

Reproductibilité des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité dans les solides

■ F. JOLLET - M. TORRENT / CEA – DAM Île-de-France

La reproductibilité des résultats est un des principes fondateurs du travail scientifique. Le développement de codes de calcul faisant appel à des algorithmes différents pour résoudre le même problème de physique a amené la communauté concernée par les calculs de structure électronique à s'interroger sur la reproductibilité des calculs menés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Une mesure de la précision d'un code, le facteur Δ , a été proposée et 69 chercheurs ont uni leurs efforts pour comparer 15 codes utilisant 40 sortes de potentiels ou de bases de calcul pour établir la qualité de l'équation d'état de 71 solides élémentaires. La méthodologie mise en place offre un cadre pour évaluer la précision de nouvelles implémentations algorithmiques.

Les codes de structure électronique reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité développée par Kohn et Sham [1]. Pour une fonctionnelle d'échange et de corrélation donnée, de multiples schémas numériques ont été implémentés dans différents codes de calcul : bases d'ondes planes,

de gaussiennes, méthodes prenant en compte tous les électrons dans le calcul (méthodes « tous électrons ») ou seulement les électrons de valence (méthodes avec pseudopotentiels), etc. Comme ces différents codes de structure électronique résolvent la même équation, on peut raisonnablement s'attendre à ce qu'ils produisent des résultats semblables pour une structure cristallographique donnée. Cependant, l'exemple du silicium montre que la dispersion des résultats issus du calcul du paramètre de maille est du même ordre de grandeur que la distance moyenne à la valeur expérimentale. Pour déterminer si les mêmes résultats peuvent être obtenus indépendamment des schémas numériques utilisés dans les codes, 69 chercheurs, dont des chercheurs du CEA – DAM, se sont associés [2] pour effectuer des comparaisons en utilisant le facteur Δ . Ce critère a été introduit [3] pour quantifier les différences entre deux équations d'état du même élément calculées différemment : il s'agit de l'aire de la surface générée par la différence des deux équations d'état (figure 1). La valeur de Δ est moyennée sur 71 cristaux élémentaires, ce qui permet d'évaluer la différence entre deux codes par un seul chiffre. Une partie des résultats est illustrée sur la figure 2. Les codes sont classés en quatre grandes catégories : les codes « tous électrons » (AE), les codes basés sur la méthode PAW (Projector Augmented-Wave), les codes basés sur l'approximation des pseudopotentiels ultrasoft (USPP) et à norme conservée (NCPP).

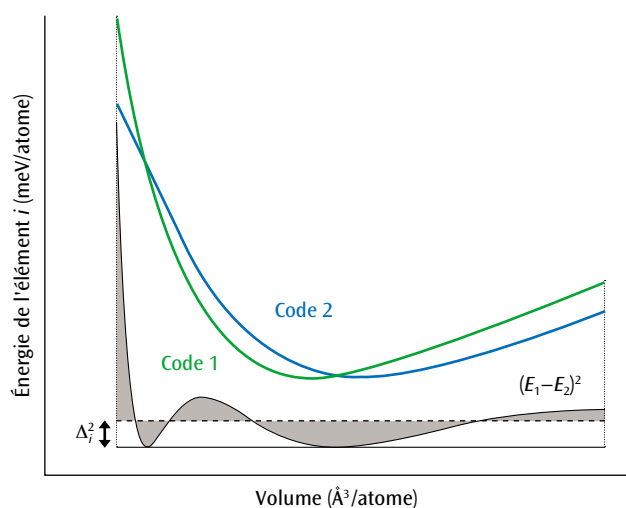


Figure 1. Courbes d'équation d'état en représentation énergie-volume pour deux codes. Le facteur Δ est la différence quadratique des deux équations d'état indicées 1 et 2 qui sert de base de comparaison entre les codes et les pseudopotentiels utilisés.

