

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



L'HYDROGENE DANS LA MATIERE CONDENSEE Apports du Calcul Haute Performance

GREGORY GENESTE

**CEA, DAM, DIF
F-91297 Arpajon, France**

www.cea.fr

02 JUILLET 2014

CEA

J. Hermet, C. Pépin

F. Bottin, M. Torrent, P. Loubeyre, A. Dewaele

ECP

G. Dezanneau

1 – L'hydrogène : potentialités technologiques

2 – L'hydrogène : ses spécificités, méthodes de simulation

3 – Transport protonique dans les électrolytes de piles à combustibles

4 – Phases denses

5 – Hydrures d'éléments légers sous hautes pressions

Vers une économie de l'hydrogène ?

Hydrogène = vecteur d'énergie, énergie stockée

Objet central :

la pile à combustibles

Stockage de l'hydrogène
(sous pression, hydrures)

Production d'électricité

Production d'hydrogène
(reformage, électrolyse)

Autre intérêt potentiel : supraconductivité haute T_c ?

II – L'HYDROGENE : SPECIFICITES

CHIMIE : Une **ELECTRONEGATIVITE INTERMEDIAIRE**

=> H existe sous différentes formes

Proton H^+

Neutre H, H_2

Hydrure H^-

II – L'HYDROGENE : SPECIFICITES

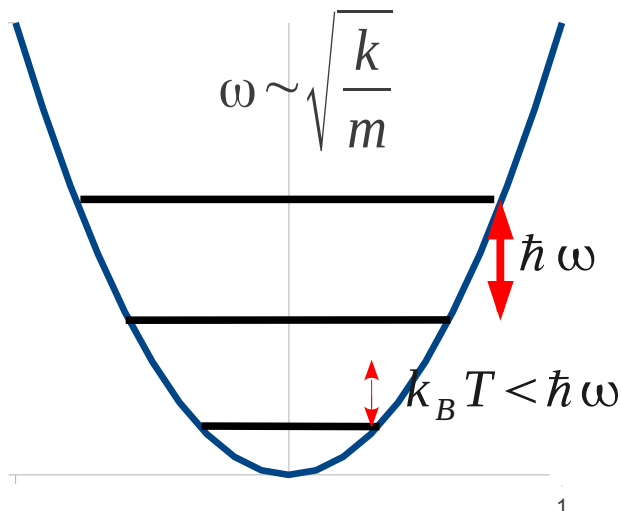
FAIBLE MASSE :

1 - MOUVEMENTS RAPIDES

Ex : groupements OH

« stretching » $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$

2 - EFFETS QUANTIQUES FORTS



Classique ? $\rightarrow$ Quantique ?

