dont les énergies d'absorption sont plus faibles que celles des sites s20 et s30. Toutefois, l'amélioration entre 1.9 et 1.8 Å pourrait être une surestimation, car le modèle actuel ne prend pas en compte la dilatation volumique ou le processus d'activation. Il est donc plausible que la valeur de 1.9 Å soit plus représentative de la physique du système. Un rayon d'exclusion de 1.8 Å constitue une réduction du rayon de 5.3 % par rapport à 1.9 Å et pourrait être utilisé

pour représenter une première approximation de l'expansion de la maille cristalline à haute concentration. L'effet des interactions H-H sera examiné plus en détail à l'aide de calculs DFT à la section 3.3.4.

3.3.4 Étude DFT de la configuration finale

Afin de valider les configurations générées par GAMMON et d'étudier plus en détail les propriétés de l'hydrure, la configuration finale d'une simulation classique avec fonctionnelle HSE ($\mu_{\text{H}} = 196.5$ meV) contenant 1.17 wt% H a été sélectionnée, ce qui correspond à la formule chimique $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{15}$. Celle-ci sera étudiée par DFT afin de déterminer l'énergie d'absorption, les paramètres de maille relaxés et la densité d'états électroniques (eDOS).

Un premier calcul DFT a été effectué à l'aide d'ABINIT avec la fonctionnelle PBE et les mêmes paramètres de simulation que ceux utilisés pour l'évaluation des énergies d'absorption. Dans cette configuration non relaxée, les simulations DFT prédisent une énergie d'absorption 269.0 meV par atome d'hydrogène plus élevée que celle prédite par le modèle harmonique basé sur la fonctionnelle PBE. Cet écart important montre l'importance des interactions hydrogènes-hydrogènes à haute concentration.

Cependant, une comparaison directe entre ces deux énergies n'est pas pleinement significative puisque les interactions entre atomes d'hydrogène génèrent des forces interatomiques importantes. La force moyenne calculée sur tous les atomes (incluant ceux de la maille cristalline et ceux d'hydrogène) est de 1.09 eV/Å, ce qui indique que le système est loin de son minimum. La pression interne de 34.72 GPa confirme que la maille cristalline est fortement contrainte et tend à se dilater durant le processus d'hydrogénation pour offrir plus d'espace aux atomes d'hydrogène. Cette expansion n'est pas prise en compte par GAMMON puisque celui-ci opère dans l'ensemble μVT . Pour permettre une comparaison significative entre les modèles, une relaxation complète des positions atomiques et des paramètres de maille a été effectuée. Aucun phénomène de diffusion des atomes d'hydrogène vers d'autres sites n'a été observé durant cette relaxation, ce qui indique que la configuration initiale était dans un minimum local d'énergie. Ainsi, bien que GAMMON n'arrive pas à générer les positions atomiques exactes, du fait qu'il ne considère pas les interactions entre atomes d'hydrogène, il détermine correctement l'occupation relative des différents sites d'absorption, ce qui permet de générer des structures physiquement représentatives à haute concentration d'hydrogène.

Suite à la relaxation, l'énergie totale DFT-PBE a été significativement réduite, pour devenir -108.5 meV par atome d'hydrogène plus basse que la somme des énergies d'absorption PBE et des potentiels chimiques. Il est important d'utiliser cette quantité pour calculer l'énergie prédite par GAMMON pour exclure l'énergie potentielle en excès des atomes, qui est nulle dans le système DFT relaxé. Puisque l'énergie d'absorption de la configuration de $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{15}$ est inférieure à la somme des 30 énergies d'absorption des sites occupés, il en découle que la prise en compte de l'expansion volumique, ainsi que des interactions hydrogènes-hydrogènes

et hydrogènes-maillages stabilisent le système.

La différence entre Zhang *et al.* et les simulations a été évaluée à 114.2 meV/at. En prenant en compte l'expansion volumique et les interactions H-H, la différence d'énergie est significativement réduite pour atteindre 5.7 meV/at. Puisque la précision visée lors des simulations DFT était de 10 meV, on peut en conclure que l'expansion volumique et les interactions interatomiques expliquent l'écart entre GAMMON et l'expérience. De plus, ces calculs DFT confirment que GAMMON génère des configurations avec des occupations de sites physiquement réalistes.

Les études expérimentales sur le $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{18.6}$ rapportent une expansion anisotropique de la maille cristalline de 7.6 % selon l'axe a et de 9.8 % selon l'axe c durant l'hydrogénation [24]. Dans cette étude, les proportions des différentes phases ne sont pas rapportées, de même que l'expansion en volume à différentes concentrations. Dans les simulations, la structure relaxée par DFT du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{15}$ présente une expansion plus modeste de 4.3 % et 7.3 % respectivement selon l'axe a et l'axe c . Par le manque de données expérimentales, il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de cette expansion plus importante. Elle pourrait provenir de la plus haute teneur en hydrogène : il y a en moyenne 7 atomes d'hydrogène de plus par cellule unitaire dans le système contenant du La. Elle pourrait aussi résulter de la substitution du Nd par du La, le La ayant un rayon atomique plus grand que le Nd.

La Figure 3.11 présente la eDOS du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_x$ pour trois configurations : sans hydrogène ($x = 0$), avec hydrogène ($x = 30$) avant relaxation et après relaxation. En l'absence d'hydrogène, aucun état électronique n'est observé aux environs -10 eV sous le niveau de Fermi. L'introduction d'hydrogène dans la matrice entraîne l'apparition d'états électroniques associés à H et Ni dans cette région (panneau b)), et qui persistent après relaxation (panneau c)). Ce phénomène révèle une forte hybridation entre les orbitales de H et de Ni. Ce comportement n'est pas en contradiction avec les enthalpies de formation des hydrides binaires, qui sont négatives pour le Nd et le Mg, mais positive pour le Ni.

Compte tenu des électronégativités des différents éléments ($\text{H}=2.20$, $\text{Ni}=1.91$, $\text{Mg}=1.31$, $\text{Nd}=1.14$), une hypothèse peut être formulée pour expliquer ce phénomène. L'hydrogène capte un électron provenant du Nd ou du Mg, qui est ensuite partagé avec le Ni pour former une orbitale hybridée. Bien que le Ni ne forme pas d'hydrides binaires stables aux conditions ambiantes, il se lie préférentiellement à l'hydrogène lorsqu'un électron est disponible. Une analyse de charges de Mulliken [134] ou de Bader [135] permettrait de confirmer cette interprétation. Bien que ce type d'analyse dépasse le cadre de ce présent travail, des études antérieures sur d'autres hydrides (notamment les HEAs), ont montré que l'hydrogène y adopte la forme d'un hydride $\text{H}^{\delta-}$ [18].

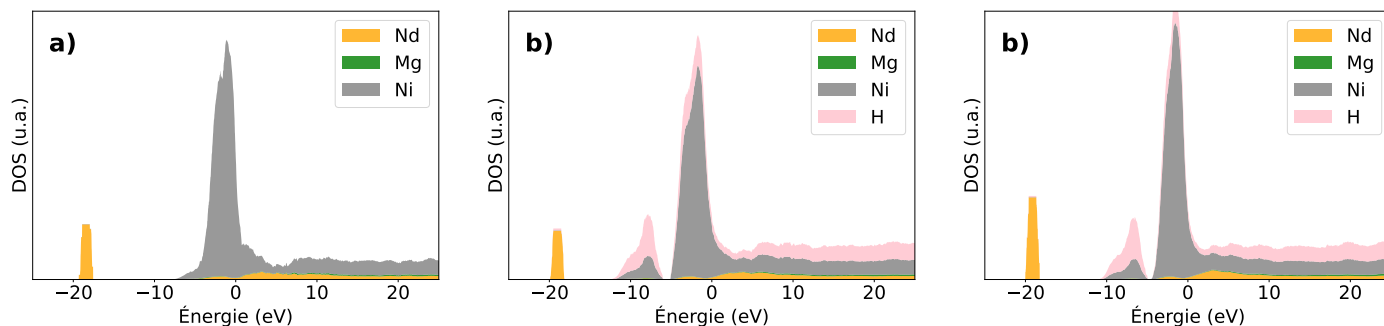


Figure 3.11 – eDOS du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_x$ pour $x = 0, 30, 30$. a) Cristal sans hydrogène, b) Cristal non relaxé avec hydrogène, c) Cristal relaxé avec hydrogène.

3.4 Conclusion

Ce chapitre a démontré qu'il est possible de simuler avec précision l'absorption de l'hydrogène dans les alliages de type A_2B_7 à l'aide de calculs *ab initio* sans recourir à des paramètres empiriques. Un potentiel harmonique simple, centré sur des sites d'absorption préidentifiés, permet au code GAMMON de reproduire l'isotherme d'hydrogénation complète du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$. Au-delà de cet accord globalement satisfaisant avec l'expérience, cette approche a permis d'illustrer le rôle du processus d'activation et a mis en évidence l'importance de la fonctionnelle d'échange-corrélation pour modéliser les hydrides en DFT. L'analyse DFT subséquente a permis de prédire l'expansion du réseau cristallin, les modifications de la structure électronique introduites par l'hydrogénation. En complément, une approche quantique a introduit les effets quantiques à travers la ZPE, apportant ainsi une meilleure compréhension du phénomène d'hydrogénation.

Cette approche constitue un progrès important dans la modélisation de l'hydrogénation à partir des premiers principes et un article présentant les résultats de ce chapitre est en cours d'évaluation par les pairs [148]. Notons toutefois quelques limitations de la méthode : elle ne permet pas un traitement rigoureux des interactions H-H et ne permet pas d'étudier directement la dilatation volumique, la diffusion de l'hydrogène ou les effets anharmoniques. Le chapitre 4 abordera ces aspects à l'aide de MLIP, levant ainsi ces restrictions et ouvrant la voie à une description plus complète des processus d'absorption.

Chapitre 4

GcMlas : un code pour échantillonner efficacement l'ensemble grand-canonique

4.1 Introduction du code

Dans ce chapitre, le code MLAS est utilisé pour entraîner activement un MLIP et accélérer une série de calculs DFT. L'implémentation des développements permettant d'échantillonner l'ensemble grand-canonique dans cette thèse est présentée à la section 4.2. Selon l'application, plusieurs déclinaisons du nom peuvent être utilisées : MLACS pour les dynamiques moléculaires dans l'ensemble canonique, MLAPS pour échantillonner les chemins de transition, PIMLAS pour les dynamiques moléculaires par intégrale de chemin et GSMLAS pour les relaxations atomiques. Le nom GcMlas sera utilisé pour faire référence à l'échantillonnage de l'ensemble grand-canonique.

Pour faciliter la lecture, un résumé des différents codes utilisés dans ce chapitre sont énumérés ci-dessous :

- **MLAS** : *Machine Learning Assisted Sampling*
Interface générale permettant l'entraînement actif d'un potentiel d'apprentissage machine à partir d'une méthode d'échantillonnage et d'un potentiel de référence.
- **MLACS** : *Machine Learning Assisted Canonical Sampling*
Version originale du code MLAS, dans laquelle l'échantillonnage est réalisé à l'aide d'une dynamique moléculaire.
- **GcMlas** : *Grand Canonical Machine Learning Assisted Sampling*
MLAS dans lequel l'échantillonnage est effectué par simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand-canonique. Cette fonctionnalité a été développée et implémentée par l'auteur.

- **ABINIT** : (n'est pas un sigle)
Logiciel de simulation DFT utilisé comme potentiel de référence pour la majorité des simulations MLAS.
- **LAMMPS** : *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*
Logiciel de simulation classique principalement utilisé pour l'échantillonnage à partir des potentiels MLIP.

Dans le cadre de ce chapitre, VASP n'est pas employé, bien qu'il puisse tout à fait remplacer ABINIT, notamment pour effectuer des calculs MLAS avec une fonctionnelle hybride. MLAS, et plus spécifiquement MLACS, sont présentés plus en détail aux sections 2.1 et 2.2, tandis que GcMlas sera introduit à la fin de la section 4.2.

La Figure 4.1 présente le déroulement d'une simulation MLAS avec les changements que j'ai faits au cours de ma thèse. Cette figure peut être comparée à la Figure 2.1 qui ne contient pas ces modifications. Une simulation MLAS débute avec une liste de structures atomiques. Lorsque cette liste ne contient qu'une seule structure, une seconde est générée en perturbant légèrement la structure initiale. Les propriétés *ab initio* (énergie, forces et contraintes) sont évaluées à l'aide d'un calculateur qui est généralement une simulation DFT. Ces propriétés servent alors à entraîner un MLIP.

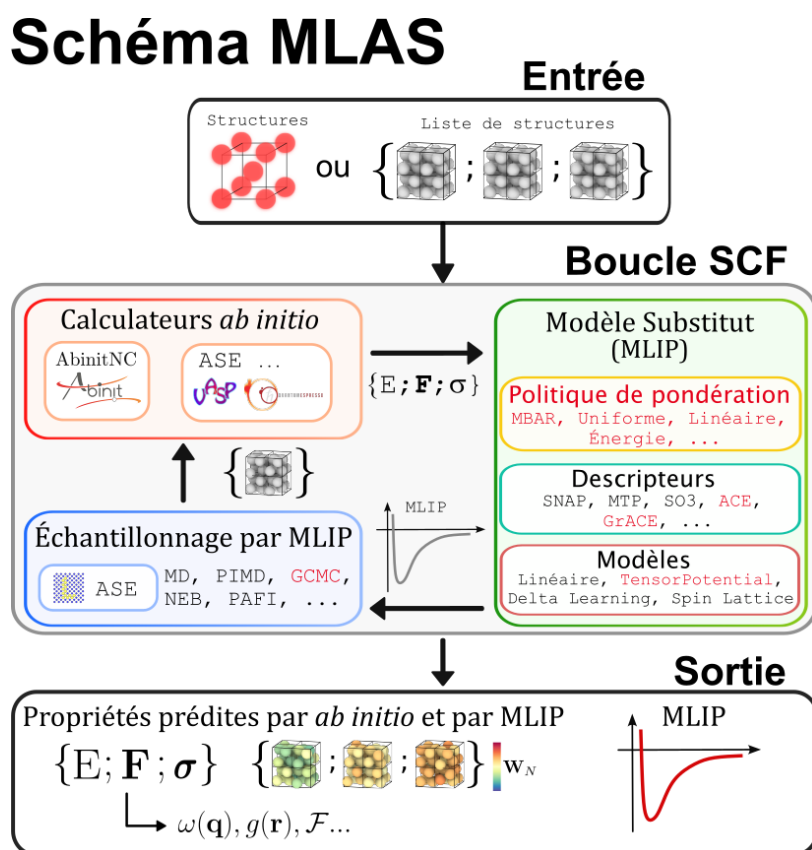


Figure 4.1 – Schéma d'exécution d'une simulation MLAS avec mes contributions en rouge.

Le MLIP est composé de trois objets : la politique de pondération, les descripteurs et le modèle. La politique de pondération attribue un poids relatif à chaque configuration de la base d'entraînement. Plusieurs options sont disponibles, notamment une pondération uniforme, une pondération basée sur l'énergie, une pondéra-

tion qui croît linéairement ou la pondération issues de MBAR présentés à la section 2.3.2. Les descripteurs transforment la structure atomique en un ensemble de paramètres sur lequel le modèle peut être entraîné. Ceux-ci permettent notamment de réduire la dimensionnalité du problème et sont équivariants ou invariants sous les symétries. Dans MLAS, les descripteurs utilisés incluent les SNAP, MTP, SO3, ACE et GrACE et sont décrits en détail à la sous-section 2.4.1. Le modèle ajuste ensuite ses coefficients pour reproduire au mieux les propriétés *ab initio* à partir des descripteurs. Le modèle peut effectuer une minimisation des moindres carrés de façon linéaire (un coefficient par descripteur) ou de façon quadratique (un coefficient par combinaison de descripteurs). Un réseau de neurones peut également être utilisé via le module Python Tensorpotential, couramment employé avec les descripteurs ACE ou GrACE. Il est aussi possible d'ajuster les potentiels sur la différence entre un potentiel de référence et les propriétés *ab initio*, comme décrit à la section 1.2.3. Cette approche est connue sous le nom de *delta learning*.

Une fois le MLIP entraîné, celui-ci est utilisé pour générer de nouvelles configurations. Le code MLAS offre plusieurs méthodes d'échantillonnage : la dynamique moléculaire, la PIMD, l'exploration de chemins de transition via la méthode NEB ou la méthode PAFI et la relaxation structurale avec la méthode *fast inertial relaxation engine* (FIRE). Enfin, MLAS peut maintenant effectuer un échantillonnage dans l'ensemble grand-canonique à l'aide de la méthode Monte Carlo. Les propriétés des configurations générées sont alors obtenues avec le calculateur *ab initio*. Cette boucle d'entraînement est répétée pendant un nombre d'itérations prédéfini ou jusqu'à convergence des propriétés *ab initio* ou des propriétés calculées avec le MLIP.

Cette méthodologie permet à MLAS d'accélérer l'échantillonnage d'un système d'environ un ordre de grandeur pour les relaxations de géométrie, de deux ordres de grandeur pour les AIMD et de trois ordres de grandeur ou plus pour un calcul PIMD. Cette approche génère des configurations représentatives du système, mais aussi statistiquement décorréliées, ce qui réduit significativement le coût computationnel par rapport à l'utilisation d'une méthode purement *ab initio*.

Contrairement à l'AIMD, un échantillonnage Monte Carlo *ab initio* serait quasi-impossible puisqu'une simulation Monte Carlo nécessite typiquement des millions d'étapes de calcul. Tout comme dans le cas d'une AIMD, la majorité de ce temps de calcul est utilisée pour générer de nouvelles configurations décorréliées plutôt qu'à l'évaluation des propriétés en elles-mêmes.

Les simulations Monte Carlo grand-canonique sont très exigeantes pour un MLIP, puisqu'elles nécessitent d'évaluer un grand nombre de configurations qui ne sont pas représentatives de la physique du système. Non seulement, le potentiel doit être apte à représenter avec précision les configurations représentatives de la distribution limite, mais il doit aussi être capable d'indiquer lorsqu'une configuration instable est proposée. Puisque la méthode Monte Carlo consiste à effectuer des sauts discrets dans l'espace des configurations, il faut que le potentiel soit capable d'extrapoler adéquatement l'énergie du système. Pour faire référence au concept introduit au chapitre 2, le MLIP doit être stable, généralisable, transférable et précis.

Les MLIP ont été un facteur bloquant pour ce type de simulation pendant plusieurs années et ce n'est qu'avec de récents développements apparus au cours de ma thèse qu'il est possible d'effectuer des simulations Monte Carlo avec les MLIP, notamment avec l'apparition des potentiels MACE et GrACE. Dans les dernières années, plusieurs études employant des simulations Monte Carlo avec des MLIP sont apparues [149-153]. Toutefois, aucune de ces études utilisent un processus d'apprentissage actif et les structures étudiées sont généralement plus simple à représenter que le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_x$. Il faut un grand nombre de configurations pour permettre aux configurations d'être stables et de bien représenter toutes les configurations accessibles.

