

Prédiction de structures cristallines par algorithme évolutionnaire et calculs DFT : étude *in silico* du diagramme de phase étain-azote sous pression.

Gilles Frapper

Groupe Chimie Quantique Appliquée, E4,
IC2MP UMR 7285 Université de Poitiers - CNRS
gilles.frapper@univ-poitiers.fr

La détermination par simulation numérique de la structure cristalline d'un composé à partir de l'unique connaissance de sa composition chimique est un défi majeur en Sciences de la Matière. En effet, l'exercice est loin d'être trivial : il s'agit d'identifier les arrangements structuraux de plus basse énergie, donc les plus stables thermodynamiquement, parmi des millions de structures possibles. Pour illustrer ce défi, l'arrangement de vingt atomes dans une boîte –maille de répétition à la forme et au volume variables– peut générer *a priori* plus de 10^{21} structures. Imaginons qu'il faille 1h de temps de calcul pour déterminer numériquement l'énergie associée à chaque arrangement structural optimisé par une méthode de la chimie quantique, le temps de calcul nécessaire dépasserait l'âge de l'univers ! Rappelons que les énergies associées aux structures géométriques décrivent une surface d'énergie potentielle (PES) présentant des vallées, des sommets et des puits de différentes profondeurs ; ces derniers sont représentés en bleu intense à la Figure 1. La problématique est donc la suivante : comment accéder au puit de plus basse énergie (minimum global sur la PES) en monopolisant un minimum de ressource informatique ?

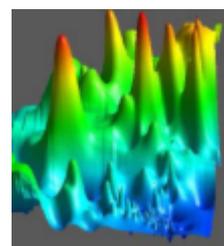


Figure 1 : surface d'énergie potentielle

Récemment, Artem R. Oganov et ses collaborateurs ont développé une méthode efficace et robuste (code USPEX)¹ pour localiser la région de plus basse énergie. Cet algorithme est basé sur les concepts de la théorie Darwinienne de l'évolution : un motif d'une structure cristalline générée aléatoirement peut s'associer à une brique élémentaire d'une seconde structure. Dès lors que ce nouvel arrangement est plus stable que ses « parents », cet « enfant » est autorisé « à se reproduire », c'est à dire à se combiner avec un autre motif d'une autre structure. Si cet arrangement est trop haut en énergie – donc instable énergétiquement –, il est tout simplement, et cruellement, écarté du cheptel des « reproducteurs potentiels ». Ainsi, de génération en génération, les meilleurs motifs présentant des liaisons stables entre atomes du réseau cristallin sont rapidement identifiés. Par cette approche auto-apprenante, le minimum global est atteint suite à l'optimisation de 1 000 à 3 000 structures cristallines – à comparer aux millions potentiellement existants. Ainsi, le design *in silico* de nouveaux composés cristallins avec des topologies et propriétés physico-chimiques originales mais aussi de nanoparticules, de polymères et de surfaces fonctionnalisées semble désormais possible². Cette approche a permis de proposer de nombreuses phases cristallines, certaines caractérisées expérimentalement par la suite (Na₃Cl, H₃Cl, Na₂He, perovskite MgSiO₃,¹ le pernitruure TiN₂^{2e}, et dernièrement MgN₄^{2c}, une phases haute pression proposée en 2017 par notre groupe de recherche puis synthétisée en 2019³).

Ma lecture présentera succinctement les fondements conceptuels de cette méthode (R)évolutionnaire pour la détermination *in silico* de structures cristallines. J'illustrerai cette méthodologie lors de l'exposé de nos résultats relatifs à l'étude du diagramme de phase étain-azote sous pression (0-100 GPa) où des compositions et phases nouvelles Sn_xN_y ont été caractérisées. In fine, l'intérêt de l'étude de la relation *structure cristalline / propriété électronique* par des approches propres aux chimistes théoriciens sera souligné.

(1) USPEX <http://uspex-team.org/en/>

(2) G. Frapper *et al*, a- JACS, 140, 413-422 (2018); Chem. Mater. 30, 7623–7636 (2018); b- PHYSICAL REVIEW MATERIALS, 1, 033607 (2017); c- J. PHYS. CHEM. C, 121, 11037-11046 (2017); d- J. PHYS. CHEM. C, 120, 11060-11067 (2016); e- PCCP, 17,11763–11769 (2015).

(3) D. Laniel *et al*, Nature Communications, 10, 4515 (2019).