$$\vec{r}(t)$$

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \vec{F}$$

Newton

$$\Psi(\vec{r}, t)$$

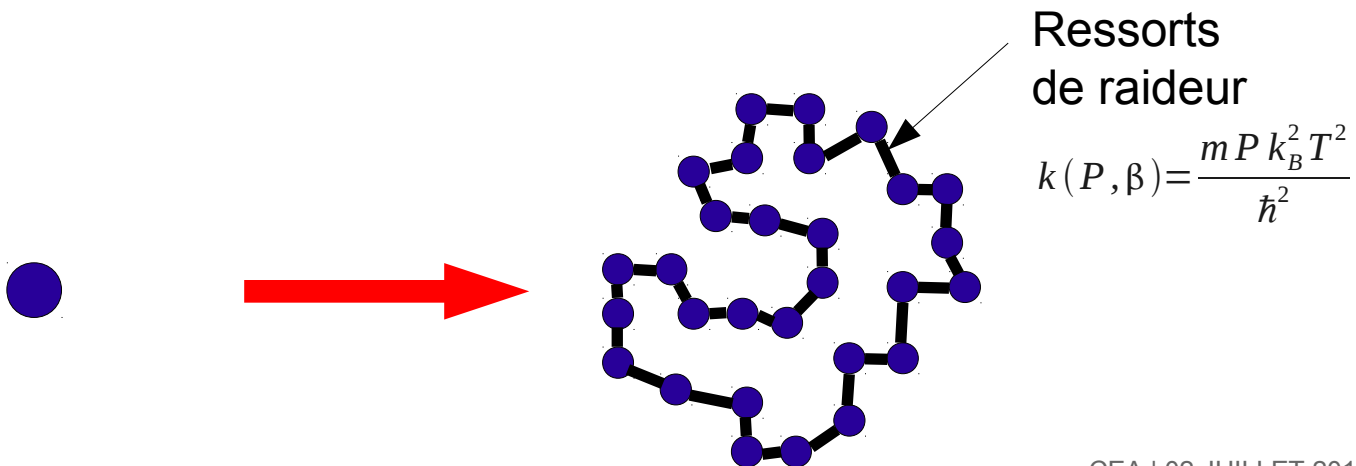
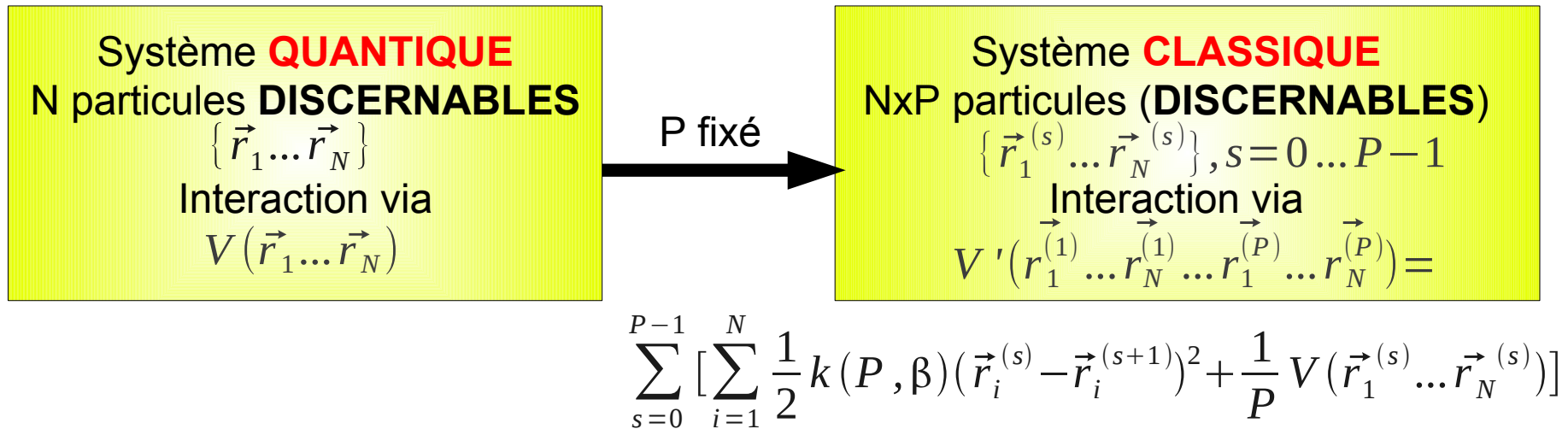
$$i \hbar \frac{d |\Psi\rangle}{dt} = \hat{H} |\Psi\rangle$$

Schrödinger

Les effets quantiques peuvent se manifester jusqu'à des températures élevées, lorsque les noyaux sont légers