À la suite des résultats obtenus avec le logiciel GAMMON, le code MLAS a été modifié afin de permettre un échantillonnage dans l'ensemble grand-canonique à l'aide d'une méthode Monte Carlo. Cette version du code, appelée GcMlas, serait, à notre connaissance, la première implémentation d'un processus d'apprentissage actif dans des simulations Monte Carlo grand-canonique utilisant un MLIP.

4.2 Implémentation

L'implémentation de GcMlas s'est faite en quatre étapes principales. La première portait sur l'implémentation de potentiels suffisamment généralisables et stables pour permettre des simulations Monte Carlo et pouvant représenter différentes concentrations du système. La deuxième étape consistait à accélérer les calculs à l'aide de GPU, alors que la troisième était de résoudre plusieurs problèmes techniques liés à des nombres et des types d'atome variables au cours d'une simulation. Enfin, la dernière étape était d'introduire un objet **state**, conçu pour communiquer avec LAMMPS, afin d'effectuer un échantillonnage dans l'ensemble grand-canonique.

Implémentation des potentiels

Dans une dynamique moléculaire, de petits déplacements sont effectués sur une configuration représentative de l'espace ciblé de façon à ce que le potentiel ait seulement à bien décrire l'espace ciblé pour que la simulation fonctionne. À l'inverse, la méthode Monte Carlo repose sur des changements discrets pouvant mener à des configurations atomiques fortement éloignées de celles initialement choisies, voire même à des configurations aberrantes.

Ainsi, cette méthode nécessite des potentiels très stables et généralisables capables de traiter ces configurations problématiques. Lorsqu'un potentiel stable et bien entraîné reçoit ce genre de configurations, il doit identifier que la configuration est instable et n'acceptera pas le changement. Si le potentiel n'est pas assez stable ou pas assez bien entraîné, celui-ci peut accepter à tort des configurations non physiques. Dans ce cas, la généralisabilité du potentiel devient cruciale : il doit être en mesure d'intégrer ces configurations dans sa

base d'entraînement pour ne pas commettre la même erreur une deuxième fois. L'ajout de ces configurations ne doit pas ruiner son apprentissage sur les configurations de l'espace ciblé. Tout l'intérêt de la section 2.5 était de déterminer quel potentiel était apte à ce genre d'application. Il convient de noter que la pondération des différentes configurations peut jouer un rôle important dans ces simulations. Bien que l'on doive entraîner le potentiel pour qu'il ne propose pas la même configuration instable plusieurs fois, il n'est pas nécessaire que celles-ci soient décrites avec un haut degré de précision.

Dans cette optique, les potentiels ACE locaux ont été intégrés dans MLAS. Bien qu'ils offrent une généralisation accrue par rapport aux potentiels précédemment disponibles, ils ne permettent pas de capturer certains phénomènes physiques, notamment les transferts de charge. Lors des tests sur l'or, ceux-ci montraient des signes de faiblesse sur la dernière base de données. Pour pallier ces limitations, les potentiels GrACE ont ensuite été implémentés. Ces deux types de potentiels utilisent directement les exécutables produits lors de leur installation, "pacemaker" pour ACE et "gracemaker" pour GrACE, afin de déterminer les coefficients ajustables. Par ailleurs, une nouvelle fonctionnalité a été ajoutée à l'objet principal de MLAS : le calcul automatique de l'énergie des atomes libres. En effet, les potentiels ACE et GrACE doivent utiliser les énergies de liaison atomiques. Or, dans les calculs *ab initio*, les pseudopotentiels introduisent une constante à l'énergie qui doit être enlevée. Pour enlever cette constante, il faut effectuer un calcul des atomes isolés et soustraire l'énergie de tous les atomes isolés dans la structure. Ce traitement est automatisé dans le code, par une interface de précalcul, permettant d'obtenir les énergies de référence avant le lancement de la partie principale des simulations. Des tests automatiques sur les potentiels ACE et GrACE ont été ajoutés pour valider leur implémentation et garantir que toute modification ultérieure du code MLAS ou de ses dépendances logicielles ne compromette pas le bon fonctionnement des MLIP.

Implémentation GPU

L'ajustement de ces potentiels étant particulièrement coûteux en temps de calcul, il est recommandé d'utiliser des GPU afin d'accélérer leur ajustement via une interface reposant sur TensorFlow [154]. Par ailleurs, même les simulations Monte Carlo utilisant LAMMPS peuvent prendre un temps non négligeable avec les potentiels GrACE. Grâce aux récents développements effectués dans le code ABINIT, en particulier dans les versions publiées début 2025, une nouvelle interface permettant d'accélérer les simulations DFT avec les GPU est maintenant disponible. J'ai ainsi été l'un des premiers testeurs de cette version GPU d'ABINIT, et j'ai contribué à l'identification de plusieurs bogues.

Pour évaluer le gain de performance, la comparaison s'appuie sur des nœuds de calculs complets. L'implémentation GPU d'ABINIT offre des accélérations particulièrement marquées pour des systèmes ayant beaucoup de bandes électroniques, avec des gains notables au-delà de 500 bandes. Dans mes simulations sur le

$\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, qui utilisent 1408 bandes, un calcul d'état fondamental prend 8 h 05 sur 176 cœurs (1 cœur par processeur) ou 2 h 17 sur 2752 cœurs (8 cœurs par processeur). Sur 16 GPU A100, ce qui est le seuil minimal pour éviter des problèmes de mémoire, un calcul de l'état fondamental ne requiert plus que 10 minutes. De prochains développements dans ABINIT auront pour objectif de réduire les besoins en mémoire de l'implémentation GPU.

Implémentation du nombre d'atomes variable

La possibilité de faire varier le nombre d'atomes au cours d'une simulation représente un défi technique considérable. En effet, les tenseurs implémentés dans le module NumPy [155], sur lequel dépend MLAS, nécessitent des tenseurs de dimensions homogènes, c'est-à-dire qu'il n'est pas possible de représenter une collection de vecteurs de tailles variables dans un même tenseur. Par conséquent, il n'est plus possible de créer directement le tenseur $\mathbf{Y}_N$ de l'équation 2.6, qui est de forme $(N_{\text{conf}} \times (3N_{\text{at}} + 7))$, où la première dimension représente le nombre de configurations échantillonnées et la deuxième regroupe l'énergie, les six composantes du tenseur des contraintes et les trois composantes des forces pour chaque atome.

Pour régler ce problème, les propriétés de chaque configuration sont concaténées dans la même dimension, ce qui a pour effet de réduire la dimension du vecteur et d'homogénéiser les vecteurs dépendant du nombre d'atomes des configurations. Cette procédure a aussi été appliquée au vecteur $\mathbf{X}_N$ de l'équation 2.6 et les équations dépendantes ont été modifiées en conséquence, notamment le calcul de la matrice des poids $\mathbf{W}_N$ (équation 2.6) et l'obtention des coefficients ajustables γ (équation 2.7).

Certaines adaptations ont également été nécessaires dans d'autres parties du code, notamment dans les routines de calcul des propriétés physiques, qui sont utilisées pour déterminer la convergence des itérations MLAS. Ces résultats sont ensuite enregistrés au format NetCDF dans le fichier `HIST` selon la convention d'ABINIT pour permettre une analyse à la fin du calcul. Or, ce format ne supporte pas un nombre d'atomes variable. La seule solution trouvée a donc été de désactiver l'écriture de ce fichier si le nombre d'atomes varie. Par ailleurs, dans le calculateur ABINIT, le nombre de pseudopotentiels doit exactement correspondre au nombre d'espèces chimiques présentes dans la structure. Un mécanisme de tri des pseudopotentiels a été ajouté afin d'adapter dynamiquement leur nombre en fonction de la composition de la configuration.

Tout comme pour les pseudopotentiels d'ABINIT, l'appel au MLIP dans les simulations LAMMPS nécessite d'avoir exactement les espèces chimiques présentes dans la configuration simulée. Ainsi, l'interface d'écriture des fichiers d'entrée LAMMPS a été retravaillée pour s'adapter automatiquement aux configurations reçues. Cette approche est aussi utilisée pour les potentiels de référence comme le ZBL qui est expliqué plus en détail à la section 1.2.3.

Une série de tests automatisés permet de valider le bon fonctionnement de cette implémentation. Des

potentiels SNAP, MTP et ACE ont été préentraînés sur les molécules H_2O , H_2O_2 et CH_4 . Le premier test consiste à utiliser ces potentiels dans MLAS pour prédire l'énergie de chaque molécule. Un second test est d'effectuer une dynamique moléculaire avec LAMMPS sur chaque molécule séparément afin de s'assurer que le tri dynamique fonctionne correctement. Ces deux tests garantissent la stabilité et la fiabilité de l'approche. Il convient de noter que ces tests ont aussi été effectués avec un potentiel GrACE, mais n'ont pas été inclus dans la série de tests pour en limiter la durée.

Implémentation du state

Avec l'intégration de potentiels stables et la gestion d'un nombre d'atomes variable, MLAS est désormais prêt à inclure des simulations Monte Carlo grand-canonique. LAMMPS offre une fonction pouvant effectuer ce type de simulation "fix gcmc". Pour être précis, cette commande effectue une simulation hybride avec un couplage entre une dynamique moléculaire et des étapes Monte Carlo. Cette commande requiert plusieurs paramètres d'entrée, notamment le nombre de pas de dynamique moléculaire entre chaque appel GCMC, puis le nombre d'échanges de particules GCMC et le nombre de mouvements Monte Carlo à chaque appel. Il faut également spécifier le type atomique à échanger avec le réservoir, la température du système, le potentiel chimique du gaz dans le réservoir et l'amplitude de déplacement maximale autorisée pour les déplacements Monte Carlo. Pour aider la stabilité du potentiel, un mot-clé optionnel est utilisé, qui permet d'imposer une distance minimale entre les atomes lors de la partie GCMC du code. Ce paramètre réduit le risque de configurations non physiques que le modèle pourrait avoir des difficultés à bien représenter. Cependant, il ne faut pas prendre une valeur trop élevée qui risquerait d'exclure des configurations physiques.

Pour utiliser cette implémentation, un nouvel objet, **GcmcState**, a été implémenté dans MLAS. Cet objet contient les paramètres de simulation LAMMPS, assure l'écriture des fichiers d'entrée, l'exécution de la simulation et la lecture des sorties. Un second objet permettant de gérer l'ensemble de la simulation **GcMlas** a aussi été introduit. Celui-ci ajoute deux spécificités par rapport à l'objet principal habituel : il calcule l'énergie du gaz en *ab initio* lors du précalcul de la simulation et il indique le nombre d'atomes à chaque étape de la simulation. Enfin, un test sur les configurations Mg_2H_3 , Mg_2H_4 et Mg_2H_5 a été ajouté, en utilisant un potentiel SNAP + ZBL dans l'ensemble grand-canonique. Plutôt que de décrire en détail ce test, la section 4.3 décrira en détail des calculs semblables, mais avec le potentiel GrACE.

4.3 Tests sur le MgH_2

Avant d'utiliser GcMlas pour échantillonner le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, l'implémentation a été testée sur un système plus simple, le MgH_2 . Cet hydruure a une cinétique d'absorption particulièrement lente. Le Mg métallique cris-

tallise en phase HCP (groupe d'espace n° 194) tandis que le MgH_2 adopte une structure tétragonale (groupe d'espace n° 136). Pour simuler un tel changement de phase, il faudrait une cellule de simulation de grande taille et de longs temps de simulations. Pour éviter ces contraintes, la phase métallique pure n'est pas échantillonnée dans GcMlas et des concentrations initiales d'hydrogène de 1.5, 2 et 2.5 atomes d'hydrogène par atome de magnésium ont été choisies. Le Mg_2H_3 a été généré en retirant un atome d'hydrogène du Mg_2H_4 , tandis que le Mg_2H_5 a été généré en insérant un atome d'hydrogène à l'un des sites les plus éloignés de l'ensemble des autres atomes. Cette approche permet de simuler les propriétés d'absorption tout en évitant le changement de phase problématique.

Ces simulations ont pour objectif d'évaluer la stabilité des potentiels et de vérifier la faisabilité de l'échantillonnage grand-canonique avec un MLIP. Pour cela, une supercellule $2 \times 2 \times 2$ a été utilisée, contenant 16 atomes de magnésium et 24, 32 et 40 atomes d'hydrogène. Si l'échantillonnage fonctionne, le Mg_2H_3 , le Mg_2H_4 et le Mg_2H_5 devraient converger vers 32 atomes d'hydrogène, correspondant à la structure stable du MgH_2 . L'échantillonnage est effectué en parallèle sur les trois structures initiales. Cette approche permet d'ajouter trois nouvelles configurations à la base d'entraînement entre chaque ajustement, ce qui est particulièrement important pour les potentiels GrACE qui sont relativement coûteux à ajuster. Il serait envisageable, et même recommandé, d'augmenter ce nombre à dix ou vingt configurations entre chaque ajustement.

Deux séries de tests ont été effectuées : la première utilise un potentiel EAM, provenant de Smirnova *et al.* [156], qui reproduit bien la dynamique des systèmes binaires de Mg et H comme calculateur de référence, tandis que la deuxième série de tests utilise ABINIT. Dans ces tests, le MLIP utilisé est un GrACE avec un réseau de neurones à une couche comme modèle, ce qui offre une excellente généralisabilité et stabilité.

GcMlas sur le MgH_2 : Potentiel de référence EAM

Le potentiel EAM de Smirnova *et al.* [156] présente plusieurs atouts pour la première série de tests. D'une part, il reproduit fidèlement la cinétique du MgH_2 tout en restant peu coûteux en ressources de calcul. D'autre part, il peut directement être utilisé dans LAMMPS pour effectuer un échantillonnage grand-canonique, fournissant ainsi des valeurs de référence que le potentiel GrACE doit reproduire. Il faut rappeler que le but de ce test n'est pas de reproduire la physique exacte du système, mais bien les résultats issus du potentiel EAM. Pour ce faire, les échantillonnages MLAS seront comparés à trois échantillonnage utilisant directement les potentiels EAM.

Le potentiel EAM permet de comparer la stabilité relative de configurations à concentration donnée, mais il n'a pas été calibré pour simuler l'ensemble grand-canonique. Par conséquent, il évalue incorrectement la stabilité relative entre différentes concentrations d'hydrogène. Lorsqu'il est directement utilisé dans LAMMPS pour simuler l'absorption grand-canonique, il prédit une absorption excessive, atteignant cinq atomes d'hydrogène

par atome de magnésium. Pour corriger cette erreur, le potentiel chimique du réservoir a été ajusté empiriquement à une valeur de $\mu = -3.3875$ eV pour obtenir l'absorption attendue de deux atomes d'hydrogène par atome de magnésium. Malgré cette correction, le potentiel EAM n'établit pas bien la stabilité relative du MgH_2 par rapport aux concentrations voisines, entraînant des oscillations autour de la concentration attendue. Trois simulations grand-canoniques ont été menées directement dans LAMMPS avec le potentiel EAM.

La Figure 4.2a montre l'évolution du nombre d'atomes d'hydrogène en fonction des étapes de calcul pour la simulation GcMlas et LAMMPS. En début de simulation, le potentiel GrACE est instable et sous-estime le nombre d'atomes dans la structure. Après une vingtaine d'étapes, soit 60 configurations dans la base d'entraînement, la valeur se stabilise et oscille autour de 32 atomes d'hydrogène. À partir de cette étape, la phase de production débute et les positions atomiques sont recueillies à chaque itération.

La Figure 4.2b compare les trois RDF obtenues durant la phase de production de GcMlas avec trois échantillonnages LAMMPS réalisées directement avec le potentiel EAM. Les trois simulations LAMMPS EAM en noir ont des différences semblables à celles entre les trois trajectoires GrACE. Ceci confirme que le potentiel GrACE peut reproduire le potentiel EAM dans l'ensemble grand-canonique. Enfin, il est important de noter qu'il n'est pas possible d'extraire la structure de bandes des phonons ou la vDOS puisque ces simulations sont effectuées dans l'ensemble grand-canonique.

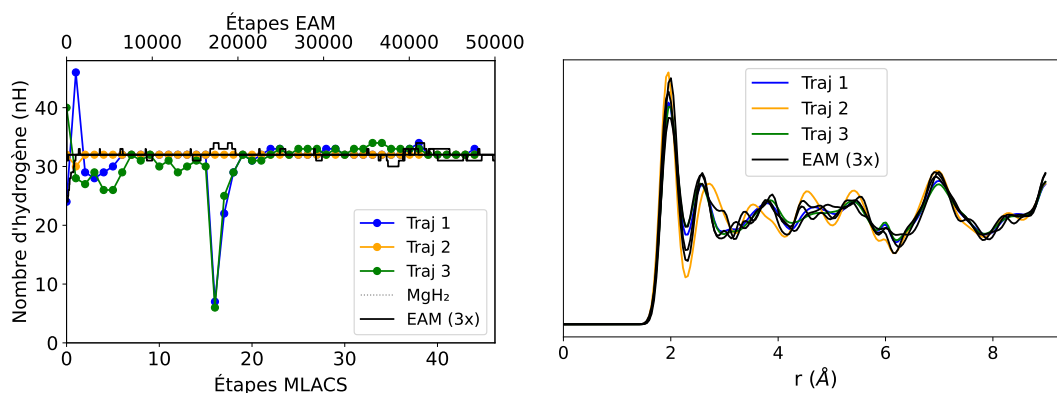


Figure 4.2 – Trois trajectoires GCMC avec les MLIP GrACE sur le MgH_2 avec le calculateur de référence EAM tiré de [156]. Les configurations initiales sont le Mg_2H_3 , Mg_2H_4 et Mg_2H_5 , qui sont comparées à trois trajectoires EAM directement dans LAMMPS.

Pour compléter la discussion sur ce test, il est à noter qu'un des tests de la série de tests de MLAS effectue une simulation semblable à celle présentée à la Figure 4.2, mais avec un potentiel SNAP préentraîné. Les SNAP sont beaucoup moins coûteux computationnellement que les GrACE, d'où leur utilisation dans les tests automatiques. Toutefois, ils sont aussi beaucoup moins stables et moins généralisables, ce qui amène à un échantillonnage qui n'est pas très représentatif. Ce test automatique permet tout de même de s'assurer que des nouveaux développements dans MLAS n'empêchent pas le bon fonctionnement de l'échantillonnage

grand-canonique.

GcMlas sur le MgH_2 : Potentiel de référence ABINIT

Après avoir démontré que GcMlas utilisant les potentiels GrACE peut reproduire l'échantillonnage Monte Carlo grand-canonique obtenu avec un potentiel de référence, la méthode a été testée en utilisant ABINIT comme calculateur de référence. ABINIT fournit une description précise des énergies, tant pour la molécule de H_2 que pour le cristal pur et les hydrures de magnésium. Ainsi, la stabilité relative du MgH_2 est correctement évaluée et une variation de μ correspond à un changement de pression dans le réservoir selon l'équation 3.10. Dans cette simulation, une pression du réservoir de 0.1 MPa est choisie. Il faut noter que l'échantillonnage nécessite des millions d'évaluations d'énergie, ce qui le rend impossible par DFT directe, comme il était possible avec le potentiel EAM.

