



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **17 décembre 2021**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur BISSUEL Dylan**

Titre de la thèse : « *Potentiels répulsifs transférables pour la méthode Density Functional based Tight-Binding, approche novatrice par apprentissage automatique* »

Résumé



Au cours de la dernière décennie, le paysage de la simulation des matériaux a vu émerger nombre de travaux employant des outils d'apprentissage automatique. Bien que la majorité des recherches sondent évidemment des applications variées, toutes poussent leurs efforts dans une même direction : redéfinir le compromis entre précision et coût numérique. Toutefois, le gain de performance apporté par des outils purement numériques s'accompagne souvent d'une perte d'information (comme la structure électronique) et/ou d'une lourde dépendance à des outils purement mathématiques, au socle physique moindre.

Les méthodes semi-empiriques sont bien plus anciennes, telles que la méthode *Density Functional based Tight-Binding* (**DFTB**) [1] apparue à la fin du siècle dernier. Elles sont pourtant portées par la même motivation : affranchir les méthodes premier principe, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), de leurs calculs de mécanique quantique coûteux, sans la perte de précision caractéristique associée. Elles choisissent pour leur part de conserver le formalisme de la mécanique quantique – et donc l'accès aux propriétés électroniques – et performant des approximations hautement physiques afin de précalculer des paramètres clés. Ce processus permet d'alléger considérablement le temps de calcul et la perte de précision est marginale dans la plupart des cas.

Dans le formalisme DFTB, la principale approximation est le calcul du **potentiel répulsif** – a priori très complexe et de courte portée – comme une simple somme de contributions à deux corps dépendant de la distance interatomique. Cette représentation est limitée par sa forme fonctionnelle simple, et est également le terme du formalisme aux fondations physiques les moins solides.

Les travaux de cette thèse redéfinissent ceux-ci comme des **interactions à plusieurs corps**, et emploient pour cela des outils d'**apprentissage automatique**. À partir du concept d'environnement atomique, nous choisissons une description adaptée aux symétries du système (fonctions de symétrie centrées sur les atomes [2]) et utilisons des réseaux de neurones de haute dimension [3] pour prédire l'énergie répulsive associée.

Nous éprouvons nos outils sur le cas du **Silicium pur**, en cherchant à construire un potentiel répulsif global aux configurations accessibles pour cet élément chimique. La construction d'un jeu de données de référence est effectuée par des calculs premier principe, incluant des polymorphes **crystallins** (symétries β -Sn, diamant, cubique, hexagonale et monoclinique), des phases **désordonnées** (amorphes et liquides) et des **objets isolés** (nano-clusters de Silicium contenant entre 14 et 77 atomes). L'entraînement de réseaux de neurones avec une attention particulière sur la performance aux très courtes distances nous permet d'obtenir un potentiel répulsif numérique, que l'on greffe au sein du code de simulation **DFTB+**.

La caractérisation des performances relatives de notre outil est faite pour chacun des systèmes en identifiant des propriétés clés : stabilités relatives, distributions radiales et angulaires, énergies de liaison et de formation, densités d'états vibrationnels, mesure de compacité. Dans tous les cas, une comparaison systématique est effectuée par rapport à la méthode *DFT* de référence, aux potentiels répulsifs de paire utilisés

jusqu'alors dans *DFTB* et à deux approches purement numériques (ie. aspirant à reproduire directement *DFT*) disponibles dans la littérature (type *NNP* [4] et *GAP* [5]).

Les performances finales sont relativement satisfaisantes : pour les systèmes condensés (cristallins ou désordonnés), notre approche représente un gain de précision sensible par rapport aux potentiels répulsifs de paire. Sur ces systèmes, la comparaison avec les approches purement numériques (*NNP* et *GAP*) nous amène à constater que notre choix de se concentrer uniquement sur une sous-partie de l'énergie totale (ie. l'énergie répulsive) limite sensiblement notre performance en ne tirant pas plein parti de la flexibilité des outils employés, mais s'accompagne également d'une meilleure robustesse physique. Pour les nano-clusters, toutes les approches par apprentissage automatique font preuve de résultats mitigés ; ceci s'explique d'une part via la délocalisation des interactions dans les systèmes non périodiques, et d'autre part par l'importance forte des effets de surface pour les nano-clusters. La robustesse formelle des potentiels répulsifs de paire est ici extrêmement utile et leur permet d'être de loin les plus fiables. Et nous n'avons pas de raison de supposer que ce constat serait différent pour les autres types de systèmes isolés.

[1] M. Elstner *et al.*, Phys.Rev.B, 58 :7260–7268 (1998).

[2] J. Behler, J. Chem. Phys. 134, 074106 (2011),

[3] J. Behler, J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 183001

[4] Y. Zuo *et al.*, J. Phys. Chem. A 2020, 124, 731–745

[5] A.P. Bartók *et al.*, Phys. Rev. X 8, 041048 (2018)