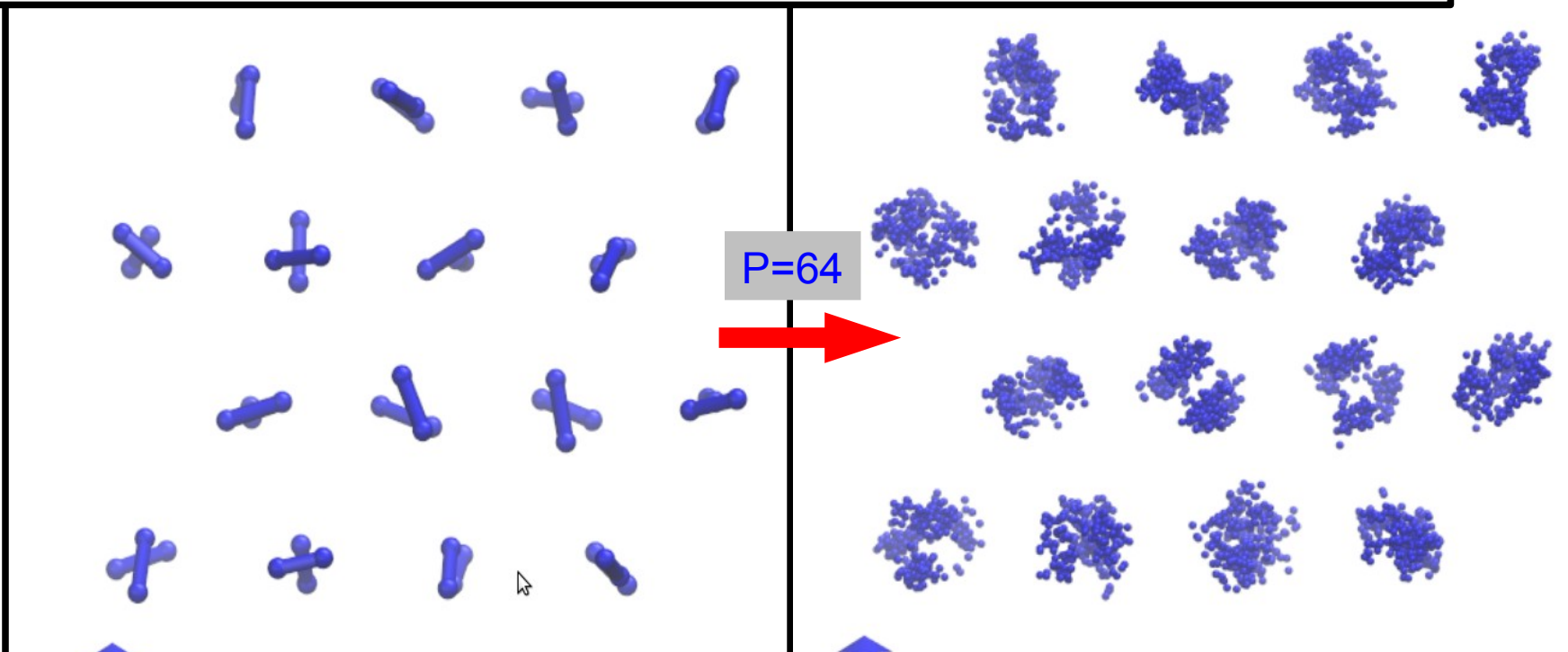
II- L'HYDROGENE : METHODES DE SIMULATIONS

Simuler les effets quantiques des noyaux : **intégrales de chemins**



II- L'HYDROGENE : METHODES DE SIMULATIONS

Simuler les effets quantiques des noyaux : **intégrales de chemins**
« **Path-Integral Molecular Dynamics** » (PIMD)



Formulation totalement alternative et originale
de la mécanique quantique !
Elle se passe de la notion de fonction d'onde !

Simuler la liaison chimique :

la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Equations de Kohn et Sham (1965) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_i(\vec{r}) + V_{KS}(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r})$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(n(\vec{r})) + v_{xc}(n(\vec{r}))$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i \text{ occ}} |\varphi_i(\vec{r})|^2$$

**=> Etat fondamental
du gaz d'électrons**

Codes de calcul DFT :

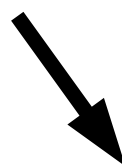
Ex : ABINIT, VASP,
SIESTA ...

Ex : ABINIT

<http://www.abinit.org>

Les deux ensemble : PIMD « ab initio »