La Figure 4.3 présente l'évolution de l'absorption d'hydrogène dans le magnésium avec le calculateur ABINIT utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA-PBE. La concentration attendue est atteinte dès la sixième itération de GcMlas. Les potentiels GrACE identifient correctement que cette concentration est significativement plus stable que les concentrations voisines, et ainsi, la concentration n'oscille plus. L'énergie grand-canonique ($E - \mu N$) du système fluctue autour de $3/2 k_B T$ par atome, ce qui correspond au potentiel en excès des configurations. Dans les configurations échantillonnées, les atomes n'ont pas d'énergie cinétique. Aucun calcul de dynamique moléculaire *ab initio* n'a été effectué sur le MgH_2 . Par conséquent, il n'est pas possible de comparer les RDF issues de GcMlas à celles d'un calcul entièrement *ab initio*. Néanmoins, les indicateurs disponibles confirment que GcMlas reproduit un échantillonnage grand-canonique.

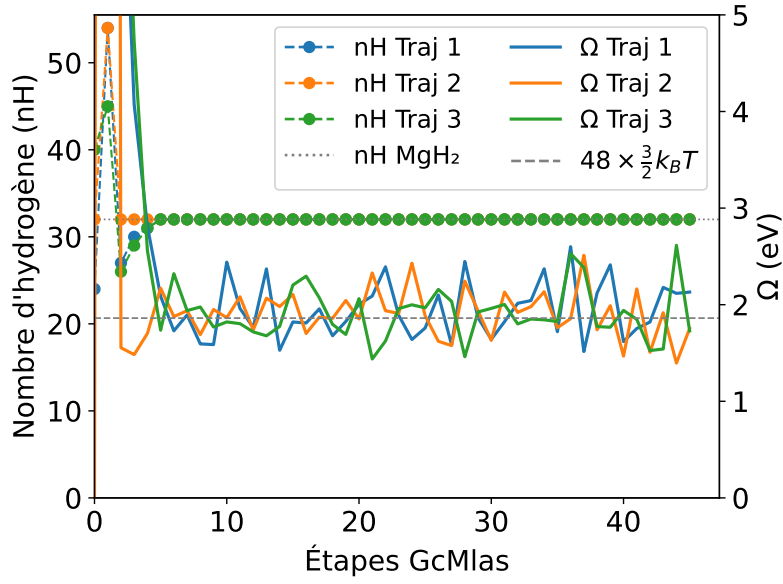


Figure 4.3 – Simulation GCMC avec les GrACE sur le MgH_2 avec le calculateur de référence ABINIT. Les configurations initiales sont le Mg_2H_3 , Mg_2H_4 et Mg_2H_5 .

4.4 Échantillonnage canonique du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$

D'abord, des simulations canoniques ont été effectuées sur le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ et le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{0.5}$. Le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{H}_{0.5}$ a un atome d'hydrogène dans un site interstitiel tétraédrique MgNi_3 , qui est nommé s0 au Tableau 3.2. Ces simulations permettent de vérifier que MLAS peut échantillonner ce système complexe qui comporte plusieurs éléments chimiques. Ces simulations constituent les seuls tests dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ où des données de référence sont obtenues par AIMD. L'échantillonnage AIMD nécessite beaucoup de pas de dynamique en raison de la complexité du système et de la faible masse de l'hydrogène par rapport au Nd. Afin de réduire le nombre d'étapes nécessaires, la masse de tous les atomes a été fixée à une masse atomique. Cette astuce permet d'accélérer la thermalisation du système pour étudier les propriétés thermodynamiques au coût de perdre les effets cinétiques. Les calculs AIMD sont effectués sur plus de 3000 pas de temps de 0.25 fs, ce qui permet la thermalisation complète de la structure. La Figure 4.4 illustre la thermalisation obtenue avec MLAS et par AIMD.

Dans le calcul MLAS, le potentiel est entraîné sur 10 trajectoires en parallèle. Dès la quatrième étape MLAS, le système est thermalisé. En considérant que le système AIMD est thermalisé après 1000 étapes, MLAS permet un gain d'un facteur 25 en temps de calcul et d'un facteur 250 en temps réel. L'énergie cinétique n'est pas prise en compte lors du calcul d'énergie, tel que l'énergie attendue est l'énergie potentielle en excès de $\frac{3}{2} k_B T$ par atome. Une simulation supplémentaire avec les potentiels GrACE devrait être ajoutée pour compléter ces résultats.

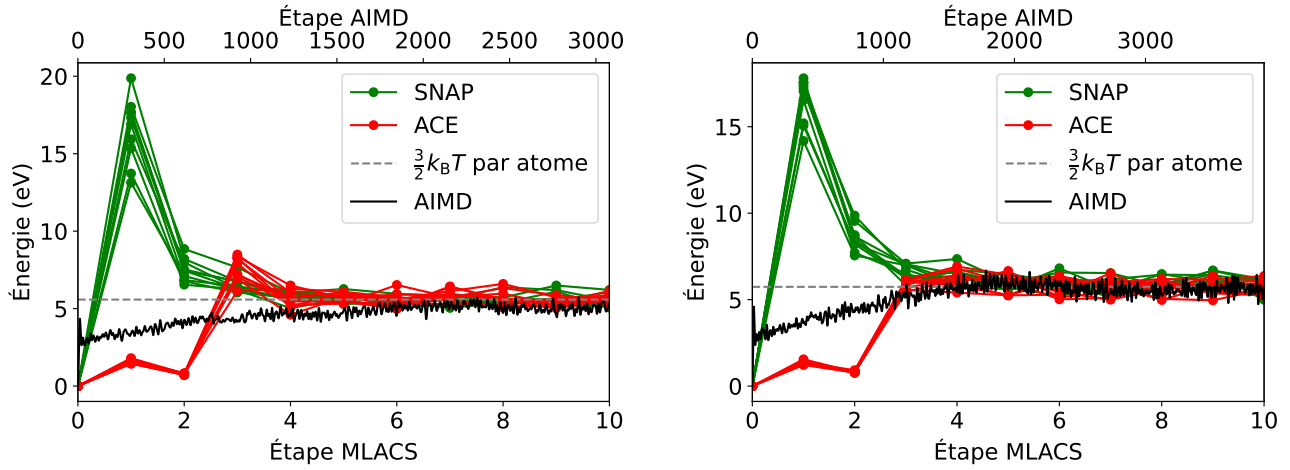


Figure 4.4 – Énergie potentielle en excès du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ et du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14} \text{H}_{0.5}$ pendant une dynamique moléculaire MLAS ou AIMD.

En retranchant les premiers 30 % de chaque trajectoire, considérés comme la phase de thermalisation, la RDF peut être calculée, comme le montre la Figure 4.5. Encore une fois, MLAS reproduit fidèlement les résultats AIMD avec le potentiel ACE tout en réduisant considérablement le coût computationnel. Toutefois, le potentiel SNAP montre quelques signes de faiblesse sur le pic à 1.7 Å du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14} \text{H}_{0.5}$, qui est particulièrement important puisque celui-ci représente le lien entre l'hydrogène et les atomes de Ni voisins.

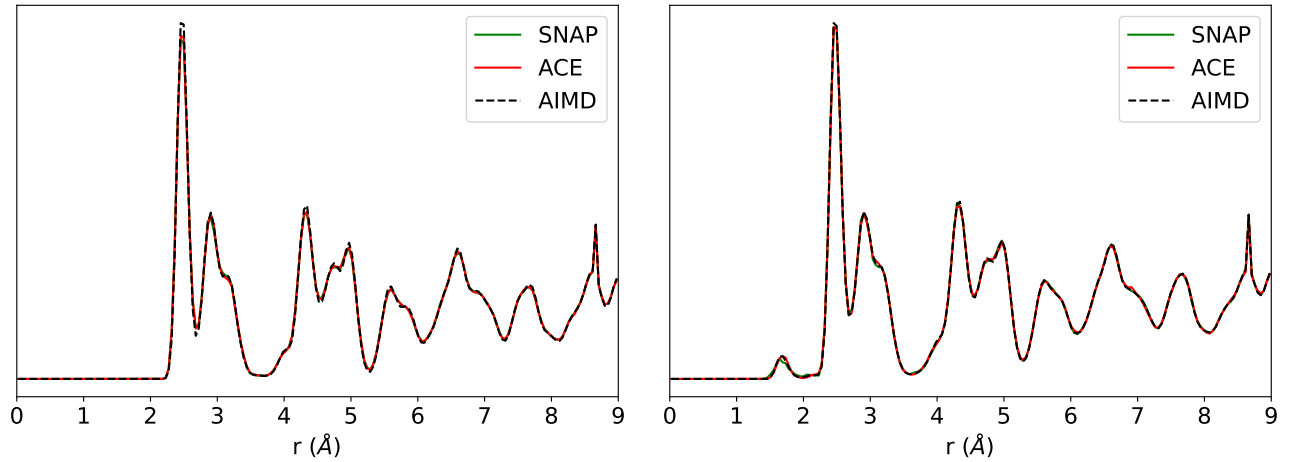


Figure 4.5 – RDF du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ et du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14} \text{H}_{0.5}$ pendant une dynamique moléculaire MLAS ou AIMD.

4.5 Échantillonnage grand-canonique du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}\text{-3R}$

Avec la méthodologie développée dans cette thèse, il est maintenant possible d'effectuer des simulations grand-canoniques avec une précision comparable à la DFT. Pour accélérer l'échantillonnage, les simulations

présentées dans cette section sont effectuées sur la phase 3R du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$, plutôt que sur la phase 2H. Il est attendu que les propriétés d'absorption de ces phases soient similaires, de sorte que ce choix n'affecte pas les résultats tout en permettant de réduire de moitié le nombre d'atomes de la cellule cristalline (72 atomes pour la phase 3R et 144 pour la phase 2H). Les deux phases sont présentées à la Figure 3.2 et les positions atomiques ainsi que les cellules sont explicitées à la Table 3.1.

Dans cette étude, un potentiel GrACE est entraîné pour échantillonner le système à dix pressions différentes. Malgré l'accélération apportée par GcMlas, l'utilisation de la fonctionnelle HSE06 demeure trop coûteuse computationnellement pour un système de 72 atomes. Afin d'étudier différentes concentrations d'hydrogène malgré la sous-estimation de l'absorption due aux fonctionnelles PBE, une pression partielle de l'hydrogène non physique, allant de 2 à 830 GPa, est utilisée dans ces calculs.

Dans cette première simulation, l'expansion volumique n'est pas prise en compte, bien qu'il soit attendu qu'elle ait un effet important sur les propriétés d'absorption. La température de simulation est fixée à 298 K. Avec la grande généralisabilité des potentiels GrACE, des poids uniformes sont utilisés lors de l'entraînement du potentiel. En opposition à la politique de pondération MBAR, ce choix permet de conserver des configurations non physiques durant l'entraînement, lesquelles peuvent contribuer à améliorer la stabilité du potentiel. Au total, 50 étapes GcMlas sont effectuées, correspondant à 50 configurations par pression pour un total de 500 configurations calculées par DFT.

Chaque étape GcMlas fait évoluer le système selon 2500 étapes d'échange de particules avec le réservoir, 2500 étapes de déplacement MC et 500 étapes de dynamique moléculaire.

Pour différencier les configurations faisant partie de la phase d'entraînement et de thermalisation de celles faisant partie de la phase de production, le critère de convergence suivant est utilisé :

$$\left| \frac{\langle n_H \rangle_{>} - \langle n_H \rangle_5}{\langle n_H \rangle_{>}} \right| < 0.01, \quad (4.1)$$

où la moyenne sur le nombre d'atomes d'hydrogène absorbé $\langle n_H \rangle_{>}$ est calculée de la configuration actuelle jusqu'à la fin de la simulation, tandis que $\langle n_H \rangle_5$ est effectuée sur les cinq prochaines configurations. Ainsi, le critère de convergence correspond à une différence relative inférieure à 1 %. Avec ce critère, les 20 premières étapes sont identifiées comme appartenant à la phase de thermalisation, tandis que les 30 étapes suivantes font partie de l'échantillonnage.

La Figure 4.6 présente l'évolution de la concentration en hydrogène et du potentiel microscopique à chaque étape GcMlas pour chacune des dix pressions partielles de l'hydrogène (P).

Pour augmenter la plage de pressions étudiée, le potentiel final, entraîné sur l'ensemble des 500 configurations DFT, est ensuite utilisé pour effectuer des échantillonnages supplémentaires (post-simulation). Ces calculs correspondent à des simulations grand-canoniques réalisées *a posteriori*, sans effectuer de nouveaux

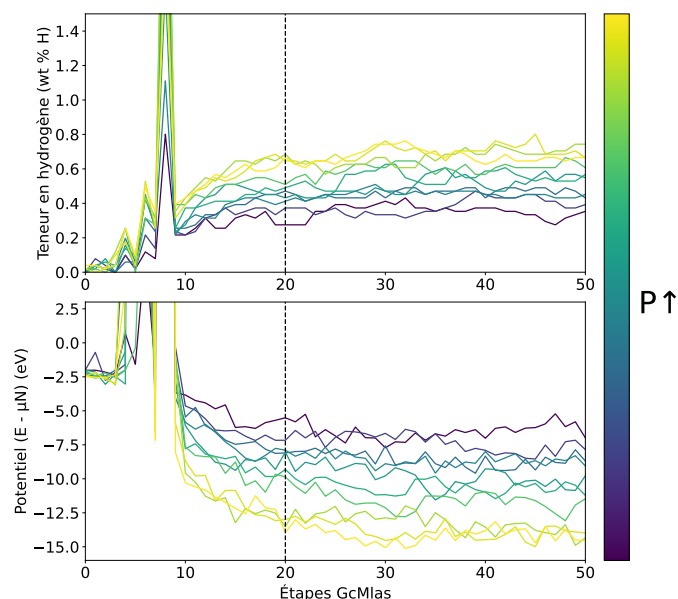


Figure 4.6 – Évolution de la concentration en hydrogène et du potentiel microscopique à chaque étape GcMlas-PBE en fonction de l'étape de calcul à 298 K.

calculs DFT ni de réentraînement du potentiel, ce qui permet d'étudier la concentration en hydrogène à 32 pressions supplémentaires. Chaque calcul repose sur 100 échantillonnages, séparés par 500 étapes d'échange de particules avec le réservoir, 500 étapes de déplacements Monte Carlo et 50 étapes de dynamique moléculaire. Dans ce cadre, les 40 premiers échantillonnages sont considérés comme appartenant à la thermalisation du système.

La Figure 4.7 présente l'absorption obtenue avec GcMlas, en comparaison avec celle issus de Gammon-PBE et des résultats expérimentaux [26, 27]. La méthode utilisée pour déterminer les barres d'erreurs est décrite à la fin de cette section.

La principale différence entre les nouveaux modèles et Gammon-PBE est l'inclusion des interactions H-H (au-delà d'un simple rayon d'exclusion). À faible concentration, ces interactions sont négligeables et les résultats sont en bon accord avec ceux de Gammon-PBE. Lorsque la concentration en hydrogène augmente, les modèles GcMlas et post-simulation prédisent une absorption plus faible que Gammon-PBE. Ceci indique que les interactions entre atomes d'hydrogène sont principalement répulsives dans cette structure.

Des pressions beaucoup plus élevées sont nécessaires pour observer les concentrations expérimentales. Cette différence est d'abord due à l'utilisation des fonctionnelles d'échange-corrélation PBE. Une deuxième contribution importante, particulière à haute concentration en hydrogène, est l'expansion volumique. Celle-ci aurait pour effet de favoriser l'absorption. Il est attendu que l'inclusion de ces deux effets permette d'obtenir un bien meilleur accord avec l'expérience. Enfin, une étude sur l'importance des effets nucléaires quantiques avec la théorie des intégrales de chemin présente un intérêt scientifique, mais dépasse le cadre de ce travail.

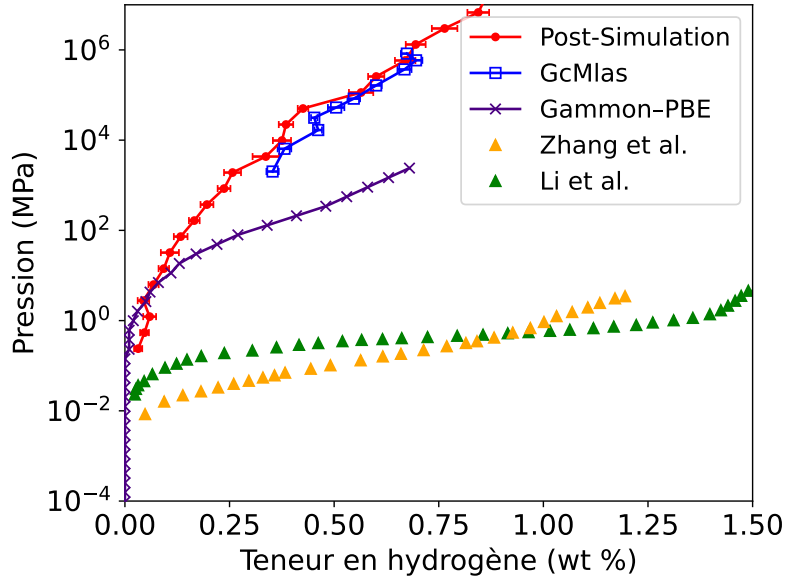


Figure 4.7 – Absorption d'hydrogène prédite par GcMlas-PBE et par le potentiel GrACE final, comparée aux résultats Gammon-PBE et aux données expérimentales à 298 K.

Détermination des barres d'erreurs

Les barres d'erreurs 2σ sont estimées à partir du nombre de configurations effectives N_{eff} selon la relation suivante :

$$2\sigma = 2 \frac{\text{std}(n_H)}{\sqrt{N_{\text{eff}}}}, \quad (4.2)$$

où std est la déviation standard et n_H le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés.

Dans les simulations GcMlas, les configurations sont séparées par un grand nombre de mouvements Monte Carlo et sont donc approximées comme décorrélées. Le nombre de configurations effectives est alors égal au nombre de configurations échantillonnées. Pour les calculs post-simulation, N_{eff} est estimé à partir de l'autocorrélation suivant la méthode proposée par C. J. Geyer [157] :

$$\begin{aligned} \gamma(k) &= \frac{1}{N_{\text{conf}} - k} \sum_{i=1}^{N_{\text{conf}} - k} (n_{H,i} - \langle n_H \rangle) (n_{H,i+k} - \langle n_H \rangle), \\ N_{\text{eff}} &= \frac{N_{\text{conf}}}{2 \left(\frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{K_{\text{max}}} \frac{\gamma(k)}{\gamma(0)} \right)}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

où $\gamma(k)$ désigne l'autocovariance associée à un décalage de k pas, N_{conf} est le nombre de configurations échantillonnées, le deuxième indice de $n_{H,i}$ fait référence au numéro de la configuration et K_{max} est le décalage maximal retenu dans la somme.

La complexité dans l'estimation des barres d'erreurs provient principalement de K_{max} . Dans une chaîne de Markov, l'autocovariance décroît typiquement avec le décalage k , mais devient dominée par le bruit statistique

pour de grands décalages. Avec un $K_{\max}$ trop grand, deux configurations éloignées peuvent avoir une corrélation non-nulle due à ce bruit, ce qui conduirait à une sous-estimation du nombre de configurations effectives. Pour déterminer la borne maximale de la somme, Γ_m est d'abord calculé selon :

$$\Gamma_m = \gamma(2m) + \gamma(2m + 1). \quad (4.4)$$

Les configurations sont regroupées par paires de deux. Les contributions sont retenues tant que les deux conditions suivantes sont satisfaites :

1. $\Gamma_m > \Gamma_{m+1}$,
2. $\Gamma_m > 0$.

