

Laboratoire Structures, Propriétés, Modélisation des Solides - UMR 8580  
Campus de Gif-sur-Yvette, Plateau de Moulon, 8 rue Joliot-Curie, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex

**Stage (2023) – Thèse (2023-2026) *Training (2023) – Ph.D. (2023-2026)***

Contact : [hichem.dammak@centralesupelec.fr](mailto:hichem.dammak@centralesupelec.fr)

## **Effets quantiques nucléaires sur la diffusion du proton dans les piles à hydrogène - *Nuclear quantum effects on proton diffusion in hydrogen fuel cells***

### **Objectifs - Objectives**

Afin de respecter les statistiques quantiques dans le cadre de la dynamique moléculaire standard, plusieurs techniques ont été développées. Les deux méthodes connues sont la CMD (Centroid Molecular Dynamics) [1] et la RPMD (Ring Polymer Molecular Dynamics) [2] qui sont basées sur les intégrales de chemin développées par Feynman. Ces méthodes sont approximatives et s'avèrent très consommatrices en temps de calcul.

D'autres méthodes approximatives ont été développées plus récemment et permettent de tenir compte des effets quantiques sans augmenter considérablement le temps de calcul. La méthode QTB (Quantum Thermal Bath) que nous avons publiée en 2009 [3], repose sur une approximation dite harmonique et utilise une dynamique de type Langevin en utilisant une densité spectrale de puissance de la force aléatoire qui dépend de la fréquence. Pour les systèmes fortement anharmoniques, nous avons combiné la méthode QTB à la méthode RPMD afin d'accélérer sa convergence et réduire significativement le temps de calcul [4,5].

Pour pouvoir calculer le coefficient de diffusion du proton dans un oxyde, on se propose d'utiliser une version améliorée de la méthode QTB appelée adQTB [6] ou la combinaison QTB-RPMD afin de pouvoir bénéficier du gain en temps de calcul grâce au QTB. Ces méthodes seront appliquées pour le calcul du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les conducteurs protoniques en utilisant la relation d'Einstein.

*Several techniques have been developed to respect quantum statistics in the framework of standard molecular dynamics. The two known methods are CMD (Centroid Molecular Dynamics) [1] and RPMD (Ring Polymer Molecular Dynamics) [2], which are based on the path integrals developed by Feynman. These methods are approximate and very time-consuming.*

*Other approximate methods have been developed more recently and allow us to include quantum effects without considerably increasing the computation time. The QTB (Quantum Thermal Bath) method, which we published in 2009 [3], is based on a so-called harmonic approximation and uses Langevin-like dynamics using a frequency-dependent power spectral density of the random force. For strongly anharmonic systems, we have combined the QTB method with the RPMD method to accelerate its convergence and significantly reduce the computational time [4,5].*

*To calculate the proton diffusion coefficient in an oxide, we propose to use an improved version of the QTB method called adQTB [6] or the QTB-RPMD combination to benefit from the gain in computation time due to*

the QTB. Using the Einstein relation, these methods will be applied to calculate the hydrogen diffusion coefficient in proton conductors.

### Etapes - Milestones

- Se familiariser avec la méthode de dynamique de Langevin en calculant un coefficient de diffusion en DM classique en QTB-MD ou en RPMD, en utilisant un coefficient de friction constant.

*Become familiar with the Langevin dynamics method by calculating a diffusion coefficient in classical DM in QTB-MD or RPMD using a constant friction coefficient.*

- Modifier le code pour introduire la méthode adQTB où le coefficient de friction est dispersif et définir un protocole d'optimisation des paramètres.

*Modify the code to introduce the adQTB method where the friction coefficient is dispersive and define a parameter optimization protocol.*

- Comparer les résultats obtenus (efficacité et valeurs) par les méthodes adQTB et RPMD pour conclure de la nécessité éventuelle de combiner adQTB avec la RPMD.

*Compare the results obtained (efficiency and values) by the adQTB and RPMD methods to conclude whether it is necessary to combine adQTB with RPMD.*

**Compétences requises - Skills required :** **Connaître** les bases de la Physique Quantique et de la Physique Statistique. **Maîtriser** un Langage de Programmation et les bases en Analyse et Algèbre en Mathématiques. **Être capable** d'apprendre un nouveau Langage de Programmation, à utiliser Nouveau Système comme Linux.

*Know the basics of Quantum Physics and Statistical Physics. Master a Programming Language and the basics of Analysis and Algebra in Mathematics. Learn a new Programming Language to use a new System like Linux.*

**Domaines concernés - Fields of interest :** Physique quantique, physique statistique, dynamique moléculaire, conducteurs protoniques, piles à hydrogène. *Quantum physics, statistical physics, molecular dynamics, proton conductors, hydrogen fuel cells.*

### Bibliographie

- [1] Cao, J.; Voth, G. A. J. Chem. Phys. 100 (1994) 5106–5117.
- [2] Craig, I. R.; Manolopoulos, D. E. J. Chem. Phys. 121 (2004) 3368–3373.
- [3] H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, J.-J. Greffet, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 190601.
- [4] F. Briec, H. Dammak, M. Hayoun, J. Chem. Theory Comput. 12 (2016) 1351-1359.
- [5] H. Dammak, F. Briec, G. Geneste, M. Torrent, M. Hayoun, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 3211.
- [6] E. Mangaud, S. Huppert, T. Plé, P. Depondt, S. Bonella, F. Finocchi, J. Chem. Theory Comput. 15 (2019) 2863.

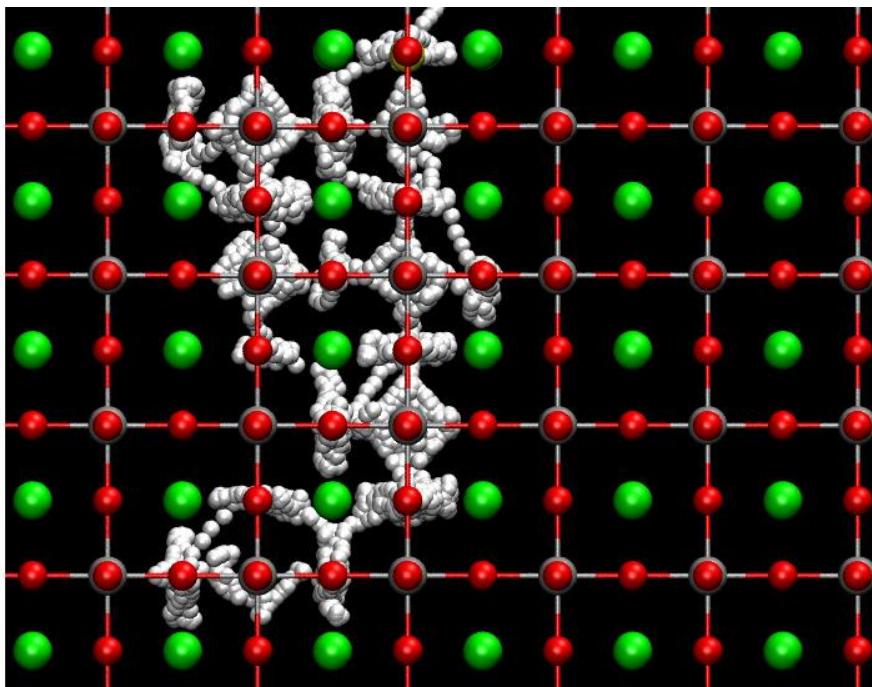


Figure 4. (Colour online) Diffusion trajectory of a proton (small white spheres) at 1500 K in the  $\text{BaZrO}_3$  lattice. For clarity the proton trajectory has been smoothed