Noyaux:
Traités quantiquement
par Path-Integral



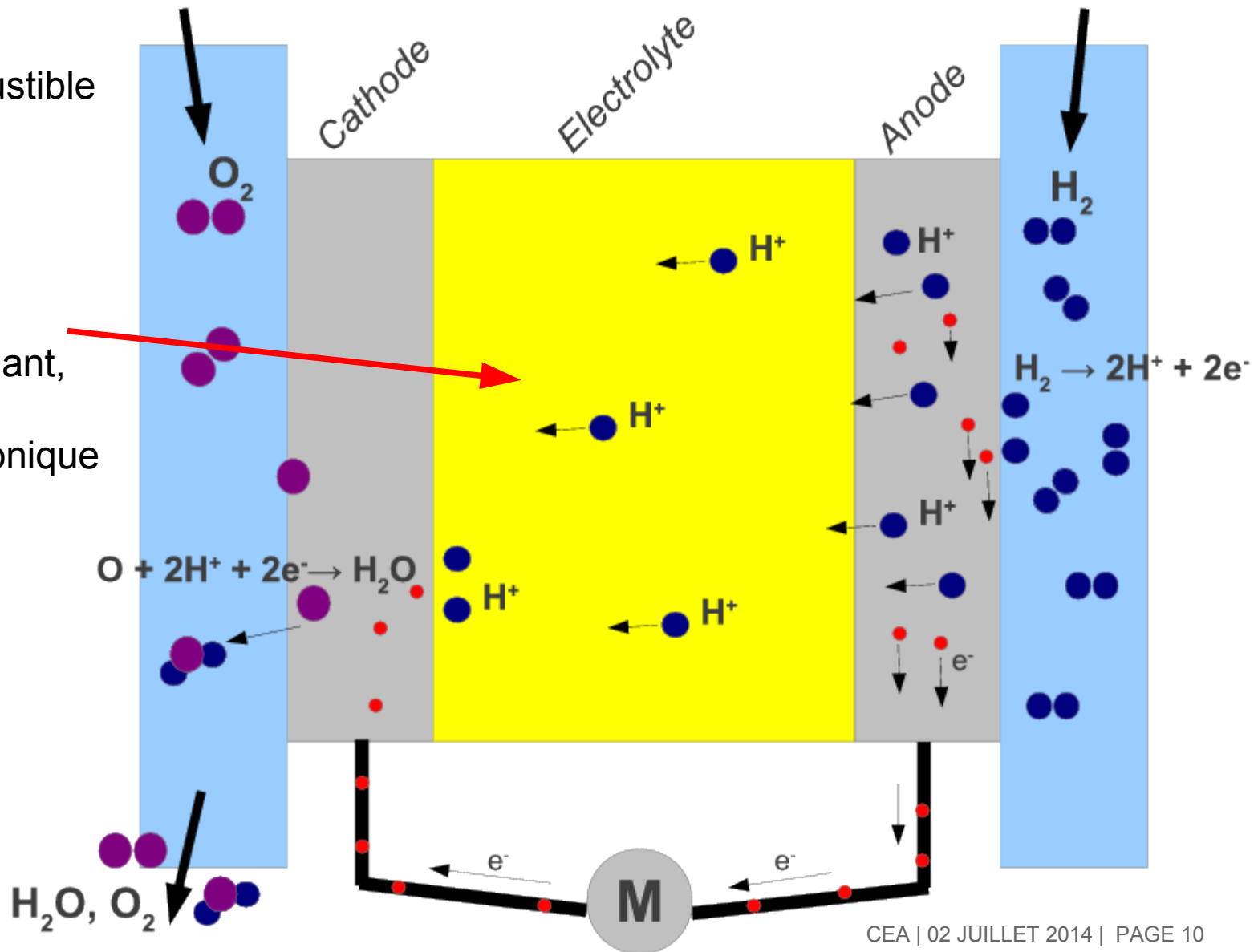
PIMD « ab initio »

Electrons:
Traités quantiquement
par DFT

III- TRANSPORT PROTONIQUE DANS LES ELECTROLYTES DE PILES A COMBUSTIBLES

Pile à combustible
PCFC

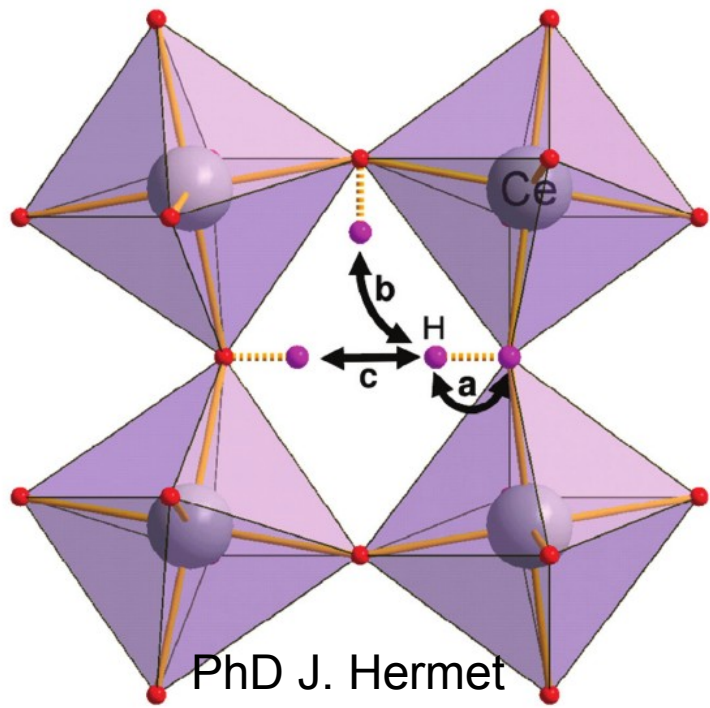
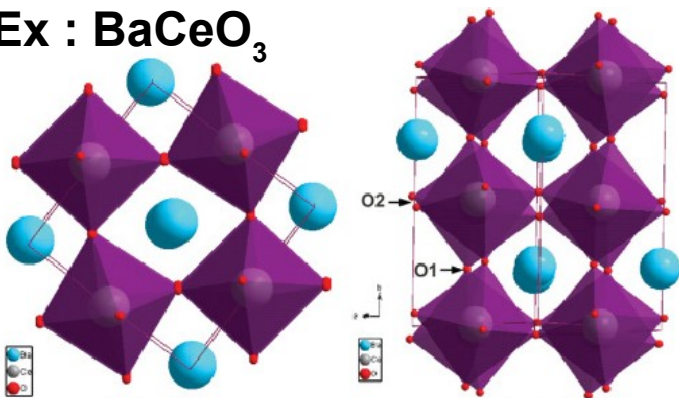
Electrolyte =
Matériau isolant,
conducteur
ionique/protonique