$K_{\max}$ correspond au dernier décalage respectant ces conditions.

Pour augmenter la précision de cette estimation, une simulation de dynamique moléculaire avec un échantillonnage 25 fois plus fin a été effectuée (20 échanges GCMC, 20 déplacements MC et 2 étapes de dynamique moléculaire par échantillonnage). Ceci a permis de déterminer une valeur de 175 pour l'échantillonnage fin, ce qui correspond à $K_{\max} = 7$ pour l'échantillonnage grossier utilisé dans la Figure 4.7.

Pour conclure, il est à noter que ces barres d'erreurs constituent une première estimation de l'incertitude statistique en tenant compte uniquement de l'erreur associée au nombre fini de configurations échantillonnées. Cette estimation n'inclut pas les autres sources d'incertitude, notamment celles dues à la métastabilité des configurations, dont l'effet a été exploré plus en détail à la section 3.3.2.

4.6 Perspectives

La méthodologie développée dans ce chapitre constitue une avancée importante pour l'étude des hydrures. En s'appuyant sur les progrès récents des MLIP, elle établit un cadre robuste pour simuler l'ensemble grand-canonique avec une précision comparable à la DFT. Cette approche ouvre la voie à l'étude d'alliages complexes, au développement des méthodes de modélisation atomistique, à une meilleure compréhension des processus d'absorption et même de liquides binaires. Elle est applicable à un grand nombre de composés et de substitutions partielles.

Pour comparer avec GAMMON présenté au Chapitre 3, plusieurs sources d'erreurs avaient été identifiées : la fonctionnelle d'échange-corrélation, les effets quantiques, les interactions hydrogènes-réseaux et hydrogènes-hydrogènes, l'expansion volumique, les vibrations du réseau, ainsi que la localisation de l'hydrogène aux sites d'absorption. Dans GAMMON, certaines corrections avaient été intégrées (fonctionnelle hybride HSE06, correction ZPE), alors que d'autres reposaient sur des approximations (potentiel harmonique, rayon d'exclusion, volume fixe).

Dans GcMlas, plusieurs de ces limitations sont levées : les atomes d'hydrogène ne sont plus restreints aux sites d'absorption, les vibrations de la maille cristalline sont incluses et les interactions interatomiques sont décrites par le MLIP. Trois sources d'erreurs importantes demeurent : l'expansion volumique, les effets quantiques et la fonctionnelle d'échange-corrélation. Les procédures permettant d'inclure ces trois contributions sont décrites ci-dessous :

- **Expansion volumique** : Les simulations μPT sont déjà incluses dans GcMlas.
- **Effets quantiques** : Des développements réalisés par Clément Duval (en postdoc au CEA) ont permis d'intégrer la PIMD dans MLAS (implémentation nommée PIMLAS). Cette méthode permet d'ajouter, à un surcoût quasi nul, les effets quantiques de façon plus rigoureuse que l'inclusion des ZPE aux énergies d'absorption.
- **Fonctionnelle d'échange-corrélation** : L'inclusion directe d'une fonctionnelle hybride n'est pas envisageable pour le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ contenant 144 atomes. Des pistes d'améliorations consisteraient à utiliser une fonctionnelle d'échange-corrélation ayant une précision proche de HSE06 dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ à un coût plus bas, par exemple avec une fonctionnelle meta-GGA comme R2SCAN [158]. Une autre piste serait l'inclusion de simulations DFT+U [159-161] qui permettrait de corriger la localisation des électrons.

Pour compléter ces travaux, il est question de lancer des simulations sur le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ où l'expansion volumique est prise en compte et de tester la capacité du MLIP entraîné sur la phase 3R à représenter la phase 2H. Pour mettre de l'avant la méthodologie, il sera question d'ajouter des études de liquides binaires dont les concentrations peuvent varier et de d'autres matériaux, ce qui pourrait être le sujet d'un éventuel article.

Pour conclure, GcMlas est un outil prometteur qui permet d'échantillonner efficacement l'ensemble grand-canonique. Ce code rassemble des développements récents à la pointe de la recherche, notamment les potentiels GrACE dont la première publication date de juin 2024 et les accélérateurs GPU d'ABINIT dont les premières utilisations *ab initio* datent de début 2025. Le domaine des MLIP est en rapide évolution et la méthodologie développée ici sera applicable aux futures générations de MLIP, ce qui permettra des études encore plus complètes de l'hydrogénation.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre des stratégies de transition énergétique du Canada et de la France. Dans celles-ci, l'hydrogène est mis de l'avant comme un vecteur énergétique clé pour réduire la dépendance aux combustibles fossiles. Toutefois, un effort de recherche considérable reste nécessaire pour permettre son utilisation efficace. Mes recherches se sont concentrées sur l'étude du stockage de l'hydrogène à l'aide d'approches numériques.

Les récents développements dans le domaine des MLIP offrent la possibilité d'effectuer des simulations grand-canoniques avec une précision proche de celle obtenue par la DFT. Dans ce contexte, cette thèse a proposé et validé une méthodologie permettant l'étude des propriétés d'absorption à partir des premiers principes et sans paramètre empirique. Nous soutenons que ce type d'approche jouera un rôle déterminant pour permettre une description précise de l'hydrogénation de nombreux hydrures.

Au-delà des résultats obtenus sur les alliages de type A_2B_7 , une part importante de ces travaux repose sur les concepts introduits et sur les outils numériques développés. En particulier, le programme GAMMON a été écrit et conçu pour évaluer les différentes approximations et déterminer les paramètres nécessaires à la reproduction de l'isotherme d'absorption expérimentale à partir de résultats DFT. Tout au long du Chapitre 3, une attention particulière a été portée à la précision des calculs et des approximations pour offrir un cadre robuste aux chercheurs voulant étudier les propriétés d'absorption de différents matériaux.

L'un des résultats marquants de ce travail est l'obtention, à l'issue du Chapitre 3, d'une isotherme d'absorption complète uniquement à partir de calculs DFT, ce qui est, à notre connaissance, une première dans la littérature. Un bon accord a été trouvé avec l'expérience à concentrations intermédiaires, alors qu'une différence de deux ordres de grandeur en pression par rapport à l'expérience a été observée à forte concentration. Il a été montré que cette divergence provient des interactions interatomiques et de l'expansion volumique. Un excellent accord, au-delà de 10 meV, peut être obtenu à haute concentration en traitant les interactions interatomiques par DFT.

Pour pallier l'impossibilité d'effectuer des simulations Monte Carlo directement en DFT, les MLIP ont été employés pour reproduire les interactions interatomiques avec une précision comparable. Bien que ce domaine soit en croissance rapide, nos travaux constituent le premier cas d'entraînement actif d'un MLIP dans

l'ensemble grand-canonique. Le logiciel MLAS a été adapté dans cet objectif et la méthode a été validée sur le MgH_2 . Cette approche a ensuite été utilisée pour simuler l'hydrogénation du $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$.

Comme il est mis de l'avant dans l'introduction, l'étude par DFT des processus d'hydrogénation permet une meilleure compréhension des mécanismes impliqués et offre une nouvelle perspective sur ce phénomène. Les méthodes développées dans cette thèse permettent d'étudier de manière systématique et efficace l'effet des substitutions partielles, un aspect essentiel dans la conception de nouveaux alliages pour le stockage de l'hydrogène. Malgré le travail méthodologique considérable dans cette étude, il n'a pas été possible d'étudier extensivement l'effet des substitutions d'éléments dans les alliages de type A_2B_7 à l'aide de GcMlas. Un prolongement de ce travail consisterait à générer des MLIP à l'aide de GcMlas sur des alliages A_2B_7 présentant diverses substitutions partielles.

Une perspective prometteuse serait d'ajuster des MLIP généraux capables de représenter l'ensemble des substitutions partielles dans les alliages A_2B_7 . Avec une base de données extensive, une précision de l'ordre de la dizaine de meV pourrait être obtenue sur ces alliages. À titre d'exemple, *Matbench Discovery* [78] évalue la précision de MLIP sur une vaste base de données inorganiques obtenues par DFT avec la fonctionnelle PBE. Sur les 257 487 structures (dont 32 942 distinctes), le modèle eSEN [162] atteint une erreur moyenne de 18 meV sur l'énergie alors que le modèle GrACE a une erreur de 23 meV. Pour une base de données plus restreinte telle que les alliages de type A_2B_7 , une précision de 10 meV est donc parfaitement envisageable.

L'une des limites rencontrées pour prolonger cette étude concerne l'utilisation des fonctionnelles hybrides. Leur coût computationnel est très élevé, à tel point qu'elles ne sont pas utilisables dans le $\text{Nd}_3\text{MgNi}_{14}$ (avec des supercellules de 144 atomes cristallins), même avec l'accélération offerte par GcMlas. Toutefois, comme il a été montrée avec l'étude utilisant GAMMON, celles-ci sont indispensables pour décrire l'hydrogénation, en menant à des corrections allant jusqu'à 400 meV sur les énergies d'absorption, ce qui représente environ six ordres de grandeur sur les pressions calculées. Pour rendre ces études accessibles, il est nécessaire de trouver des alternatives à ces fonctionnelles. Notons deux pistes qui semblent particulièrement prometteuses : l'utilisation de fonctionnelles meta-GGA, telles que $r^2\text{SCAN}$ et l'approche DFT+U, qui améliorent la localisation électronique tout en maintenant un coût computationnel plus modéré.

Pour conclure, cette thèse propose une méthodologie avant-gardiste pour simuler l'ensemble grand-canonique de façon purement *ab initio*, franchissant une étape importante dans la modélisation des processus d'absorption. Ces méthodes constituent une base robuste pour étudier les hydrures complexes et contribuent à rapprocher les simulations DFT des résultats expérimentaux, le désaccord entre les deux était jusqu'alors dû à la précision requise dans les simulations pour prédire les pressions d'équilibre. Les récents développements dans le domaine des MLIP montrent qu'ils seront un élément essentiel pour modéliser l'hydrogénation, caractériser les effets d'activation et analyser systématiquement l'effet de substitutions partielles dans les alliages. Ce travail ouvre la porte à l'élaboration d'approches numériques prédictives pouvant accélérer la découverte

de matériaux innovants, un enjeu central dans la transition énergétique des prochaines décennies.

Annexe A

Détermination des coefficients ajustables dans MLAS

Afin d'établir une base théorique solide pour MLAS, cette section démontre que la réduction du RMSE entre les propriétés MLIP et *ab initio* est équivalente à faire converger les deux distributions.

Pour cette dérivation, on considère un potentiel MLIP linéaire et des distributions issues de l'ensemble canonique. Les positions atomiques sont notées $\mathbf{R}$ et les paramètres de maille ϵ tels que le potentiel prédit par le MLIP est :

$$\tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) = \sum_{k=1}^K \tilde{D}_k(\mathbf{R}, \epsilon) \gamma_k, \quad (\text{A.1})$$

où $\tilde{D}$ correspond aux descripteurs de l'environnement atomique, γ aux coefficients ajustables et V au potentiel microscopique *ab initio*. Le tilde distingue les quantités associées au MLIP de celles obtenues par calcul *ab initio*. Les fonctions de partition correspondantes sont définies comme :

$$\tilde{Z}_\gamma = \iint d\mathbf{R} d\epsilon e^{-\beta \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}, \quad Z = \iint d\mathbf{R} d\epsilon e^{-\beta V(\mathbf{R}, \epsilon)}, \quad (\text{A.2})$$

et les fonctions de distribution associées :

$$\tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) = \frac{e^{-\beta \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}}{\tilde{Z}_\gamma}, \quad p(\mathbf{R}, \epsilon) = \frac{e^{-\beta V(\mathbf{R}, \epsilon)}}{Z}. \quad (\text{A.3})$$

L'écart entre ces distributions peut être mesuré à l'aide de la divergence de Kullback–Leibler $\mathcal{D}_{\text{KL}}$ et de la divergence de Fisher $\mathcal{D}_{\text{F}}$ telles que définies à l'équation 2.5.

La divergence de Kullback–Leibler peut s’exprimer en termes d’énergie libre de Helmholtz :

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_{\text{KL}}(\tilde{q}_\gamma \| p) &= \iint d\mathbf{R} d\epsilon \tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \ln \left[\frac{\tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}{p(\mathbf{R}, \epsilon)} \right], \\
&= \iint d\mathbf{R} d\epsilon \tilde{q}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \left(\ln \left[\frac{\mathcal{Z}}{\tilde{\mathcal{Z}}_\gamma} \right] + \ln \left[e^{-\beta(\tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) - V(\mathbf{R}, \epsilon))} \right] \right), \\
&= \ln(\mathcal{Z}) - \ln(\tilde{\mathcal{Z}}_\gamma) + \beta \left\langle V(\mathbf{R}, \epsilon) - \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_\gamma}, \\
&= -\beta(\mathcal{F}(\mathbf{R}, \epsilon) - \tilde{\mathcal{F}}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)),
\end{aligned} \tag{A.4}$$

où $\tilde{\mathcal{F}}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) = \tilde{\mathcal{F}}_\gamma^0 + \left\langle V(\mathbf{R}, \epsilon) - \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_\gamma}$ et $\tilde{\mathcal{F}}_\gamma^0 = -k_B T \ln(\tilde{\mathcal{Z}}_\gamma)$. Sachant que la divergence de Kullback–Leibler est plus grande ou égale à 0 dans le cas où les deux distributions sont égales, l’expression de la divergence en termes d’énergie libre est équivalente à l’inégalité de Gibbs–Bogoliubov :

$$F(\mathbf{R}, \epsilon) \leq \min_\gamma \tilde{\mathcal{F}}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon). \tag{A.5}$$

Il s’agit maintenant de minimiser la divergence de Kullback–Leibler :

$$\begin{aligned}
\nabla_\gamma \mathcal{D}_{\text{KL}}(\tilde{q}_\gamma \| p) &= -\beta \nabla_\gamma [\mathcal{F}(\mathbf{R}, \epsilon) - \tilde{\mathcal{F}}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)], \\
&= \beta \nabla_\gamma \tilde{\mathcal{F}}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon), \\
&= \nabla_\gamma \tilde{\mathcal{F}}_\gamma^0 + \nabla_\gamma \left\langle V(\mathbf{R}, \epsilon) - \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_\gamma}.
\end{aligned} \tag{A.6}$$

En évaluant l’expression terme par terme, on obtient pour le premier terme :

$$\begin{aligned}
\nabla_\gamma \tilde{\mathcal{F}}_\gamma^0 &= -k_B T \nabla_\gamma \left(\ln \left[\iint d\mathbf{R} d\epsilon e^{-\beta \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)} \right] \right), \\
&= k_B T \frac{\iint d\mathbf{R} d\epsilon \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T e^{-\beta \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}}{\iint d\mathbf{R} d\epsilon e^{-\beta \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)}}, \\
&= \left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \right\rangle_{\tilde{V}_\gamma}.
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Pour le deuxième terme :

$$\begin{aligned}
\nabla_\gamma \left\langle V(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_\gamma} &= \nabla_\gamma \left[\frac{1}{\tilde{\mathcal{Z}}_\gamma} \iint d\mathbf{R} d\epsilon V(\mathbf{R}, \epsilon) e^{-\beta \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)} \right], \\
&= \nabla_\gamma \left(\frac{1}{\tilde{\mathcal{Z}}_\gamma} \right) \iint d\mathbf{R} d\epsilon V(\mathbf{R}, \epsilon) e^{-\beta \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)} + \frac{1}{\tilde{\mathcal{Z}}_\gamma} \iint d\mathbf{R} d\epsilon V(\mathbf{R}, \epsilon) \nabla_\gamma \left(e^{-\beta \tilde{V}_\gamma(\mathbf{R}, \epsilon)} \right), \\
&= \beta \left(\left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \right\rangle_{\tilde{V}_\gamma} \left\langle V(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_\gamma} - \left\langle V(\mathbf{R}, \epsilon) \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \right\rangle_{\tilde{V}_\gamma} \right).
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Pour le troisième terme :

$$\begin{aligned}
\nabla_{\gamma} \left\langle \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} &= \nabla_{\gamma} \left[\frac{1}{\tilde{Z}_{\gamma}} \iint d\mathbf{R} d\epsilon \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) e^{-\beta \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon)} \right], \\
&= \nabla_{\gamma} \left(\frac{1}{\tilde{Z}_{\gamma}} \right) \iint d\mathbf{R} d\epsilon \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) e^{-\beta \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon)} + \frac{1}{\tilde{Z}_{\gamma}} \iint d\mathbf{R} d\epsilon \nabla_{\gamma} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) e^{-\beta \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon)}, \\
&\quad + \frac{1}{\tilde{Z}_{\gamma}} \iint d\mathbf{R} d\epsilon \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) \nabla_{\gamma} \left(e^{-\beta \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon)} \right), \\
&= \beta \left(\left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} \left\langle \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} - \left\langle \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} \right) + \left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}}.
\end{aligned} \tag{A.9}$$

Puisque la divergence de Kullback-Leibler est invariante sous l'ajout d'une constante au potentiel MLIP $\tilde{V}_{\gamma}$, celui-ci peut être choisi sans perte de généralité tel que $\langle V(\mathbf{R}, \epsilon) \rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} = \langle \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) \rangle_{\tilde{V}_{\gamma}}$. Ainsi, on obtient l'équation :

$$\nabla_{\gamma} \mathcal{D}_{\text{KL}}(\tilde{q}_{\gamma} \| p) = -\beta \left[\left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T V(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} - \left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} \right]. \tag{A.10}$$

Pour la divergence de Fisher, en définissant η comme $\mathbf{R}$ ou ϵ :

$$\begin{aligned}
\nabla_{\gamma} \mathcal{D}_{\text{F}}^{\eta}(\tilde{q}_{\gamma} \| p) &= \nabla_{\gamma} \left(\beta^2 \left\langle (\nabla_{\eta} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) - \nabla_{\eta} V(\mathbf{R}, \epsilon))^2 \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} \right), \\
&= \beta^2 \left(2 \left\langle (\nabla_{\eta} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) - \nabla_{\eta} V(\mathbf{R}, \epsilon)) \nabla_{\eta} (\nabla_{\gamma} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon)) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} \right. \\
&\quad \left. - \beta \left\langle |\nabla_{\eta} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) - \nabla_{\eta} V(\mathbf{R}, \epsilon)|^2 \left(\tilde{\mathbf{D}}^T(\mathbf{R}, \epsilon) - \left\langle \tilde{\mathbf{D}}^T(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} \right) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} \right), \\
&= 2\beta^2 \left\langle (\nabla_{\eta} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) - \nabla_{\eta} V(\mathbf{R}, \epsilon)) \nabla_{\eta} \tilde{\mathbf{D}}^T(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}}.
\end{aligned} \tag{A.11}$$

où le terme quadratique en $(\nabla_{\eta} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) - \nabla_{\eta} V(\mathbf{R}, \epsilon))$ est négligé. Pour un modèle bien entraîné, ce terme est négligeable par rapport au terme linéaire et en pratique, il n'accélère pas significativement la convergence du potentiel.