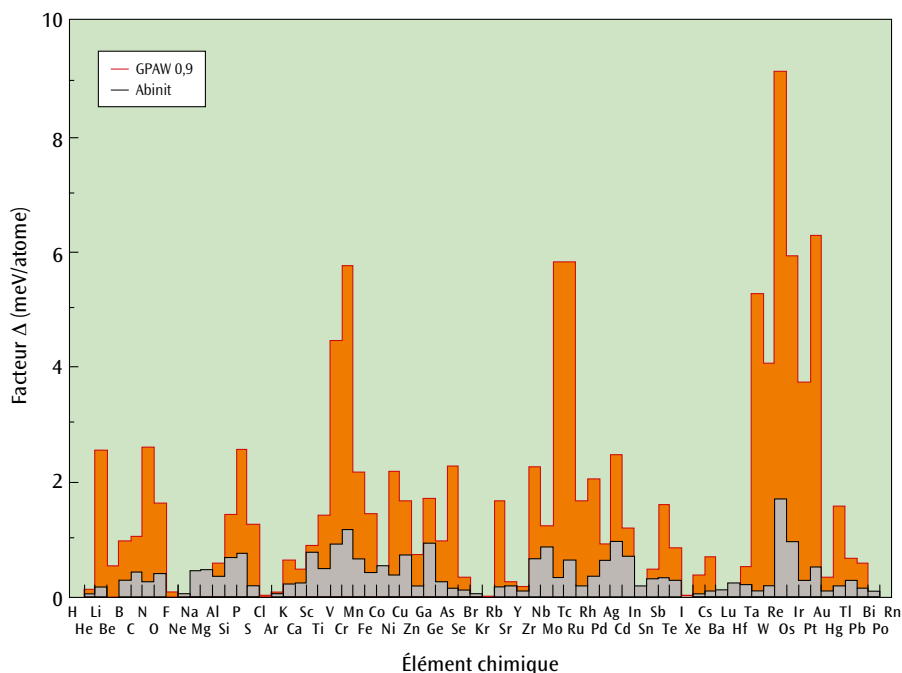


Figure 2. Facteur Δ pour les codes Abinit (gris) et GPAW (orange) par rapport à un calcul « tous électrons » pour un grand nombre d'éléments du tableau périodique. Le code Abinit donne de très bons résultats, avec un facteur Δ très inférieur à celui obtenu pour le code GPAW.

Les résultats de l'étude montrent que :

- ▶ les codes « tous électrons », qui sont en principe les plus précis, s'accordent autour d'une valeur de $\Delta = 0,5$ meV/atome. Les écarts à cette valeur signalent un problème numérique ou une approximation physique qui pose question (par exemple la façon dont les effets relativistes sont pris en compte pour les électrons de cœur);
- ▶ les approches PAW et USPP donnent des résultats quasiment aussi précis que les codes « tous électrons », ce qui met en évidence la qualité des tables de pseudopotentiels;
- ▶ le facteur Δ permet de faire des comparaisons croisées : tester plusieurs tables de pseudopotentiels avec un même code ou tester plusieurs codes avec la même table de pseudopotentiels;
- ▶ le facteur Δ permet d'améliorer les tables de pseudopotentiels d'une version à l'autre, comme le CEA – DAM a pu le faire pour sa table JTH [4].

Il se dégage de cette étude qu'une valeur de Δ inférieure au meV/atome permet de valider une nouvelle implémentation ou un nouveau code par rapport à l'existant. Ainsi, en ne retenant que les versions les plus récentes des implémentations présentées dans [2], la dispersion des valeurs du paramètre de maille du silicium, qui était de 0,05 Å dans la littérature, peut être ramenée à 0,01 Å.

Les données générées pour cette étude sont maintenues à jour sur le site <http://molmod.ugent.be/deltacodesdft>. Cela permet d'avoir des calculs de référence pour tester les nouvelles

implémentations, de nouveaux algorithmes ou de nouvelles données atomiques. Des tests plus complets, impliquant des composés binaires ou ternaires, apparaissent maintenant dans la littérature et contribuent à assurer la reproductibilité des calculs DFT pour l'état solide.

La **figure 2** compare les performances de deux codes, Abinit et GPAW, sur une même implémentation de pseudopotentiels PAW et pour un grand nombre d'éléments du tableau périodique. Le facteur Δ montre tout de suite la meilleure précision du premier pour le jeu d'éléments considérés.

Références

- [1] W. KOHN, L. J. SHAM, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, **140**, A1133-A1138 (1965).
- [2] K. LEJAEGERE *et al.*, "Reproducibility in density functional theory calculations of solids", *Science*, **351**, 1415 (2016).
- [3] K. LEJAEGERE *et al.*, "Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: An overview by means of the ground-state elemental crystals", *Crit. Rev. Solid State*, **39**, p. 1-24 (2014).
- [4] F. JOLLET, M. TORRENT, N. HOLZWARTH, "Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: a 71 element validated table in the XML format", *Comput. Phys. Commun.*, **185**, p. 1246-1254 (2014).