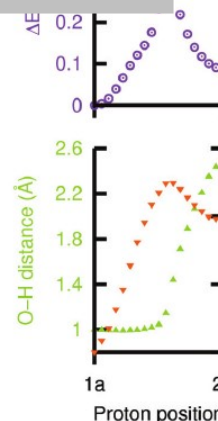
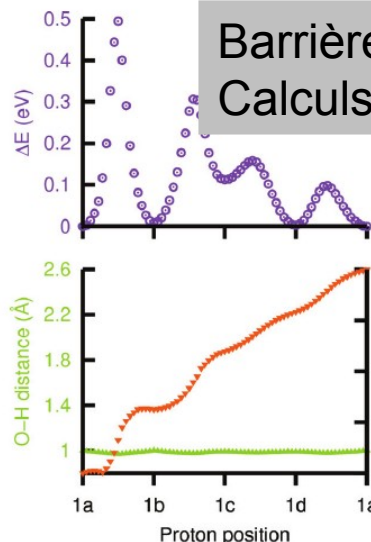
III- TRANSPORT PROTONIQUE DANS LES ELECTROLYTES DE PILES A COMBUSTIBLES

Diffusion des protons dans l'électrolyte :

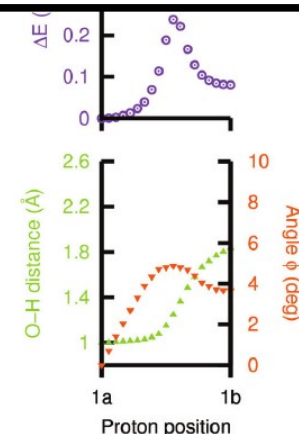
Ex : BaCeO_3



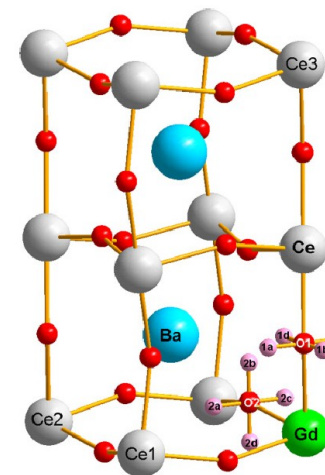
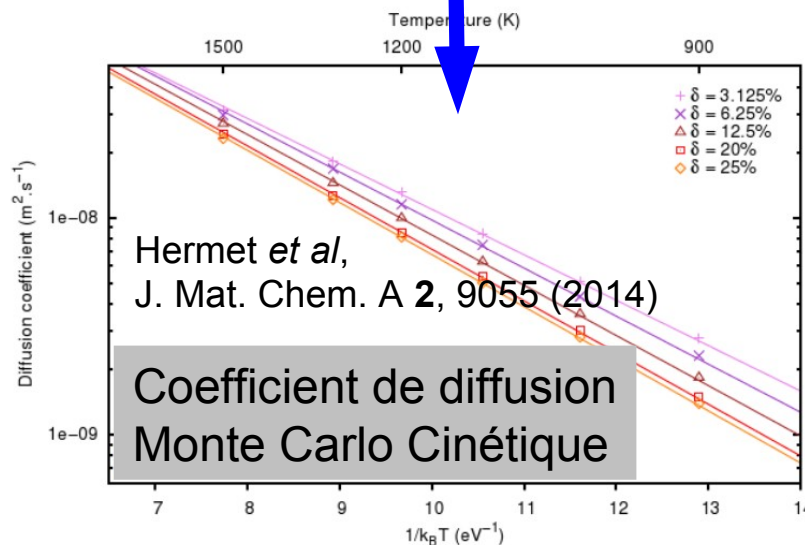
Barrières d'énergie
Calculs DFT