Enfin, la dérivée complète de la fonction de coût combinant les divergences s'exprime comme :

$$\begin{aligned}
\nabla_{\gamma} \Delta(\tilde{q}_{\gamma} \| p) &= \alpha_E \nabla_{\gamma} \mathcal{D}_{\text{KL}}(\tilde{q}_{\gamma} \| p) + \alpha_F \nabla_{\gamma} \mathcal{D}_{\text{F}}^{\mathbf{F}}(\tilde{q}_{\gamma} \| p) + \alpha_C \nabla_{\gamma} \mathcal{D}_{\text{F}}^{\mathbf{C}}(\tilde{q}_{\gamma} \| p), \\
&= \alpha_E \beta \left[\left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} - \left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T V(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} \right] \\
&\quad + 2\alpha_F \beta^2 \left\langle (\nabla_{\mathbf{R}} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) - \nabla_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}, \epsilon)) \nabla_{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{D}}^T(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} \\
&\quad + 2\alpha_C \beta^2 \left\langle (\nabla_{\epsilon} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon) - \nabla_{\epsilon} V(\mathbf{R}, \epsilon)) \nabla_{\epsilon} \tilde{\mathbf{D}}^T(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}}.
\end{aligned} \tag{A.12}$$

En utilisant $(\nabla_{\eta} \tilde{V}_{\gamma}(\mathbf{R}, \epsilon)) = \gamma(\nabla_{\eta} \tilde{\mathbf{D}}^T(\mathbf{R}, \epsilon))$ et en isolant γ dans cette expression :

$$\gamma = \frac{\alpha_E \left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T V(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} + 2\beta\alpha_F \left\langle \nabla_{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \nabla_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} + 2\beta\alpha_C \left\langle \nabla_{\epsilon} \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \nabla_{\epsilon} V(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}}}{\alpha_E \left\langle \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon)^T \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} + 2\beta\alpha_F \left\langle \nabla_{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon) \nabla_{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{D}}^T(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}} + 2\beta\alpha_C \left\langle \nabla_{\epsilon} \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}, \epsilon) \nabla_{\epsilon} \tilde{\mathbf{D}}^T(\mathbf{R}, \epsilon) \right\rangle_{\tilde{V}_{\gamma}}} \quad (\text{A.13})$$

Jusqu'à présent, une intégrale sur tout l'espace de phase a été considérée. Dans une simulation réelle, il s'agit plutôt d'ajuster γ à partir d'un nombre limité de configurations. Ainsi, plutôt que d'avoir un potentiel qui dépend des positions atomiques $\mathbf{R}$ et des paramètres de maille ϵ , un ensemble de N configurations, chacune définie par un ensemble de positions atomiques et de paramètres de maille, est utilisé.

Il faut souligner que MLAS se limite volontairement à la portion de l'espace de configurations pertinente pour l'échantillonnage ciblé, plutôt que d'explorer un large volume. Cette restriction permet d'obtenir un MLIP de meilleure qualité dans la région d'intérêt, en réduisant la complexité de la fonction à apprendre. Cela souligne l'importance de la configuration initiale dans une simulation : elle doit appartenir au volume de l'espace de phase visé afin d'éviter d'élargir inutilement le domaine couvert par la base d'entraînement.

Pour résumer la discrétisation des configurations, la transformation suivante est appliquée : $\mathbf{D}(\mathbf{R}, \epsilon) \rightarrow \mathbf{D}(\mathbf{R}_i, \epsilon_i)$ et $V(\mathbf{R}, \epsilon) \rightarrow V(\mathbf{R}_i, \epsilon_i)$. Définissons trois tenseurs : la matrice des descripteurs atomiques $\mathbf{X}'_N$, le vecteur colonne des résultats $\mathbf{Y}'_N$ et la matrice des poids $\mathbf{W}'_N$. Ces tenseurs sont définis comme :

$$\mathbf{X}'_N = \begin{bmatrix} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_1, \epsilon_1) & \cdots & \tilde{D}_K(\mathbf{R}_1, \epsilon_1) \\ \nabla_{\mathbf{R}} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_1, \epsilon_1) & \cdots & \nabla_{\mathbf{R}} \tilde{D}_K(\mathbf{R}_1, \epsilon_1) \\ \nabla_{\epsilon} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_1, \epsilon_1) & \cdots & \nabla_{\epsilon} \tilde{D}_K(\mathbf{R}_1, \epsilon_1) \\ \tilde{D}_1(\mathbf{R}_2, \epsilon_2) & \cdots & \tilde{D}_K(\mathbf{R}_2, \epsilon_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \nabla_{\epsilon} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_N, \epsilon_N) & \cdots & \nabla_{\epsilon} \tilde{D}_K(\mathbf{R}_N, \epsilon_N) \end{bmatrix}, \quad (\text{A.14})$$

$$\mathbf{Y}'_N = [V(\mathbf{R}_1, \epsilon_1), \nabla_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}_1, \epsilon_1), \nabla_{\epsilon} V(\mathbf{R}_1, \epsilon_1), \dots, V(\mathbf{R}_N, \epsilon_N), \nabla_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}_N, \epsilon_N), \nabla_{\epsilon} V(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)]^T,$$

$$\mathbf{W}'_N = \text{diag} \left\{ \alpha_E, \frac{2\beta\alpha_F}{3N_{\text{at}}^1}, \frac{2\beta\alpha_C}{6}, \dots, \alpha_E, \frac{2\beta\alpha_F}{3N_{\text{at}}^N}, \frac{2\beta\alpha_C}{6} \right\}.$$

où il y a une division par le nombre d'éléments pour les forces et les contraintes. Il est important de noter que α_F est un vecteur de dimension $3N_{\text{at}}$ et α_C est un vecteur de dimension 6. Ces définitions mènent à l'expression suivante pour les coefficients ajustables :

$$\gamma' = \left(\frac{\mathbf{X}'_N{}^T \mathbf{W}'_N \mathbf{Y}'_N}{\mathbf{X}'_N{}^T \mathbf{W}'_N \mathbf{X}'_N} \right). \quad (\text{A.15})$$

Toutefois, cette expression doit être retravaillée. Afin d'assurer l'invariance de γ sous un changement d'unité, les matrices $\mathbf{X}_N$ et $\mathbf{Y}_N$ sont divisées par l'écart-type des grandeurs physiques présentées dans $\mathbf{X}_N$ notées

respectivement σ_E , σ_F et σ_C pour désigner l'écart-type sur les énergies, les forces et les contraintes.

Par ailleurs, tous les calculs *ab initio* étant effectués à la même température, comme expliqué à la section 2.1, le facteur 2β demeure constant au cours d'une simulation. En divisant par l'écart-type, cette constante disparaît, ce qui permet de simplifier la matrice des poids.

Dans le cadre d'un échantillonnage et d'un entraînement du potentiel en tandem, une question naturelle émerge : les premières configurations générées sont-elles réellement représentatives de la distribution *ab initio* ? Ces configurations ont été produites par un potentiel encore peu entraîné et qui possiblement représente mal l'espace des configurations. Une première intuition consisterait à écarter toutes les configurations obtenues à l'aide de versions intermédiaires. Cependant, une stratégie plus rigoureuse permet de conserver toutes les configurations déjà calculées tout en pondérant leur contribution selon la qualité du potentiel ayant servi à les générer. Cette approche est fournie par la stratégie de poids MBAR, présentée en détail à la section 2.3.2. Les poids spécifiques à chaque configuration ω_i peuvent alors être intégrés dans l'entraînement du potentiel via une redéfinition de la matrice des poids selon :

$$\mathbf{X}_N = \begin{bmatrix} \frac{\tilde{D}_1(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_E} & \dots & \frac{\tilde{D}_K(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_E} \\ \frac{\nabla_{\mathbf{R}} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_F} & \dots & \frac{\nabla_{\mathbf{R}} \tilde{D}_K(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_F} \\ \frac{\nabla_{\epsilon} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_C} & \dots & \frac{\nabla_{\epsilon} \tilde{D}_K(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_C} \\ \frac{\tilde{D}_1(\mathbf{R}_2, \epsilon_2)}{\sigma_E} & \dots & \frac{\tilde{D}_K(\mathbf{R}_2, \epsilon_2)}{\sigma_E} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\nabla_{\epsilon} \tilde{D}_1(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_C} & \dots & \frac{\nabla_{\epsilon} \tilde{D}_K(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_C} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.16})$$

$$\mathbf{Y}_N = \left[\frac{V(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_E}, \frac{\nabla_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_F}, \frac{\nabla_{\epsilon} V(\mathbf{R}_1, \epsilon_1)}{\sigma_C}, \dots, \frac{V(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_E}, \frac{\nabla_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_F}, \frac{\nabla_{\epsilon} V(\mathbf{R}_N, \epsilon_N)}{\sigma_C} \right]^T,$$

$$\mathbf{W}_N = \text{diag} \left\{ \alpha_E w_1, \frac{\alpha_F w_1}{3N_{\text{at}}^1}, \frac{\alpha_C w_1}{6}, \dots, \alpha_E w_N, \frac{\alpha_F w_N}{3N_{\text{at}}^N}, \frac{\alpha_C w_N}{6} \right\}$$

Ces définitions mènent à l'expression des coefficients γ utilisée dans MLAS :

$$\gamma = \left(\frac{\mathbf{X}_N^T \mathbf{W}_N \mathbf{Y}_N}{\mathbf{X}_N^T \mathbf{W}_N \mathbf{X}_N} \right). \quad (\text{A.17})$$

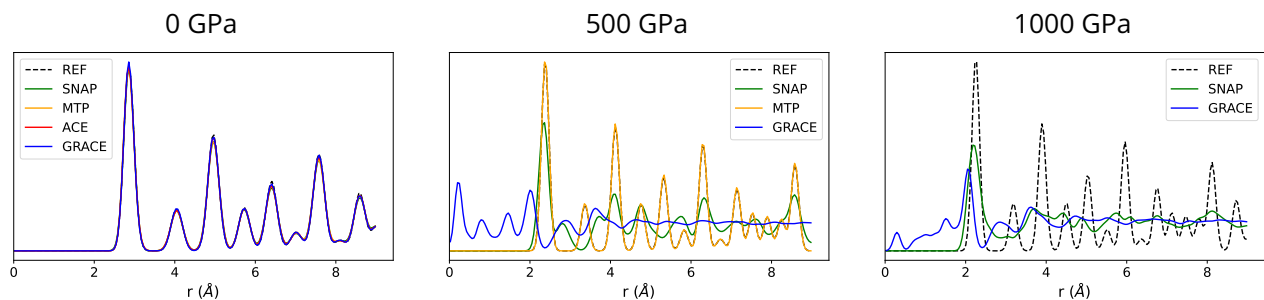
Pour conclure, notons qu'il existe plusieurs méthodes afin de définir les poids $\mathbf{W}_N$ pour entraîner les potentiels. Dans le cadre de MLAS, il est recommandé d'utiliser des poids uniformes ou MBAR dans la majorité des applications. Un choix inadéquat de poids mènera le MLIP à reproduire une distribution différente de la distribution *ab initio* visée.

Annexe B

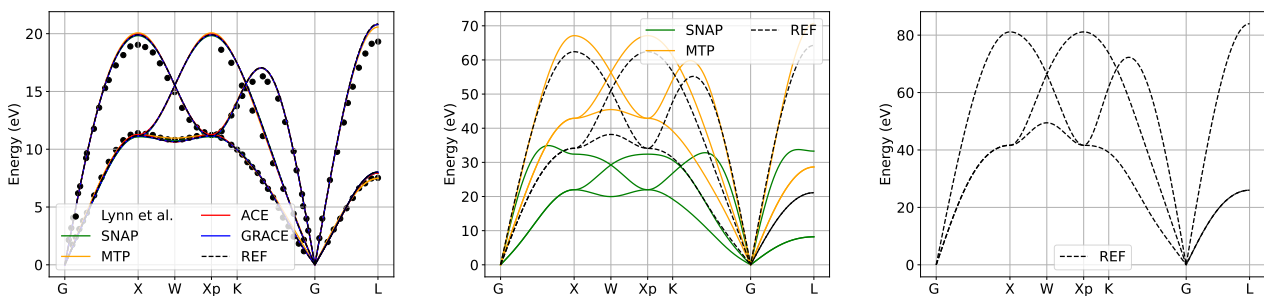
Résultats complets des tests sur l'or

Suivant l'étude présentée au Chapitre 2, cette annexe présente les RDF et les structures de bandes des phonons de l'or pour des pressions de 0 à 1000 GPa, à une température de 300 K et pour les phases FCC, HCP et BCC. Quatre familles de MLIP sont ajustées et comparées à l'échantillonnage effectué par AIMD : SNAP, MTP, ACE et GrACE. L'ajustement s'est effectué sur quatre bases de données suivant la notation de la Figure 2.6. Lorsque la structure de bandes des phonons n'est pas disponible, ceci indique que le potentiel a prédit une structure instable dans laquelle les atomes ne sont pas restreints à des sites fixes.

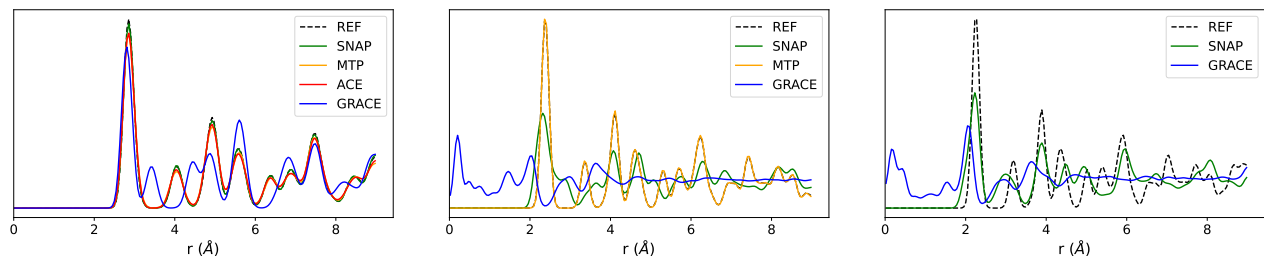
FCC RDF



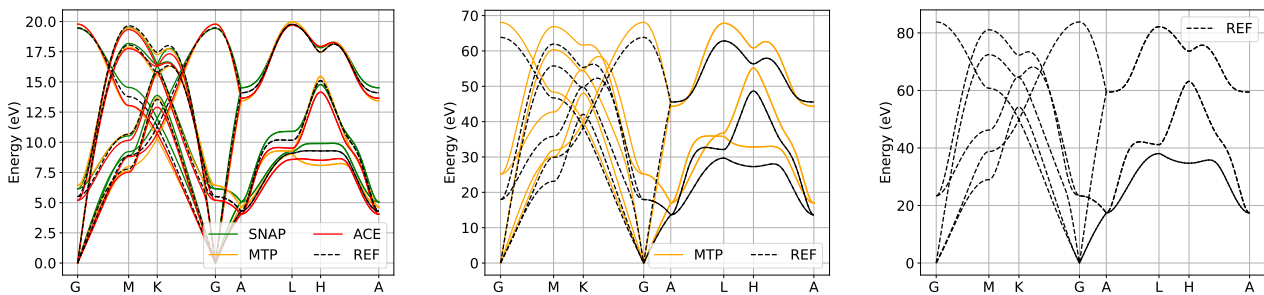
FCC Phonon



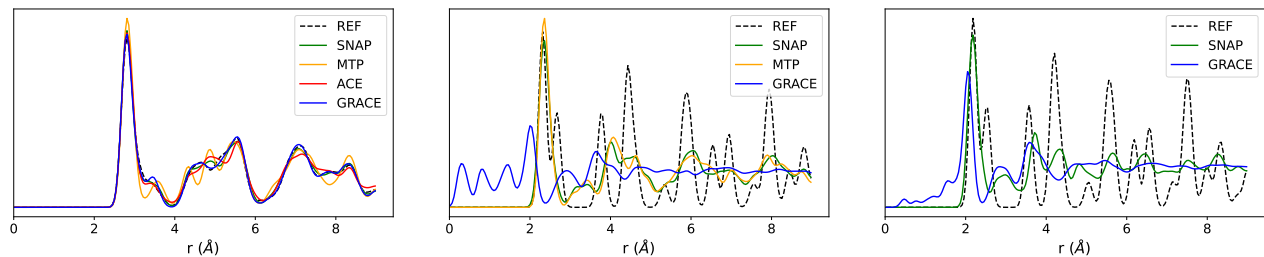
HCP RDF



HCP Phonon



BCC RDF



BCC Phonon

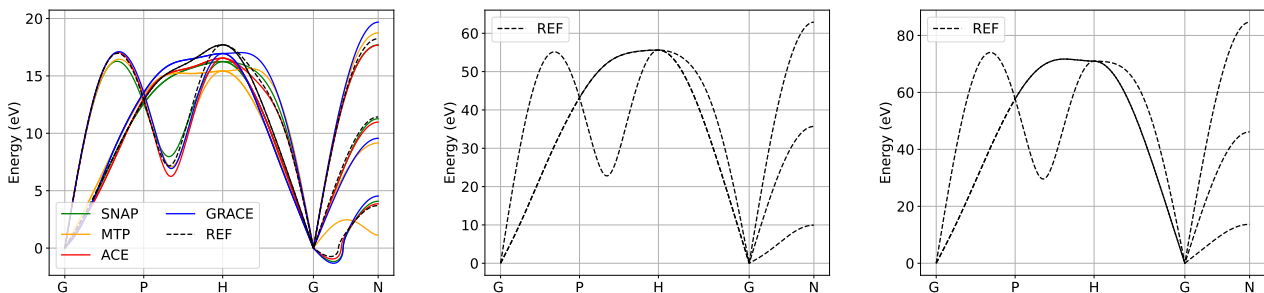


Tableau B.1 – Figures générées pour la base de données DB1

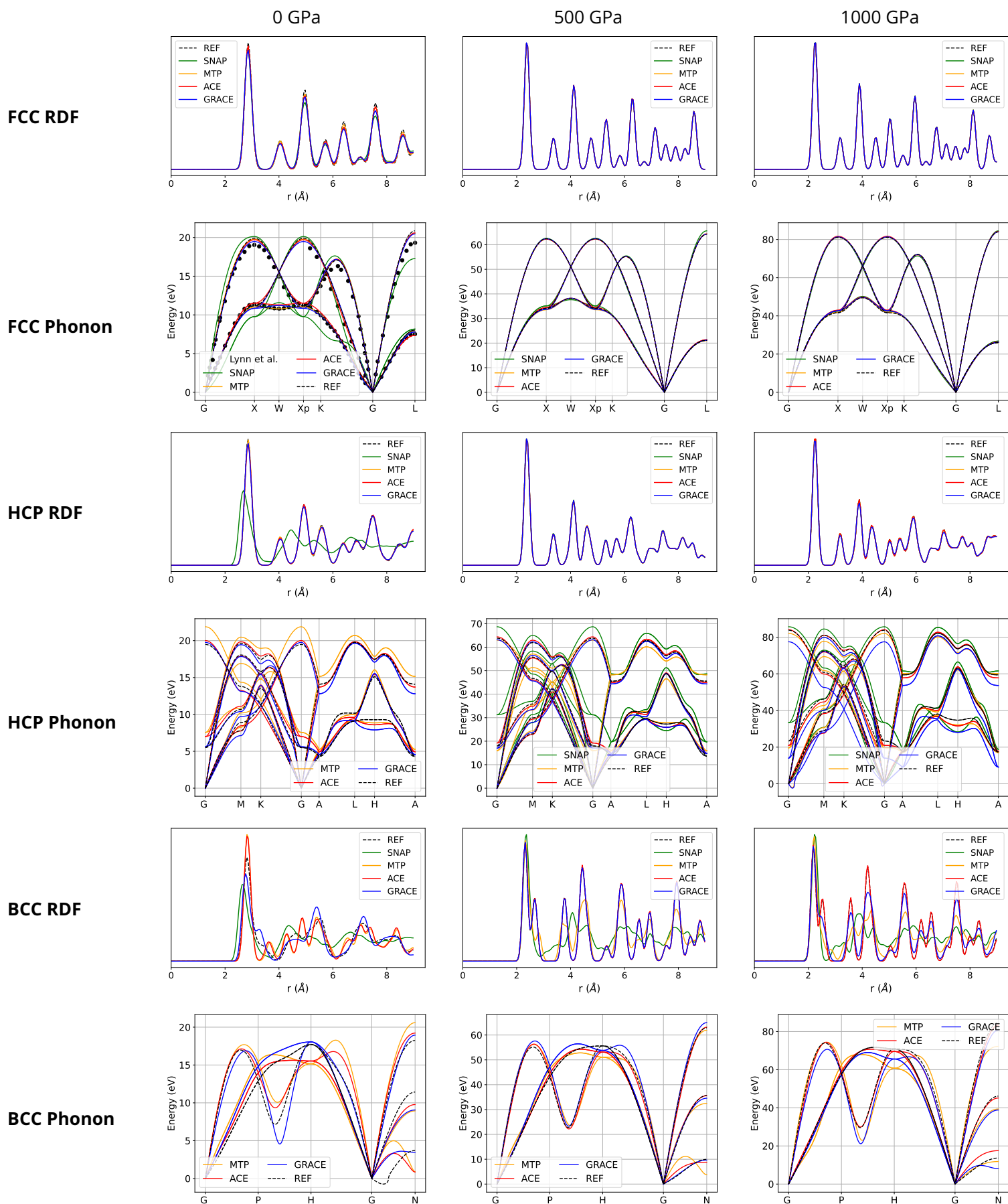
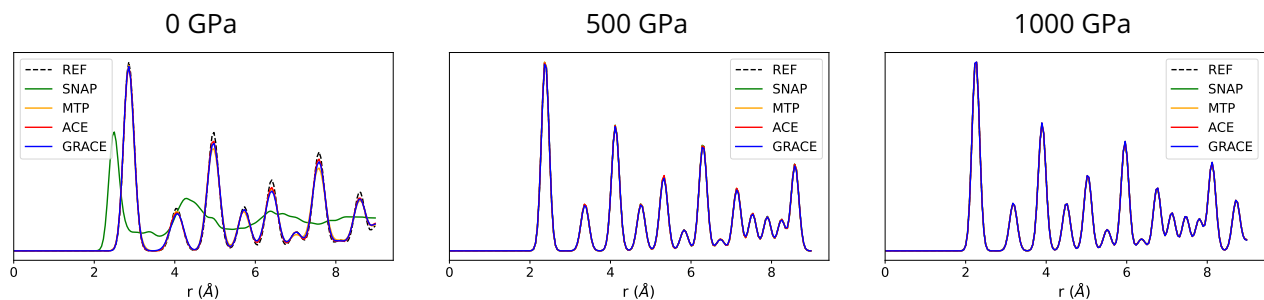
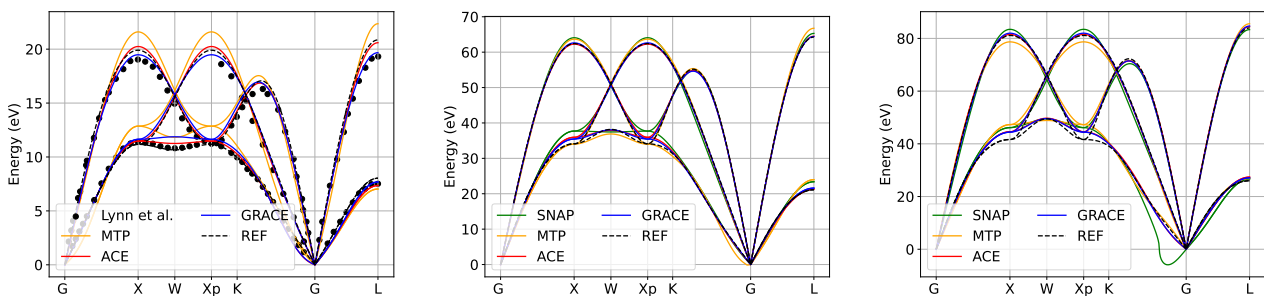


Tableau B.2 – Figures générées pour la base de données DB2

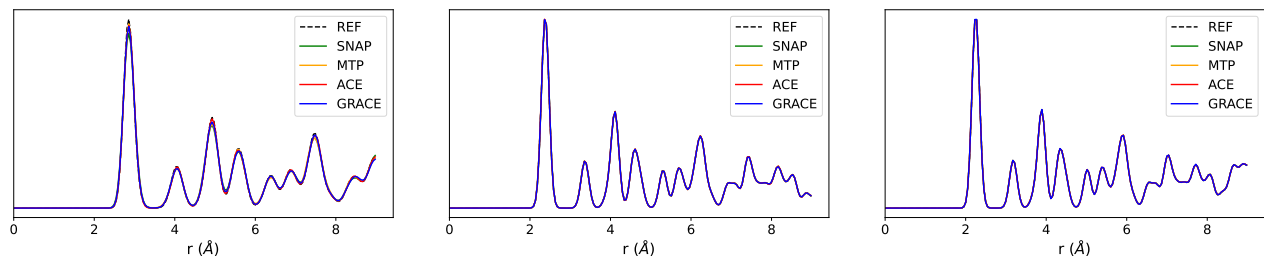
FCC RDF



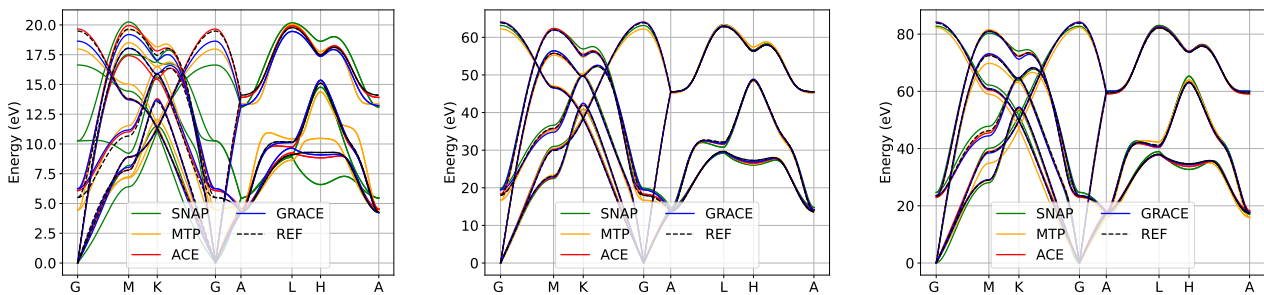
FCC Phonon



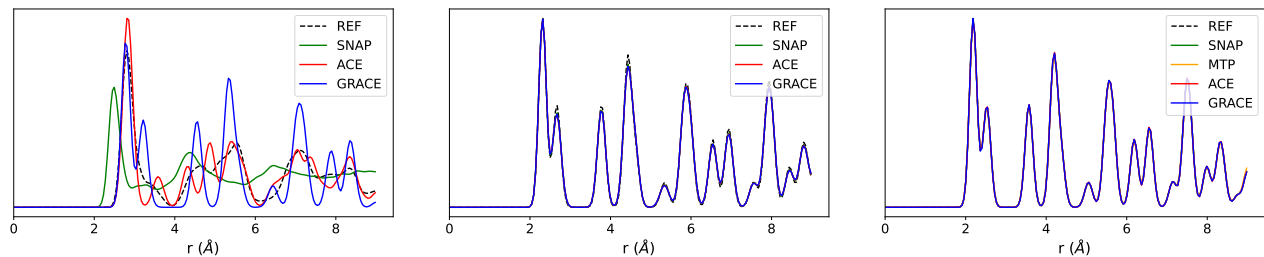
HCP RDF



HCP Phonon



BCC RDF



BCC Phonon

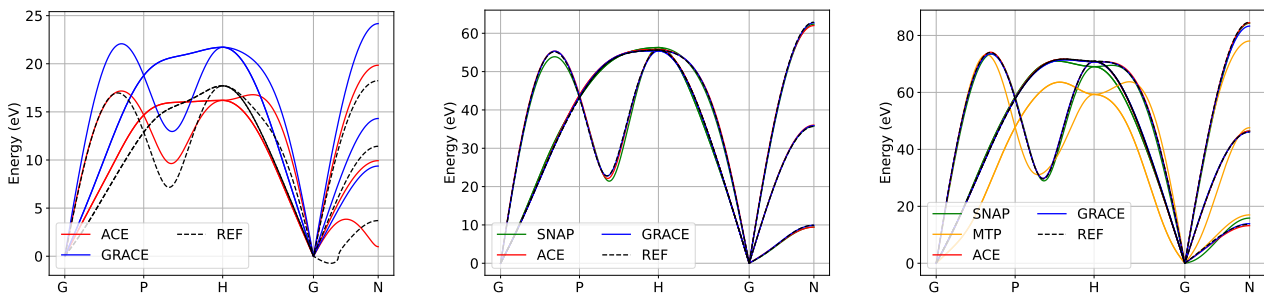


Tableau B.3 – Figures générées pour la base de données DB3

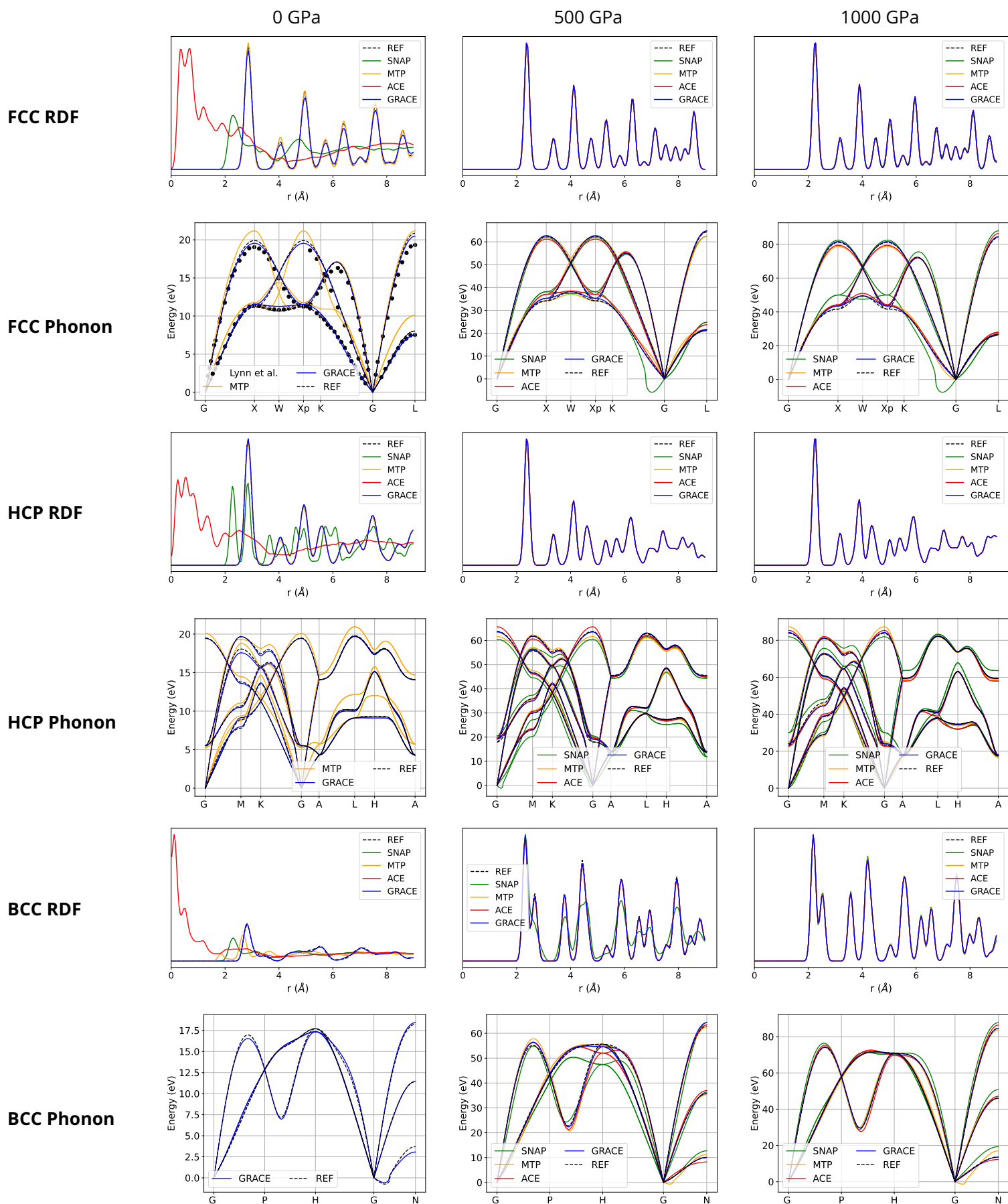


Tableau B.4 – Figures générées pour la base de données DB4

Bibliographie

- [1] Zen et 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.
- [2] Commission européenne. *Une stratégie de l'hydrogène pour une Europe climatiquement neutre*. [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:52020DC0301.COM/2020/301 final](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:52020DC0301.COM/2020/301%20final). 2020.
- [3] Ministère de l'Économie, des Finances et de la Souveraineté industrielle et numérique. *Stratégie nationale hydrogène (SNH II) : Le Gouvernement publie sa mise à jour*. <https://presse.economie.gouv.fr/strategie-nationale-hydrogene-snh-ii-le-gouvernement-publie-sa-mise-a-jour/>. Consulté le 25 avril 2025. 2025.
- [4] L. Zhang, S.-R. Chae, Z. Hendren, J.-S. Park et M. R. Wiesner. « Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications ». *Chemical Engineering Journal* 204-206 (2012), p. 87-97. doi : 10.1016/j.cej.2012.07.103.
- [5] A. Abdalla, S. Hossain, O. Nisfindy, A. Azad, M. Dawood et A. Azad. « Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications : A review ». *Energy Conversion and Management* 165 (2018), p. 602 -627. doi : 10.1016/j.enconman.2018.03.088.
- [6] H. Ishaq, I. Dincer et C. Crawford. « A review on hydrogen production and utilization : Challenges and opportunities ». *International Journal of Hydrogen Energy* 47.62 (2022), p. 26238-26264. doi : 10.1016/j.ijhydene.2021.11.149.
- [7] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton et D. Siegel. « High capacity hydrogen storage materials : Attributes for automotive applications and techniques for materials discovery ». *Chemical Society reviews* 39 (2010), p. 656-75. doi : 10.1039/b802882f.
- [8] E. Tzimas, C. Filiou, S. D. Peteves et J.-B. Veyret. *Hydrogen Storage : State-of-the-art and Future Perspective*. EUR 20995 EN. 2003. isbn : 92-894-6950-1.

- [9] U.S. Department of Energy. *DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>. Consulté le 16 décembre 2025. 2025.
- [10] J. Montero, G. Ek, L. Laversenne, V. Nassif, G. Zepon, M. Sahlberg et C. Zlotea. « Hydrogen storage properties of the refractory Ti-V-Zr-Nb-Ta multi-principal element alloy ». *Journal of Alloys and Compounds* 835 (2020), p. 155376. doi : 10.1016/j.jallcom.2020.155376.
- [11] S. Wu, Y. Chen, W. Kang, X. Cai et L. Zhou. « Hydrogen storage properties of MgTiVZrNb high-entropy alloy and its catalytic effect upon hydrogen storage in Mg ». *International Journal of Hydrogen Energy* 50 (2024), p. 1113-1128. doi : 10.1016/j.ijhydene.2023.09.022.
- [12] T. R. Somo, M. V. Lototsky, V. A. Yartys, M. W. Davids et S. N. Nyamsi. « Hydrogen storage behaviours of high entropy alloys : A Review ». *Journal of Energy Storage* 73 (2023), p. 108969. doi : 10.1016/j.est.2023.108969.
- [13] J. Hu, J. Zhang, H. Xiao, L. Xie, G. Sun, H. Shen, P. Li, J. Zhang et X. Zu. « A first-principles study of hydrogen storage of high entropy alloy TiZrVMoNb ». *International Journal of Hydrogen Energy* 46.40 (2021), p. 21050-21058. doi : 10.1016/j.ijhydene.2021.03.200.
- [14] B. Bogdanović, K. Bohmhammel, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen et U. WOLF. « Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system ». *Journal of Alloys and Compounds* 282.1-2 (1999), p. 84-92. doi : 10.1016/S0925-8388(98)00829-9.
- [15] F. Manchester. *Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys*. Monograph series on alloy phase diagrams. ASM International, 2000. isbn : 9780871705877.
- [16] C. Liu, Z. Yuan, X. Li, Y. Sun, T. Zhai, Z. Han, L. Zhang et T. Li. « Review on improved hydrogen storage properties of MgH₂ by adding new catalyst ». *Journal of Energy Storage* 97 (2024), p. 112786. doi : 10.1016/j.est.2024.112786.
- [17] N. Sazelee, N. Ali, M. Yahya, M. M. Din et M. Ismail. « Enhancing hydrogen storage performance of MgH₂ through the addition of BaMnO₃ synthesized via solid-state method ». *International Journal of Hydrogen Energy* 48.79 (2023), p. 30844-30857. doi : 10.1016/j.ijhydene.2023.04.214.
- [18] J. Hu, H. Shen, M. Jiang, H. Gong, H. Xiao, Z. Liu, G. Sun et X. Zu. « A DFT Study of Hydrogen Storage in High-Entropy Alloy TiZrHfScMo ». *Nanomaterials* 9.3 (2019). doi : 10.3390/nano9030461.
- [19] E. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas, M. Latroche et M. Baricco. « Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage : a comprehensive review ». *Materials Advances* 2 (2021). doi : 10.1039/D1MA00101A.
- [20] J. J. Reilly et R. H. Wiswall. « Formation and properties of iron titanium hydride ». *Inorganic Chemistry* 13.1 (1974), p. 218-222. doi : 10.1021/ic50131a042.