Calculs
Sur quelques
1000 procs



(c) Inter-octahedral hopping



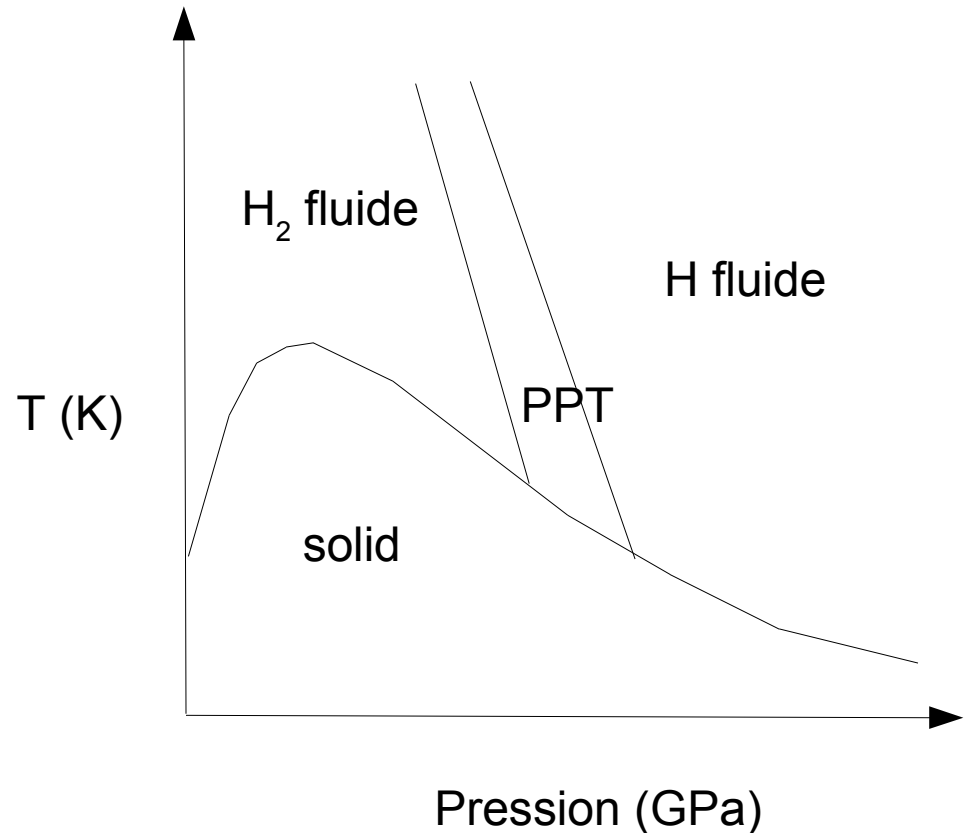
Hydrogène dense :