- [21] M. Mintz, S. Vaknin, S. Biderman et Z. Hadari. « Hydrides of ternary $\text{TiFe}_x\text{M}_{1-x}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) intermetallics ». *Journal of Applied Physics* 52.1 (1981), p. 463-467. doi : 10.1063/1.329808.
- [22] J. Chen, H. Takeshita, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara et M. Haruta. « Hydriding properties of LaNi_3 and CaNi_3 and their substitutes with PuNi_3 -type structure ». *Journal of Alloys and Compounds* 302.1 (2000), p. 304-313. doi : 10.1016/S0925-8388(00)00694-0.
- [23] V. Yartys, O. Isnard, A. Riabov et L. Akselrud. « Unusual effects on hydrogenation : anomalous expansion and volume contraction ». *Journal of Alloys and Compounds* 356-357 (2003). Proceedings of the Eighth International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002), p. 109-113. doi : 10.1016/S0925-8388(03)00106-3.
- [24] R. Denys, A. Riabov, V. Yartys, M. Sato et R. 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 (2008), p. 812-821. doi : 10.1016/j.jssc.2007.12.041.
- [25] K. Iwase et K. Mori. « Crystal structure and hydrogen storage property of Nd_2Ni_7 superlattice alloy ». *International Journal of Hydrogen Energy* 38.13 (2013), p. 5316-5321. doi : 10.1016/j.ijhydene.2013.02.063.
- [26] Q. Zhang, B. Zhao, M. Fang, C. Liu, Q. Hu, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang et M. Zhu. « $(\text{Nd}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Ni}_7$ -Based Compounds : Structural and Hydrogen Storage Properties ». *Inorganic Chemistry* 51.5 (2012), p. 2976-2983. doi : 10.1021/ic2022962.
- [27] D. K. Li et Q. A. Zhang. « Hydrogen absorption-desorption characteristics of $\text{R}_3\text{MgNi}_{14}$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Gd}$ and Er) alloys ». *Applied Physics A* 128.2 (2022), p. 134. doi : 10.1007/s00339-021-05132-1.
- [28] Z. Wu, K. Kishida, H. Inui, J. Ishida, S. Yasuoka et Z. Zhang. « Microstructures and hydrogen absorption-desorption behavior of an A2B_7 -based La-Mg-Ni alloy ». *International Journal of Hydrogen Energy* 42.34 (2017), p. 22159-22166. doi : 10.1016/j.ijhydene.2017.04.023.
- [29] R. Denys, V. Yartys, M. Sato, A. Riabov et R. Delaplane. « Crystal chemistry and thermodynamic properties of anisotropic $\text{Ce}_2\text{Ni}_7\text{H}_{4.7}$ hydride ». *Journal of Solid State Chemistry* 180.9 (2007), p. 2566-2576. doi : 10.1016/j.jssc.2007.07.002.
- [30] J. Liu, H. Cheng, S. Han, H. Liu et J. Huot. « Hydrogen storage properties and cycling degradation of single-phase $\text{La}_{0.60}\text{R}_{0.15}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.45}$ alloys with A2B_7 -type superlattice structure ». *Energy* 192 (2020), p. 116617. doi : 10.1016/j.energy.2019.116617.
- [31] A. Deng, Y. Luo, J. Zhou, Y. Xie, Y. Yuan, X. Kang, B. Shen et H. Zhang. « Effect of Mn Element on the Structures and Properties of A2B_7 -Type La-Y-Ni -Based Hydrogen Storage Alloys ». *Metals* 12.7 (2022). doi : 10.3390/met12071122.

- [32] T. Sato, H. Saitoh, R. Utsumi, J. Ito, K. Obana, Y. Nakahira, D. Sheptyakov, T. Honda, H. Sagayama, S. Takagi, T. Kono, H. Yang, W. Luo, L. Lombardo, A. Züttel et S.-i. Orimo. « Synthesis, Crystal Structure, and Hydrogen Storage Properties of an AB₃-Based Alloy Synthesized by Disproportionation Reactions of AB₂-Based Alloys ». *The Journal of Physical Chemistry C* (2025). doi : 10.1021/acs.jpcc.4c06759.
- [33] S. Yasuoka, J. Ishida, T. Kai, T. Kajiwara, S. Doi, T. Yamazaki, K. Kishida et H. Inui. « Function of aluminum in crystal structure of rare earth–Mg–Ni hydrogen-absorbing alloy and deterioration mechanism of Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5} and Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} alloys ». *International Journal of Hydrogen Energy* 42.16 (2017), p. 11574-11583. doi : 10.1016/j.ijhydene.2017.02.150.
- [34] B. Chandra Mouli, V. K. Sharma, Sanjay, M. Paswan et B. Thomas. « Performance investigations on thermochemical energy storage system using cerium, aluminium, manganese, and tin-substituted LaNi₅ hydrides ». *International Journal of Hydrogen Energy* 96 (2024), p. 1203-1214. doi : 10.1016/j.ijhydene.2024.11.354.
- [35] O. Nadeau. « Calcul de la conductivité électrique et de l'absorption en hydrogène à partir de simulations DFT ». Thèse de maîtrise. Trois-Rivières, Canada : Université du Québec à Trois-Rivières, 2023. <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/10566>.
- [36] R. Grau-Crespo, K. C. Smith, T. S. Fisher, N. H. de Leeuw et U. V. Waghmare. « Thermodynamics of hydrogen vacancies in MgH₂ from first-principles calculations and grand-canonical statistical mechanics ». *Phys. Rev. B* 80 (2009), p. 174117. doi : 10.1103/PhysRevB.80.174117.
- [37] M. Shi, Q. Wu, X. Huang, Z. Meng, Y. Wang, Z. Yang, J. Hu, Y. Xu, H. Zhao et G. Yan. « A density functional theory and grand canonical Monte Carlo simulations study the hydrogen storage on the Li-decorated net- τ ». *International Journal of Hydrogen Energy* 46.42 (2021), p. 21965-21972. doi : 10.1016/j.ijhydene.2021.04.027.
- [38] M. Żurek et W. Zając. « Investigation of the Hydrogen Absorption by the LaNi₅ and LaNi_{4.75}Pb_{0.25} Alloys Using a Statistical Physics Model ». *Hydrogen* 3.3 (2022), p. 361-378. doi : 10.3390/hydrogen3030022.
- [39] N. Mechi, I. Ben Khemis, H. Dhaou, S. Knani, A. Jemni et A. Ben Lamine. « A macroscopic investigation to interpret the absorption and desorption of hydrogen in LaNi_{4.85}Al_{0.15} alloy using the grand canonical ensemble ». *Fluid Phase Equilibria* 427 (2016), p. 56-71. doi : 10.1016/j.fluid.2016.06.033.
- [40] D. Durette, P. Bénard, R. Zacharia et R. 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 (2016), p. 594-600. doi : 10.1007/s11434-016-1027-9.

- [41] I. Cabria. « Grand canonical Monte Carlo simulations of the hydrogen and methane storage capacities of novel but MOFs at room temperature ». *International Journal of Hydrogen Energy* 50 (2024), p. 160-177. doi : 10.1016/j.ijhydene.2023.06.298.
- [42] J. Byggmästar, K. Nordlund et F. Djurabekova. « Simple machine-learned interatomic potentials for complex alloys ». *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022), p. 083801. doi : 10.1103/PhysRevMaterials.6.083801.
- [43] A. Castellano, R. Béjaud, P. Richard, O. Nadeau, C. Duval, G. Geneste, G. Antonius, J. Bouchet, A. Levitt, G. Stoltz et F. Bottin. « Machine learning assisted canonical sampling (Mlacs) ». *Computer Physics Communications* 316 (2025), p. 109730. doi : 10.1016/j.cpc.2025.109730.
- [44] S. P. Huber, S. Zoupanos, M. Uhrin, L. Talirz, L. Kahle, R. Häuselmann, D. Gresch, T. Müller, A. V. Yakutovich, C. W. Andersen, F. F. Ramirez, C. S. Adorf, F. Gargiulo, S. Kumbhar, E. Passaro, C. Johnston, A. Merkys, A. Cepellotti, N. Mounet, N. Marzari, B. Kozinsky et G. Pizzi. « AiiDA 1.0, a scalable computational infrastructure for automated reproducible workflows and data provenance ». *Scientific Data* 7.1 (2020), p. 300. doi : 10.1038/s41597-020-00638-4.
- [45] E. Sanscartier, F. Saint-Denis, K.-E. Bolduc et N. Mousseau. « Evaluating approaches for on-the-fly machine learning interatomic potentials for activated mechanisms sampling with the activation-relaxation technique nouveau ». *The Journal of Chemical Physics* 158.24 (2023), p. 244110. doi : 10.1063/5.0143211.
- [46] A. Castellano, F. Bottin, J. Bouchet, A. Levitt et G. Stoltz. « Ab initio canonical sampling based on variational inference ». *Phys. Rev. B* 106 (2022), p. L161110. doi : 10.1103/PhysRevB.106.L161110.
- [47] P. Richard, A. Castellano, R. Béjaud, L. Baguet, J. Bouchet, G. Geneste et F. Bottin. « Ab Initio Phase Diagram of Gold in Extreme Conditions ». *Phys. Rev. Lett.* 131 (2023), p. 206101. doi : 10.1103/PhysRevLett.131.206101.
- [48] L. H. Thomas. « The calculation of atomic fields ». *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23.5 (1927), 542-548. doi : 10.1017/S0305004100011683.
- [49] E. Fermi. « Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo ». *Rendiconti Accademia dei Lincei* 6 (1927). <https://gilles.montambaux.com/files/histoire-physique/Fermi-1927-Thomas-Fermi.pdf>, p. 602-607.
- [50] P. Hohenberg et W. Kohn. « Inhomogeneous Electron Gas ». *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [51] W. Kohn et L. J. Sham. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133-A1138. doi : 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [52] A. Leissa. « The historical bases of the Rayleigh and Ritz methods ». *Journal of Sound and Vibration* 287.4 (2005), p. 961-978. doi : 10.1016/j.jsv.2004.12.021.

- [53] J. P. Perdew et Y. Wang. « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy ». *Phys. Rev. B* 45 (1992), p. 13244-13249. doi : 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [54] S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter. « Separable dual-space Gaussian pseudopotentials ». *Phys. Rev. B* 54 (1996), p. 1703-1710. doi : 10.1103/PhysRevB.54.1703.
- [55] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), p. 3865-3868. doi : 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [56] A. V. Arbuznikov. « Hybrid exchange correlation functionals and potentials : Concept elaboration ». *Journal of Structural Chemistry* 48.1 (2007), S1-S31. doi : 10.1007/s10947-007-0147-0.
- [57] D. Rappoport, N. Crawford, F. Furche et K. Burke. « Approximate Density Functionals : Which Should I Choose? » 2009. isbn : 9780470862100. doi : 10.1002/0470862106.ia615.
- [58] J. Heyd, G. E. Scuseria et M. Ernzerhof. « Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential ». *The Journal of Chemical Physics* 118.18 (2003), p. 8207-8215. doi : 10.1063/1.1564060.
- [59] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Solid state physics*. New York, NY : Holt, Rinehart et Winston, 1976. isbn : 9780030839931.
- [60] X. Gonze et C. Lee. « Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory ». *Phys. Rev. B* 55 (1997), p. 10355-10368. doi : 10.1103/PhysRevB.55.10355.
- [61] O. Hellman, I. A. Abrikosov et S. I. Simak. « Lattice dynamics of anharmonic solids from first principles ». *Phys. Rev. B* 84 (2011), p. 180301. doi : 10.1103/PhysRevB.84.180301.
- [62] O. Hellman, P. Steneteg, I. A. Abrikosov et S. I. Simak. « Temperature dependent effective potential method for accurate free energy calculations of solids ». *Phys. Rev. B* 87 (2013), p. 104111. doi : 10.1103/PhysRevB.87.104111.
- [63] F. Bottin, J. Bieder et J. Bouchet. « a-TDEP : Temperature Dependent Effective Potential for Abinit – Lattice dynamic properties including anharmonicity ». *Computer Physics Communications* 254 (2020), p. 107301. doi : 10.1016/j.cpc.2020.107301.
- [64] R. Pathria et P. D. Beale. « 3 - The Canonical Ensemble ». *Statistical Mechanics (Third Edition)*. Third Edition. Boston : Academic Press, 2011, p. 39-90. isbn : 978-0-12-382188-1. doi : 10.1016/B978-0-12-382188-1.00003-7.
- [65] R. P. Feynman et A. R. Hibbs. *Quantum mechanics and path integrals*. International series in pure and applied physics. New York, NY : McGraw-Hill, 1965. isbn : 0486477223.

- [66] J. Cao et G. A. Voth. « The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. I. Equilibrium properties ». *The Journal of Chemical Physics* 100.7 (1994), p. 5093-5105. doi : 10.1063/1.467175.
- [67] S. Starikov, P. Grigorev, R. Drautz et S. V. Divinski. « Large-scale atomistic simulation of diffusion in refractory metals and alloys ». *Phys. Rev. Mater.* 8 (2024), p. 043603. doi : 10.1103/PhysRevMaterials.8.043603.
- [68] N. C. Nguyen et D. Sema. « Environment-adaptive machine learning potentials ». *Phys. Rev. B* 110 (2024), p. 064101. doi : 10.1103/PhysRevB.110.064101.
- [69] J. Finkbeiner, S. Tovey et C. Holm. « Generating Minimal Training Sets for Machine Learned Potentials ». *Phys. Rev. Lett.* 132 (2024), p. 167301. doi : 10.1103/PhysRevLett.132.167301.
- [70] N. Rybin, I. S. Novikov et A. Shapeev. « Accelerating structure prediction of molecular crystals using actively trained moment tensor potential ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 27 (2025), p. 5141-5148. doi : 10.1039/D4CP04578E.
- [71] A. Angeletti, L. Leoni, D. Massa, L. Pasquini, S. Papanikolaou et C. Franchini. « Hydrogen diffusion in magnesium using machine learning potentials : a comparative study ». *npj Computational Materials* 11.1 (2025), p. 85. doi : 10.1038/s41524-025-01555-z.
- [72] I. S. Novikov, K. Gubaev, E. V. Podryabinkin et A. V. Shapeev. « The MLIP package : moment tensor potentials with MPI and active learning ». *Machine Learning : Science and Technology* 2.2 (2020), p. 025002. doi : 10.1088/2632-2153/abc9fe.
- [73] D. Montes de Oca Zapiain, M. A. Wood, N. Lubbers, C. Z. Pereyra, A. P. Thompson et D. Perez. « Training data selection for accuracy and transferability of interatomic potentials ». *npj Computational Materials* 8.1 (2022), p. 189. doi : 10.1038/s41524-022-00872-x.
- [74] J. F. Ziegler et J. P. Biersack. « The Stopping and Range of Ions in Matter ». *Treatise on Heavy-Ion Science : Volume 6 : Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter*. Boston, MA : Springer US, 1985, p. 93-129. isbn : 978-1-4615-8103-1. doi : 10.1007/978-1-4615-8103-1_3.
- [75] Y. Wang, J. Liu, J. Li, J. Mei, Z. Li, W. Lai et F. Xue. « Machine-learning interatomic potential for radiation damage effects in bcc-iron ». *Computational Materials Science* 202 (2022), p. 110960. doi : 10.1016/j.commatsci.2021.110960.
- [76] J. Liu, J. Byggmästar, Z. Fan, P. Qian et Y. Su. « Large-scale machine-learning molecular dynamics simulation of primary radiation damage in tungsten ». *Phys. Rev. B* 108 (2023), p. 054312. doi : 10.1103/PhysRevB.108.054312.

- [77] J. Thomas, W. J. Baldwin, G. Csányi et C. Ortner. *Self-consistent Coulomb interactions for machine learning interatomic potentials*. 2024. doi : 10.48550/arXiv.2406.10915.
- [78] J. Riebesell, R. E. A. Goodall, P. Benner, Y. Chiang, B. Deng, G. Ceder, M. Asta, A. A. Lee, A. Jain et K. A. Persson. « A framework to evaluate machine learning crystal stability predictions ». *Nature Machine Intelligence* 7.6 (2025), p. 836-847. doi : 10.1038/s42256-025-01055-1.
- [79] B. Diu, B. Roulet et D. Lederer. *Éléments de Physique statistique*. 1008 pages. Editions Hermann, 2001. isbn : 2705685316, 9782705685317.
- [80] M. H. Protter et C. B. Morrey. *Partial Derivatives. Applications*. New York, NY : Springer New York, 1985, p. 197-294. isbn : 978-1-4612-1086-3. doi : 10.1007/978-1-4612-1086-3_4.
- [81] M. P. Allen et D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 2017. isbn : 9780198803195. doi : 10.1093/oso/9780198803195.001.0001.
- [82] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller. « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines ». *The Journal of Chemical Physics* 21.6 (1953), p. 1087-1092. doi : 10.1063/1.1699114.
- [83] D. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed v. 85. Taylor & Francis, 2004. isbn : 9780849304859.
- [84] S. Nosé. « A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods ». *The Journal of Chemical Physics* 81.1 (1984), p. 511-519. doi : 10.1063/1.447334.
- [85] W. G. Hoover. « Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions ». *Phys. Rev. A* 31 (1985), p. 1695-1697. doi : 10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [86] D. J. Evans et B. L. Holian. « The Nose-Hoover thermostat ». *The Journal of Chemical Physics* 83.8 (1985), p. 4069-4074. doi : 10.1063/1.449071.
- [87] N. Shuichi. « Constant Temperature Molecular Dynamics Methods ». *Progress of Theoretical Physics Supplement* 103 (1991), p. 1-46. doi : 10.1143/PTPS.103.1.
- [88] W. G. Hoover, A. J. C. Ladd et B. Moran. « High-Strain-Rate Plastic Flow Studied via Nonequilibrium Molecular Dynamics ». *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982), p. 1818-1820. doi : 10.1103/PhysRevLett.48.1818.
- [89] D. J. Evans. « Computer "experiment" for nonlinear thermodynamics of Couette flow ». *The Journal of Chemical Physics* 78.6 (1983), p. 3297-3302. doi : 10.1063/1.445195.
- [90] A. Togo et I. Tanaka. « First principles phonon calculations in materials science ». *Scripta Materialia* 108 (2015), p. 1-5. doi : 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021.