- Métallisation (Wigner, 1935)
- Supraconductivité haute T_c

Expériences actuelles

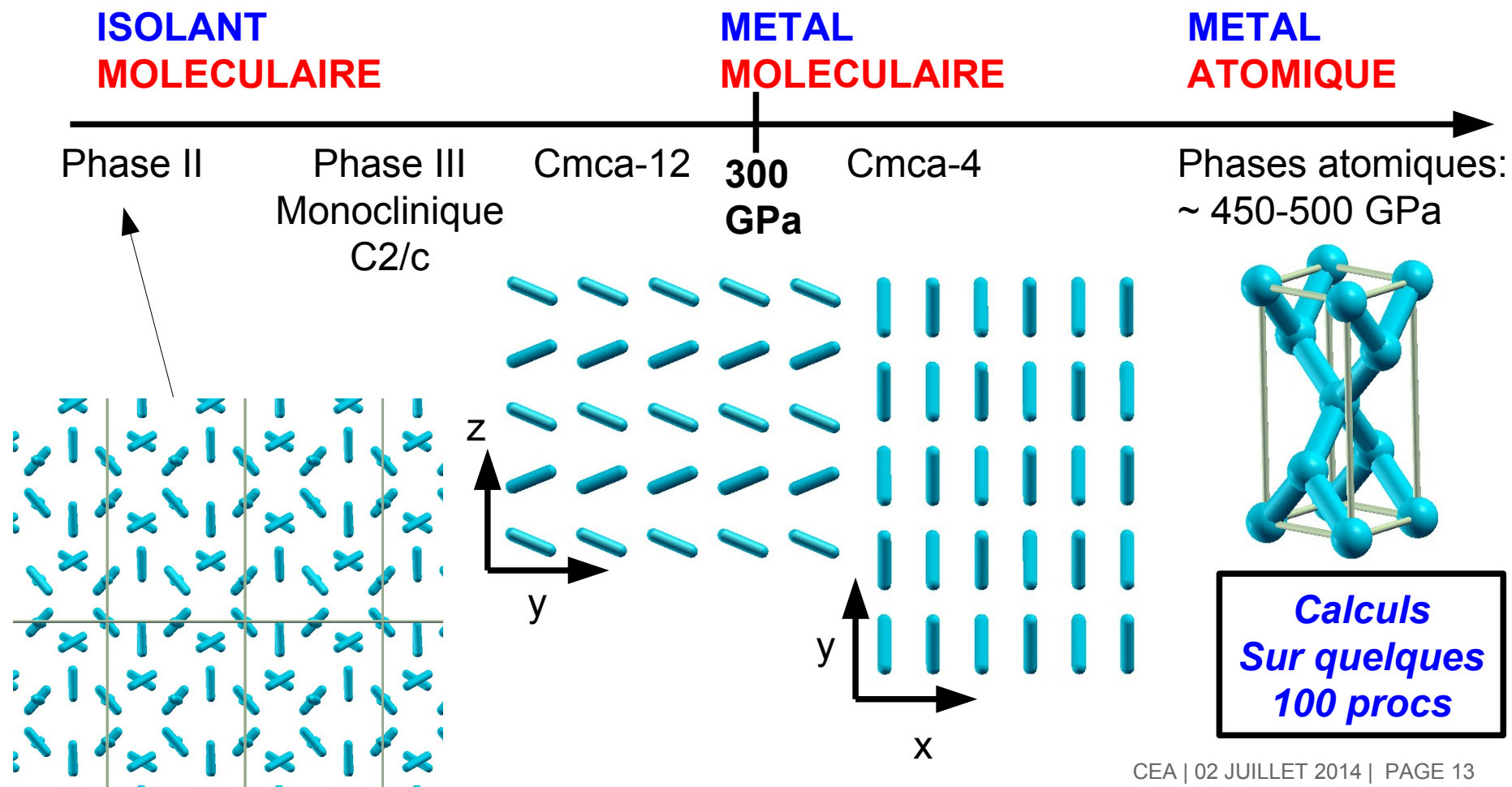
=> $P \sim 300\text{-}350 \text{ GPa}$

=> recours à la simulation numérique

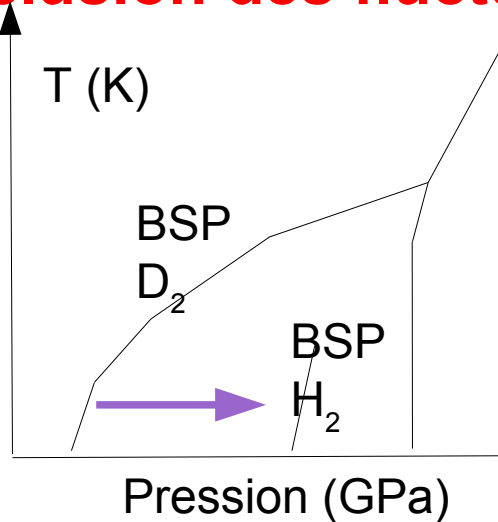


IV – PHASES DENSES

Diagramme de phases de l'hydrogène à $T=0$ K : une grande diversité de structures



Inclusion des fluctuations quantiques: PIMD



Signature des effets quantiques = EFFET ISOTOPIQUE

Fort effet isotopique sur la ligne de transition de phase I-II

=> etude des phases I, II par PIMD

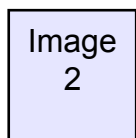
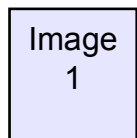
Calculs PIMD avec le code **ABINIT**

T=80K, phases I-II

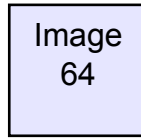
Discrétisation de Trotter:

P=64

Calcul réalisés sur le supercalculateur TERA-100
Parallélisation points k/bandes/ondes planes = 32
Parallélisation sur les images = 64
(Nombre de Trotter = 64)
=> calculs effectués sur 2048 cœurs
=> ~ 10-15 millions heures CPU



.....



32 cœurs
k, bands, fft

32 cœurs
k, bands, fft

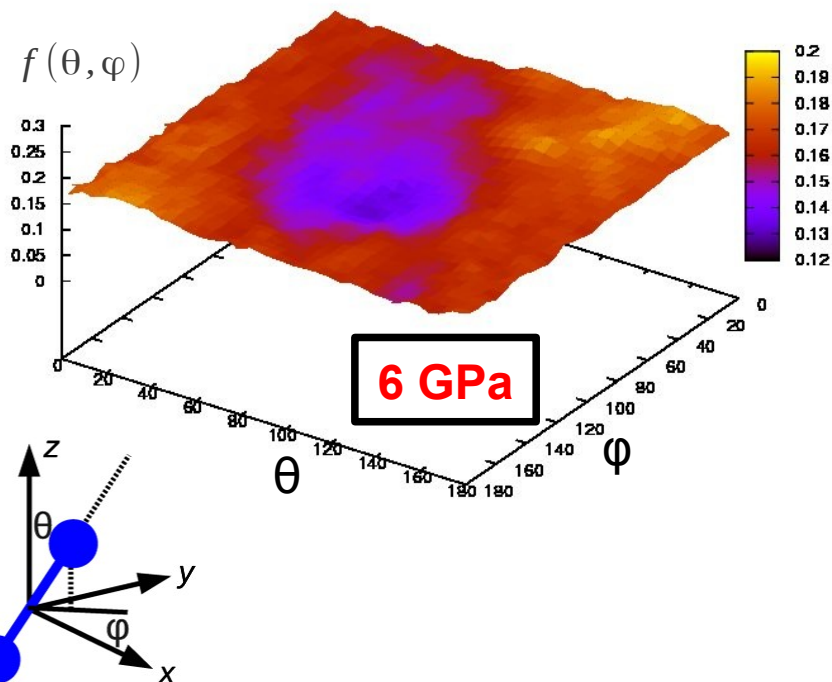
32 cœurs
k, bands, fft

32 cœurs
k, bands, fft

32 x 64 = 2048 cœurs

La phase I : un état unique de la matière « rotateurs libres »

A basse température :
Rotateurs libres QUANTIQUES



Hydrures = association hydrogène + métal

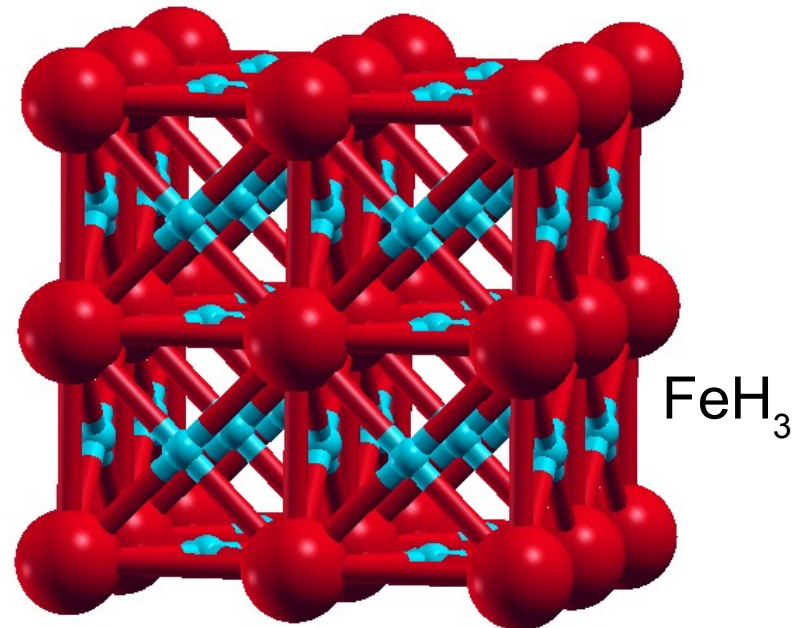
1) Stockage d'hydrogène (Mg, LaNi₅, etc)

2) Possibles supraconducteurs haute Tc (Ashcroft, 2004)

La pression permet d'enrichir le système en hydrogène :

Ex : hydrures de fer

$\text{FeH} \Rightarrow \text{FeH}_2 \Rightarrow \text{FeH}_3$



- L'hydrogène, élément particulier avec ses spécificités
- Méthodes de simulations HPC adaptées (PIMD)
- Insertion/diffusion des protons
La simulation aide à la conception de nouveaux matériaux (électrolytes, matériaux d'électrodes)
- Défis scientifiques => opportunités technologiques (supraconductivité haute T_c)

Merci pour votre attention !