- [91] C. Lee et X. Gonze. « Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO₂ α -quartz and stishovite ». *Phys. Rev. B* 51 (1995), p. 8610-8613. doi : 10.1103/PhysRevB.51.8610.
- [92] H. Jonsson, G. Mills et K. W. Jacobsen. « Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions ». *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, p. 385-404. doi : 10.1142/9789812839664_0016.
- [93] G. Henkelman, B. P. Uberuaga et H. Jónsson. « A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths ». *The Journal of Chemical Physics* 113.22 (2000), p. 9901-9904. doi : 10.1063/1.1329672.
- [94] T. D. Swinburne et M.-C. Marinica. « Unsupervised Calculation of Free Energy Barriers in Large Crystalline Systems ». *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018), p. 135503. doi : 10.1103/PhysRevLett.120.135503.
- [95] M. R. Shirts et J. D. Chodera. « Statistically optimal analysis of samples from multiple equilibrium states ». *J. Chem. Phys.* 129.12 (2008), p. 124105. doi : 10.1063/1.2978177.
- [96] M. R. Shirts. *Reweighting from the mixture distribution as a better way to describe the Multistate Bennett Acceptance Ratio*. 2017. doi : 10.48550/arXiv.1704.00891.
- [97] T. Lelièvre, M. Rousset et G. Stoltz. « Free Energy Computations ». Imperial College Press, 2010. doi : 10.1142/p579.
- [98] F. Bottin, R. Béjaud, B. Amadon, L. Baguet, M. Torrent, A. Castellano et J. Bouchet. « Huge anharmonic effects in delta plutonium ». *Phys. Rev. B* 109 (2024), p. L060304. doi : 10.1103/PhysRevB.109.L060304.
- [99] A. Castellano, J. P. A. Batista, O. Hellman et M. J. Verstraete. « Mode-coupling formulation of heat transport in anharmonic materials ». *Phys. Rev. B* 111 (2025), p. 094306. doi : 10.1103/PhysRevB.111.094306.
- [100] B. Siberchicot et R. Béjaud. « First-principles simulations of liquid lead, bismuth and lead-bismuth eutectic structures : Evaluation of isobaric specific heats ». *Computational Materials Science* 249 (2025), p. 113637. doi : 10.1016/j.commatsci.2024.113637.
- [101] A. Hjorth Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. B. Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. L. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. B. Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng et K. W. Jacobsen. « The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 29.27 (2017), p. 273002. doi : 10.1088/1361-648X/aa680e.

- [102] X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, J.-M. Beuken, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, N. Brouwer, F. Bruneval, G. Brunin, T. Cavignac, J.-B. Charraud, W. Chen, M. Côté, S. Cottenier, J. Denier, G. Geneste, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D. R. Hamann, G. Hautier, X. He, N. Helbig, N. Holzwarth, Y. Jia, F. Jollet, W. Lafargue-Dit-Hauret, K. Lejaeghere, M. A. Marques, A. Martin, C. Martins, H. P. Miranda, F. Naccarato, K. Persson, G. Petretto, V. Planes, Y. Pouillon, S. Prokhorenko, F. Ricci, G.-M. Rignanese, A. H. Romero, M. M. Schmitt, M. Torrent, M. J. van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, G. Zerah et J. W. Zwanziger. « The Abinit project : Impact, environment and recent developments ». *Computer Physics Communications* 248 (2020), p. 107042. doi : 10.1016/j.cpc.2019.107042.
- [103] M. S. Daw et M. I. Baskes. « Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals ». *Phys. Rev. B* 29 (1984), p. 6443-6453. doi : 10.1103/PhysRevB.29.6443.
- [104] K. Jacobsen, P. Stoltze et J. Nørskov. « A semi-empirical effective medium theory for metals and alloys ». *Surface Science* 366.2 (1996), p. 394-402. doi : 10.1016/0039-6028(96)00816-3.
- [105] P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M. B. Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A. D. Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R. A. D. Jr, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H.-Y. Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A. P. Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu et S Baroni. « Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 29.46 (2017), p. 465901.
- [106] G. Kresse et J. Furthmüller. « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set ». *Computational Materials Science* 6.1 (1996), p. 15-50. doi : 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [107] A. Thompson, L. Swiler, C. Trott, S. Foiles et G. Tucker. « Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials ». *Journal of Computational Physics* 285 (2015), p. 316-330. doi : 10.1016/j.jcp.2014.12.018.
- [108] A. V. Shapeev. « Moment Tensor Potentials : A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials ». *Multiscale Modeling & Simulation* 14.3 (2016), p. 1153-1173. doi : 10.1137/15M1054183.
- [109] D. Zagaceta, H. Yanxon et Q. Zhu. « Spectral neural network potentials for binary alloys ». *Journal of Applied Physics* 128.4 (2020), p. 045113. doi : 10.1063/5.0013208.
- [110] R. Drautz. « Atomic cluster expansion for accurate and transferable interatomic potentials ». *Phys. Rev. B* 99 (2019), p. 014104. doi : 10.1103/PhysRevB.99.014104.

- [111] A. Bochkarev, Y. Lysogorskiy, S. Menon, M. Qamar, M. Mrovec et R. Drautz. « Efficient parametrization of the atomic cluster expansion ». *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022), p. 013804. doi : 10.1103/PhysRevMaterials.6.013804.
- [112] A. Bochkarev, Y. Lysogorskiy et R. Drautz. « Graph Atomic Cluster Expansion for Semilocal Interactions beyond Equivariant Message Passing ». *Phys. Rev. X* 14 (2024), p. 021036. doi : 10.1103/PhysRevX.14.021036.
- [113] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott et S. J. Plimpton. « LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales ». *Computer Physics Communications* 271 (2022), p. 108171. doi : 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [114] A. P. Bartók, M. C. Payne, R. Kondor et G. Csányi. « Gaussian Approximation Potentials : The Accuracy of Quantum Mechanics, without the Electrons ». *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), p. 136403. doi : 10.1103/PhysRevLett.104.136403.
- [115] S. N. Pozdnyakov, M. J. Willatt, A. P. Bartók, C. Ortner, G. Csányi et M. Ceriotti. « Incompleteness of Atomic Structure Representations ». *Phys. Rev. Lett.* 125 (2020), p. 166001. doi : 10.1103/PhysRevLett.125.166001.
- [116] Y. Lysogorskiy, C. v. d. Oord, A. Bochkarev, S. Menon, M. Rinaldi, T. Hammerschmidt, M. Mrovec, A. Thompson, G. Csányi, C. Ortner et R. Drautz. « Performant implementation of the atomic cluster expansion (PACE) and application to copper and silicon ». *npj Computational Materials* 7.1 (2021), p. 97. doi : 10.1038/s41524-021-00559-9.
- [117] Y. Lysogorskiy, A. Bochkarev, M. Mrovec et R. Drautz. « Active learning strategies for atomic cluster expansion models ». *Phys. Rev. Mater.* 7 (2023), p. 043801. doi : 10.1103/PhysRevMaterials.7.043801.
- [118] E. Ibrahim, Y. Lysogorskiy, M. Mrovec et R. Drautz. « Atomic cluster expansion for a general-purpose interatomic potential of magnesium ». *Phys. Rev. Mater.* 7 (2023), p. 113801. doi : 10.1103/PhysRevMaterials.7.113801.
- [119] I. Batatia, D. P. Kovács, G. N. C. Simm, C. Ortner et G. Csányi. *MACE : Higher Order Equivariant Message Passing Neural Networks for Fast and Accurate Force Fields*. 2023. doi : <https://doi.org/10.48550/arXiv.2206.07697>.
- [120] A. Bochkarev et Y. Lysogorskiy. *grace-tensorpotential*. <https://github.com/ICAMS/grace-tensorpotential>. 2024.

- [121] J. W. Lynn, H. G. Smith et R. M. Nicklow. « Lattice Dynamics of Gold ». *Phys. Rev. B* 8 (1973), p. 3493-3499. doi : 10.1103/PhysRevB.8.3493.
- [122] B. K. Rao et P. Jena. « Switendick criterion for stable hydrides ». *Phys. Rev. B* 31 (1985), p. 6726-6730. doi : 10.1103/PhysRevB.31.6726.
- [123] T. A. Maark, T. Hussain et R. Ahuja. « Structural, electronic and thermodynamic properties of Al- and Si-doped α -, γ -, and β -MgH₂ : Density functional and hybrid density functional calculations ». *International Journal of Hydrogen Energy* 37.11 (2012), p. 9112-9122. doi : 10.1016/j.ijhydene.2012.03.038.
- [124] S. A. Shevlin et Z. X. Guo. « MgH₂ Dehydrogenation Thermodynamics : Nanostructuring and Transition Metal Doping ». *The Journal of Physical Chemistry C* 117.21 (2013), p. 10883-10891. doi : 10.1021/jp3117648.
- [125] K. P. Huber et G. Herzberg. « Constants of diatomic molecules ». *Molecular Spectra and Molecular Structure : IV. Constants of Diatomic Molecules*. Boston, MA : Springer US, 1979, p. 8-689. isbn : 978-1-4757-0961-2. doi : 10.1007/978-1-4757-0961-2_2.
- [126] K. K. Irikura. « Experimental Vibrational Zero-Point Energies : Diatomic Molecules ». *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 36.2 (2007), p. 389-397. doi : 10.1063/1.2436891.
- [127] M. E. Badding, M. T. McCormack, D. W. Murphy et B. Vyas. *Process for activation of metal hydrides*. US Patent US5560752A, <https://patents.google.com/patent/US5560752A>. Filed Aug. 17, 1994. Assigned to Lucent Technologies Inc. 1996.
- [128] A. H. Romero, D. C. Allan, B. Amadon, G. Antonius, T. Applencourt, L. Baguet, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, F. Bruneval, G. Brunin, D. Caliste, M. Côté, J. Denier, C. Dreyer, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D. R. Hamann, G. Hautier, F. Jollet, G. Jomard, A. Martin, H. P. C. Miranda, F. Naccarato, G. Petretto, N. A. Pike, V. Planes, S. Prokhorenko, T. Rangel, F. Ricci, G.-M. Rignanese, M. Royo, M. Stengel, M. Torrent, M. J. van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, J. Wiktor, J. W. Zwanziger et X. Gonze. « ABINIT : Overview and focus on selected capabilities ». *The Journal of Chemical Physics* 152.12 (2020), p. 124102. doi : 10.1063/1.5144261.
- [129] G. Kresse et J. Hafner. « Ab initio molecular dynamics for liquid metals ». *Phys. Rev. B* 47 (1993), p. 558-561. doi : 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [130] D. R. Hamann. « Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials ». *Phys. Rev. B* 88 (2013), p. 085117. doi : 10.1103/PhysRevB.88.085117.
- [131] P. E. Blöchl. « Projector augmented-wave method ». *Phys. Rev. B* 50 (1994), p. 17953-17979. doi : 10.1103/PhysRevB.50.17953.

- [132] G. Kresse et D. Joubert. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method ». *Phys. Rev. B* 59 (1999), p. 1758-1775. doi : 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [133] R. Zosiamliana, L. Zuala, S. Gurung, R. Lalmalsawma, A. Laref, A. Yvaz et D. P. Rai. *A comprehensive first principles investigation of A_2BH_6 type ($A= Li, Na, \text{ and } K$; $B= Al, \text{ and } Si$) double perovskite hydrides for high capacity hydrogen storage*. 2025. doi : 10.48550/arXiv.2507.19810.
- [134] R. S. Mulliken. « Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I ». *The Journal of Chemical Physics* 23.10 (1955), p. 1833-1840. doi : 10.1063/1.1740588.
- [135] G. Henkelman, A. Arnaldsson et H. Jónsson. « A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density ». *Computational Materials Science* 36.3 (2006), p. 354-360. doi : 10.1016/j.commatsci.2005.04.010.
- [136] M. N. Guzik, B. C. Hauback et K. Yvon. « Hydrogen atom distribution and hydrogen induced site depopulation for the $La_{2-x}Mg_xNi_7-H$ system ». *Journal of Solid State Chemistry* 186 (2012), p. 9-16. doi : 10.1016/j.jssc.2011.11.026.
- [137] V. Yartys, A. Riabov, R. Denys, M. Sato et R. Delaplane. « Novel intermetallic hydrides ». *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 (2006). Proceedings of Rare Earths'04 in Nara, Japan, p. 273-279. doi : 10.1016/j.jallcom.2005.04.190.
- [138] Y. E. Filinchuk, K. Yvon et H. Emerich. « Tetrahedral D Atom Coordination of Nickel and Evidence for Anti-isostructural Phase Transition in Orthorhombic $Ce_2Ni_7D_4$ ». *Inorganic Chemistry* 46.7 (2007). PMID : 17305335, p. 2914-2920. doi : 10.1021/ic062312u.
- [139] M. Caussé, G. Geneste, L. Toraille, B. Guigue, J.-B. Charraud, V. Paul-Boncour et P. Loubeyre. « Synthesis of Laves phase hydrides YFe_2H_6 and YFe_2H_7 at high pressure : Reaching a limit of interstitial hydrogen uptake ». *Journal of Alloys and Compounds* 1010 (2025), p. 177392. doi : 10.1016/j.jallcom.2024.177392.
- [140] R. Griessen et T. Riesterer. « Heat of formation models ». *Hydrogen in Intermetallic Compounds I : Electronic, Thermodynamic, and Crystallographic Properties, Preparation*. Sous la dir. de L. Schlapbach. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1988, p. 219-284. isbn : 978-3-540-47882-9. doi : 10.1007/3540183337_13.
- [141] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón et D. Sánchez-Portal. « The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 14.11 (2002), p. 2745. doi : 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [142] J. M. Soler et E. Anglada. « Optimal Fourier filtering of a function that is strictly confined within a sphere ». *Computer Physics Communications* 180.7 (2009), p. 1134-1136. doi : 10.1016/j.cpc.2009.01.017.

- [143] J. P. Perdew, M. Ernzerhof et K. Burke. « Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations ». *The Journal of Chemical Physics* 105.22 (1996), p. 9982-9985. doi : 10.1063/1.472933.
- [144] E. Bosoni, L. Beal, M. Bercx, P. Blaha, S. Blügel, J. Bröder, M. Callsen, S. Cottenier, A. Degomme, V. Dikan, K. Eimre, E. Flage-Larsen, M. Fornari, A. Garcia, L. Genovese, M. Giantomassi, S. P. Huber, H. Janssen, G. Kastlunger, M. Krack, G. Kresse, T. D. Kühne, K. Lejaeghere, G. K. H. Madsen, M. Marsman, N. Marzari, G. Michalíček, H. Mirhosseini, T. M. A. Müller, G. Petretto, C. J. Pickard, S. Poncé, G.-M. Rignanese, O. Rubel, T. Ruh, M. Sluydts, D. E. P. Vanpoucke, S. Vijay, M. Wolloch, D. Wortmann, A. V. Yakutovich, J. Yu, A. Zadoks, B. Zhu et G. Pizzi. « How to verify the precision of density-functional-theory implementations via reproducible and universal workflows ». *Nature Reviews Physics* 6.1 (2024). Publisher : Nature Publishing Group, p. 45-58. doi : 10.1038/s42254-023-00655-3.
- [145] Y. Iba, N. Saito et A. Kitajima. « Multicanonical MCMC for sampling rare events : an illustrative review ». *Annals of the Institute of Statistical Mathematics* 66.3 (2014), p. 611-645. doi : 10.1007/s10463-014-0460-2.
- [146] C. H. Bennett. « Efficient estimation of free energy differences from Monte Carlo data ». *Journal of Computational Physics* 22.2 (1976), p. 245-268. doi : 10.1016/0021-9991(76)90078-4.
- [147] R. Griessen. *Science and Technology of Hydrogen in Metals*. Notes de cours, Vrije Universiteit Amsterdam. Chapitre 3 : Thermodynamics of hydrogen in metals. <https://www.nat.vu.nl/~griessen/STofHinM/STHM.htm>. Consulté le 17 décembre 2025.
- [148] O. Nadeau, R. Béjaud, L. Baguet, G. Geneste, F. Bottin et G. Antonius. *Hydrogen absorption in intermetallic compounds from first principles*. 2025. doi : 10.48550/arXiv.2509.05136.
- [149] J. Xu, W. Xie, Y. Han et P. Hu. « Atomistic Insights into the Oxidation of Flat and Stepped Platinum Surfaces Using Large-Scale Machine Learning Potential-Based Grand-Canonical Monte Carlo ». *ACS Catalysis* 12.24 (2022), p. 14812-14824. doi : 10.1021/acscatal.2c03976.
- [150] B. Deng, P. Zhong, K. Jun, J. Riebesell, K. Han, C. J. Bartel et G. Ceder. « CHGNet as a pretrained universal neural network potential for charge-informed atomistic modelling ». *Nature Machine Intelligence* 5.9 (2023), p. 1031-1041. doi : 10.1038/s42256-023-00716-3.
- [151] Y. Liu et Y. Mo. « Assessing the accuracy of machine learning interatomic potentials in predicting the elemental orderings : A case study of Li-Al alloys ». *Acta Materialia* 268 (2024), p. 119742. doi : 10.1016/j.actamat.2024.119742.
- [152] F.-S. Meng, S. Shinzato, S. Zhang, K. Matsubara, J.-P. Du, P. Yu, W.-T. Geng et S. Ogata. « A highly transferable and efficient machine learning interatomic potentials study of α -Fe-C binary system ». *Acta Materialia* 281 (2024), p. 120408. doi : 10.1016/j.actamat.2024.120408.

- [153] B. Luan, C. R. d. S. dos Santos, B. Zheng, F. L. Oliveira, R. Neumann Barros Ferreira, M. Steiner et al. « Combining Machine-Learning and Classical Potentials for Grand Canonical Monte Carlo Simulation of Chemisorption ». *ChemRxiv* (2024). doi : 10.26434/chemrxiv-2024-zdw01.
- [154] M. Abadi, A. Agarwal, P. Barham, E. Brevdo, Z. Chen, C. Citro, G. S. Corrado, A. Davis, J. Dean, M. Devin, S. Ghemawat, I. Goodfellow, A. Harp, G. Irving, M. Isard, Y. Jia, R. Jozefowicz, L. Kaiser, M. Kudlur, J. Levenberg, D. Mané, R. Monga, S. Moore, D. Murray, C. Olah, M. Schuster, J. Shlens, B. Steiner, I. Sutskever, K. Talwar, P. Tucker, V. Vanhoucke, V. Vasudevan, F. Viégas, O. Vinyals, P. Warden, M. Wattenberg, M. Wicke, Y. Yu et X. Zheng. *TensorFlow : Large-Scale Machine Learning on Heterogeneous Systems*. Software available from tensorflow.org. 2015. doi : 10.48550/arXiv.1603.04467.
- [155] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke et T. E. Oliphant. « Array programming with NumPy ». *Nature* 585.7825 (2020), p. 357-362. doi : 10.1038/s41586-020-2649-2.
- [156] D. Smirnova, S. Starikov et A. Vlasova. « New interatomic potential for simulation of pure magnesium and magnesium hydrides ». *Computational Materials Science* 154 (2018), p. 295-302. doi : 10.1016/j.commatsci.2018.07.051.
- [157] C. J. Geyer. « Practical Markov Chain Monte Carlo ». *Statistical Science* 7.4 (1992), p. 473-483.
- [158] J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew et J. Sun. « Accurate and Numerically Efficient r2SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.19 (2020), p. 8208-8215. doi : 10.1021/acs.jpclett.0c02405.
- [159] V. I. Anisimov et O. Gunnarsson. « Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals ». *Phys. Rev. B* 43 (1991), p. 7570-7574. doi : 10.1103/PhysRevB.43.7570.
- [160] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov et J. Zaanen. « Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators ». *Phys. Rev. B* 52 (1995), R5467-R5470. doi : 10.1103/PhysRevB.52.R5467.
- [161] B. Amadon, F. Jollet et M. Torrent. « γ and β cerium : LDA + U calculations of ground-state parameters ». *Phys. Rev. B* 77 (2008), p. 155104. doi : 10.1103/PhysRevB.77.155104.
- [162] X. Fu, B. M. Wood, L. Barroso-Luque, D. S. Levine, M. Gao, M. Dzamba et C. L. Zitnick. *Learning Smooth and Expressive Interatomic Potentials for Physical Property Prediction*. 2025. doi : 10.48550/arXiv.2502.12147.